

**Interferometrische Autokorrelation im TT-RTM zur
Untersuchung Laser induzierter CO₂-Dissoziation**

Patrik Tesarik

Lehrstuhl für Physikalische Chemie I,

Ruhr-Universität Bochum

(Datum: 24. April 2019)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie	2
2.1	Interferometrie	2
2.2	Laserpulse	3
2.3	Autokorrelation	3
2.4	Zweiphotonen-Absorption	4
2.5	Tiefemperatur-Rastertunnelmikroskopie	4
3	Experimente und Aufbau	5
3.1	Allgemeiner optischer Aufbau	5
3.2	Verzögerungsstrecke	7
3.2.1	Justage der Interferometerarme	8
3.3	Kalibrierung der Positioniereinheit	8
3.4	Messung von Photoelektronen im RTM	9
3.5	Optik im Rastertunnelmikroskop	10
3.6	CO ₂ Dissoziation	11
3.6.1	Probenpräparation	11
3.6.2	Laserexposition	11
3.6.3	Bildaufnahme	11
4	Messungen	12
4.1	Photoelektronen	12
4.2	Autokorrelation	13
4.2.1	Kalibrierung	13
4.2.2	Autokorrelation im RTM	15
4.2.3	Problemstellungen	17
4.3	Zeitaufgelöste CO ₂ -Dissoziation	19
5	Zusammenfassung	22
5.1	Ausblick	22

1 Einleitung

Die Untersuchung der Natur auf mikroskopischer Ebene hat mit der Nutzung von Auflichtmikroskopen mit sichtbarem Licht seinen Anfang gefunden. Im frühen 20. Jahrhundert wurden durch neue Bestrahlungsmethoden wie die Kristallstrukturanalyse mit Röntgenstrahlung^[1] oder niederenergetische Elektronenstrahlbeugung (LEED)^[2] auch molekulare und atomare Auflösungen möglich.

Mit der Erfindung des LASERs (eng. *light amplified by stimulated emission of radiation*) in der Mitte des 20. Jahrhunderts wurden auch mit Auflichtmikroskopie präzisere Auflösungen möglich. Waren mit der Erfindung des Rasterelektronenmikroskops präzisere Betrachtungen nur von nicht-lebendem Material möglich, ist diese seit jüngster Zeit auch von lebenden Zellen als Untersuchungsobjekte der Fall^[3]. Zeitaufgelöste Spektroskopie wurde mit Weiterentwicklungen des Laser möglich, bei denen anstatt eines kontinuierlichen Laserstrahls getaktete Laserpulse benutzt wurden. Wurde die getaktete Emission von Laserlicht zunächst durch rotierende Sektorblenden (eng. *Chopper*) mit Intervallen von einigen Mikrosekunden erreicht, wurden bald darauf kürzere Laserpulse durch spezielle Resonatoren, Anregungsmedien^{[4] [5]} und die Ausnutzung nicht-linearer optischer Effekte erzeugt.

Um abermals genauer die Oberflächenstruktur sowie -eigenschaften insbesondere von Metallen und Halbleitern zu untersuchen, brachte die Erfindung des Rastertunnelmikroskops (RTM) 1987 durch Binnig und Rohrer^[6] einen Durchbruch.

Rastertunnelmikroskopie bietet durch verschiedene Verfahren die Möglichkeit auch kinetische Prozesse von Molekülen, wie Diffusion, Kristallisation^[7] oder aber auch Solvatation eines Substrats durch Lösemittel^[8], zu beobachten. In erster Linie werden diese Prozesse thermisch durch Heizen des Kristalls oder elektrisch^[9] durch die Probenspitze des RTM angeregt.

In jüngster Zeit werden Laser- und Rastertunnelmikroskopiesysteme zunehmend miteinander kombiniert. Einerseits um den Laser, konstantwellig sowie gepulst, als zusätzliche Anregungsmethode für molekulare Reaktionen zu verwenden. Andererseits um die Zeitauflösung von verzögerten gepulsten Lasersystemen mit der submolekularen Ortsauflösung von Rastertunnelmikroskopen zu verbinden^{[10] [11]}.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den theoretischen Hintergründen und dem Aufbau eines Michelson-Interferometers für ein solches selbstgebautes Ultrakurzzeit-RTM, sowie der interferometrischen Autokorrelation mit Oberflächenphotoelektronen zur Messung der zeitlichen Laserpulsbreite auf der Metalloberfläche im RTM. Darüberhinaus werden die Auswirkungen zeitlich aufgelöster Laserpulse auf eine mit CO₂-Molekülen besetzte Ag(100)-Oberfläche betrachtet.

2 Theorie

2.1 Interferometrie

Interferenz ist ein Wellenphänomen, gleich ob materieller oder elektromagnetischer Art. Der Effekt kann auftreten, wenn die miteinander interagierenden Wellen eine feste Phasenbeziehung ϕ zueinander besitzen, eine ähnliche Wellenlänge λ und die gleiche Wellenform aufweisen. Sind diese Bedingungen erfüllt werden die Wellen als kohärent zueinander bezeichnet. Dabei wird zusätzlich zwischen räumlicher und zeitlicher Kohärenz unterschieden. Wobei die räumliche Kohärenz die Phasenbeziehung zweier Wellen an einem Ort beschreibt und die zeitliche Kohärenz die Beziehung zum selben Zeitpunkt^[12]. Zur Veranschaulichung kann beispielsweise eine eindimensionale Welle, die sich im Raum mit der Zeit ausbreitet, wie folgt beschrieben werden:

$$w_1(x, t) = A \cdot \cos(kx + \omega t) \quad (2.1)$$

mit dem Wellenvektor $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ und Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$ mit der Frequenz ν . Soll diese nun mit einer zweiten Welle gleicher Wellenlänge, aber mit der Phasendifferenz ϕ :

$$w_2(x, t) = A \cdot \cos(kx + \omega t + \phi) \quad (2.2)$$

überlagert werden, dann ergibt sich die Summe aus den Wellengleichungen zu:

$$w_1 + w_2 = A \cdot [\cos(kx + \omega t) + \cos(kx + \omega t + \phi)]. \quad (2.3)$$

Welche durch die trigonometrische Produkt-Summen-Regel für die Summe aus zwei Kosinus-Funktionen umgeformt werden kann zu:

$$w_{1,2} = 2A \cdot \cos\left(\frac{\phi}{2}\right) \cdot \cos\left(kx + \omega t + \frac{\phi}{2}\right). \quad (2.4)$$

In dieser Darstellung wird ersichtlich, dass die Amplitude immer dann maximal wird, wenn die Phasendifferenz ϕ ein ganzzahliges Vielfaches von Pi ist. Es liegt perfekte konstruktive Interferenz vor. Für ein ungeradzahliges Vielfaches von Pi als Phasendifferenz wird die Amplitude minimal. In diesem Fall gleich Null und es tritt vollständig destruktive Interferenz ein.

Ursprünglich zur Klärung der Existenz eines Äthers als Trägermedium für elektromagnetische Wellen wurde das Interferometer 1881 von A. Michelson entwickelt^[13]. Im Prinzip wird ein Lichtstrahl intensitätsgleich in zwei orthogonale Strahlengänge geteilt und von einem Spiegel reflektiert. Einer der Strahlengänge kann in Laufrichtung des Strahlengangs in seiner Position variiert werden. Die Änderung des Laufweges führt zu einer Verzögerung der Lichtwellen in diesem Strahlengang, sodass eine Phasendifferenz gegenüber den unverzögerten Wellen des anderen Strahlengangs entsteht. Konstruktive Interferenzmuster können auf einem Schirm beobachtet werden, wenn der Gangunterschied der Lichtwellen durch die Verzögerung genau ein Vielfaches der halben Wellenlänge beträgt. Durch den

Hin- und Rücklauf des Lichts von Spiegel zu Strahlteiler vergrößert sich der Gangunterschied um das doppelte des Verzögerungswegs.

Der interferometrische Messaufbau wird im Rahmen dieser Arbeit genutzt, um einen Puls eines Laserstrahls in zwei Pulse zu teilen und diese gegeneinander zu verzögern. So lassen sich zwei kurzaufeinanderfolgende, energiereiche Pulse mit wenigen Femtosekunden Abstand erzeugen. Im Vergleich dazu beträgt die Frequenz der Pulsemission aus der Laserquelle 250 kHz, beziehungsweise dem entsprechenden zeitlichen Pulsabstand von 4 μ s. Der Pulsabstand kann sich durch die Verzögerung im Interferometer um bis zu neun Größenordnungen ändern und damit Effekte auf diesen Zeitskalen anregen.

2.2 Laserpulse

Ultrakurze Laserpulse (unter 150 fs) werden in der Praxis häufig aus längeren Pulsen erzeugt. Durch sogenanntes *Mode-Locking*. Die axialen Moden der Laserschwingungen überlagern sich während des Durchlaufs durch den Resonator konstruktiv, wie auch destruktiv. Bei stabiler Phase bilden sich durch diese Moden-Kopplung kurze, intensive Pulse aus, die auf verschiedener Art aus dem Laserresonator ausgekoppelt werden^[14]. Die zeitliche Pulsbreite ergibt sich mit der spektralen Breite durch das Bandbreiten-Produkt:

$$\Delta t \cdot \Delta f \geq K \quad (2.5)$$

mit dem Bandbreitenprodukt von gaussförmigen Pulsen $K = 0.44$ ^[14].

2.3 Autokorrelation

Ultrakurze Laserpulse sind zu schnell um sie mit den üblichen Reaktionsraten von Photodetektoren auf Halbleiterbasis zu messen. Leistungsmessgeräte, die auf Photodetektoren basieren, messen lediglich das zeitliche Mittel der Leistung eines Pulses. Deshalb werden kurze Pulse mit einer Kopie seiner selbst vermessen. Dazu wird ein Pulszug in zwei identische Pulse gleicher Intensität geteilt und zeitlich gegeneinander versetzt, um das Korrelationssignal dieser Überlagerung als Intensitätssignal zu messen.

Autokorrelation von zwei Signalen oder Variablen wird ganz Allgemein durch:

$$A(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} (x(t) \cdot x(t + \tau)) dt \quad (2.6)$$

beschrieben, wobei $x(t)$ eine Funktion oder ein Signal zum Zeitpunkt t darstellt und $x(t + \tau)$ eine dazu um die Zeit τ versetzte Kopie. Im Fall der interferometrischen Autokorrelation wird das Intensitätsautokorrelationssignal aus der mittleren Leistung ermittelt:

$$A(\tau) = \int (E(t) + E(t + \tau))^2 dt \quad (2.7)$$

In den folgenden Experimenten wird die Leistungsfunktion zweier Pulse über die Zeit als Intensitätssignal und das Photoelektronensignal aus einem 2-Photonen-Absorptionsprozess als Autokorrelationsfunktion interpretiert. Nach einer Korrektur um den Entfaltungsfaktor, zwischen Intensitätsautokorrelationssignal und des der Wechselwirkung zugrundeliegenden Feldstärkensignals des Pulses, kann die Breite des Pulses aus der Einhüllendenfunktion erhalten werden^[15].

2.4 Zweiphotonen-Absorption

Im Experimentaltel der Arbeit werden Photoelektronen, die durch eine Zweiphotonen-Absorption entstehen, detektiert und für die Autokorrelation des Laserpulses verwendet. Im Folgenden wird skizziert wie der Prozess in der Theorie zu verstehen ist.

In der Regel passieren Photonenabsorptionen mit nur einem Photon mit der Frequenz ν zur Anregung eines energetischen Übergangs von einem niedrigeren zu einem höheren Energieniveau $E_i \rightarrow E_f$. Dabei gilt:

$$\Delta E = E_f - E_i = h\nu. \quad (2.8)$$

Unter der Maßgabe, dass zwei Photonen für den Übergang $E_i \rightarrow E_f$ gleichzeitig absorbiert werden können, erweitert sich die obige Gleichung zu:

$$\Delta E = E_f - E_i = \sum h\nu, \quad (2.9)$$

wobei die Frequenz der beteiligten Photonen nicht zwangsweise gleich sein muss. Der Übergang kann dabei als zweischrittiger Prozess aufgefasst werden, der als erstes ein sogenanntes virtuelles Energieniveau anregt um von dort aus eine weitere Anregung durch das zweite Photon zu erfahren^[16].

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein zweischrittiger Prozess eintritt, hängt maßgeblich von dem Produkt der Intensitäten der einzelnen Photonen ab (Vergleich^[16]):

$$W_{if} \propto I_1 I_2, \quad (2.10)$$

dies stellt aber nur eine Vereinfachung zur Übersichtlichkeit dar. Desweiteren hängt die Wahrscheinlichkeit des Übergangs von der Kollinearität der Photonen und einem Beitrag ab, der die allgemeine Wahrscheinlichkeit für Zwei-Photonen-Übergänge berücksichtigt. Hinsichtlich der in der Arbeit durchgeführten Autokorrelationsexperimente bedeutet das Produkt der Intensitäten, dass bei der sukzessiven Überlagerung und unter konstruktiven Interferenzbedingungen der Pulse die Intensität stark steigt und sich das Photoelektronensignal dementsprechend stark ausprägt.

2.5 Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskopie

Das Rastertunnelmikroskop vermag kleinste räumliche Auflösungen im Bereich von Pikometern aufzulösen. Eine metallische Spitze, die an der dünnsten Stelle idealerweise ein Atom breit ist, wird bis auf wenige Nanometer an die ebenfalls metallische Probenoberfläche angenähert. Die Positionierung erfolgt piezoelektrisch in alle Raumrichtungen. Zwischen Spitze und Probe ist eine Spannung angelegt. Ist die Spannung groß oder der Abstand von Spitze und Probe klein genug, dass Elektronen aus der Oberfläche oder von Molekülen, die auf der Oberfläche adsorbiert sein können, die Potenzialbarriere durch den Tunneleffekt überwinden können, fließt ein Strom. Dieser Tunnelstrom wird gemessen während die Spitze über die Probe rastert. Der Tunnelstrom ist proportional zur Höhe der Spitze über der Probe und den Eigenschaften des Materials unterhalb der Spitze, wie Austrittsarbeit und elektronische Dichte^[6]. Das von der Spitze gemessene Höhenprofil stellt nur eine anscheinbare Höhe dar, die nicht mit der realen Höhe übereinstimmen muss.

3 Experimente und Aufbau

3.1 Allgemeiner optischer Aufbau

Der Aufbau der Optiken und Messinstrumente befindet sich auf einer zweiteiligen Tischkombination von NEWPORT. Die beiden Tischelemente sind rechtwinklig zu einem gedachten L zusammengestellt und werden von insgesamt sechs Gasdruckdämpfern im Laminarflussverfahren gegen Stöße und Vibrationen von der Umgebung zusätzlich zur Schwingungsentkopplung des Laborbodens isoliert. Der Optiktisch ist mit dem Rastertunnelmikroskop, welches durch vier Dämpfer des gleichen Modells isoliert wird, fest verschraubt, sodass der Verbund als eine Schwingmasse angesehen werden kann.

Auf dem Optiktisch (Abbildung 3.1) befinden sich alle optischen Elemente, welche grob in fünf Baugruppen aufgeteilt werden können. Zum einen die Hauptlasergruppe mit dem grünen Dauerstrich-Anregungslaser VERDI, der den REGA (eng. *regenerative amplifier*) als regenerativen Verstärker zur Laserpulserzeugung mit Energie speist. Dann der Quells laser MICRA, der einen gepulsten Laserstrahl über den sogenannten *Verlängerer* (eng. *Stretcher*), der den Laserpuls zeitlich durch dispersive Effekte verbreitert, zum REGA schickt, um dort Energie vom Pumplaser aufzunehmen. Im REGA sitzt dafür ein Titan-Saphir-Kristall. Dessen breitbandiges Emissionsspektrum wird im Resonator verstärkt und Moden-gekoppelt als gepulster Strahl mit einer Repititionsrate von 250 kHz aus der Resonator kammer ausgeleitet. Im sogenannten *Kompressor* wird der gepulste Strahl zeitlich komprimiert in dem die Wellenlängenkomponenten durch unterschiedliche optische Laufwege in einem Doppelprisma wieder näher zusammenrücken.

Der komprimierte Laserpuls von 800 nm Wellenlänge und 49 fs zeitlicher Breite wird auf einen Bariumboratkristall zwischen Spiegel **M3** und **M4** fokussiert und erfährt durch nicht lineare optische Effekte eine Frequenzverdoppelung, sodass sich die zentrale Wellenlänge auf 400 nm halbiert.

An der Verschlussblende kann der Laserstrahl computergesteuert zu den weiteren Teilen des optischen Aufbaus freigeschaltet werden. Die klappbaren Spiegel **M6** und **M7** koppeln bei Bedarf den Laserstrahl in die Verzögerungsstrecke ein und aus, welche thematisch die dritte Baugruppe darstellt, bevor der gepulste Laserstrahl mit Spiegel **M12** in den Justage-, den Parallelaufbau oder direkt in die Optikeinheit des Rastertunnelmikroskops (Abschnitt 3.5) geführt werden kann.

Die vierte Baugruppe stellt die Justageeinrichtung dar. Sie ist essentiell für die Einkopplung des Puls lasers in den optischen Aufbau des RTM. Zwei Dauerstrich-Hilfslaser, grün und rot, werden kollinear im Nah- und Fernfeld auf einen Fixpunkt innerhalb der Kamera des Strahlprofilmessers **BP1** justiert. Die Umstellung der Laufstrecke erfolgt durch den klappbaren Spiegel **M10**. Anschließend wird der gepulste Laser im selben Verfahren auf denselben Punkt ausgerichtet.

Im Parallelaufbau, der fünften Baugruppe, befindet sich eine identische Anfertigung der RTM-Optik inklusive des Eintrittsfensters, sodass an der Messstelle **P5** die Leistung des Laserstrahls beim Auftreffen auf die Probe im RTM gemessen werden kann.

Die weiteren festgesetzten Messtellen **P0** bis **P4** erlauben eine reproduzierbare Messung der mittleren Laserstrahlleistung an markanten Punkten wie z.B. nach dem Austritt aus dem *Kompressor*, nach der Frequenzverdoppelung und nach der Verzögerungsstrecke.

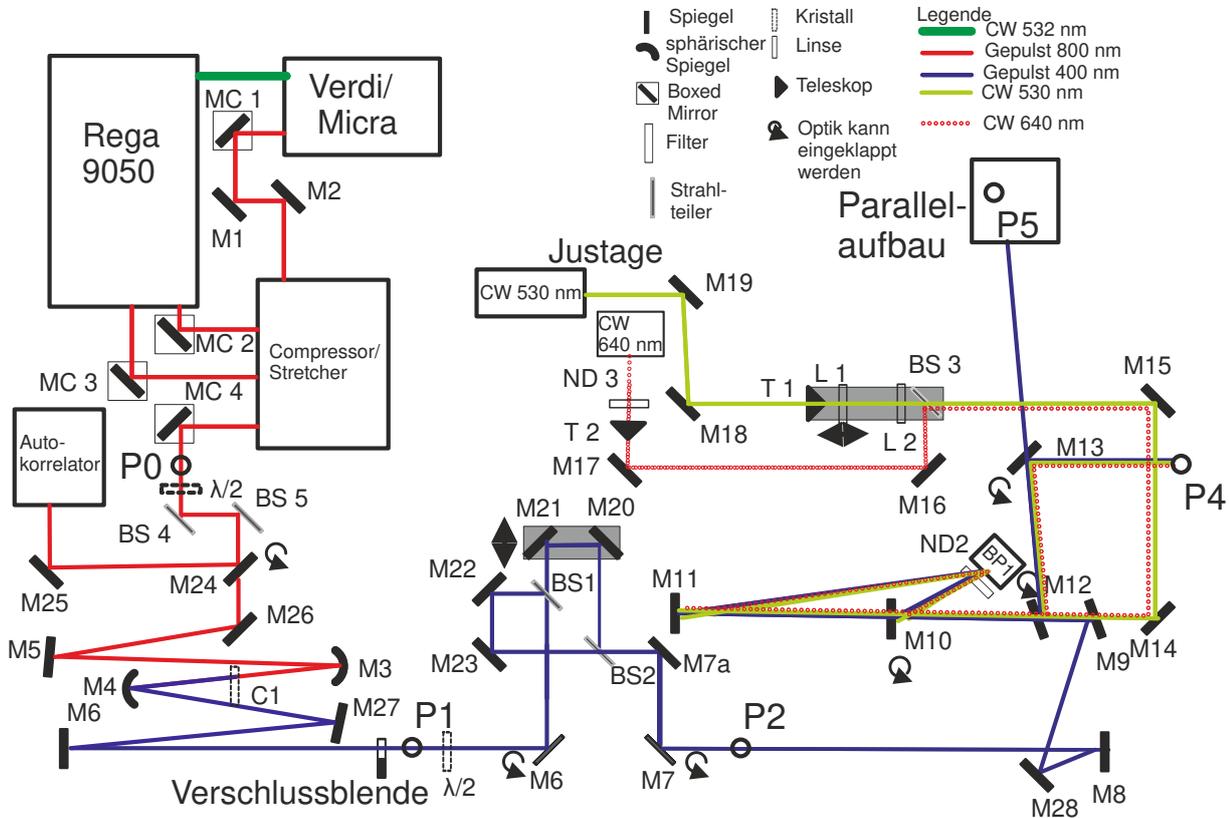


Abbildung 3.1: Schematische Skizze des optischen Aufbaus. Der Aufbau kann grob in fünf Baugruppen eingeteilt werden. Baugruppe 1 besteht aus dem Hauptlasern **VERDI** und **MICRA**, sowie dem regenerativen Verstärker **REGA** und der Pulsformereinheit bestehend aus *Compressor* und *Stretcher* der Firma **COHERENT**. Die zweite Baugruppe umfasst den Strahlengang bis zur Verschlussblende und beinhaltet die nicht lineare Frequenzverdoppelung in einem Bariumboratkristall zwischen des Spiegeln **M3** und **M4**, welche durch den Wechsel der Farbgebung des Laserstrahls von rot auf blau markiert ist. Ebenfalls befindet sich ein Autokorrektor der Firma **PULSECHECK** noch vor der Frequenzverdoppelung, um den Laserpuls nach der Erzeugung charakterisieren zu können. Die dritte Baugruppe bildet die kollineare Verzögerungsstrecke zwischen den Spiegeln **M6** und **M7**. Die roten und grünen Justagelaser bilden mit der Strahlprofilkamera und Teleskop den vierten Bereich auf dem Optiktisch. Der sogenannte Parallelaufbau als identische Kopie zum optischen Aufbau innerhalb des RTM, welcher durch den klappbaren Spiegel **M13** zugänglich ist, stellt den fünften funktionsgebenden Bereich dar.

3.2 Verzögerungsstrecke

Die Verzögerungsstrecke hat die Funktion den einfallenden Laserstrahl in zwei intensitätsgleiche Strahlengänge aufzuteilen und einen der beiden durch eine verlängerte Laufstrecke in Relation zum anderen zeitlich zu verzögern. In Abbildung 3.2 ist eine schematische Skizze der in der Arbeit verwendeten Verzögerungsstrecke abgebildet. Der Aufbau nach Michelson besteht aus zwei orthogonal zueinander stehenden sogenannten Interferometerarmen, die jeweils einen Strahlengang führen. Ein Interferometerarm ist mitsamt seiner Spiegelgruppe auf einer elektrisch steuerbaren Positioniereinheit befestigt während der andere statisch auf dem Lasertisch angebracht ist.

Die Laufstrecke beider Strahlengänge ist an einem festgelegten Nullpunkt der Positioniereinheit gleich lang. Der zeitliche Versatz ist dann gleich Null. Daher befindet sich im Nullpunkt der Positioniereinheit das Interferenzmaximum der beiden Laserpulse. Die Steuerung der Positioniereinheit ist komputergesteuert und wird über die Software PI MICROMOVE bedient.

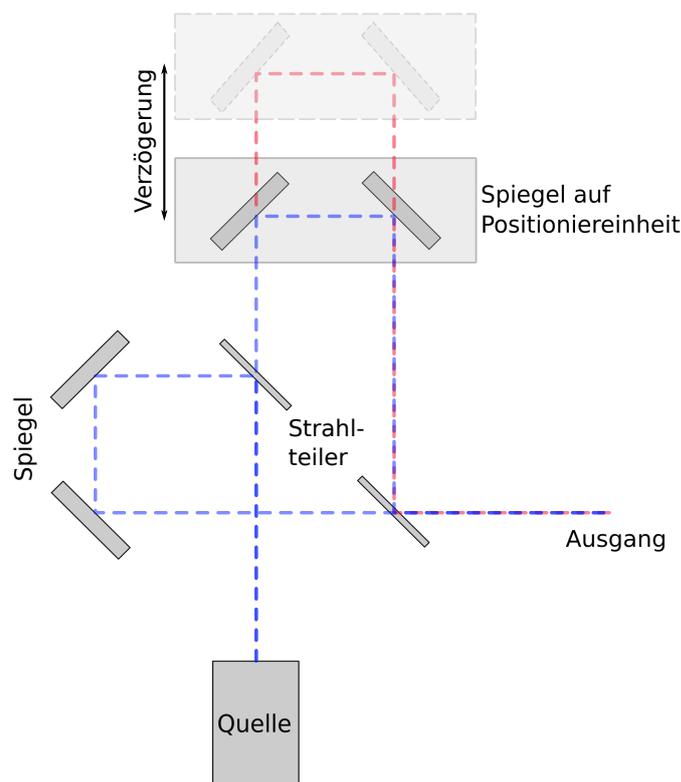


Abbildung 3.2: Schematische Skizze der Verzögerungsstrecke auf der Grundlage des Michelson-Interferometers. Der zeitliche Versatz zwischen dem verzögerten Strahlengang (rot) und dem ursprünglichen Strahl (hellblau) ist qualitativ am Verlauf der gestrichelten Linie sichtbar.

3.2.1 Justage der Interferometerarme

Die Justage der Strahlengänge durch das Interferometer ist nicht trivial. Die Spiegelgruppen der Interferometerarme sollten einen 90° Winkel aufweisen. Im Falle des beweglichen Arms ist dies besonders wichtig, weil sich durch die lineare Bewegung die Position des Strahlengangs auf dem ersten Spiegel **M21** und in Folge auch die des Auftretspunkts auf dem zweiten Strahlteiler **BS2** ändern kann. Zusätzlich muss der Einfallswinkel des Strahls von Spiegel **M6** rechtwinklig auf Spiegel **M21** auftreffen, um den gleichen Effekt zu vermeiden. Nur wenn der Strahlengang zwischen **M6** und **M21**, sowie **M21** und **M20** rechtwinklig läuft, ist eine versehentliche laterale Verschiebung des Strahlengangs bei Bewegung der dynamischen Spiegelgruppe ausgeschlossen. Zur Überprüfung der Unabhängigkeit von Fahrweg und Justagepunkt kann in einiger Entfernung die Position des dynamischen Strahlengangs auf einem Schirm markiert werden und die Positioniereinheit mit großer Amplitude vor- und zurück gefahren werden. Alternativ kann über die Kamera des Strahlprofilmessers die Ruhelage des Justagepunkts geprüft werden. Der zweite Strahlengang kann als zusätzliche Referenz dienen oder geblockt werden. Ist die Überprüfung erfolgreich, kann mit der Justage des Strahlengangs über die Spiegel **M7a** für das Nahfeld und **M7** für das Fernfeld fortgefahren werden. Für die Justage wird verfahren wie in Abschnitt 3.1 beschrieben. Erst danach erfolgt die Justage des statischen Interferometerarms über die Spiegel **M22** und **M23** der Spiegelgruppe. **M22** ist für das Nahfeld und **M23** für das Fernfeld zuständig. Unter der Bedingung, dass der dynamische Interferometerarm positionsunabhängig justiert ist, muss die Justage des statischen Arms an der Spiegelgruppe selbst erfolgen und ist daher von der Justage des dynamischen Teils abhängig.

3.3 Kalibrierung der Positioniereinheit

Die Pilotlaser sind durch das Verfahren der Abbildung eines Doppelspitzenbildes (Siehe Abbildung 3.4.b) auf die Spitze des Rastertunnelmikroskops justiert. Durch thermische Instabilitäten im Laserzelt muss die Justage der Strahlengänge des Interferometers oft korrigiert werden. Dabei ergeben sich aus der Neuausrichtung der Strahlengänge kleinere Differenzen in den Laufstrecken. Diese haben Auswirkungen auf das Interferenzmaximum hinsichtlich der Einstellung des Nullpunkts der Positioniereinheit. Zur Kalibrierung des Nullpunkts wird genutzt, dass sich im selbstdefinierten Nullpunkt das Interferenzmaximum, ergo Leistungsmaximum, befinden muss. Nach erfolgter Rejustage wird die Leistung gegenüber der Position der dynamischen Spiegelgruppe mit einem Leistungsmesser kurz vor dem Eintrittsfenster des Rastertunnelmikroskops gemessen. Aus der einstellbaren Fahrtgeschwindigkeit, Fahrtbeschleunigung und Messzeit des Leistungsmessers kann von einem beliebigen Startpunkt aus die neue Position des Nullpunkts berechnet werden. Der Startpunkt bei $t = 0$ der Messzeit wird aus dem Zeitpunkt des Öffnens der Verschlussblende des Lasers bei simultanem Starten der Positioniereinheit festgelegt.

So ergibt sich aus konstanter Fahrtgeschwindigkeit v_{PE} , Zeitpunkt des Maximums t_{max} und Startposition der Positioniereinheit x_{start} die Differenz zum neuen relativen Nullpunkt.

$$x_{neu,max} = x_{start} \pm (v_{PE} \cdot t_{max}) \quad (3.1)$$

Das Vorzeichen des Terms $v_{PE} \cdot t_{max}$ hängt von der Fahrtrichtung der Positioniereinheit ab. Der einfacheren Anwendung halber wird die Positioniereinheit zum neuen Maximum

hin angefahren und als neuer Nullpunkt der Einheit festgelegt, sodass nachfolgend alle Positionen wieder relativ zum Interferenzmaximum sind.

Prinzipiell kann auch eine Kalibrierung des Nullpunkts bzw. Interferenzmaximums durch Messtechniken, die in späteren Kapiteln vorgestellt werden, im Rastertunnelmikroskop erfolgen.

3.4 Messung von Photoelektronen im RTM

Die hohen Energiedichten, die durch die sehr kurzen Pulszeiten zustande kommen, können zu nicht linearen Photoeffekten der bestrahlten metallischen Probenoberfläche führen. Die entstehenden Photoelektronen werden auf unterschiedliche Art und Weise gemessen. Bei Variante A wird die RTM-Spitze der Metalloberfläche angenähert, sodass die Spitze etwa 100 nm über der Oberfläche hängt. Werden nun Photoelektronen durch einen Zweiphotonen-Absorptionsprozess aus dem Metall herausgelöst, können diese mit der RTM-Spitze kollidieren. Ein elektrischer Strom fließt, der durch einen elektrischen Verstärker im sich ausbildenden Stromkreis gemessen werden kann.

Da es bei Variante A vorkommen kann, dass Elektronen durch ungünstige Austrittswinkel nicht von der Spitze des RTM aufgefangen werden und an der geerdeten Edelstahlwand der Kammer dem Messprozess verloren gehen, wird in Variante B der Strom an Elektronen gemessen, der von der Messerde zum Metall fließt nachdem ein Elektron aus der Oberfläche ausgeschlagen wurde. Die RTM-Spitze ist dabei zurückgezogen und abseits des Laserfokuspunkts auf der Oberfläche positioniert.

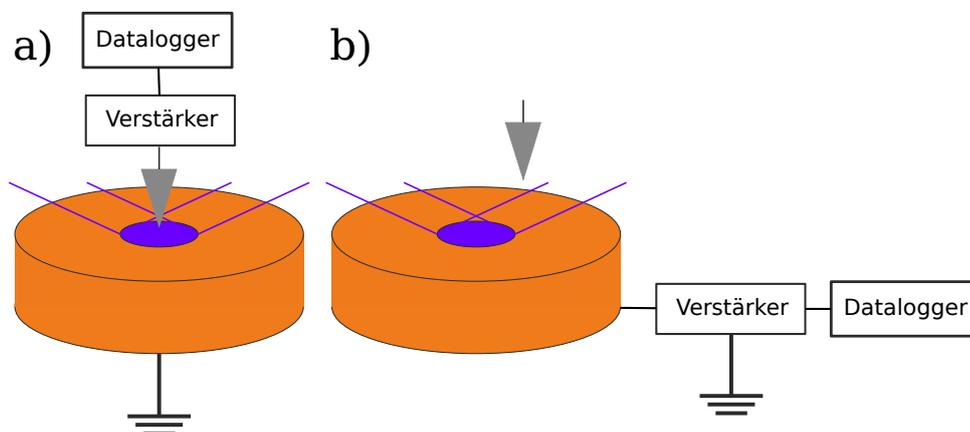


Abbildung 3.3: Schematische Skizze der unterschiedlichen Messmethoden von Photoelektronen im RTM; Metallische Probe orange, RTM-Spitze grau, der Fokuspunkt und der Laserstrahl violett; Abbildung a): Messvariante A; Abbildung b): Messvariante B; Messprinzip in Abschnitt 4.1

Der zugrundeliegende Prozess ist auch bezüglich der Überlagerung von zwei Pulsen empfindlich, sodass bei einer schrittweisen Überlagerung von zwei Pulsen und des einhergehenden Energiedichteanstiegs, die korrespondierende Photoelektronenemission korreliert zunimmt. Daher ist eine Kalibrierung der Verzögerungsstrecke bzw. die Autokorrelation des Laserpulses prinzipiell auch im RTM möglich. Hierbei wird die qualitative Pulscharakterisierung des tatsächlichen Pulses in der Interaktion mit der Metalloberfläche zugänglich.

Jedoch sind sie ebenso anfällig für die Messungenauigkeiten der Messvarianten und auch bezüglich Ladungseffekten an Spitze und Metalloberfläche, beispielsweise Spiegelladungen. Darüberhinaus ist auch eine sehr präzise Justage der Spitze auf den Fokuspunkt des Pulsasers und andersherum notwendig.

3.5 Optik im Rastertunnelmikroskop

Damit der Laserstrahl auf die Probenoberfläche geführt werden kann befindet sich ein ca. 8 cm großes Eintrittsfenster aus Glas an der UHV-Kammer. In den Kälteschilden des RTM befinden sich jeweils zwei weitere Fenster mit wenigen Zentimetern im Durchmesser. Für den Fall einer Bestrahlung oder zur Justage werden über eine Seilwindenkonstruktion ein kleiner Verschluss am Kälteschild ein Stück hochgezogen, sodass der Strahlengang durch die Fenster möglich wird (Abbildung 3.4.a). Dort sind das Austritts-, wie auch Eintrittsfenster nicht abgebildet. Der Strahlengang trifft im Bereich des RTM Kopfes auf den ersten Parabolspiegel (violett eingefärbt) des Optikrings, welcher den Strahl auf die Oberfläche fokussiert. Die Reflektion trifft auf den zweiten Parabolspiegel und wird durch die Austrittsfenster der Kälteschilde, sowie dem Austrittsfenster aus dem RTM herausgeleitet. Der austretende Strahl trifft auf einen Schirm und das Bild und Spiegelbild (Abbildung 3.4.b) der RTM-Spitze kann bei erfolgter Justage betrachtet werden. Der defokussierte grüne Justagelaser bildet dabei den Hintergrund für den Schattenwurf. Der auf die RTM-Spitze justierte rote Pilotlaserstrahl ist durch die unmittelbare Nähe der Spitze zur Oberfläche (< 100 nm) durch Interferenz verzerrt. Mit den weißen Linien sind die Konturen der RTM-Spitze zur besseren Erkennbarkeit nachgezeichnet. Der Schaft der Spitze ist nicht zu sehen. Der Optikring sitzt auf drei Piezoelementen und kann mit der RTM-Elektronik um seine Drehachse versetzt werden. Für weitere Informationen

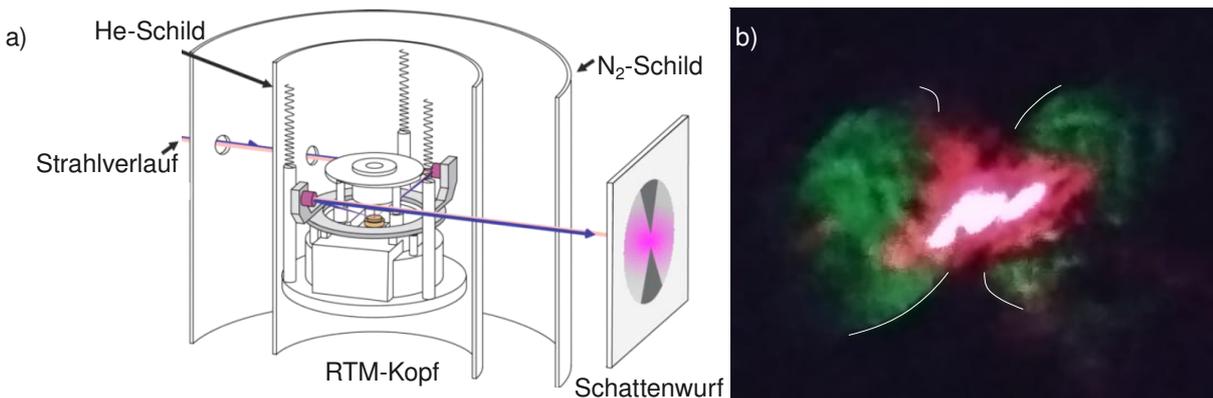


Abbildung 3.4: a) Schematische Skizze des Optiks Rings aus der Dissertation von Michael Mehlhorn. Der Strahlengang des Lasers verläuft durch die angehobenen Kälteschilde ausgerichteten Durchlässe über die Parabolspiegel des Optikrings und tritt auf der gegenüberliegenden Seite aus dem Rastertunnelmikroskop aus. b) Eine Fotografie des Schattenwurfs der sogenannten Doppelspitze aus Bild und Spiegelbild der RTM-Spitze.

über die Ultrahochvakuumsbedingungen, den Aufbau der Kammer, sowie der erstmaligen Kombination dessen mit einem Femtosekundenlaser, wird an dieser Stelle auf die Arbeit von Michael Mehlhorn verwiesen^[17].

3.6 CO₂ Dissoziation

Die Experimente werden in einem selbstgebauten Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop^[17] im Ultrahochvakuum (Basisdruck $< 2 \times 10^{-10}$ mbar) bei 7 K durchgeführt. Das Dissoziationsverhalten von CO₂ Molekülen wird nach der Laserbestrahlung auf der Oberfläche durch Aufnahmen mit dem Rastertunnelmikroskop untersucht.

3.6.1 Probenpräparation

Die Metalloberfläche wird nach den standardmäßigen Sputter- und Heizzyklen gereinigt. Die Ag(100)-Oberfläche wird dafür mit Ne⁺ bei 1 keV, 3 μ A und 3×10^{-5} mbar für 45 min gesputtert und im Anschluss bei 630 °C für 10 min geheizt. Die CO₂-Moleküle adsorbieren aufgrund der niedrigen Probenoberflächentemperatur aus der Gasphase. Für die sub-monolagen Präparation wird ein Gasdruck von 6×10^{-5} mbar aus einer CO₂-Gaskartusche in einer separat gepumpten Kammer eingestellt, welche mit einem feinen Absperrventil von der Hauptkammer getrennt und mit der Gaskartusche verbunden ist. Die Reinheit des CO₂-Gases wird in einer separaten Kammer mit einem Quadrupol-Massenspektrometer gegenüber dem Basisdruck in der UHV-Kammer kontrolliert und hat eine Reinheit von 97%. Um eine Bedeckung von unter einer Monolage (bis 15%) zu erreichen, wird das CO₂ *in-situ* auf der Metallprobe im RTM-Kopf aufgebracht. Dieser befindet sich hinter den N₂- und He-gekühlten Kälteschilden. Zur Deposition im RTM wird nun das Absperrventil sowie die Kälteschilde vom RTM für 50 s geöffnet. Dabei steigt die Temperatur der Metallprobe auf bis zu 21 K.

3.6.2 Laserexposition

Die Metalloberfläche wird mit und ohne der Verzögerung der Pulse bei verschiedenen mittleren Leistungen des Laserstrahls exponiert. Die Laserleistung des Strahls beträgt bei allen Versuchen 1 mW an Position **P4** (Abbildung 3.1). Auf der Probenoberfläche trifft durch Verluste an den Parabolspiegeln eine Leistung 430 μ W auf. Bei der Verzögerung der Pulszüge wird eine Schrittweite pro Durchgang von 7 fs gewählt, nachdem zwei größere Schritte um knapp 100 fs und 20 fs Versatz in Richtung vollständiger Überlagerung gemacht werden.

3.6.3 Bildaufnahme

Die Tunnelparameter werden experimentell bestimmt. Ein hohes Signal-zu-Rausch Verhältnis ergibt sich bei einem Tunnelstrom von $I = 5$ pA bis $I = 200$ pA, sowie einer Bias-Spannung von $V = 50$ mV bis $V = 400$ mV. Es wird der Konstanthöhen-Modus verwendet.

4 Messungen

4.1 Photoelektronen

Um zu beurteilen, welcher Zusammenhang zwischen den detektierten Photoelektronen, die an der RTM-Spitze gemessen werden und der Laserleistung besteht werden diese Parameter in Abbildung 4.1 (blaue Linie) gegenüber gestellt. Die Achsen sind logarithmisch aufgetragen. Die Steigung der Geraden wird aus der linearen Regression der Datenpunkte berechnet und ergibt sich zu $m = (0.69 \pm 0.10) \text{ V mW}^{-1}$. Die Steigung repräsentiert die Ordnung n des exponentiellen Zusammenhangs. Das Ergebnis dieser Messung deckt sich nicht mit der Erwartung eines 2-Photonen-Absorbtionsprozesses ($n = 2$). Ursächlich kann das an der Messmethode selbst liegen. Die Spitze dient als Detektor für Photoelektronen und befindet sich angenähert an die Probe und ist über den Verstärker an die Messerde angeschlossen. Es ist nicht auszuschließen, dass trotz der unmittelbaren Nähe der Spitze zur Probe ein nicht vernachlässigbarer Teil der Photoelektronen die Spitze nicht trifft und dadurch der Messung verloren gehen. Zur Verbesserung dieser Spitzen-basierten Detektionsmethode könnte analog zur RTM-Bildaufnahme eine kleine Bias-Spannung und damit ein E-Feld zwischen Probe (Minuspol) und Spitze (Pluspol) angelegt werden. In Folge könnten prinzipiell Elektronen von der Spitze angezogen werden und als pseudo-Tunnelstrom gemessen werden.

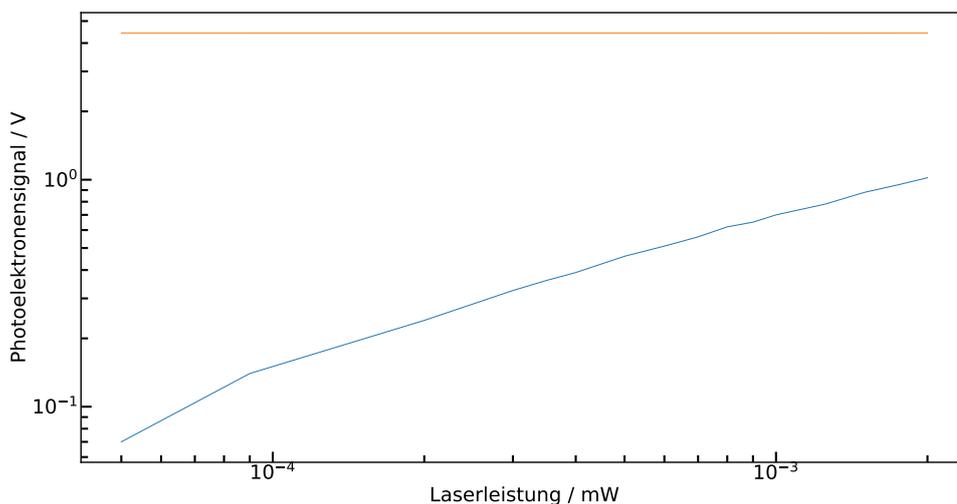


Abbildung 4.1: Blau: Photoelektronensignal gegenüber der Bestrahlungsleistung des gepulsten Laserstrahls; Gelb: Lineare Regression des Blauen Signals; Steigung $m = (0.69 \pm 0.10) \text{ V mW}^{-1}$

Um einen Verlust von Photoelektronen bei folgenden Experimenten zu vermeiden, wurde fortan die Detektion über den Anteil nachfließender Elektronen aus einer Messerde zur Probe, zum Ausgleich von ausgeschlagenen Photoelektronen, gemessen. Darüberhinaus

ist ein Schutz der Spitze vor Beeinträchtigungen durch die langzeitige Laserbestrahlung ($5 \text{ min} < t < 15 \text{ min}$), z.B. während eines Autokorrelationsversuchs, bei einem spitzenunabhängigen Detektionsverfahren gegeben.

Da die spitzenbasierende Detektionsmethode auch als zweiter Schritt zur initialen Justage des Laserfokuspunkts auf die Spitze genutzt wird, muss der Einfluss auf diesen Prozess bewertet werden. Die Justage basiert auf der Höhe des Photoelektronensignals als Antwort auf eine kurze Laserbestrahlung. In der Mitte des Fokuspunktes herrscht die größte Intensität. Wird nun die Mitte des Laserfokus unter die Spitze justiert, so wird das höchste Photoelektronensignal erwartet, das wieder abnimmt, sobald der Fokuspunkt den Detektionsbereich der Spitze wieder verlässt. Das relative Maximum ist hier, unabhängig vom absoluten Photoelektronensignal, ausschlaggebend für eine Positionierung des Fokuspunkts unter die Spitze. Die Annahme kann mit der Weiterentwicklung der spitzenbasierenden Messmethode evaluiert werden. Die Laborpraxis zeigt, dass die Annahme in den meisten Fällen zu trifft und auf Grundlage dieser Justagemethode weitere Experimente möglich sind.

4.2 Autokorrelation

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der verschiedenen Experimente unter Nutzung der Autokorrelation der beiden Pulszüge präsentiert und die Ergebnisse diskutiert.

4.2.1 Kalibrierung

Abbildung 4.2 zeigt die Intensitätsautokorrelation zweier Laserpulse, die durch ein Leistungsmessgerät aufgenommen werden. Das interferometrische Signal (blaue Linie) ist bereits auf den Symmetriepunkt der Kurve zentriert, sodass das Maximum des Signals der minimalen Verzögerung $\Delta t = 0 \text{ fs}$ der Pulse entspricht. Das Signal oszilliert bereits zu Beginn der Messung um die eingestellte Eingangsleistung von $16 \mu\text{W}$, was durch reine Fluktuationen der Laserleistung und nur geringfügig auf Interferenz der Pulse zurückzuführen ist. Ab einer Verzögerung von $\Delta t = -100 \text{ fs}$ nimmt die Amplitude der Oszillation zu bis sie ihr Maximum bei $\Delta t = 0 \text{ fs}$ erreicht und wieder abnimmt. Die maximale Amplitude beträgt 27 mW und ist 5 mW kleiner als es bei einer perfekten konstruktiven Interferenz der beiden Pulszüge zu erwarten ist. Ebenfalls tritt keine perfekte destruktive Interferenz ein. Die minimale Leistung des Interferograms liegt bei 5 mW . Dies ist ein starkes Indiz, dafür dass in dieser Messung die Pulse nicht vollständig kollinear zu einander verlaufen sind.

Aus dem Intensitätsinterferogramm kann bereits die temporale Breite des Pules abgeschätzt werden. Die Halbwertsbreite der einhüllenden Intensitätsfunktion gibt ein Maß dafür an. Dazu ist an die lokalen Maxima der konstruktiven Interferenz (gelbe Kreuze) eine Gauß-Funktion (grüne Linie) angenähert worden. Die Halbwertsbreite der Gauß-Funktion ist $(49.7 \pm 0.7) \text{ fs}$.

Um einen Anhaltspunkt über die Korrelation zwischen Position der Verzögerungseinheit und temporalem Versatz der Pulse zu erhalten ist die Pulsverzögerung gegenüber der Position der Verzögerungseinheit in Abbildung 4.3 beispielhaft dargestellt. In der Praxis ist

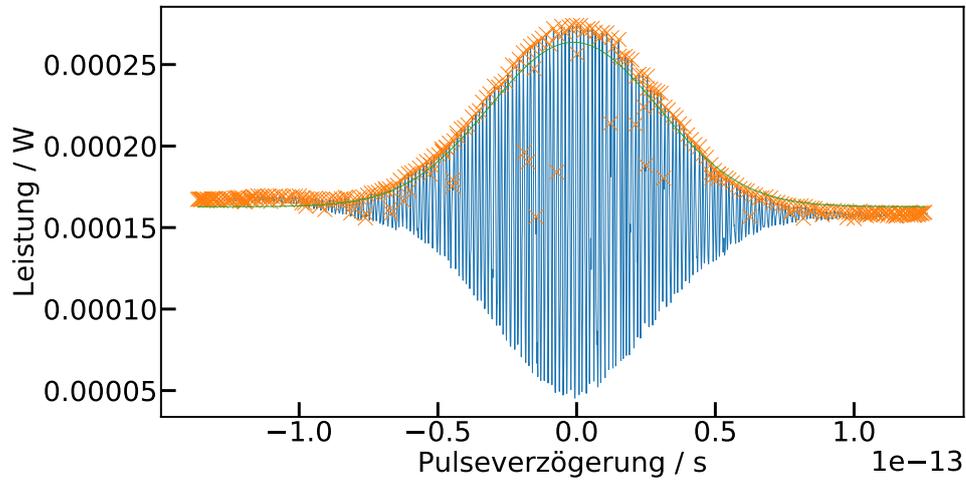


Abbildung 4.2: Intensitätsinterferogramm der Laserleistung gegenüber der zeitlichen Pulsüberlappung am Messpunkt **P4**; Blau: Signal; Kreuze: Lokale Maxima des Signals; Grün: Gauß-Fit über die lokalen Maxima; Fahrgeschwindigkeit der Verzögerungsstufe: 25 Schritte/s;

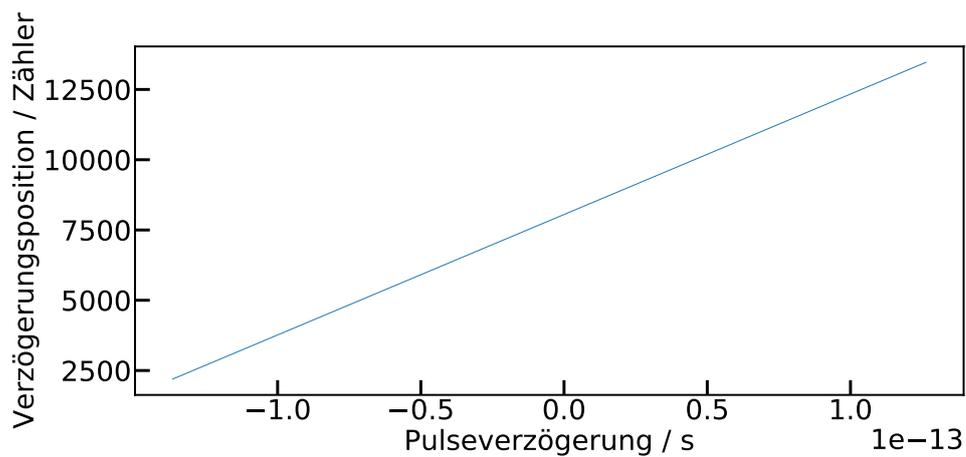


Abbildung 4.3: Korrelationsgerade der Positioniereinheit gegenüber der Pulsverzögerung berechnet aus dem Intensitätsinterferogramm

die Funktionsgleichung aus der Kalibrationsgerade entscheidend, welche die einzustellende Position für eine gewünschte Pulsverzögerung gibt. In diesem Fall:

$$f(\Delta t) = 42.9 \text{ Schritte/fs} \cdot \Delta t + 6274 \text{ Schritte}, \quad (4.1)$$

wobei sich die Einheit SCHRITTE zur Erinnerung auf einen zu Beginn des Experiments oder einmalig festgelegten Nullpunkt der Positioniereinheit bezieht. Die Konstante der Geradengleichung weist demnach auf die Position ohne jeglichen zeitlichen Versatz der Pulse hin. Da sich durch die Justage der Spiegel leichte Gangunterschiede der einzelnen Pulse innerhalb des Interferometers ergeben können, ist die Kalibrierung zur präzisen Ansteuerung des Intensitätsmaximums nach jeder Justage vorzunehmen, um größere Abweichungen auszuschließen. In der Regel ändern sich die Positionen der Autokorrelationsmaxima deutlich im Bereich um 2000 Schritte. Das entspricht $14 \mu\text{m}$ räumlichen Versatzes oder 47 fs zeitlicher Verschiebung im Relation.

4.2.2 Autokorrelation im RTM

Die Autokorrelationen können auch im Rastertunnelmikroskop durchgeführt werden. Dazu werden wie in Abschnitt 4.1 beschrieben die Photoelektronen gemessen, die durch die Bestrahlung der Metalloberfläche aus dem Metall herausgelöst werden. In Abbildung 4.4 ist das Interferogramm auf Basis eines solchen Experiments dargestellt. Die blaue Linie stellt das Photoelektronensignal dar. Die Satellitenpeaks links und rechts sind eine Messstörung. Die Oszillation der Interferenzeffekte beginnt unter 80 fs Pulsverzögerung und erreicht ein Maximum von 0.054 a.u. . Im Bereich um das Interferenzmaximum erscheint die Amplitude des Signals ungleichmäßig und die Markierung der lokalen Maxima des Signals (gelbe Kreuze) streuen stärker um die an die Maxima angenäherte Gauß-Kurve (grüne Linie). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Änderungen der Amplitude in diesem Bereich der umso größer sind, je näher sich die beiden Pulszüge zeitlich kommen. Bei einer relativ schnellen Durchfahrtsgeschwindigkeit der Positioniereinheit von 100 Schritten/s , umgerechnet in eine Änderungsrate von $2.33 \text{ fs}_{\text{Versatz/s}}$, ist die Abtastrate des Datenloggers (0.01 s^{-1}) zu gering, um die schnellen Änderungen im Signal aufzulösen. Die Halbwertsbreite der Gauß-Kurve beträgt $(49.47 \pm 0.90) \text{ fs}$.

Eine zweite Messung ergab das folgende Interferogramm in Abbildung 4.5. Im direkten Vergleich des Signalverlaufs (blaue Linie) fällt auf, dass dieses gleichmäßiger erscheint. Auch die lokalen Maxima (gelbe Kreuze) streuen weniger um die Gauß-Kurvennäherung (grüne Linie). Dieser Umstand rührt von einer reduzierten Fahrgeschwindigkeit von 25 Schritten/s ($0.583 \text{ fs}_{\text{Versatz/s}}$) der Positioniereinheit des Interferometers her. Das Signal wird zeitlich besser vom Datenlogger aufgelöst. Die Satellitenpeaks links und rechts der Gauß-Kurve sind Störungen, die vermutlich durch den Experimentalbetrieb hervorgerufen worden sind und keine echten Interferenzmaxima. Die Halbwertsbreite der Gauß-Kurve beträgt $(48.7 \pm 0.9) \text{ fs}$. Auffallend ist, dass trotz der besseren zeitlichen Auflösung des zweiten Spektrums, kein signifikanter Unterschied in der zeitlichen Breite des Laserpulses im Rahmen der Mess- und Rechnungsungenauigkeiten festzustellen ist.

Zwei weitere Messungen ergaben die Interferogramme Abbildung 4.6 und Abbildung 4.7. Erkennbar ist, dass auf Grund der höheren Durchfahrtsgeschwindigkeit die lokalen Interferenzmaxima um das globale Maximum schlechter aufgelöst sind als im Vergleich zu Abbildung 4.5.

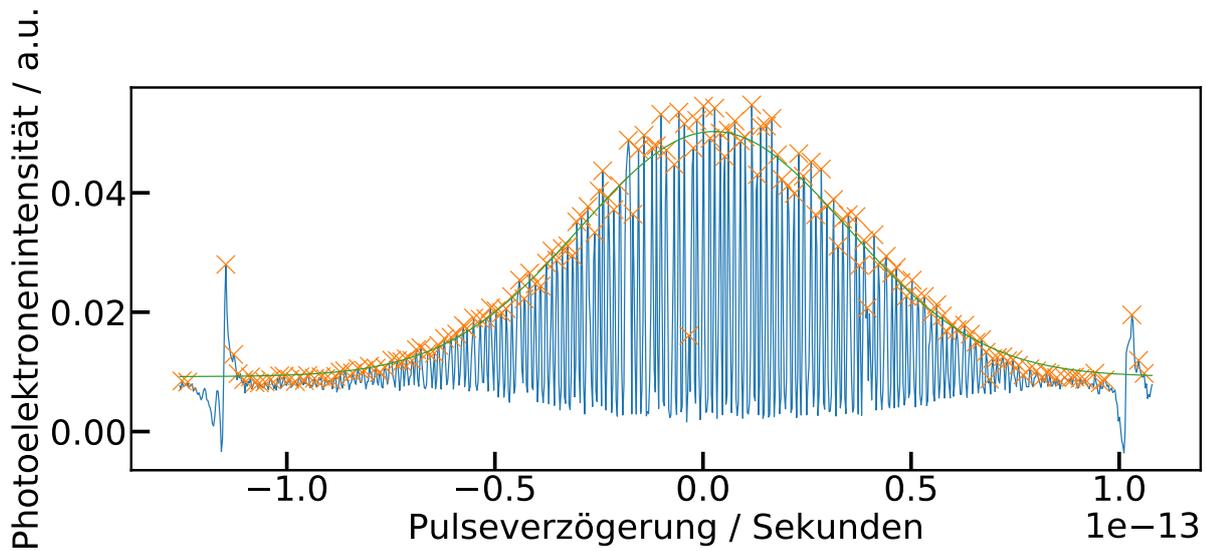


Abbildung 4.4: Autokorrelationsignal der Photoelektronenintensität gegenüber der zeitlichen Pulsüberlappung; Blau: Signal; Kreuze: Lokale Maxima des Signals; Grün: Gauß-Fit über die lokalen Maxima; Fahrgeschwindigkeit der Verzögerungsstufe: 100 Schritte/s

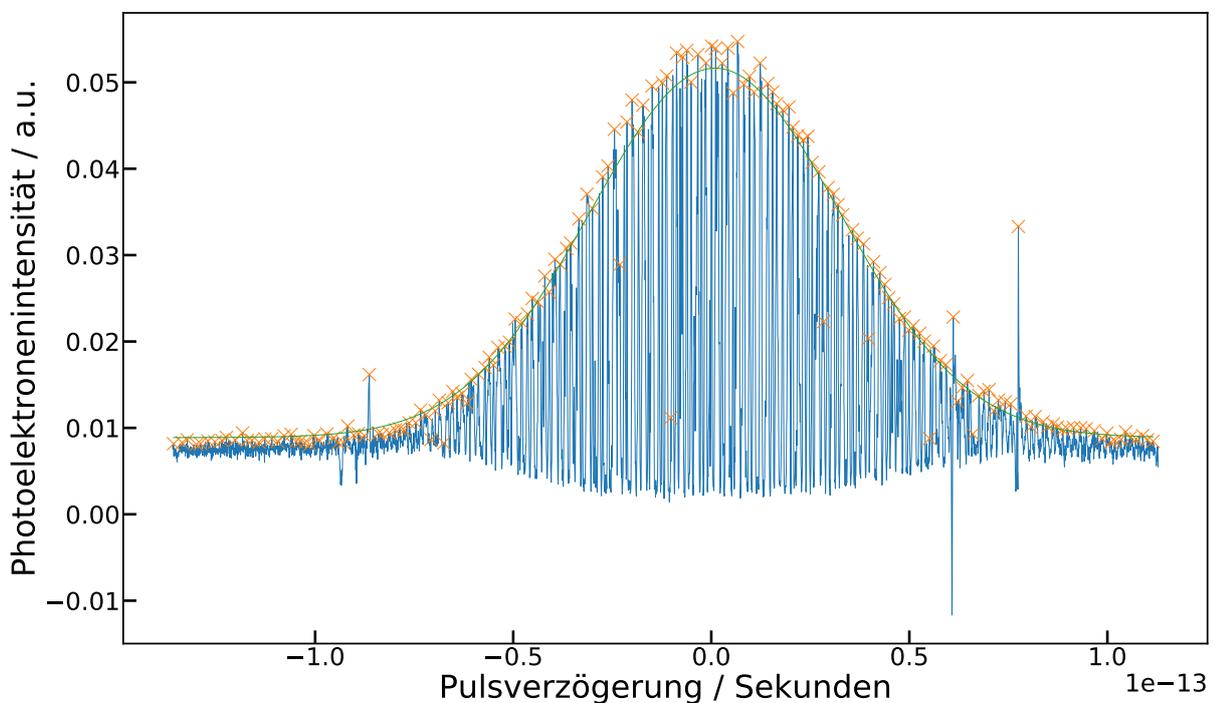


Abbildung 4.5: Autokorrelationsignal der Photoelektronenintensität gegenüber der zeitlichen Pulsüberlappung; Blau: Signal; Kreuze: Lokale Maxima des Signals; Grün: Gauß-Fit über die lokalen Maxima; Fahrgeschwindigkeit der Verzögerungsstufe: 25 Schritte/s

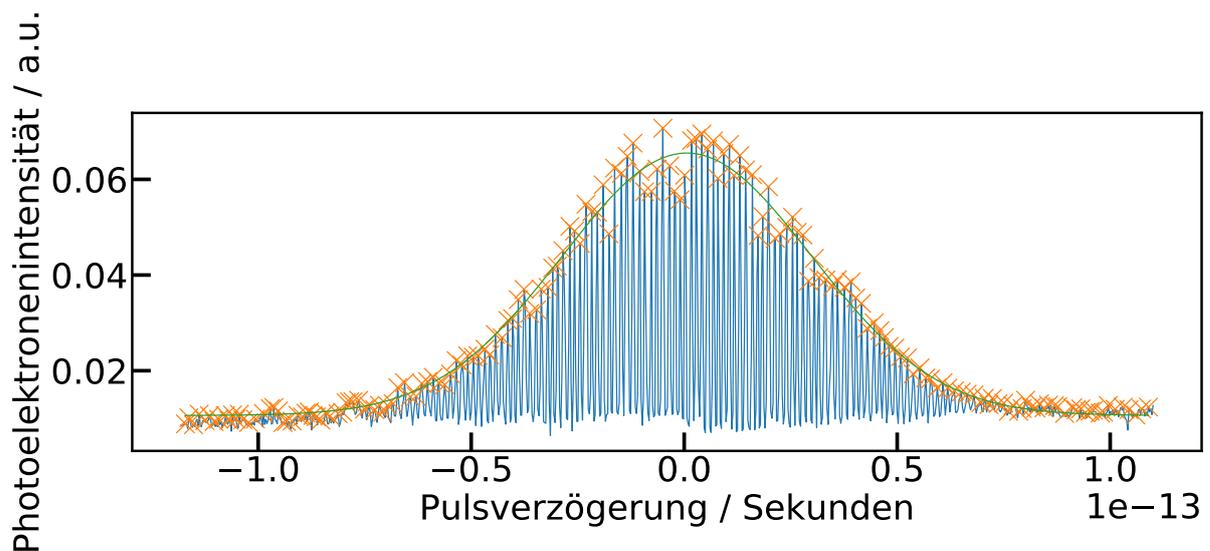


Abbildung 4.6: Autokorrelationsignal der Photoelektronenintensität gegenüber der zeitlichen Pulsüberlappung; Blau: Signal; Kreuze: Lokale Maxima des Signals; Grün: Gauß-Fit über die lokalen Maxima; Fahrgeschwindigkeit der Verzögerungsstufe: 100 Schritte/s

Trotzdem ist nur eine geringfügige Differenz zwischen den Halbwertsbreiten der Gauß-Kurvennäherungen (grüne Linie) festzustellen. Die Halbwertsbreite des Interferograms in Abbildung 4.6 beträgt (43.6 ± 0.7) fs und die in Abbildung 4.7 (45.0 ± 0.4) fs. Obwohl beide Interferogramme mit der selben Laserleistung aufgenommen wurden, wird beim letzteren ein höheres Interferenzmaximum gemessen als beim ersten. Dennoch kann im Rahmen der Näherungsfehler der Gaußkurve keine signifikante Abweichung, die sich aus der Gauß-Kurve ergebenen Pulsbreite, festgestellt werden.

In Tabelle 4.1 werden die durch die verschiedenen Methoden gemessenen Halbwertsbreiten des Laserpulses übersichtlich dargestellt. Die Autokorrelationen, die im RTM durchgeführt wurden, weichen nur geringfügig, im Bereich weniger Femtosekunden, von der Autokorrelation des Laserpulses vor der Frequenzverdopplung durch ein kommerzielles Gerät (PULSECHECK) ab. Ebenso weicht das Autokorrelationsergebnis durch ein Leistungsmessgerät nicht von den anderen Messungen ab. Gemessen am experimentellen Aufwand und den möglichen Störungen, die während einer Messung gerade im RTM auftreten können, ist die geringe Abweichung unerwartet.

4.2.3 Problemstellungen

In der Kombination von zwei komplexen experimentellen Aufbauten, wie eines Ultrakurzzeit-Lasersystems und eines Rastertunnelmikroskops, ist eine störungsfreie Messung herausfordernd. Eine erfolgreiche Messung hängt hinsichtlich der zeitlichen und räumlichen Auflösung maßgeblich von der Stabilität des Lasers und der Stabilität der Spitze ab. Nicht selten werden Experimente unterbrochen, wenn eines der beiden Kriterien zur Messbereitschaft nicht hergestellt werden kann oder seine ursprüngliche Funktion im Messbetrieb verliert. Im Folgenden wird auf die Problemstellungen bezüglich des Lasersystems und der Interferometrie eingegangen.

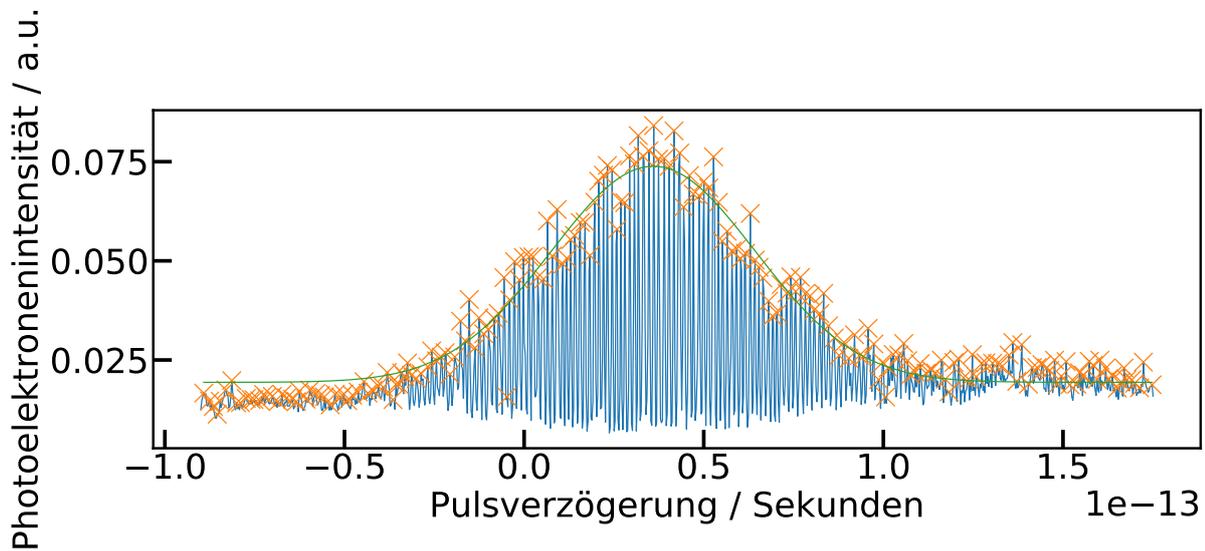


Abbildung 4.7: Autokorrelationsignal der Photoelektronenintensität gegenüber der zeitlichen Pulsüberlappung; Blau: Signal; Kreuze: Lokale Maxima des Signals; Grün: Gauß-Fit über die lokalen Maxima; Fahrgeschwindigkeit der Verzögerungsstufe: 100 Schritte/s

Tabelle 4.1: Übersicht über die verschiedenen Methoden der über Autokorrelationen gemessenen zeitlichen Pulsbreiten bei voller Breite und halben Maximum (engl. *FWHM*)

<i>Messung</i>	<i>FWHM</i> fs
Autokorrelation, Powermeter Abbildung 4.2	(49.7 ± 0.7)
Autokorrelation RTM, Abbildung 4.4	(49.5 ± 0.9)
Autokorrelation RTM, Abbildung 4.5	(48.7 ± 0.9)
Autokorrelation RTM, Abbildung 4.6	(43.6 ± 0.7)
Autokorrelation RTM, Abbildung 4.7	(45.0 ± 0.4)
Autokorrelation, <i>PulseCheck</i> 800 nm	$(49 \pm)$

Zum einen ist die Stabilität der Laserpulserzeugung das wichtigste Kriterium. Einbrüche in der Laserleistung und Dejustage des Laserstrahls zeichnen sich als Merkmale einer störbehafteten Pulserzeugung ab. Laterale Bewegungen des Laserpunkts sind häufig schon während der Justage auf der CCD-Kamera des Strahlprofilmessers beobachtet worden. Direkte Auswirkungen hat dies auf die optische Feinjustage mit und ohne Verzögerungsstrecke und zeitlichen Stabilität des Interferenzmusters bei einer statischen Pulsüberlagerung. Darüber hinaus bildet die optionale Einkopplung der Verzögerungsstrecke eine weitere Fehlerquelle, sofern sich Optiken der klappbaren Spiegel unbemerkt verstellen. Die kollineare Interferometrie reagiert empfindlich auf Abweichungen des Strahlengangs. Eine Installation mit festen Spiegeln ist aus dieser Sicht sinnvoll. Nachteilig ist eine dauerhafte Integration der Verzögerung in dem Fall, wenn keine laufzeitabhängigen Experimente durchgeführt werden sollen. Prinzipiell kann ein derartiges Experiment mit dem statischen Arm des Interferometers durchgeführt werden, während der Strahlengang durch den dynamischen Arm blockiert wird. Dabei reduziert sich die nutzbare Ausgangsleistung im Vergleich zur Eingangsleistung durch die doppelte Strahlteilung im Interferometer um 75 %. Es ist also abzuwägen, ob ein möglicher Stabilitätsgewinn gegenüber der Leistungseinbuße gerechtfertigt werden kann. Weiterhin steht die Positioniereinheit im Verdacht Vibrationen auch in Ruhe auf die Spiegel zu übertragen. Abschließend ist die Frage nicht geklärt, da die Pulserzeugung zum Zeitpunkt der Experimente von sich aus schwankte. Bezüglich der Strahlteiler ist darauf zu achten, dass durch die Justage der Interferometerarme sich gegebenenfalls die Ausgangsleistungen ändern können. Deshalb sollten Ausgangsleistungen der einzelnen Pulse nach dem Interferometer regelmäßig geprüft werden. Große Unterschiede in den Pulsleistungen können die Ergebnisse der Autokorrelation beeinträchtigen. Bei der Justage der Pilotlaser und des gepulsten Lasers kommt der klappbare Spiegel **M10** (Abbildung 3.1) zum Einsatz, um zwischen der Nah- und Fernfeldjustage zu wechseln. Selbst durch das vorsichtige, aber häufige Umklappen des Spiegels lassen sich kleinere Dejustagen nicht vermeiden. Deshalb ist während der Justage die Ausrichtung auf den Referenzpunkt der Strahlprofilkamera regelmäßig zu kontrollieren. Die Steuerung der Verzögerungsstrecke ist in der Praxis nicht sehr empfindlich für kleine Schrittweiten bzw. Verschiebungen um wenige Schritte als es das Datenblatt hergibt, sodass eine punktgenaue Anfahrt an das Interferenzmaximum nicht zufriedenstellend möglich ist. Die Ergänzung des Mikrometerantriebs der Verzögerungsstrecke durch einen Piezoaufsatz mit Nanometerauflösung zur Feineinstellung ist sinnvoll.

4.3 Zeitaufgelöste CO₂-Dissoziation

Nach der Kalibrierung der Positioniereinheit in Abhängigkeit zur Pulsüberlagerung kann das Interferometer zur *zeitaufgelösten* Untersuchung von Molekülen, beispielsweise von Dissoziationsreaktionen benutzt werden. Im Folgenden wird eine solche Messung präsentiert und qualitativ ausgewertet, um als prinzipieller Machbarkeitsnachweis für zeitkontrollierte Dissoziationsreaktionen durch die in dieser Arbeit aufgebaute Verzögerungseinheit eines Michelson-Interferometers zu gelten.

In Abbildung 4.8 ist eine Bildreihe von konsekutiven RTM-Aufnahmen während eines solchen Dissoziationsexperiments dargestellt. Von links nach rechts und von oben nach unten erfolgt zwischen den Bildern eine fortschreitende zeitliche Überlappung der Pulse in kleinen Schritten. Während in Bild **a** noch keine Überlagerung der Pulse vorhanden ist, treffen in Bild **h** die Pulse nahezu zeitgleich ein. In Bild **a** sind größere und kleine erhöhte Strukturen erkennbar, die teilweise eine geordnete innere Struktur aufweisen. Es handelt sich

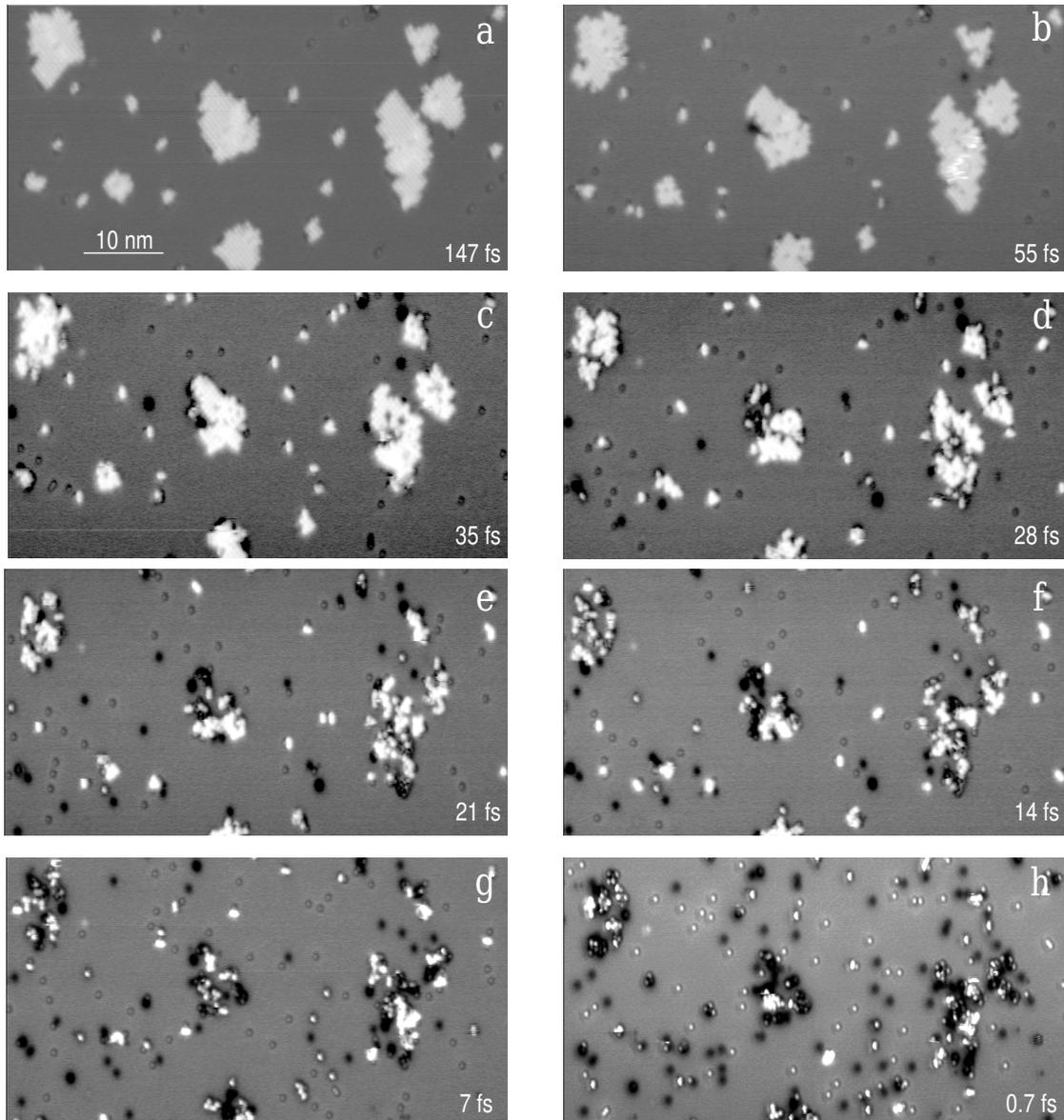


Abbildung 4.8: a-h: RTM-Aufnahmen von CO_2 auf $\text{Ag}(100)$ mit $V = 100 \text{ mV}$ und $I = 6.5 \text{ pA}$ nach schrittweiser Überlagerung einzelner Pulszüge; a: Startbild bei keiner Pulsüberlagerung, Pulsverzögerung 147 fs; b: Beginn der Überlagerung der Pulse, Pulsverzögerung 55 fs; c-g: Fortschreiten der Überlagerung der Pulse in Schritten von 7 fs; h: Ende der Messreihe bei nahezu vollständiger zeitlicher Überlagerung bei 0.7 fs

dabei um Inseln aus CO₂-Molekülen, welche sich an der Oberflächenstruktur des Ag(100)-Kristalls ausrichten. Die Auswirkungen der steigenden Laserfluenz durch die Überlagerung der Pulse können beispielhaft an der mittigliegenden Insel beobachtet werden. Im Verlauf der Überlagerung reduziert sich der Anteil an Erhebungen und bildet Vertiefungen aus. Darüber hinaus zersetzt sich die Inselstruktur zunehmend. Bei den Vertiefungen handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um das Dissoziationsprodukt Sauerstoff, da es sich bei den grauen Erhebungen um Kohlenstoffmonoxid handelt^[18]. In den Bildern **g** und **h**, in denen bereits ein Großteil der Dissoziationsvorgänge stattgefunden hat, sind trotz der fortgeschrittenen Zersetzung die ursprünglichen großen Inselgruppen noch als solche erkennbar. Die kleineren hingegen haben sich jedoch soweit in dissoziierte Moleküle zersetzt und offenbar auch kleinschrittig bewegt, dass dort keine Zuordnung mehr möglich ist.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Durchführung von zeitkontrollierten Laserexperimenten innerhalb eines selbstgebauten Rastertunnelmikroskops mittels Michelson-Interferometrie möglich sind. Trotz weiterer Optimierungsmöglichkeiten, um die Reproduzierbarkeit und Wiederholbarkeit der Messungen im Routinebetrieb auszubauen, sind die vorläufigen Ergebnisse bezüglich der aus den Interferogrammen extrahierten Halbwertsbreiten des Laserpulses in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen kommerzieller Systeme außerhalb des RTM. Als *proof of concept* ist gezeigt worden, dass die Auswirkungen der schrittweisen Überlagerung von zwei Laserpulsen auf die Dissoziation von CO₂-Molekülen auf einer Ag(100)-Oberfläche mittels Rastertunnelmikroskopie sichtbar und untersuchbar sind.

5.1 Ausblick

Die Etablierung des neuen Versuchsaufbaus erschließt neue Möglichkeiten der Untersuchung von Oberflächenreaktionen mit anschließender Ortsauflösung des Reaktionsergebnisses. Neben den in Unterabschnitt 4.2.3 diskutierten allgemeinen Herausforderungen des Aufbaus sind gerade hinsichtlich der experimentellen Parameter noch Pionierarbeiten zu leisten. Beispielsweise betrifft das die Bestrahlungsdauer der Oberfläche durch die verzögerten Pulse, die Intervalle von Laserbestrahlungen innerhalb einer Verzögerungseinstellung oder auch die Bestrahlungsleistung der Pulse selbst. Die Optimierung dieser Parameter ist essentiell, um gezielt die zu untersuchenden Oberflächenreaktionen anzuregen und dabei unkontrollierte Effekte zu vermeiden. Neben dem vorliegenden Modellsystem CO₂ auf Ag(100) können zukünftig auch andere Oberflächen oder Moleküle wie Wasser oder kurzkettige Alkohole Untersuchungsgegenstand sein.

Literaturverzeichnis

- [1] Bragg William Henry, Bragg William Lawrence, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **1913**, *88*, 428–438.
- [2] C. Davisson, L. H. Germer, *Phys. Rev.* **1927**, *30*, 705–740.
- [3] S. W. Hell, J. Wichmann, *Opt. Lett. OL* **1994**, *19*, 780–782.
- [4] T. H. Maiman, *Nature* **1960**, *187*, 493.
- [5] P. F. Moulton, *J. Opt. Soc. Am. B JOSAB* **1986**, *3*, 125–133.
- [6] G. Binnig, H. Rohrer, *Rev. Mod. Phys.* **1987**, *59*, 615–625.
- [7] B. Gerß, N. Osterloh, S.-C. Heidorn, K. Morgenstern, *Crystal Growth & Design* **2015**, *15*, 3046–3051.
- [8] K. Lucht, D. Loose, M. Ruschmeier, V. Strotkötter, G. Dyker, K. Morgenstern, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 1266–1270.
- [9] J. Henzl, M. Mehlhorn, H. Gawronski, K.-H. Rieder, K. Morgenstern, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 603–606.
- [10] M. Mehlhorn, H. Gawronski, K. Morgenstern, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 076101.
- [11] C. Zaum, K. Meyer-auf-der Heide, M. Mehlhorn, S. McDonough, W. Schneider, K. Morgenstern, *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *114*, 146104.
- [12] J. Eichler, H. J. Eichler in *Laser: Bauformen, Strahlführung, Anwendungen* (Eds.: H. J. Eichler, J. Eichler), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2015**, pp. 361–372.
- [13] A. A. Michelson, *American Journal of Science (1880-1910)* **1881**, *22*, 120.
- [14] J. Eichler, H. J. Eichler in *Laser: Bauformen, Strahlführung, Anwendungen* (Eds.: H. J. Eichler, J. Eichler), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2015**, pp. 311–330.
- [15] Paschotta, *RP Photonics Encyclopedia - autocorrelators, pulse duration, measurement*, <https://www.rp-photonics.com/autocorrelators.html>.
- [16] *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken*, (Ed.: W. Demtröder), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**, pp. 299–343.
- [17] M. Mehlhorn, H. Gawronski, L. Nedelmann, A. Grujic, K. Morgenstern, *Review of Scientific Instruments* **2007**, *78*, 033905.
- [18] L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 213–215.