

Tim Hoyer  
Laserinduzierte NO Desorption  
von C<sub>60</sub> und Graphitoberflächen  
2008



Experimentelle Physik

Laserinduzierte NO Desorption  
von  $C_{60}$  und Graphitoberflächen

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften im Fachbereich Physik  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von  
Tim Hoyer  
aus Hamburg  
-2008-

Dekan:	Prof. Dr. J. Wessels
Erster Gutachter:	Prof. Dr. H. Zacharias
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. G. F. Hanne
Tag der mündlichen Prüfung	29.09.2008
Tag der Promotion	29.09.2008

für Gesa, Linn, Rieke und Janna

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1	Thermische Desorption . . . . .	5
2.2	Elektronische Desorption . . . . .	6
2.2.1	Empirisches Reibungsmodell . . . . .	6
2.2.2	Elektronische Reibung . . . . .	7
2.2.3	DIET/DIMET . . . . .	8
2.3	Zwei-Temperatur-Modell . . . . .	9
2.3.1	Optische Anregung . . . . .	10
2.3.2	Wärmeleitung . . . . .	11
2.3.3	Elektron-Phonon-Kopplung . . . . .	12
2.3.4	Adsorbatankopplung . . . . .	13
2.3.5	Numerische Implementierung . . . . .	13
2.4	Grundlagen HOPG . . . . .	16
2.4.1	Elektronische Struktur . . . . .	18
2.4.2	Optische und thermische Eigenschaften . . . . .	19
2.4.3	Adsorption von NO auf HOPG . . . . .	24
2.5	Grundlagen C <sub>60</sub> . . . . .	25
2.5.1	Elektronische Struktur . . . . .	26
2.5.2	Exzitonische Zustände . . . . .	29
2.5.3	Dotierung . . . . .	31
2.5.4	Photopolymerisation . . . . .	33

2.5.5	Adsorption von NO auf C <sub>60</sub> . . . . .	33
2.6	Stickstoffmonoxid . . . . .	34
2.6.1	Dimerbildung von NO . . . . .	36
2.6.2	Zustandsaufgelöster Nachweis von NO . . . . .	37
2.6.3	X <sup>2</sup> Π Grundzustand . . . . .	38
2.6.4	A <sup>2</sup> Σ Zustand . . . . .	40
2.6.5	Intensitätsabhängigkeit des REMPI-Signals . . . . .	41
2.6.6	Boltzmanndarstellung . . . . .	42
<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>43</b>
3.1	Apparatur zur thermischen Desorptionsspektroskopie . . . . .	43
3.2	Apparatur zur NO Desorption von C <sub>60</sub> . . . . .	44
3.2.1	Ultrahochvakuumkammer . . . . .	44
3.2.2	Aufreinigung von NO . . . . .	45
3.2.3	Probenpräparation . . . . .	46
3.2.4	Linearer Flugzeitdetektor . . . . .	46
3.2.5	Steuerung und Signalaufnahme . . . . .	49
3.2.6	Lasersystem . . . . .	51
3.3	Apparatur zur NO Desorption von Graphit mittels FLASH . . . . .	54
3.3.1	UHV-Kammer . . . . .	54
3.3.2	Lasersystem . . . . .	55
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>58</b>
4.1	Thermische Desorptionsspektroskopie . . . . .	58
4.2	Ungeordnete C <sub>60</sub> Oberfläche . . . . .	60
4.2.1	Schneller Kanal . . . . .	61
4.2.2	Langsamer Kanal . . . . .	69
4.3	Epitaktische C <sub>60</sub> Oberfläche . . . . .	74
4.3.1	Laserheizen . . . . .	75
4.3.2	Laserdesorption . . . . .	76
4.3.3	Schneller Kanal . . . . .	78

## *Inhaltsverzeichnis*

4.3.4	Langsamer Kanal . . . . .	84
4.3.5	Messungen mit dem Driftdetektor . . . . .	89
4.4	Zusammenfassung NO Desorption von C <sub>60</sub> . . . . .	100
4.5	NO Desorption von HOPG durch FLASH . . . . .	102
4.5.1	Desorptionsordnung . . . . .	104
4.5.2	Rotationsverteilung . . . . .	105
4.5.3	Geschwindigkeitsverteilung . . . . .	108
4.5.4	Direkte Desorption . . . . .	109
4.5.5	Diskussion . . . . .	113
4.5.6	Zusammenfassung NO Desorption von HOPG . . . . .	116
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>118</b>
5.1	Deutsch . . . . .	118
5.2	Englisch . . . . .	120
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>123</b>
5.3	Publikationen . . . . .	130
	<b>Lebenslauf</b>	<b>131</b>
5.4	Danksagung . . . . .	132

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Kohlenstoffstrukturen . . . . .	4
2.2	Substratanregung und Kopplung an das Adsorbat . . . . .	7
2.3	MGR-Modell . . . . .	8
2.4	Funktionswerte des Überlappintegrals . . . . .	15
2.5	Näherung der Lösung des Überlappintegrals . . . . .	16
2.6	Zeitentwicklung der verschiedenen Temperaturen . . . . .	17
2.7	Graphitstruktur . . . . .	18
2.8	Brillouinzone von Graphit . . . . .	19
2.9	Elektronische Bänder von Graphit . . . . .	20
2.10	Absorptionsspektrum . . . . .	21
2.11	Verlauf der elektronischen Wärmekapazität . . . . .	22
2.12	Verlauf der phononischen Wärmekapazität . . . . .	23
2.13	NO Adsorption auf Graphit . . . . .	24
2.14	C <sub>60</sub> Molekül . . . . .	25
2.15	Konstruktion einer gewölbten Fläche . . . . .	25
2.16	Phasendiagramm C <sub>60</sub> . . . . .	26
2.17	sc Einheitszelle . . . . .	27
2.18	Energetische Minima der Orientierung . . . . .	28
2.19	Photoelektronenspektrum von C <sub>60</sub> . . . . .	29
2.20	Elektronische Zustände C <sub>60</sub> . . . . .	30
2.21	Interkalationsformen C <sub>60</sub> . . . . .	31
2.22	Oktaedrische Lücken . . . . .	32
2.23	Photopolymerisation . . . . .	33

2.24	NO Adsorption auf $C_{60}$ . . . . .	34
2.25	Die Elektronenkonfiguration des NO . . . . .	35
2.26	NO Dimer . . . . .	36
2.27	cis-trans-Isomere des $(NO)_2$ . . . . .	36
2.28	Dimerbildung aus Molekülen . . . . .	37
2.29	IR Schwingung $(NO)_2$ . . . . .	38
2.30	NO Potentialkurven . . . . .	39
2.31	NO Termschema . . . . .	40
2.32	Linearität des Nachweis' . . . . .	42
3.1	Der Aufbau der TDS Apparatur. . . . .	44
3.2	Der Aufbau der $C_{60}$ Apparatur. . . . .	45
3.3	Präparation der Probe kontrolliert mit XPS und UPS . . . . .	47
3.4	Techn. Zeichnung des Driftdetektors . . . . .	48
3.5	Simulation der Flugbahnen im Driftdetektor . . . . .	48
3.6	Driftdetektor in 3D Potentialdarstellung . . . . .	49
3.7	Kalibrierung des Driftdetektors bei 300 K . . . . .	50
3.8	Kalibrierung des Driftdetektors bei 85 K . . . . .	51
3.9	Signalaufnahme . . . . .	52
3.10	Zeitlicher Ablauf . . . . .	52
3.11	Aufbau der FEL Apparatur . . . . .	54
3.12	Undulatoraufbau . . . . .	55
3.13	SASE Prinzip . . . . .	57
4.1	TDS NO/ $C_{60}$ . . . . .	59
4.2	Verzögerungsspektrum . . . . .	60
4.3	Verzögerungsspektrum verschiedener Rotationszustände . . . . .	61
4.4	Ordnung schneller Kanals . . . . .	62
4.5	Desorptionsquerschnitt schneller Kanal . . . . .	64
4.6	Spektrum schneller Kanal, $\gamma(0,0)$ . . . . .	65
4.7	Spektrum schneller Kanal, $\gamma(1,1)$ . . . . .	65

4.8 Boltzmandarstellung der Rotationsverteilung schneller Kanal . . . . .	66
4.9 Geschwindigkeitsverteilung für verschieden Rotationszustände . . . . .	68
4.10 Ordnung langsamer Kanal . . . . .	69
4.11 Geschwindigkeitsverteilung langsamer Kanal . . . . .	70
4.12 Spektrum langsamer Kanal . . . . .	71
4.13 Boltzmandarstellung der Rotationsverteilung langsamer Kanal . . . . .	71
4.14 Langzeitverhalten langsamer Kanal . . . . .	72
4.15 Desorptionsquerschnitt im Langzeitverhalten . . . . .	73
4.16 UPS Spektrum C <sub>60</sub> und Cu(111) . . . . .	74
4.17 Berechnung zum Laserheizen . . . . .	75
4.18 Temperaturabhängigkeit der Verzögerungsspektren . . . . .	77
4.19 Ankunftszeitpektren für verschiedene Rotationszustände . . . . .	77
4.20 Desorptionsquerschnitt schneller Kanal . . . . .	78
4.21 Spektrum schneller Kanal . . . . .	80
4.22 Boltzmandarstellung der Rotationsverteilung schneller Kanal . . . . .	80
4.23 Geschwindigkeitsverteilung . . . . .	82
4.24 Geschwindigkeitsverteilung nur schneller Kanal . . . . .	83
4.25 Ordnung langsamer Kanal . . . . .	85
4.26 Desorptionsquerschnitt langsamer Kanal . . . . .	86
4.27 Spektrum langsamer Kanal . . . . .	86
4.28 Boltzmandarstellung der Rotationsverteilung langsamer Kanal . . . . .	87
4.29 Geschwindigkeitsverteilung langsamer Kanal . . . . .	88
4.30 Ankunftszeitverteilung mit Driftdetektor . . . . .	89
4.31 Geschwindigkeitsverteilung mit Driftdetektor . . . . .	90
4.32 Geschwindigkeitsverteilung mit Driftdetektor schneller Kanal . . . . .	91
4.33 Relation der Geschwindigkeiten . . . . .	91
4.34 Ankunftszeitverteilung langsamer Kanal . . . . .	92
4.35 Geschwindigkeitsverteilung langsamer Kanal . . . . .	93
4.36 Geschwindigkeitsverteilung mit Gasphasenanpassung . . . . .	94
4.37 Geschwindigkeitsverteilung bei geheizter Probe . . . . .	95

4.38 Lebensdauer Triplettzustände . . . . .	95
4.39 Anpassung der Geschwindigkeitsverteilung . . . . .	96
4.40 Überlagerung von zeitverzögerten Flussverteilungen . . . . .	96
4.41 Lebensdauer angeregter Zustand . . . . .	97
4.42 Ankunftszeitverteilung der direkt desorbierten Ionen . . . . .	98
4.43 Geschwindigkeitsverteilung der direkt desorbierten Ionen . . . . .	99
4.44 Intensitätsverteilung FLASH . . . . .	103
4.45 Desorptionsordnung logarithmische Darstellung . . . . .	104
4.46 Desorptionsordnung lineare Darstellung . . . . .	105
4.47 Desorptionsquerschnitt HOPG . . . . .	106
4.48 Spektrum von NO auf HOPG . . . . .	107
4.49 Boltzmandarstellung der Rotationsverteilung . . . . .	108
4.50 Kinetische Energie NO/HOPG . . . . .	109
4.51 Direkte Desorption . . . . .	110
4.52 Ordnung für O <sub>2</sub> /HOPG . . . . .	111
4.53 Direkte Desorption . . . . .	112
4.54 Temperaturberechnung HOPG . . . . .	113
4.55 Ausschnitt aus Temperaturberechnung HOPG . . . . .	114
4.56 Energiemodell . . . . .	116

# 1 Einleitung

Die Erforschung der Wechselwirkung von Gasen mit Festkörpern ist ein zentrales Thema der Oberflächenphysik und dient dem Verständnis von Katalyseprozessen und der Entwicklung neuer Modelle. Laserdesorptionsexperimente werden eingesetzt, um die Dynamik von Adsorbaten an der Grenzfläche zu Festkörpern zu untersuchen. Die Desorptionsdynamik in Metallen ist weitestgehend verstanden [1]. Durch die Laserbestrahlung wird eine heiße elektronische Anregung erzeugt, die die Desorption treibt. Desorptionsvorgänge, die diesem Schema folgen, werden kurz als DIET (desorption induced by electronic transition) Prozess bezeichnet [2, 3]. Menzel, Gomer und Redhead entwickelten ein nach ihnen benanntes Modell (MGR Modell), das den Desorptionsvorgang beschreibt [4, 5]. Ein alternativer Reaktionspfad bei der Laseranregung ist die thermische Desorption. Dabei wird die Adsorbat-Substrat Bindung durch Schwingung des Substratgitters aufgebrochen. Die Verwendung von Kurzpulslasern mit Pulslängen deutlich unterhalb einer Pikosekunde ermöglicht es, die phononische, also gitterschwingungsvermittelte Anregung und die elektronische Anregung getrennt voneinander zu analysieren. Auf diesen Zeitskalen ist das phononische System und das elektronische System noch nicht äquilibriert, da die Elektronen durch ihre erheblich kleinere Masse im Vergleich zu den Substratatomen der Anregung viel schneller folgen. Die Abschirmung der Anregung erfolgt in Metallen jedoch im Vergleich zum Halbleiter oder Isolator aufgrund der großen Beweglichkeit der Elektronen schnell, im Bereich von Femto- bis Pikosekunden. In Halbleitern und Isolatoren können durch die geringere Beweglichkeit der Elektronen langsamere Prozesse ablaufen, die dann gegebenenfalls zur Desorption führen. Zwei solche Systeme werden in dieser Arbeit untersucht, zum einen  $C_{60}$  und zum anderen Graphit (highly oriented pyrolytic graphite, HOPG). Ein  $C_{60}$  Kristall besteht aus einzelnen  $C_{60}$  Molekülen, die untereinander nur durch van der Waals Kräfte gebunden sind. Dicke Schichten  $C_{60}$  sind reine Halbleiter mit einer großen Bandlücke von knapp 3 eV. Dünne Schichten  $C_{60}$  auf einem metallischen Substrat aufgedampft sind metallisch. Der metallischen Charakter nimmt mit zunehmender Schichtdicke ab. In  $C_{60}$  können langlebige Elektronen-Loch-Paare erzeugt werden, sogenannte Exzitonen. Diese langlebigen Zustände wurden bisher mittels Photoelektronenspektroskopie (PES) untersucht [6, 7]. Die Lebensdauer solcher Exzitonen variiert stark, je nach Kristallgüte, Substratunterlage und Verunreinigung. In der Gasphase wurde die Lebensdauer zu ungefähr  $1 \mu s$  bestimmt [8], während gelöst in Toluol Lebensdauern bis  $400 \mu s$  [9] gemessen wurden. Diese Arbeit reiht sich in eine Serie von Desorptionsexperimenten ein, die die Desorption von metallischen [10, 11, 12, 13] und nichtmetallischen Oberflächen untersuchen [14, 15, 16]. Weiterhin soll im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, ob exzitonische Zustände auch an der Desorption von Molekülen beteiligt sein

können. Die Anregung und der Nachweis mit Nanosekunden Lasern ist bedingt durch die große Lebensdauer dieser Zustände, kurz genug um die Zeitabhängigkeit zu untersuchen. Im Gegensatz zu den langlebigen Zuständen in  $C_{60}$  ist die Relaxation in HOPG schnell, im Bereich von wenigen Pikosekunden [17]. Deshalb erfordert die Untersuchung von HOPG als zweite Oberfläche und als Halbleiter mit geringer Bandlücke eine Anregung mit deutlich kürzeren Pulsen. Die Oberfläche kann durch niederenergetische Photonen im sichtbaren und nahem UV-Bereich nur sehr schwer angeregt werden. Hier verbietet die Bandstruktur eine effiziente Anregung mit Dipolstrahlung, da am und um den K-Punkt die Zustandsdichte klein ist. Hochenergetische Strahlung von einem Freien Elektronen Laser (Free Electron Laser At Hamburg, FLASH) machte erstmalig Desorptionsexperimente bei Photonenenergie über 35 eV mit Femtosekunden- Pulsen möglich. Die Erzeugung von Photonenenergien dieser Größe ist zwar auch zum Beispiel mit Hohen Harmonischen möglich, jedoch sind Desorptionsexperimente nicht zugänglich, da die nötigen Fluenzen von einigen  $mJ/cm^2$  nicht erreicht werden können. Der Aufbau des Graphits aus einzelnen Graphenlagen führt zu zweidimensionalen Systemen, die nur über van der Waals Bindungen gekoppelt sind. Die Bindung der Schichten untereinander ist der Bindung der  $C_{60}$  Moleküle im Kristall ähnlich, sodass die einzelnen Lagen ähnlich gekoppelt sind wie bei  $C_{60}$  die einzelnen Moleküle.

Verschiedene Adsorbate wie NO, CO,  $O_2$  oder Wasserstoff wurden bei Laserdesorptionsexperimenten eingesetzt. Das einfachste Adsorbat ist ohne Zweifel atomarer Wasserstoff. Die Desorptionsdynamik ist jedoch ungleich komplexer, da es neben der atomaren Desorption auch zu einer assoziativen  $H_2$ -Desorption kommt<sup>1</sup>. Sauerstoff oder Kohlenstoffmonoxid sind als Adsorbat auch von großem Interesse, jedoch ist der rotationsaufgelöste, spektroskopische Nachweis schwierig. Aufgrund der leichten Spektroskopierbarkeit wurde Stickstoffmonoxid (NO) als Adsorbat gewählt. Hinzu kamen die vielfältigen Übergänge der Zustände, die weitere Aussagen über den Desorptionsprozess erlauben.

Die Gliederung dieser Arbeit folgt dem Schema für wissenschaftliche Arbeiten:

Kapitel 2 erläutert die für diese Arbeit wichtigen Grundlagen. Zunächst werden die bestehenden Desorptionsmodelle erläutert und eine Berechnung zum Aufheizen des Substrats durch Laserbeschuss in Form des Zwei-Temperatur-Modells vorgestellt, welches zum Verständnis des zugrundeliegenden Desorptionsprozesses unerlässlich ist. Anschließend wird HOPG und dann  $C_{60}$  im Allgemeinen und jeweilig am Ende mit speziellen Bezug auf das System NO/Substrat eingegangen. Den Abschluss des Kapitels bilden die Grundlagen zum Adsorbat, Stickstoffmonoxid, und dessen Nachweis.

In Kapitel 3 werden die experimentellen Aufbauten der verschiedenen Desorptionsexperimente beschrieben. Erste Voruntersuchungen zur Adsorption von NO auf  $C_{60}$  wurden mit Hilfe thermischer Desorptionsspektroskopie erzielt. Hieran schließen sich Untersuchungen an einer nicht-geordneten  $C_{60}$  Oberfläche an, die zum Teil noch unter schlechten experimentellen Randbedingungen leiden. Nach intensiven Umbauten an der Apparatur wurde die Messungen an einer wohlgeordneten  $C_{60}$  Oberfläche wiederholt. Der Aufbau des Experimentes am FLASH bildet das Ende des Kapitels.

---

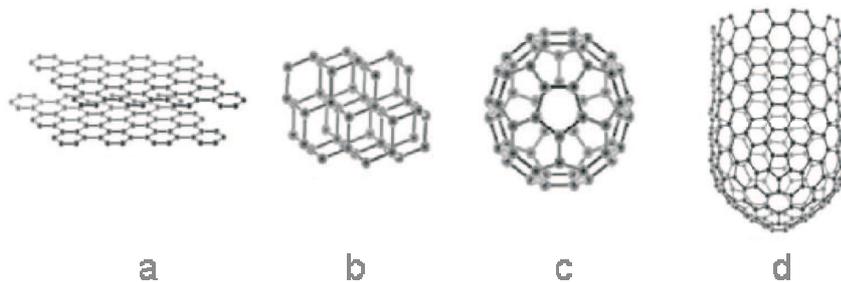
<sup>1</sup>Die Messungen am FLASH in Hamburg beinhalteten auch die Desorption von atomarem Wasserstoff von HOPG, die aufgrund der astrophysikalischen Anwendungen von großem Interesse sind. Diese, zusammen mit erweiternden Messungen bei geringeren Photonenenergien sind aber Gegenstand einer anderen Arbeit [18].

Kapitel 4 stellt die Ergebnisse vor. Zunächst wurde  $C_{60}$  mittels thermischer Desorptionsspektroskopie untersucht. Die Laserdesorption von ungeordnetem  $C_{60}$  auf einer polykristallinen Kupferprobe und geordnetem  $C_{60}/Cu(111)$  wird mit vollständiger Auflösung der inneren und äußeren Energien präsentiert und diskutiert. Am Ende des Kapitels schließen sich die Ergebnisse auf HOPG an. Erstmals wurden hier Desorptionsexperimente am Hamburger Freie Elektronen Laser (Free Electron Laser at Hamburg, FLASH) durchgeführt, bei Photonenenergien, die bis dahin nicht mit der benötigten Fluenz zur Verfügung standen.

Kapitel 5 fasst die Ergebnisse der Arbeit zunächst in Deutsch und anschließend in Englisch kurz zusammen.

## 2 Grundlagen

Die verschiedenen reinen Kohlenstoffstrukturen werden eingeteilt in Kohle, Graphit, Diamant, Fullere und seit einigen Jahren Kohlenstoffnanoröhren. Kohle ist eine ungeordnete Form von Graphit. Die geordneten Strukturen sind in Abbildung 2.1 dargestellt. Graphit besteht aus einzelnen Lagen sechseckig angeordneter,  $sp^2$ -hybridisierter Kohlen-



**Abbildung 2.1:** Durch die verschiedenen Bindungsmöglichkeiten des Kohlenstoffs werden unterschiedliche Strukturen erzeugt. a) Graphit, b) Diamant, c) Fullere, d) Kohlenstoffnanoröhren

stoffatome. Die einzelnen Lagen sind nur über van der Waals Kräfte miteinander verbunden.

Diamant besteht aus  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen, in denen jedes Atom tetraedisch mit seinen Nachbaratomen verbunden ist. Diamant ist bei Normaldruck metastabil und reagiert über eine große Aktivierungsenergie zu Graphit. Allerdings findet bei Raumtemperatur der Phasenübergang so gut wie nicht statt. An den Außenflächen eines Diamanten stehen freie Atombindungen des Kohlenstoffs. Durch eine Rekombination der Oberfläche kann die Zahl der freien Bindungen (dangling bonds) reduziert werden. Die verbleibenden werden durch Adsorbate, meist Wasserstoff oder Sauerstoff, gesättigt.

Fullerene<sup>1</sup> wurden erstmals 1984 bei der Laserablation von Graphit in einer Heliumatmosphäre entdeckt [19]. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl und R. E. Smalley lieferten ein Jahr später einen Vorschlag zur Strukturformel zu einer fußballähnlichen Anordnung aus Fünf- und Sechsecken [20] und erklärten so die Dominanz der Masse  $720 \text{ amu}^2$ . Der Nachweis der Struktur gelang 1990 durch Elektronenspinreso-

<sup>1</sup>Die Fullerene wurden nach den von dem Architekten Richard Buckminster Fuller errichteten geodätischen Kuppeln bezeichnet. In dieser Arbeit wird das Fulleren als Synonym für  $C_{60}$  verwendet, auch wenn es teilweise üblich ist ebenso  $C_{70}$ ,  $C_{80}$ ... als Fullerene zu bezeichnen.

<sup>2</sup>amu: atomic mass unit. Die atomare Masseneinheit beträgt ein Zwölftel der Masse eines  $^{12}\text{C}$  Atoms.  $1 \text{ amu} \approx 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

nanz [21]. Seit Krättschmar et al. ein Verfahren entwickelte,  $C_{60}$  kommerziell im Lichtbogen herzustellen, wird intensiv an Fullerenen geforscht [22].

Kohlenstoffnanoröhren (carbon nano tubes, CNT) wurden in den letzten Jahren zunehmend erforscht. Verbindet man die Kanten einer Graphitschicht, erhält man eine Röhre. CNT haben üblicherweise wenige Nanometer Durchmesser bei einer typischen Länge von wenigen Mikrometern. Allerdings wurden auch schon 20 cm lange CNT fabriziert. Die Enden der CNT können offen oder geschlossen sein. Im letzteren Fall kann der Abschluss durch ein halbes Fulleren erfolgen. Je nachdem unter welchem Winkel die Graphitschicht zu CNT verbunden wird, bilden sich verschiedene Formen (armchair, zigzag oder chirale) aus. In dieser Arbeit werden HOPG und  $C_{60}$  als Substrat verwendet. Die Grundlagen dazu werden in den Abschnitten 2.4 und 2.5 erläutert. Das untersuchte Adsorbat, Stickstoffmonoxid mit seiner komplexen Dimerstruktur und dessen Nachweis folgt am Ende des Kapitels.

## 2.1 Thermische Desorption

Die thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) untersucht die phononenvermittelte Desorption eines Adsorbats von einer Oberfläche [23]. Üblicherweise wird dabei die entsprechende Oberfläche mit einer Heizrate von 1 K/s bis zu einigen 10 K/s geheizt und thermisch desorbierte Atome oder Moleküle aus dem Desorptionsfluss nachgewiesen. Auch laserinduzierte thermische Desorption (LITD) [24] mit deutlich höheren Heizraten wird zur Oberflächenanalyse benutzt. Aus dem Desorptionsverlauf lassen sich die Bindungsenergien ( $E_a$ ) und der vorexponentielle Faktor ( $\nu$ ) bestimmen. Die Wigner-Polanyi Gleichung beschreibt die zeitliche Änderung der Bedeckung [23]:

$$\frac{d\Theta}{dt} = -\nu \Theta(t)^n \exp\left(-\frac{E_a}{k_B N_a T}\right). \quad (2.1)$$

$\Theta$  ist hierbei die Bedeckung,  $k_B$  die Boltzmannkonstante,  $N_a$  die Avogadrokonstante,  $n$  die Desorptionsordnung und  $T$  die Proben temperatur. Für ein Maximum in der Desorption ist die zeitliche Ableitung gleich Null

$$-\frac{d\left(-\frac{d\Theta}{dt}\right)}{dT} = 0|_{T=T_d}. \quad (2.2)$$

Der Index  $_d$  signalisiert den Zeitpunkt des Maximums. Benutzt man eine konstante Heizrate  $\beta$  ergibt sich eine lineare Temperaturrampe

$$\frac{d\Theta}{dt} = \beta \frac{d\Theta}{dT}. \quad (2.3)$$

Eine Ableitung nach der Temperatur ergibt für eine Desorption erster Ordnung

$$-\frac{d}{dT} \left( \frac{d\Theta}{dt} \right) = \frac{d}{dT} \left[ \frac{\nu}{\beta} \Theta \exp\left(-\frac{E_a}{k_B N_a T}\right) \right] \quad (2.4)$$

$$= \frac{\nu}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B N_a T}\right) \frac{d\Theta}{dT} + \frac{\nu}{\beta} \Theta \left(-\frac{E_a}{k_B N_a T^2}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{k_B N_a T}\right) \quad (2.5)$$

woraus sich mit Gleichung 2.2 die Redhead-Gleichung

$$\exp\left(-\frac{E_a}{k_B N_a T_d}\right) - \frac{E_a \beta}{\nu k_B N_a T_d^2} = 0 \quad (2.6)$$

ergibt. Nach logarithmieren erhält man

$$\ln\left(\frac{\beta E_a}{\nu k_B N_a T_d^2}\right) = -\frac{E_a}{k_B N_a T_d}. \quad (2.7)$$

Für einen Desorptionsprozess erster Ordnung gibt Redhead [25] als Näherung dieser Gleichung

$$E_a = k_B T_d \left( \ln \frac{\nu T_d}{\beta} - 3,64 \right) \quad (2.8)$$

an, woraus sich direkt die Adsorptionsenergie bestimmen lässt. Für  $\nu$  gilt:

$$\nu = e \frac{k_B T_d}{h} \exp\left(-\frac{\Delta S_d}{k_B N_a}\right) \quad (2.9)$$

$\Delta S_d$  ist der Gewinn an Entropie während der Desorption,  $e$  die Eulersche Zahl und  $h$  das Plancksche Wirkungsquant. Mit der Annahme, dass  $\Delta S_d/(k_B N_a) = 0$  ist, lässt sich  $\nu$  zu  $\nu = e \frac{k_B T_d}{h}$  abschätzen.

## 2.2 Elektronische Desorption

### 2.2.1 Empirisches Reibungsmodell

Budde et al. [10] untersuchte mit Hilfe einer Zwei-Puls-Autokorrelation die NO Desorptionsdynamik von Pd(111) mittels Femtosekunden Pulsen. Hierzu wurde an die elektronische Temperatur über eine Kopplungskonstante die Adsorbattemperatur

$$\frac{d}{dt} T_{ads} = \eta_{el} (T_{el} - T_{ads}) \quad (2.10)$$

bestimmt. Erlaubt man auch eine Kopplung an das phononische System, so erhält man den von Germer et al. [26] erweiterten Ausdruck

$$\frac{d}{dt} T_{ads} = \eta_{el} (T_{el} - T_{ads}) + \eta_{ph} (T_{ph} - T_{ads}). \quad (2.11)$$

Die Kopplungskonstanten werden hierbei dem Experiment angepasst.  $\eta$  beschreibt die Stärke der Kopplung der Adsorbattemperatur an die elektronische beziehungsweise phononische Temperatur. Betrachtet man den umgekehrten Prozess, also die Abregung des aufgeheizten Substrats, kann man das Inverse der Kopplungskonstanten  $\tau = 1/\eta$  als Energierelaxationszeit interpretieren. Die Rate  $R$  der Adsorbattedesorption wird dann analog zur thermischen Desorption

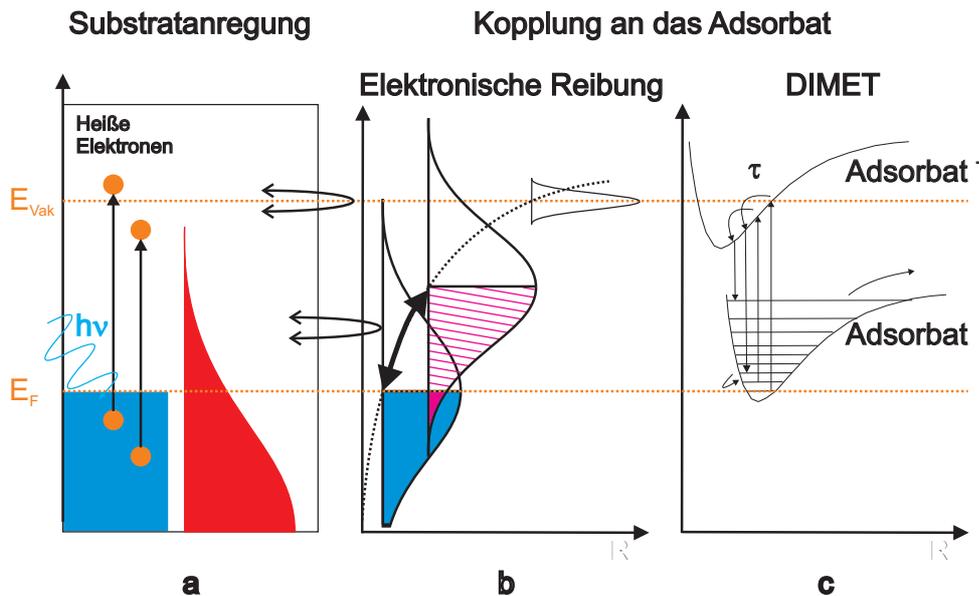
$$R = -\frac{d}{dt} \Theta = \Theta \nu \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T_{ads}}\right) \quad (2.12)$$

berechnet.  $\Theta$  ist die Oberflächenbedeckung,  $\nu$  der präexponentielle Faktor,  $E_a$  die Aktivierungsenergie und  $k_B$  die Boltzmannkonstante. Die Zeitintegration über die Desorptionsrate  $R$  liefert dann die Desorptionswahrscheinlichkeit

$$P = \int_t R dt. \quad (2.13)$$

## 2.2.2 Elektronische Reibung

Das Modell der Elektronischen Reibung beschreibt die Wechselwirkung zwischen dem elektronischen System und einem niedrigliegendem, leerem Energieniveau des Adsorbates oder umgekehrt. Bei Stickstoffmonoxid ist dieses das  $2\pi^*$ -Orbital. Nähert sich das Adsorbat der Oberfläche, so wird dieses Affinitätsniveau verbreitert, da die Lebensdauer verkürzt wird, und schiebt in Richtung von niedrigeren Energien, also steigender Bildladungskraft. Als Beispiel stelle man sich die Schwingung eines Adsorbates an einer Oberfläche vor. Das Elektronenaffinitätsniveau ist gemäß einer Fermiverteilung besetzt. Schwingt jetzt das Adsorbat, so schwingt auch die Resonanz mit dem Substrat. Es fließt also ein Strom. Dieser fließt auch im Substrat, aber entgegen der Bewegung, um das Gleichgewicht wieder herzustellen. Diese Reibung dämpft schließlich die Bewegung des Adsorbates. In umgekehrter Form können somit plötzliche Umbesetzungen der elektronischen Struktur des Substrats eine Adsorbatbewegung induzieren, bis hin zur Desorption. Ohne



**Abbildung 2.2:** Substratanregung und Kopplung zum Adsorbat. a) Elektronen aus dem Substrat werden durch den Laserpuls angeregt und erzeugen eine heiße Elektronenverteilung. b) Elektronische Reibung für ein energetisch tief liegendes Niveau. Die Bewegung der Elektronen im Substrat heizt die Schwingung des Adsorbats entlang der Reaktionskoordinate. c) DIET: Mehrfache Anregung in einen Zustand weit oberhalb der Fermienergie bewirkt eine Adsorbatbewegung sowie eine Vibrationsanregung des Adsorbats.

im Einzelnen auf die Theorie eingehen zu wollen [27], lässt sich analog zu Gleichung 2.10

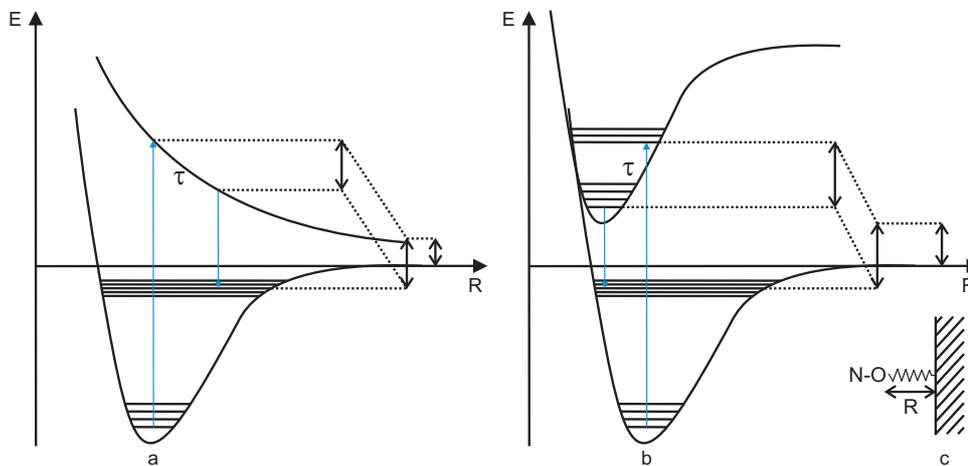
die Änderung der Adsorbattemperatur über eine Reibungskonstante an die Differenz der elektronischen Temperatur zur Adsorbattemperatur bestimmen:  $\frac{d}{dt}T_{ads} = \eta_{el}(T_{el} - T_{ads})$ . Die Desorptionswahrscheinlichkeit kann dann über

$$P_{des} = E_a \int_0^\infty dt \frac{\eta_{el}}{T_{ads}} \exp\left[-\frac{E_a}{k_B T_{ads}}\right] \quad (2.14)$$

bestimmt werden. Brandbyge und Mitarbeiter zeigten die Abhängigkeit von  $\eta_{el}$  von der Masse, also eine Isotopenabhängigkeit, wobei  $\eta_{el} \propto 1/M$  [28]. Dies ist qualitativ einsichtig, geht man davon aus, dass ein leichtes Adsorbat durch eine fluktuierende Kraft stärker beschleunigt wird.

### 2.2.3 DIET/DIMET

Das von Menzel, Gomer und Redhead entwickelte MGR Modell [4] beschreibt den Desorptionsmechanismus eines Adsorbates. Später wurde diese Desorption durch das DIET-Modell beziehungsweise DIMET-Modell (Desorption Induced by Multiple Electronic Transitions) erweitert [2, 3]. Hierbei tunnelt ein Elektron oder Loch im Substrat in ein leeres oder teilgefülltes Orbital des Adsorbates. Meist handelt es sich hierbei um ein hochliegendes Elektronenaffinitätsniveau mit geringem Überlapp mit dem Fermi-Niveau. Durch den Ladungstransfer wird das Molekülpotential verformt und der Bindungsabstand der Atome zueinander ändert sich im allgemeinen. Ebenso verformt sich das Bindungspotential zu einem weiter von der Oberfläche entfernten Minimum, das Molekül beginnt sich von der Oberfläche zu entfernen, und es gewinnt kinetische Energie. Tunnelt das Elektron oder



**Abbildung 2.3:** a) Substratanregung in einen antibindenden ionischen Adsorbatzustand gemäß dem MGR-Modell. b) Substratanregung in einen bindenden ionischen Adsorbatzustand gemäß der Erweiterung des MGR-Modell von Antoniewicz c)  $R$  bezeichnet als Reaktionskoordinate den Adsorbat-Substrat Abstand.

Loch zurück in die Oberfläche, so kann genügend kinetische Energie aufgenommen worden sein, um das Oberflächenpotential zu verlassen. Durch den zwischenzeitlich veränderten

Bindungsabstand ist das Molekül vibrationsangeregt. Die Bewegung aus dem Bindungspotential führt im allgemeinen zu einer Rotationsanregung des Moleküls. Antoniewicz erweiterte dieses Modell dahingehend, dass das Potential des angeregten Zustandes auch ein bindendes Potential sein kann, mit einem geringeren Gleichgewichtsabstand als das des Grundzustandes [29]. Jetzt beschleunigt das Adsorbat nach dem Elektronenrückübertrag in Richtung Substrat. Geht das Elektron wieder auf das Adsorbat über, kann es durch die jetzt stark entgegenwirkende Kraft nach Durchgang des Bindungsniveaus zur Desorption kommen. Hierbei handelt es sich um einen Ein-Photonen-Prozess, somit ist die Signalabhängigkeit von der Laserfluenz linear. Für einen thermisch induzierten Prozess wäre eine exponentielle Zunahme nach Arrhenius zu erwarten, siehe oben. Damit das Elektron beziehungsweise das Loch in das angeregte Niveau tunneln kann, muss es eine bestimmte Mindestenergie aufweisen. Somit gibt es eine Schwelle für die Photonenenergie, ab der ein DIET-Prozess möglich wird. Da die Antwortzeiten für Elektronenbewegungen üblicherweise in der Größenordnung von Pikosekunden liegt, ist für Nanosekunden-Pulse das System äquilibriert. Für kurze Pulse auf einer Zeitskala von wenigen Femtosekunden werden gegebenenfalls mehrere Anregungsschritte möglich. Das liegt daran, dass nach erster Anregung in den gebundenen Zustand das Adsorbat vibriert. Die Vibrationslebensdauer ist lang, Pikosekunden bis Nanosekunden, sodass dann ein angeregtes Adsorbat nochmal beziehungsweise mehrmals angeregt werden kann. Man spricht dann von DIMET. Die Fluenzabhängigkeit bei solchen Systemen ist in der Größenordnung von  $P \propto y^{3...8}$ . Auch hier findet sich eine Massenabhängigkeit, da die Lebensdauer des angeregten Zustands die Zeit der Beschleunigung vorgibt.

## 2.3 Zwei-Temperatur-Modell

Ein wichtiger Bestandteil der Oberflächenexperimente ist die Simulation des Temperaturverlaufs der phononischen und elektronischen Temperatur, sowie der Adsorbattemperatur. Für Anregungszeiten, die kurz gegenüber der Wechselwirkungszeit zwischen phononischen und elektronischen System sind, müssen beide Systeme getrennt, aber gekoppelt betrachtet werden. Für Anregungszeiten, die lang sind gegenüber der Äquilibrierungszeit, ist dies nicht nötig. Die Zeitentwicklung lässt sich durch ein Differentialgleichungssystem beschreiben [30]:

$$C_{el} \frac{\partial}{\partial t} T_{el} = \overbrace{\nabla_r \kappa \nabla_r T_{el}}^{\text{therm. Diffusion}} - \overbrace{g(T_{el} - T_{ph})}^{\text{El.-Ph.-Kopplung}} + \overbrace{S(\mathbf{r}, t)}^{\text{optische Anregung}} \quad (2.15)$$

$$C_{ph} \frac{\partial}{\partial t} T_{ph} = +g(T_{el} - T_{ph}). \quad (2.16)$$

Das ist die Kontinuitätsgleichung für die Energiedichte  $U(\mathbf{r}, t) = C(T)T(\mathbf{r}, t)$  für die Elektronen bzw. Phononen. Die spezifische Wärmekapazität der Elektronen ergibt sich aus der Zustandsdichte am Fermi-Niveau und lässt sich mittels der elektronischen Wärmekapazität  $\gamma$  näherungsweise zu

$$C_{el}(T_{el}) = \gamma T_{el} \quad (2.17)$$

bestimmen. Für die spezifische Wärmekapazität der Phononen gilt im Debyemodell

$$C_{ph}(T_{ph}) = 9nk_B \left( \frac{T_{ph}}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T_{ph}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (2.18)$$

mit  $n$  der Atomdichte und  $\Theta_D$  der Debyetemperatur. Die thermische Diffusion wird mittels der Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  bestimmt. Hierbei wird lediglich der Beitrag der Elektronen zur Wärmeleitfähigkeit berücksichtigt, da die phononische Wärmeleitung in Metallen zu vernachlässigen ist. Die Kopplung zwischen dem phononischen und dem elektronischen System wird mittels des Kopplungsparameters  $g$  hergestellt. Der letzte Term beschreibt die optische Anregung durch den Laser. Auf die einzelnen Summanden wird in den folgenden Abschnitten näher eingegangen. Schon hier sei angemerkt, dass in der eigentlichen Simulation der Desorption von Graphit hauptsächlich die von Nihira et al. [31] zusammengefassten Wärmekapazitäten verwendet wurden.

### 2.3.1 Optische Anregung

Der Quellterm  $S(r, t)$  beschreibt die Absorption von Photonen durch das Substrat. Wirkt das elektromagnetische Feld des Lasers auf die Oberfläche bilden sich Elektronen-Loch-Paare. Eine Fermi-Dirac Verteilung beschreibt die Besetzung der Zustände eines thermalisierten Elektronengases

$$f(E, T_{el}) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T_{el}}} + 1}. \quad (2.19)$$

Eine Abschätzung der Equilibrierungszeit unter Berücksichtigung der Elektron-Elektron-Streuung erlaubt die Theorie der Fermiflüssigkeiten:

$$\tau_{el-el} \propto \frac{1}{(E - E_F)^2}. \quad (2.20)$$

Hierbei geht der zur Verfügung stehende Phasenraum der Elektronen ein. Die quadratische Abhängigkeit beruht auf dem zur Verfügung stehenden Phasenraum für Stöße, welcher einerseits von der Anzahl der Streupartner und andererseits von der Anzahl der Endzustände abhängt. Eine direkte Kopplung des elektromagnetischen Feldes an die Ionenrümpfe ist, bedingt durch die hohe Frequenz des Lichtes, nicht möglich. Die Energie wird also ausschließlich im elektronischen System injiziert. Somit wirkt der Anregungsterm  $S(r, t)$  nur auf das elektronische System.

Betrachtet man die Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle im Medium im Rahmen der klassischen Elektrodynamik

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} \quad (2.21)$$

so lässt sich die Absorption von Licht in Materie mit Hilfe des komplexen Wellenvektors  $k = 2\pi n/\lambda$  (Dispersionsrelation) beschreiben. In der Dispersionsrelation wird der komplexe Brechungsindex benutzt:

$$n = n_r + in_i. \quad (2.22)$$

Die Dämpfung der Intensität mit der Tiefe  $z$  folgt dann dem Lambert-Beer Gesetz

$$I(z) = I(0)e^{2zk_i} = e^{-4\pi n_i z/\lambda} = e^{-z/\delta}. \quad (2.23)$$

wonach die Intensität der Strahlung exponentiell mit dem Abstand von der Oberfläche abnimmt. Die optische Eindringtiefe  $\delta$  hängt hierbei vom Imaginärteil des Brechungsindex über

$$\delta = \frac{\lambda}{4\pi n_i} = \frac{1}{2k_i} \quad (2.24)$$

ab. Der häufig benutzte Absorptionskoeffizient  $\alpha$  ist das Inverse von  $\delta$ :

$$\alpha = \frac{1}{\delta} = \frac{4\pi n_i}{\lambda} \quad (2.25)$$

Die Berücksichtigung des ballistischen Transport von Elektronen ist über die Erweiterung der Eindringtiefe möglich. Man erweitert hierzu die Eindringtiefe des Lichtes um die Weite des ballistischen Transports der Elektronen

$$\hat{\delta} = \delta + \delta_{ball}. \quad (2.26)$$

Der ballistische Transport von Elektronen in Graphit für  $E_{kin} = 57$  eV ist kleiner als 10 nm [32] und kann deshalb vernachlässigt werden.

Die Fresnell Formeln beschreiben die Brechung und Reflexion von Licht an beziehungsweise in einem Medium

$$R = \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 = \frac{(n_{1r} - n_{2r})^2 + (n_{1i} - n_{2i})^2}{(n_{1r} + n_{2r})^2 + (n_{1i} + n_{2i})^2} \quad (2.27)$$

Insgesamt setzt sich der Quellterm  $S(z, t)$  der Laseranregung aus

$$S(z, t) = (1 - R)I(t)e^{-z/\delta} \quad (2.28)$$

zusammen. Hierbei ist  $I(t)$  der zeitliche Verlauf der Laseranregung. Hierzu wurde üblicherweise ein Gaußpuls der Form

$$I(t) = F_0 \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-t^2/(2\sigma^2)} \quad (2.29)$$

verwendet.  $\sigma$  ist mit der vollen Halbwertsbreite über

$$\Delta_{FWHM} = \sqrt{2 \ln 2} \, 2\sigma \quad (2.30)$$

verknüpft.

### 2.3.2 Wärmeleitung

Die Wärmeleitung wird über das elektronische System vermittelt. Es genügt die Wärmeleitung in einer Richtung zu bestimmen, da die Ausdehnung des Laserpulses auf der

Oberfläche groß im Vergleich zur Eindringtiefe ist. Es liegt also eine flächenhafte Heizung vor, dessen Ausbreitung in  $z$ -Richtung bestimmt werden soll. Die Wärmeleitung durch die Elektronen lässt sich analog zur Teilchendiffusion entlang eines Gradienten verstehen:

$$j = -\kappa \frac{\partial}{\partial z} T \quad (2.31)$$

Hierbei ist  $j_T$  die Wärmestromdichte,  $\nabla_r T$  der Temperaturgradient und  $\kappa$  die Wärmeleitfähigkeit. Die Kontinuitätsgleichung für die Energiedichte  $U$  ist

$$\frac{\partial U}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} j \quad (2.32)$$

beziehungsweise, erlaubt man zeitabhängige Quellen und Senken  $\frac{dU}{dt}$

$$\frac{dU}{dt} = \frac{\partial U}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} j. \quad (2.33)$$

wobei  $U = C(T)T$  und  $C(T)$  die spezifische Wärmekapazität ist. Einsetzen von  $j$  und  $U = C(T)T$  gibt das 2. Ficksche Gesetz

$$C(T) = \frac{\partial}{\partial t} T = \frac{\partial}{\partial z} \left( \kappa \frac{\partial}{\partial z} T \right) + \frac{dU}{dt}. \quad (2.34)$$

Ersetzt man  $\frac{dU}{dt}$  durch die Summe aus Elektron-Phonon-Kopplung und optischer Anregung erhält man Gleichung 2.15 in einer Dimension:

$$C_{el} \frac{\partial}{\partial t} T_{el} = \overbrace{\frac{\partial}{\partial z} \kappa \frac{\partial}{\partial z} T_{el}}^{\text{therm. Diffusion}} - \overbrace{g(T_{el} - T_{ph})}^{\text{El.-Ph.-Kopplung}} + \overbrace{S(z, t)}^{\text{optische Anregung}}. \quad (2.35)$$

### 2.3.3 Elektron-Phonon-Kopplung

Die Kopplung zwischen den freien Valenzelektronen und den Phononen entsteht durch die periodische Störung des Gitterpotentials. Ausgehend vom Hamilton-Operator für das Gesamtsystem

$$H = H_{el} + H_{ion} + H_{el-ion} \quad (2.36)$$

ist hier nur der Wechselwirkungsterm  $H_{el-ion}$  von Bedeutung. Berechnet man diesen störungstheoretisch, ergibt sich nach aufwändiger Rechnung [33] die Kopplungsfunktion

$$H(T_{el}, T_{ph}) = f(T_{el}) - f(T_{ph}) \quad (2.37)$$

mit

$$f(T) = 4g_{\infty} \Theta_D \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4}{e^x - 1} dx. \quad (2.38)$$

$g_{\infty}$  bezeichnet die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante und  $\Theta_D$  die Debyetemperatur. Die Berechnung des Integrals bei jedem Rechenschritt ist numerisch relativ zeitaufwändig, weshalb diese Berechnung meist umgangen wird. Eine Möglichkeit ist die Vereinfachung

durch Näherungen, die nur in Teilbereichen des Lösungsraumes zutreffen. Eine weitere Möglichkeit, ist die Lösung der Integralfunktion durch ein Polynom zu nähern. Dieser Ansatz wird in Abschnitt 2.3.5 verfolgt. Definiert man eine Elektron-Phonon-Kopplungsfunktion  $g(T)$  gemäß

$$g(T) = \frac{df}{dT} = 4g_\infty \left( \frac{\Theta_D}{T} \right)^2 \int_0^1 \frac{x^5 e^{x\Theta_D/T}}{(e^{x\Theta_D/T} - 1)^2} dx, \quad (2.39)$$

lässt sich für den Grenzfall  $(T_{el} - T_{ph}) \ll T_{ph}$  die Kopplungsgleichung 2.37 zu

$$H(T_{el}, T_{ph}) = g(T_{ph})(T_{el} - T_{ph}) \quad (2.40)$$

vereinfachen.  $g(T)$  ist hierbei ein temperaturabhängiger Kopplungsterm. Für  $T_{ph} \gg \Theta_D$  lässt sich 2.37 weiter vereinfachen zu

$$H(T_{el}, T_{ph}) = g_\infty(T_{el} - T_{ph}). \quad (2.41)$$

Gleichung 2.41 findet sich üblicherweise in der Beschreibung Femtosekunden laserinduzierter Prozesse. Durch die stark inhomogene Struktur von Graphit ist die Debyetemperatur nicht klar definiert und dadurch sind die Näherungen nicht anwendbar.

### 2.3.4 Adsorbatankopplung

In einem weiteren Schritt lässt sich an die so bestimmten Oberflächentemperaturen der Elektronen und der Phononen ein Adsorbat ankoppeln. Hierbei gibt es keine Rückwirkung der Adsorbattemperatur auf die Phononen- beziehungsweise Elektronentemperatur. Generell ist die Adsorbatankopplung an die Elektronen und/oder an die Phononen möglich. Eine starke Kopplung der Adsorbattemperatur an die Elektronentemperatur führt zu einer kurz andauernden Desorption mit heißen Molekülen im Vergleich zu einer Kopplung an die Phononen, welche sich in einer zeitlich längeren Desorption mit kälteren Molekülen äußert. Mit abnehmender Kopplungsstärke lässt sich kaum noch zwischen einer Kopplung des Adsorbates an die Elektronen und einer Kopplung an die Phononen unterscheiden. In Zwei-Puls-Korrelationsmessungen ist erstere in der Größenordnung von  $\tau \approx 1$  ps und eine Kopplung an die Phononen in der Größenordnung von  $\tau \approx 10$  ps. Die Kopplungsstärke wird meist mit dem griechischen Buchstaben  $\eta$  bezeichnet.

### 2.3.5 Numerische Implementierung

Setzt man eine lineare Abhängigkeit der elektronischen Wärmekapazität von der elektronischen Temperatur wie in Gleichung 2.55 an und fügt eine temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit gemäß  $\kappa = \kappa_0 \frac{T_{el}}{T_{ph}}$  ein, nimmt Gleichung 2.15 die Form

$$C_{el} \frac{\partial}{\partial t} T_{el} = \underbrace{\kappa_0 \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{T_{el}}{T_{ph}} \frac{\partial}{\partial z} T_{el} \right)}_{\text{Diffusionsterm}} - g_\infty(T_{el} - T_{ph}) + S(z, t) \quad (2.42)$$

an. Die Annahme einer linearen Abhängigkeit ist wie in Abbildung 2.11 gezeigt nicht realistisch. Die Wärmekapazität und die Wärmeleitfähigkeit wird in der eigentlichen Rechnung gemäß Abschnitt 2.4.2 nach Nihira und Iwata genähert [31]. Der Diffusionsterm lässt sich durch inverse Anwendung der Produktregel umformen und nähern.

$$\frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{T_{el}}{T_{ph}} \frac{\partial}{\partial z} T_{el} \right) = \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{T_{el}}{T_{ph}} \frac{1}{2T_{el}} \frac{\partial}{\partial z} T_{el}^2 \right) \quad (2.43)$$

$$\approx \frac{1}{2T_{ph}} \frac{\partial^2}{\partial z^2} T_{el}^2 \quad (2.44)$$

Diese Näherung ist am leichtesten einsichtig, wenn man zwei Fälle untersucht. Für Zeiten vor der Equilibrierung kann  $T_{ph}$  vor die Ableitung gezogen werden. Nach der Equilibrierung ist  $T_{ph} \simeq T_{el}$  und mit  $T_{ph} = T_{el}$  bzw.  $T_{el}/T_{ph} = 1$  wird Gleichung 2.43 zu Gleichung 2.44

$$\frac{1}{2T_{el}} \frac{\partial^2}{\partial z^2} T_{el}^2 = \frac{1}{T_{el}} \left( \frac{\partial}{\partial z} T_{el} \right)^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2} T_{el}. \quad (2.45)$$

Eine weitere inverse Anwendung der Produktregel auf die Zeitableitung in Gleichung 2.42 formt diese in die übliche Form der Darstellung für das 2-Temperatur-Modell um

$$\frac{\partial}{\partial t} T_{el}^2 = \frac{\kappa_0}{C_{el}} \frac{\partial}{\partial z} T_{el}^2 - \frac{2T_{ph}}{C_{el}} g_{\infty} (T_{el} - T_{ph} + \frac{2T_{ph}}{C_{el}} S(z, t)) \quad (2.46)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} T_{ph} = \frac{+g_{\infty}}{C_{ph}(T_{ph})} (T_{el} - T_{ph}). \quad (2.47)$$

Die Lösung dieses gekoppelten Differentialgleichungssystems erfolgt numerisch und ist zum Beispiel in der Strömungstheorie als Diffusionsgleichung bekannt

$$\frac{\partial}{\partial t} u = D \frac{\partial^2}{\partial z^2} u \quad \text{wobei } u(z, t) = T_{el}^2. \quad (2.48)$$

Mit der Nomenklatur

$$u_j = u(z, t)|_{z=j} \quad u^n = u(z, t)|_{t=n} \quad (2.49)$$

kann die Lösung in der Zeit bestimmt werden.

$$u_j^{n+1} = D \left[ \frac{u_{j+1}^n - 2u_j^n + u_{j-1}^n}{(\Delta x)^2} \right] \Delta t + u_j^n \quad (2.50)$$

Hierbei ist zu beachten, dass die Schritte in der Zeit mit der Schichtdicke verknüpft sind

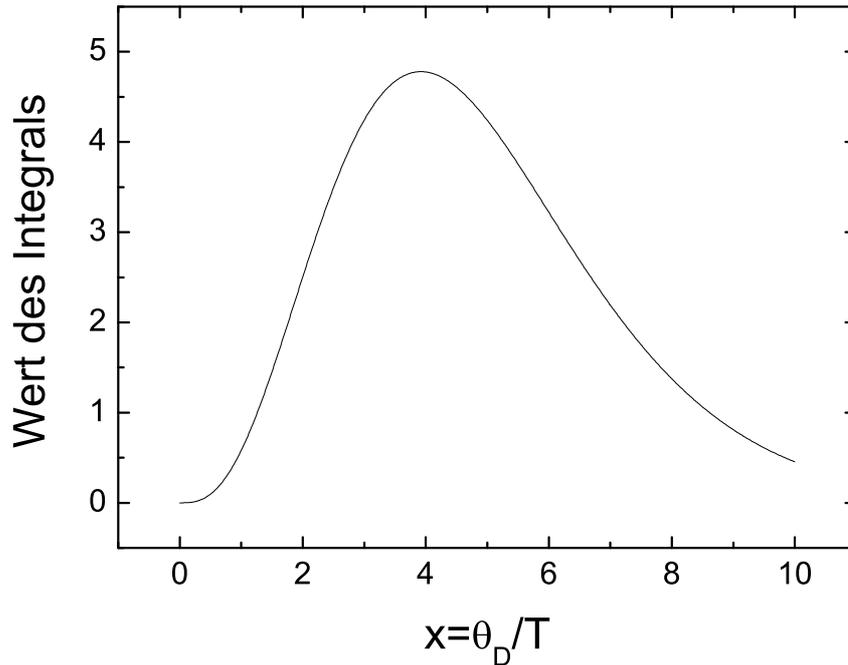
$$\frac{2D\Delta t}{(\Delta x)^2} \leq 1 \quad (2.51)$$

und dabei eine Einschränkung für die Stabilität der Lösung in Form des so genannten von Neumann Kriteriums erfüllen müssen. Für Werte  $\frac{2D\Delta t}{(\Delta x)^2} > 1$  divergieren die Lösungen, was sich im Programmablauf durch teilweise komplexe und stark schwankende Temperaturen bemerkbar macht. Das von-Neumann-Kriterium stellt vor allem dann eine Beschränkung dar, wenn die Eindringtiefe der Strahlung klein ist. Zwangsweise muss dann eine Schrittweite in der Tiefe gewählt werden die klein genug ist, um zu vermeiden, dass die Strahlung

in nur einem Volumenelement absorbiert wird. Hierdurch wird die kleinstmögliche Schrittweite in der Tiefe diktiert. Stehen diese Parameter fest, muss die Schrittweite in der Zeit entsprechend klein gewählt werden, was die Rechenzeit gegebenenfalls extrem herauf setzt. Das Integral der Gleichung 2.38

$$f(T) = 4g_{\infty}\Theta_D \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^5 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4}{e^x - 1} dx \quad (2.52)$$

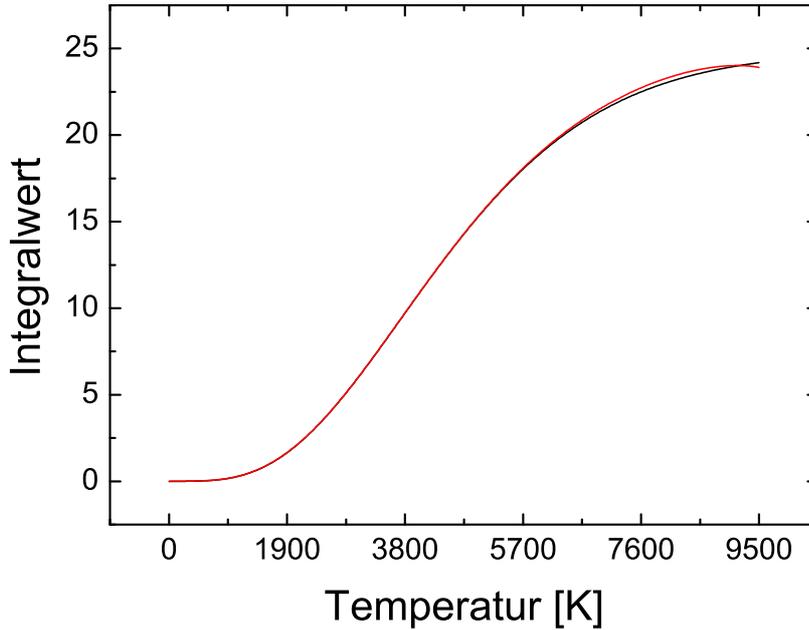
ist numerisch leicht lösbar, jedoch, führt man es für jeden Rechenschritt aus, sehr zeitaufwendig. Durch die Zunahme der Schritte in der Tiefe und den Zeitschritten ist eine schnellere Berechnung hilfreich. Die Funktionswerte von  $f(x = \Theta_D/T) = \frac{x^4}{e^x - 1}$  mit  $\Theta_D = 950$  K sind in Abbildung 2.4 dargestellt. Integriert man diese Funktion unter Berücksichtigung



**Abbildung 2.4:** Die Funktionswerte des Überlappintegrals  $f(x = \Theta_D/T) = \frac{x^4}{e^x - 1}$  für das Verhältnis von Debyetemperatur zur elektronischen beziehungsweise phononischen Temperatur.

der experimentellen Parameter, erhält man die in Schwarz dargestellte Funktion in Abbildung 2.5. Diese Funktion wurde durch ein Polynom 9. Grades gefittet und ist in Abbildung 2.5 rot dargestellt. Hierdurch reduziert sich die Rechenzeit erheblich.

Eine weitere Möglichkeit, die jeweilige Berechnung des Integrals zu umgehen, ist die Berechnung der Integralwerte vor dem Berechnen der Diffusionsgleichungen. Eine tabellarisierte Auflistung der Funktionswerte ermöglicht im eigentlichen Programm an der entsprechenden Stelle der Tabelle die Funktionswerte abzurufen (look-up table). Ein ähnliches Verfahren wurde für die Bestimmung der temperaturabhängigen Wärmekapazitäten  $C_{el}$  und  $C_{ph}$  gewählt. Diese sind für den interessierenden Bereich in Referenz [31] aufgelistet. Abbildung 2.6 zeigt eine Rechnung des Zwei-Temperatur-Modells für einen 50 fs Laserpuls einer Pulsenergie von  $21 \mu\text{J}$  auf einer Graphitoberfläche. Die Adsorbattemperatur

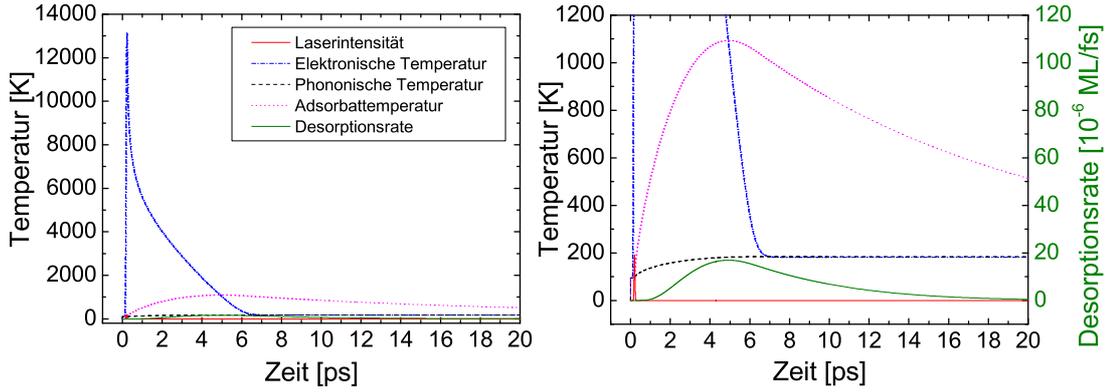


**Abbildung 2.5:** Abweichung der analytisch bestimmten Integralwerte von dem genäherten Polynom. Die schwarze Linie stellt die numerische Integration da. Die rote ist ein Fit durch ein Polynom 9. Grades. Lediglich kleine Abweichungen sind bei sehr hohen Temperaturen zu erkennen, die nur für kurze Zeiten auftreten. Die numerische Integration von  $f(t)$  ist in Abbildung 2.5 als schwarze Linie dargestellt. Diese Kurve wurde durch ein Polynom 9. Grades der Form  $y = 0,09157x - 0,23346x^2 + 0,24124x^3 + 0,13146x^4 - 0,07472x^5 + 0,01458x^6 - 0,00144x^7 + 7,305 \times 10^{-5}x^8 - 1,5225 \times 10^{-6}x^9$  genähert. Hierdurch reduziert sich die Rechenzeit erheblich.

ist hier mit  $\eta_{el} = 7 \cdot 10^{10}$  Hz an die elektronische Temperatur gekoppelt, was zu einer Äquilibration des elektronischen und phononischen Systems nach etwa  $\tau = 7$  ps führt. Interpretiert man  $\eta_{el}$  als inverse Energierelaxationszeit dieser Schwingung  $\eta_{el} = \frac{1}{\tau_{el}}$  [34], so lässt sich auch eine homogene Verbreiterung der IR-Linienbreite durch die Lebensdauer gemäß  $\Gamma = \frac{\hbar}{\tau_{el}}$  voraussagen. Die Ergebnisse der Simulation und weitere Parameter werden in Abschnitt 4.5.5 diskutiert.

## 2.4 Grundlagen HOPG

Graphit existiert in der Natur in einer rhomboedrischen und einer hexagonalen Struktur. Bei hohen Temperaturen ( $>1300$  K) durchläuft die rhomboedrische Struktur einen Phasenübergang und wird in die hexagonale Struktur umgewandelt. Graphen, eine einzelne Graphitschicht, wird gegenwärtig intensiv untersucht, da sich zweidimensionale Phänomene an diesem System gut untersuchen lassen. Innerhalb des Graphens sind



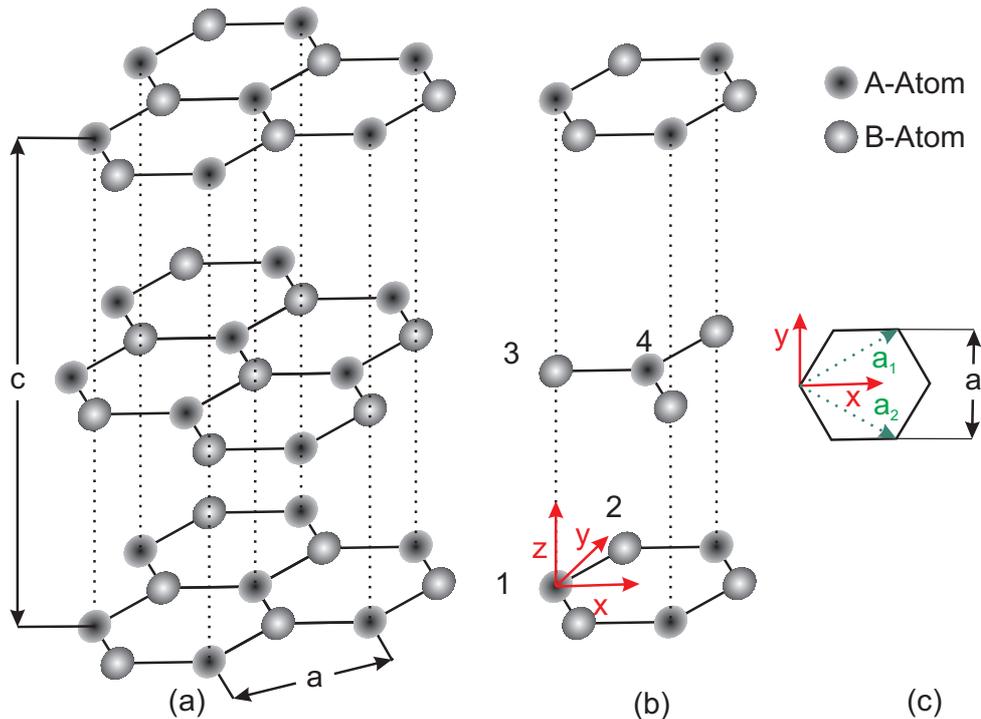
**Abbildung 2.6:** Zeitentwicklung der verschiedenen Temperaturen in Graphit nach Laserbestrahlung mit einem 50 fs Laserpuls. Bei einer Pulsenergie von  $21 \mu\text{J}$  der Photonenenergie  $57,1 \text{ eV}$  werden  $67\%$  des Pulses absorbiert, was etwa  $14 \mu\text{J}$  entspricht. Das  $\hat{p}$ -polarisierte Licht fällt unter einem Winkel von  $67,5^\circ$  zur Oberflächennormalen auf die Probe. Die Elektron-Phonon Kopplungskonstante  $g_\infty = 2,64 \cdot 10^{15} \text{ Wm}^{-3}\text{K}^{-1}$  gleicht die elektronische Temperatur nach etwa 7 ps an die phononische an. Die Adsorbattemperatur ist an die elektronische Temperatur über  $\eta = 7,0 \cdot 10^{10} \text{ Hz}$  gekoppelt. Eine vergrößerte Darstellung findet sich in Abbildungen 4.54 und 4.55. Die Ergebnisse der Simulation werden in Abschnitt 4.5.5 diskutiert.

die Kohlenstoffatome in Sechsecken angeordnet, wobei jedes Kohlenstoffatom von drei homöopolaren Bindungen umgeben ist. Alle Kohlenstoffatome sind gleichmäßig  $\text{sp}^2$ -hybridisiert und werden von einem delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystem umgeben. Alle Kohlenstoffatome innerhalb der Graphenschicht sind gleichwertig. Im Graphit sind die einzelnen Graphenschichten untereinander versetzt angeordnet, sodass sich eine ABAB hexagonal dicht gepackte Struktur ergibt, die in Abbildung 2.7a dargestellt ist. Die Einheitszelle dieser Struktur in Abbildung 2.7b enthält vier Atome. Durch die Stapelung sind nicht mehr alle Kohlenstoffatome gleichwertig, sondern es existieren A- und B-Atome. Die A-Atome sind so angeordnet, dass sich ein weiteres Kohlenstoffatom in Normalenrichtung über A-Atomen befindet (Atom "1" in Abbildung 2.7b). Bei B-Atomen existiert kein solches Atom, sondern es befindet sich die Mitte eines Sechserings senkrecht über B-Atomen (Atom "2" und "4" in 2.7b). Der Abstand zweier identischer Lagen beträgt  $c = 6,708 \text{ \AA}$ , der Abstand zweier Kohlenstoffatome in der Ebene  $a = 2,462 \text{ \AA}$  [35]. Abbildung 2.7c stellt die Einheitsvektoren  $\mathbf{a}_1$  und  $\mathbf{a}_2$  in der x-y-Ebene da. Die Translationsvektoren des Gitters sind in kartesischen Koordinaten über

$$\mathbf{a}_1 = \left( \frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{a}{2}, 0 \right), \mathbf{a}_2 = \left( \frac{\sqrt{3}a}{2}, -\frac{a}{2}, 0 \right), \mathbf{a}_3 = (0, 0, c) \quad (2.53)$$

festgelegt.

Der in dieser Arbeit benutzte Graphitkristall ist synthetisch hergestellt. Hierzu nutzt man ein pyrolytisches Verfahren, bei dem Kohlenstoffe aus der Gasphase an einer Substratoberfläche aufgedampft werden und anschließend bei Temperaturen oberhalb von  $2800 \text{ K}$



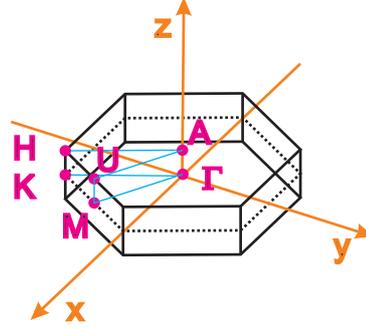
**Abbildung 2.7:** Durch die versetzte Lagerung der einzelnen Schichten in Graphit sind nicht mehr alle Kohlenstoffatome gleichwertig, sondern es bilden sich je nach der darüber liegenden Struktur A- und B-Atome.

graphitisiert werden. Anschließend werden die so gewonnenen Schichten bei hoher Temperatur gepresst. Bei diesem schichtweisen Verfahren bilden sich Kristallkörner, die in der Schichtebene einige zehn Mikrometer groß sind. Entlang der (0001)-Richtung ( $c$ -Achse) ist die Ausdehnung nur einige Zehn Nanometer. Die Kristallkörner sind alle an der  $c$ -Achse ausgerichtet. In der Ebene, beziehungsweise zwischen den Kristallkörnern besteht keine feste Ausrichtung. Je besser der Kristall ist, desto weniger Vernetzungen existieren zwischen den Lagen. Ein guter Kristall ist deshalb in der Schichtebene leicht zu spalten und relativ weich. Je schlechter ein Kristall ist, desto mehr Stapelfehler vernetzen die Lagen und es ändern sich die Eigenschaften entlang der  $c$ -Achse, speziell die elektrische und thermische Leitfähigkeit.

### 2.4.1 Elektronische Struktur

Im einfachsten Modell berechnet man die elektronische Struktur von Graphen und vernachlässigt die Wechselwirkung der Lagen untereinander, weil der Abstand der Lagen untereinander groß ist im Vergleich zu dem der Atome in der Ebene. Gerade die Wechselwirkung zwischen den Lagen führt aber zu einer Aufspaltung der Bänder um die Fermienergie von etwa  $0,8 \text{ eV}$ , zu den Transporteigenschaften in Richtung der  $c$ -Achse und den optische Eigenschaften für niedrige Photonenenergien. Ganz im Gegensatz ist speziell beim Laserbeschuss hauptsächlich der Wärmetransport entlang der  $c$ -Achse relevant, da die Ausdehnung des Laserfokus' groß ist im Vergleich zum Lagenabstand und somit ein

Abfließen der Wärme innerhalb der Schichten vernachlässigt werden kann. Eine zweidimensionale Betrachtung ist deshalb für die vorliegende Arbeit unzureichend. Abbildung 2.8 zeigt die Brillouinzone von Graphit mit den Hochsymmetriepunkten.  $\Gamma$  befindet sich



**Abbildung 2.8:** Die Brillouinzone von Graphit mit den Hochsymmetriepunkten.

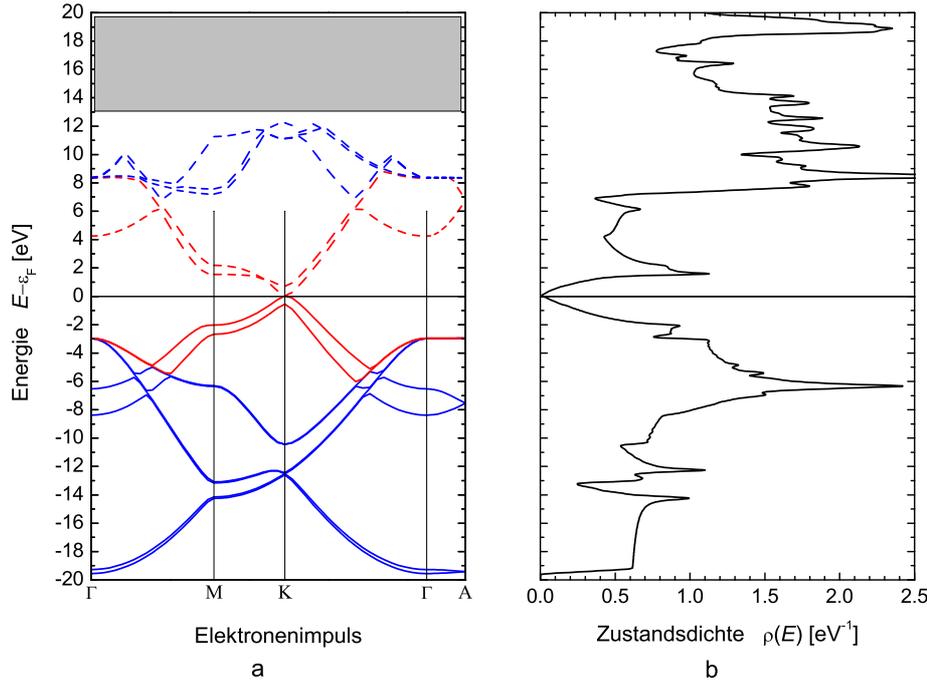
im Zentrum,  $K$  an der Kante und  $M$  in der Mitte des Randes der Brillouinzone für  $k_{\perp} = 0$ .  $A$  liegt in Richtung der  $c$ - beziehungsweise  $z$ -Achse über  $\Gamma$ ,  $U$  über  $M$  und  $H$  über  $K$ . Die reziproken Gittervektoren lauten

$$b_1 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a}, 0 \right), b_2 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a}, 0 \right), b_3 = \left( 0, 0, \frac{2\pi}{c} \right). \quad (2.54)$$

Die Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffs ist  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Die Entstehung der Bänder im Graphit setzt sich im einfachsten Fall aus drei äquivalenten Hybridwellenfunktionen der  $2s$ -,  $2p_x$ - und  $2p_y$ -Zustände zusammen, die in drei bindende und drei antibindende  $\sigma$ -Bänder im Kristall aufspalten. Das  $2p_z$ -Orbital bildet ein  $\pi$ - und ein  $\pi^*$ -Band, das delokalisierte  $\pi$ -Elektronensystem. Die Fermienergie liegt in etwa zwischen den  $\pi$ -Bändern. Im Bereich von  $\pm 3$  eV um die Fermienergie existieren keine  $\sigma$ -Bänder, weshalb niederenergetische Anregung von den Eigenschaften der  $\pi$ -Bänder dominiert werden. In der vorliegenden Arbeit wird mit einer Photonenenergie zwischen 38 und 58 eV angeregt, weshalb die niederenergetischen Übergänge der  $\pi$ -Bänder kaum Einfluss auf die Anregung haben. Sehr wohl müssen die Eigenschaften bei der Berechnung des Wärmetransports nach dem Laserbeschuss berücksichtigt werden, fließen aber in makroskopischen Konstanten wie der Wärmeleitfähigkeit entlang der  $c$ -Achse ein. Zur Berechnung der Anregungswahrscheinlichkeit wurde von G. Fecher eine Full-Potential Rechnung zur Bandstruktur von HOPG im Bereich hoher Anregungsenergien durchgeführt, die in Abbildung 2.9 dargestellt ist. Man erkennt den Überlapp des  $\pi$ - und des  $\pi^*$ -Bands am  $K$ -Punkt. Für Graphen ist der Überlapp am  $K$ -Punkt gerade punktförmig, für mehrere Schichten wird der Überlapp breiter. Die Bandlücke der  $\sigma$ -Bänder ist circa 6 eV.

## 2.4.2 Optische und thermische Eigenschaften

Die Experimente an HOPG wurden mit einem Femtosekunden-Laser (FLASH) durchgeführt. Ist die Anregung unterhalb von etwa einer Pikosekunde, sind das elektronische System und das phononische System nicht mehr im thermischen Gleichgewicht. Erst



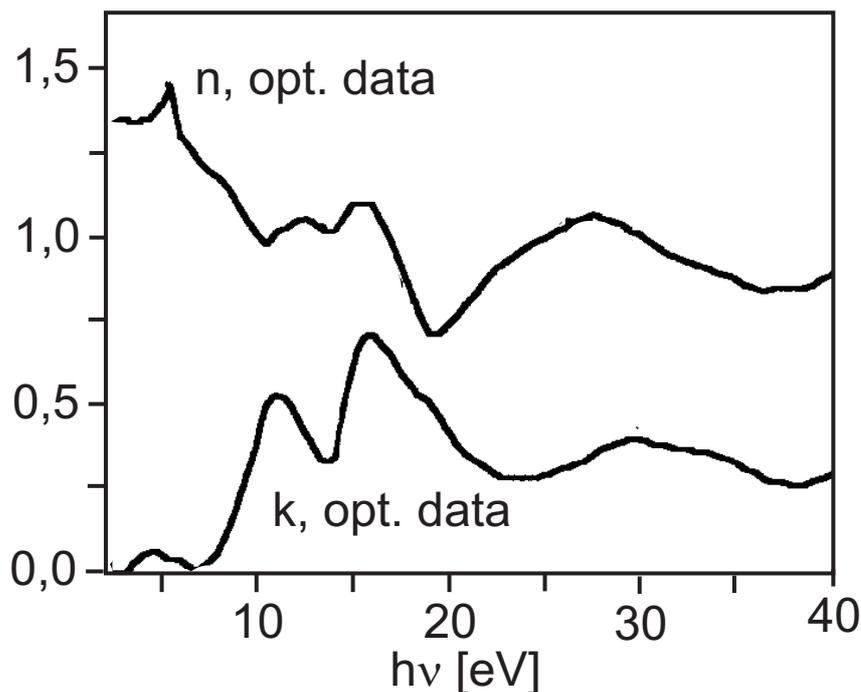
**Abbildung 2.9:** a) Die elektronischen Bänder von Graphit nach einer Rechnung von G. Fecher. In Rot sind die  $\sigma$  Bänder eingezeichnet wobei die durchgezogene Linie die  $\sigma$  Bänder darstellt und die gestrichelte Linie die  $\sigma^*$  Bänder. In Blau sind die  $\pi$  Bänder gezeichnet. Die durchgezogene Linie korreliert zu den  $\pi$  Bändern und die gestrichelte Linie zu den  $\pi^*$  Bändern. Der grau schattierte Bereich wird aufgrund der Übersichtlichkeit ausgeblendet. b) Die aus den Bändern resultierende Zustandsdichte.

nach einer Zeit, bei Graphit von etwa 7 ps, äquilibriert das System wieder [36]. Um also das Aufheizen durch einen Femtosekunden-Laserpuls berechnen zu können, müssen die optischen und thermischen Eigenschaften, speziell die thermische Leitfähigkeit und die Wärmekapazitäten, des HOPGs bekannt sein. Abbildung 2.10 zeigt das Absorptionsspektrum für elektromagnetische Strahlung im Bereich bis 40 eV. Bis etwa 7 eV ist die Absorption durch die  $\pi$  Bänder bestimmt und somit klein. Ab etwa 6 eV nimmt die Absorption durch die  $\sigma$  Bänder stark zu. In der Tabelle 2.1 sind einige versuchsrelevante Eigenschaften von Graphit aufgeführt. Allerdings sind sowohl die elektronische Wärmekapazität als auch die phononische Wärmekapazität eine Funktion der Temperatur. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Wärmekapazität des elektronischen Systems etwa quadratisch zu, die des phononischen Systems nimmt anfangs ebenfalls zu, stagniert dann aber ab einer Temperatur von etwa 1000 K bei einem Wert von etwa  $5 \cdot 10^6 \text{ J}/(\text{m}^3\text{K})$ . Die Wärmekapazitäten lassen sich nach [31] berechnen. Die elektronische Wärmekapazität ergibt sich aus

$$c_e = 13,8T(1 + 1,16 \cdot 10^{-3}T + 2,6 \cdot 10^{-7}T^2 + \dots) \mu\text{J}/(\text{molK}). \quad (2.55)$$

Eine Abbildung des Verlaufs der elektronischen Wärmekapazität im Bereich zwischen 100 und 25.000 K ist in Abbildung 2.11 dargestellt. Die phononische Wärmekapazität berechnet sich zu

$$c_p = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4 + a_5T^5 \mu\text{J}/(\text{molK}) \quad (2.56)$$

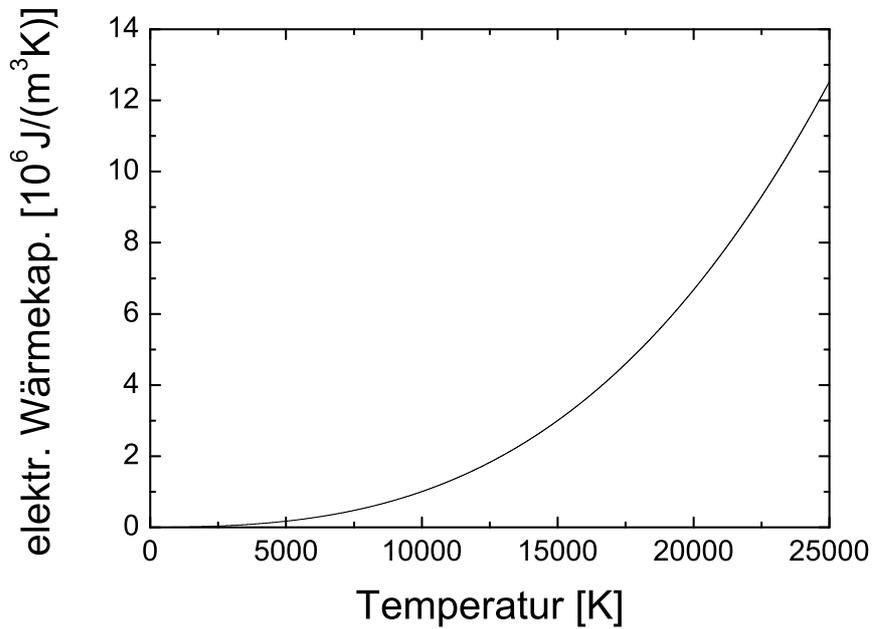


**Abbildung 2.10:** Verlauf der Brechungsindizes aus optischen Messungen. Entnommen aus [37]

wobei  $a_0 \dots a_5$  semi-empirische Konstanten sind, die für den relevanten Temperaturbereich in Tabelle 2.2 aufgeführt sind. Der Verlauf der phononischen Wärmekapazität ist in Abbildung 2.12 dargestellt. Die Berechnung der Temperaturerhöhung nach Laserbeschuss in Graphit wird in Abschnitt 2.3 näher beschrieben.

**Tabelle 2.1:** Eigenschaften von Graphit

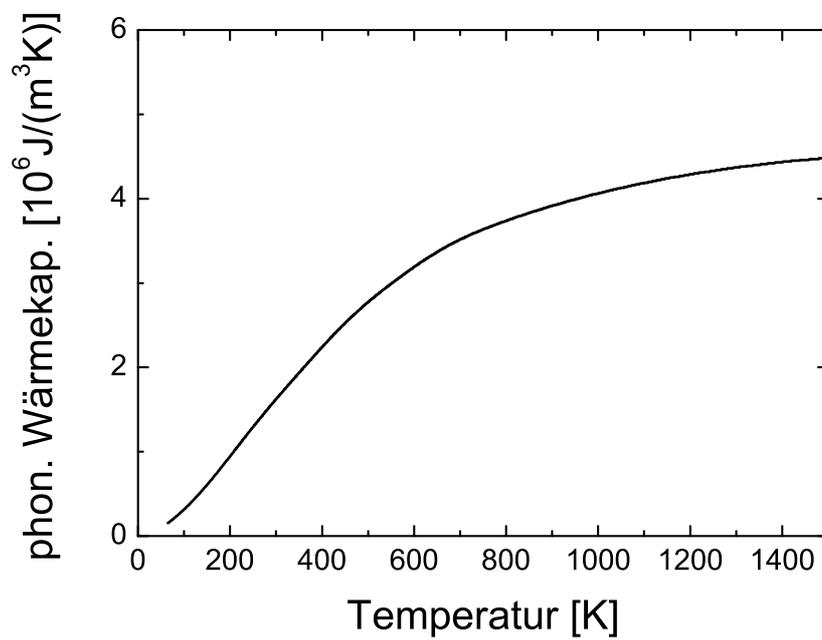
Namen	Zeichen	Grösse	Einheit	Bemerkung	Zitat
Phonon. Wärmekapazität	$c_{ph}$	$1,58 \times 10^6$	J/(m <sup>3</sup> K)	300 K	[31]
Elektr. Wärmekapazität	$c_{el}$	$1,07 \times 10^3$	J/(m <sup>3</sup> K)	300 K	[31]
Dichte	$\rho$	$2,26 \times 10^3$	kg/m <sup>3</sup>		[31]
Lagenabstand	d	$3,4 \times 10^{-10}$	m		[35]
Molvolumen	V	5,30	cm <sup>3</sup> /mol		[35]
Debytemperatur senkrecht	$\Theta_D \perp$	100	K		[38]
Debytemperatur parallel	$\Theta_D \parallel$	2000	K		[38]



**Abbildung 2.11:** Der Verlauf der elektronische Wärmekapazität mit der Temperatur von Graphit gemäß [31].

**Tabelle 2.2:** Konstanten für die Berechnung der phononischen Wärmekapazität von Graphit nach [31]

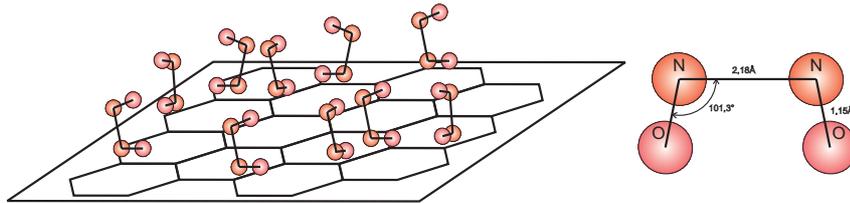
Temperatur	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$
65-118	$-4,67 \cdot 10^{-02}$	$-2,31 \cdot 10^{-03}$	$4,17 \cdot 10^{-04}$	$-4,07 \cdot 10^{-06}$	$2,42 \cdot 10^{-08}$	$-5,65 \cdot 10^{-11}$
118-185	$-2,95 \cdot 10^{-01}$	$1,05 \cdot 10^{-02}$	$1,11 \cdot 10^{-04}$	$-2,84 \cdot 10^{-07}$	$1,25 \cdot 10^{-09}$	$-2,98 \cdot 10^{-12}$
185-222	$1,91 \cdot 10^{+01}$	$-4,76 \cdot 10^{-01}$	$4,97 \cdot 10^{-03}$	$-2,43 \cdot 10^{-05}$	$6,02 \cdot 10^{-08}$	$-6,02 \cdot 10^{-11}$
222-300	$7,12 \cdot 10^{-01}$	$-1,34 \cdot 10^{-02}$	$2,84 \cdot 10^{-04}$	$-5,92 \cdot 10^{-07}$	$8,74 \cdot 10^{-11}$	$6,68 \cdot 10^{-13}$
300-510	$-3,53 \cdot 10^{+01}$	$4,75 \cdot 10^{-01}$	$-2,28 \cdot 10^{-03}$	$5,82 \cdot 10^{-06}$	$-7,30 \cdot 10^{-09}$	$3,57 \cdot 10^{-12}$
510-620	$-1,45 \cdot 10^{+02}$	$1,16 \cdot 10^{+00}$	$-3,44 \cdot 10^{-03}$	$5,10 \cdot 10^{-06}$	$-3,67 \cdot 10^{-09}$	$1,00 \cdot 10^{-12}$
620-760	$2,70 \cdot 10^{+02}$	$-1,88 \cdot 10^{+00}$	$5,36 \cdot 10^{-03}$	$-7,43 \cdot 10^{-06}$	$5,07 \cdot 10^{-09}$	$-1,36 \cdot 10^{-12}$
760-1000	$-5,83 \cdot 10^{+01}$	$3,61 \cdot 10^{-01}$	$-7,13 \cdot 10^{-04}$	$7,35 \cdot 10^{-07}$	$-3,84 \cdot 10^{-10}$	$8,04 \cdot 10^{-14}$
1000-1800	$5,75 \cdot 10^{+00}$	$2,66 \cdot 10^{-02}$	$-1,29 \cdot 10^{-05}$	$2,15 \cdot 10^{-09}$	$0,00 \cdot 10^{+00}$	$0,00 \cdot 10^{+00}$



**Abbildung 2.12:** Der Verlauf der phononische Wärmekapazität von Graphit mit der Temperatur berechnet nach [31].

### 2.4.3 Adsorption von NO auf HOPG

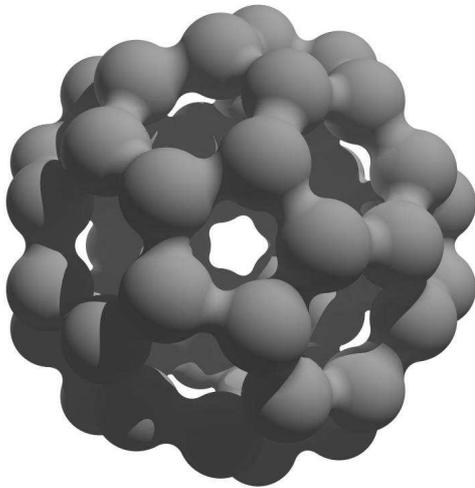
Die verschiedenen Adsorptionskonfigurationen des NO auf Graphit wurden zuerst in den späten 70er Jahren von Coulomb et al. eingehend untersucht [39, 40]. Es existieren drei verschiedenen Phasen die als  $\gamma$ ,  $\delta$  und  $\beta$ -Phase bezeichnet werden. In allen Phasen ist das NO dimerisiert. Bei geringen Bedeckungen unterhalb von 0,4 ML liegt das NO in der  $\gamma$ -Phase vor. Hierbei liegt das  $(\text{NO})_2$  auf der Graphitoberfläche und bedeckt eine Fläche von  $21 \text{ \AA}^2$ . Der Übergang zur dichtesten Bedeckung wird durch die  $\delta$ -Phase gebildet, dessen Struktur aber nicht aufgelöst wurde. Die dichteste Bedeckung stellt die  $\beta$ -Phase in Abbildung 2.13 da. Jedes NO Dimer bedeckt jetzt nur noch eine Fläche von  $12,8 \text{ \AA}^2$  auf der HOPG



**Abbildung 2.13:** Die NO Adsorption auf Graphit in der  $\beta$  Phase. Nach [40]

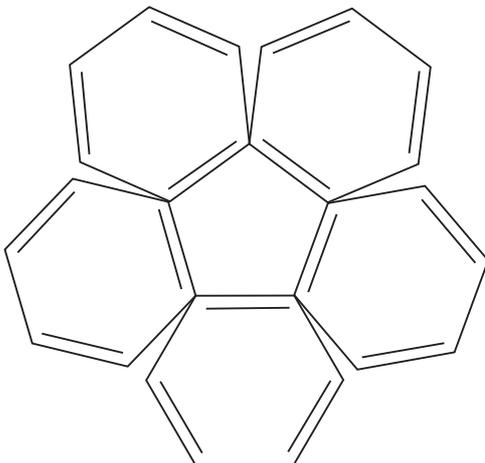
Oberfläche, da die Dimere jetzt auf einem Molekül des NO Dimers stehen und das andere über dem ersten gebunden ist. Keine der Phasen ist mit der Graphitstruktur verträglich, sodass sich keine geordnete Struktur der Dimere ausbildet. Infrarotspektroskopische Untersuchungen wurden etwa 10 Jahre später von Tsidoni et al. durchgeführt [41]. Die Ergebnisse bestätigten die dimerisierte Struktur von NO auf Graphit. Da beim Abpumpen der Absorptionzelle beide Resonanzen schnell verschwinden, kann auf eine Physisorption geschlossen werden. In Referenz [42] wurde ein thermisches Desorptionsspektrum veröffentlicht mit einer maximalen Desorptionsrate bei 120 K, die dann monoton bis etwa 260 K abnimmt. Aus diesem Verlauf und der Ähnlichkeit zum Desorptionsspektrum bei  $\text{C}_{60}$  lässt sich eine ungefähre Adsorptionsenergie von  $E_{ads} \approx 0,3 \text{ eV}$  abschätzen, also in der Tat eine Physisorption. Eine Interkalation, also die Bindung zwischen den Lagen des Graphits, wurde bei NO bisher nicht beobachtet.

## 2.5 Grundlagen $C_{60}$



**Abbildung 2.14:** Die Struktur eines  $C_{60}$  Moleküls.

wurde von Poirier et al. vorgeschlagen und ist in Abbildung 2.16 gezeigt [43]. Bei Normaldruck und -temperatur ist  $C_{60}$  ein Festkörper und kristallisiert in einer fcc Struktur. Oberhalb von etwa 1600 K verdampft  $C_{60}$  bei Normaldruck oder, senkt man den Druck auf  $1 \cdot 10^{-9}$  Torr, verdampft  $C_{60}$  bereits bei einer Temperatur von 500 K. Eine flüssige Phase wurde bisher nicht nachgewiesen.



**Abbildung 2.15:** Konstruktion einer gewölbten Fläche durch einen Fünfering und fünf Sechseringe.

Das kristallisierte Fulleren, Fullerit genannt, ist ein molekularer Festkörper. Die einzelnen  $C_{60}$  Moleküle in Abbildung 2.14 sind lediglich durch van der Waals Kräfte gebunden. Auf diese Weise bleibt der molekulare Charakter weitgehend erhalten. Jedes Kohlenstoffatom im  $C_{60}$  Molekül ist mit Einzelbindungen innerhalb eines Fünferings gebunden. Die umliegenden Sechseringe bilden zusammen mit dem Fünfering eine gewölbte Fläche die in Abbildung 2.15 dargestellt ist. Die Verbindung zweier Fünferinge als Teil eines Sechserings ist eine Doppelbindung. Die die Fünferinge umgebenden Sechseringe bestehen somit abwechselnd aus Doppelbindungen und Einfachbindungen.

Es existieren verschiedene Phasen des  $C_{60}$  abhängig von Druck und Temperatur. Ein Phasendiagramm

Mittels NMR wurde gezeigt, dass bei Raumtemperatur jedes der Moleküle um alle drei Achsen rotiert. Die molekularen Zentren sind dabei flächenzentriert kubisch (face-centered cubic, fcc) angeordnet, mit vier Molekülen per Einheitszelle. Die vierzählige Symmetrie des Kristalls widerspricht dabei der drei- und fünfzähligen Symmetrie des  $C_{60}$  Moleküls. Durch eine schnelle Rotation der Einzelmoleküle wird diese Symmetrie allerdings aufgehoben. In jeder Messung deren Messdauer größer als eine Rotationsperiode  $\tau \approx 10^{-11}$  s ist, sind alle Moleküle gleichwertig. Unterhalb von einer Phasenübergangstemperatur von  $T_{01} \approx 261$  K ändert sich diese Struktur zu einer einfach-kubischen Struktur (simple cubic, sc) mit einer Gitterkonstanten von  $a = 1,417$  nm [44].

Zwei der drei Rotationen frieren bei dem Phasenübergang ein. Die Rotation erfolgt entlang der vier  $\langle 111 \rangle$  Achsen:  $[111]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}1]$ ,  $[\bar{1}1\bar{1}]$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}]$ . Abbildung 2.17 zeigt die verschiedenen Drehrichtungen und -achsen. Anders aus-

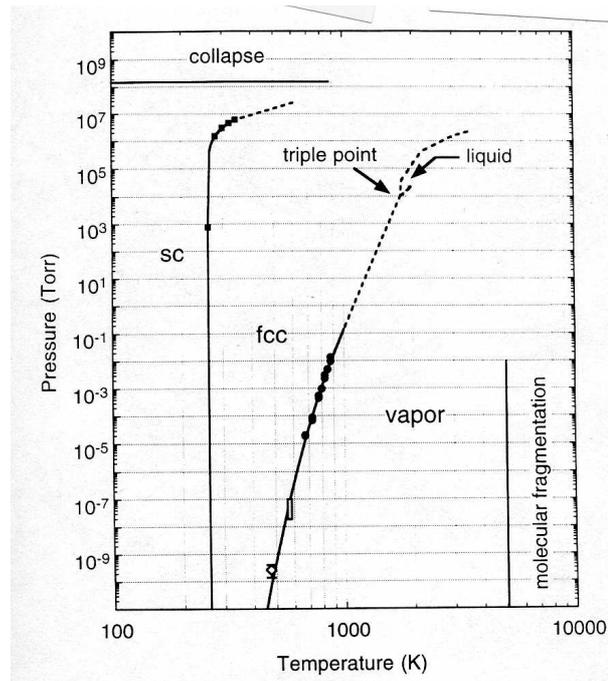


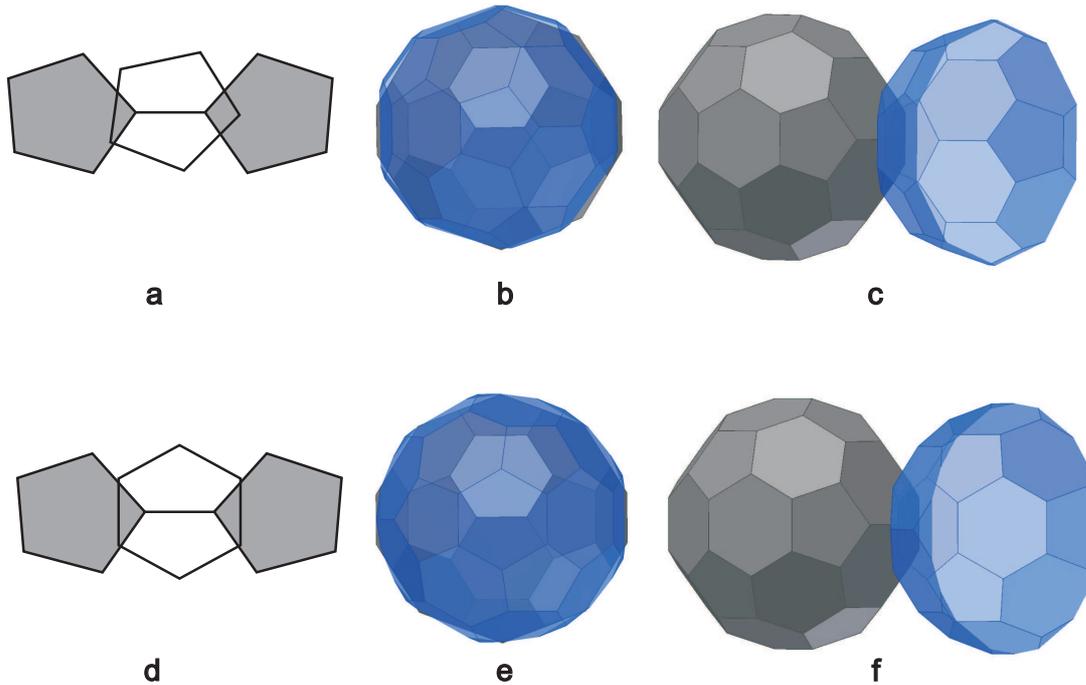
Abbildung 2.16: Phasendiagramm von  $C_{60}$ . Aus [43]

gedrückt wird durch das Ausfrieren der Rotation die  $\langle 111 \rangle$  Achse ausgezeichnet, was durch die verringerte Symmetrie wiederum die Gitterstruktur zu sc ändert. Energetisch günstige Orientierungen bilden sich immer dann, wenn elektronenreiche Doppelbindungen von einem  $C_{60}$  Molekül einer elektronenarmen Fläche eines benachbarten  $C_{60}$  Moleküls gegenüber liegen. In der idealisiert geordneten Kristallstruktur unterhalb von  $T_{01}$  stehen die elektronenreichen Doppelbindungen des einen  $C_{60}$  Moleküls einer elektronenarmen Fünfeckfläche gegenüber, siehe Abbildung 2.18a. Eine zweite Anordnung, die energetisch nur etwa  $92 \text{ cm}^{-1}$  höher liegt, erhält man, wenn eine elektronenreiche Doppelbindung gegenüber einer elektronenarmen Sechseckfläche orientiert, Abbildung 2.18d. Abbildungen 2.18b und 2.18c sind entsprechend 2.18a ausgerichtet und zeigen den Blick aus einem halben  $C_{60}$  Käfig durch eine Fünfeckfläche auf eine elektronenreiche Doppelbindung des darunterliegenden  $C_{60}$  Moleküls. Abbildung 2.18e ist gemäß 2.18d orientiert und zeigt den Blick durch eine Sechseckfläche. Beide Orientierungen sind durch eine etwa  $2337 \text{ cm}^{-1}$  hohe Barriere voneinander getrennt. Dieses Modell von zwei energetisch nahezu gleichen Orientierungen wird als Davidmodell bezeichnet [45]. Es ergibt sich eine einrastende Rotation der Moleküle, bei der sie von Minimum zu Minimum springen. Unterhalb von  $T_{01}$  nimmt die Wahrscheinlichkeit zu, dass sich das Molekül in einem der energetischen Minima befindet.

## 2.5.1 Elektronische Struktur

Die elektronische Struktur des  $C_{60}$  wird einerseits von den intermolekularen und andererseits von den intramolekularen Wechselwirkungen bestimmt. Da die intermolekularen Wechselwirkungen durch van der Waals Kräfte im Vergleich zu den intramolekula-

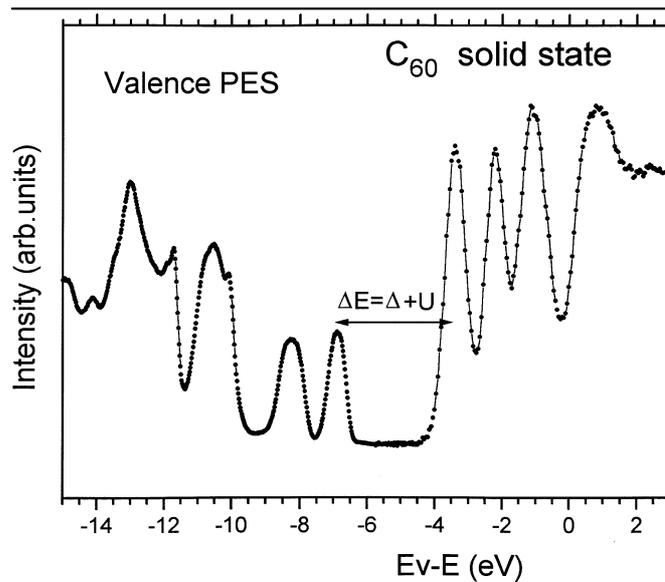




**Abbildung 2.18:** Die beiden energetischen Minima der Orientierungen. Die elektronenreiche Doppelbindung des einen  $C_{60}$ Moleküls ist gegenüber einer elektronenarmen Fünferingfläche (a) beziehungsweise einer elektronenarmen Sechseringfläche (d). (b) ist der Blick durch einen halben  $C_{60}$  Käfig, von dem nur die unteren C-Atome in blau dargestellt sind auf ein direkt darunter liegendes  $C_{60}$  Molekül (grau) in der Ausrichtung von (a). (c) veranschaulicht die Perspektive von (b). (e) ist der Blick durch einen halben  $C_{60}$  Käfig, der entsprechend (d) ausgerichtet ist. (f) veranschaulicht die Perspektive von (e).

$E_F$  und sie tragen deshalb weder zur elektrischen Leitfähigkeit noch zu optischen Eigenschaften bei, welche von den an der Fermikante liegenden  $\pi$ -Orbitalen bestimmt wird. Die Reihenfolge der  $\pi$ -Orbitale und ihre Symmetrie werden von den meisten Modellrechnungen richtig wiedergegeben. Einige Rechnungen reproduzieren sogar die Bindungslängen. Eine weitere Größe die zu reproduzieren ist, ist die Ionisierungsenergie  $E_{ion} = 7,6 \text{ eV}$  um ein Elektron aus dem Einzelmolekül zu entfernen und ein  $C_{60}^+$  zu erzeugen. Vergleicht man die Ionisierungsenergie mit der Elektronenaffinität von  $E_{aff} = 2,65 \text{ eV}$  [46] lässt sich schließen, dass  $C_{60}$  kaum als Elektronendonator fungieren wird.

Beim Übergang vom Einzelmolekül zum Festkörper spalten die Zustände auf, während die Entartung der Niveaus abnimmt. Rechnungen der elektronischen Struktur auf Basis der Dichtefunktionaltheorie zeigen eine Aufspaltung von  $1,5 \text{ eV}$  am X-Punkt und eine geringe Dispersion der Energiebänder [47]. Messungen zur elektronischen Struktur werden üblicherweise mit Photoelektronenspektroskopie (PES) oder inverser Photoelektronenspektroskopie (IPE) durchgeführt. Die Kombination aus beiden stellt Abbildung 2.19 dar. Diese ergaben eine Bandlücke von  $\Delta E \approx 3,5 \text{ eV}$  [48]. Absorptionsmessungen [49] oder Elektronenenergieverlustspektroskopie [50] ergaben wesentlich kleinere Energien von  $\Delta E \approx 1,8 \dots 2,3 \text{ eV}$ . Dieser Unterschied begründet sich in den unterschiedlichen Endzuständen. Bei der Photoemission wird ein Zustand erzeugt, dem ein Elektron fehlt, bei der inversen Photoemission wird ein Zustand mit einem Elektron zusätzlich erzeugt. Man



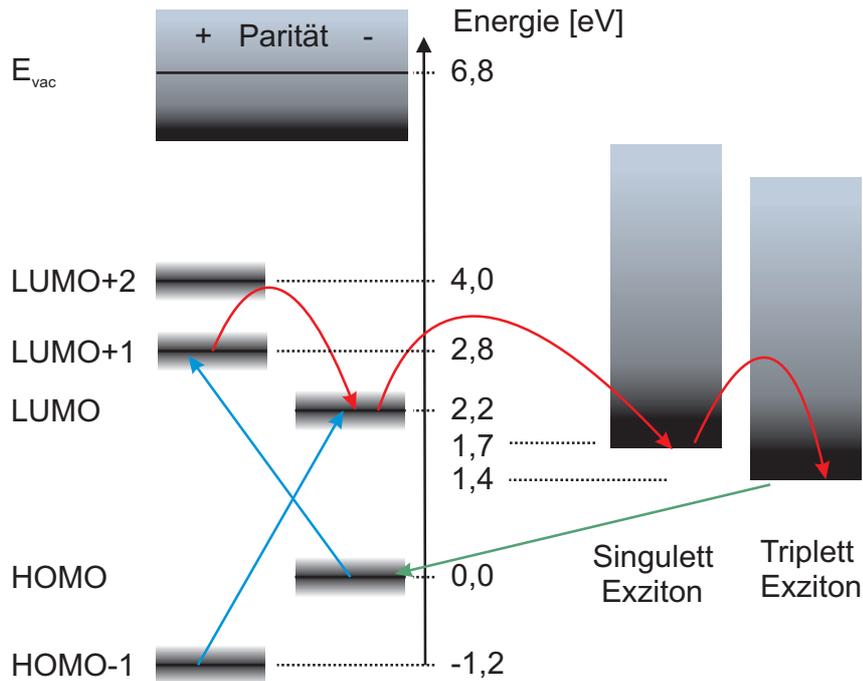
**Abbildung 2.19:** Photoelektronenspektrum aus der Kombination von IPE und PES. Aus [25]

bestimmt somit aus der Kombination von Photoemission und inverser Photoemission die Differenz zwischen Ionisierungspotential und Elektronenaffinität. Die so gemessene Bandlücke setzt sich aus der Übergangsenergie von HOMO nach LUMO und der Hubbard-Energie  $U$  zusammen  $\Delta E = E_{HOMO-LUMO} + U$ . Für kristallines  $C_{60}$  wurde  $U = 1,4 \text{ eV}$  bestimmt [48]. Somit stimmen EELS und die Kombination aus IPE und PES überein. Vergleicht man  $U$  mit  $E_{aff}$  so fällt auf, dass  $U < E_{aff}$  ist. Die Ladung wird also durch den Festkörper abgeschirmt. Ein stark korreliertes System, bei dem die Hubbard Energie  $U$  größer als die Bandbreite der Zustände ist, wird auch als Mott-Hubbard-Typ bezeichnet [51].

Abbildung 2.20 zeigt die elektronischen Zustände des  $C_{60}$  Moleküls aus der Zusammenfassung verschiedener Zweiphotonenphotoemissionsspektren. Die Energien sind relativ zum höchsten besetzten Molekülorbital (highest occupied molecular orbital, HOMO) angegeben. Energetisch darunter liegt der HOMO-1. Der niedrigste unbesetzte Zustand (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) liegt etwa 2,2 eV energetisch oberhalb des HOMO gefolgt von LUMO+1 und LUMO+2. Rechts davon schließen sich exzitonische Zustände an, die im weiteren besprochen werden.

## 2.5.2 Exzitonische Zustände

Regt man in Metallen Elektronen aus dem Fermisee an, werden die entstehenden Löcher durch andere Elektronen aufgefüllt und entsprechend schnell abgeschirmt. Im Gegensatz zu Metallen bildet sich bei der Anregung eines Isolators oder Halbleiters ein Elektronen-Loch-Paar aus, welches aufgrund der nichtvorhandenen Leitfähigkeit nicht abgeschirmt werden kann. Das Loch steht über die Coulombkraft mit dem Elektron in Wechselwirkung, ist aber noch gebunden. Das Loch kann sich wie das Elektron bewegen. Die Energie

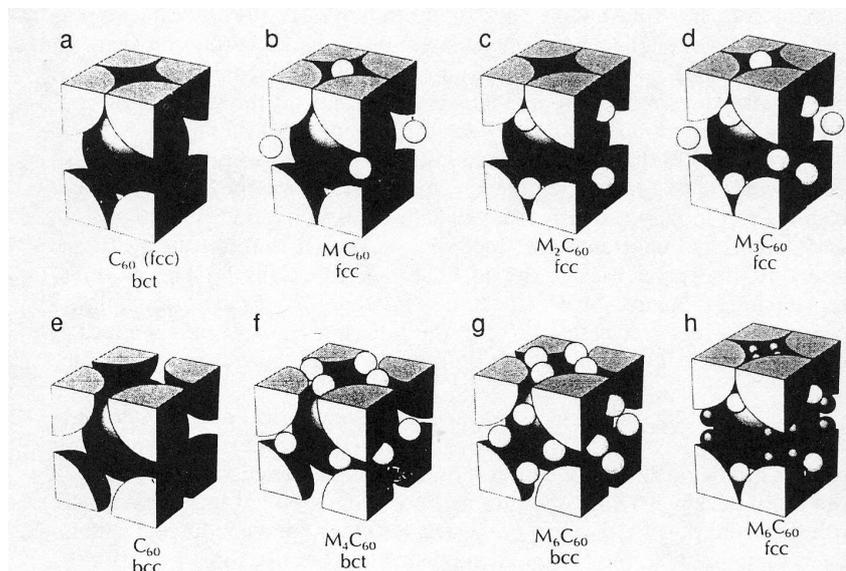


**Abbildung 2.20:** Die verschiedenen elektronische Zustände des  $C_{60}$ . Die Anregung des Triplett Exzitons (blaue Pfeile) ist nicht direkt möglich, sondern verläuft vermutlich über ein Singulett Exziton (rote Pfeile). Die Lebensdauer des Triplett Exzitons ist erheblich größer als die der Zwischenzustände.

des Elektron-Loch-Paars ist kleiner als das Loch beziehungsweise das Elektron alleine. Im Sinne der Vielteilchentheorie lässt sich diese Anregung als ein Quasiteilchen verstehen, ein so genanntes Exziton. Bei seiner Bewegung wird die Anregung bewegt, nicht jedoch Ladung oder Masse. Man unterscheidet Exzitonen je nach Entfernung zwischen Loch und Elektron nach Mott-Wannier-Exzitonen für große Abstände (mehrere Gitterkonstanten), beziehungsweise Frenkel-Exzitonen für kleine Abstände. Der Spin des Lochs ist ebenso wie beim Elektron  $1/2$ , wodurch Singulett- und Triplett-Exzitonen entstehen, je nachdem ob der Spin antiparallel oder parallel ausgerichtet ist. Die Bindungsenergie der Triplett-Exzitonen ist durch die Austauschwechselwirkung gegenüber dem Singulett-Exziton abgesenkt. Das Triplett-Exziton liegt etwa  $1,5 \text{ eV}$  über dem HOMO [52, 6]. Die Lebensdauer des Triplett-Exzitons im Kristall ist gegenüber der des Singulett-Exzitons deutlich erhöht, da zum Zerfall des Triplett-Exzitons in den Grundzustand ein Spinflip erfolgen muss. Die Lebensdauer für dünne Schichten wurde zu  $\tau = 22,3 \pm 0,6 \mu\text{s}$  bestimmt [7], deutlich höher als die Triplettlebensdauer in photopolymerisierten  $C_{60}$  von  $\tau = 15 \mu\text{s}$  [6]. Neueste Untersuchungen zeigen, dass die Schichtdicken großen Einfluss auf die Triplettlebensdauer haben, da das Substrat die Zustände löscht. Ab etwa  $15 \text{ ML}$  stagniert die Lebensdauer bei einem Wert von  $\tau \approx 150 \mu\text{s}$  [54]. Inwieweit sich durch Dotierung die Lebensdauern ändern, ist weitestgehend unbekannt. Lediglich die Interkalation mit Sauerstoff wurde untersucht, da bei Anwesenheit von Sauerstoff  $C_{60}$  auch unter Licht nicht polymerisiert. Da Sauerstoff ein starker Triplett-Quencher ist, wurde vermutet, dass der Triplett-Zustand an der Photopolymerisation beteiligt ist.

### 2.5.3 Dotierung

Das Dotieren von  $C_{60}$  lässt sich in drei Kategorien einteilen, endohedral, exohedral und ersetzend. Das endohedrale Dotieren ist das Einbringen von Atomen beziehungsweise Molekülen innerhalb eines  $C_{60}$  Käfigs. Beim ersetzenden Dotieren ersetzt das dotierende Atom ein Kohlenstoffatom des Käfigs. Beim exohedralen Dotieren werden Atome oder Moleküle zwischen die  $C_{60}$  Moleküle eingebracht. Dieser Prozess wird in Anlehnung an den allgemeinen Gebrauch im Weiteren als Interkalation bezeichnet. Hier wird ausschließlich die Interkalation behandelt. Prinzipiell lassen sich die dotierenden Materialien in zwei Gruppen einteilen, je nachdem ob ein Ladungsaustausch stattfindet oder nicht. Zu der Gruppe der ladungsaustauschenden Dotierung gehören die Alkalimetalle. In den 90er Jahren gab es ein gesteigertes Interesse an diesen Verbindungen, seit 1991 entdeckt wurde, dass  $M_3C_{60}$  ( $M = Na, K, Rb, Cs$ ) supraleitend ist. Die Alkalimetalle liegen als Kation im  $C_{60}$  Kristall vor, geben also ein Elektron an das  $C_{60}$  Kristallgitter ab. Neben  $M_3C_{60}$  existieren auch andere Zusammensetzungen, welche in Abbildung 2.21 dargestellt sind. Die Struktur des

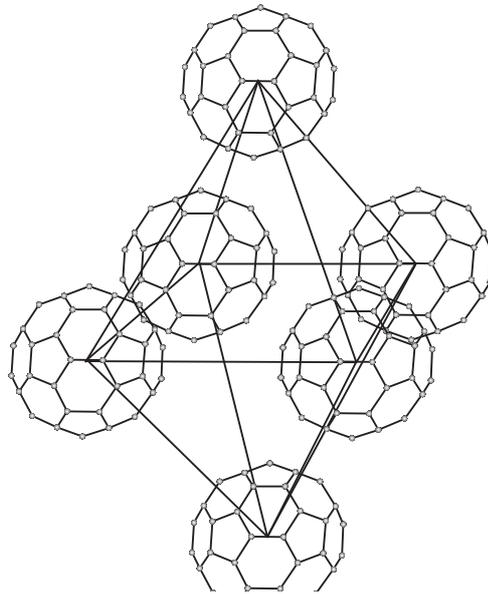


**Abbildung 2.21:** Die Kristallstrukturen der verschiedenen Alkalimetalldotierungen. Die Interkalation ist auch mit anderen Molekülen möglich, gegebenenfalls mit veränderten Gitterabständen. Nach [35]

$C_{60}$  Kristalls wird dabei je nach Dotierung verändert. Durch die hohe Elektronegativität des  $C_{60}$  wird das Übertragen eines Lochs an das  $C_{60}$  erschwert. In der Konsequenz ist wenig über solche Verbindungen bekannt, lediglich  $C_{60}I_4$  und  $C_{60}O$  seien hier erwähnt. In einem  $C_{60}I_4$  Kristall bildet das Iod Schichten zwischen den  $C_{60}$  Lagen mit einer einfach hexagonalen Struktur [55]. Dabei verändert sich die Stapelweise zwischen den  $C_{60}$  Lagen von ABC auf AAA. Dieses Verhalten wird auch in interkaliertem Graphit beobachtet. Im  $C_{60}O$  Kristall ist ein Sauerstoffatom kovalent an ein  $C_{60}$  Molekül gebunden [56]. Dadurch ergeben sich unterschiedliche Bindungslängen im  $C_{60}$  Molekül. Trotz der Sauerstoffbindung bleibt die Rotation der einzelnen Moleküle erhalten. Auch der Phasenübergang bleibt erhalten, jedoch ist die Phasenübergangstemperatur  $T_{01}$  um etwa 20 K höher. Der

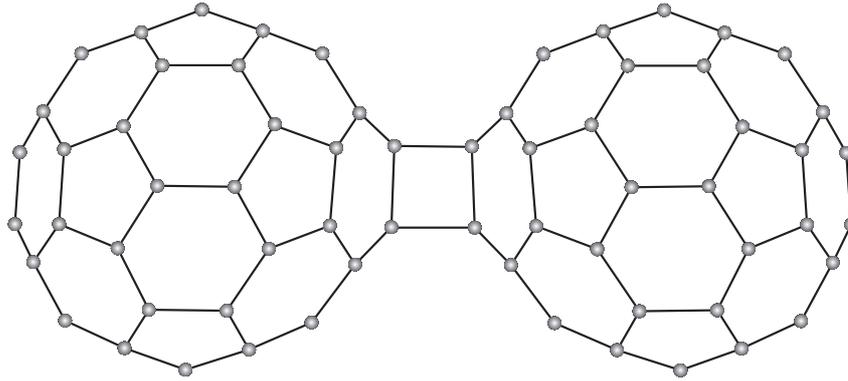
Sauerstoff tendiert dazu, den größtmöglichen Platz im Gitter einzunehmen. Bei Raumtemperatur stehen zwei Drittel der Sauerstoffatome entlang der  $\langle 100 \rangle$  Achse und ein Drittel entlang der  $\langle 111 \rangle$  Achse. Noch größere, an die  $C_{60}$  Moleküle gebundene Gruppen können die Rotation der Moleküle komplett verhindern, womit eine Untersuchung der Moleküle ohne Rotation möglich wird.

Die zweite Gruppe so genannte Einschlussverbindungen tauschen keine oder kaum Ladung mit  $C_{60}$  aus sondern liegen neutral im Kristall vor. Die Kristallzusammensetzung ist somit eine Mischung aus  $C_{60}$  und einem weiteren Molekül. Als Beispiele wurden  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $NO$ ,  $S_8$  aber auch größere Moleküle wie  $C_{60}S_8CS_2$  untersucht. Kleine Moleküle wie  $O_2$  und  $H_2$  passen dabei bequem in die oktaedrischen Zwischenräume, die von sechs  $C_{60}$  Molekülen aufgespannt werden und in Abbildung 2.22 dargestellt ist. Bei der Interkalie-



**Abbildung 2.22:** Die oktaedrischen Lücken in der sc Struktur des  $C_{60}$  Kristalls. Jeweils sechs  $C_{60}$  Moleküle spannen ein oktaedrisches Volumen auf.

rung von großen Molekülen muss sich das Kristallgitter des  $C_{60}$  umorientieren. Ähnlich der Interkalation in Graphit können große Moleküle Zwischenlagen bilden. Bisher wurden die Moleküle mit großem Druck (etwa 1 kbar) in  $C_{60}$  interkaliert. Obwohl  $C_{60}$  Käfige quasi nicht komprimierbar sind, weist der  $C_{60}$  Kristall eine recht große Komprimierbarkeit auf. Unter hohem Druck steigt die Temperatur des ersten Phasenübergangs  $T_{01}$  an. Dies ist qualitativ leicht zu verstehen, da der hohe Druck die Gitterkonstante reduziert, wodurch die Energiebarriere für den Übergang aus der Pentagonstellung in die Hexagonstellung erhöht wird. Daraus resultiert die Temperaturerhöhung des Phasenübergangs. Einige Moleküle wirken bei der Interkalation umgekehrt, sie senken die Phasenübergangstemperatur  $T_{01}$ . Man spricht dann von einem "negativen Druck" [57].



**Abbildung 2.23:** Die Photopolymerisation durch 2+2 Zykloaddition bildet sich, wenn zwei Doppelbindungen einander gegenüberliegen.

### 2.5.4 Photopolymerisation

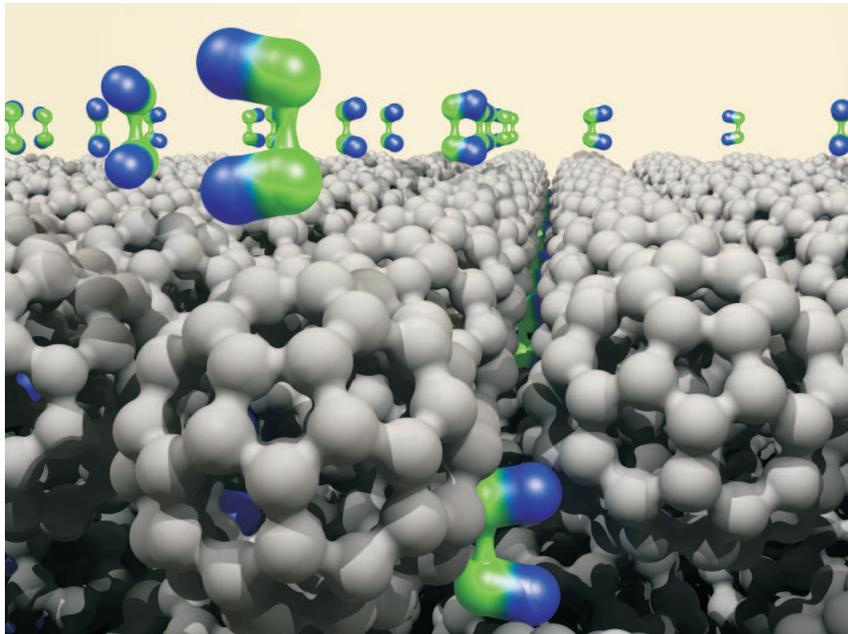
Wird  $C_{60}$  bei Raumtemperatur mit Licht oberhalb einer Photonenergie  $h\nu \approx 1,7 \text{ eV}$  bestrahlt, kommt es zur Photopolymerisation. Dabei brechen zwei Doppelbindungen auf und es kommt zu einer 2+2 Cycloaddition gemäß Abbildung 2.23. Die Rate  $k$  der Photopolymerisation ist proportional zur Lichtintensität  $k \approx 2 \cdot 10^{-2} / \text{min}$  bei einer Bestrahlung von  $10 \text{ mW/mm}^2$  und einer Wellenlänge von  $488 \text{ nm}$  [58]. Der Prozess beinhaltet somit eine Ein-Photon-Anregung des Moleküls.  $O_2$  scheint die Photopolymerisation zu blocken oder zumindest stark zu verringern. Diese Beobachtung wurde angeführt, um die Beteiligung des niedrigsten angeregten Triplett-Zustands zu belegen, da Sauerstoff allgemein Triplett-Zustände effizient unterdrückt. Sauerstoff diffundiert unter Lichteinfluss bei Raumtemperatur schnell in  $C_{60}$ . Ein Sättigungsverhältnis  $O_2:C_{60} \approx 1:1$  eines circa  $200 \text{ nm}$  dicken Kristalls wird bei Atmosphärendruck nach etwa 30 Minuten erreicht [59, 60]. Photopolymerisation tritt nicht unterhalb von  $T_{01}$  auf. Ursächlich dafür ist vermutlich die Stellung der  $C_{60}$  Moleküle untereinander. Die Bindung zur Photopolymerisation benötigt die Bildung eines Viererrings welcher gegenüberliegende Moleküle verbindet. Die Stellung fordert, dass parallele Doppelbindungen weniger als  $4,2 \text{ \AA}$  entfernt sein müssen um einen Viererring zu bilden [61]. Die Photopolymerisation tritt nur in einem Bereich von  $260 \text{ K}$  bis etwa  $360 \text{ K}$  auf. Oberhalb von  $360 \text{ K}$  reißen die polymerisierten Moleküle wieder auseinander, und es bildet sich wieder die ursprüngliche Monomerstruktur.

### 2.5.5 Adsorption von NO auf $C_{60}$

Jedes  $C_{60}$  Molekül ist von sechs oktahedralen Lücken umgeben in denen Moleküle ohne größere Umordnung der Kristallstruktur hinein diffundieren können. Durch  $^{13}\text{C}$  NMR wurde entsprechend der Zahl der verfügbaren Adsorptionsplätze für  $O_2/C_{60}$  auch sechs Seitenpeaks beobachtet, für  $NO/C_{60}$  jedoch nur drei [62]. Dieser Unterschied lässt sich durch infrarotspektroskopische Untersuchungen verstehen [63]. NO adsorbiert nämlich nicht wie  $O_2$  als Monomer sondern als Dimer. Dadurch wird der van der Waals Durchmesser knapp verdoppelt, sodass die Dimere nicht mehr in die oktaedrischen Lücken passen. Dies führt zwangsläufig zu einer Umorientierung der  $C_{60}$  Käfige und einer Vergrößerung

der Gitterkonstante um etwa 3 pm. Durch Bildung von Dimeren werden die zur Verfügung stehenden Lücken um einen Faktor zwei reduziert. Hierdurch wird eine dreizählige Symmetrie induziert, die der Ausrichtung der Käfige entgegenkommt. Gu et al. erklärt das Verschwinden des Glasübergangs bei  $T_{01}$  durch eine vollständige Ausrichtung der Käfige auf die Pentagonstellung [64]. Während  $O_2$  die Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon'$  beim Phasenübergang vergrößert, wird sie bei der Interkalation mit NO verkleinert [62]. NO führt somit eine stärkere Orientierung im Vergleich zum nicht-interkalierten  $C_{60}$  ein, während  $O_2$  eine Ausrichtung eher verhindert. Der Unterschied wird in [62] durch die stärkere Bindung aufgrund des Dipolmoments des NO an das  $C_{60}$  erklärt, es könnte aber auch eine Folge der dreizähligen Symmetrie sein.

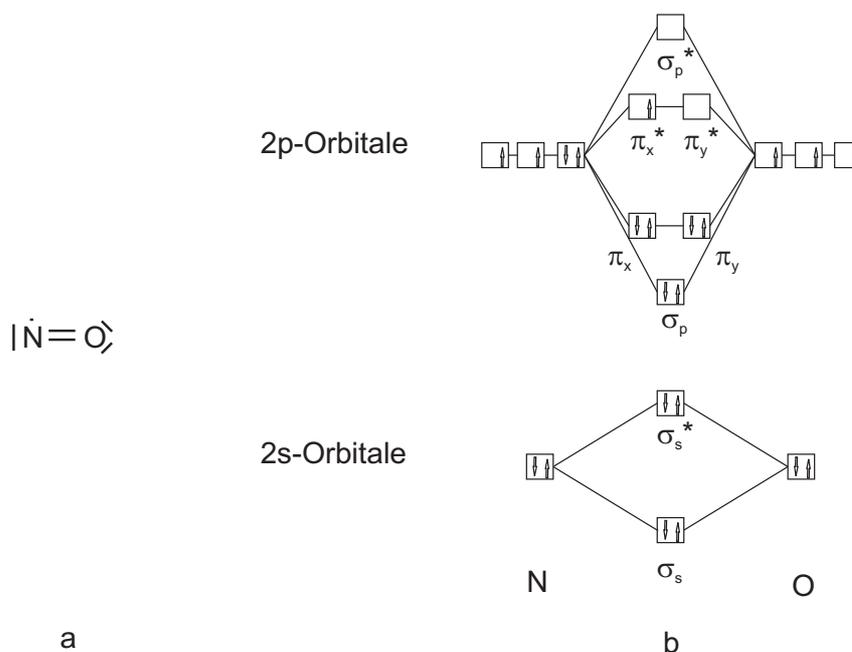
In [63] wurde noch ein zweiter Adsorptionsplatz nachgewiesen. Dieser wies eine deutliche schwächere Abweichung von der Gasphasenfrequenz auf. Bei diesem Platz handelt es sich vermutlich um einen "on top"-Platz auf dem  $C_{60}$ , was eine ähnliche Adsorptionsstruktur wie beim Graphit erwarten lässt. Beide Adsorptionsplätze sind in Abbildung 2.24 gezeigt.



**Abbildung 2.24:** Die  $(NO)_2$  Adsorptionsplätze von  $C_{60}$  in den oktaedrischen Lücken und auf einem  $C_{60}$  Käfig.

## 2.6 Stickstoffmonoxid

Um die Adsorption von NO zu verstehen werden in diesem Abschnitt zunächst einige Grundlagen des Stickstoffmonoxids erläutert. Stickstoffmonoxid (NO) ist bei Normaldruck ein Gas mit einer molaren Masse von 30,01 g/mol. Der Schmelzpunkt ist 109,5 K, der Siedepunkt 121,4 K [65]. Die Strukturformel ist in Abbildung 2.25a, die Elektronenkonfiguration in 2.25b dargestellt. Der Bindungsabstand beträgt 1,14 Å, die Dissoziationsenergie

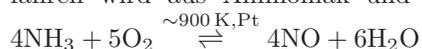


**Abbildung 2.25:** Die Elektronenkonfiguration des NO

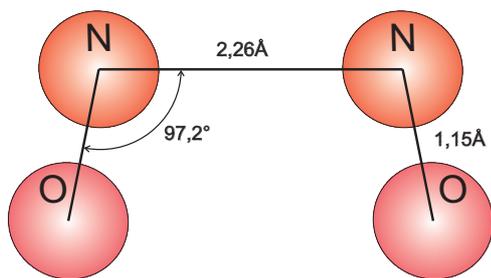
6,54 eV und das Ionisationspotenzial 9,26 eV [65]. Durch das ungepaarte Elektron ist NO ein Radikal. Dadurch ist es sehr reaktiv und reagiert unter Sauerstoffeinfluss schnell zu braunem Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ),  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ . Stickstoffmonoxid ist toxisch und reizt die Schleimhäute. Großtechnisch wird NO durch das Ostwaldverfahren<sup>3</sup> gewonnen. NO wird auch in sehr geringer Dosierung medizinisch zur Relaxation von Muskeln, speziell der Lunge, eingesetzt. 1998 erhielten R. Furchgott, F. Murad und L. J. Ignarro den Nobelpreis für Medizin für die Entdeckung der Bedeutung des Botenstoffs NO für die Blutversorgung.

In der Gasphase besteht NO fast ausschließlich aus seinem Monomer. Durch die Paarung der  $\pi^*$ -Elektronen liegt NO jedoch zu einem kleinen Teil auch immer als Dimer vor. Auf Metallen adsorbiert NO nahezu senkrecht zur Metalloberfläche, während das ionisierte  $\text{NO}^-$ , welches isoelektronisch zum molekularen Sauerstoff  $\text{O}_2$  ist, parallel zur Oberfläche liegt. Aus dieser Konfiguration, die zum Beispiel bei NO/Pt [13] und NO/Pd [34] als desorptionsdominierend erachtet wurde, ergeben sich vibronisch und rotatorisch hochangeregte Moleküle während der Desorption. Auf Nicht-Metallen wie zum Beispiel NiO adsorbiert NO unter einem Winkel von  $45^\circ$  gegenüber der Oberflächennormalen [66]. Eine stabile Anregung ist in den  $A \ ^2\Sigma^+$  Zustand möglich. Dieser wird auch für den spektroskopischen Nachweis benutzt. Der energetische, darüber liegende  $B \ ^2\Pi$  Zustand und der  $C \ ^2\Pi$  Zustand eignen sich nicht für den Nachweis, da sie prädissoziativ sind.

<sup>3</sup>Wilhelm Ostwald, 1853-1932, Nobelpreis für Chemie der Katalysatoren 1909; Beim Ostwaldverfahren wird aus Ammoniak und Sauerstoff mittels Platinkatalysator Stickstoffmonoxid erzeugt:



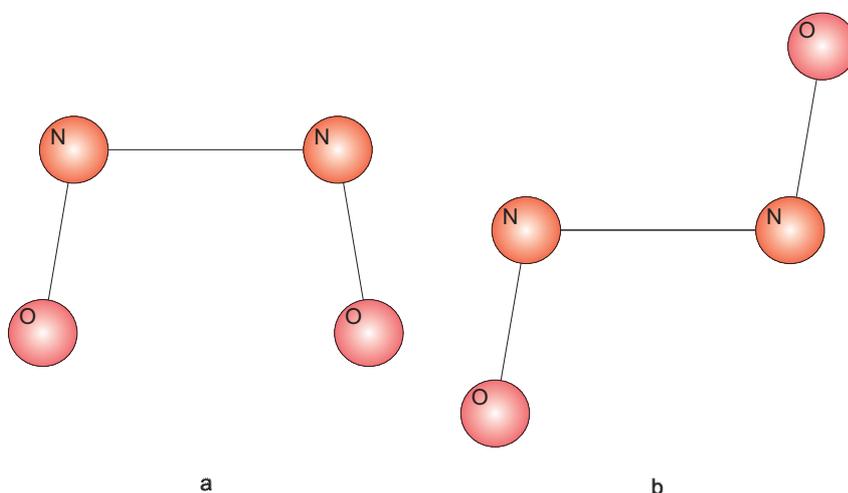
## 2.6.1 Dimerbildung von NO



**Abbildung 2.26:** Molekulare Konfiguration des  $(\text{NO})_2$  in der Gasphase gemäß [67].

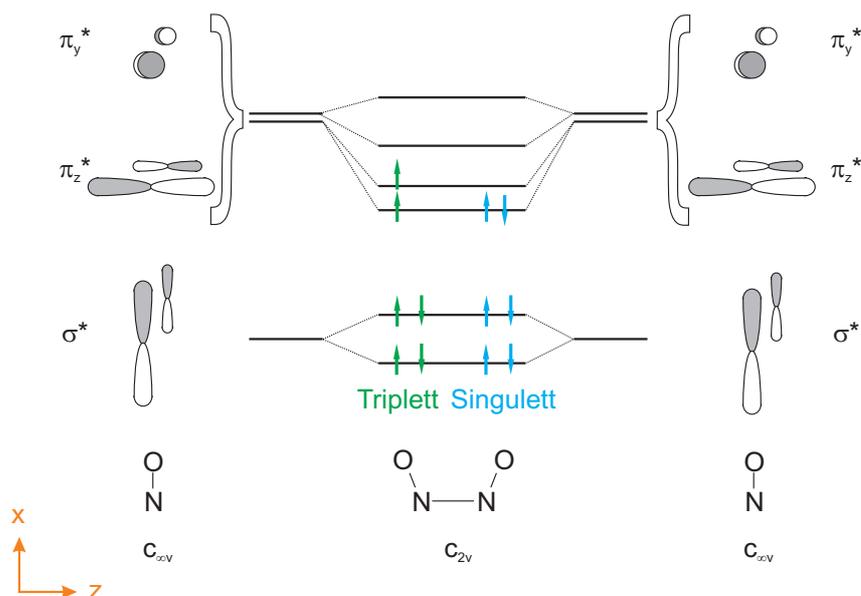
In der Gasphase bei 300 K besteht NO zu über 99% aus NO und unter 1% aus seinem Dimer. Die Geometrie des Dimers in der Gasphase veranschaulicht Abbildung 2.26. Die Bindung der einzelnen NO Moleküle zum Dimer erfolgt über die jeweiligen Stickstoffatome mit einer Bindungslänge von 2,26 Å. Wie sich aufgrund der großen Bindungslänge schon vermuten lässt, ist die Bindungsenergie gering,  $E_{\text{Dimer}} = 710 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  [68]. Die Bindung zwischen dem Sauerstoff und dem Stickstoff ist verglichen mit dem freien NO etwa gleich

mit einer Bindungslänge von 1,15 Å. Der Bindungswinkel beträgt  $97,2^\circ$ . Es existieren zwei Isomere des Dimers welche in Abbildung 2.27 dargestellt sind. Abbildung 2.28 veranschau-



**Abbildung 2.27:** Die beiden Isomere des  $(\text{NO})_2$ : a) cis-NO Dimer, b) trans-NO Dimer. Nach [69]

licht die Paarung der freien  $\pi^*$ -Elektronen zu einem Dimer. Die grünen Pfeile stellen dabei die Konfiguration des Triplets dar, die blauen die des Singulets. Die komplexe elektronische Struktur des Dimers ist bisher Anlass zu vielen theoretischen Arbeiten gewesen. Trotz des relativ großen Aufwands konnten die theoretischen Untersuchungen die experimentellen Befunde nur unvollständig wiedergeben. Lange Zeit wurde kontrovers diskutiert, ob es sich bei dem Grundzustand des NO-Dimers um eine cis oder eine trans Konfiguration handelt. Heutzutage ist allerdings allgemein anerkannt, dass der Grundzustand in der Gasphase eine cis Konfiguration hat [71]. Infrarotspektroskopische Untersuchungen an NO-Dimeren in der Gasphase zeigen zwei Resonanzen bei  $1876 \text{ cm}^{-1}$  die der symmetrischen N-O-Streckschwingung zugeordnet wird, und eine weitere Resonanz bei  $1788 \text{ cm}^{-1}$  die der antisymmetrischen Streckschwingung zugeordnet wird. Die sechs Schwingungsmodi sind in Abbildung 2.29 dargestellt. Neuere Rechnungen von East et al. geben einen

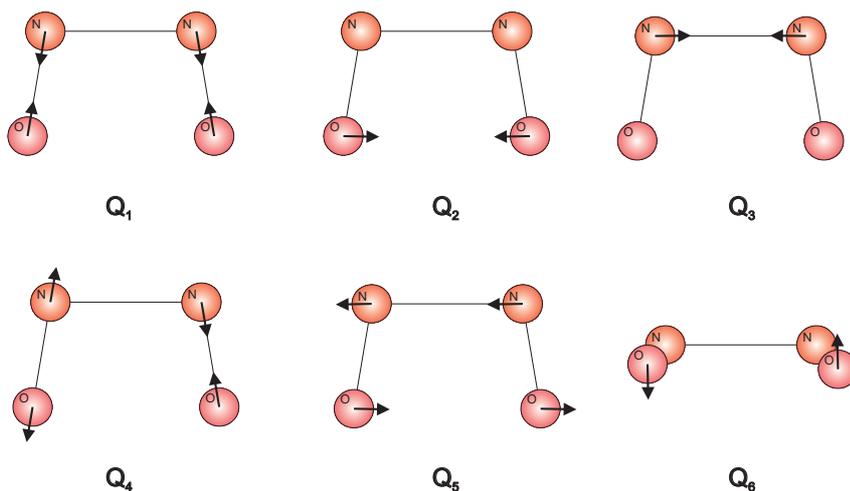


**Abbildung 2.28:** Bildung eines NO Dimers aus zwei NO Molekülen. Gezeigt sind nur die beteiligten Molekülorbitale. In Grün ist die Elektronenkonfiguration eines Triplett dimers dargestellt, in Rot die eines Singulets. Nach [70]

sehr guten Einblick über die elektronische Struktur des Dimers [73, 74]. Der Grundzustand des Dimers ist ein  $X^1A_1$  Zustand der Symmetriegruppe  $C_{2v}$  (cis ONNO). Beim Einfrieren oder der Verflüssigung von NO bilden sich ausschließlich  $(NO)_2$  Dimere. Spektroskopische Untersuchungen an in festen Neon matrixisolierten  $(NO)_2$  Ionen zeigen, dass sowohl  $(NO)_2^+$  als auch  $(NO)_2^-$  in der trans Konformation vorliegen [75, 76]. Auch auf HOPG und  $C_{60}$  adsorbiert NO als Dimer worauf bereits in Abschnitt 2.4 und 2.5 eingegangen wurde. Durch die Adsorption ändern sich jedoch die Bindungslängen geringfügig.

## 2.6.2 Zustandsaufgelöster Nachweis von NO

Der im Experiment benutzte Nachweis basiert auf dem (1+1) REMPI-Prinzip (Resonantly Enhanced Multi Photon Ionization). Das erste Photon des Nachweislasers regt das NO aus dem Grundzustand in den A-Zustand an. Aus diesem Zustand wird dann mit einem weiteren Photon derselben Photonenenergie NO ionisiert (1+1-REMPI). Abbildung 2.30 zeigt verschiedenen Potentialkurven des NO. Abbildung 2.31 stellt die Benennungen des Doublet-Doublet-Übergangs dar. Die Notation  $A^2\Sigma^+(v', J') \leftarrow X^2\Pi(v'', J'')$  bezeichnet dabei einen Übergang der  $\gamma$ -Bande aus dem Grundzustand X mit der Vibrationsquantenzahl  $v''$  und der Rotationsquantenzahl  $J''$  in den angeregten A-Zustand der Vibrationsquantenzahl  $v'$  und der Rotationsquantenzahl  $J'$ . Je nach  $\Delta J$  des Übergangs ( $\Delta J = -1, 0, 1$  für einen Einphotonenübergang) werden die Zweige mit P, Q und R bezeichnet. Zur Unterscheidung wird die Rotationsquantenzahl mitnotiert. Ein Übergang P(12) bezeichnet somit  $J'' = 12$  nach  $J' = 11$  mit  $\Delta J = -1$ .



**Abbildung 2.29:** Die sechs Schwingungsmodi des cis-NO-Dimers in der Gasphase:  $Q_1$  symmetrische Streckschwingung ( $1876\text{ cm}^{-1}$ );  $Q_2$  symmetrische Biegung der N-N Bindung in der Ebene;  $Q_3$  N-N Streckschwingung;  $Q_4$  antisymmetrische Streckschwingung ( $1788\text{ cm}^{-1}$ ).  $Q_5$  antisymmetrische Biegung der N-N Bindung in der Ebene;  $Q_6$  Torsion um die N-N Bindung (nur Raman aktiv). Nach [72, 69]

### 2.6.3 $X^2\Pi$ Grundzustand

Alle rovibronischen Terme des Grundzustandes werden durch die  $L \cdot S$ -Kopplung aufgespalten, da  $\Lambda''$  und  $\Sigma''$  verschieden von 0 sind. Durch die Entkopplung der Elektronendrehimpulse von der Kernverbindungsline kommt es zusätzlich zu einer  $\Lambda$ -Aufspaltung. Zur Berechnung der Energieniveaus, die in intermediärer Basis zwischen dem Kopplungsfall Hund a) und Hund b) beschrieben werden [78], lässt sich zum Fall b) ein Störterm in Richtung Fall a) einführen [79, 80]. Die praktische Berechnung erfolgt über Formeln aus [81].

$$E = T_e + G(v) - \frac{1}{2}\gamma_v - D_v\Lambda^2 + B_vX - D_vX^2 \pm B_vW \quad (2.57)$$

mit den Abkürzungen

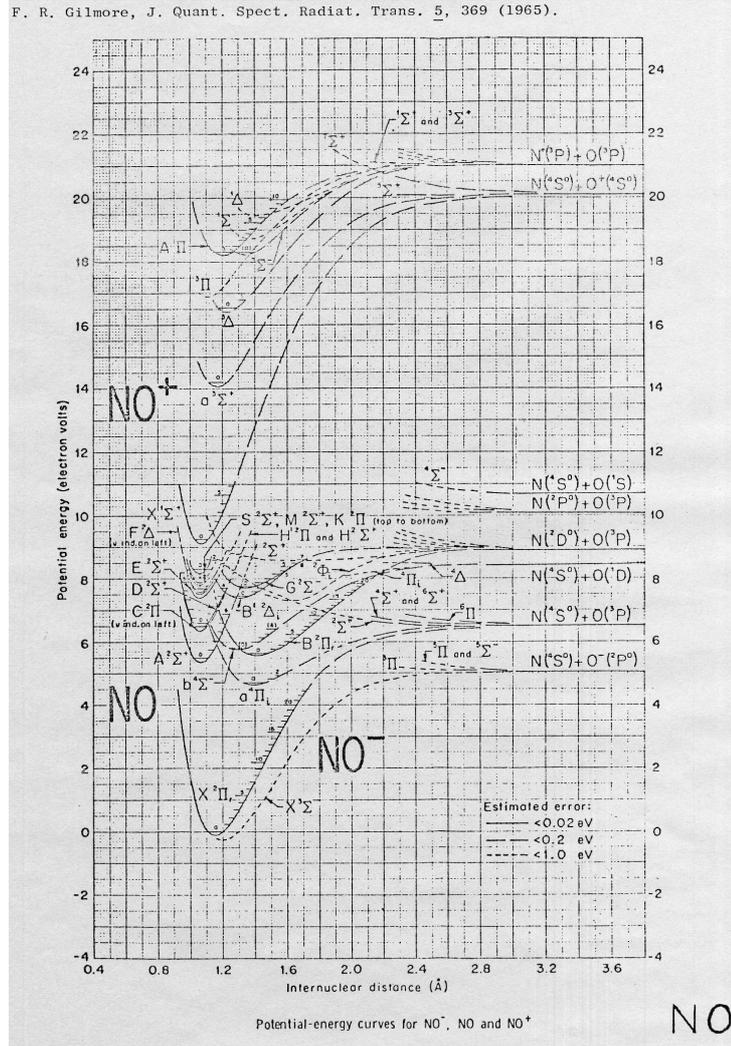
$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 - \omega_e z_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^4 + \dots (2.58)$$

$$D_v = D_e - \beta_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \beta_2 \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 - \beta_3 \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots (2.59)$$

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \alpha_2 \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 - \alpha_3 \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots (2.60)$$

$$X = \left(J + \frac{1}{2}\right)^2 - \Lambda^2 \quad (2.61)$$

$$W = \frac{1}{2} \left[ 4 \left( 1 - 2\frac{D_v}{B_v}X + \frac{\gamma_v}{2B_v} \right)^2 \left( J + \frac{1}{2} \right)^2 + \left( Y - \frac{\gamma_v}{B_v} \right) \left( Y - 4 + 8\frac{D_v}{B_v}X + \frac{\gamma_v}{B_v} \right) \Lambda^2 \right]^{1/2} \quad (2.62)$$



**Abbildung 2.30:** Potentialkurven des NO gemäß [77]. Für den Nachweis wird der Übergang aus dem X <sup>2</sup>Π in den A <sup>2</sup>Σ Zustand benutzt.

$$Y = \frac{A_v}{B_v} \quad (2.63)$$

Die Werte der Konstanten  $T_e, \gamma_\nu, \dots$  sind in Tabelle 2.3 aufgelistet. Der Grundzustand erfährt eine starke Aufspaltung durch  $\Omega = \Lambda - |\Sigma| = 1/2$  und  $\Omega = \Lambda + |\Sigma| = 3/2$ . Diese Aufspaltung wird durch den Parameter  $A_v$  beschrieben und ist in erster Näherung proportional zu dem Produkt aus  $\Lambda \cdot \Sigma$ . Die elektronische Aufspaltung des  $\Pi_{1/2}$  und des  $\Pi_{3/2}$  beträgt etwa  $124 \text{ cm}^{-1}$ . Die Kopplung von  $\Lambda$  und der Molekülrotation  $N$  führt weiterhin zu einer leichten Aufspaltung in e und f Zustände in der Form:

$$E_\Lambda = \frac{1}{2} \left( o - \frac{p}{2} - q \left( J + \frac{1}{2} \right)^2 \right) \pm \frac{1}{2X_\Lambda} \left\{ (2 - Y) \left( o - \frac{p}{2} - q \right) - (p + 2q) \left( J - \frac{1}{2} \right) \left( J + \frac{3}{2} \right) \right\} \quad (2.64)$$

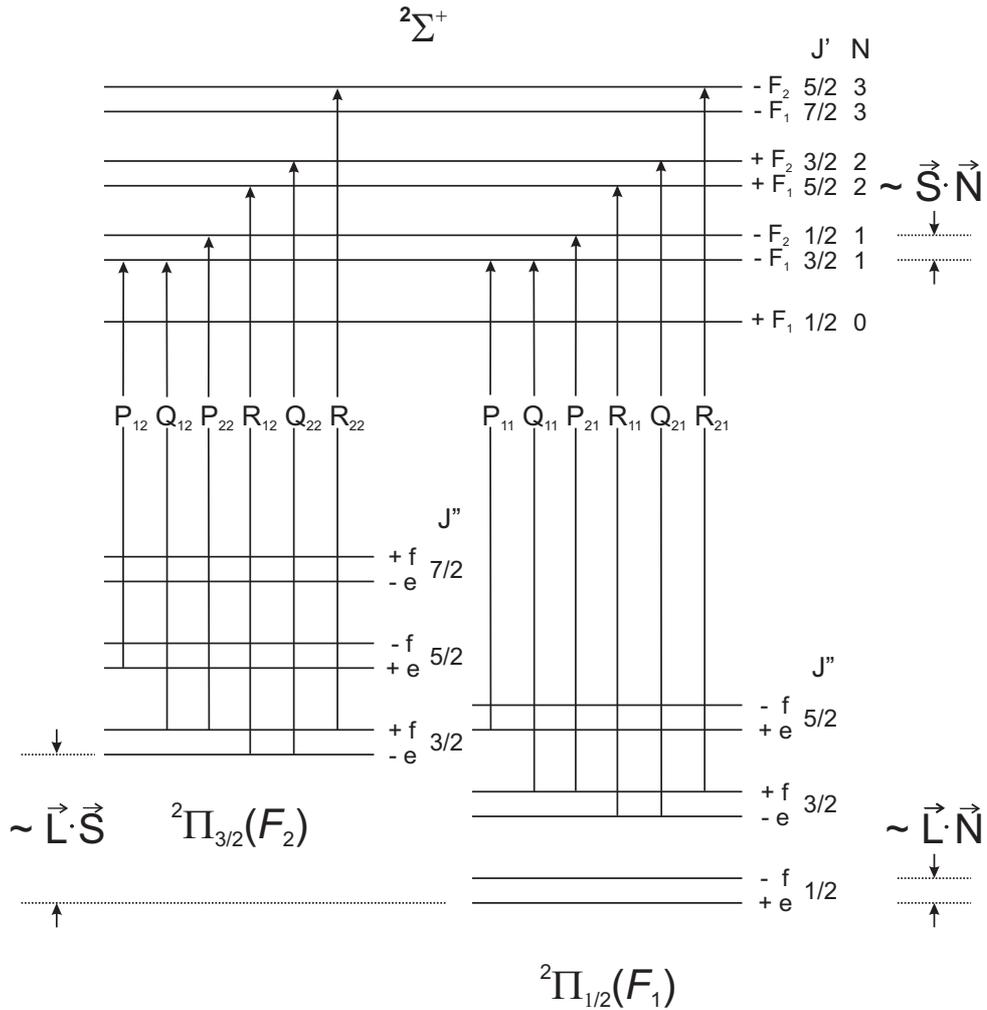


Abbildung 2.31: Termschema des NO.

$$[\pm] \frac{1}{2} \left( J + \frac{1}{2} \right) \left\{ \left( \pm 1 + \frac{2-Y}{X_\Lambda} \right) \left( \frac{p}{2} + q \right) + \frac{2q}{X_\Lambda} \left( J - \frac{1}{2} \right) \left( J + \frac{3}{2} \right) \right\}$$

mit  $X_\Lambda = \left[ 4 \left( J + \frac{1}{2} \right)^2 + Y(Y-4) \right]^{1/2}$  (2.65)

Die eigentliche  $\Lambda$ -Aufspaltung wird durch  $p$  und  $q$  beschrieben. Für das Vorzeichen  $\pm$  in 2.64 ist "+" für den  $\Pi_{1/2}$  und "-" für den  $\Pi_{3/2}$ . Weiterhin gilt für das  $\pm$  in eckigen Klammern das "+" für die e-Zustände und das "-" für die f-Zustände.

### 2.6.4 A $2\Sigma$ Zustand

Da es sich bei dem angeregten A-Zustand um einen  $\Sigma$ -Zustand handelt, tritt hier keine Wechselwirkung mit dem Bahndrehimpuls auf und er kann eindeutig dem Hundschen Fall b) zugeordnet werden. Eine  $\Lambda$ -Typ Aufspaltung entfällt somit auch.  $N$  beschreibt jetzt den Gesamtdrehimpuls ohne Spin. Es kommt jedoch zu einer Wechselwirkung des Spins

$T_e$	$\omega_e$	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\omega_e z_e$	$\gamma_v$
0	1904,1217	14,0923	$1,13 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$-1,23 \cdot 10^{-2}$
$B_e$	$\alpha_e$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$D_e$	$\beta_e$
1,7048766	$1,75447 \cdot 10^{-2}$	$-1,3 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$5,45 \cdot 10^{-6}$	$1,515 \cdot 10^{-8}$
$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$p$	$q$
122,713	0,2363	$-3,58 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	0,01	$9,507 \cdot 10^{-5}$

**Tabelle 2.3:** Konstanten des an den  $\gamma$ -Banden beteiligten Zustands X  $^2\Pi$  [78, 81].

$T_e$	$\omega_e$	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\omega_e z_e$	$\gamma_v$
43965,7	2374,31006	16,1	$-4,65 \cdot 10^{-2}$	$0-2,87 \cdot 10^{-3}$	
$B_e$	$\alpha_e$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$D_e$	$\beta_e$
1,9965	$1,92 \cdot 10^{-2}$	0	0	$5,68 \cdot 10^{-6}$	0

**Tabelle 2.4:** Konstanten des an den  $\gamma$ -Banden beteiligten Zustands A  $^2\Sigma$  [78, 81].

$S$  mit der Molekülrotation  $N$ . Die Wechselwirkungsenergie  $E \approx \gamma_v SN$  führt zu einer  $\rho$ -Typ Aufspaltung mit  $J = N \pm |S| = N \pm 1/2$ . Diese Zustände werden mit  $F_1$  und  $F_2$  bezeichnet. Die Energien berechnen sich zu:

$$F_1(N) = B_v N(N+1) - D_v N^2(N+1)^2 + \frac{1}{2} \gamma_v N \quad (2.66)$$

zum Drehimpuls  $J = N + \frac{1}{2}$ ,

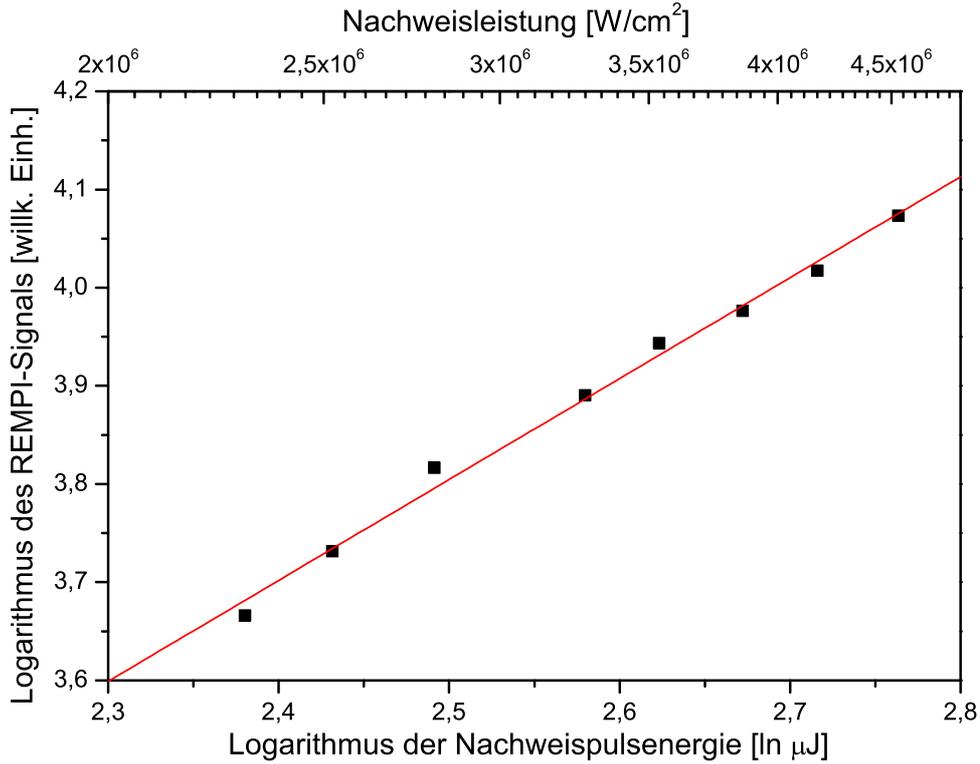
$$F_2(N) = B_v N(N+1) - D_v N^2(N+1)^2 - \frac{1}{2} \gamma_v (N+1) \quad (2.67)$$

zum Drehimpuls  $J = N - \frac{1}{2}$ .

Die zur Berechnung benötigten Konstanten sind abschließend in Tabelle 2.4 zusammengefasst. Eine tabellarische Auflistung der so berechneten Energien findet sich in [82].

### 2.6.5 Intensitätsabhängigkeit des REMPI-Signals

Generell müssen bei einem Nachweis mit REMPI die Übergangswahrscheinlichkeiten der Rotation (Hönl-London-Faktoren) und die der Vibration (Franck-Condon-Faktoren) mit berücksichtigt werden. Dieses lässt sich umgehen, wenn man den resonanten Anregungsschritt sättigt, ohne jedoch die Ionisation zu sättigen. Dann ist die Zahl der ionisierten Moleküle direkt proportional zur Zahl der in dem Zustand vorhandenen Moleküle und der Nachweislaserintensität. Der Wirkungsquerschnitt innerhalb der  $\gamma$ -Banden beträgt  $\sigma_{resonant} = 1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  für den resonanten Anregungsschritt aus dem X  $^2\Pi$  und  $\sigma_{ion} = 7 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$  für die Ionisation aus dem A  $^2\Sigma$ . Die Lebensdauer des A  $^2\Sigma$  beträgt  $\tau = 216 \pm 4 \text{ ns}$  [83]. Abbildung 2.32 zeigt die Abhängigkeit des REMPI-Signals von der eingestrahlten Nachweislaserintensität. Der lineare Zusammenhang stellt sicher, dass keine weitere Korrektur nötig ist, außer der Division des Signals durch die Nachweislaserintensität, um auf die Rotations- und Vibrationspopulation rückschließen zu können.



**Abbildung 2.32:** Die Abhängigkeit des Nachweissignals von der Intensität des Nachweislasers auf der  $R_{11} + Q_{21}(J'' = 7, 5)$  Resonanz. Die Ausgleichsgerade hat eine Steigung von  $m = (1,03 \pm 0,03)$ .

### 2.6.6 Boltzmanndarstellung

Eine übliche Darstellung der Rotationspopulation ist die Boltzmanndarstellung. Geht man von einer thermischen Besetzung aus, so ist die Rotationspopulation  $N(J)$  gegeben durch die thermische Besetzung und der Drehimpulsentartung  $g_{J''} = 2J'' + 1$  :

$$N(J) \propto g_{J''} \exp - \frac{F(J'')}{k_B T} \quad (2.68)$$

Hiebei ist  $F(J'')$  die Rotationsenergie des Zustandes,  $k_B$  die Boltzmannkonstante und  $T$  die Temperatur. Bildet man aus Gleichung 2.68 den natürlichen Logarithmus, erhält man eine Geradengleichung der Form

$$\ln \left( \frac{N(J'')}{g_{J''}} \right) = \ln(\text{konst.}) - \frac{hc\tilde{\nu}}{k_B T}. \quad (2.69)$$

Die Energie ist hier, wie in der Spektroskopie üblich, direkt in Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  übernommen. Aus der Steigung erhält man die Temperatur über

$$T = - \frac{k}{hc} \frac{d\tilde{\nu}}{\ln \left( \frac{N(J'')}{g_{J''}} \right)} \approx - \frac{1,43874}{m} K \quad (2.70)$$

$m$  ist die Steigung der Geraden in der Boltzmanndarstellung.

## 3 Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel werden die verschiedenen experimentellen Aufbauten beschrieben, die es ermöglichen, Moleküle von einer Oberfläche zu desorbieren und nach einer variablen Flugstrecke und Verzögerungszeit rotationsaufgelöst zu detektieren. Zu Voruntersuchungen wurden thermische NO Desorptionsspektren von  $C_{60}$  aufgenommen. Im weiteren Verlauf des Kapitels folgt die Apparatur zur Desorption von NO von  $C_{60}$  zunächst auf einem Kupferpolykristall mit ungeordneter Oberfläche, dann mit einigen apparativen Veränderungen von einer geordneten  $C_{60}$  Oberfläche auf Cu(111) in Abschnitt 3.2. Als letztes wird die NO Desorption von Graphit in Abschnitt 3.3, die sich von den anderen Desorptionsexperimenten durch eine deutlich höhere Photonenenergie und kürzere Pulse unterscheidet, vorgestellt.

### 3.1 Apparatur zur thermischen Desorptionsspektroskopie

Erste Voruntersuchungen zur thermischen NO Desorption von  $C_{60}$  wurden an einer separaten Kammer durchgeführt. Der Aufbau der Kammer ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Ultrahochvakuumkammer erreicht mittels einer Turbomolekularpumpe (Edwards EXF 250, 250 l/s) und einer Titansublimationspumpe (Varian Typ 922.0031) einen Basisdruck von  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar. Als Vorpumpe dient eine zweistufige Drehschieberpumpe (Leybold, Trivac, 16 m<sup>3</sup>/h). Auf einer Cu(111)-Oberfläche wurde mit Hilfe eines selbstgebauten Verdampfers  $C_{60}$  aufgebracht. Anschließend wird die Probe mittels flüssigem Stickstoff auf  $T_{Probe} = 90$  K gekühlt. Die Bedeckung der Probe erfolgt durch Hintergrundbegasung mit NO aus einem Feindosierventil. Die Probe kann bei verschiedenen Heizraten zwischen 1 K/s und 10 K/s mittels einer Elektronenstoßheizung von einem Hochspannungsnetzteil (Heinzinger) erhitzt werden. Die Heizrate wird mittels PID-Regelung<sup>1</sup> konstant gehalten. Ein Quadrupol-Massenspektrometer (Thermo, Quartz RGA) detektiert in einem 'single mass'-Modus die desorbierten NO Moleküle. In diesem Modus wird die Ablenkfrequenz nicht verändert, sondern auf eine bestimmte Masse angepasst. Das analoge Ausgangssignal des Massenspektrometers wird in einem Oszilloskop (Tektronix TDS 520D) digitalisiert und im PC zusammen mit der Proben temperatur aufgezeichnet.

---

<sup>1</sup>PID-Regelung: Regelkreis, bei dem drei Terme die Steuerung beeinflussen, nämlich der proportionale, integrale und differentielle Verlauf der Messwerte.

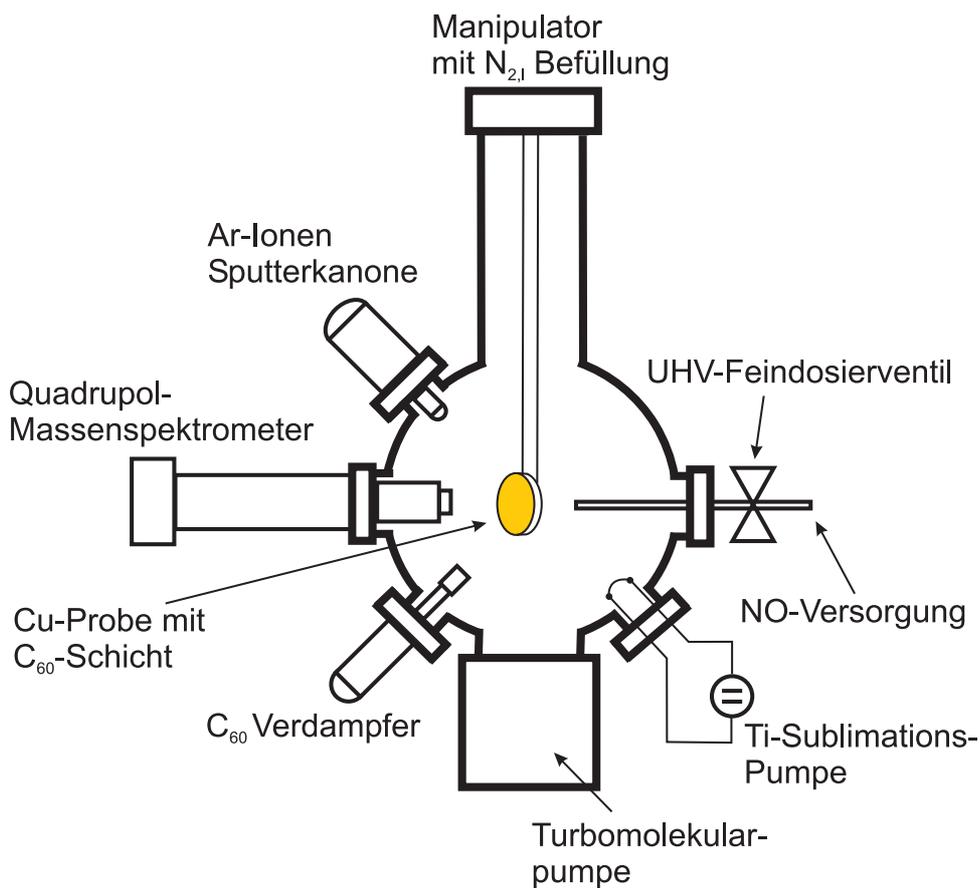


Abbildung 3.1: Der Aufbau der TDS Apparatur.

## 3.2 Apparatur zur NO Desorption von $C_{60}$

Der experimentelle Aufbau zur NO Laserdesorption von  $C_{60}$  ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Er besteht aus einer Ultrahochvakuumkammer mit einem Basisdruck von  $3 \cdot 10^{-10}$  mbar und einem mit 10 Hz getaktetem Lasersystem. Zunächst wird die Ultrahochvakuumkammer und das Aufreinigung des NO erklärt, woran sich weitere Feinheiten des experimentellen Aufbaus anschließen. Am Ende des Abschnitts erfolgt die Beschreibung des Lasersystems.

### 3.2.1 Ultrahochvakuumkammer

Die Kammer ist in eine Präparations- und eine Desorptionskammer unterteilt. Durch den Gasanfall ist die Kammer mit diversen Pumpen ausgestattet. Diverse Turbomolekularpumpen werden eingesetzt, um die Präparationskammer (Pfeiffer Tubovac 360 SV, 3601/s), die Desorptionskammer (Pfeiffer, TPU 240, 2401/s), die Heliumlampe (Pfeiffer, TPU 110, 1101/s) und die zweite differentielle Pumpstufe (Pfeiffer, TPU 240, 2401/s) zu evakuieren. Zusätzlich befindet sich unterhalb der Desorptionskammer eine Kryopumpe (Edwards, Coolstar 1500). Der große Gasanfall der gepulsten Düse wird in der ers-

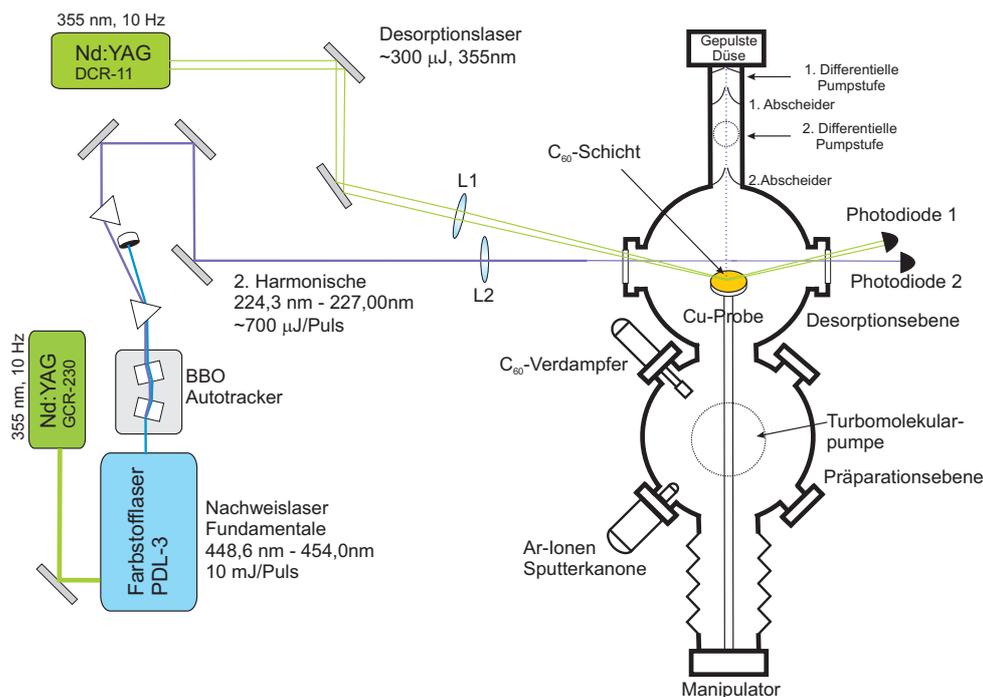


Abbildung 3.2: Der Aufbau der  $C_{60}$  Apparatur.

ten differentiellen Pumpstufe durch eine Öldiffusionspumpe (Varian, VHS 1200, Modell 960-0160, 12001/s) mit Kryofalle bewältigt. Das nötige Vorvakuum erzeugen drei Drehschieberpumpen (Leybold, Trivac D3,  $16 \text{ m}^3/\text{h}$ ). Die Präparationskammer beinhaltet einen  $C_{60}$ -Verdampfer, eine Ar-Ionenquelle zum Sputtern der Probe, ein Elektronenspektrometer (Specs, Phoibos 150) und die üblichen Oberflächenuntersuchungsgeräte (UPS, AES, XPS). Die Probe besteht aus einem Cu-Polykristall, welcher auf einen durch flüssigen Stickstoff gekühlten Kaltfinger montiert ist. Die tiefste Temperatur beträgt hierbei 110 K. Durch spätere Modifikation des Kaltkopfes wurde eine Temperatur von 90 K erreicht und der Polykristall gegen einen Cu(111)-Kristall ausgewechselt. Der  $C_{60}$ -Verdampfer zur Probenpräparation wird in Abschnitt 3.2.3 genauer beschrieben. Nach der Desorption wird die Probe in der Desorptionskammer mit Hilfe einer gepulsten Düse (Jordan, PSV C-211,  $\text{FWHM} \approx 300 \mu\text{s}$ ) begast. Um einen Druckanstieg in der Kammer zu vermeiden werden zwei Abscheider im Abstand von 20 cm benutzt, dessen Zwischenräume jeweilig differentiell gepumpt werden. Während des Messbetriebs mit der gepulsten Düse werden etwa 20% der Sättigungsbedeckung auf der Probe erreicht.

### 3.2.2 Aufreinigung von NO

In dieser Arbeit wurde NO der Firma Messer Griesheim einer Reinheit 2.5 (99,5%) verwendet. Hauptsächlich ist NO durch  $\text{NO}_2$ , Wasser und  $\text{N}_2\text{O}$  verunreinigt.  $\text{NO}_2$  ist das Reaktionsprodukt von  $\text{O}_2$  und NO. Für spektroskopische Untersuchungen wird die Rein-

heit weiter verbessert, indem das NO durch eine mit gefrorenen Aceton-Slush<sup>2</sup> umgebene Leitung geführt wird. Da der Schmelzpunkt und der Siedepunkt von NO 109,5 K beziehungsweise 121,4 K ist, wird NO nicht ausgefroren. Die Temperatur des Aceton-Slush ist etwa 180 K da der Schmelzpunkt von Aceton 178 K ist. Bei diesem Prozess frieren sowohl Wasser als auch NO<sub>2</sub> (Schmelzpunkt 262 K) an den Wänden aus. Da der Schmelzpunkt von N<sub>2</sub>O (182,3 K) nur knapp über der Acetonslushtemperatur ist, wird N<sub>2</sub>O nicht vollständig ausgefroren.

#### 3.2.3 Probenpräparation

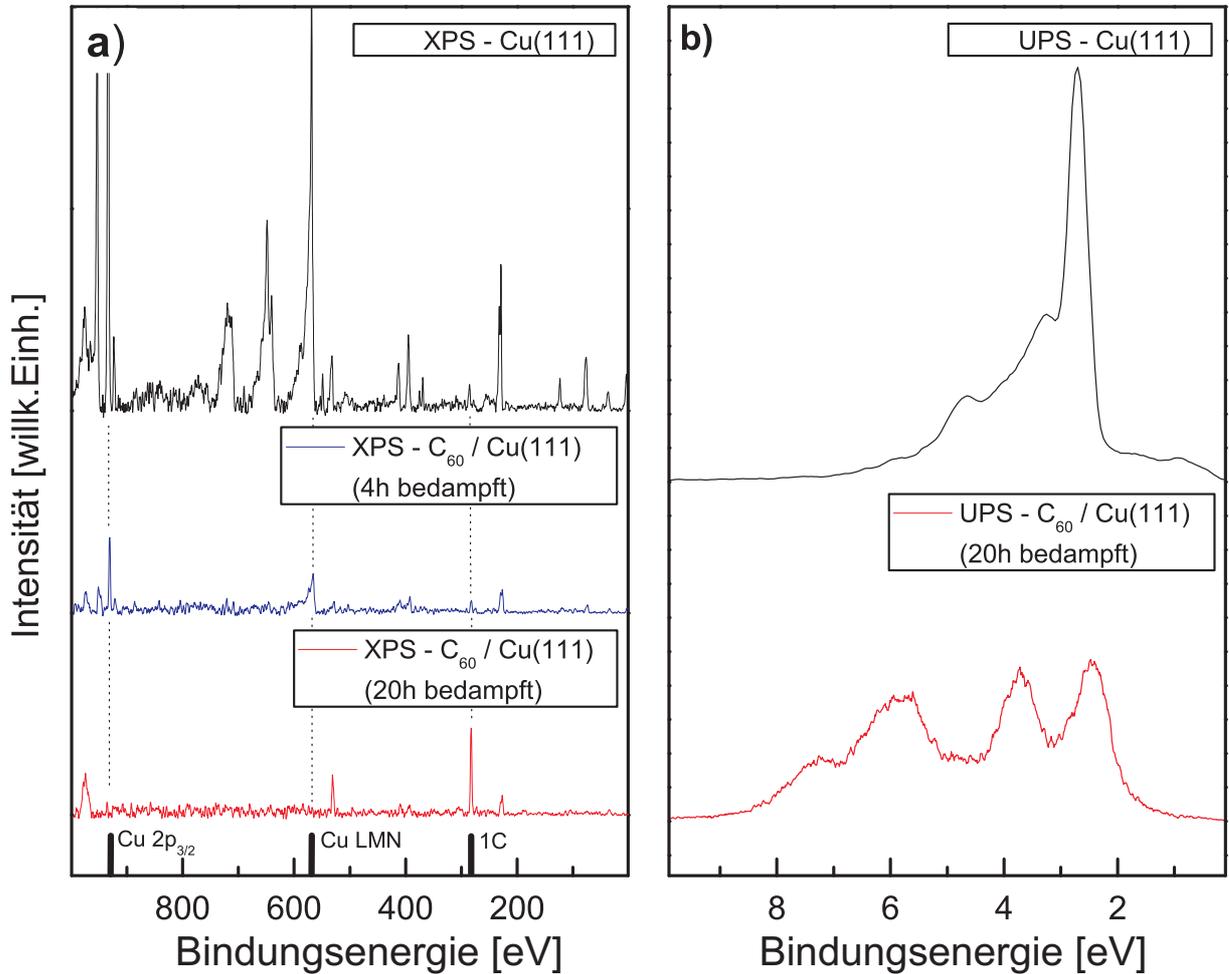
Die Reinigung der Cu-Probe erfolgt durch Argonionenbeschuss bei einem Hintergrunddruck  $p_{Ar} = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar durch eine selbstgebaute Zerstäuberkanone. Eine Beschleunigungsspannung von 2000 V der Argonionen führt zu einem Probenstrom von etwa  $I_{Probe} = 1 \cdot 10^{-5}$  A. Anschließend wurde die Probe bei 900 K ausgeheilt. Das Aufheizen des Verdampfers erfolgt bei circa 400° C für 60 Minuten, um Reste des Lösungsmittels Toluol und andere interkalierte Gase, speziell O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>, zu verdrängen. Die 400 K warme Probe wird dann bei ausgeschalteter Heizung für eine Stunde bedampft, bei einer Tiegeltemperatur von etwa 650 K mit einem Flux von 3,5 nA. Das folgende Aufheizen auf 550 K desorbiert alles C<sub>60</sub> bis auf die unterste Monolage. Der Druck in der Präparationskammer steigt während des Bedampfens auf  $3 \cdot 10^{-9}$  mbar. Anschließend wird weitere zwanzig Stunden bei Raumtemperatur bedampft, bis sich genügend C<sub>60</sub> Lagen auf dem Kupfer befinden, sodass im XPS keine Substratsignaturen mehr erkennbar sind. Die Anzahl der Monolagen lässt sich durch die Eindringtiefe der Al-K<sub>α</sub> Strahlung ( $h\nu = 1486,6$  eV) und die freie Weglänge der Elektronen auf größer als 20 ML abschätzen. Zum Ausheilen der Multilagen wird der Kristall für dreißig Minuten auf 370 K erwärmt. Um die Oberfläche zu analysieren, wurden verschiedene XPS- und UPS-Spektren aufgenommen. Abbildung 3.3 zeigt die verschiedenen Stufen einer solchen Präparation. Abbildung 3.3a zeigt oben das Photoelektronensignal für eine saubere Kupferprobe während der Bestrahlung mit Röntgenlicht. Hier sind nur die Signaturen vom Kupfer zu erkennen. In der Mitte, nach vier Stunden bedampfen, sind sowohl Kupfer- als auch Kohlenstoffsignaturen vorhanden. Nach zwanzig Stunden bedampfen sind ausschließlich Kohlenstoffsignaturen zu erkennen. In Abbildung 3.3b ist ein UP-Spektrum der Probe zu erkennen. Im oberen Teil ist die saubere Kupferoberfläche dargestellt, die gleichzeitig den Nullpunkt definiert, darunter die mit C<sub>60</sub> bedampfte. Zu erkennen sind der HOMO bei etwa 2,5 eV und der HOMO-1 bei etwa 4 eV.

#### 3.2.4 Linearer Flugzeitdetektor

In Abschnitt 4.2 und 4.3 werden die Geschwindigkeiten der desorbierenden Moleküle aus den Verzögerungszeiten zwischen Desorptionslaser und Nachweislaser berechnet. Dies ist

---

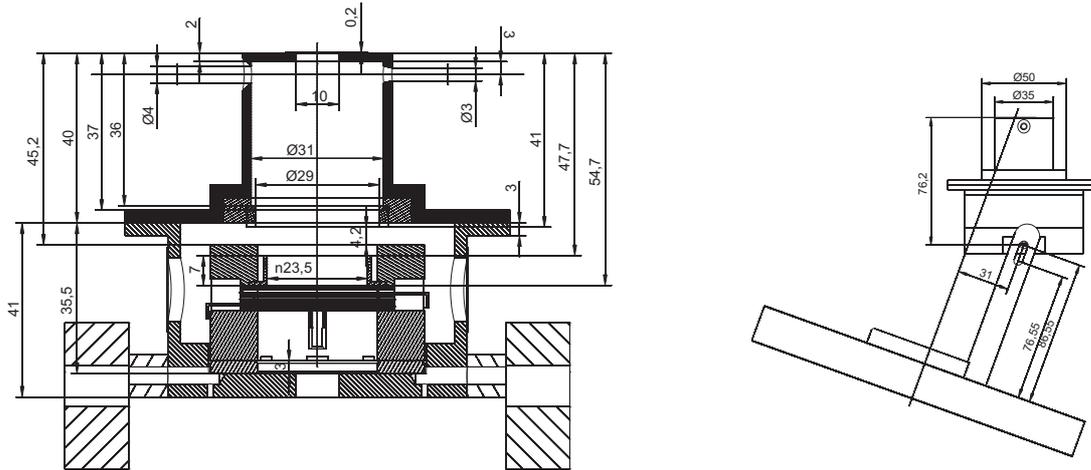
<sup>2</sup>Aceton-Slush: Das Aceton wird unter Rühren mit Hilfe von flüssigem Stickstoff eingefroren. Dabei entsteht eine etwa mit gefrorenem Salzwasser vergleichbare, sämige Masse mit einer Temperatur von etwa 178 K.



**Abbildung 3.3:** Präparation der Probe mit XPS und UPS kontrolliert. Der Oberflächenzustand für sauberes Cu(111) bei etwa 0 eV ist nicht zu erkennen, da das Spektrum durch die Versuchsanordnung unter  $38,8^\circ$  zur Probennormalen aufgenommen wurde. Der Oberflächenzustand ist nur etwa  $\pm 15^\circ$  um die Probennormale sichtbar. Nicht gekennzeichnete Peaks resultieren aus Verunreinigungen am Probenhalter und der Probenbefestigung (Molybdän).

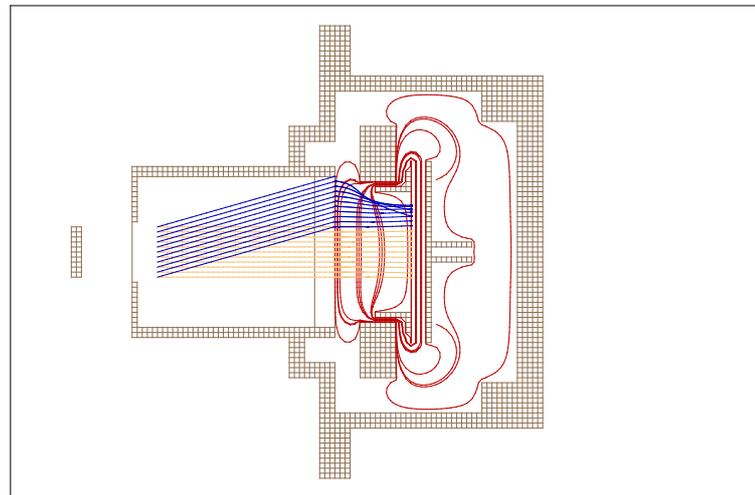
### 3 Experimenteller Aufbau

allerdings nur dann möglich, wenn es sich um eine prompte Desorption handelt. Um direkt die Geschwindigkeit, entkoppelt vom Desorptionslaser, bestimmen zu können, wurde ein Detektor gebaut, der die Geschwindigkeiten direkt detektiert (Driftdetektor). Nach der Ionisation der Moleküle (durch den Nachweislaserpuls) werden die Ionen nicht wie in einem Massenspektrometer üblich beschleunigt, sondern sie fliegen durch eine feldfreie Röhre, bevor sie auf die Multikanalplatten beschleunigt werden. Hierbei verliert man zwar die Massenaufösung eines Massenspektrometers, kann aber aus der Flugzeit von der Ionisation bis zum Auftreffen auf den Multikanalplatten die Geschwindigkeit berechnen. Abbildung 3.4 zeigt die technische Zeichnung des Driftdetektors. Der rotationssymmetrische



**Abbildung 3.4:** Technische Zeichnung des Driftdetektors.

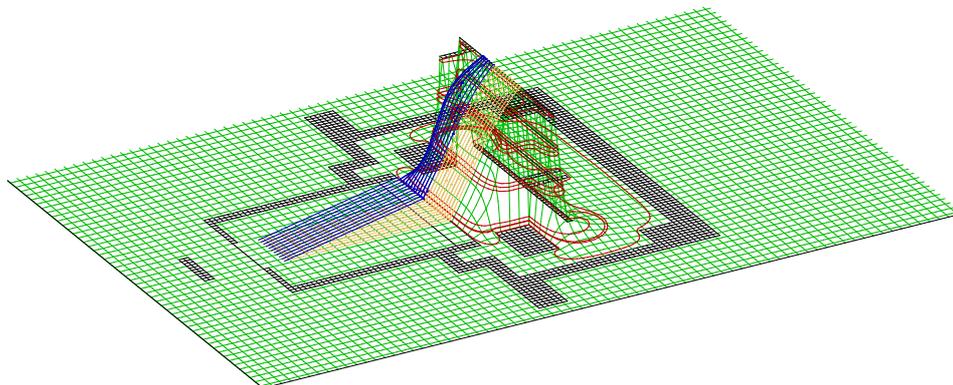
Aufbau lässt sich schnell und einfach mit SimIon<sup>©</sup> simulieren. Ein Schnitt durch die Mittelachse ist in Abbildung 3.5 gezeigt. Die roten Linien sind Äquipotentiallinien, die orange-



**Abbildung 3.5:** Simulation der Flugbahn von ionisierten NO Molekülen aus dem Nachweislaservolumen auf die Mikrokanalplatten. In Rot sind Äquipotentiallinien dargestellt.

farbenen Flugbahnen von Molekülen auf der Achse des Detektors und die blauen Flugbahnen von Molekülen schräg zur Detektorachse. Man erhält mit dem Detektor eine Winkelak-

zeptanz von  $\pm 17^\circ$ . Abbildung 3.6 veranschaulicht die Äquipotentialflächen in einer dreidimensionalen Darstellung. Im Bereich des vorderen Flugrohrs sind die Äquipotentialflächen

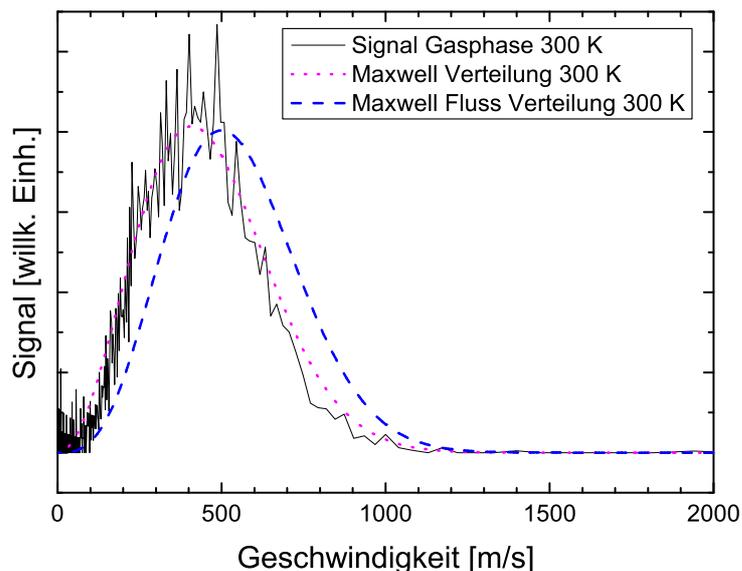


**Abbildung 3.6:** Dreidimensionale Darstellung der Flugbahnen aus Abbildung 3.5 auf der Potentialfläche. Hochliegende Flächen stellen ein attraktives Potential da.

horizontal, im Bereich kurz vor den Multikanalplatten steigen sie stark an. Ob der Detektor die gewünschten Eigenschaften hat, nämlich geschwindigkeitsauflösend bis zu niedrigen Geschwindigkeiten zu sein, kann am einfachsten mit Hilfe einer Gasphasenmessung geprüft werden. Hierzu wird bei einem Druck von  $p = 1 \cdot 10^{-7}$  mbar die Geschwindigkeit der in der Gasphase enthaltenen Moleküle gemessen und mit einer thermischen Verteilung verglichen. Abbildung 3.7 zeigt eine solche Messung. Die durchgezogene Linie sind die Messdaten. Die gepunktete Linie zeigt die Maxwell-Boltzmannverteilung für die Gasphase, die gestrichelte eine Maxwell-Boltzmannsche Flussverteilung. Die gemessenen Daten stimmen bis zu einer Geschwindigkeit von unter 100 m/s mit der Gasphasenverteilung überein. Eine zweite Möglichkeit den Detektor zu kalibrieren stellt die diffuse Streuung an  $C_{60}$  da. Wie in [82] gezeigt wird, ist die Temperatur der diffus an  $C_{60}$  gestreuten NO Moleküle durch die Proben temperatur gegeben. Diese wurde für  $T_{probe} = 85$  K ebenfalls benutzt um den Detektor zu überprüfen, mit dem Ergebnis, dass auch hier die Messwerte bis etwa 100 m/s mit der entsprechenden Flussverteilung übereinstimmen. Diese Messung zeigt Abbildung 3.8.

### 3.2.5 Steuerung und Signalaufnahme

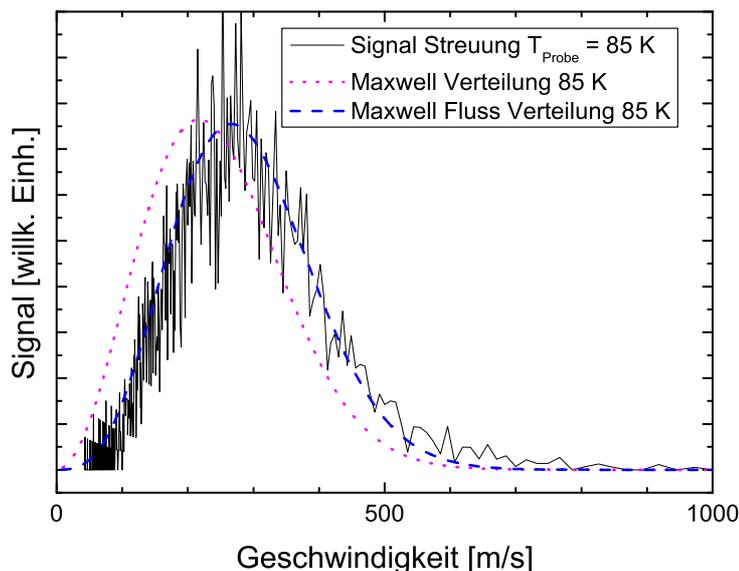
Im Experiment müssen verschieden Geräte angesteuert und ausgelesen werden. Dies geschieht mittels eines eigenen in LabView<sup>©</sup> geschriebenen Programms mit dem Namen "Take A Spectrum". Der Vorteil dieser Programmierform ist es, dass das Programm einfach und schnell auf wechselnde Anforderungen zugeschnitten werden kann. Im Laufe der Zeit wurde das Programm soweit überarbeitet und verändert, dass die zum Zeitpunkt dieser Arbeit gültige Version Version 34 ist. Eine Beschreibung der Grundfunktionen befindet sich in [82]. Die Steuerung des Experiments während der Messung geschieht automatisch von einem PC angesteuert. Ein Schema der Signal- und Steuerleitungen gibt Abbildung 3.9. Die zeitliche Steuerung erfolgt durch eine Elektronik (Trigger-Elektronik, Eigenbau) die wahlweise eine 10 Hz Frequenz aus der Netzspannung ableitet oder von einem externen Chopper gesteuert werden kann, dessen Frequenz über einen eigenen Schwingkreis



**Abbildung 3.7:** Geschwindigkeitsverteilung im Driftdetektor für eine 300 K Gasphasenmessung. Gepunktet ist eine 300 K Maxwell-Boltzmann Verteilung eingezeichnet und gestrichelt eine 300 K Maxwell-Boltzmann Fluss Verteilung.

sehr genau erzeugt wird. Die Trigger-Elektronik verfügt über fünf getrennte, aber gleichzeitig angesteuerte Verzögerungseinheiten. Der zeitliche Ablauf einer sich wiederholenden Messung ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Im folgenden wird ein Messablauf in zeitlicher Reihenfolge erklärt. Geht man von einer bereits präparierten und begasten Oberfläche aus, so beginnt die Abfolge mit dem Triggern des Desorptionslasers. Bedingt durch die Bauart des Lasers müssen die Lampen des Lasers circa  $170 \mu\text{s}$  vor dem eigentlichen Pulsen angesteuert werden. Dies wird durch zusätzliche Verzögerungen erreicht, die nicht in der Abbildung aufgeführt sind<sup>3</sup>. Das Ansteuern des Desorptionslasers stellt somit den Anfang da. Die Intensität des Desorptionslasers kann mit Hilfe einer Photodiode auf Kanal 2 des Oszilloskops eingelesen werden. Der Nachweiszeitpunkt der desorbierenden Moleküle kann mit Hilfe eines computergesteuerten Verzögerungseinheit (Berkeley Nucleonic Corporation, Digital Delay Generator, Modell 7050), die den Nachweislaser steuert, zwischen  $-100$  und  $+900 \mu\text{s}$  variiert werden. Etwa  $2 \text{ ms}$  nach dem Nachweislaser wird mit einer gepulsten Düse die Oberfläche mit NO nachdosiert. Der Laserpuls des Nachweislasers wird auf eine Photodiode detektiert, welche ein Oszilloskop triggert. Nach einer gewissen Flugzeit von etwa  $12,1 \mu\text{s}$  im Reflektormassenspektrometer treffen die ionisierten Moleküle auf den Multikanalplatten auf. Der entstehende Spannungspuls wird verstärkt (Becker und Hickel, HFAC-26) und auf Kanal 1 des Oszilloskops eingelesen. Über eine GPIB-Schnittstelle liest der Computer das Oszilloskop aus. Das Auslesen kann nicht zeitkritisch

<sup>3</sup>Eine negative Verzögerung von  $170 \mu\text{s}$  - so zu sagen ein Pretrigger - ist analog nicht möglich. Da aber alle zeitkritischen Geräte über Verzögerungseinheiten angesteuert werden, müssen die anderen Verzögerungseinheiten nur jeweilig um diesen Betrag erhöht werden.



**Abbildung 3.8:** Geschwindigkeitsverteilung im Driftdetektor für von der Oberfläche gestreute NO Moleküle bei einer Probentemperatur von 85 K. Rot gepunktet ist eine 85 K Maxwell-Boltzmann-Gasphasenverteilung eingezeichnet und blau gestrichelt eine 85 K Maxwell-Boltzmann-Flussverteilung.

gesteuert werden, da die Elektronik im verwendeten Oszilloskop sich nicht innerhalb von 100 ms ansteuern lässt. Deshalb wird das Oszilloskop zu einer beliebigen Zeit ausgelesen und innerhalb des Computers mit dem Vorsignal verglichen. Ist das Signal mit dem Signal aus der vorigen Aufnahme über alle 500 Kanäle identisch, wird die Aufnahme verworfen, ansonsten handelt es sich um eine neue Aufnahme. Nach einer neuen Aufnahme wird die automatische Steuerung für den Verdopplerkristall (Inrad, Autotracker III) über eine serielle Schnittstelle ausgelesen, um die Intensität des Nachweislasers zu erfassen. Mehrere solche Zyklen können gemittelt oder addiert werden, bevor vom Computer eine neue Verzögerung oder Wellenlänge eingestellt wird.

### 3.2.6 Lasersystem

Ein gütegeschalteter, frequenzverdreifender, gepulster Nd:YAG-Laser (Quanta Ray DCR 11, 355 nm, 7 ns FWHM) desorbiert NO von der Oberfläche. Die erste Absorptionsbande des  $C_{60}$  korreliert zum  $LUMO+1 \leftrightarrow HOMO$ - und zum  $LUMO \leftrightarrow HOMO-1$ -Übergang. Sie ist in Resonanz mit dem Anregungslaser. Der Strahl wird durch eine  $f = 300$  mm Quarzlinse fokussiert und trifft unter einem Winkel von  $85^\circ$  auf die Probe. Dabei erzeugt er einen  $0,11 \text{ cm}^2$  großen, elliptischen Fleck mit einer durchschnittlichen Fluenz von  $3 \text{ mJ/cm}^2$ . Durch die leicht schräg gestellte Probe wird hierbei 12% s- und 88% p-Polarisierung erzeugt.

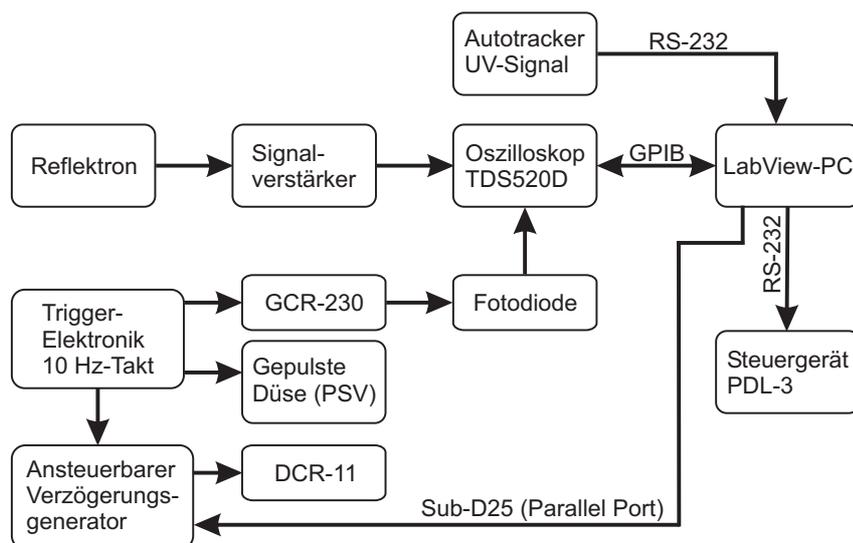


Abbildung 3.9: Die Signalaufnahme für Messungen.

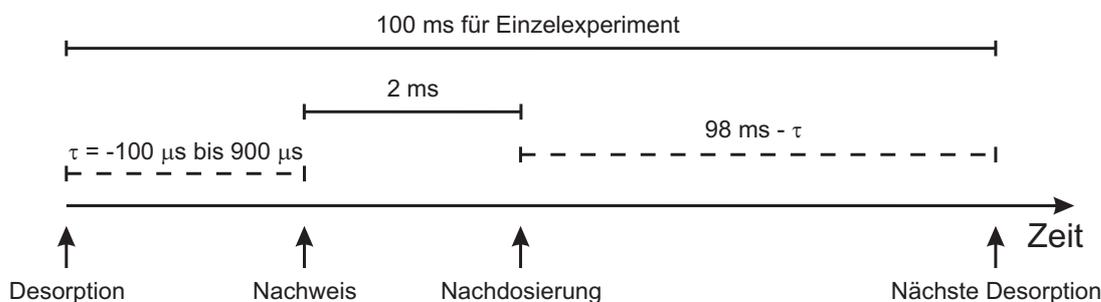


Abbildung 3.10: Der zeitliche Ablauf während der Desorption

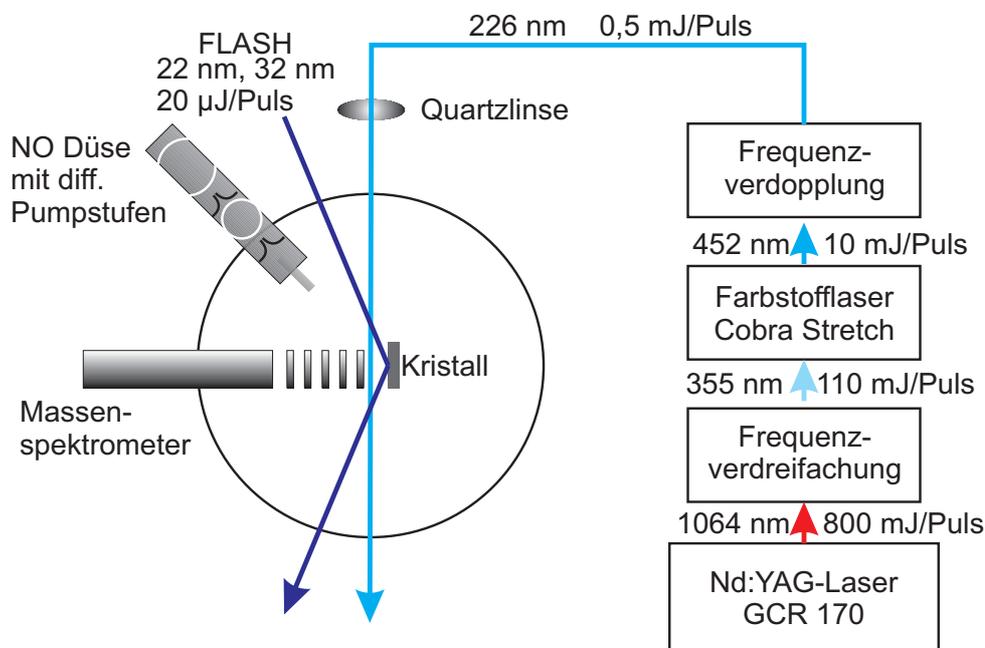
Der Nachweis erfolgt durch einen frequenzverdoppelten Farbstofflaser (PDL-3, Spectra Physics,  $\Delta\tilde{\nu} \approx 0.07 \text{ cm}^{-1}$ ), welcher durch einen frequenzverdreifachten Nd:YAG-Laser (Quanta Ray, GCR-230) gepumpt wird. Nach einer justierbaren Flugstrecke von 17–25 mm werden die Moleküle in den  $\gamma$ -Banden um 226 nm nachgewiesen, wozu der Farbstofflaser in BBO<sup>4</sup> frequenzverdoppelt wird. Die ionisierten Moleküle werden, wenn nicht anders erwähnt, in einem Reflektronflugzeitmassenspektrometer nach Masse getrennt und auf Mikrokanalplatten nachgewiesen. Eine zweite Möglichkeit des Nachweises ist der in Abschnitt 3.2.4 beschriebene Driftdetektor. Während der Messungen mit dem Driftdetektor wurde das oben beschriebene Farbstofflasersystem zum Nachweis atomaren Wasserstoffs benutzt und stand deshalb nicht zur Verfügung. Die schmalbandige Strahlung bei 226 nm wurde deshalb durch Mischung von 355 nm und 630 nm in BBO erzeugt. Zur Erzeugung von 630 nm wurde ein Teil der frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laserstrahlung zum Pumpen eines Farbstofflasers (PDL-1, Spectra Physics,  $\Delta\nu \approx 0.2 \text{ cm}^{-1}$ ) verwendet. Die frequenzverdreifachte Strahlung des Nd:YAG-Lasers wurde entsprechend der Laufzeit im Farbstofflaser verzögert und mit der 630-nm-Strahlung in einer selbstgebauten Abstimmereinheit zur Phasenanpassung des BBO-Kristalls gemischt. Zu beachten ist, dass der

<sup>4</sup>BBO: Bariumbetaoxid,  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_3$

Nd:YAG-Laser geseedet sein muss, um die Schmalbandigkeit zu gewährleisten.

### 3.3 Apparatur zur NO Desorption von Graphit mittels FLASH

Der Aufbau für die Laserdesorption von NO mittels Freien Elektronenlaser in Hamburg (Free Electron Laser At Hamburg, FLASH) [84] wird im weiteren beschrieben. Eine Schemazeichnung stellt Abbildung 3.11 da. Die einzelnen Komponenten werden im folgenden



**Abbildung 3.11:** Schema des Aufbaus zur NO Desorption von Graphit am Freien Elektronen Laser in Hamburg.

beschrieben.

#### 3.3.1 UHV-Kammer

In der Mitte der Kammer befinden sich auf zwei Seiten eines Kaltfingers HOPG Kristalle, welche mittels flüssigem Stickstoff bis auf ca. 95 K gekühlt werden können. Zur Präparation wird der Kristall an Luft gespalten und dann im UHV mehrere Minuten bei 800 K ausgeheizt. Stickstoffmonoxid wird durch eine gepulste Düse (Eigenbau, modifizierte Bosch Kfz-Einspritzdüse) und zwei differentiell gepumpten Abscheidern (1. Stufe: Pfeiffer TPU 260, 260 l/s; 2. Stufe: Pfeiffer TMU 071, 71 l/s) im 5 Hz Takt auf die Probe dosiert<sup>5</sup>. Der Hintergrunddruck der Düse beträgt etwa 20 mbar, was zu einem annähernd thermischen NO Strahl führt. Der Hintergrunddruck der Kammer steigt während des Betriebes der Düse von  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar auf  $1 \cdot 10^{-9}$  mbar.

Die Partikelfreiheit ist für den Betrieb von FLASH von hoher Bedeutung. Schon kleinste

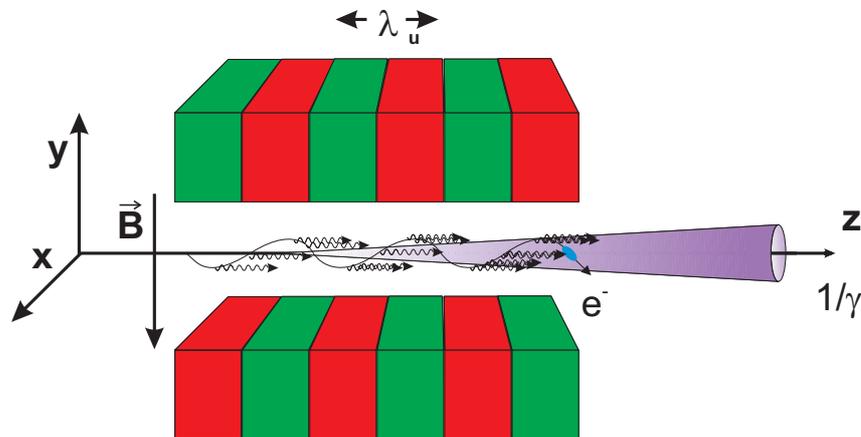
<sup>5</sup>FLASH arbeitet mit 5 Hz. Somit wird nur mit 5 Hz desorbiert und es braucht auch nur mit dieser Frequenz begast zu werden

Partikel können den Undulatoren schaden. Somit ist es für den Betrieb einer Vakuumkammer an FLASH Voraussetzung, dass diese ölfrei betrieben wird. Die Turbomolekularpumpe der Hauptkammer (Varian 550, 5501/s) und alle anderen Turbomolekularpumpen werden deshalb rückseitig von ölfreien Scrollpumpen (Varian, Triscroll) evakuiert. Die Verbindung zum FLASH wird auch über eine differentielle Pumpstufe geführt. Der Druck in den Strahlführungsrohren von FLASH ist nur im oberen  $10^{-8}$  mbar Bereich, was für Oberflächenexperimente nicht ausreichend ist. Diese differentielle Pumpstufe wird von einer Turbomolekularpumpe (Pfeiffer, TMU 260, 2601/s) evakuiert. Zur Beschickung des Kristalls mit atomarem Wasserstoff ist eine thermische Atomstrahlquelle montiert, welche für andere Experimente benutzt wurde.

### 3.3.2 Lasersystem

#### Desorption

In einem Freien Elektronen Laser werden Elektronen in Linearbeschleunigern auf relativistische Geschwindigkeiten beschleunigt.  $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\beta}} \gg 1$ .  $\beta = \frac{v^2}{c^2}$  ist das Verhältnis aus Elektronengeschwindigkeit  $v$  und Lichtgeschwindigkeit  $c$ . Werden diese Elektronen in einem Magnetfeld abgelenkt, wird Bremsstrahlung ausgesendet. Zum Ablenken der Elektronen werden sogenannte Undulatoren eingesetzt, die aus wechselseitig gepolten Magneten in einem bestimmten Abstand aufgebaut sind. Das Schema eines Undulators mit einem durchlaufenden Elektronenstrahl ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Das senkrecht ange-



**Abbildung 3.12:** Aufbau eines Undulators aus wechselseitig gepolten Magneten. Die Ablenkermagneten zwingen die Elektronen auf eine sinusförmige Bahn in der x-z Ebene. Die abgegebene Bremsstrahlung ist aufgrund der relativistischen Geschwindigkeit der Elektronen gerichtet.

ordnete Magnetfeld von FLASH ( $\vec{B}(0, B_y, 0)$ ) zwingt die Elektronen durch die Lorentzkraft  $\vec{F} = \vec{v} \times \vec{B}$  zu einer Schwingung in der  $\vec{x} - \vec{z}$  Ebene. Die Lösung der Bewegungsgleichung

$$m_e \gamma \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{v} \times \vec{B} \quad (3.1)$$

für die Elektronen entlang der Strahlrichtung  $z$  ergibt

$$x(z) = -K \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_u} z\right). \quad (3.2)$$

$\lambda_u$  ist die Periodenlänge des Undulators,  $\beta_z$  ist  $\beta$  in  $z$  Richtung und  $K = \frac{eB_0\lambda_u}{2\pi\gamma\beta_z}$  der Undulatorparameter.

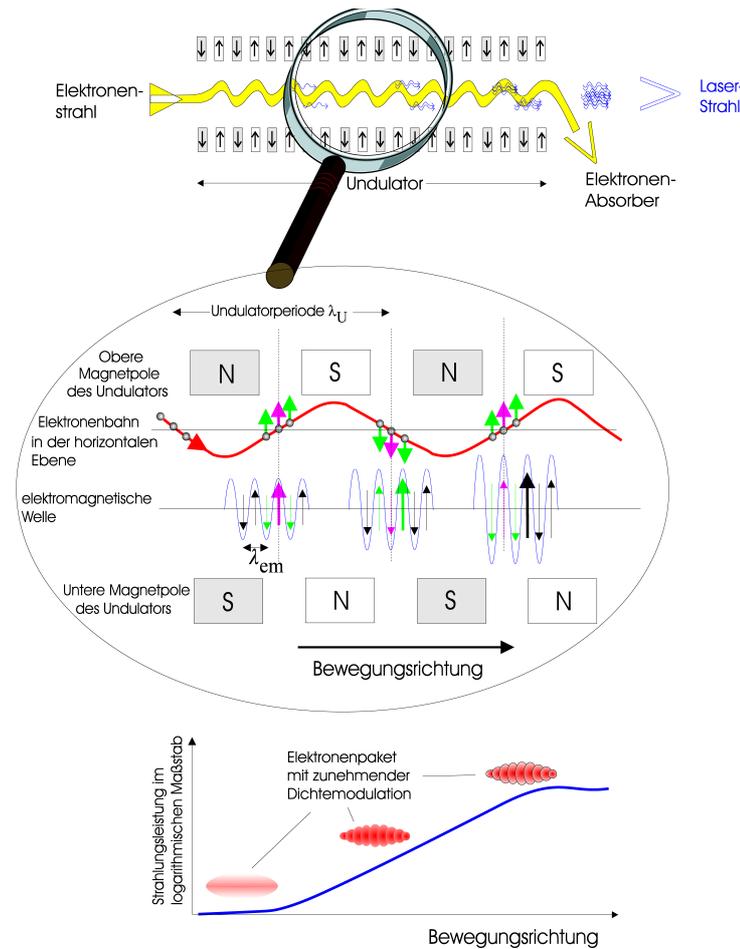
Die Wellenlänge der ausgesandten Strahlung ist weiterhin abhängig von der kinetischen Energie der Elektronen und dem Undulatorparameter. Innerhalb eines Pulses werden bedingt durch die Elektronenerzeugung viele Einzelpulse (macro bunch) mit einem zeitlichen Abstand von etwa zehn Mikrosekunden erzeugt. Die so erzeugte Strahlung ist jedoch nicht kohärent. Die Kohärenz wird in durch selbstverstärkte spontane Emission (self-amplified spontaneous emission, SASE) erzeugt. Dieser Prozess ist in Abbildung 3.13 illustriert. Die Elektronen wechselwirken nicht nur mit dem Magnetfeld, sondern auch mit der erzeugten Lichtwelle. Elektronen die sich auf der ansteigenden Seite der Lichtwelle befinden werden durch diese gebremst, Elektronen auf der absteigenden Seiten werden durch diese beschleunigt. Dadurch nimmt die Kohärenz im Puls zu. Während der Puls am Anfang noch völlig inkohärent war, werden die Elektronen durch die Lichtwelle "geordnet". Die Leistung wird dabei um einige Größenordnungen verstärkt. Je stärker die elektromagnetische Welle ist, desto stärker wird der SASE Effekt.

Dem Benutzer am FLASH wird freigestellt, wie viele Pulse er aus einem Pulszug benutzen möchte. Für alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche wurde lediglich ein Puls pro Pulszug selektiert (single-bunch Betrieb). Dieser schwach fokussierte  $\hat{p}$ -polarisierte Strahl trifft an Beamline 1 die Kristalloberfläche unter einem Winkel von  $67,5^\circ$  relativ zur Oberflächennormalen. Durch den schrägen Einfall erhält man einen ellipsoiden,  $200 \times 300 \mu\text{m}^2$  großen Fleck auf der Probe mit einer Fläche von  $0,49 \text{ mm}^2$ . Die Pulsdauer des FLASH beträgt zwischen 25 und 50 fs (FWHM) bei einer Intensität von etwa  $25 \pm 10 \mu\text{J}$  [88]. Somit resultiert eine durchschnittliche Fluenz von  $5,1 \text{ mJ/cm}^2$ , wovon circa 50% absorbiert werden.

#### Nachweis

Der NO Nachweis erfolgt über ein Nd:YAG Laser (Quanta Ray, GCR-170,  $\lambda = 355 \text{ ns}$ ,  $\tau = 7 \text{ ns}$ ) gepumptes kommerzielles Farbstofflasersystem der Firma Sirah (Cobra Stretch,  $\Delta\tilde{\nu} = 0,06 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda \approx 454 \text{ nm}$ ). Die abstimmbare Wellenlänge wird frequenzverdoppelt in BBO, um die endgültige Wellenlänge um  $226 \text{ nm}$  zu erhalten. Durch eine  $f = 1000 \text{ mm}$  Quarzlinse wird der Strahl etwa  $7 \text{ mm}$  in Oberflächennormalenrichtung der Probe fokussiert, um desorbierende NO Moleküle in einem in Abschnitt 2.6.2 beschriebenen REMPI Prozess zu ionisieren. Die ionisierten NO Moleküle werden in einem Flugzeitmassenspektrometer vom Wiley-McLaren-Typ detektiert. Die Spannungspulse aus den Mikrokanalplatten werden direkt in ein digitales Oszilloskop gespeist, welches die Daten zu einem PC weiterleitet. Da der Nachweislaser mit  $10 \text{ Hz}$  arbeitet, FLASH jedoch nur mit  $5 \text{ Hz}$ , wird immer abwechselnd Signal und Untergrund gemessen (toggle mode). Die Steuerung des Experiments und Datenaufnahme sind mit kleinen Veränderungen analog zu der unter Abschnitt 3.2.5 beschriebenen. Es wurde jedoch im allgemeinen jeder Schuss einzeln

### 3.3 Apparatur zur NO Desorption von Graphit mittels FLASH



**Abbildung 3.13:** SASE Prinzip; Oben: Der Elektronenstrahl wird beim Durchgang des Undulators abgelenkt und erzeugt eine Lichtwelle; Mitte: Die Lichtwelle beeinflusst die Elektronen, einige werden beschleunigt, andere gebremst. Es kommt zu einer Dichtemodulation der Elektronen. *Anmerkung: Die Magnetpole sind hier aus didaktischen Gründen in der Papierebene angeordnet. Eigentlich befinden sie sich in Normalenrichtung zu der Papierebene.* Unten: Zunahme der Dichtemodulation der Elektronen in Strahlrichtung. Aus [85, 86, 87]

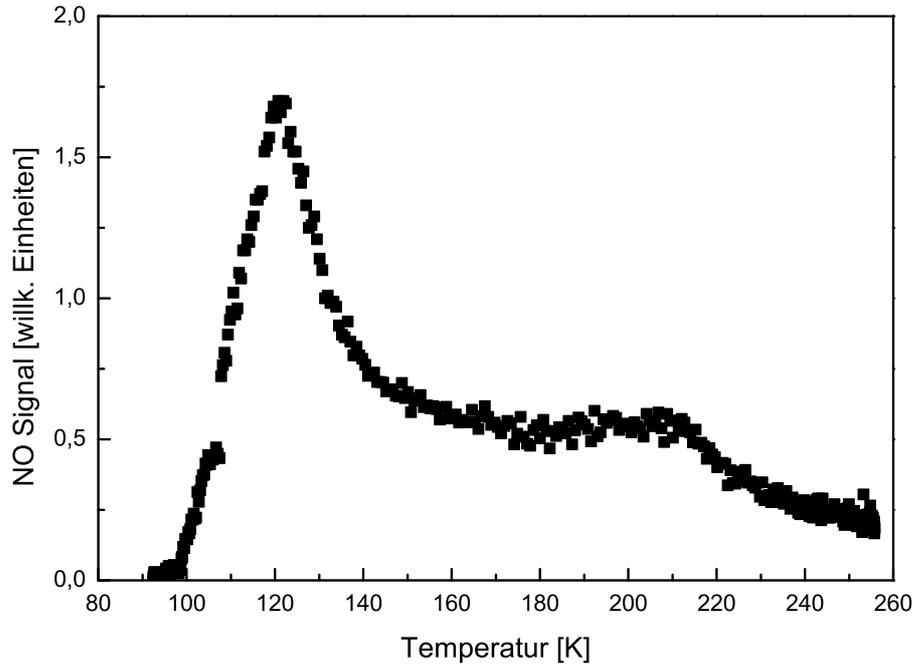
aufgezeichnet. Die Steuerung der Verzögerung zwischen FLASH und Nachweislasers erfolgte computergesteuert über eine PCI-Karte (BME, Bergmann Elektronik, BME\_G03p). Zusätzlich wurde eine digitale Schussnummer von FLASH eingelesen, die es ermöglichte, im nachhinein die aufgenommenen Daten den von FLASH zur Verfügung gestellten Intensitäten zuzuordnen. Durch das geänderte Lasersystem wurden kleinere Änderungen des Computerprogramms zur Messwerterfassung durchgeführt.

# 4 Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse getrennt nach Oberfläche und desorbiertem Atom bzw. Molekül vorgestellt. Zunächst wurde thermische Desorptionsspektroskopie von NO auf C<sub>60</sub> durchgeführt. Die ersten Ergebnisse wurden an der ungeordneten C<sub>60</sub> Oberfläche gemessen, danach folgen die Ergebnisse an einer geordneten C<sub>60</sub> Oberfläche auf Cu(111). Den Abschluss bildet bei hoher Photonenenergie mit Femtosekunden-Pulsen das System NO/HOPG.

## 4.1 Thermische Desorptionsspektroskopie

Ein typisches thermisches Desorptionsspektrum (TDS) zeigt Abbildung 4.1 welches mit dem in Kapitel 3.1 beschriebenen Aufbau aufgenommen wurde. Das Hauptmaximum der Desorption liegt bei einer Proben temperatur von etwa 120 K. Ein zweites, breites Maximum befindet sich um 210 K. Bei einer Heizrate von 5 K/s lässt sich mit Gleichung 2.8 die Adsorptionsenergie bestimmen. Für den schwach gebundenen Zustand ergibt sich eine Adsorptionsenergie von  $E_{a1} = 0,30$  eV bei einem vorexponentiellen Faktor von  $\nu_1 = 6,8 \cdot 10^{12}$  Hz und für den stärker gebundenen Zustand eine Adsorptionsenergie von  $E_{a2} = 0,55$  eV bei einem vorexponentiellen Faktor von  $\nu_2 = 1,2 \cdot 10^{13}$  Hz. Die NO Adsorption auf Metallen wurde eingehend mit TDS untersucht. Hierbei liegt die Adsorptionsenergie üblicherweise höher, um etwa 1 eV. Auf Pt(111) wurde eine Bindungsenergie von 1,08 eV bei einem vorexponentiellen Faktor von  $\nu = 10^{16}$  Hz beobachtet [89]. Auf Pt(110) und Pt(100) wurden Werte von  $E_a = 1,45$  eV und  $E_a = 1,50$  eV gefunden [90]. Halbleiteroberflächen weisen meist eine geringere Bindungsenergie in der Höhe von ca. 0,5 eV auf. Die Adsorptionsenergie von NO auf NiO(100) beispielsweise beträgt 0,56 eV [91]. Ein TDS von NO auf Graphit findet sich in [42]. Der Beginn der Desorption setzt bei etwa 95 K ein, erreicht sein Maximum bei 120 K und nimmt dann kontinuierlich ab. Auf HOPG existiert nur eine Bindungsmöglichkeit für adsorbierte Atome, ein on-top Platz. Entsprechend erwartet man im TDS auch nur ein ausgeprägtes Maximum. Während sich für chemisorbierte, also stark gebundene Atome die Oberfläche deformiert, wobei der bindende Kohlenstoff aus der Ebene angehoben ist, wurde für schwach gebundene Atome und Moleküle wie bei der NO Adsorption eine solche Verformung nicht nachgewiesen. Infrarotspektroskopische (IR) Untersuchungen zeigten im Fall des Graphits lediglich einen Adsorptionsplatz mit einer Doppellinie bei  $1863\text{ cm}^{-1}$  und  $1768\text{ cm}^{-1}$  [41]. Die Doppellinie ist Folge der Adsorption von Dimeren (NO)<sub>2</sub> und nicht von einzelnen NO Molekülen an verschiedenen



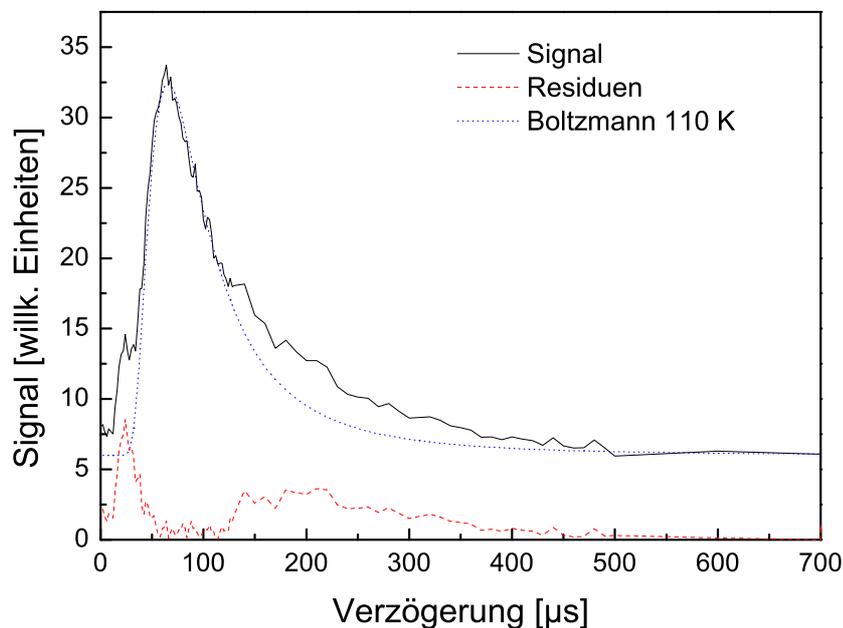
**Abbildung 4.1:** Ein typisches thermisches NO Desorptionsspektrum von  $C_{60}/Cu(111)$  aufgenommen mit einer Heizrate von  $\beta = 5 \text{ K/s}$ . Zwei Maxima sind erkennbar bei etwa 120 K und 210 K.

Plätzen. Dieser Schluss kann aus bedeckungsabhängigen IR-spektroskopischen Untersuchungen gezogen werden. Die Abweichungen zur Gasphase ( $1866 \text{ cm}^{-1}$  und  $1767 \text{ cm}^{-1}$ ) sind mit einigen Wellenzahlen verhältnismäßig gering, was auf eine schwache Wechselwirkung mit dem Adsorbat rückschließen lässt.  $C_{60}$  bietet gegenüber der Adsorption auf HOPG zusätzlich zu on-top Plätzen noch weitere Bindungsmöglichkeiten an. Die großen Zwischenräume zwischen den  $C_{60}$ -Molekülen erlauben es, kleine Moleküle zu beherbergen. Hierbei können von sehr kleinen Molekülen sowohl die Zwischenräume zwischen vier  $C_{60}$ -Molekülen in einer Ebene (tetraedrische Lücken) als auch im Volumen zwischen acht  $C_{60}$ -Molekülen (oktaedrische Lücken) eingenommen werden. Größere Moleküle wie, NO zumal als Dimer, finden allerdings nur in den tetraedischen Lücken Platz. Berechnungen für die Adsorption von CO finden sich bei [92]. Die energetisch günstigste Position - also mit der stärksten Bindung - ist die oktaedrisch koordinierte Bindung im Volumen. Erwartungsgemäß findet man im Fall des  $C_{60}$  zwei Doppellinien im IR-Spektrum [63]. Hier handelt es sich um zwei verschiedenen Doppellinien, die bedeckungsabhängig wachsen beziehungsweise wieder abnehmen. Bei geringen Bedeckungen wächst zuerst die Doppellinie bei  $1853$  und  $1755 \text{ cm}^{-1}$ . Zu höheren Bedeckungen erscheint eine zweite Doppellinie bei  $1858$  und  $1765 \text{ cm}^{-1}$ . Die weniger gestörte Doppellinie lässt sich den on-top-Plätzen zuordnen, die ebenso im HOPG vorhanden sind. Die stärker gestörten Linien korrelieren zu den Molekülen in den oktaedrischen Lücken. Diese werden als erstes besetzt, da ihre Bindungsenergie größer ist. Die stärkere Abweichung von der Gasphasenenergie ist ein Zeichen für das sie stärker beeinflussende Potential der umgebenden  $C_{60}$ -Moleküle. Im Graphit-TDS und im  $C_{60}$ -TDS befindet sich das erste Desorptionsmaximum bei etwa

der gleichen Temperatur, 120 K. Im Falle des HOPG nimmt danach die Desorption monoton ab. Bei  $C_{60}$  hingegen erscheint ein zweites Maximum bei etwa 210 K. Dieses lässt sich den stärker gebundenen Molekülen in den oktaedrischen Zwischenräumen zuordnen, welche bereits in IR-Untersuchungen gefunden wurde.

## 4.2 Ungeordnete $C_{60}$ Oberfläche

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der NO Laserdesorption von  $C_{60}$  vorgestellt. Abbildung 4.2 zeigt ein typisches Spektrum, aufgenommen auf dem Bandenkopf des  $R_{11} + Q_{21}$ -Zweiges bei einer Oberflächentemperatur von  $T = 110$  K. Drei unterschied-

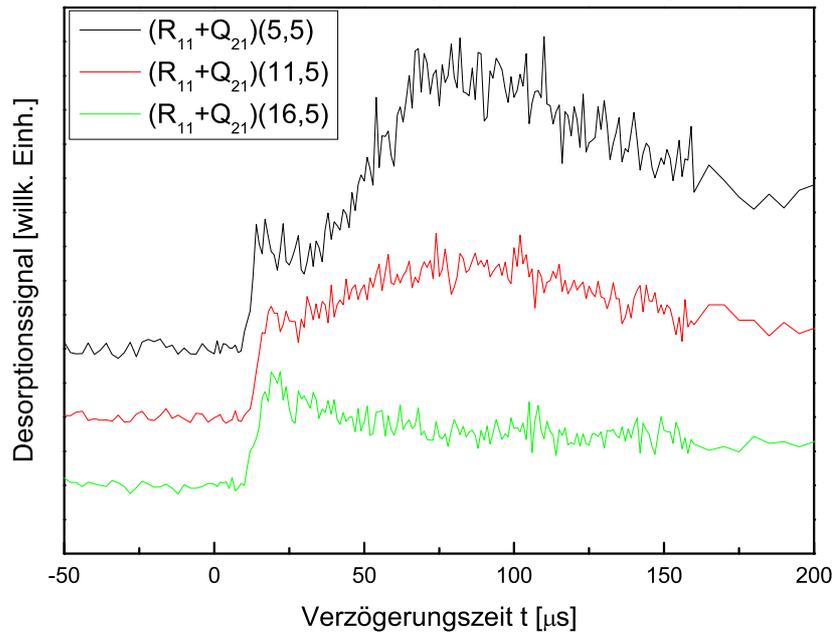


**Abbildung 4.2:** Variation der Verzögerung zwischen Nachweis und Probelaser auf dem Bandenkopf des  $R_{11} + Q_{21}$  ( $J'' = 0,5\dots5,5$ ). Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist eine Maxwell-Boltzmann-Flussverteilung von  $E_{kin} = 110$  K an die Daten angepasst. Die Residuen sind unten noch einmal aufgeführt.

liche Eigenschaften lassen sich erkennen. Dominierend ist ein Hauptmaximum bei einer Verzögerungszeit von  $\Delta t = 80 \mu s$ . Dieses Hauptmaximum lässt sich gut mit einer Maxwell-Boltzmann-Flussverteilung von  $T_{kin} = 110$  K anpassen, allerdings ergeben sich kleine Differenzen bei Zeiten zwischen  $120 \mu s$  und etwa  $500 \mu s$ . Zieht man die Flussverteilung von den Daten ab, wird ein "schneller" Kanal um  $24 \mu s$  sichtbar. Der durch die Flussverteilung angepasste Kanal wird im weiteren als "langsamer" Kanal bezeichnet. Die Kanäle werden aufgrund ihrer unterschiedlichen Eigenschaften im folgendem separat diskutiert.

### 4.2.1 Schneller Kanal

Der schnelle Kanal bei etwa  $24 \mu\text{s}$  Verzögerung äußert sich als Schulter für niedrige Rotationszustände, dominiert aber das Signal für hohe Rotationszustände, wie in Abbildung 4.3 zu sehen ist. Dies erlaubt eine erste Abschätzung der Rotationstemperaturen, welche

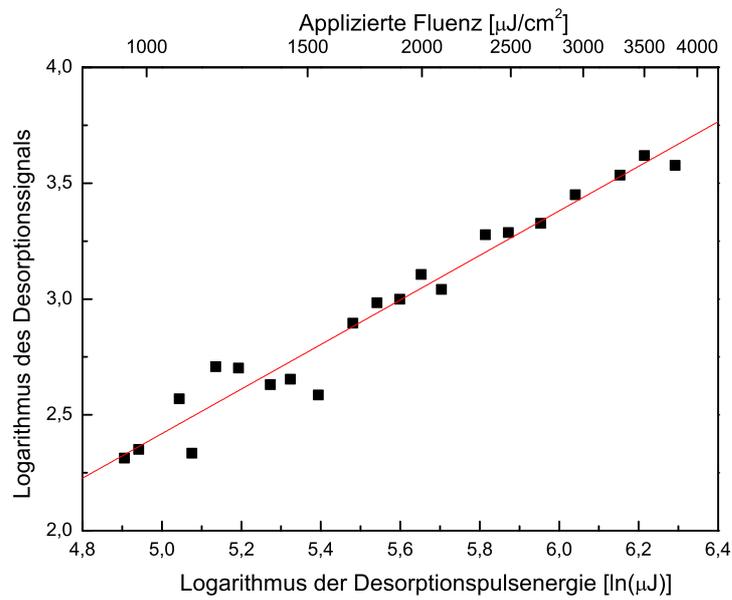


**Abbildung 4.3:** Zwei unterschiedliche Desorptionskanäle werden für verschiedene Rotationsanregungen sichtbar. Ein schneller Kanal bei etwa  $24 \mu\text{s}$  dominiert das Signal für hohe Rotationszustände. Für niedrige Rotationsanregungen dominiert hingegen der langsame Kanal.

für den schnellen Kanal offensichtlich höher sein muss. Prozentual stellt der schnelle Kanal auf dem Bandenkopf etwa 8% des Gesamtsignals und der langsame 92%. Bei höheren Rotationszuständen nimmt das Verhältnis zu Gunsten des schnellen Kanals immer mehr zu, bis bei  $J'' = 32,5$  fast ausschließlich der schnelle Kanal detektiert wird.

#### Ordnung des schnellen Desorptionskanals

Variiert man die Intensitätsabhängigkeit des Desorptionslasers, lässt sich eine Aussage über die Ordnung des Desorptionsprozesses machen. Abbildung 4.4 zeigt eine lineare Zunahme des REMPI-Signals mit der Desorptionslaserintensität. Die Messung auf einer hohen Rotationsquantenzahl ( $R_{11} + Q_{21}(J'' = 32,5)$ ) erlaubt hierbei eine nahezu untergrundfreie Messung, da im thermischen Gleichgewicht bei Raumtemperatur diese



**Abbildung 4.4:** Die Abhängigkeit des REMPI-Signals von der Desorptionsenergie für den schnellen Kanal in doppelt logarithmischer Darstellung bei Desorptionsenergien bis  $540 \mu\text{J}$ , aufgenommen auf dem Rotationszustand  $R_{11} + Q_{21}(J'' = 32, 5)$ . Die Steigung der Ausgleichsgeraden beträgt  $m = 0,96 \pm 0,05$ .

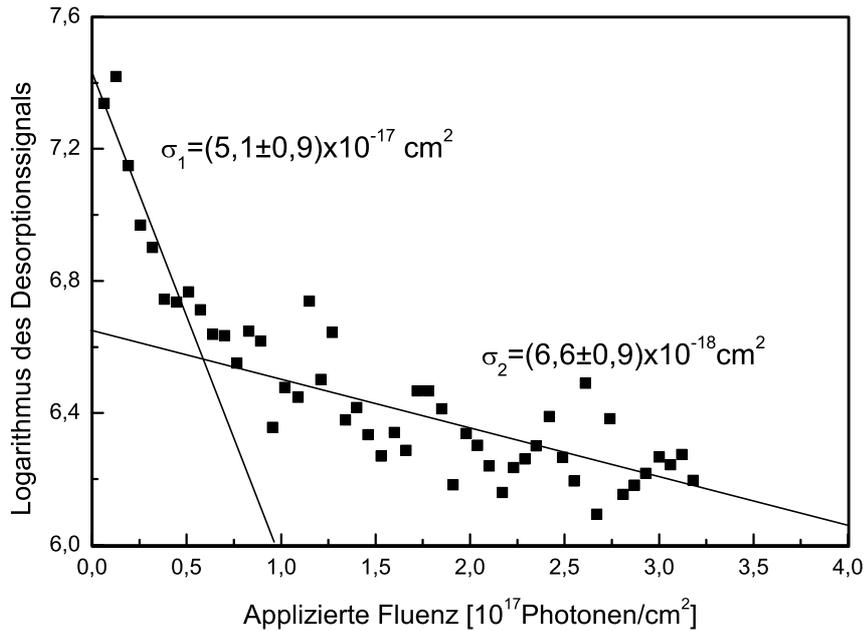
Rotationsresonanz nur zu weniger als 0,1% besetzt ist. Das auf die Probe gegebene Laserlicht besteht durch die schräg gestellte Probe zu 12% aus  $\hat{s}$ -polarisiertem Licht und zu 88% aus  $\hat{p}$ -polarisiertem Licht. 50% des eingestrahlteten Laserlichts werden absorbiert, bestehend aus 1,6%  $\hat{s}$ -polarisiertem Licht und 48,4%  $\hat{p}$ -polarisiertem Licht. Somit besteht der absorbierte Strahl zu 96,8% aus  $\hat{p}$ -polarisiertem Licht und zu 3,2% aus  $\hat{s}$ -polarisiertem Licht. Die Steigung der Ausgleichsgeraden in einer doppelt logarithmischen Auftragung ist  $m = 0,96 \pm 0,05$ . Im Rahmen der Fehler ist der schnelle Kanal damit ein Prozess erster Ordnung. Die Desorption eines Moleküls wird somit genau durch ein Photon hervorgerufen. Ein Desorptionsprozess erster Ordnung wurde schon bei einer Reihe von Systemen beobachtet, sowohl metallischen NO/Pt(111) [93, 89] als auch nicht-metallischen NO/NiO [94] oder NO/Si(100). Der zugrundeliegende Desorptionsprozess kann durch den DIET-Mechanismus erklärt werden. Dabei werden im Substrat durch den Laserpuls Elektronen-Loch-Paare erzeugt, wovon dann die Elektronen oder Löcher in das Adsorbat tunneln können. Das temporär ionische Adsorbat wird dann durch das bindende oder antibindende ionische Potential beschleunigt und es kann zur Desorption kommen. Für eine lineare Fluenzabhängigkeit kann ein Desorptionsquerschnitt bestimmt werden.

### Desorptionsquerschnitt

Bei einer linearen Desorption nimmt die Anzahl der auf der Oberfläche verbleibenden Moleküle exponentiell ab. Die Anzahl der desorbierenden Moleküle  $N_{des}$  nimmt somit exponentiell mit der Zahl der eingestrahlteten Photonen  $N_{ph}$  ab:

$$N_{des} \propto \exp\left(-\frac{\sigma N_{ph}}{A}\right). \quad (4.1)$$

Dabei ist  $A$  die bestrahlte Fläche, die unter einem Winkel von  $85,2^\circ$  zur Oberflächennormalen getroffen wird. Unter diesem Winkel bestrahlt der  $0,5 \times 0,6 \text{ mm}^2$  große Strahl eine Fläche von  $A = 0,113 \text{ cm}^2$ . Zur Bestimmung des Desorptionsquerschnitts in Abbildung 4.5 wurden 50 Laserpulse bei voll bedeckter Probe ohne Nachdosieren aufgenommen. Anschließend wurde die Probe wieder mit NO beschickt und ein weiterer Zyklus aufgenommen. 93 solcher Zyklen wurden gemittelt. Die Desorptionspulsenergie beträgt  $400 \mu\text{J}$ , was bedeutet, dass pro Schuss  $7,15 \cdot 10^{14}$  Photonen appliziert wurden, was wiederum einer Fluenz von  $6,3 \cdot 10^{15}$  Photonen/ $\text{cm}^2$  entspricht. In halblogarithmischer Darstellung lässt sich die Abnahme durch 2 Geraden anpassen, wovon die erste bei niedrigen Fluenzen eine Steigung von  $\sigma_1 = (5,1 \pm 0,9) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$  hat und zu höheren Fluenzen auf  $\sigma_2 = (6,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$  abnimmt. Solch ein Verhalten lässt sich ebenfalls durch einen DIET Prozess erklären und wurde ebenso bei anderen Nichtmetallen in gleicher Größenordnung beobachtet. Für NO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde ein Wirkungsquerschnitt von  $\sigma = (1,0 \dots 2,0) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$  beobachtet, abhängig von der Desorptionswellenlänge [95]. Für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde ein Wirkungsquerschnitt von  $\sigma \approx 1 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$  bestimmt [96] und von  $\sigma = 1,9 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$  bei NO/NiO [94].

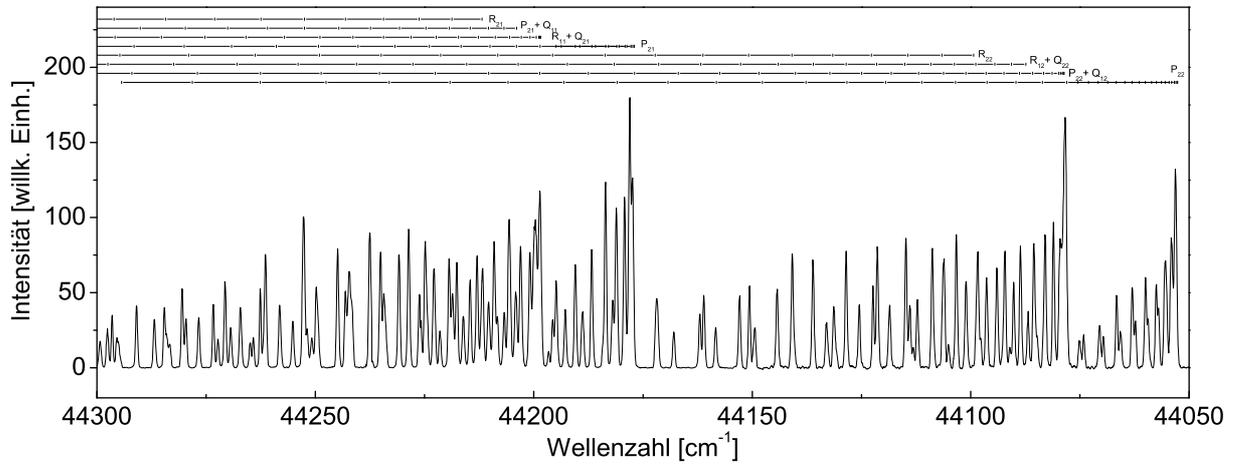


**Abbildung 4.5:** Desorptionsquerschnitt aufgenommen auf dem schnellen Kanal ( $R_{11}+Q_{21}$   $J''=32,5$ ) bei einer Verzögerung von  $\Delta t = 24 \mu s$ .

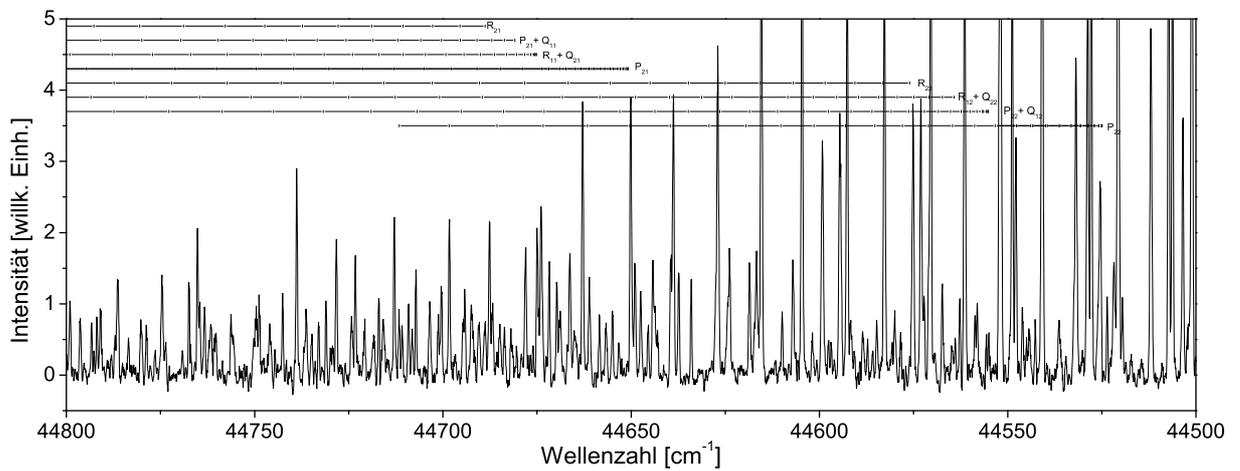
## Rotationsverteilung

Um genaue Einblicke in die Verteilung der inneren Energien zu erhalten, wurde zu einer gegebenen Verzögerung von  $\Delta t = 24 \mu s$ , also auf dem zeitlichen Maximum des schnellen Kanals, ein wellenlängenabhängiges Spektrum aufgezeichnet. Dieses Spektrum stellt die  $\gamma(0,0)$ -Bande in Abbildung 4.6 dar und die  $\gamma(1,1)$ -Bande in Abbildung 4.7.

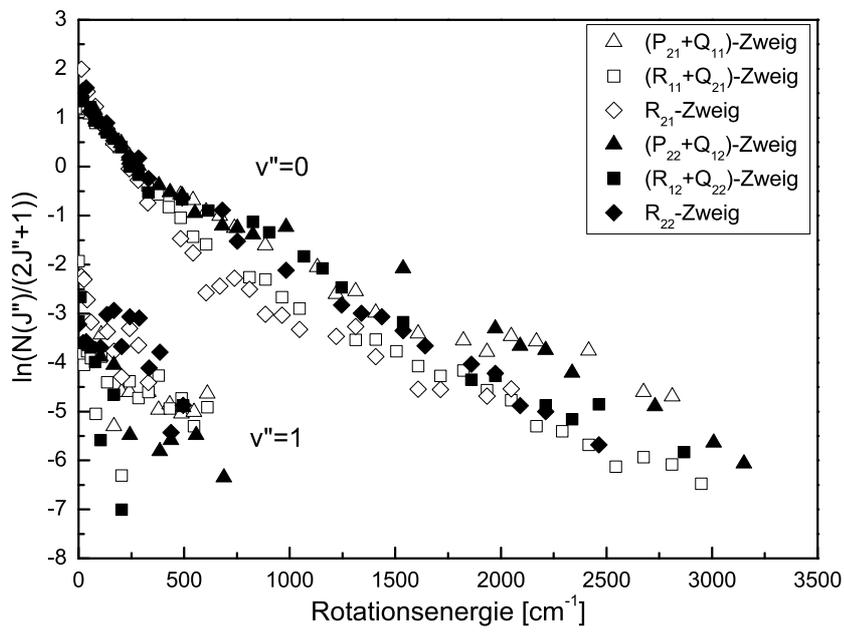
Die Rotations- und Vibrationsbesetzung ist in Form einer Boltzmanndarstellung am übersichtlichsten. Hierzu werden die entartungsbereinigten Besetzungen halblogarithmisch gegen die Zustandsenergie aufgetragen (Abschnitt 2.6.6). Diese Darstellung zeigt Abbildung 4.8. Hierbei handelt es sich offensichtlich um eine nicht-thermische Verteilung. Thermische Verteilungen wären in einer Boltzmanndarstellung durch eine Gerade darstellbar. Stattdessen lässt sich die Verteilung durch zwei Geraden annähern, für niedrige Rotationszustände der  $\gamma(0,0)$ -Bande erhält man eine Rotationstemperatur von  $T_{rot,1} = 370 \text{ K}$  und für hohe Rotationszustände (ab einer Zustandsenergie von circa  $500 \text{ cm}^{-1}$ ) von  $T_{rot,2} = 600 \text{ K}$ . Für  $v'' = 1$  sind die Ergebnisse ähnlich, nur sind aufgrund der geringen Besetzung und der überlappenden  $\gamma(0,0)$ -Bande die Daten schwer auszuwerten. Höhere Rotationszustände der  $\gamma(1,1)$ -Bande waren durch ein zu schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis nicht zugänglich. Für die niedrigen Rotationszustände erhält man eine Rotationstemperatur von  $T_{rot,v''=1} \simeq 390 \text{ K}$ . Die mittlere Rotationsenergie in beiden Zuständen des Grundzustands ist  $\langle E_{rot} \rangle = 299,5 \text{ cm}^{-1}$ . Der  ${}^2\Pi_{1/2}$  Zustand trägt  $\langle E_{rot}({}^2\Pi_{1/2}) \rangle = 124,7 \text{ cm}^{-1}$  zur mittleren Rotationsenergie bei, der  ${}^2\Pi_{3/2}$  Zustand  $\langle E_{rot}({}^2\Pi_{3/2}) \rangle = 174,8 \text{ cm}^{-1}$ . Extrapoliert man die Besetzung in  $v' = 1$  zu hohen  $J''$



**Abbildung 4.6:** Spektrum des schnellen Kanals bei einer zeitlichen Verzögerung von  $\Delta t = 24 \mu\text{s}$  in der  $\gamma(0,0)$ -Bande.



**Abbildung 4.7:** Spektrum des schnellen Kanals bei einer zeitlichen Verzögerung von  $\Delta t = 24 \mu\text{s}$  in der  $\gamma(1,1)$ -Bande.



**Abbildung 4.8:** Rotationsverteilung in Boltzmann-Darstellung des schnellen Kanals bei einer Verzögerung von  $\Delta t = 24 \mu s$ .

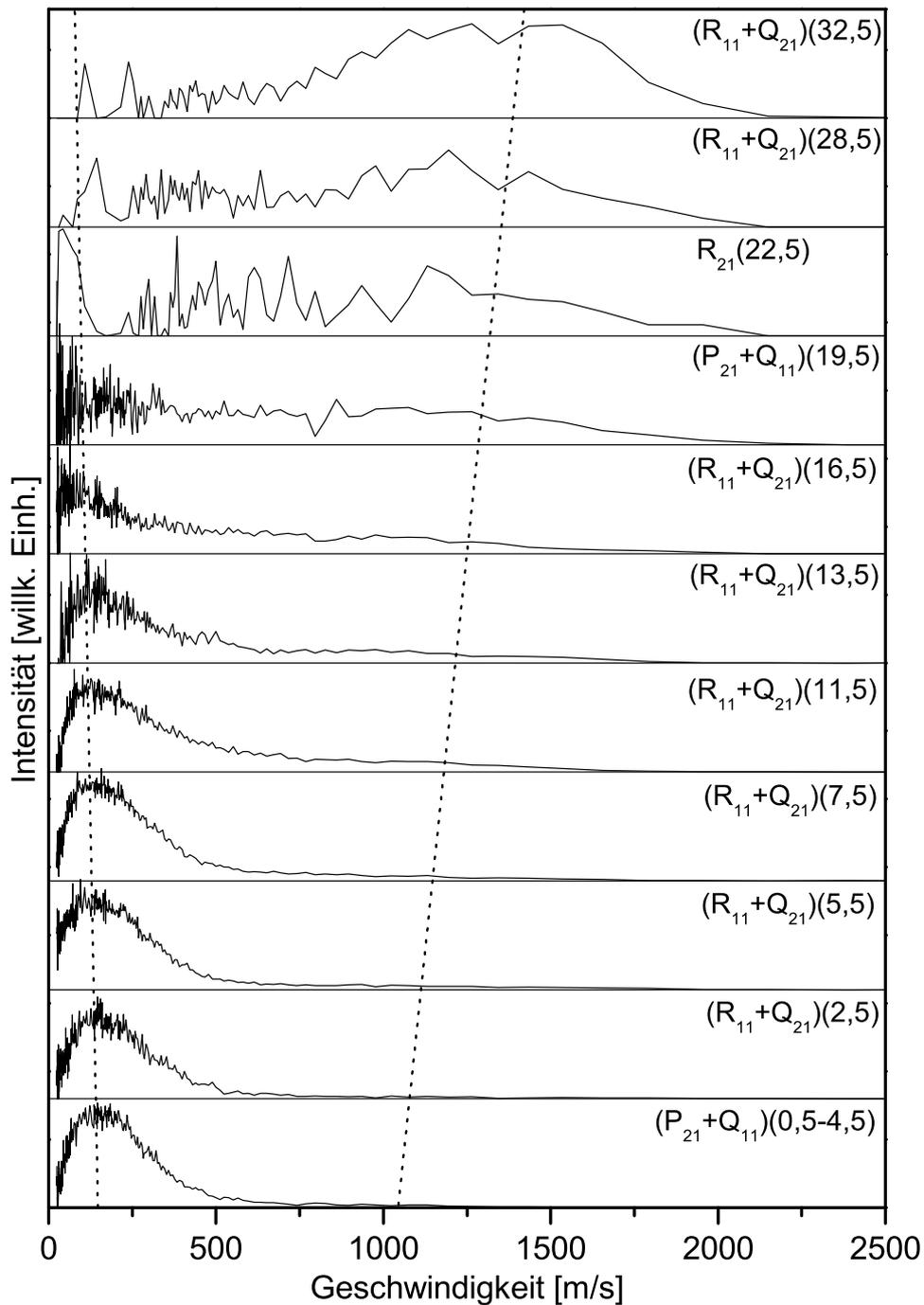
und nimmt die gleiche Verteilung wie in  $v'' = 0$  an, erhält man die Gesamtbesetzung in  $v' = 1$ . Die mittlere Rotationsenergie in  $v' = 1$  beträgt  $\langle E_{rot}(v' = 1) \rangle = 3,4 \text{ cm}^{-1}$ . Eine Aufteilung nach  ${}^2\Pi_{3/2}$  und  ${}^2\Pi_{1/2}$  Zustand ist aufgrund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses nicht möglich. Das Verhältnis der Besetzung in  $v' = 1$  zu der Besetzung in  $v'' = 0$  ist  $N(v' = 1)/N(v'' = 0) = 1,2\%$ . Dies entspricht im thermischen Gleichgewicht einer Vibrationsanregung von  $T_{vib} = 610 \text{ K}$ , eine für einen DIET-Prozess untypisch niedrige Vibrationsanregung. Freund et al. erhielten für die NO Desorption von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine Vibrationstemperatur von  $T_{vib} = 2900 \text{ K}$  [95]. Auch bei dem System NO/NiO wurde eine Rotationstemperatur von  $T_{vib} = 1800 \text{ K}$  für ns-Pulse [66] und  $T_{vib} = 1900 \text{ K}$  für fs-Pulse [94] gefunden. Diese niedrige Vibrationstemperatur zeigt, dass entweder kein NO<sup>-</sup>-Komplex gebildet wird, was durch die hohe Elektronegativität des C<sub>60</sub> durchaus verhindert werden könnte, oder wenn er gebildet wird, dass er adiabatisch relaxiert.

### Geschwindigkeitsverteilung

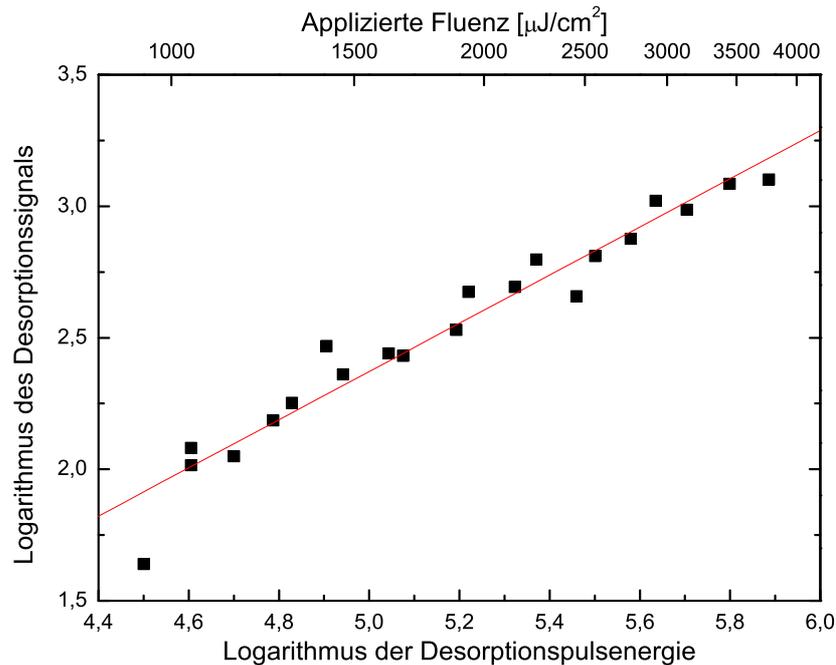
Transformiert man das Verzögerungszeitspektrum aus Abbildung 4.3 in eine Geschwindigkeitsverteilung, ist zu berücksichtigen, dass Ankunftszeitverteilungen nicht durch  $v = s/t$  in Geschwindigkeitsverteilungen transformiert werden dürfen. Grund hierfür ist, dass bei gegebenen Probevolumen des Nachweislasers für unterschiedliche Ankunftszeiten unterschiedliche Geschwindigkeitsbereiche geprobt werden. Für sehr schnelle Moleküle - und damit kurzen Verzögerungen - wird bei gegebenen Probevolumen nur ein sehr großer Geschwindigkeitsbereich im Probevolumen vorliegen. Zu späteren Zeiten, das heißt bei langen Verzögerungen wird der geprobte Geschwindigkeitsbereich immer schmaler, bis bei sehr langen Zeiten alle Moleküle im Probevolumen fast die gleiche Geschwindigkeit haben. Um dies zu berücksichtigen muss eine Jakobi-Transformation durchgeführt werden.

$$S(t) \propto \int_{v=\frac{s}{t}}^{v=\frac{s+\Delta s}{t}} I(v') dv' \approx I(v = s/t) \frac{\Delta s}{t} \implies I(v = \Delta s/t) \propto t S(t) \quad (4.2)$$

Hierbei ist  $S(t)$  das Signal im Zeitbild,  $s$  die Flugstrecke,  $\Delta s$  der Durchmesser des Nachweislasers und  $t$  die Ankunftszeit. Man erhält also die zugehörige Geschwindigkeitsverteilung, indem man die Ankunftszeitverteilung mit  $t$  multipliziert. Eine solche Transformation ist für verschiedene Rotationszustände von  $J'' = (0, 5 \dots 32, 5)$  in Abbildung 4.9 durchgeführt. Für niedrige Rotationszustände dominiert in der Geschwindigkeitsverteilung der langsame Kanal, welcher im Abschnitt 4.2.2 diskutiert wird. Zu höheren Rotationszuständen nimmt dieser immer weiter ab, bis ab einem Rotationszustand  $J'' = 22,5$  fast ausschließlich der schnelle Kanal sichtbar wird. Um die Maxima des schnellen Kanals im Geschwindigkeitsbild zu bestimmen lassen sich die Maxima aus den Verzögerungszeiten heranziehen. Diese sind im Geschwindigkeitsbild durch die rechte gestrichelte Linie markiert. Auf dem Bandenkopf ist das Maximum der Geschwindigkeitsverteilung bei  $v = 1100 \text{ m/s}$ , während es bei  $J'' = 32,5$  bei etwa  $v = 1500 \text{ m/s}$  liegt. Dieser Rotations-Translations-Kopplung genannte Effekt, also die Kopplung der Rotation an die Geschwindigkeit, ist ein bei DIET Prozessen häufig beobachtetes Phänomen [97]. Der schnelle Kanal wird einem DIET Prozess zugeordnet, induziert durch den angeregten (LUMO+1) Zustand des C<sub>60</sub>. Anregung der Oberfläche mit einer Wellenlänge von 532 nm,



**Abbildung 4.9:** Die Geschwindigkeitsverteilung des langsamen und des schnellen Kanals für verschiedene Rotationszustände. Eine starke Translations-Rotations-Kopplung wird beobachtet, ist allerdings für niedrige Rotationszustände aufgrund der Dominanz des langsamen Kanals nur auf den Ankunftszeitspektren zu erkennen. Das Maximum des schnellen Kanals liegt bei niedrigen Rotationszuständen bei etwa 1000 m/s und nimmt bei hohen Rotationszuständen auf etwa 1500 m/s zu.



**Abbildung 4.10:** Abhängigkeit des Signals von der eingestrahelten Laserintensität für den langsamen Kanal bei einer Verzögerung von  $\Delta t = 130 \mu\text{s}$  auf dem Bandenkopf des  $P_{21}+Q_{11}$ -Zweiges. Die Steigung der Ausgleichsgeraden in der doppelt logarithmischen Darstellung beträgt  $m = 0,92 \pm 0,05$ .

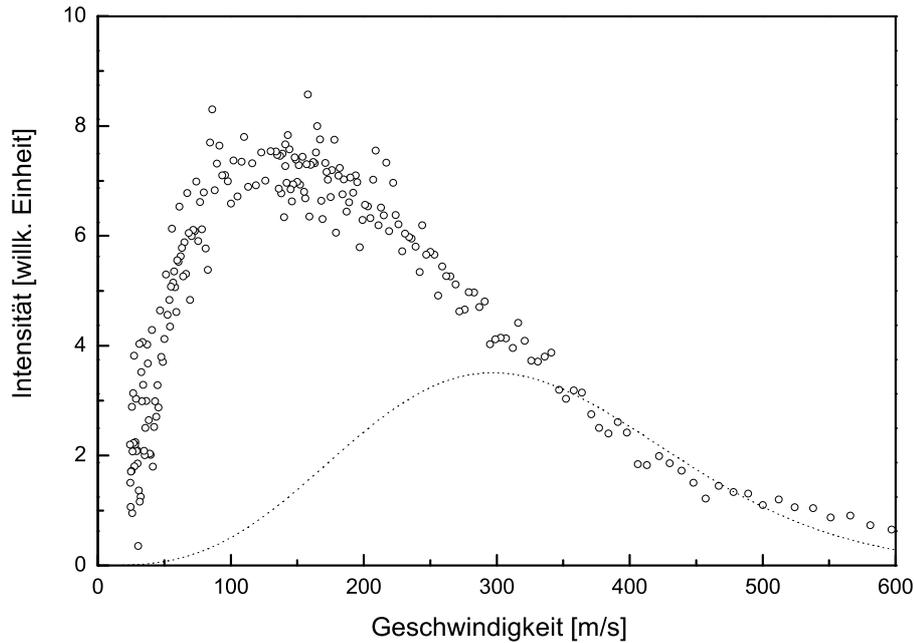
die nicht in Resonanz mit dem Übergang des LUMO+1 $\leftarrow$ HOMO Übergang ist, führt zu keiner Desorption, was diese Interpretation unterstützt.

## 4.2.2 Langsamer Kanal

Der langsame Kanal lässt sich größtenteils durch eine Maxwell-Boltzmann-Flussverteilung von einer kinetischen Temperatur von  $T_{kin} = 110 \text{ K}$  anpassen. Eine mögliche Interpretation wäre eine Desorption durch laserinduziertes Heizen. Im folgenden wird aber gezeigt, dass die Übereinstimmung nur rein zufällig ist und nicht in Richtung einer thermischen Desorption zu interpretieren ist.

### Ordnung des langsamen Desorptionskanals

Die Ordnung des langsamen Kanals wird durch die Variation der Desorptionslaserleistung in Abbildung 4.10 untersucht. Niedrige Rotationsquantenzahlen sind auch im NO Restgas besetzt. Insofern wird eine saubere Messung hier durch einen gewissen Untergrund erschwert. Bei geblocktem Desorptionslaser wurde der Untergrund bestimmt und anschließend von den Messergebnissen abgezogen. Die Steigung der Ausgleichsgeraden in



**Abbildung 4.11:** Transformation der Ankunftszeitverteilung in eine Geschwindigkeitsverteilung des langsamen Kanals bei  $R_{11} + Q_{21}(J'' = 7,5)$ . Angepasst ist eine Maxwell-Boltzmann-Flussverteilung mit einer kinetischen Temperatur von  $T_{kin} = 110$  K.

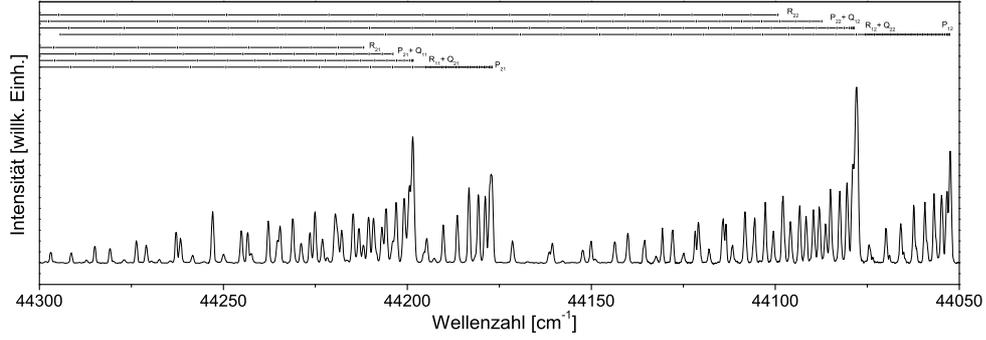
der doppelt logarithmischen Darstellung der Abbildung 4.10 beträgt  $m = 0,92 \pm 0,05 \approx 1$ . Im  $2\sigma$  Konfidenzintervall ist dieses Ergebnis mit einer Einphotonendesorption verträglich.

### Geschwindigkeitsverteilung

Die Transformation der Ankunftszeitverteilung in eine Geschwindigkeitsverteilung zeigt Abbildung 4.11. Angepasst an die Daten ist eine Maxwell-Boltzmann-Flussverteilung für eine Proben temperatur von  $T_{Probe} = 110$  K. Offensichtlich lassen sich die Daten zu langen Flugzeiten beziehungsweise geringen Geschwindigkeiten nicht durch eine solche Verteilung anpassen. Aber auch eine Dimerdesorption kann nicht eine geringere kinetische Energie erklären, als durch die Oberflächentemperatur der Probe zu erwarten wäre. Für die ungeordnete  $C_{60}$  Oberfläche wurde diesem Phänomen aber nicht weiter nachgegangen. Tiefer gehende Analysen finden sich aber im Abschnitt 4.3 für die geordnete  $C_{60}$ -Oberfläche, wo die vermeintlich langsame Geschwindigkeit auf eine verspätete Desorption zurückgeführt werden konnte.

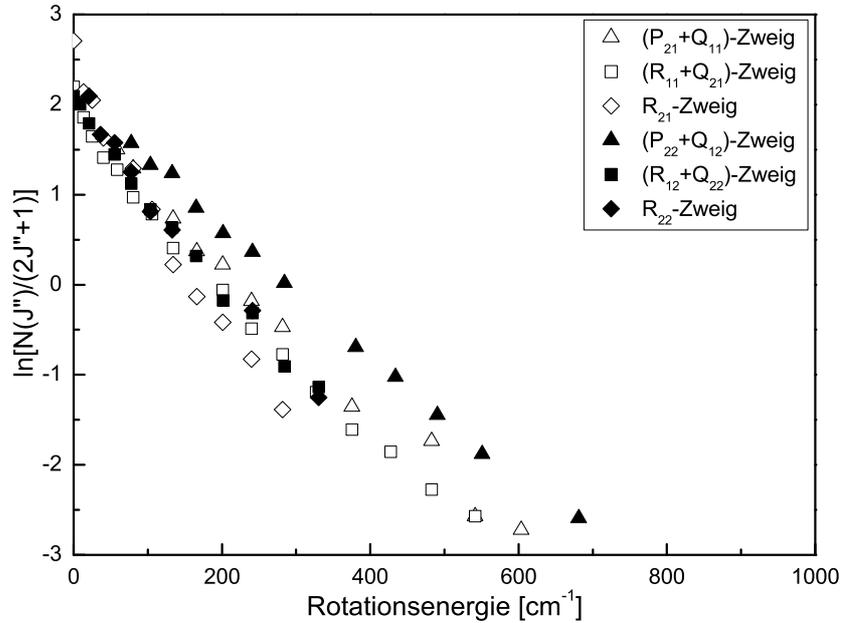
### Rotationsverteilung

Die Rotationsverteilung für den langsamen Kanal ist in Abbildung 4.12 dargestellt. Die Rotationstemperatur ist hier offensichtlich deutlich geringer als im schnellen Ka-



**Abbildung 4.12:** Spektrum des langsamen Kanals bei einer zeitlichen Verzögerung von  $\tau = 130 \mu\text{s}$ .

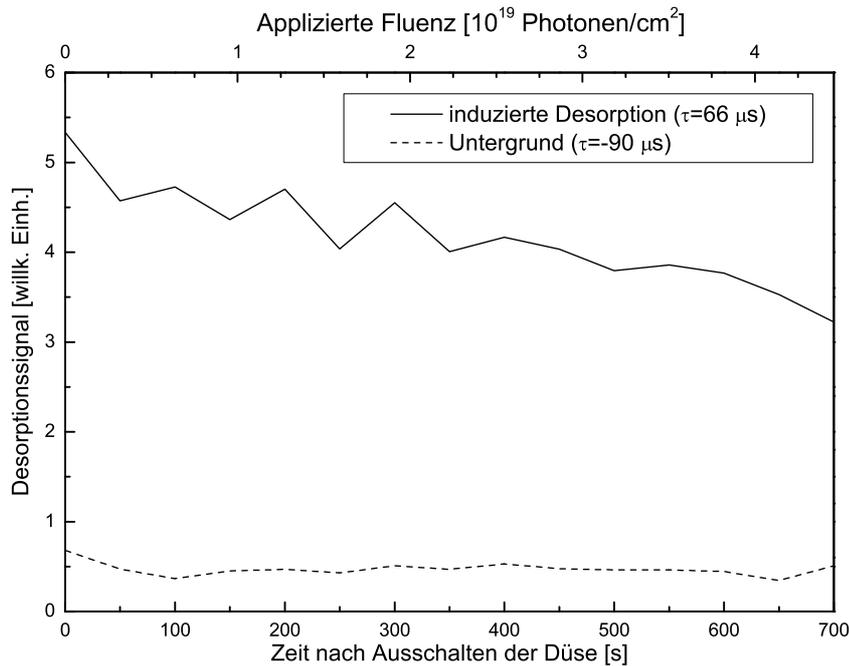
nal. Die Boltzmandarstellung der Rotationsverteilung in Abbildung 4.13 bestätigt diesen Eindruck. Die thermische Verteilung lässt sich durch eine Rotationstemperatur von



**Abbildung 4.13:** Boltzmannplot des Spektrums aus Abbildung 4.12,  $\tau = 130 \mu\text{s}$ .

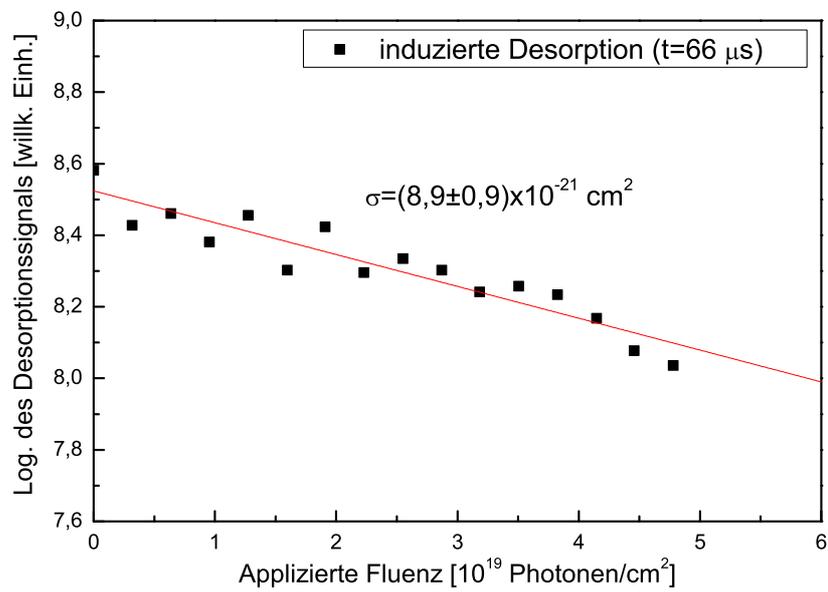
$T_{rot} = 140 \text{ K}$  anpassen. Aus den oben aufgeführten Gründen lässt sich eine thermische Desorption ausschließen. Die desorbierten Moleküle können jedoch durch Stöße an der ungeordneten C<sub>60</sub> Struktur thermalisieren. Hierbei werden entweder tieferliegende Schichten des C<sub>60</sub> elektronisch angeregt und die dort desorbierten NO Moleküle diffundieren zur Oberfläche oder angeregte Moleküle außerhalb des Desorptionsbereiches diffundieren in den Desorptionsbereich hinein. Ein Hinweis, dass es sich um Moleküle aus dem Volumen und nicht von der Oberfläche handelt, ist das fehlende Signal beim Beginn der Desorption

direkt nach dem Einschalten des gepulsten NO Strahls. Erst nach etwa einer Stunde hat sich eine Gleichgewichtsbedeckung eingestellt. Diese Sättigung lässt sich auch durch einen Druck von  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar in circa zehn Minuten erreichen. Eine Sättigung der Oberfläche sollte bei diesem Druck innerhalb von wenigen Sekunden erfolgt sein. Dass NO unter hohem Druck in  $C_{60}$  hineingepresst werden kann, ist bekannt [64]. Dass es jedoch auch unter UHV in  $C_{60}$  hineindiffundiert ist neu und überraschend. Ein Hinweis auf dieses Verhalten wird durch die Desorption ohne nachdosieren gegeben, bei der auch nach über einer Stunde nach beenden der Nachdosierung Moleküle desorbiert werden. Hierzu wurde eine Gleichgewichtsbedeckung wie bei den Rotationsspektren eingestellt. Das Messergebnis von 7000 Laserpulsen gemittelt über 500 Pulse zeigt Abbildung 4.14. Nach einer applizier-



**Abbildung 4.14:** Das Langzeitverhalten des langsamen Kanals bei  $\tau = 66 \mu\text{s}$  auf dem Bandenkopf des  $P_{21} + Q_{11}$ -Zweiges ( $J=0,5-4,5$ ).

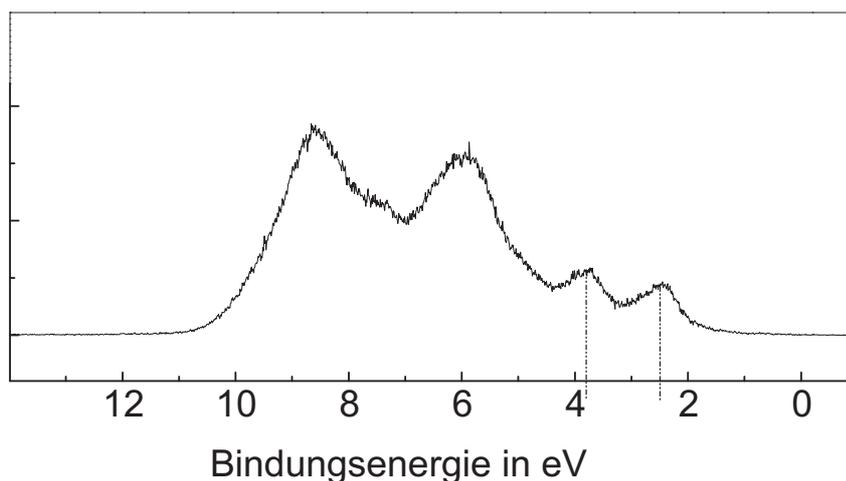
ten Fluenz von  $F = 4,5 \cdot 10^{19}$  Photonen/cm<sup>2</sup> hebt sich das Signal noch um den Faktor 6 aus dem Untergrund hervor. Bestimmt man den Wirkungsquerschnitt aus Abbildung 4.14 erhält man Abbildung 4.15. Der Wirkungsquerschnitt sinkt auf  $\sigma = (8,9 \pm 0,9) \cdot 10^{-21}$  cm<sup>2</sup>, also um mehr als vier Größenordnungen gegenüber dem schnellen Kanal. Auch diese Abnahme lässt sich mit aus dem Volumen an die Oberfläche heraus diffundierenden NO Molekülen erklären. Eine Diffusion auf der Oberfläche kann aber auch nicht vollständig ausgeschlossen werden.



**Abbildung 4.15:** Desorptionsquerschnitt für das Langzeitverhalten im langsamen Kanal bei  $\tau = 66 \mu\text{s}$ .

### 4.3 Epitaktische C<sub>60</sub> Oberfläche

Einige apparative Veränderungen mussten getroffen werden, um die Desorption von einem epitaktischen C<sub>60</sub>-Kristall zu ermöglichen. Hierzu wurde die polykristalline Kupferprobe gegen einen Cu(111) Kristall (Fa. Matek, Parallelität des Schnitts besser als 0,1°) ausgetauscht. Der vierfache Gitterabstand eines Cu(111) Kristalls entspricht fast exakt dem Gitterabstand der C<sub>60</sub>-Moleküle im C<sub>60</sub>-Kristall, was ein epitaktisches Aufwachsen ermöglicht. Der Bindungsabstand des Cu(111) ist 2,55 Å, der Abstand zweier C<sub>60</sub>-Zentren ist 10,02 Å, woraus nur eine Differenz von etwa 2% resultiert. Weiterhin wurde der Probenhalter neu konstruiert, um eine bessere Probenkühlung zu gewährleisten. Hierbei wurde die alte Konstruktion, welche die Probe über eine flexible Kupferlitze mit dem flüssig Stickstoff gekühlten Wärmetauscher verband, gegen eine starre Konstruktion getauscht. Dadurch lässt sich die Proben temperatur von ehemals 110 K auf 85 K senken, unterhalb des Einsetzens der thermischen NO Desorption von C<sub>60</sub>. Die Präparation der Oberfläche kann jetzt mit UPS und XPS analysiert werden. Näheres hierzu findet sich im Abschnitt 3.2.3. Ein typisches UPS-Spektrum der Probe ist in Abbildung 4.16 gezeigt. Da C<sub>60</sub> ein

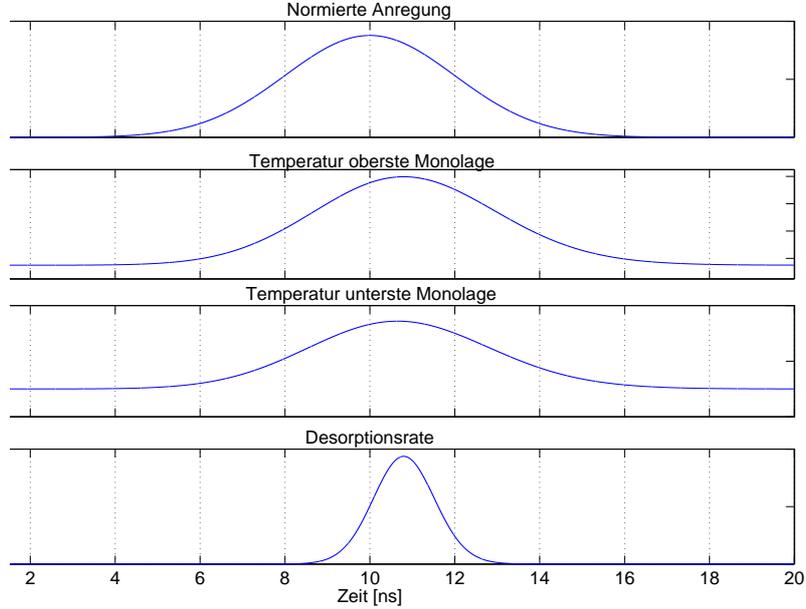


**Abbildung 4.16:** UPS von C<sub>60</sub>/Cu(111) unter 38,0° zur Proben normalen.

Halbleiter ist, existiert kein klarer Beginn des UPS-Spektrums mit einem Fuß, welcher die Fermikante definiert. Die energetische Lage der Fermikante wird aus dem UPS-Spektren der reinen, unbedampften Kupferoberfläche übernommen. Das erste Maximum befindet sich bei einer Energie von  $E_{HOMO} = -2,3 \text{ eV}$  und ist dem Übergang aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (**h**ighest **o**ccupied **m**olecular **o**rbital, HOMO) zuzuordnen. Daran anschließend erhebt sich ein zweites Maximum, dem HOMO-1, bei einer Energie von  $E_{HOMO-1} = -3,8 \text{ eV}$  unterhalb der Fermienergie  $E_F$ . Danach folgen noch weitere Maxima, HOMO-2 und HOMO-3. Diese werden hier allerdings nicht beobachtet. Die weiteren Maxima in der Abbildung 4.16 sind zeitlich nicht konstant und können daher bestenfalls kurz nach dem Einschalten der Heliumlampe beobachtet werden. Ursache dafür sind vermutlich Aufladungseffekte.

### 4.3.1 Laserheizen

Zunächst wird theoretisch abgeschätzt, inwieweit sich die Probe nach Laserbeschuss mit Nanosekunden-Pulsen einer Wellenlänge von 355 nm aufheizt. Hierzu werden 50 Monolagen C<sub>60</sub> simuliert. Abbildung 4.17a zeigt die Simulation für einen Puls der Halbwertsbreite 4 ns welcher bei einer Zeit  $t_0 = 10$  ns sein Maximum erreicht. Eine Aufspaltung



**Abbildung 4.17:** Thermisches Aufheizen einer C<sub>60</sub>-Oberfläche nach Anregung mit 355 nm

der C<sub>60</sub>-Temperatur in eine elektronische und eine phononische Temperatur wie in Abschnitt 2.3 ist überflüssig, da die Temperaturen auf einer Zeitskala von Nanosekunden immer äquilibriert sind. Die Fresnelschen Formeln ergeben, dass bei einer Wellenlänge von 355 nm 45% des  $\hat{p}$ -polarisierten Lichtes und 87% des  $\hat{s}$ -polarisierten Lichtes reflektiert werden. Das Beersche Gesetz

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (4.3)$$

beschreibt die Absorption im Volumen, wobei  $I(z)$  die Intensität in der Tiefe  $z$  ist,  $I_0$  die Eingangsintensität und  $\alpha$  der Absorptionskoeffizient. Der Absorptionskoeffizient errechnet sich aus der imaginären Brechung  $n_i$  und der Wellenlänge  $\lambda$  zu

$$\alpha = 2n_i/\lambda. \quad (4.4)$$

Analog zu dem 2-Temperatur-Modell wird die Wärmeleitung durch eine Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \quad (4.5)$$

beschrieben, wobei  $u(z, t) = T(z, t)$ .  $D = \lambda/(\rho c_p) = 1,16 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  bezeichnet die thermische Diffusionskonstante,  $\lambda = 0,4 \text{ W}/(\text{mK})$  die thermische Leitfähigkeit,  $\rho = 1,72 \text{ g}/\text{cm}^3$

die Massendichte und  $c_p = 200 \text{ J}/(\text{kgK})$  die Wärmekapazität. Die Berechnung der Temperatur mit der Zeit und Tiefe erfolgt über

$$u_j^{n+1} = u_j^n + D\Delta t \left[ \frac{u_{j+1}^n - 2u_j^n + u_{j-1}^n}{(\Delta z)^2} \right]. \quad (4.6)$$

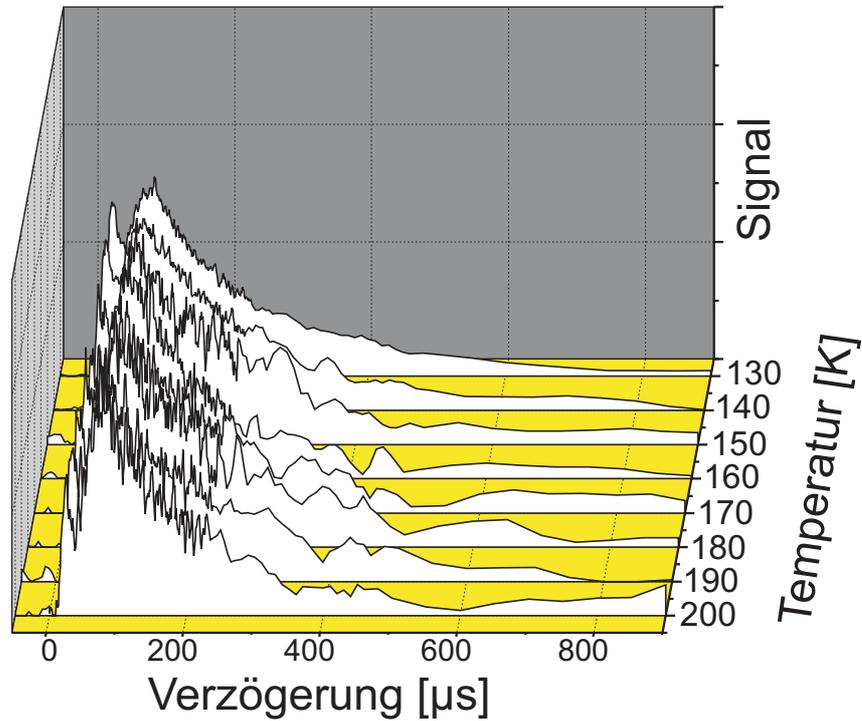
Anschließend wird die Desorption über

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = -\Theta \nu_{des} e^{-\frac{E_{des}}{k_B T(t)}} \quad (4.7)$$

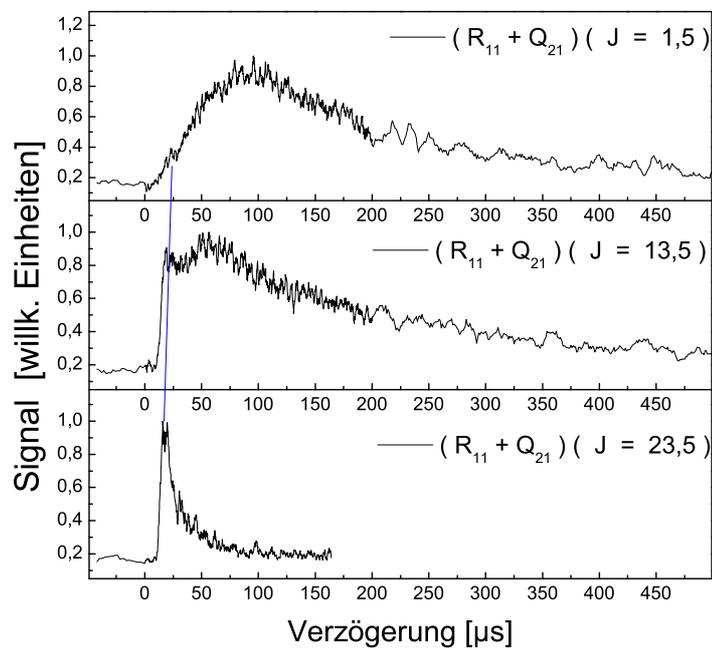
an diesen Temperaturverlauf gekoppelt.  $\Theta$  ist die Oberflächenbedeckung,  $\nu_{des}$  der präexponentielle Faktor und  $E_{des}$  die Desorptionsenergie. Die Konstanten wurden [98] entnommen. Abbildung 4.17b zeigt den Temperaturverlauf der obersten Monolage. Die Temperatur steigt auf etwa  $T_{max} = 160 \text{ K}$  und fällt zusammen mit dem Laserpuls wieder ab. Eine kleine Verschiebung des Maximums von etwa 1 ns des Temperaturverlaufs gegenüber dem des Laserpulses ist zu erkennen. Untere Schichten heizen weniger stark auf wobei die unterste Schicht in direktem Kontakt mit der Kupferprobe sich um weniger als 3 K erhitzt. Aus dem Temperaturverlauf der obersten Schicht errechnet sich mit Gleichung 4.7 der als 4.17d dargestellte Verlauf der Desorptionsrate. Hieraus ergibt sich eine maximale Desorptionsrate von  $5 \cdot 10^{-10} \text{ ML/ps}$  und eine zu vernachlässigende Gesamtdesorption von  $1 \cdot 10^{-6} \text{ ML}$  von thermisch desorbierten Molekülen. In die obige Rechnung sind die Konstanten des geringer gebundenen Zustandes eingeflossen, welcher bei etwa 120 K desorbiert. Für den stärker gebundenen Zustand, welcher bei etwa 210 K desorbiert, würde die thermische Desorption offensichtlich noch einen geringeren Einfluss haben, da die Temperatur deutlich unterhalb der Desorptionstemperatur bleibt. Um diese theoretischen Befunde experimentell zu untermauern wurde in Abbildung 4.18 für verschiedene Oberflächentemperaturen zwischen 130 und 200 K Ankunftszeitspektren aufgenommen. Bei einer Oberflächentemperatur von  $T_{Probe} = 130 \text{ K}$  ergibt sich derselbe Verlauf wie für die ungeordnete  $\text{C}_{60}$  Oberfläche in Abbildung 4.2. Dieser Verlauf ändert sich zu höheren Temperaturen nicht. Lediglich eine generelle Abnahme des Signals durch einen schlechteren Haftkoeffizienten bei der Nachdosierung wird beobachtet. Insbesondere das Verhältnis vom schnellen zum langsamen Kanal ändert sich nicht. Somit ist ausgeschlossen, dass es sich bei dem langsamen Kanal um eine thermische Desorption handelt. Eine Anpassung durch eine Maxwell-Boltzmann-Flussverteilung, welche durch eine Desorption im thermischen Gleichgewicht erhalten wird, kann nicht mehr gerechtfertigt werden. Im Gegenteil legt dieses Verhalten eine Desorption von dem gleichen Adsorptionsplatz nahe, mit zwei unterschiedlichen Desorptionskanälen. Da die Desorption über einen weiten Temperaturbereich bis etwa 200 K möglich ist, lässt sich die Desorption auf den energetisch stärker gebundenen Adsorptionsplatz zurückführen.

### 4.3.2 Laserdesorption

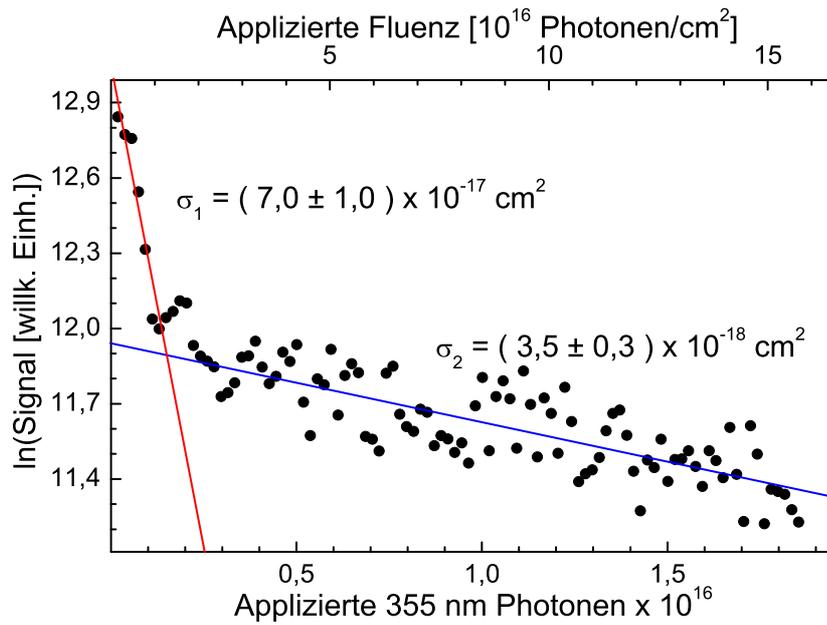
Die Laserdesorption zeigt, wie in dem Fall des ungeordneten  $\text{C}_{60}$ , zwei Desorptionskanäle bei etwa  $24 \mu\text{s}$  und  $80 \mu\text{s}$  im Ankunftszeitspektrum der Abbildung 4.19. Im Übergang des  $R_{11} + Q_{21}$ -Zweiges wurde der vibronische Grundzustand geprobt und die Verzögerung



**Abbildung 4.18:** Die Abhängigkeit des Desorptionssignals von der Temperatur gemessen auf dem Bandenkopf des  $R_{11} + Q_{21}(J'' = 0, 5 \dots 5, 5)$ -Zweiges.



**Abbildung 4.19:** Ankunftszeitenspektrum für verschiedene Rotationszustände des  $R_{11} + Q_{21}$ -Zweiges.



**Abbildung 4.20:** Desorptionsquerschnitt des schnellen Kanals gemessen bei einer Verzögerung von  $24 \mu\text{s}$  auf dem Bandenkopf des  $Q_{11} + P_{21}(J'' = 0, 5 \dots 5, 5)$ -Zweiges.

zwischen  $-50$  und  $1000 \mu\text{s}$  variiert. Negative Verzögerungszeiten bedeuten, dass der Nachweislaser vor dem Desorptionslaser pulst. Die ähnlichen Zeiten der Maxima sind auf den ersten Blick überraschend, wurde doch die Oberflächentemperatur von  $110 \text{ K}$  auf  $85 \text{ K}$  gesenkt. Weiterhin handelt es sich jetzt um eine geordnete Oberfläche, was aber anscheinend nur einen geringen Einfluss auf die Verteilung hat. Wie in dem Fall der ungeordneten Oberfläche werden im folgenden die Ergebnisse des schnellen Kanals und anschließend die Ergebnisse des langsamen Kanals vorgestellt und diskutiert.

### 4.3.3 Schneller Kanal

Der schnelle Kanal bei etwa  $24 \mu\text{s}$  in Abbildung 4.19 dominiert für hohe Rotationszustände das Signal, während er sich für niedrige Rotationszustände als Schulter am langsamen Kanal zeigt.

#### Desorptionsquerschnitt

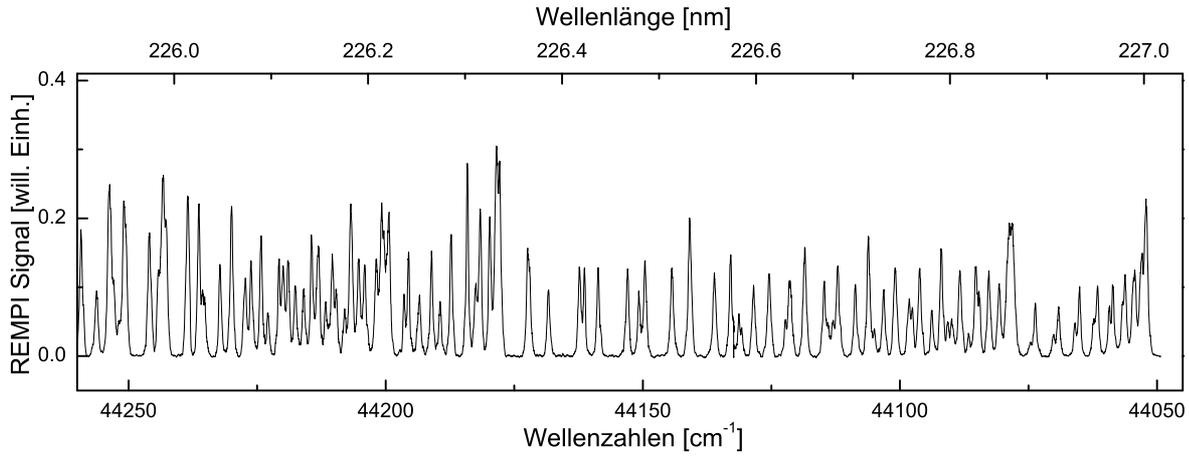
Die Fluenzabhängigkeit des schnellen Kanals ist linear im Bereich zwischen  $E = 0,9 \text{ mJ/cm}^2$  und  $E = 9 \text{ mJ/cm}^2$ . Ein linearer Zusammenhang zwischen der Fluenz und dem Signal ermöglicht die Bestimmung des Wirkungsquerschnittes in Abbildung 4.20. Hierzu wurden das Signal von 100 Laserpulsen ohne Nachdosieren von NO einzeln aufgenommen. Anschließend wurde die Probe mit 150 Pulsen aus der Gasdüse

neu begast und von neuem desorbiert. Dieser Zyklus wurde 80-fach gemittelt. Für geringe Photonenzahlen bis circa  $2 \cdot 10^{16}$  Photonen/cm<sup>2</sup> ergibt sich ein Wirkungsquerschnitt von  $\sigma_1 = (7,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-17}$  cm<sup>2</sup> und für höhere einen Wirkungsquerschnitt von  $\sigma_2 = (3,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-18}$  cm<sup>2</sup>. Dieser Wirkungsquerschnitt stimmt mit dem Wirkungsquerschnitt für die ungeordnete C<sub>60</sub> Oberfläche  $\sigma_1 = (5,1 \pm 0,9) \cdot 10^{-17}$  cm<sup>2</sup> im Rahmen der Fehler überein. Der anschließende geringere Abfall zeigt sich auch im Fall der ungeordneten Oberfläche, fällt allerdings etwas geringer aus. Andere Halbleiter mit grosser Bandlücke zeigen Wirkungsquerschnitte in ähnlicher Größenordnung. Für NO/NiO ist der Wirkungsquerschnitt  $\sigma = 7 \cdot 10^{-18}$  cm<sup>2</sup> [66] und für NO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist der Wirkungsquerschnitt  $\sigma = 2 \cdot 10^{-17}$  cm<sup>2</sup> [91, 95]. Der Wirkungsquerschnitt für NO auf Graphit ist um etwa 2 Größenordnungen kleiner  $\sigma = 2,3 \cdot 10^{-19}$  cm<sup>2</sup> [42]. Während für C<sub>60</sub> die Anregung in Resonanz mit zwei optisch erlaubten Übergängen mit flacher Dispersion und großer Zustandsdichte ist, ist die Wahrscheinlichkeit für eine Anregung von Graphit bei dieser Anregungsenergie aufgrund der geringen Zustandsdichte klein [37, 99]. Dies gilt nicht für höhere Anregungsenergien wie sich in Abschnitt 4.5 zeigen wird. Die Ursache für den zweiten, langsameren Abfall mit einem Wirkungsquerschnitt von  $\sigma_2 = (3,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-18}$  cm<sup>2</sup> ist bisher unbekannt. Durch die Desorption bei unterschiedlichen Proben Temperaturen über 120 K lässt sich schließen, dass die Desorption aus dem stärker gebundenen Zustand erfolgt, welcher im TDS bei etwa 210 K desorbiert. Der zweite, schwächer gebundene Adsorptionsplatz kommt für den kleineren Wirkungsquerschnitt kaum in Frage, da dieser durch die schwächere Bindung zuerst desorbieren sollte. Durch die starke Sättigung der Oberfläche könnte es zur Adsorption von mehreren NO Dimeren pro C<sub>60</sub> Molekül kommen. Wie in Abschnitt 2.4.3 erwähnt wurde, kommt es auf HOPG durch die unterschiedliche Bedeckung zu Umlagerungen der Dimere. Selbiges ist auch für C<sub>60</sub> zu erwarten. Durch die gegenseitige Beeinflussung der Dimere könnte die Desorption unterstützt werden und daraus der anfänglich größere Wirkungsquerschnitt resultieren.

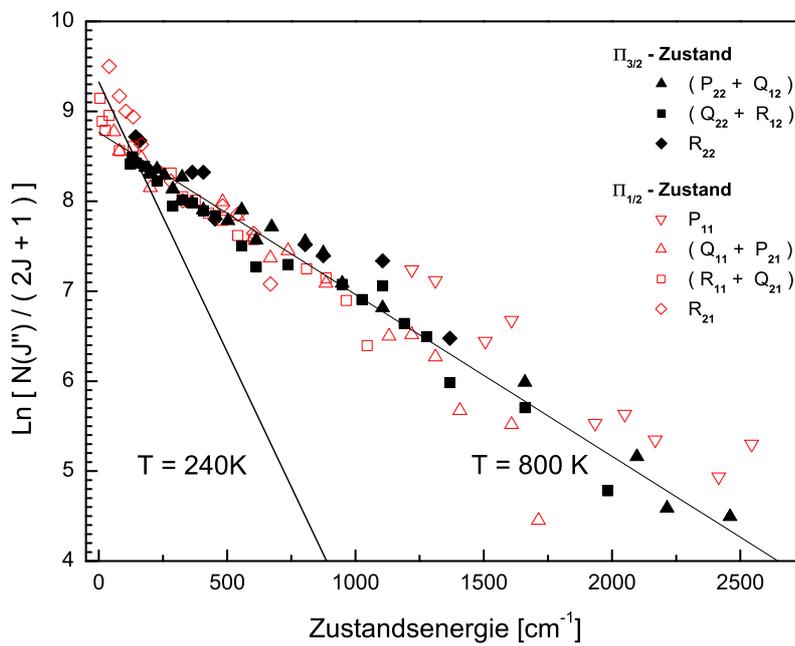
### Rotationsverteilung

Das in Abbildung 4.21 gezeigte Rotationsspektrum wurde bei einer Verzögerung zwischen Desorptions- und Nachweis laser von  $\Delta t = 24 \mu\text{s}$  aufgezeichnet. Überträgt man die Intensitäten in eine Boltzmanndarstellung, erhält man Abbildung 4.22. Niedrige Rotationszustände bis zu einer Energie von  $E_{rot} \leq 500$  cm<sup>-1</sup> lassen sich für den <sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub>-Zustand durch eine Rotationstemperatur von  $T_{rot,1} = 240$  K und hohe Rotationszustände durch eine Rotationstemperatur von  $T_{rot,2} = 800$  K anpassen. Der <sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub>-Zustand zeigt ausschließlich die höhere Rotationstemperatur. Die Rotationsenergie beträgt  $\langle E_{rot} \rangle = 545$  cm<sup>-1</sup> woran der <sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub> Zustand mit 282 cm<sup>-1</sup> beteiligt ist und der <sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub> Zustand mit 263 cm<sup>-1</sup>. Der erste vibronisch angeregte Zustand ( $\nu' = 1$ ) ist mit etwa 1% besetzt, was einer Vibrationstemperatur von  $T_{vib} = 600$  K entspricht, beziehungsweise einer Vibrationsenergie von  $E_{vib} = 19$  cm<sup>-1</sup>. Das starke Rauschen verhindert eine genaue Auflösung der Rotationslinien im angeregten Zustand bis auf die stärker besetzten Bandenköpfe.

Im Gegensatz zu vielen analogen Studien, bei denen durch die Desorption hohe vibronische und rotatorische Temperaturen erzeugt wurden, sind diese hier eher gering. Nur etwa 1% findet sich im ersten vibronisch angeregten Zustand ( $\nu'' = 1$ ). Für metallische Sys-



**Abbildung 4.21:** Die Rotationslinien der  $\gamma(0,0)$ -Bande aufgenommen bei einer Verzögerung von  $24 \mu\text{s}$ .

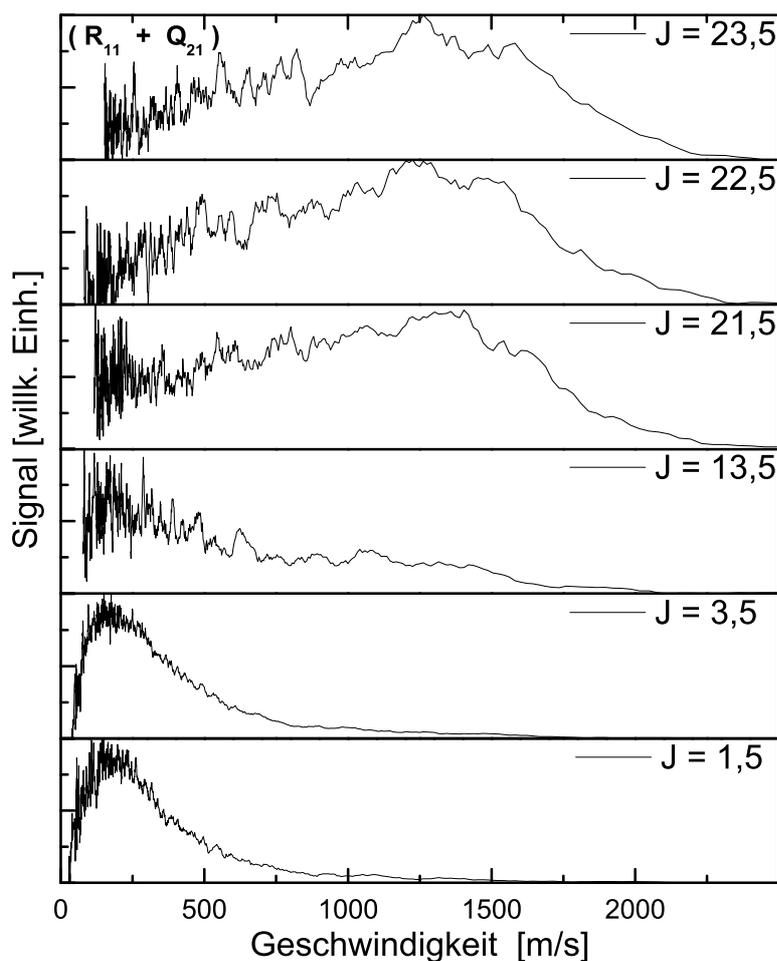


**Abbildung 4.22:** Die Rotationspopulation aus Abbildung 4.21 in Form einer Boltzmann-darstellung.

teme wird eine Desorption üblicherweise im Rahmen des MGR-Modells diskutiert. Hierbei entsteht eine hohe vibronische Anregung durch unterschiedliche Bindungsabstände im Grund- und angeregten Zustand des Moleküls. Aber auch bei vielen Nichtmetallen erzeugt die Desorption hohe vibronische Temperaturen. NO auf Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desorbiert mit einer vibronischen Temperatur von  $T_{vib} = 2900$  K [95], NO auf NiO mit  $T_{vib} = 1900$  K [66, 100] oder für das gleiche System mit Femtosekunden-Pulsen  $T_{vib} = 3800$  K [94]. Das NO/Si System zeigt bei der Desorption sogar eine noch höhere Vibrationstemperatur von  $T_{vib} \approx 5000$  K. NO Dimere wurden auch auf Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $T_{vib} = 2900$  K) [95] untersucht. Hier lassen sich die hohen Vibrationstemperaturen durch die starke Stickstoffbindung an die Oberfläche verstehen, wobei beide Stickstoffatome des Dimers dicht an der Oberfläche binden. Durch die starke Polarisation der Stickstoffatome wird die Bindungslänge verändert. Infrarotstudien von NO Dimeren auf oxidierten Mo(110) weisen auf ein Gleichgewicht zwischen einem kovalent gebundenen Dinitrosyl und physisorbierten Dimeren hin [101]. Auf C<sub>60</sub> ist die Vibrationstemperatur aber nur 600 K, somit ist eine andere Bindungslänge im angeregten Zustand unwahrscheinlich. Die Bildung eines NO<sup>-</sup>-Komplexes kann somit nahezu ausgeschlossen werden. Angesichts dieser niedrigen Vibrationstemperatur ist eine Rotationstemperatur von  $T_{rot} = 800$  K überraschend hoch. Die niedrigere Rotationstemperatur des <sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub> Zustand von  $T_{rot} = 240$  K für niedrige Rotationszustände könnte hierbei auf eine Störung durch den langsamen Kanal zurückzuführen sein. Die Rotationstemperatur des langsamen Kanals (90 K) könnte sich mit der Temperatur des schnellen Kanals (800 K) mischen. Bei dem <sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub> Zustand wird dieser Effekt jedoch nicht beobachtet. Die hohe Rotationstemperatur lässt wiederum ein Konfiguration vermuten, die sich im angeregten Zustand stark von der des Grundzustandes unterscheidet, wie dies bei NO/NiO [66, 94, 100] oder NO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [95] der Fall ist. Eine mögliche Erklärung der niedrigen Vibrationsanregung aber hohen Rotationsanregung wäre ein Bruch der Dimerbindung. Sowohl die Cis- als auch die Trans-Konfiguration des NO Dimers sind nur über die N-N Bindung gebunden. Diese schwache Bindung (Bindungsenergie 710 cm<sup>-1</sup>) könnte während der Anregung aufgebrochen werden und würde als Konsequenz aus der asymmetrischen Bindung in eine starke Rotation münden, jedoch die Vibration nur unwesentlich beeinflussen. Allerdings zeigen Gasphasenexperimente, dass bei einem Dimerbruch des NO nur geringe Rotations Temperaturen von ungefähr 100 K erreicht werden [102]. Andererseits liegt der HOMO-1 Zustand etwa 8,0 eV unterhalb der Vakuumenergie mit einer energetischen Breite von 0,5 bis 1,0 eV (FWHM). Ähnlich ist die Ionisationsenergie im (NO)<sub>2</sub> mit 8,7 eV. Berücksichtigt man noch die thermische Verbreiterung, ist der Grundzustand im (NO)<sub>2</sub> bei der gleichen Energie wie die des HOMO-1 Zustands des C<sub>60</sub>. Durch die Photoanregung des HOMO-1 in den LUMO kann resonant ein Loch aus dem C<sub>60</sub> in das (NO)<sub>2</sub> übergehen. Gasphasenexperimente (zero kinetic energy spectroscopy, ZEKE) bevorzugen eine planare trans-C<sub>2h</sub> Geometrie in dem (NO)<sub>2</sub><sup>+</sup> [75]. Der Grundzustand des (NO)<sub>2</sub> hat C<sub>2v</sub> Geometrie, woraus sich die hohe Rotationsanregung auch erklären ließe.

### Geschwindigkeitsverteilung

Die bimodale Ankunftszeitverteilung in Abbildung 4.19 lässt schon den schnellen und den langsamen Kanal erkennen. Die Transformation der Ankunftszeitverteilung in eine



**Abbildung 4.23:** Die Geschwindigkeitsverteilung für beide Kanäle und unterschiedliche Rotationszustände.

Geschwindigkeitsverteilung ist in Abbildung 4.23 erfolgt. Zieht man im Ankunftszeitspektrum den langsamen Kanal ab, so erhält man die Abbildung 4.24. Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit für  $J'' = 1,5$  beträgt 1000 m/s. Zu höheren Rotationszuständen nimmt die Geschwindigkeit weiter zu, bis bei  $J'' = 23,5$  eine wahrscheinlichste Geschwindigkeit von 1300 m/s gemessen wird. Dieser Verlauf ist in der Abbildung mit einer monoton ansteigenden gepunkteten Linie angedeutet. Ein nicht-monotoner Anstieg wäre aber auch denkbar. Die mittlere kinetische Energie steigt von  $\langle E_{kin} \rangle = 1056 \text{ cm}^{-1}$  für  $J'' = 0,5 \dots 5,5$  auf  $\langle E_{kin} \rangle = 1846 \text{ cm}^{-1}$  für  $J'' = 23,5$ . Während NO auf Metallen fast senkrecht zur Oberfläche gebunden ist, ist der ionisierte Zustand  $\text{NO}^-$  parallel zur Oberfläche. Bewegungen auf der Potentialfläche haben somit ein starkes Drehmoment zufolge, welches zusammen mit der Entfernung von der Oberfläche während der Desorption in einer Rotations-Translationskopplung resultiert. Eine Abhängigkeit von der Feinstruktur wurde nicht beobachtet. Die starke Rotations-Translationskopplung unterstützt die These, dass das elektronisch angeregte Dimer im Grundzustand eine andere Gleichgewichtskonfiguration hat. Mittelt man über alle Rotationszustände, erhält



man eine mittlere kinetische Energie von  $\langle E_{kin} \rangle = 1402 \text{ cm}^{-1}$ . Zusammen mit der Rotationsenergie von  $\langle E_{rot} \rangle = 545 \text{ cm}^{-1}$  und einer fast zu vernachlässigenden vibronischen und elektronischen Anregung von  $\langle E_{el} \rangle = 16 \text{ cm}^{-1}$  und  $\langle E_{vib} \rangle = 19 \text{ cm}^{-1}$ , ergibt sich eine übertragene Energie von  $E_{ueb} = E_{rot} + E_{vib} + E_{el} + E_{kin} \approx 1978 \text{ cm}^{-1}$ . Addiert man noch die Bindungsenergie des Dimers von  $710 \text{ cm}^{-1}$  [103], so wird insgesamt eine totale Energie von  $E_{tot} = 2688 \text{ cm}^{-1}$  auf das desorbierende Molekül übertragen. Obwohl dieses nur ein geringer Anteil der Photonenenergie ist, wird auch bei anderen Desorptionsexperimenten von Metallen und Nichtmetallen in etwa dieser Anteil beobachtet.

### 4.3.4 Langsamer Kanal

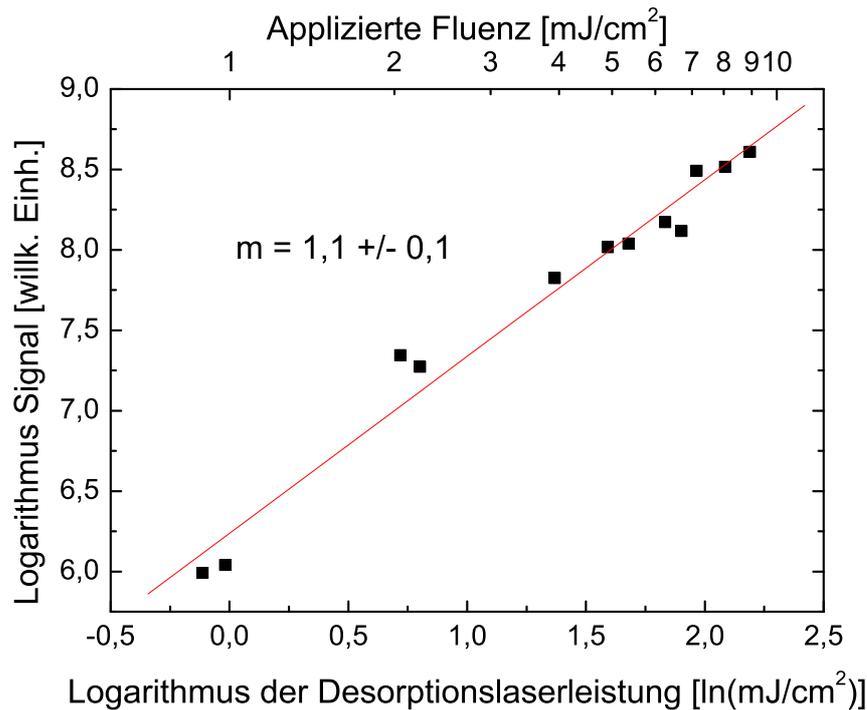
Der langsame Kanal in Abbildung 4.19 beginnt bei einer Verzögerung von etwa  $20 \mu\text{s}$  und dehnt sich bis auf Zeiten von über  $500 \mu\text{s}$  aus mit einem Maximum bei etwa  $80 \mu\text{s}$ . Sehr überraschend ist die Ausdehnung zu extrem langen Ankunftszeiten.

#### Ordnung des langsamen Desorptionskanals

Abbildung 4.25 zeigt die Abhängigkeit des REMPI-Signals von der Desorptionlaserfluenz auf dem Bandenkopf des  $Q_{11}$  und  $P_{21}$ -Zweiges,  $J'' = 0, 5 - 5, 5$  bei einer Verzögerung von  $80 \mu\text{s}$ . Das Desorptionssignal hängt linear von der Laserfluenz ab, mit einer Steigung von  $m = 1, 1 \pm 0, 1$ . Die Desorption im langsamen Kanal wird also durch einen Einphotonenprozess getrieben. Dieses Ergebnis ist mit dem der ungeordneten Oberfläche konsistent. Auch auf Metallen wurden Einphotonenprozesse beobachtet, zum Beispiel NO/Pt(111) [93, 89], NO/Pt(001) [13]. Auf Nichtmetallen sind NO/Si(100) [104] und NO/NiO(100) [94] Systeme mit einer NO Desorption getrieben durch einen Einphotonenprozess. Die NO Dimeradsorption auf HOPG [42], LiF(001) [16] und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [95] führte ebenso zu einer linearen Desorption. In allen Fällen wurde ein DIET Prozess als Desorptionsursache erachtet.

#### Desorptionsquerschnitt

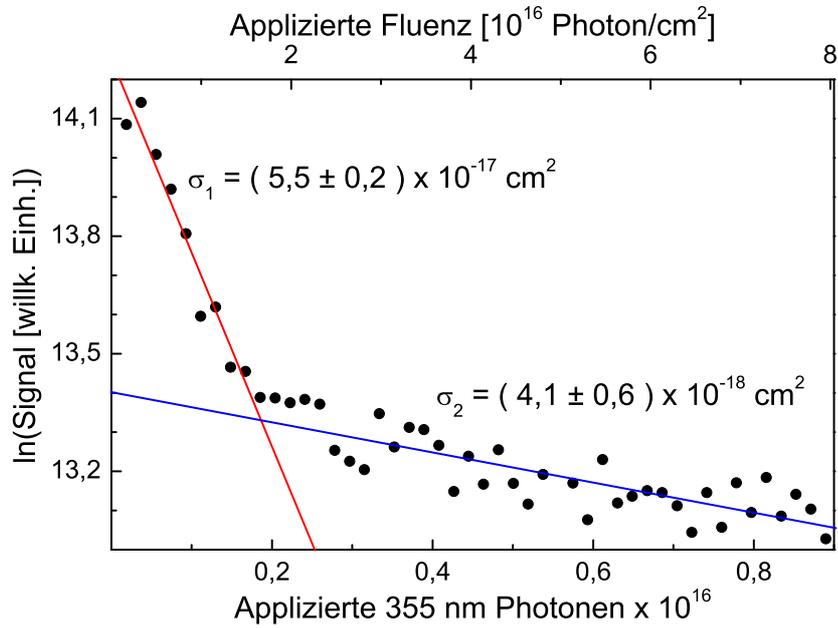
Die Aufnahme des Desorptionsquerschnitts verläuft analog zur Aufnahme im schnellen Kanal und ist in Abbildung 4.26 dargestellt. Für niedrige Fluenzen lässt sich der Desorptionsquerschnitt durch einen linearen Verlauf anpassen mit einem Wirkungsquerschnitt von  $\sigma_1 = (5, 5 \pm 0, 2) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ . Für höhere Fluenzen nimmt der Wirkungsquerschnitt auf einen Wert von  $\sigma_2 = (4, 1 \pm 0, 6) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$  ab. Der Wirkungsquerschnitt des langsamen Kanals unterscheidet sich somit innerhalb der Fehlergrenzen nicht von dem Wirkungsquerschnitt des schnellen Kanals, ein Hinweis darauf, dass beide Kanäle von der gleichen Position desorbiert werden.



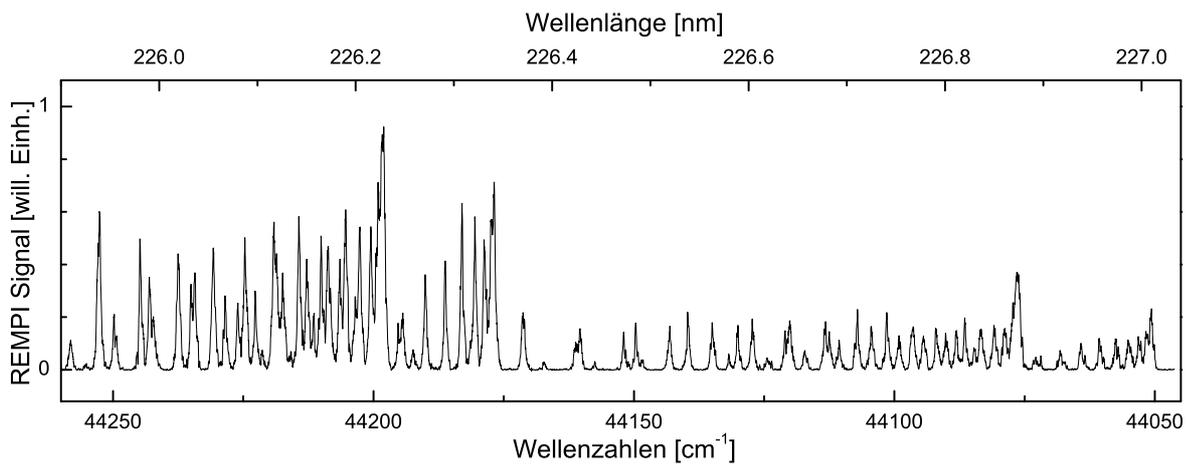
**Abbildung 4.25:** Abhängigkeit des Desorptionssignals von der eingestrahnten Pulsenergie gemessen auf dem Bandenkopf des ( $Q_{11}+P_{21}$ )-Zweiges, ( $J''=0,5-5,5$ ) bei einer Verzögerung von  $80 \mu\text{s}$ .

### Rotationsverteilung

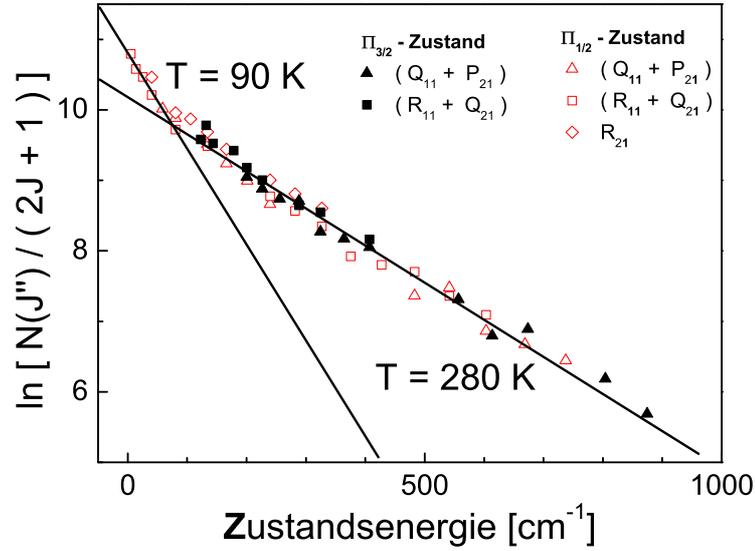
Abbildung 4.27 zeigt das Rotationsspektrum gemessen bei einer Verzögerung von  $130 \mu\text{s}$ . Offensichtlich ist die Rotationsverteilung deutlich kälter als die des schnellen Kanals. Vergleicht man speziell den Rotationszustand  $P_{22}+Q_{21}(J'' = 21, 5)$  bei einer Wellenlänge von knapp  $226,4 \text{ nm}$  mit dem in Abbildung 4.21, so fällt auf, dass dieser Zustand im schnellen Kanal stark populiert ist, dagegen im langsamen fast nicht. Die entartungsbereinigte Boltzmann-Darstellung dieser Verteilung ist in Abbildung 4.28 zu sehen. Die Rotationstemperatur lässt sich über den gesamten Bereich durch eine Gerade anpassen, welche zu einer Rotationstemperatur von  $T_{rot} = 280 \text{ K}$  korreliert. Einzig der  ${}^2\Pi_{1/2}$ -Zustand zeigt für niedrige Rotationsquantenzustände eine leicht erhöhte Population, welche mit einer Rotationstemperatur von  $T_{rot} = 90 \text{ K}$  angepasst werden kann. Diese erhöhte Population der desorbierenden NO Moleküle ist vermutlich auf Stöße mit Fehlstellen in der C<sub>60</sub> Oberfläche zurückzuführen, die diese Moleküle auf Oberflächentemperatur ( $T_{Probe} = 90 \text{ K}$ ) thermalisieren. Die Rotationstemperaturen für die Desorption von einer ungeordneten Oberfläche könnten aufgrund von thermalisierenden Stößen deutlich niedrigere Rotationstemperaturen um  $T_{rot} = 140 \text{ K}$  zeigen, wobei hier die höhere Oberflächentemperatur der ungeordneten Oberfläche von  $T_{Probe} = 120 \text{ K}$  gegenüber der geordneten Oberfläche von  $90 \text{ K}$  berücksichtigt werden muss. Eine Rotationstemperatur von  $280 \text{ K}$  ist selbst unter



**Abbildung 4.26:** Der Desorptionsquerschnitt des langsamen Kanals aufgenommen bei einer Verzögerung von  $80 \mu\text{s}$  für den Rotationszustand  $Q_{11}+P_{21}$  ( $J''=0,5\dots 5,5$ ).



**Abbildung 4.27:** Spektrum des langsamen Kanals aufgenommen bei einer zeitlichen Verzögerung von  $130 \mu\text{s}$ .



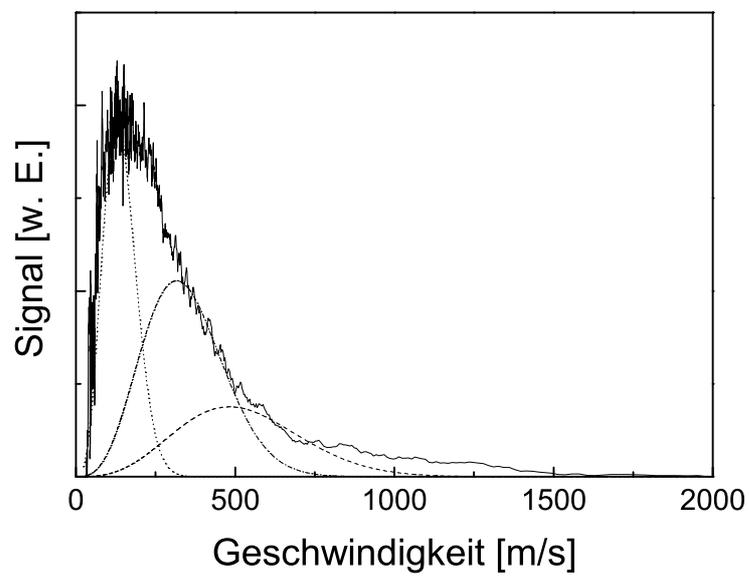
**Abbildung 4.28:** Die Boltzmann-Darstellung des langsamen Kanals ausgewertet aus Abbildung 4.27 bei einer Verzögerungszeit von  $\Delta t = 130 \mu\text{s}$ .

Berücksichtigung experimenteller Fehler kaum durch eine thermische Rotationsverteilung zu erreichen, zeigen doch die Rechnungen ein maximales Aufheizen der Oberfläche von 90 K auf  $T_{Probe} = 160 \text{ K}$  (Abschnitt 4.17). Der Desorptionsprozess muss somit in jedem Fall von der Oberfläche erfolgen. Bei einer Desorption aus dem Volumen müssten die desorbierenden Moleküle durch Stöße mit dem Kristall thermalisieren, sodass  $T_{kin} = T_{rot} = T_{Probe}$ , was hier nicht beobachtet wird.

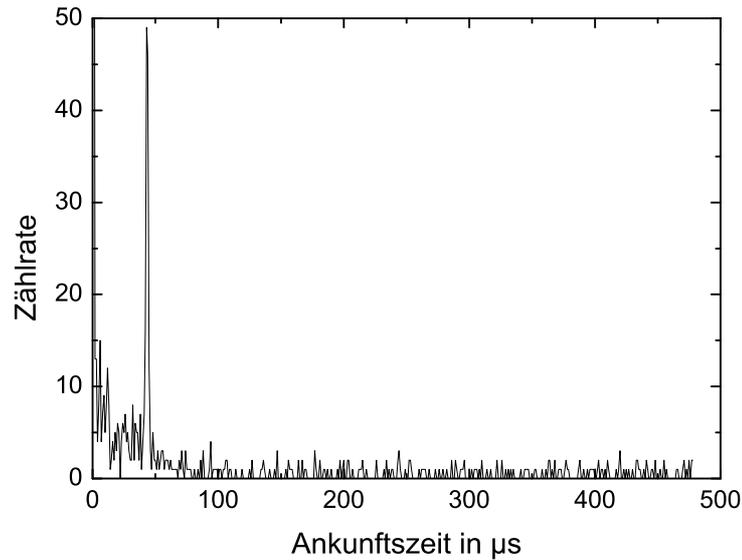
### Geschwindigkeitsverteilung

Transformiert man die Ankunftszeitverteilung in eine Geschwindigkeitsverteilung, so erhält man Abbildung 4.29. Offensichtlich lässt sich die Verteilung nicht durch eine Flussverteilung von 120 K, dem Beginn der Desorption im TDS, oder eine Flussverteilung von 280 K, der Rotationstemperatur, anpassen. Lediglich eine Flussverteilung von etwa 25 K könnte die langsamen Moleküle erklären. Andererseits ist der Ursprung von Molekülen mit einer kinetischen Temperatur von 25 K höchst fraglich, da die Probenoberfläche deutlich höher ( $T_{Probe} = 90 \text{ K}$ ) ist und den kältesten Bereich der Kammer darstellt. Desorbierende Moleküle im thermischen Gleichgewicht können somit eine Minimaltemperatur von 90 K aufweisen.

Eine andere mögliche Erklärung der scheinbar niedrigen Geschwindigkeiten liefert die zeitverzögerte Desorption der Moleküle. Dies würde bedeuten, dass die Moleküle nicht unmittelbar nach dem Laserpuls - oder genauer gesagt: während des Laserpulses - desorbieren, sondern erst nach einer gewissen Zeitverzögerung die Oberfläche verlassen. Durch die Verzögerung zwischen Desorptions- und Nachweislaser wird somit nicht die reale Ge-



**Abbildung 4.29:** Geschwindigkeitsverteilung des  $(R_{11}+Q_{21}, J''=1,5)$ -Zustands aus der Transformation der Ankunftszeitverteilung. Angepasst sind drei Maxwell-Boltzmann-Flussverteilungen der Temperaturen 25 K (gepunktet), 120 K (Strich-Punkt) und 280 K (gestrichelt).



**Abbildung 4.30:** Ankunftszeitverteilung der im schnellen Kanal ( $\nu'' = 0$ , Bandenkopf des  $Q_{11}$  und  $P_{21}$ -Zweiges,  $J'' = 0, 5-5, 5$ ) desorbierten Moleküle, nachgewiesen im Driftdetektor bei einer Verzögerungszeit von  $24 \mu\text{s}$ .

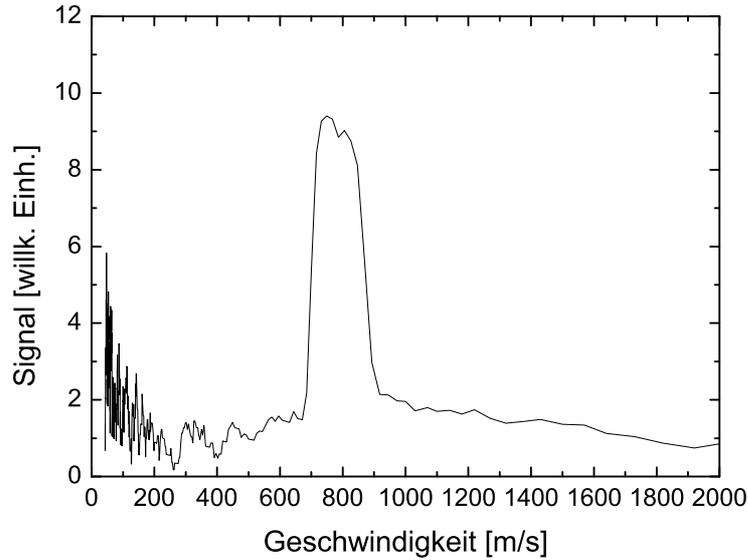
schwindigkeit gemessen, sondern die Überlagerung aus Geschwindigkeit und verspäteten Desorption. Zur direkten Geschwindigkeitsbestimmung wurde daher ein Driftdetektor eingesetzt, welcher in Abschnitt 3.2.4 beschrieben wurde.

### 4.3.5 Messungen mit dem Driftdetektor

Im weiteren wird untersucht, ob die im Reflektormassenspektrometer nachgewiesenen Moleküle gegebenenfalls verspätet von der Oberfläche desorbieren und es sich so deshalb nur um eine scheinbar geringe Geschwindigkeit handelt. Im Driftdetektor werden nach der Ionisierung der Moleküle die Ionen nicht beschleunigt, sondern driften feldfrei durch eine Röhre, bevor sie unmittelbar vor den Multikanalplatten einmal beschleunigt werden, um besser detektierbar zu werden. Die Flugzeit in der Beschleunigungsphase ist dabei gegenüber der Flugzeit in der feldfreien Flugstrecke fast zu vernachlässigen.

#### Schneller Kanal

Abbildung 4.30 zeigt ein solches Spektrum für eine Flugzeit von  $24 \mu\text{s}$  zum Nachweislasers. Bei  $0 \mu\text{s}$  erkennt man das Streulicht des Nachweislasers. Ein ionischer Untergrund bildet sich zwischen etwa  $20 \mu\text{s}$  und  $70 \mu\text{s}$  nach dem Desorptionslaser. Abschnitt 4.3.5 widmet sich der direkten ionischen Desorption. Bei einer Flugzeit von  $45 \mu\text{s}$  sticht das resonante Signal mit einer Halbwertsbreite von etwa  $3,5 \mu\text{s}$  heraus. Transformiert man in eine



**Abbildung 4.31:** Geschwindigkeitsverteilungen der im schnellen Kanal ( $\nu'' = 0$ , Bandenkopf des  $Q_{11}$  und  $P_{21}$ -Zweiges,  $J'' = 0,5 - 5,5$ ) desorbierten Moleküle nachgewiesen im Driftdetektor bei einer Verzögerungszeit von  $24 \mu\text{s}$ .

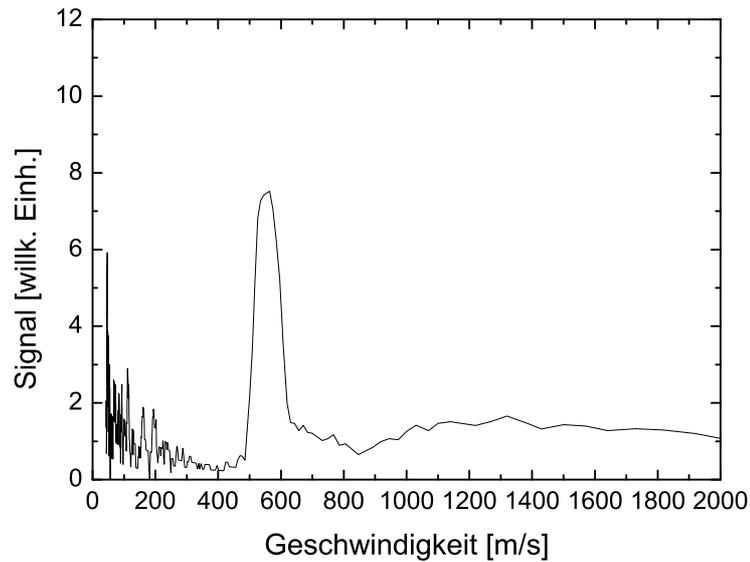
Geschwindigkeitsverteilung, ergibt sich eine Geschwindigkeit von etwa  $800 \text{ m/s}$  mit einer Halbwertsbreite von  $175 \text{ m/s}$ , siehe Abbildung 4.31. Die relativ große Halbwertsbreite ist eine Folge der unterschiedlichen Geschwindigkeiten im Probevolumen des Nachweislasers und nimmt zu größeren Verzögerungszeiten ab. Abbildung 4.32 zeigt beispielhaft die Halbwertsbreite für eine Verzögerung von  $32 \mu\text{s}$ , welche eine Halbwertsbreite von nur noch  $92 \text{ m/s}$  aufweist. Trägt man die Geschwindigkeiten, die sich aus der Verzögerungen zwischen Desorptionslaser und Nachweislaser ergeben, gegen die Geschwindigkeit, die sich aus der Flugzeit im Driftdetektor ergibt, gegeneinander auf, erhält man Abbildung 4.33. Die Steigung ist  $m = 1$ . Somit weichen die gemessenen Geschwindigkeiten im schnellen Kanal nicht voneinander ab und die Desorption ist somit prompt und nicht zeitlich verzögert.

### Langsamer Kanal

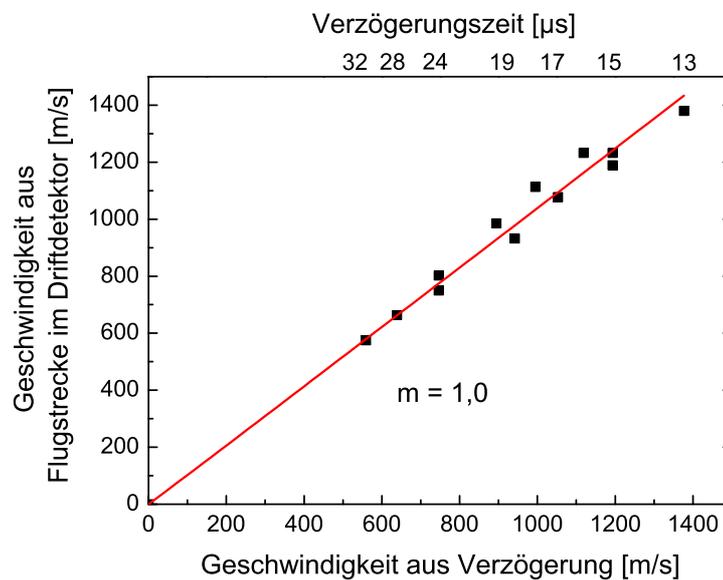
Geht man von einer prompten Desorption aus, so erwartet man als Ankunftszeit die mit dem Verhältnis der Flugstrecken gewichtete Verzögerungszeit, gemäß

$$\Delta t' = \frac{s' \Delta t}{s}. \quad (4.8)$$

$\Delta t'$  ist die zu erwartende Ankunftszeit,  $s \approx 18 \text{ mm}$  die Strecke vom Desorptionsort zum Nachweislaser,  $s' = 32 \text{ mm}$  die Strecke vom Nachweislaser zu den Multikanalplatten und  $\Delta t$  die eingestellte Verzögerung zwischen Desorptionslaser und Nachweislaser. Dieses



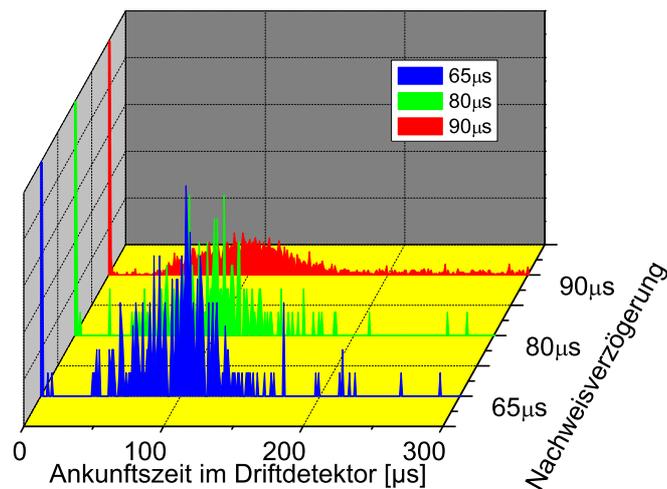
**Abbildung 4.32:** Geschwindigkeitsverteilungen der im schnellen Kanal ( $\nu'' = 0$ , Bandenkopf des  $Q_{11}$  und  $P_{21}$ -Zweiges,  $J'' = 0,5 - 5,5$ ) desorbierten Moleküle nachgewiesen im Driftdetektor bei einer Verzögerungszeit von  $32 \mu\text{s}$ .



**Abbildung 4.33:** Relation zwischen der durch die Ankunftszeit im Driftdetektor gemessenen Geschwindigkeit zu der durch die Verzögerung zwischen Desorption und Nachweislaser eingestellten Geschwindigkeit für im schnellen Kanal ( $\nu'' = 0$ , Bandenkopf des  $(Q_{11}+P_{21})$ -Zweiges,  $J'' = 0,5 - 5,5$ ) desorbierten Moleküle.

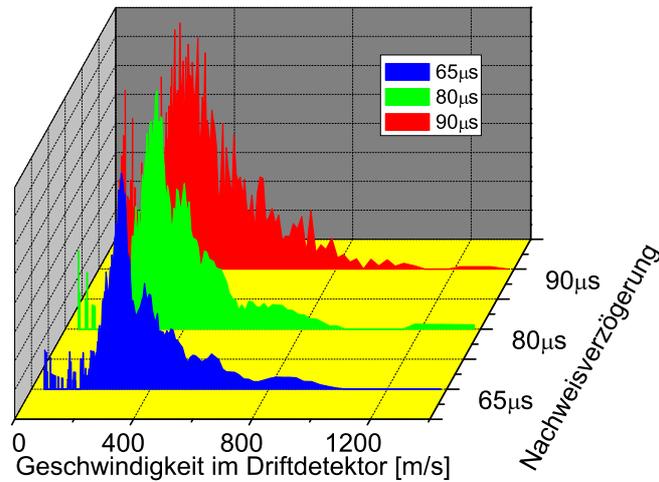
Verhältnis lässt sich zu  $\Delta t' = 1,85\Delta t$  bestimmen. Mit zunehmender Verzögerungszeit wird das Maximum der Flugzeit im Driftdetektor für eine prompte Desorption immer schmäler, weil die im Probevolumen vorliegende Geschwindigkeitsbandbreite mit der Verzögerung abnimmt.

Für eine verzögerte Desorption erwartet man eine breite Geschwindigkeitsverteilung die ab einer gewissen Verzögerungszeit zwischen Desorptionslaser und Nachweislaser das gesamte Spektrum der Geschwindigkeiten enthält. Solche Ankunftszeitverteilungen sind für Verzögerungen von  $\Delta t = 65, 80, 90 \mu\text{s}$  in Abbildung 4.34 ersichtlich. Diese Nachweis-



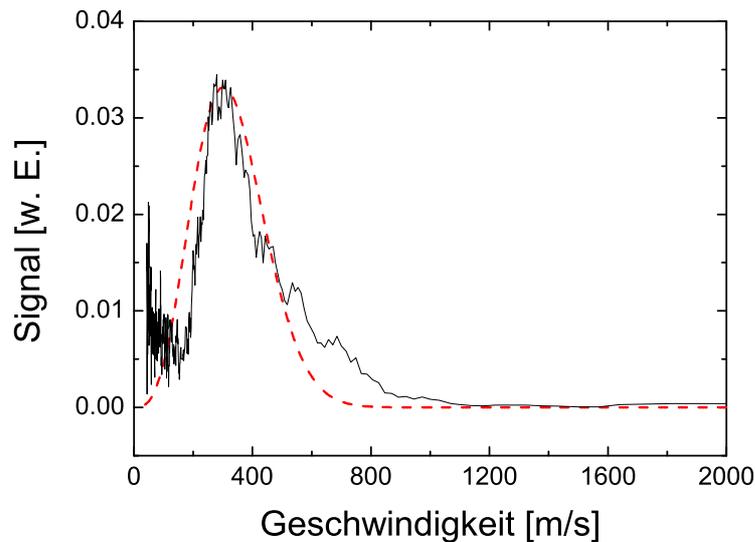
**Abbildung 4.34:** Die Ankunftszeitverteilung im Driftdetektor im langsamen Kanal für verschiedene Nachweisverzögerungen von  $\Delta t = 65, 80, 90 \mu\text{s}$ . Diese Verzögerungszeiten entsprechen  $\Delta t = 78, 96, 108 \mu\text{s}$  in Abbildung 4.19.

verzögerungen entsprechen aufgrund der geänderten Strecke vom Desorptionslaser zum Nachweislaser  $\Delta t = 78, 96, 108 \mu\text{s}$  in Abbildung 4.19. Die Ankunftszeitverteilung im Driftdetektor beginnt bei etwa  $30 \mu\text{s}$ , erreicht das Maximum bei  $120 \mu\text{s}$  und endet bei etwa  $170 \mu\text{s}$ . Bei allen drei Nachweisverzögerungen werden dieselben Ankunftszeitverteilungen gemessen, lediglich die Intensität nimmt mit zunehmender Verzögerung ab. Abbildung 4.35 zeigt die Transformation der Ankunftszeiten aus Abbildung 4.34 in das Geschwindigkeitsbild. Auch hier haben verständlicherweise alle Verteilungen die gleiche Form. In Abbildung 4.36 ist die Geschwindigkeitsverteilung bei einer Verzögerung von  $90 \mu\text{s}$  noch einmal dargestellt und zusätzlich eine Maxwell-Boltzmann-Flussverteilung der Temperatur  $110 \text{ K}$  als gepunktete Linie eingezeichnet. Offensichtlich ist durch eine Maxwell-Boltzmann-Flussverteilung die Verteilung der Messdaten nicht anzupassen. Die Geschwindigkeitsverteilung der Messdaten ist im Vergleich zu der Flussverteilung deutlich zu schmal und hat zusätzlich einen zu großen Anteil schneller Moleküle um  $800 \text{ m/s}$ . Die numerisch bestimmte kinetische Energie beträgt  $E_{kin} = 155 \text{ cm}^{-1}$ . Abbildung 4.37 zeigt die Geschwindigkeitsverteilung der desorbierenden Moleküle, während die Probe mit  $3 \text{ A}$



**Abbildung 4.35:** Die Geschwindigkeiten im langsamen Kanal für verschiedene Verzögerungszeiten.

geheizt wird. Die Proben­temperatur steigt auf 150 K, ohne dass sich die Geschwindigkeits­verteilung ändert. Dieses Verhalten wurde auch schon in Abbildung 4.18 beobachtet. Ob sich die Geschwindigkeits­verteilung bei noch höheren Temperaturen ändert, ist unklar. Eine thermische Desorption lässt sich jedoch aus folgenden Gründen ausschließen, womit auch die Anpassung durch eine thermische Verteilung ihre Aussagekraft verliert. Erstens verändert sich die Geschwindigkeits­verteilung nicht mit der Verzögerungszeit. Das Abkühlen von  $C_{60}$  geschieht auf einer Zeitskala von Nanosekunden, wie bereits in Abschnitt 4.3.1 gezeigt wurde. Alle fünf untersuchten Verzögerungszeiten zwischen 60 und 200  $\mu\text{s}$  zeigten jedoch die gleiche Geschwindigkeits­verteilung. Zweitens ist die Verteilung nicht durch eine Gasphasen­verteilung anzupassen. Drittens stehen Rotationstemperatur ( $E_{rot} = 280 \text{ K}$ ) und kinetische Temperatur ( $E_{kin} = 110 \text{ K}$ ) nicht im thermischen Gleichgewicht. Viertens existiert keine Abhängigkeit von der Proben­temperatur in einem weiten Temperaturbereich von 90 K bis 260 K, siehe Abbildung 4.18. Fünftens ist kein Einfluss der Laser­flu­enz auf die Geschwindigkeits­verteilung im Bereich von 0,9  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  bis 6,3  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  erkennbar. Die Verdopplung der Laser­leistung sollte im Fall einer thermischen Desorption eine massive Auswirkung auf die Geschwindigkeit der desorbierenden Moleküle haben. Eine weitere Ursache für ein verzögerte Desorption könnte ein Diffusionsprozess der Moleküle sein. Wird der  $C_{60}$  Kristall mit Licht der Wellenlänge 355 nm bestrahlt werden an der Oberfläche und gegebenenfalls auch im Volumen die Bindungen der NO Moleküle mit dem  $C_{60}$  gelöst. Danach könnten sie zur Oberfläche diffundieren und anschließend desorbieren. Ein solches Szenario wäre aufgrund des Diffundierens temperaturabhängig. Temperatur­veränderungen hingegen zeigen keinen Einfluss, wie bereits oben diskutiert wurde. Auf einer heißen Oberfläche wäre eine thermische Desorption erklärbar, die Desorption von einer kalten Oberfläche nach einer Diffusion aus dem Volumen hingegen ist unwahr-



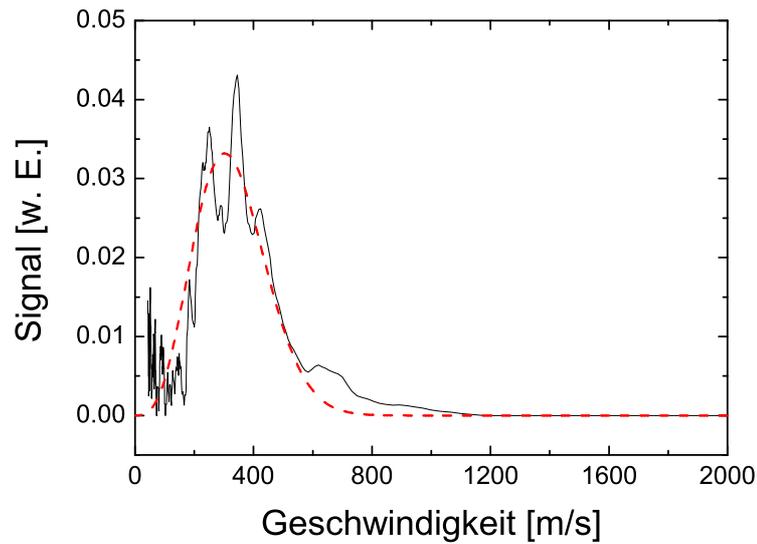
**Abbildung 4.36:** Die mit dem Driftdetektor gemessene Geschwindigkeit bei einer Verzögerung von  $90 \mu\text{s}$  und  $110 \text{ K}$  Maxwell-Boltzmann-Flussverteilung bei einer Oberflächentemperatur von  $T_{\text{Probe}} = 85 \text{ K}$ . Eine Nachweisverzögerung von  $90 \mu\text{s}$  ließe eine Geschwindigkeit der desorbierenden Moleküle von etwa  $200 \text{ m/s}$  erwarten.

scheinlich.

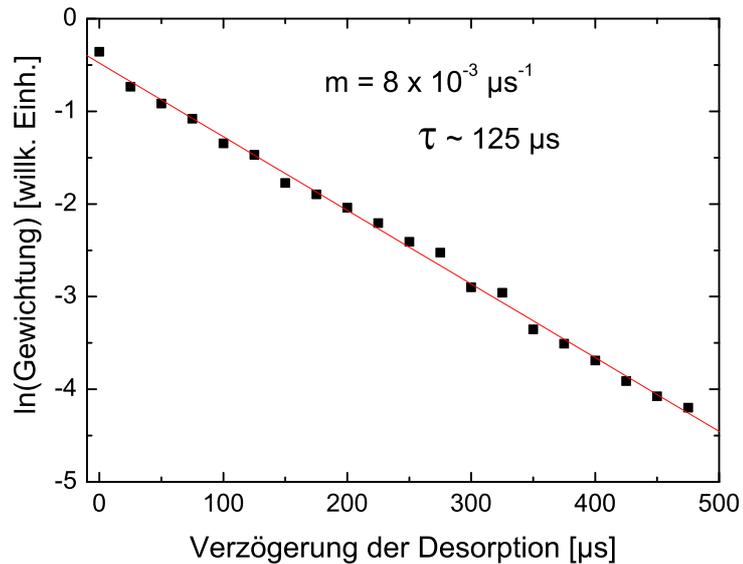
Es verbleibt nur noch eine langlebige elektronische Anregung des  $\text{C}_{60}$  Kristalls. Abbildung 4.38 zeigt neueste zeitaufgelöste 2PPE Messungen zur Lebensdauer des Triplettzustands in  $\text{C}_{60}$  in Abhängigkeit der aufgebrachtten Schichtdicke von Rosenfeldt et al. [54]. Zwei unterschiedliche Zustände sind erkennbar. In blau ist ein Triplettzustand dargestellt, dessen Lebensdauer nur unwesentlich von der Schichtdicke abhängt und etwa  $150 \mu\text{s}$  beträgt. In grün ist ein Zustand dargestellt, dessen Lebensdauer mit zunehmender Schichtdicke zunimmt, von  $60 \text{ ns}$  bei  $9 \text{ ML}$  zu  $6 \mu\text{s}$  bei  $17 \text{ ML}$ . Es werden also auch in 2PPE Messungen langlebige elektronische Anregungen nachgewiesen.

Die Lebensdauer des angeregten Zustandes während der Desorption kann ebenfalls bestimmt werden, um dann mit der Lebensdauer aus den 2PPE Messungen vergleichen zu können. Hierzu werden verschiedene Verteilungen von der Form der experimentellen Daten zeitlich versetzt überlagert. Die zur Anpassung benutzte Funktion ist blau gepunktet in Abbildung 4.39 dargestellt. Die Wichtung der einzelnen Flugzeitverteilungen mit deren Verzögerungszeit werden auf die experimentellen Daten angepasst und ergeben eine zufriedenstellende Anpassung in Abbildung 4.40. Trägt man die logarithmierte Gewichtung der einzelnen Verteilungen gegen die Zeitverzögerung auf, erhält man eine Gerade in Abbildung 4.41. Die Steigung der Ausgleichsgeraden beträgt  $m = 8 \cdot 10^{-3} \mu\text{s}^{-1}$ . Die daraus resultierende Lebensdauer des angeregten Zustands beträgt  $\tau \approx 125 \mu\text{s}$ .

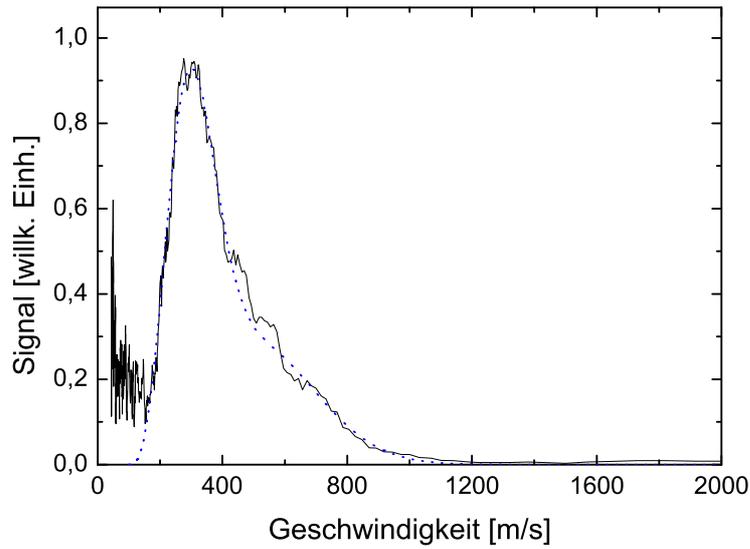
Der langsame Kanal wird also nicht durch prompt desorbierende Moleküle erzeugt die bei einer Verzögerungszeit von  $90 \mu\text{s}$  eine Geschwindigkeit von  $200 \text{ m/s}$  erwarten ließe, sondern durch verspätet desorbierende Moleküle mit einer höheren Geschwindigkeit.



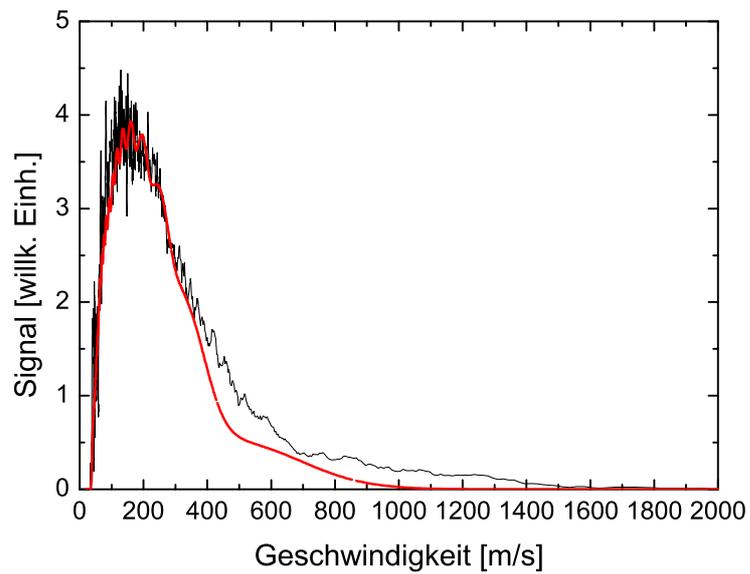
**Abbildung 4.37:** Geschwindigkeitsverteilung bei geheizter Probe gemessen mit Driftdetektor bei einer Probentemperatur von  $T_{Probe} = 150$  K.



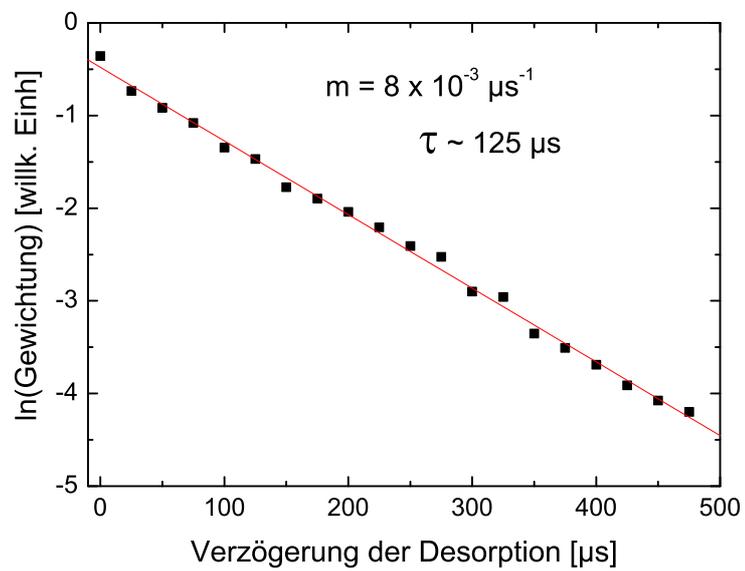
**Abbildung 4.38:** Die Lebensdauern zweier Triplettzustände in Abhängigkeit der Schichtdicken. Ab einer Schichtdicke von etwa 14 ML ist die Lebensdauer des in grün dargestellten Zustands konstant bei etwa  $6 \mu s$ . Der in blau dargestellte Zustand zeigt nur eine geringe Abhängigkeit von der Schichtdicke und ist deutlich langlebiger mit einer Lebensdauer von  $\tau \approx 150 \mu s$ . Verbindungslinien sind nur zum Führen des Auges eingezeichnet. Mit freundlicher Genehmigung von A. Rosenfeldt [105]



**Abbildung 4.39:** Angepasste Geschwindigkeitsverteilung (gepunktet, blau) an die Daten aus Abbildung 4.36.



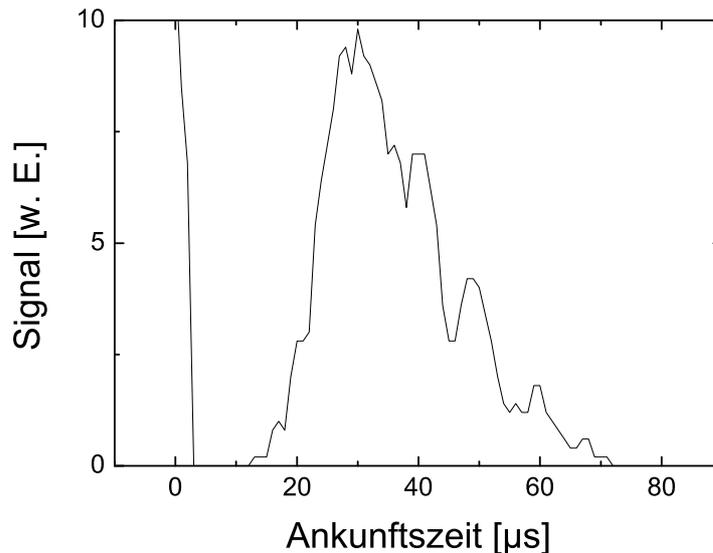
**Abbildung 4.40:** Anpassung von zwanzig in der Zeit verzögerten Geschwindigkeitsverteilungen der im langsamen Kanal desorbierten Moleküle. Abweichungen bei Geschwindigkeiten über etwa 400 m/s sind auf den schnellen Kanal zurück zu führen.



**Abbildung 4.41:** Abnahme der Flussverteilungen ergibt eine Lebensdauer des angeregten Zustandes von etwa 125  $\mu\text{s}$ .

## Direkte Desorption

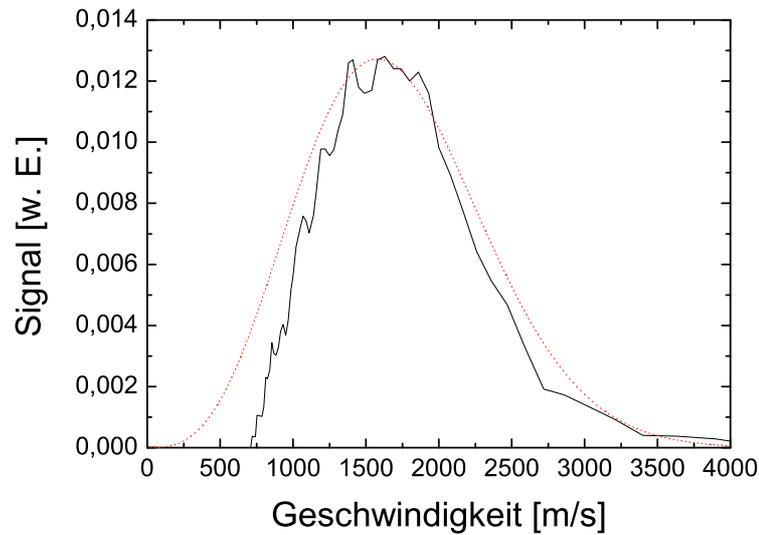
In Messungen mit einem Massenspektrometer werden positive Ionen durch das stark positive Potential der Abzugselektroden des Massenspektrometers nicht nachgewiesen. Das gilt nicht für den Driftdetektor. Abbildung 4.42 zeigt die Ankunftszeitverteilung der direkt vom Desorptionslaser desorbierten Ionen. Das Maximum der Verteilung wird nach circa



**Abbildung 4.42:** Die Ankunftszeit der direkt vom Desorptionslaser desorbierten Ionen.

$30 \mu\text{s}$  erreicht. Dies ist nicht direkt mit der Flugzeit der resonant nachgewiesenen NO Moleküle vergleichbar, da bei der direkten Desorption die Zeitspanne vom Desorptionslaserpuls bis zum Auftreffen auf den Mikrokanalplatten gemessen wird und nicht die Zeit vom Nachweislaserpuls bis zum Auftreffen auf den Mikrokanalplatten. Zusätzlich ist die Flugstrecke um den Abstand Probe-Nachweislaservolumen verlängert. Dies berücksichtigend stellt Abbildung 4.43 die Transformation ins Geschwindigkeitsbild der Abbildung 4.42 da. Die Annahme, dass es sich bei den desorbierenden Molekülonen um  $\text{NO}^+$  handelt, führt zu einer Desorptionstemperatur von 3000 K. Andere Ionen könnten theoretisch auch diese Verteilung erzeugen. Der Druck in der Vakuumkammer beträgt  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar, was eine Begasung durch Restgas ausschließt. Die Begasung durch die gepulste Düse erfolgt durch gereinigtes NO, wodurch ebenso verhindert wird, dass andere Moleküle auf die Oberfläche gelangen. Eine weitere Möglichkeit ist die Desorption von atomaren Ionen. Hier kämen hauptsächlich  $\text{N}^+$  und  $\text{O}^+$  aus der Dissoziation von NO in Betracht. Da der Exponent in der Maxwell-Boltzmann-Flussverteilung ( $-\frac{mv^2}{2k_B T}$ ) für alle Massen gleich bleiben muss, skaliert die Desorptionstemperatur der Ionen mit ihrer Masse gemäß  $T_{\text{Ion}} = \frac{m_{\text{NO}}}{m_{\text{Ion}}}$ . Daraus würde für Sauerstoff eine Desorptionstemperatur von  $T_{\text{O}^+} = 1600$  K und für Stickstoff von  $T_{\text{N}^+} = 1400$  K folgen.

Eine Maxwell-Boltzmann-Flussverteilung eignet sich zwar für eine Abschätzung der



**Abbildung 4.43:** Geschwindigkeitsverteilung der direkt desorbierten Ionen mit einer Maxwell- Boltzmann-Flussverteilung. Die im Vergleich zu den anderen Messungen höhere Geschwindigkeit resultiert aus der größeren Flugstrecke, da zusätzlich der Abstand von der Probe zum Nachweislaservolumen berücksichtigt werden muss.

Desorptionstemperatur, jedoch handelt es sich bei der Desorption nicht um eine thermische Gleichgewichtssituation, sondern um eine ionische Desorption, die somit eine elektronische Wechselwirkung ist. Die kinetische Energie ist deshalb mit einer Flussverteilung nicht zu bestimmen. Die numerische Integration liefert für die verschiedenen Massen die kinetischen Energien von Stickstoff ( $m = 14$  amu)  $1360 \text{ cm}^{-1}$ , Sauerstoff ( $m = 16$  amu)  $1550 \text{ cm}^{-1}$  und für Stickstoffmonoxid ( $m = 30$  amu)  $2910 \text{ cm}^{-1}$ . Nimmt man an, dass es sich um NO handelt, ist die kinetische Energie etwa einen Faktor zwei über der des im schnellen Kanal desorbierten NO. Dies ist jedoch für ionische Desorptionen üblich.

## 4.4 Zusammenfassung NO Desorption von C<sub>60</sub>

Zunächst wurden Voruntersuchungen an einem ungeordneten C<sub>60</sub> Kristall durchgeführt. Zwei unterschiedliche Kanäle tragen zur Desorption bei. Der schnelle Kanal hat sein Maximum bei etwa 24  $\mu$ s. Die Laserfluenzabhängigkeit ist linear mit einem Wirkungsquerschnitt von  $\sigma_1 = (5,1 \pm 0,9) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$  und nimmt bei größeren Fluenzen auf  $\sigma_2 = (6,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$  ab. Die Population der Rotationszustände ist nichtthermisch mit einer Rotationsenergie von  $\langle E_{rot} \rangle = 296,1 \text{ cm}^{-1}$ . Die Vibrationsanregung ist gering mit einer Vibrationstemperatur von  $T_{vib} = 610 \text{ K}$ . Eine ausgeprägte Translations-Rotations-Kopplung bestimmt die Geschwindigkeitsverteilung mit etwa 1000 m/s für niedrige Rotationszustände und 1500 m/s für hohe Rotationszustände. Der langsame Kanal zeigt ebenso eine lineare Abhängigkeit von der Laserfluenz, jedoch eine deutlich kältere Rotationsverteilung mit einer thermischen Rotationsverteilung von  $T_{rot} = 140 \text{ K}$ . Die Desorptionsgeschwindigkeit ist so gering, dass sie weder im Rahmen eines elektronisch induzierten Desorptionsprozess noch durch eine thermische Desorption zu erklären ist. Um diesen überraschenden Befund näher zu untersuchen, mussten einige Veränderungen an dem Aufbau durchgeführt werden. Eine zweite Messung erfolgte an einer geordneten C<sub>60</sub> Struktur, die auf einen Cu(111) Kristall aufgebracht wurde. Durch Umbau des Probenhalters gelang es, die Probertemperatur auf 85 K, deutlich unterhalb der Desorptionstemperatur von NO auf C<sub>60</sub> zu senken. Auch nach dem Umbau wurden zwei Desorptionskanäle gemessen. Der schnelle Kanal zeigte weiterhin eine lineare Abhängigkeit von der Laserfluenz mit übereinstimmenden Wirkungsquerschnitt von  $\sigma_1 = (7,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$  für niedrige Fluenzen und leicht niedrigeren Wirkungsquerschnitt von  $\sigma_2 = (3,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$  für hohe Fluenzen. Die Rotationstemperatur im schnellen Kanal ist deutlich höher mit einer Rotationstemperatur von  $T_{rot} = 800 \text{ K}$ . Die Vibrationstemperatur bleibt auch auf der geordneten Oberfläche bei nur  $T_{vib} = 610 \text{ K}$ . Die Geschwindigkeitsverteilungen für unterschiedliche Rotationszustände sind wie beim ungeordneten C<sub>60</sub> abhängig vom Rotationszustand. Der schnelle Kanal zeigt dabei ein für eine Laserdesorption typisches Verhalten und ist im Rahmen eines DIET Prozess zu erklären. Die untypisch geringe Vibrationsanregung kann durch die dimerisierte Bindung des NO auf C<sub>60</sub> verstanden werden. Bei Metallen werden üblicherweise bei der Desorption kurzzeitig heiße Elektronen aus dem Substrat an das Adsorbat doniert, welches im Falle des einzeln adsorbierten NO beziehungsweise NO<sup>-</sup> zu einem unterschiedlichen Gleichgewichtsabstand der N-O Bindung führt und damit zu einer starken Vibrationsanregung. Im Falle einer dimerisierten Adsorption muss die Gleichgewichtslage des Dimers berücksichtigt werden. Das (NO)<sub>2</sub> liegt neutral in der cis ONNO Konformation vor. Sowohl (NO)<sub>2</sub><sup>+</sup> als auch (NO)<sub>2</sub><sup>-</sup> hingegen liegen in der trans ONNO Konformation vor. Durch Ionisation lagert sich das Molekül aus der cis in die trans Konformation um, wobei eine Rotation um die N-N Verbindungsachse erfolgt. Der Bindungsabstand innerhalb des NO bleibt aber nahezu unbeeinflusst. Durch die hohe Elektronegativität ist bei C<sub>60</sub> davon auszugehen, dass ein Loch an das Adsorbat doniert wird und kein Elektron.

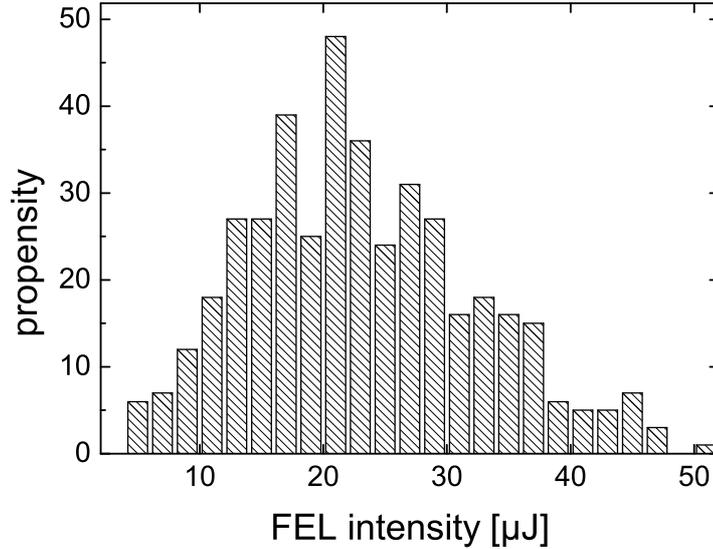
Die Eigenschaften des langsamen Kanals änderten sich auf der deutlich kälteren und geordneten C<sub>60</sub> Oberfläche kaum, lediglich die Rotationstemperatur stieg auf der geordneten Oberfläche auf  $T_{rot} = 280 \text{ K}$  an. Die geringere Rotationstemperatur auf der ungeordneten Oberfläche kann durch thermalisierende Stöße mit Fehlstellen zurückgeführt

werden. Die Ankunftszeitverteilung erzeugte Geschwindigkeitsverteilung blieb unerklärbar niederenergetisch. Ein Driftdetektor zur direkten Messung der Geschwindigkeit der desorbierenden Moleküle wurde konstruiert. Direkte Geschwindigkeitsmessungen ergaben eine nichtthermische Geschwindigkeitsverteilung mit einer mittleren kinetischen Energie von  $E_{kin} = 155 \text{ cm}^{-1}$ , die unabhängig von der Nachweisverzögerung ist. Eine solche Geschwindigkeitsverteilung ist nur durch verspätet desorbierende Moleküle zu erklären. Die Kenntnis der Geschwindigkeitsverteilung ermöglichte es, die Desorptionszeitpunkte der Moleküle zu bestimmen. Die Überlagerung mehrerer im Startzeitpunkt versetzter Geschwindigkeitsverteilungen konnte die gemessene Geschwindigkeitsverteilung zufriedenstellend wiedergeben. Aus der Gewichtung der Geschwindigkeitsverteilungen wurde die Lebensdauer zu  $\tau \approx 125 \mu\text{s}$  abgeschätzt. Thermische Effekte konnten durch Variation der Proben temperatur ausgeschlossen werden. Die verspätete Desorption wird auf langlebige, exzitonische Zustände im C<sub>60</sub> zurückgeführt, welche in Übereinstimmung mit neuesten zeitaufgelösten 2PPE-Messungen sind [105].

## 4.5 NO Desorption von HOPG durch FLASH

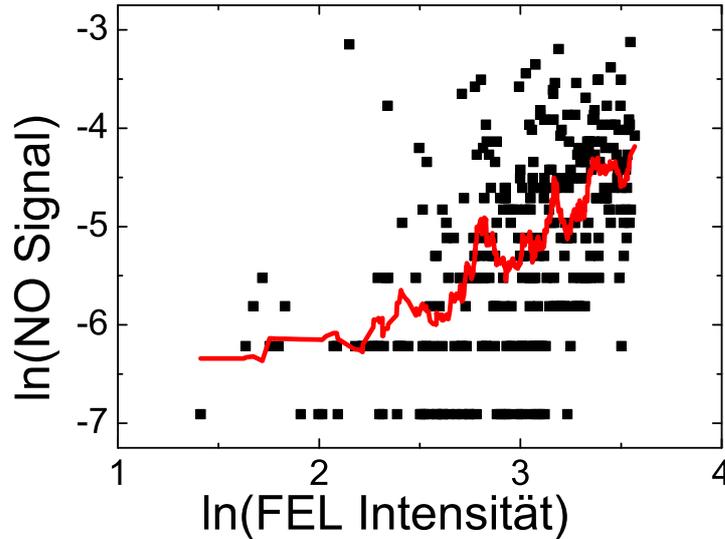
In diesem Kapitel werden die während der Strahlzeiten am Freie Elektronen Laser in Hamburg (Free Electron Laser At Hamburg, FLASH) gemessenen Ergebnisse vorgestellt. Zunächst sollte untersucht werden, ob ein Desorptionsexperiment am FLASH überhaupt realisierbar ist. Im sichtbaren Wellenlängenbereich sowie im ultravioletten wurden schon zahlreiche Desorptionsexperimente auf verschiedenen Oberflächen durchgeführt. Die Erzeugung hochenergetischer Strahlung oberhalb von 20 eV Photonenergie ist bisher nicht mit ausreichender Fluenz verfügbar gewesen, um Desorptionsexperimente durchführen zu können. Die Erzeugung von Hohen Harmonischen in Gasen und anderen Materialien erzeugt zwar hochenergetische Strahlung, jedoch nicht in ausreichender Intensität. Gerade im Bereich der Astronomie ist jedoch hochenergetische Strahlung von großer Bedeutung. So wird seit längerem kontrovers diskutiert, ob Moleküle, speziell molekularer Wasserstoff, strahlungsinduziert an einer Oberfläche entstehen. Der rotationsaufgelöste Nachweis von molekularem Wasserstoff ist jedoch laserspektroskopisch anspruchsvoll und somit für erste Untersuchungen ungeeignet. Als Desorptionsenergien sind vor allem 21,2 eV (He-I Linie) und 40,8 eV (He-II Linie) interessant, da diese im Weltraum mit großer Intensität vorliegen. Bisher existieren keine Untersuchungen zur Laserdesorption mit Femtosekunden-Pulsen bei diesen Photonenenergien. Weiterhin ist von Interesse, ob die existierenden Modelle zur Desorption auch bei hohen Photonenenergien bestehen. Als Modellsystem wurden NO auf HOPG gewählt. NO adsorbiert auf HOPG bei flüssig Stickstofftemperatur und der Nachweis von NO ist wohlherprobt. HOPG eignet sich als Substrat da erstens interstellare Staubkörner zum Teil aus Graphitverbindungen bestehen. Zweitens ist die Anregung von Graphit mit sichtbaren und UV-Licht schwierig, jedoch mit hochenergetischer Strahlung effizient. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, die NO Desorption von Graphit näher zu untersuchen. Aufgrund der beschränkten Strahlzeit konnte am FLASH keine vollständige Analyse des Systems erfolgen, sodass an einigen Stellen noch Fragen offen bleiben. Unterschiedliche Photonenenergien bei der Desorption begründen sich durch unterschiedliche Strahlzeiten. Teilweise wurde auch während einer Strahlzeit die Photonenenergie auf Wunsch von anderen Benutzern verändert. Die am FLASH erzeugten Pulse sind in der Photonenenergie einstellbar zwischen 20 und 200 eV, mit Pulsenergien von einigen 10  $\mu\text{J}$ , bei einer durchschnittlichen Pulsdauer von etwa 40 fs<sup>1</sup>. Durch den stark nichtlinearen Prozess der Strahlerzeugung im FEL kommt es zu großen Intensitätsschwankungen des XUV-Lichts. Abbildung 4.44 zeigt eine typische Intensitätsverteilung des FEL bei einer Photonenenergie von  $h\nu = 57,1 \text{ eV}$ . Die wahrscheinlichste Pulsenergie ist 21  $\mu\text{J}$  mit einer Halbwertsbreite von  $\pm 10 \mu\text{J}$ . Die starke Fluktuation lässt sich nutzen, um für verschiedene Pulsenergien die Signalstärke aufzunehmen. Abbildung 4.45 stellt in einer doppelt logarithmischen Darstellung die Signalstärke gegen die Pulsenergien dar. Ein nichtlinearer Anstieg der Signalstärke mit der FEL-Pulsenergie in der doppelt logarithmischen Darstellung der Abbildung 4.45 ist offensichtlich und liefert einen Exponenten von  $m = 1,4 \pm 0,2$ . Abbildung 4.46 benutzt diesen Exponenten, um in einer linearen Darstellung den Anstieg des Signals darzustellen. Die Fluenzabhängigkeit ist deutlich geringer als es bei Metallen

<sup>1</sup>Die Pulsdauer von FLASH ist zunächst eine Abschätzung aus den Spektren unter der Annahme eines fourierlimitierten Strahls.



**Abbildung 4.44:** Intensitätsverteilung der Pulse des FEL mit Einzelschussaufnahme von 2000 Laserpulsen bei einer Photonenenergie von 38,8 eV.

häufig beobachtet wird. Für NO/Pd(111) fand Prybyla et al. eine Fluenzabhängigkeit von  $Y \propto I^{3,3}$  [2]. Für das System CO/Cu(100) wurde eine Fluenzabhängigkeit von sogar  $Y \propto I^{8,0}$  gemessen [106]. In den meisten Experimenten, die die NO Desorption von Nichtmetallen betreffen, wird eine lineare Fluenzabhängigkeit gemessen [96, 95, 94], so auch bei der NO Desorption von HOPG mit ns-Pulsen der Wellenlänge 355 nm [42]. Die hier vorliegende schwach nichtlineare Fluenzabhängigkeit ist somit ungewöhnlich. Eine ähnlich schwache Nichtlinearität von  $1,58 \pm 0,06$  wurde im vibronischen Grundzustand für das System NO/NiO(100)/Ni(100) mit 550 fs Pulsen der Photonenenergie  $h\nu = 3,95$  eV gefunden [14]. Die NO Desorption von NiO(111) und NiO(100) mit Nanosekunden-Pulsen unterschiedlicher Photonenenergien zwischen 3,5 und 6,4 eV ergab hingegen eine lineare Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Laserfluenz [66]. Die nicht lineare Abhängigkeit scheint somit für einen Isolator keine Folge der Photonenenergie zu sein, sondern vielmehr eine Folge der kürzeren Pulse beziehungsweise der höheren absorbierten Leistung. Für NiO wurde für niedrige absorbierte Leistungen bis  $0,45$  GW/cm<sup>2</sup> ein linearer Anstieg des Desorptionssignals beobachtet [94], für höhere absorbierte Leistungen von  $0,45$  GW/cm<sup>2</sup> bis  $2,3$  GW/cm<sup>2</sup> wurde der Anstieg nichtlinear [14]. Um dies mit HOPG bei 38,8 eV vergleichen zu können, muss die absorbierte Leistung im Volumen berücksichtigt werden. Die 1/e Eindringtiefe im NiO, also die Tiefe, bei der die Anfangsintensität auf den  $1/2,718 = 0,368$ -ten Teil abgeklungen ist, beträgt 33 nm. In HOPG ist die 1/e Eindringtiefe 6 nm bei 38,8 eV. Die Anregungsdichte in HOPG ist somit in einem Bereich, bei dem auch für NiO ein nichtlinearer Anstieg des Desorptionssignals beobachtet wird. In einem Halbmetall wie HOPG kann mit jeder Photonenenergie eine Anregung erfolgen, da keine Bandlücke existiert. Für niedrige Anregungsdichten wird bei Nanosekunden-Pulsen eine

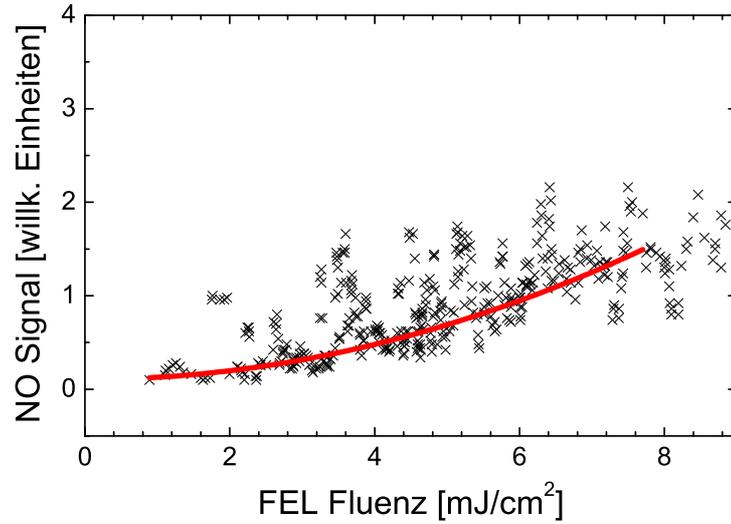


**Abbildung 4.45:** Doppelt logarithmische Darstellung der Fluenzabhängigkeit des Signals auf dem Bandenkopf des P<sub>12</sub>-Zweiges,  $J''=8,5\dots 12,5$  bei einer Photonenenergie von 38,8 eV.

lineare Abhängigkeit des Desorptionssignals von der Laserfluenz beobachtet [42] und für hohe Anregungsdichten mit Femtosekunden-Pulsen eine nichtlineare. Die deutlich höhere Photonenenergie scheint dabei keinen wesentlichen Einfluss zu nehmen.

### 4.5.1 Desorptionsordnung

Für lineare Abhängigkeiten zwischen Fluenz und Signal lässt sich ein Wirkungsquerschnitt bestimmen. Für nichtlineare Abhängigkeiten ist dieses nicht ohne weiteres möglich, jedoch kann man einen linearisierten Wirkungsquerschnitt angeben, unter Berücksichtigung einer bestimmten Fluenz. Dies ist für den FEL ebenso schwierig, da die Intensitäten sehr schwanken. Da die Nichtlinearität jedoch klein ist, lässt sich für ein im Mittel  $20\ \mu\text{J}$  intensiven Strahl ein Wirkungsquerschnitt von  $\sigma_1 = (1,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-17}\ \text{cm}^2$  angeben, welcher in Abbildung 4.47 dargestellt ist. Für eine höhere Zahl applizierter Photonen nimmt der Wirkungsquerschnitt stark ab auf  $\sigma_2 = (2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-19}\ \text{cm}^2$ . Die NO Desorption von NiO(111) bei Photonenenergien von 3,5, 5,0 und 6,4 eV ergab einen photonenergieabhängigen Wirkungsquerschnitt von  $\sigma_{3,5} = (7 \pm 1) \cdot 10^{-18}\ \text{cm}^2$ ,  $\sigma_{5,0} = (3 \pm 1) \cdot 10^{-17}\ \text{cm}^2$  und  $\sigma_{6,4} = (6 \pm 1) \cdot 10^{-17}\ \text{cm}^2$  [66]. Diese Abhängigkeit begründen die Autoren mit der zunehmenden Zahl von erzeugten Ladungsträgern bei höheren Photonenenergien. Diese Abhängigkeit der Photonenenergie zeigt sich auch in der NO Desorption von HOPG. Während der Wirkungsquerschnitt bei einer Photonenenergie von 3,5 eV  $\sigma = (2,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-19}\ \text{cm}^2$  ist [42], ist er für 38,8 eV Photonenenergie  $\sigma_1 = (1,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-17}\ \text{cm}^2$ , also fast fünfzigfach größer. Dies ist eine Folge der deutlich höheren Zustandsdichte, die nicht nur die Anregung innerhalb der  $\pi$ -Bänder des HOPG

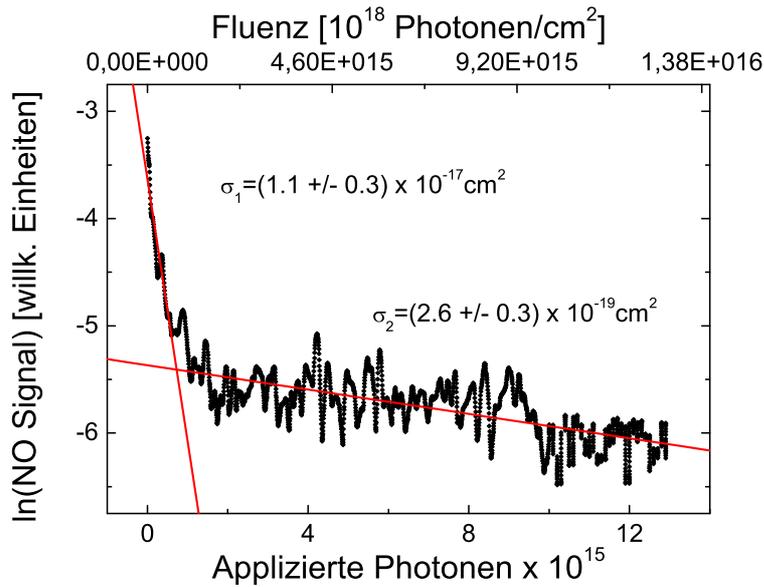


**Abbildung 4.46:** Fluenzabhängigkeit NO Signal vom FEL auf dem Bandenkopf des P<sub>12</sub>-Zweiges,  $J''=8,5\dots 12,5$  bei einer Photonenenergie von 38,8 eV.

ermöglicht, sondern auch die der  $\sigma$ -Bänder und somit eine größere Ladungsträgerdichte erzeugt.

## 4.5.2 Rotationsverteilung

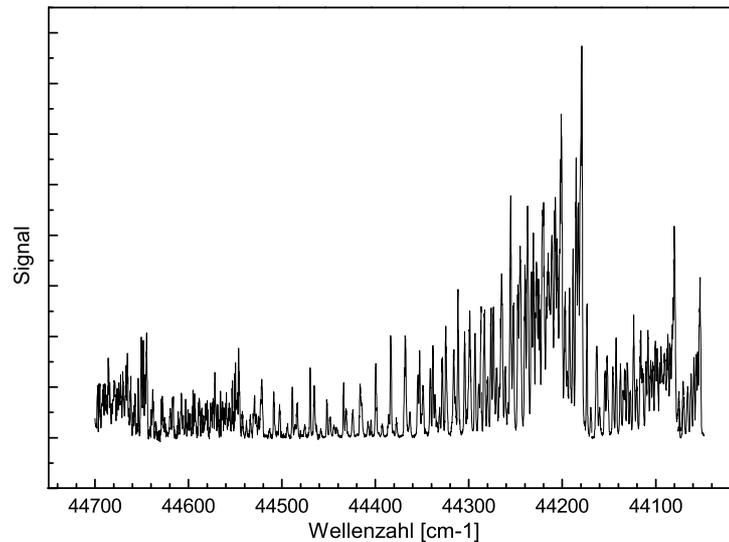
Im folgenden Abschnitt wird die Verteilung der inneren Energien vorgestellt. Das NO REMPI Signal war starken Schwankungen durch unterschiedliche Intensitäten des FELs unterworfen. Um diese Schwankungen zu glätten wurde das Signal zunächst zwanzigfach und ab 44500 cm<sup>-1</sup> zehnfach gemittelt. Das Verfahren der Nachweislaserwellenlänge von 227,1 nm bis 223,7 nm stellt fast die gesamte Rotationsverteilung im vibronischen Grundzustand ( $v'' = 0$ ) und einen Teil der Rotationsverteilung im ersten angeregten Zustand ( $v' = 1$ ) in Abbildung 4.48 dar. Hohe Rotationszustände sind stark besetzt und setzen sich bis in die Bandenköpfe des ersten angeregten Vibrationszustand bei etwa 44540 cm<sup>-1</sup> fort. Eine vollständige Messung des ersten angeregten vibronischen Zustands oder von noch höher angeregten Zuständen war aufgrund der begrenzten Strahlzeit leider nicht möglich. Die einzelnen Intensitäten der Resonanzen sind in Abbildung 4.49 in einer Boltzmann-Darstellung aufgetragen. Die Rotationsverteilung ist hierbei offensichtlich nicht thermisch. Niedrige Rotationszustände können bis etwa 500 cm<sup>-1</sup> Rotationsenergie linear durch eine Rotationstemperatur von  $T_{rot} = 290$  K angepasst werden, oberhalb von 500 cm<sup>-1</sup> Rotationsenergie durch eine Rotationstemperatur von  $T_{rot} = 690$  K. Die mittlere Rotationsenergie im vibronischen Grundzustand beträgt  $\langle E_{rot}(v'' = 0) \rangle = 311$  cm<sup>-1</sup>. Der X <sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub> trägt dabei mit 189 cm<sup>-1</sup> bei, der X <sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub> mit 123 cm<sup>-1</sup>. Keiner der beiden Zustände ist signifikant überpopuliert. Die Verteilung auf die zwei durch die Feinstruktur aufgespaltenen Zustände entspricht einer Anregung von  $\langle E_{el} \rangle = 31$  cm<sup>-1</sup>. Die Verteilung im thermischen



**Abbildung 4.47:** Desorptionsquerschnitt des FEL, gemessen auf dem Bandenkopf des  $P_{11}$ -Zweiges,  $J''=7,5\dots 10,5$  bei einer Photonenenergie von 38,8 eV.

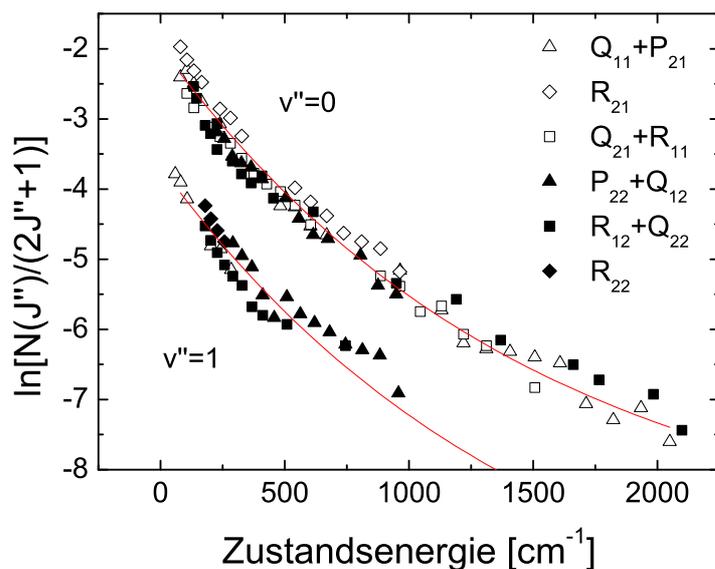
Gleichgewicht bei 90 K lässt eine Energie von  $15 \text{ cm}^{-1}$  erwarten. Somit entspricht die Verteilung einer elektronischen Temperatur von  $T_{el} = 162 \text{ K}$ . Der erste vibronisch angeregte Zustand  $v' = 1$  konnte im vorliegenden Fall nicht vollständig untersucht werden. Aus den verfügbaren Daten ist zu entnehmen, dass die Rotationstemperaturen im ersten angeregten Vibrationszustand ( $v'=1$ ) ähnlich denen im Grundzustand sind. Nur einige Resonanzen des  $X^2\Pi_{1/2}$  konnten analysiert werden, welche keine Abweichung von der Population des  $X^2\Pi_{3/2}$  erkennen lassen. Nimmt man an, dass der erste angeregte Vibrationszustand die gleiche Rotationsverteilung wie der Vibrationsgrundzustand hat, kann man die Besetzung des ersten angeregten Vibrationszustands extrapolieren, was als durchgezogene Linie in Abbildung 4.49 dargestellt ist. Das Populationsverhältnis des Grundzustands und des ersten angeregten Vibrationszustands ist  $N(v' = 1)/N(v' = 0) = 0,18$ , was einer Vibrationsenergie von  $\langle E_{vib} \rangle = 343 \text{ cm}^{-1}$  entspricht, beziehungsweise einer Vibrationstemperatur von  $T_{vib} = 1600 \text{ K}$ .

Die Verteilung auf die verschiedenen Rotationszustände ist in der Boltzmandarstellung hochgradig nichtlinear, also nicht-thermisch. Die Nichtlinearität ist für den schnellen Kanal im System NO/ $C_{60}$  wesentlich schwächer ausgeprägt, vergleiche Abbildungen 4.8 und 4.22. Die Rotationstemperaturen für hohe Rotationszustände unterscheiden sich jedoch nur wenig, 800 K für das geordnete  $C_{60}$  und 690 K für HOPG. Die gemittelte Rotationsenergie im Grundzustand unterscheidet sich jedoch erheblich,  $540 \text{ cm}^{-1}$  für  $C_{60}$  und  $311 \text{ cm}^{-1}$  für HOPG, eine Folge der starken Nichtlinearität der Rotationsverteilung des NO von HOPG. Weiterhin ist auffällig, dass der erste vibrationsangeregte Zustand des NO auf HOPG mit etwa 18% der Besetzung des Grundzustands deutlich stärker populiert ist als es auf  $C_{60}$  der Fall ist, bei welchem der erste vibrationsangeregte Zustand nur etwa 1% der Besetzung des Grundzustands beträgt. Die Femtosekunden-NO Desorption



**Abbildung 4.48:** Linienscan NO von HOPG bei einer Photonenenergie von 57,1 eV und einer Verzögerung von 24  $\mu$ s des Nachweislasers gegenüber dem FEL. Das Spektrum ist im Bereich um die Bandenköpfe des vibronischen Grundzustands auf der niederenergetischen Seite des Spektrums durch eine unzureichenden Schmalbandigkeit nicht aufzulösen. Bei hohen Energien zeigen die Bandenköpfe des ersten angeregten Vibrationszustands eine starke Besetzung. Rotationszustände vibronischen Grundzustand setzen sich bis in den ersten angeregten Vibrationszustand fort.

von NiO(111) bei einer Photonenenergie von  $h\nu = 3,95$  eV ergab eine nicht-thermische Rotationsverteilung ähnlich der hier gemessenen Rotationsverteilung für HOPG, die sich für niedrige Rotationszustände mit einer Temperatur von 290 K und für hohe Rotationszustände mit 770 K anpassen ließ [94]. Die dimerisierte Adsorption von NO auf HOPG liefert in der rovibronischen Verteilung in etwa gleiche Ergebnisse wie die rovibronische Verteilung von NO nach der Desorption von NiO, bei dem NO als Monomer adsorbiert. Dieser Befund ist erst einmal überraschend, bewirkte doch die NO Desorption von C<sub>60</sub> eine niedrige Vibrationstemperatur und relativ hohe Rotationstemperaturen. Die Ursache hierfür ist vermutlich in der Anregungsenergie zu suchen. Im Falle des C<sub>60</sub> war die Anregungsenergie 3,5 eV, deutlich unterhalb der Resonanzen des NO und des (NO)<sub>2</sub>. Die Ionisation des NO Dimers führte dann zu einer starken Rotationsanregung mit dem Bruch der Dimerbindung und nur einer schwachen Vibrationsanregung. Anregungsenergien oberhalb der unteren Resonanzen des NO können auch das Adsorbat direkt anregen und NO<sup>+</sup> und NO<sup>2+</sup> bilden. Durch den unterschiedlichen Gleichgewichtsabstand des NO Ions im Vergleich zum Grundzustand kommt es dann zu einer starken Vibrationsanregung. In der Konsequenz müssen sich dann für Strahlung oberhalb der untersten Absorptionsenergie des NO zwei Effekte bemerkbar machen: Erstens muss bei einer reinen Dimeranregung eine starke Vibrationsanregung folgen. Dies wurde zum Beispiel bei der NO Desorption aus dimerisierten Multilaggen von NO auf Ag beobachtet mit einer Vibrationstemperatur

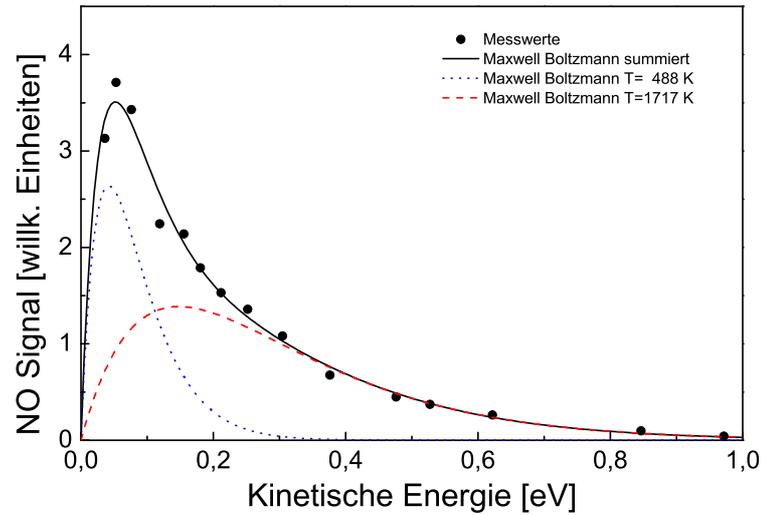


**Abbildung 4.49:** Darstellung der Rotationsverteilung aus Abbildung 4.48 in Boltzmannform.

von  $T_{vib} = 1900$  K [107]. Zweitens sollte sich durch die direkte Anregung des Adsorbats bei genügend hoher Photonenenergie auch eine ionische Desorption zeigen. Die eingesetzten Photonenenergien von 38,8 und 57,1 eV reichen problemlos, um die Ionisation und die Dissoziation von NO zu bewirken. Die Desorption von Ionen wird auch beobachtet und in Abschnitt 4.5.4 erläutert. Die direkte ionische Desorption von NO auf  $C_{60}$  ist zwar auch existent, vergleiche Abschnitt 4.3.5, jedoch um Größenordnungen schwächer.

### 4.5.3 Geschwindigkeitsverteilung

Die Geschwindigkeitsverteilung aus der Transformation der Ankunftszeiten ist in Abbildung 4.50 für den  $Q_{22} + R_{12}$ -Zweig ( $J=11,5$ ) dargestellt. Das Maximum der Verteilung liegt bei etwa 0,08 eV und nimmt bei höheren Energien bis etwa 1 eV monoton ab. Die Verteilung lässt sich durch zwei Maxwell-Boltzmann-Flussverteilungen von 488 K und 1717 K anpassen. Die mittlere kinetische Energie beträgt  $\langle E_{kin} \rangle = 1370$  cm $^{-1}$  beziehungsweise  $T_{kin} \approx 1000$  K. Für im schnellen Kanal desorbiertes NO auf geordnetem  $C_{60}$  wurde annähernd die gleiche mittlere kinetische Energie von  $\langle E_{kin} \rangle = 1400$  cm $^{-1}$  bestimmt. Die Geschwindigkeitsverteilung der NiO(100)/Ni(100) desorbierenden NO Moleküle zeigte verschiedene Geschwindigkeitskomponenten. Die mittlere kinetische Energien ist von  $\langle E_{kin} \rangle = 1774$  cm $^{-1}$  knapp 30% höher im Vergleich zu NO/HOPG. Der schnelle Kanal bei der Desorption von NiO nimmt mit steigender Rotationsquantenzahl zu, zeigte also eine Rotations-Translationskopplung. Diese Untersuchung wäre auf HOPG auch von Interesse gewesen, konnte aber aufgrund der mangelnden Zeit nicht aussagekräftig gemessen werden. Die kinetische Energieverteilung von NO Dimeren auf LiF nach der Desorption ist

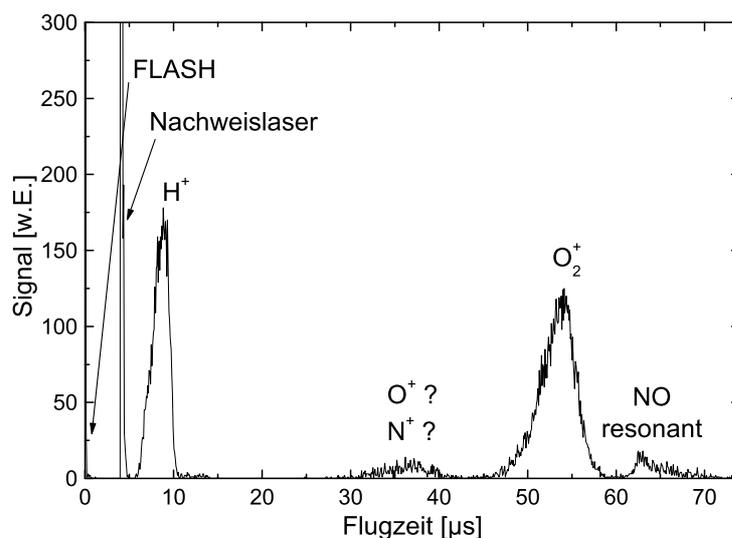


**Abbildung 4.50:** Kinetische Energie der von HOPG im ( $Q_{22}+R_{12}$ )-Zweig,  $J''=11,5$  desorbierten NO Moleküle. Die blaue gepunktete Kurve ist eine 488 K Maxwell-Boltzmann-Flussverteilung, die rote gestrichelte Kurve eine 1717 K Maxwell-Boltzmann-Flussverteilung und die schwarze durchgezogene Linie ist die Summe der beiden Flussverteilungen. Die mittlere kinetische Energie beträgt  $\langle E_{kin} \rangle = 1370 \text{ cm}^{-1}$  was einer kinetischen Temperatur von  $T_{kin} = 1000 \text{ K}$  entspricht.

für einen vergleichbaren Rotationszustand erheblich energieärmer mit einer mittleren kinetischen Energie  $\langle E_{kin} \rangle = 725 \text{ cm}^{-1}$  [16]. Dies bestätigt, dass bei der Desorption von NO das Substrat eine desorptionsunterstützende Wirkung hat, und die Desorption zumindest nicht ausschließlich durch den Bruch der Dimerbindung erfolgt.

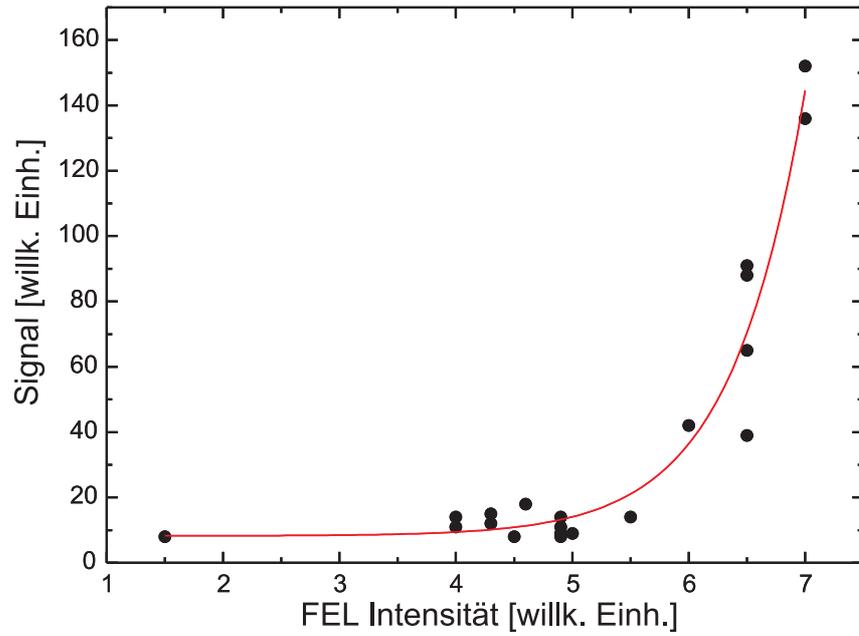
#### 4.5.4 Direkte Desorption

Die direkte Desorption von Ionen durch den Desorptionslaser wurde ebenfalls beobachtet. Abbildung 4.51 zeigt eine Ankunftszeitverteilung der nach NO Begasung desorbierten Ionen aus der ersten Messzeit. Hier wurde ein geschwindigkeitsauflösender Detektor eingesetzt. Hierdurch ist die Verteilung für einzelne Massen relativ breit, lässt jedoch die Möglichkeit zu, die Geschwindigkeiten der desorbierenden Moleküle abzuschätzen. Bei  $0 \mu\text{s}$  ist das Streulicht des FEL zu erkennen, gefolgt von dem Streulicht des Nachweislasers nach einer eingestellten Nachweisverzögerung von  $4 \mu\text{s}$ . Die Verteilung zwischen  $30$  und  $40 \mu\text{s}$  konnte bisher nicht eindeutig zugeordnet werden. Vermutlich handelt es sich um  $\text{N}^+$  und  $\text{O}^+$ , die aufgrund der breiten Verteilung nicht trennbar sind. Nach längerer Messzeit sticht zwischen  $50$  und  $55 \mu\text{s}$  ein Maximum heraus, das dem  $\text{O}_2^+$  zugeordnet werden konnte. Zwischen circa  $62 \mu\text{s}$  und  $70 \mu\text{s}$  befindet sich das resonant nachgewiesene Signal von NO. Die direkte Desorption von ionisiertem molekularem Sauerstoff zeigt eine starke Abhängigkeit von der Desorptionslaserintensität in Abbildung 4.52. Atomar



**Abbildung 4.51:** Direkt desorbierte Ionen durch FEL bei 38 eV.

gebundener Sauerstoff wird vermutlich durch die Dissoziation von NO auf der Oberfläche erzeugt. Anschließend kommt es zu einer assoziativen Desorption von ionisierten, molekularem Sauerstoff. Aufgrund der schlechten Massentrennung wurde der Detektor bei der zweiten Strahlzeit gegen einen zylindersymmetrisches Flugzeitmassenspektrometer vom Wiley McLaren Typ getauscht. Direkt nach der Begasung mit NO erhält man Abbildung 4.53. Der zeitliche Nullpunkt wird durch den Desorptionslaser gekennzeichnet, welcher bis auf fast  $1 \mu\text{s}$  überschwingt. Bei etwa  $1,4 \mu\text{s}$  ist das größte Signal sichtbar und kann desorbierten  $\text{H}^+$ -Ionen zugeordnet werden. In einem einfachen Flugzeitmassenspektrometer ist die Flugzeit  $t_m$  für eine bestimmte Masse  $m$  gegeben durch  $t_m = t_H \sqrt{m}$ . Daraus lassen sich die anderen Massen wie in der Abbildung 4.53 zumindest grob zuordnen. Eine genauere Zuordnung lässt sich über eine Simulation des Flugzeitmassenspektrometers mit Hilfe von SimIon<sup>©</sup> erreichen. Hieraus erfolgt die weitere Zuordnung der Massen.  $2 \mu\text{s}$  entsprechen der Flugzeit von  $\text{D}^+$  oder  $\text{H}_2^+$ . Bei etwa  $5,5 \mu\text{s}$  ist das Signal von ionisierten Stickstoffatomen und in der Schulter von ionisierten Sauerstoffatomen zu erkennen. Aus dem Restgas adsorbiertes, ionisiertes Wasser ist bei  $6,2 \mu\text{s}$  sichtbar.  $\text{O}_2^+$  und  $\text{NO}^+$  sind von der Masse nicht zu trennen, bei einer Ankunftszeit von  $7,9 \mu\text{s}$ . Wie oben diskutiert wurde, führen hochenergetische Photonen sowohl zur Ionisation als auch zur Dissoziation des NO. Bei der Photodissoziation überwiegt bei dieser Photonenenergie von 57,1 eV die Ionisation des Stickstoffs für NO in der Gasphase. Der Wirkungsquerschnitt für die Bildung von  $\text{N}^+$  aus der Dissoziation von  $\text{NO}^+$  wird von Samson et al. mit  $1 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$  und für  $\text{O}^+$  mit  $2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$  angegeben [108]. Der überwiegende Teil des angeregten NO dissoziiert. Auch bei auf HOPG adsorbierten  $(\text{NO})_2$  überwiegt die Bildung von  $\text{N}^+$ .  $\text{O}^+$  wird mit einem Viertel der  $\text{N}^+$  Signalintensität nachgewiesen,  $\text{NO}^+$  mit einem Achtel. Die mit der Gasphase sehr ähnlichen Verhältnisse der Wirkungsquerschnitte lassen vermuten, dass die desorbierten Ionen direkt von dem Desorptionslaser ionisiert werden und kein



**Abbildung 4.52:** Direkt durch den FEL desorbierter, ionisierter Sauerstoff bei einer Photonenenergie von 38 eV. Die Abhängigkeit des Ionensignals von der FEL Intensität ist durch eine rote Linie dargestellt die die zehnte Potenz der FEL Intensität darstellt.

substratvermittelter Prozess die ionische Desorption treibt.

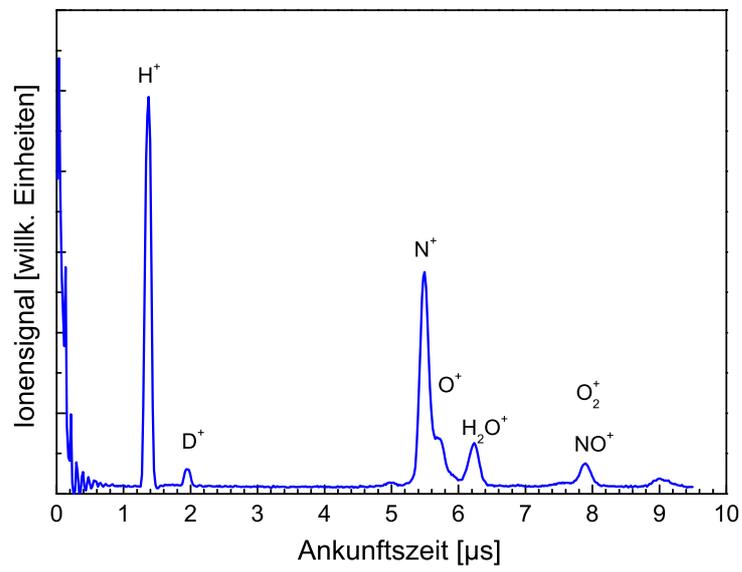


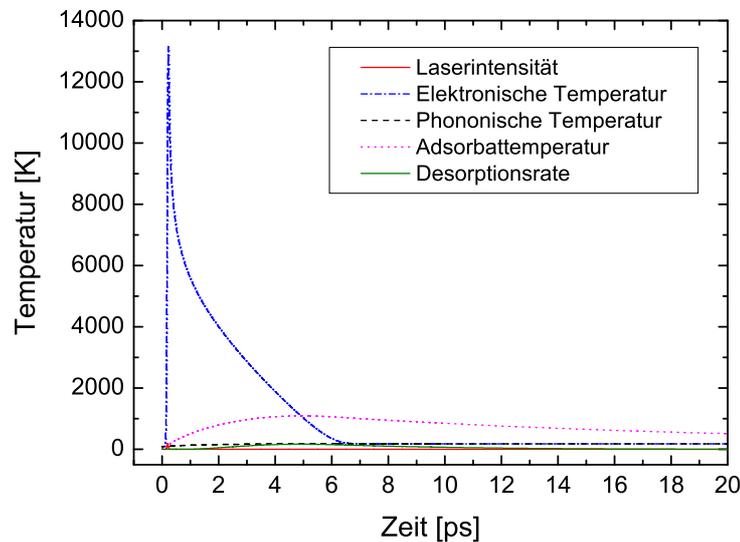
Abbildung 4.53: Direkt desorbierte Ionen durch FEL bei 57,1 eV.

### 4.5.5 Diskussion

Da sich bei Femtosekunden-Pulsen das phononische und das elektronische System nicht mehr im Gleichgewicht befinden, wird zunächst abgeschätzt, in wieweit sich die unterschiedlichen Subsysteme im Kristall durch die Laserstrahlung aufheizen.

#### Laserheizen

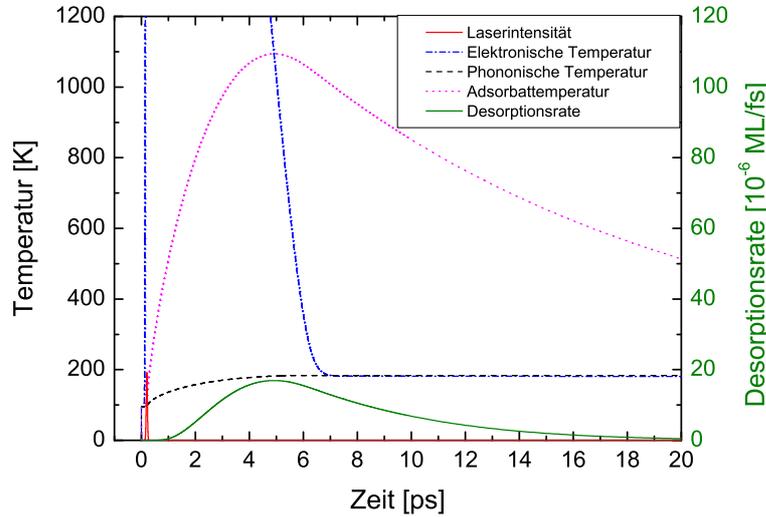
Zur Simulation der Temperaturverteilung wurde das in Abschnitt 2.3 beschriebene Modell eingesetzt. Abbildung 4.54 zeigt die Temperaturverteilung der verschiedenen Subsysteme im Verlauf der Zeit. Ein Laserpuls der Wellenlänge 21,7 nm trifft in der Simulation



**Abbildung 4.54:** Simulation des Temperaturverlaufs der verschiedenen Subsysteme mit Hilfe des Zwei-Temperatur-Modells mit der Zeit. Eine vergrößerte Darstellung des Temperaturbereichs zwischen 0 und 1200 K findet sich in Abbildung 4.55. Ein FEL-Puls der Photonenenergie  $h\nu = 57,1 \text{ eV}$  und einer Intensität von  $21 \mu\text{J}$  trifft auf die Oberfläche unter einem Winkel von  $67,5^\circ$  relativ zur Oberflächennormalen. Der in rot dargestellte  $\hat{p}$ -polarisierte Strahl mit einer Halbwertsbreite von 50 fs wird dabei zu 67% absorbiert. Diese Intensität wird in die Oberfläche eingebracht. Nahezu gleichzeitig steigt die Elektronentemperatur auf knapp 13000 K. Die Elektronen heizen innerhalb der nächsten etwa 7 ps die Phononentemperatur bis auf etwa 184 K. Nach wenigen Nanosekunden ist der gesamte Kristall wieder auf die anfängliche Oberflächentemperatur von 90 K abgekühlt. Eine einfache Kopplung der Desorptionsrate an die Phononentemperatur ergibt, dass eine maximale Rate von  $R = 8 \cdot 10^{-14} \text{ ML/fs}$  erreicht wird. Insgesamt wird eine Bedeckung von  $Y = 1 \cdot 10^{-5} \text{ ML}$  desorbiert.

unter einem Winkel von  $67,5^\circ$  auf eine Graphitoberfläche. Von der ursprünglichen Intensität von  $21 \mu\text{J}$  werden 67% absorbiert. Die zeitliche Breite (FWHM) des Laserpuls' von

50 fs bestimmt hauptsächlich den Anstieg der elektronischen Temperatur die innerhalb von wenigen 10 fs ihr Maximum von  $T_{max}(el) = 13150$  K annimmt. Zur Übersichtlichkeit sind die niedrigen Temperaturen bis 1200 K noch einmal in Abbildung 4.55 vergrößert dargestellt. Die sehr hohe elektronische Temperatur würde durch eine Berücksichtigung



**Abbildung 4.55:** Vergrößerte Darstellung der Abbildung 4.54 des Bereichs bis 1200 K.

des Elektronentransport gesenkt, was in der bisherigen Simulation noch nicht implementiert wurde. Die Änderungen sind aber vermutlich aufgrund der geringen freien Weglänge der Elektronen klein. Die phononische Temperatur ist über eine Kopplungskonstante  $g_{\infty} = 2,64 \cdot 10^{15} \text{ Wm}^{-3}\text{K}^{-1}$  an das elektronische System angekoppelt. Die phononische Temperatur steigt in einer Zeit von etwa 7 ps, welche der Äquilibrierungszeit des phononischen und elektronischen Systems entspricht, von 95 K auf 184 K. Anschließend folgt eine Abkühlphase, die über das elektronischen System erfolgt, sodass die elektronische Temperatur immer etwas unterhalb der phononischen Temperatur bleibt. Nach einer Zeit von wenigen Nanosekunden ist die Ausgangstemperatur wieder erreicht.

Die Kopplung des Adsorbats kann entweder an die elektronische Temperatur oder an die phononische Temperatur oder gemischt an beiden erfolgen. Eine starke Kopplung der Adsorbattemperatur an die phononische Temperatur resultiert in einer Maximaltemperatur des Adsorbats in etwa der Höhe von der Maximaltemperatur der Phononen, in diesem Fall also etwa 184 K. Temperaturen oberhalb der Desorptionstemperatur von NO auf HOPG werden für nur wenige Nanosekunden gehalten und führen zu einer maximalen Desorptionsrate von  $R = 8 \cdot 10^{-14} \text{ ML/fs}$  und zu einer Gesamtdesorption von  $Y = 1 \cdot 10^{-5} \text{ ML}$ . Diese phononenvermittelte Desorption kann somit nicht ursächlich für den Desorptionsprozess sein, da im Experiment ein höheres Signal in Form eines deutlichen Analogsignals gemessen wurde. Desorptionen mit einem Yield von nur  $1 \cdot 10^{-5} \text{ ML}$  würden das Zählen von Einzelsignalen erfordern. Die roviBronischen Ergebnisse lassen zusätzlich eine thermische Desorption ausschließen. Somit ist eine phononische Kopplung des Adsorbats irrelevant. Die Kopplung des Adsorbats erfolgt deshalb ausschließlich an die elektronische Tempe-

ratur. Durch Variation der Kopplungskonstante des Adsorbats  $\eta_{el}$  an die elektronische Temperatur lässt sich der Temperaturverlauf an die experimentellen Ergebnisse anpassen. Geht man von einem thermischen Gleichgewicht der kinetischen Energie der Moleküle und ihrer Temperatur aus, so muss  $\eta_{el}$  so angepasst werden, dass sich die kinetische Energie der desorbierenden Moleküle in der Adsorbattemperatur widerspiegelt. Definiert man eine flussgewichtete Desorptionstemperatur gemäß

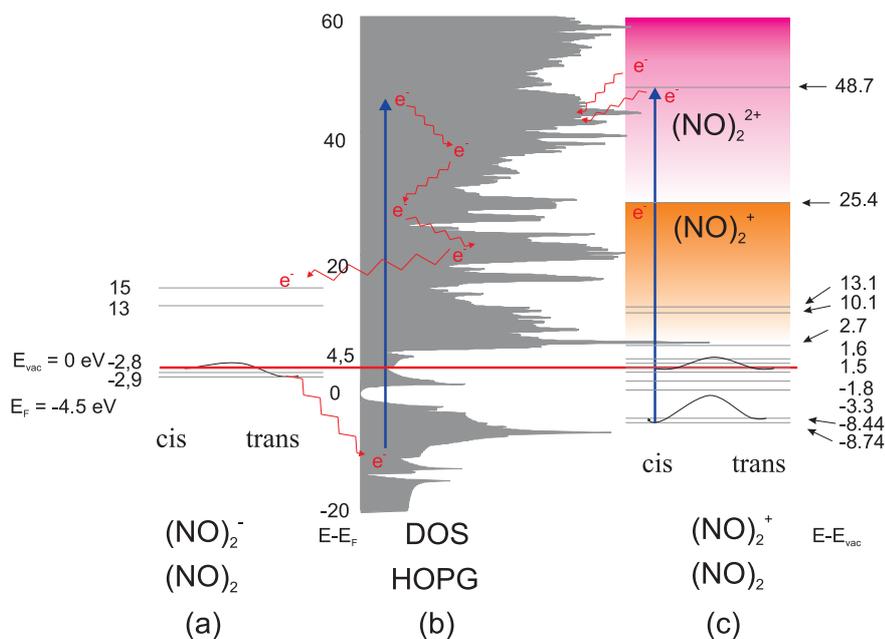
$$T_{ad}^{YW} = \frac{1}{\int_0^\infty R(t) dt} \int_0^\infty T_{ads}(t) R(t) dt \quad (4.9)$$

um die größere Desorptionsrate bei höheren Temperaturen zu berücksichtigen, und setzt diese mit der kinetischen Energie der desorbierenden Moleküle gleich, kann die Kopplungskonstante abgeschätzt werden. Diese Abschätzung ist nur dann zulässig, wenn die kinetische Energie der desorbierenden Moleküle mit der absorbierten Intensität zunimmt, das heißt, dass die kinetische Energie mit der Adsorbattemperatur im thermischen Gleichgewicht ist. Um dies zu untersuchen, müssten für unterschiedliche Intensitäten Geschwindigkeitsspektren aufgezeichnet werden. Bisher ist dies allerdings nur für eine Intensität erfolgt. Mit einer Kopplungskonstante von  $\eta_{el} = 7,0 \cdot 10^{10}$  Hz ergibt sich der in Abbildung 4.55 grün dargestellte Verlauf mit einer flussgewichteten Desorptionstemperatur von  $T_{ad}^{YW} = 1000$  K entsprechend der kinetischen Energie von  $1370 \text{ cm}^{-1}$  aus Abbildung 4.50.

Die Anregung mit hochenergetischen Photonen der Energie 57,1 eV ist somit in der Lage innerhalb des HOPG Elektronen anzuregen und eine heiße Elektronenverteilung zu erzeugen. Gleichzeitig wird allerdings auch das phononische System auf etwa 184 K geheizt. Die oben aufgeführte Rechnung zeigt, dass es nur zu einer unerheblichen Desorption durch die phononische Aufheizung kommt. Ein nichtlinearer Desorptionsyield, eine nicht-thermische Rotationsverteilung, sowie die starke Vibrationsanregung lassen eine thermische Desorption ausschließen.

Mögliche zugrundeliegende Anregungsmechanismen sind in Abbildung 4.56 skizziert. Teil (a) zeigt die Anregung über das Anion des Dimers  $(\text{NO})_2^-$ . Die hochenergetische Strahlung wird im HOPG (b) absorbiert und hebt Elektronen unterhalb der Fermienergie über die Bandlücke in das Leitungsband. Durch inelastische Streuung an anderen Elektronen oder Defekten kühlt die Verteilung ab. Heiße Elektronen tunneln dabei in Zustände oberhalb der Fermienergie des Adsorbats und bilden einen  $(\text{NO})_2^-$ -Komplex. Rechnungen der Konfiguration von Urban, Strobel und Bondybey zeigen [110], dass das Trans- $(\text{NO})_2^-$  Anion in der Gasphase etwa  $1000 \text{ cm}^{-1}$  energetisch günstiger ist als das Cis- $(\text{NO})_2^-$  Anion. Durch die veränderte Konfiguration würde ein Drehmoment auf die Moleküle des Dimers ausgeübt werden, wodurch die hohe Rotationstemperatur erklärbar ist. Geht man davon aus, dass die NO Bindung im anionischen Dimer verändert ist, so lässt sich auch eine vibronische Anregung erklären, im Unterschied zu NO/ $\text{C}_{60}$ , bei dem die Bindungsabstände im neutralen und kationischen Dimer ähnlich sein müssten, um keine oder nur eine geringe Vibrationsanregung zu erzeugen. Die Desorption würde dann im Rahmen eines durch die Dimerbindung leicht veränderten MGR-Modells erklärbar sein.

Die Bildung von einem  $(\text{NO})_2$  Anion durch ein Elektron aus dem Substrat würde keine Dissoziation hervorrufen, da das  $(\text{NO})_2$  Anion stabil ist. Somit kann die Desorption über einen  $(\text{NO})_2^-$  Zustand und anschließender Dissoziation ausgeschlossen werden. Die



**Abbildung 4.56:** Energiemodell der Anregung mit  $h\nu = 57,1$  eV von HOPG. Nach [109, 110, 74]

Donierung eines Lochs, wie im Fall des  $\text{NO}/\text{C}_{60}$  wird aufgrund der geringeren Elektronenaffinität des Graphits ebenfalls ausgeschlossen.

Eine zweite Möglichkeit der Desorption ist die direkte Anregung des Adsorbats.  $(\text{NO})_2$  hat breite Absorptionen im UV und XUV [108]. Die daraus folgende Dissoziation und Ionisation wurde im Abschnitt 4.5.4 erläutert. Positive Ionen werden durch den REM-PI Nachweis nicht erfasst und würden somit nicht detektiert werden. Lediglich neutrale NO Moleküle können nachgewiesen werden. Das  $(\text{NO})_2$  Kation ist instabil. Die Aufnahme eines Elektrons aus dem Substrat wäre nach der Ionisation und der beginnenden Desorption ein möglicher Desorptionsprozess. Dieser kann zwar nicht ausgeschlossen werden, wird aber aufgrund der favorisierten Dissoziation als unwahrscheinlich erachtet.

#### 4.5.6 Zusammenfassung NO Desorption von HOPG

In diesem Kapitel wurde die NO Desorption von HOPG mittels FLASH betrachtet. Erstmals wurden Desorptionsexperimente am FLASH durchgeführt. Die Ordnung des Desorptionsprozesses ist nichtlinear mit einer Steigung von  $m = 1,4 \pm 0,2$ . Der gemessene Desorptionsquerschnitt von  $\sigma_1 = (1,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$  ist deutlich höher als bei niedrigeren Photonenenergien von 3,5 eV, was durch die für die Anregung zur Verfügung stehende höhere Zustandsdichte begründet wurde. Die rovibronische Verteilung ergab eine nicht thermische Rotationsverteilung mit einer Rotationstemperatur von 290 K für niedrige Rotationszustände unterhalb von  $500 \text{ cm}^{-1}$  und 690 K für höhere Rotationszustände. Lediglich der erste vibronisch angeregte Zustand konnte untersucht werden. Die Vibrationstemperatur war im Vergleich mit  $\text{NO}/\text{C}_{60}$  deutlich höher mit einer Vibrationstemperatur von 1600 K. Dies deutet auf einen Desorptionsprozess hin, der wesentlich von dem

des  $C_{60}$  abweicht. Die Geschwindigkeit der desorbierenden Moleküle war mit der von  $C_{60}$  desorbierenden Moleküle etwa gleich mit  $\langle E_{kin} \rangle = 1370 \text{ cm}^{-1}$ . Während der Desorption wurden auch direkt ionisch desorbierende Atome und Moleküle detektiert. Die Desorption von ionisiertem molekularem Sauerstoff zeigte dabei eine starke Signalabhängigkeit von der zehnten Potenz der Laserintensität. Durch eine Rechnung im Rahmen eines Zwei-Temperatur-Modells konnte eine thermische Desorption ausgeschlossen werden, und unter Annahme einer Gleichgewichtsverteilung der Adsorbattemperatur und der kinetischen Energie der desorbierenden Moleküle eine Kopplungskonstante von  $\eta_{el} = 7,0 \cdot 10^{10} \text{ Hz}$  bestimmt werden.

# 5 Zusammenfassung

## 5.1 Deutsch

In dieser Arbeit wird die NO Laserdesorption von  $C_{60}$  und HOPG untersucht. NO adsorbiert auf  $C_{60}$  und auf HOPG als Dimer [63, 40]. Die Desorption von NO auf  $C_{60}$  wurde zuerst mit thermischer Desorptionsspektroskopie untersucht. Die Spektren von NO auf  $C_{60}$  zeigen zwei Maxima, die auf unterschiedliche Adsorptionsplätze zurückgeführt werden. Das erste Maximum bei einer Desorptionstemperatur von  $T_1 = 120$  K wird einem Platz auf dem  $C_{60}$  Käfig zugeordnet. Ein Desorptionsmaximum bei der gleichen Temperatur findet sich auch bei der NO Desorption von HOPG [42]. Die Adsorptionsenergie beträgt  $E_{a1} = 2418 \text{ cm}^{-1}$  mit einem vorexponentiellen Faktor von  $\nu_1 = 6,8 \cdot 10^{12}$  Hz. Während beim HOPG das TDS Signal monoton abnimmt, zeigt das Signal beim  $C_{60}$  ein zweites Maximum bei etwa  $T_2 = 210$  K. Dieser stärker gebundene Adsorptionsplatz mit einer Adsorptionsenergie von  $E_{a2} = 4433 \text{ cm}^{-1}$  und einem vorexponentiellen Faktor von  $\nu_2 = 1,2 \cdot 10^{13}$  Hz wird der Adsorption in den oktaedrischen Lücken des  $C_{60}$  zugeordnet. Sowohl in magnetischen Kernspinresonanzmessungen [64] als auch in IR Spektren [63] wurden ebenso zwei Adsorptionsplätze identifiziert.

Die NO Laserdesorption wurde zunächst an einer ungeordneten  $C_{60}$  Oberfläche untersucht. Die Variation der Verzögerungszeit zwischen Desorptionslaser und Nachweislaser, Nachweisverzögerung genannt, zeigt zwei Maxima, bei  $24 \mu\text{s}$  und etwa  $80 \mu\text{s}$ . Die Eigenschaften der Moleküle, die bei einer Nachweisverzögerung von  $24 \mu\text{s}$  detektiert werden, unterscheiden sich von denen welche bei etwa  $80 \mu\text{s}$  detektiert werden. Zur sprachlichen Unterscheidung wurden die ersteren als schneller Kanal und die letzteren als langsamer Kanal bezeichnet. Eine aus der Variation der Nachweisverzögerungen gewonnene Flugzeitverteilung lässt sich unter der Annahme einer prompten Desorption in eine Geschwindigkeitsverteilung transformieren. Auffällig und überraschend sind die scheinbar extrem geringen Desorptionsgeschwindigkeiten der NO Moleküle, die sich mit scheinbaren Geschwindigkeiten unterhalb von  $50 \text{ m/s}$  nicht einmal durch eine thermische Desorption erklären lassen. Weitere Ergebnisse von der ungeordneten  $C_{60}$  Oberfläche werden hier nicht im einzelnen wiederholt, sondern es wird auf den Abschnitt 4.2 verwiesen, da sie sich mit denen der epitaktischen Oberfläche ähneln.

Umfangreiche Umbauarbeiten an der Apparatur ermöglichten die Absenkung der Proben temperatur von  $110$  K auf  $85$  K, das Aufdampfen einer epitaktische Oberfläche sowie eine Analyse mittels UPS und XPS. Rechnungen zum Aufheizen der Oberfläche ergeben einen Anstieg der Oberflächentemperatur von etwa  $70$  K, sodass eine thermi-

sche Desorption durch die Laserstrahlung ausgeschlossen werden konnte. Die Fluenzabhängigkeit des REMPI Signals im schnellen Kanal ist linear mit einer Steigung von etwa eins. Der Wirkungsquerschnitt ist bei geringen applizierten Photonenzahlen relativ groß mit  $\sigma_1 = (7,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$  und nimmt zu höheren applizierten Photonenzahlen auf  $\sigma_2 = (3,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$  ab. Die Rotationsverteilung lässt sich hauptsächlich durch eine Temperatur von 800 K anpassen. Die Vibrationstemperatur von 600 K ist jedoch unerwartet gering, was nur zu einer Besetzung im ersten angeregten Vibrationszustand von etwa 1% der Grundzustandsbesetzung führt. Eine Rotations-Translations-Kopplung wird beobachtet. Das Maximum der Geschwindigkeitsverteilung nimmt von 1000 m/s für niedrige Rotationszustände ( $J''=1,5$ ) zu etwa 1300 m/s für hohe Rotationszustände ( $J''=23,5$ ) zu. Der schnelle Kanal wird einem Desorptionsprozess zugeordnet, bei dem aus dem  $\text{C}_{60}$  resonant ein Loch an das Dimer übertragen wird. Dieser Übertrag führt zur Umkonfiguration des Dimers aus der cis in die trans Konfiguration, wodurch sich einerseits die hohe Rotationsanregung und andererseits die geringe Vibrationsanregung erklären lässt.

Der langsame Kanal ist ebenso wie der schnelle Kanal erster Ordnung. Der Wirkungsquerschnitt von  $\sigma_1 = (5,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$  ist geringfügig geringer als der im schnellen Kanal und nimmt bei höheren applizierten Photonenzahlen auf einen im Rahmen der Fehler übereinstimmenden Wirkungsquerschnitt von  $\sigma_2 = (4,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$  ab. Die Rotationsverteilung ist jedoch deutlich kälter und lässt sich durch eine Temperatur von 280 K wiedergeben. Die scheinbare Geschwindigkeitsverteilung, die aus der Variation der Nachweisverzögerung erhalten wird, ergibt unerklärbar langsame Moleküle. Der Einbau eines direkt geschwindigkeitsanalysierenden Detektors (Driftdetektor) ermöglicht die Messung der detektierten Moleküle unabhängig von der eingestellten Nachweisverzögerung. Für prompt desorbierende Moleküle wird durch den Aufbau des Driftdetektors praktisch nur eine Geschwindigkeit ( $v$ ) gemessen, die sich aus der Nachweisverzögerung ( $\Delta t$ ) und der Flugstrecke ( $s$ ) gemäß  $v = s/\Delta t$  berechnet. Dieses Verhalten wird im schnellen Kanal beobachtet. Für den langsamen Kanal wird eine breite Geschwindigkeitsverteilung beobachtet, die unabhängig von der eingestellten Nachweisverzögerung ist. Eine solche breite Geschwindigkeitsverteilung kann nur durch eine zeitlich verzögerte Desorption ausgelöst werden. Die Geschwindigkeitsverteilung ist unabhängig von der applizierten Fluenz von  $0,9 \text{ mJ/cm}^2$  bis  $6,3 \text{ mJ/cm}^2$  und der Proben temperatur bis 150 K. Durch die Kenntnis der Geschwindigkeitsverteilung kann auf den Desorptionszeitpunkt geschlossen werden. Die Lebensdauer des angeregten Zustands kann dadurch zu  $\tau \approx 125 \mu\text{s}$  bestimmt werden. Der Ursprung des langsamen Kanals sind vermutlich langlebige exzitonische Zustände im  $\text{C}_{60}$ .

Die NO Desorption von HOPG wurde am Freie Elektronen Laser in Hamburg (FLASH) durchgeführt. Erstmals wurde die Desorption mit Femtosekunden Pulsen bei hohen Photonenergien bis 57 eV untersucht. Die Fluenzabhängigkeit des Signals ist nichtlinear. In einer doppelt logarithmischen Darstellung ergibt sich eine Steigung von  $m = 1,4 \pm 0,2$ . Der Wirkungsquerschnitt von  $\sigma_1 = (1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$  ist denen auf anderen nicht-metallischen Substraten ähnlich. Bei höheren applizierten Photonenzahlen nimmt der Wirkungsquerschnitt auf  $\sigma_2 = (2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$  ab. Das Analogsignal ermöglicht die Aufnahme einer rovibronischen Verteilung im Bereich von 44000 bis  $44700 \text{ cm}^{-1}$  und deckt somit fast den gesamten vibronischen Grundzustand ab und einen Teil des ersten vibronisch angeregten Zustands. Die Rotationsverteilung ist nicht-thermisch mit Rota-

tionstemperaturen von 290 K für niedrige Rotationszustände und 690 K für hohe Rotationszustände. Im Gegensatz zur Desorption von  $C_{60}$  zeigt die Desorption von HOPG eine starke Vibrationsanregung. Die Population im ersten angeregten Vibrationszustand ist etwa 18% der des Grundzustands was einer Vibrationstemperatur von 1600 K entspricht. Die mittlere kinetische Energie beträgt  $\langle E_{kin} \rangle = 1370 \text{ cm}^{-1}$  in Übereinstimmung mit den Messungen an  $C_{60}$ . Eine Simulation der Temperaturverteilung im Rahmen des Zwei-Temperatur-Modells ergab eine maximale phononische Temperaturerhöhung von etwa 100 K was zu einer vernachlässigbaren thermischen Desorption führt. Durch die Kopplung der Adsorbattemperatur an die elektronische Temperatur konnte unter Annahme einer Gleichgewichtsverteilung der kinetischen Energie und der Adsorbattemperatur eine Kopplungskonstante von  $\eta_{el} = 7,0 \cdot 10^{10} \text{ Hz}$  bestimmt werden. Der zugrundeliegende Desorptionsprozess kann im Rahmen des MGR-Modells verstanden werden und ist gegebenenfalls durch eine direkte Adsorbatanregung gestört. Das MGR-Modell kann somit auch bei hohen Photonenenergien angewendet werden.

## 5.2 Englisch

In this work the NO laser desorption from  $C_{60}$  and HOPG is investigated. NO adsorbs dimerised on  $C_{60}$  and HOPG [63, 40]. At the beginning the desorption from NO off  $C_{60}$  has been investigated with TDS. The spectra show two maxima which presumably result from different adsorption sites. The first maximum with a desorption temperature of  $T_1 = 120 \text{ K}$  is correlated to an on-top position on the  $C_{60}$  cage. A similar desorption maximum is obtained in the NO desorption from HOPG [42]. The adsorption energy amounts to  $E_{a1} = 2418 \text{ cm}^{-1}$  with a pre-exponential factor of  $\nu_1 = 6.8 \times 10^{12} \text{ Hz}$ . While the TDS signal from HOPG is decreasing monotonously the signal from  $C_{60}$  shows a second maximum at approximately  $T_2 = 210 \text{ K}$ . This stronger bound adsorption site with an adsorption energy of  $E_{a2} = 4433 \text{ cm}^{-1}$  and an pre-exponential factor of  $\nu_2 = 1.2 \times 10^{13} \text{ Hz}$  is assigned to the adsorption in the octahedral voids. Two adsorption sites have also been identified both in nuclear magnetic resonance spectroscopy [64] and in IR spectra [63]. The NO laser desorption has initially been investigated on an unordered  $C_{60}$  surface. The variation of the delay between the desorption and detection laser shows two maxima at  $24 \mu\text{s}$  and  $80 \mu\text{s}$ . The properties of the molecules detected at a delay of  $24 \mu\text{s}$  differ from those detected at  $80 \mu\text{s}$  delay. For clarity the first is referred to as the fast and the later as the slow channel. Assuming an instantaneous desorption the time of flight distribution derived from the variation of the desorption-detection delay can be transformed into a velocity distribution. The surprisingly low desorption velocity of the NO molecules, below  $50 \text{ m/s}$ , cannot be explained even by a thermal desorption. Further results of the unordered  $C_{60}$  surface will not be stated here because they resemble the results of the ordered surface.

Extensive modifications of the apparatus allows for the lowering of the sample temperature from 110 K to 85 K, the vacuum deposition of an epitactical  $C_{60}$  surface, and the analysis with UPS and XPS. Simulations of the surface heating result in an increase in temperature of approximately 70 K, from which a thermal desorption can be excluded. The fluence dependence of the REMPI signal of the fast channel is linear with a gradient

of approximately one. The desorption cross section for low numbers of applied photons is relatively large,  $\sigma_1 = (7.0 \pm 1.0) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ , and decreases towards larger applied numbers of photons to  $\sigma_2 = (3.5 \pm 0.3) \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ . The rotational temperature can mainly be fitted by a temperature of 800 K. The vibrational temperature of 600 K is surprisingly low, resulting in a population of the first excited vibrational state of only 1% of the ground state. A rotational-translational coupling is observed. The maximum of the velocity distribution increases from 1000 m/s for low rotational states ( $J''=1.5$ ) to 1300 m/s for higher rotational states ( $J''=23.5$ ). The fast channel is assigned to a desorption process in which a hole is resonantly transferred to the dimerised adsorbate. The transfer changes the configuration of the dimer from cis to trans which can explain the high rotational excitation as well as the low vibrational excitation.

Like the fast channel the slow channel is of first order. The desorption cross section of  $\sigma_1 = (5.5 \pm 0.2) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  is slightly lower than that of the fast channel and decreases towards larger numbers of applied photons to  $\sigma_2 = (4.1 \pm 0.6) \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ . This is the same cross section within the errors as in the fast channel. The rotational distribution is distinctively lower and can be fitted by a rotational temperature of 280 K. The seemingly slow velocity distribution which is derived from the desorption-detection delay yields unexplainable slow molecules. The installation of a direct velocity analyzing detector (drift detector) enables the detection of true velocities independent of the desorption-detection delay. Due to the configuration of the drift detector promptly desorbing molecules are detected with only one velocity ( $v$ ) which can be derived from the desorption-detection delay ( $\Delta t$ ) and the flight distance ( $s$ ) according to  $v = s/\Delta t$ . This is the case for the fast channel. For the slow channel though a broad velocity distribution is recorded which is independent of the desorption-detection delay. Such a broad velocity distribution can only be explained by a delayed desorption. The velocity distribution is independent of the applied fluence from  $0,9 \text{ mJ/cm}^2$  to  $6,3 \text{ mJ/cm}^2$  and the surface temperature up to 150 K. The knowledge of the velocity distribution allows for the determination of the desorption time with respect to the excitation. The lifetime of the excited state is identified to be  $\tau \approx 125 \mu\text{s}$ . The origin of the slow channel is tentatively assigned to long-lived excitonic states of  $\text{C}_{60}$ .

The NO desorption of HOPG was performed at the Free Electron Laser at Hamburg (FLASH). Desorption experiments with femtosecond pulses at high photon energies up to 57 eV have been studied for the first time. The fluence dependence of the signal is nonlinear and yields in a double logarithmic diagram a gradient of  $m = 1.4 \pm 0.2$ . The desorption cross section of  $\sigma_1 = (1.1 \pm 0.3) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  resembles that of other desorption cross section of non-metal surfaces. Towards higher numbers of applied photons the cross section decreases to  $\sigma_2 = (2.6 \pm 0.3) \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ . The analog signal enables the recording of a rovibronic distribution in the range from 44000 to 44700  $\text{cm}^{-1}$  and covers therefore nearly the whole vibronic ground state and part of the first vibronic excited state. The rotational distribution is non-thermal with a rotational temperature of 290 K for low vibrational states and 690 K for high vibrational states. Contrary to the desorption from  $\text{C}_{60}$  the desorption from HOPG shows a strong vibrational excitation. The population in the first vibrational state accounts for 18% of the ground state correlating to a vibrational temperature of 1600 K. The averaged kinetic energy amounts to  $\langle E_{kin} \rangle = 1370 \text{ cm}^{-1}$  in

accordance with the desorption of  $C_{60}$ . A simulation with the two temperature model of the temperature distribution yielded a maximum phononical temperature rise of 100 K leading to a negligible thermal desorption. From the coupling of the adsorbate temperature to the electronic temperature a coupling constant of  $\eta_{el} = 7.0 \times 10^{10}$  Hz is derived, assuming an equilibration between the kinetic energy and the adsorbate temperature. The underlying desorption process can be explained with the help of the MGR model and might be disturbed by direct adsorbate excitation. The MGR model can therefore be applied to high photon energies as well.

# Literaturverzeichnis

- [1] C. Frischkorn, M. Wolf, Chem. Rev. 106, 4207 (2006)
- [2] J. A. Prybyla, T. F. Heinz, J. A. Misewich, M. M. T. Loy, J. H. Glowina, Phys. Rev. Lett. **64**, 1537 (1990)
- [3] J. A. Misewich, T. F. Heinz, D. M. Newns, Phys. Rev. Lett. **68**, 3737 (1992)
- [4] D. Menzel, R. Gomer, J. Chem. Phys. **41**, 3311 (1964)
- [5] P. A. Redhead, Can. J. Phys. **42**, 886 (1964)
- [6] J.P. Long, S.J. Chase, M.N. Kabler, Phys. Rev. B **64**, 205415 (2001)
- [7] B. Göhler, Diplomarbeit, *Zeitaufgelöste Zweiphotonenphotoelektronenspektroskopie von C<sub>60</sub>-Filmen*, Universität Münster, (2007)
- [8] M. Heden, A. V. Bulgakov, K. Mehlig, E. E. B. Campbell, J. Chem. Phys. **118**, 7161 (2003)
- [9] M. R. Wasielewski, M. P. O'Neil, K. R. Lykke, M. J. Pellin, D. M. Gruen, J. Am. Chem. Soc. **113**, 2774 (1991)
- [10] F. Budde, T. F. Heinz, M. M. T. Loy, J. A. Misewich, F. de Rougemont, H. Zacharias, Phys. Rev. Lett. **66**, 3024 (1991)
- [11] T. Munakata, K. Mase, I. Kinoshita, Surf. Sci. **73**, 286 (1993)
- [12] K. Mase, S. Mizuno, M. Yamada, I. Doi, T. Katsumi, S. Watanabe, Y. Achiba, Y. Myrata, J. Chem. Phys. **91**, 590 (1989)
- [13] K. Mase, Y. Murata, Progr. Theo. Phys. Supp. **106**, 349 (1991)
- [14] G. Eichhorn, M. Richter, K. Al-Shamery, H. Zacharias, Chem. Phys. Lett **289**, 367 (1998)
- [15] L. J. Richter, S. A. Buntin, D. S. King, R. R. Cavanagh, J. Electron Spectrosc. Rel. Phen. **54/55**, 181 (1990)
- [16] R. C. Jackson, J. C. Polanyi, P. Sjövall, J. Chem. Phys. **102**, 6308 (1995)

- [17] N. J. Luiggi, W. Barreto, Phys. Rev. B **34**, 2863 (1986)
- [18] R. Frigge, Diplomarbeit, Universität Münster (2008)
- [19] K.-D. Tsuei, P.D. Johnson, Solid State Comm. **101**, 337 (1996)
- [20] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, Nature **318**, 162 (1985)
- [21] R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada, H. W. Kroto, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **20**, 1423 (1990)
- [22] W. Krätschmer, L. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, Nature **347**, 354 (1990)
- [23] K. Christmann, *Introduction to surface physical chemistry*, Springer Verlag, New York (1991)
- [24] E. G. Seebauer, A. C. F. Kong, L. D. Schmidt, Surf. Sci. **176**, 134 (1986)
- [25] P. Rudolf, M. S. Golden, P. A. Brühwiler, J. of Electron Spec. and Related Phenomena **100**, 409 (1999)
- [26] T. A. Germer, J. C. Stephenson, E. J. Heilweil, R. R. Cavanagh, J. Chem. Phys. **101**, 1704 (1994)
- [27] D. M. Newns, T. F. Heinz, J. A. Misewich, Progr. Theor. Phys. Supp. **106**, 411 (1991)
- [28] M. Brandbyge, P. Gedegard, T. F. Heinz, J. A. Misewich, D. M. Newns, Phys. Rev. B **52**, 6042 (1995)
- [29] P. R. Antoniewicz, Phys. Rev. B **21**, 3811 (1980)
- [30] R. H. M. Groeneveld, R. Spril, A. Lagendijk, Phys. Rev. B **51**, 11433 (1995)
- [31] T. Nihira, T. Iwata, Phys. Rev. B **68**, 134305 (2003)
- [32] S. Tanuma, T. Shiratori, T. Kiumra, K. Goto, S. Ichimura, C. J. Powell, Surf. Interface Anal. **37**, 833 (2005)
- [33] D. Denzler, *Untersuchungen zur Ultrakurzzeitdynamik photostimulierter Oberflächenreaktionen und der Energielaxation in Metallen*, Diplomarbeit FU Berlin (1999)
- [34] F. Budde, T. F. Heinz, A. Kalamarides, M. M. T. Loy, J. A. Misewich, Surf. Sci. **283**, 143 (1993)
- [35] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, U.S.A. (1995)
- [36] T. Kampfrath, L. Perfetti, F. Schapper, C. Frischkorn, M. Wolf, Phys. Rev. Lett. **95**, 187403 (2005)

- [37] A. B. Djurisic, E. H. Lie, J. Appl. Phys. **85**, 7404 (1999)
- [38] I. L. Spain, Chem. And Phys. Of Carbon **8**, 1 (1973)
- [39] M. Gustafsson, R. T. Skodje, J. Chem. Phys. **124**, 144311 (2006)
- [40] J. P. Coulomb, J. Suzanne, M. Bienfait, M. Matecki, A. Thomy, B. Croset, C. Marti, J. de Physique **41**, 1155 (1980)
- [41] E. Tsidoni, Y. Kozirovski, M. Folman, J. Heidberg, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **44**, 89 (1987)
- [42] K. Wettergren, B. Kasemo, D. Chakarov, Surf. Sci. **593**, 235 (2005)
- [43] D. M. Poirier, D. W. Owens, J. H. Weaver, Phys. Rev. B **51**, 1830 (1995)
- [44] K. Prassides, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. Walton, W. I. F. David, J. Tomkinson, R. C. Haddon, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, Carbon **30**, 1277 (1992)
- [45] W. I. F. David, R. M. Ibberson, T. J. S. Dennis, J. P. Hare and K. Prassides, Europhys. Lett. **18**, 219 (1992)
- [46] L.-S. Wang, J. Conceicao, Changming Jin, R.E. Smalley, Chem. Phys. Lett. **182**, 5 (1991)
- [47] S. Saito, A. Oshiyama, Phys. Rev. **66**, 2637 (1991)
- [48] P. Rudolf, M.S. Golden, P.A. Brühwiler, J. Electron Spectrosc. Related Phenom. **100**, 409 (1999)
- [49] M. Abel, A. Dmitriev, R. Fasel, N. Lin, J. V. Barth, K. Kern, Phys. Rev. B **67**, 245407 (2003)
- [50] A. Lucas, G. Gensterblum, J. J. Pireaux, P. A. Thiry, R. Caudano, J. P. Vigneron, and Ph. Lambin, W. Krätschmer, Phys. Rev. B **45**, 13694 (1992)
- [51] G. Dutton, X.-Y. Zhu, J. Phys. Chem. B **106**, 5975 (2002)
- [52] R. Jacquemin, S. Kraus, W. Eberhardt, Solid Stat. Comm. **105**, 449 (1998)
- [53] H. L. Dai, W. Ho, *Laser Spectroscopy and Photochemistry on Metal Surfaces*, World Scientific, Singapore (1995)
- [54] Diskussion mit B. Göhler
- [55] Q. Zhu, D. E. Cox, J. E. Fischer, K. Kniaz, A. R. McGhie, O. Zhou, Nature **355**, 712, (1992)
- [56] G. B. M. Vaughan, P. A. Heiney, D. E. Cox, A. R. McGhie, D. R. Jones, R. M. Strongin, M. A. Cichy, A. B. Smith, Chem. Phys. **168**, 185 (1992)

- [57] J. E. Schirber, R. A. Assink, G. A. Samara, B. Morosin, D. Lay, *Phys. Rev. B* **51**, 15552 (1995)
- [58] Y. Wang, J. M. Holden, Z. H. Dong, X. X. Bi, P. C. Eklund, *Chem. Phys. Lett.* **211**, 341 (1993)
- [59] A. M. Rao, K.-A. Wang, J. M. Holden, Y. Wang, P. Zhou, P. C. Eklund, C. C. Eloi, J. D. Robertson, *J. Mater. Sci.* **8** 2277 (1993)
- [60] C. Eloi, J. D. Robertson, A. M. Rao, P. Zhou, K. A. Wang, P. C. Eklund, *J. Mater. Res.* **8** 3085 (1993)
- [61] P. Zhou, Z. H. Dong, A. M. Rao, P. C. Eklund, *Chem. Phys. Lett.* **211**, 337 (1993)
- [62] M. Gu, S. Wang, J. Wu, D. Feng, W. Xu, *Chem. Phys. Lett.* **411**, 167 (2005)
- [63] M. Fastow, Y. Kozirovski, M. Folman, J. Heidberg, *J. Phys. Chem.* **96**, 6126 (1992)
- [64] M. Gu, T. B. Tang, D. Feng, *Phys. Rev. B* **66**, 073404 (2002)
- [65] CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, London 76. Auflage (1996)
- [66] M. Menges, B. Baumeister, K. Al-Shamery, H.-J. Freund, C. Fischer, P. Andresen, *J. Chem. Phys.* **101**, 3318 (1994)
- [67] Ar. R. W. McKellar, J. K. G. Watson, B. J. Howard, *Mol. Phys.* **86**, 273 (1995)
- [68] A. B. Potter, V. Dribinski, A. V. Demyanenko, H. Reisler, *J. Chem. Phys.* **119**, 7197 (2003)
- [69] C. M. Western, P. R. R. Langridge-Smith, B. J. Howard, S. E. Novick, *Mol. Phys.* **44**, 145 (1981)
- [70] H. A. Duarte, E. Proynov, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **109**, 26 (1998)
- [71] P. Brechignac, S. De Benedictis, N. Halberstadt, B. J. Whitaker, S. Avrillier, *J. Chem. Phys.* **83**, 2064 (1985)
- [72] C. E. Dinerman, G. E. Ewing, *J. Chem. Phys.* **53**, 626 (1970)
- [73] A. L. L. East, *J. Chem. Phys.* **109**, 2185 (1998)
- [74] S. V. Levchenko, H. Reisler, A. I. Krylov, O. Gessner, A. Stolow, H. Shi, A. L. L. East, *J. Chem. Phys.* **125**, 084301 (2006)
- [75] A. Strobel, N. Knoblauch, J. Agreiter, A. M. Smith, G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, *J. Phys. Chem.* **99**, 872 (1995)
- [76] M. E. Jacox, W. E. Thompson, *J. Chem. Phys.* **93**, 7609 (1990)
- [77] F. R. Gilmore, *J. Quant. Spec. Radiat. Trans.* **5**, 369 (1965)

- [78] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra And Molecular Structure, IV. Constants Of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York (1979)
- [79] R. S. Mulliken, A. Christy, Phys. Rev. **38**, 87 (1931)
- [80] J. H. van Vleck, Phys. Rev. **33**, 467 (1929)
- [81] H. Zacharias, *Mehrphotonenspektroskopie zweiatomiger Moleküle im ultravioletten und vakuumultravioletten Spektralbereich*, Dissertation Zacharias, Universität Bielefeld (1978)
- [82] C. Marzok, *Laserdesorption NO von C<sub>60</sub>-Filmen*, Diplomarbeit, Universität Münster (2004)
- [83] H. Zacharias, J. B. Halpern, K. H. Welge, Chem. Phys. Lett. **43**, 41 (1976)
- [84] B. Siemer, T. Hoger, C. Thewes, M. Rutkowski, H. Zacharias, Hydrogen laser desorption from HOPG in the XUV, in Vorbereitung
- [85] J. Feldhaus, Spektrum der Wissenschaft, *Dossier: Laser in neuen Anwendungen*, 106 (1998)
- [86] J. Feldhaus, J. Arthur, J. B. Hastings, J. Phys. B **38**, S799 (2005)
- [87] V. Ayvazyan, N. Baboi, I. Bohnet, R. Brinkmann, M. Castellano, P. Castro, L. Catani, S. Choroba, A. Cianchi, M. Dohlus, H. T. Edwards, B. Faatz, A. A. Fateev, J. Feldhaus, K. Flöttmann, A. Gamp, T. Garvey, H. Genz, Ch. Gerth, V. Gretchko, B. Grigoryan, U. Hahn, C. Hessler, K. Honkavaara, M. Hüning, R. Ischebeck, M. Jablonka, T. Kamps, M. Körfer, M. Krassilnikov, J. Krzywinski, M. Liepe, A. Liero, T. Limberg, H. Loos M. Luong, C. Magne, J. Menzel, P. Michelato, M. Minty, U.-C. Müller, D. Nölle, A. Novokhatski, C. Pagani, F. Peters, J. Pflüger, P. Piot, L. Plucinski, K. Rehlich, I. Reyzl, A. Richter, J. Rossbach, E.L. Saldin, W. Sandner, H. Schlarb, G. Schmidt, P. Schmäuser, J. R. Schneider, E. A. Schneidmiller, H.-J. Schreiber, S. Schreiber, D. Sertore, S. Setzer, S. Simrock, R. Sobierajski, B. Sonntag, B. Steeg, F. Stephan, K. P. Sytchev, K. Tiedtke, M. Tonutti, R. Treusch, D. Trines, D. Türke, V. Verzilov, R. Wanzenberg, T. Weiland, H. Weise, M. Wendt, T. Wilhein, I. Will, K. Wittenburg, S. Wolff, M. V. Yurkov, and K. Zapfe, Eur. Phys. J. D **20**, 149 (2002)
- [88] V. Ayvazyan, N. Baboi, J. Bähr, V. Balandin, B. Beutner, A. Brandt, I. Bohnet, A. Bolzmann, R. Brinkmann, O. I. Brovko, J. P. Carneiro, S. Casalbuoni, M. Castellano, P. Castro, L. Catani, E. Chiadroni, S. Choroba, A. Cianchi, H. Delsim-Hashemi, G. Di Pirro, M. Dohlus, S. Düsterer, H. T. Edwards, B. Faatz, A. A. Fateev, J. Feldhaus, K. Flöttmann, J. Frisch, L. Fröhlich, T. Garvey, U. Gensch, N. Golubeva, H.-J. Grabosch, B. Grigoryan, O. Grimm, U. Hahn, J. H. Han, M. V. Hartrott, K. Honkavaara, M. Hüning, R. Ischebeck, E. Jaeschke, M. Jablonka, R. Kammering, V. Katalev, B. Keitel, S. Khodyachykh, Y. Kim, V. Kocharyan, M. Körfer, M. Kollwe, D. Kostin, D. Krämer, M. Krassilnikov, G. Kube, L. Lilje,

- T. Limberg, D. Lipka, F. Löhl, M. Luong, C. Magne, J. Menzel, P. Michelato, V. Miltchev, M. Minty, W. D. Möller, L. Monaco, W. Müller, M. Nagl, O. Napoly, P. Nicolosi, D. Nölle, T. Nunez, A. Oppelt, C. Pagani, R. Paparella, B. Petersen, B. Petrosyan, J. Pflüger, P. Piot, E. Plönjes, L. Poletto, D. Proch, D. Pugachov, K. Rehlich, D. Richter, S. Riemann, M. Ross, J. Rossbach, M. Sachwitz, E. L. Saldin, W. Sandner, H. Schlarb, B. Schmidt, M. Schmitz, P. Schmüser, J. R. Schneider, E. A. Schneidmiller, H.-J. Schreiber, S. Schreiber, A. V. Shabunov, D. Sertore, S. Setzer, S. Simrock, E. Sombrowski, L. Staykov, B. Steffen, F. Stephan, F. Stulle, K. P. Sytchev, H. Thom, K. Tiedtke, M. Tischer, R. Treusch, D. Trines, I. Tsakov, A. Vardanyan, R. Wanzenberg, T. Weiland, H. Weise, M. Wendt, I. Will, A. Winter, K. Wittenburg, M. V. Yurkov, I. Zagorodnov, P. Zambolin, and K. Zapfe, *Eur. Phys. J. D* **37**, 297 (2006)
- [89] S. A. Buntin, L. J. Richter, R. R. Cavanagh, *J. Chem. Phys.* **91**, 6429 (1989)
- [90] R. J. Gorte, L. D. Schmidt, J. L. Gland, *Surf. Sci.* **109**, 367 (1981)
- [91] P. M. Ferm, F. Budde, A. V. Hamza, S. Jakubith, G. Ertl, D. Weide, P. Andresen, H. J. Freund, *Surf. Sci.* **218**, 467 (1989)
- [92] M. Fastow, Y. Kozirovski, M. Folman, *Surf. Sci.* **121**, 331 (1995)
- [93] S. A. Buntin, L. J. Richter, R. R. Cavanagh, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1321 (1988)
- [94] G. Eichhorn, M. Richter, K. Al-Shamery, H. Zacharias, *J. Chem. Phys.* **111**, 386 (1999)
- [95] M. Wilde, O. Seiferth, K. Al-Shamery, H.-J. Freund, *J. Chem. Phys.* **111**, 1158 (1999)
- [96] M. Kampling, K. Al-Samery, H.-J. Freund, M. Wilde, K. Fukutani, Y. Murata, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 2629 (2002)
- [97] E. Hasselbrink, *Chem. Phys. Lett.* **170**, 329 (1990)
- [98] T. Hoger, C. Marzok, R. T. Jongma, H. Zacharias, *Surf. Sci.* **600**, 3590 (2006)
- [99] E. A. Taft, H. R. Phillipp, *Phys. Rev. A* **138**, A197 (1965)
- [100] T. Mull, B. Baumeister, M. Menges, H.-J. Freund, D. Weide, C. Fischer, P. Andresen, *J. Chem. Phys.* **96**, 7108 (1992)
- [101] K. T. Queeney, S. Pang, C. M. Friend, *J. Chem. Phys.* **109**, 8058 (1998)
- [102] M. P. Casassa, J. C. Stephenson, D. S. King, *J. Chem. Phys.* **89**, 1966 (1988)
- [103] A. B. Potter, J. Wie, H. Reisler, *J. Phys. Chem. B* **109**, 8407 (2005)
- [104] E. Ekwelundu, A. Ignatiev, *Surf. Sci.* **179**, 119 (1987)

- [105] A. Rosenfeldt, *Time-resolved photoelectron spectroscopy on the low energetics of excitations of C<sub>60</sub>*, Dissertation, Universität Münster (2008)
- [106] L. M. Struck, L. J. Richter, S. A. Buntin, R. R. Cavanagh, J. C. Stephenson, Phys. Rev. Lett. **77**, 4576 (1996)
- [107] W. C. Natzle, D. Padowitz, S. J. Sibener, J. Chem. Phys. **88**, 7975 (1988)
- [108] J. A. R. Samson, T. Masuoka, P. N. Pareek, J. Chem. Phys. **83**, 5531 (1985)
- [109] I. S. Nandhakumar, Z. Y. Li, R. E. Palmer, R. Amos, Surf. Sci. **329**, 184 (1995)
- [110] B. Urban, A. Strobel, V. E. Bondybey, J. Chem. Phys. **111**, 8939 (1999)

## 5.3 Publikationen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zu den durchgeführten Experimenten und deren Ergebnissen folgende Veröffentlichungen angefertigt:

- I W. B. Gao, T. Hoger, J. B. Halpern, H. Zacharias, *REMPI Spectrum of Atomic Oxygen  $O(^3P_{J'})$  from Photofragment of  $\text{NO}_2$* , Acta Phys.-Chim. Sin. 19, 875 (2003)
- II T. Hoger, C. Marzok, R.T. Jongma and H. Zacharias, *Laser desorption of NO from a thick  $\text{C}_{60}$  film*, Surf. Sci. **600**, 3590 (2006)
- III B. Redlich, A. Kirilyuk, T. Hoger, G. von Helden, G. Meijer, H. Zacharias, *Velocity distribution of CO desorbing from  $\text{NiO}(100)/\text{Ni}(100)$  after picosecond UV laser irradiation*, Chem. Phys. Lett. **420**, 110 (2006)
- IV B. Siemer, T. Hoger, C. Thewes, M. Rutkowski, H. Zacharias, *VUV hydrogen desorption from HOPG*, in preparation
- V T. Hoger, D. Grimmer, H. Zacharias, *UV laser desorption of Nitric Oxide from Semiconducting  $\text{C}_{60}/\text{Cu}(111)$* , Appl. Phys. A **88**, 449 (2007)
- VI T. Hoger, B. Siemer, C. Thewes, M. Rutkowski, H. Zacharias, *Laserdesorption of NO from graphite in the XUV*, in preparation

# Lebenslauf

Tim Hoger; geboren am 30.05.1973 in Hamburg

Familienstand:		ledig
Eltern:		3 Kinder: Linn Hoger, Rieke Hoger, Janna Hoger Herbert Hoger Heike Hoger geb. Schreiber
Grundschule:	1980-1984	Grundschule Humboldtstraße 30, Hamburg
Gymnasium:	1984-1989	Gymnasium Uhlenhorst-Barmbek, Hamburg
High School:	1989-1990	Lancaster High School, Texas, USA
Gymnasium:	1991-1992	Gymnasium Uhlenhorst-Barmbek, Hamburg Abitur
Zivildienst:	1993-1994	Jugendherberge Mövenberg, List auf Sylt
Studium:	1994-1997	Studiengang Physik Freie Universität Berlin Vordiplom
	1997-2000	Hauptstudium Physik Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Diplom:	10.2001	Abschluß als Diplom Physiker Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Promotionsstudium:	11.2001	Beginn der Promotionsarbeit Westfälische Wilhelms-Universität Münster Betreut durch Prof. Dr. H. Zacharias

.....  
(Tim Hoger)

## 5.4 Danksagung

Die Arbeit stand unter der Leitung von Prof. Dr. Helmut Zacharias, dem ich auf diesem Wege für die Aufgabenstellung und seine Betreuung danke. Die angenehme Arbeitsatmosphäre in der Arbeitsgruppe sucht ihresgleichen. Speziell zu erwähnen sind hier Dr. Marco Rutkowski für die vielen Diskussionen rund um Moleküle und der Desorption selbiger, meinen Diplomanden Dipl.-Phys. Carsten Marzok, Dipl.-Phys. Daniel Grimmer und cand.-phys. Robert Frigge, dessen Arbeit ich leider nicht bis zum Ende betreuen konnte.

Ein grosser Dank gebührt der feinmechanischen Werkstatt, die zu jeder Zeit jegliche Aufträge zur vollsten Zufriedenheit ausführte. Hier sei nochmals die Zeit am DESY in Hamburg erwähnt, wo aus der Werkstatt unter der Leitung von Werner David "on demand business" per Express nach Hamburg geliefert wurde und uns das Arbeiten dort erst ermöglichte. Für die Umsetzung der technischen Ideen und der Korrekturen danke ich Dipl.-Ing. Frank Wahlert, Feinmechanikermeister Sven Eppenhoff und Tamara Kleimann. Dank gebührt auch den internationalen Mitarbeitern Prof. Dr. Joshua Halpern von der Howard University, Washington DC, der mich in LabView eingeführt hat, und Prof. Dr. Wen-Bin Gao aus Hangzhou, VR China, mit denen ich jeweils einige Monate zusammenarbeiten durfte. In allen Zeiten der kleinen Erfolge und Misserfolge während meiner Arbeit wurde ich von meiner Familie unterstützt, wofür ich ihr hiermit danken möchte.