

# Kapitel 3

## Apparativer Aufbau und Experimentelles

Einen Großteil dieser Dissertation nahmen Planung, Konstruktion, Aufbau und Inbetriebnahme verschiedener SFG-Experimente ein. Das erste von einem verstärkten Ti:Sa-Pikosekunden-Lasersystem gepumpte SFG-Experiment wurde in Zusammenarbeit mit T. Dellwig [91] aufgebaut, wobei der Anteil dieser Arbeit schwerpunktmäßig aus der Konstruktion einer UHV-SFG-Apparatur und ihrer weiteren Ergänzung durch eine Hochdruckzelle bestand. Das zweite von einem später angeschafften verstärkten Nd:YAG-Pikosekunden-Lasersystem gepumpte SFG-Experiment mit verbesserter Auflösung wurde dann unter Wiederverwendung eines Teils des schon beim ersten Aufbau existierenden Equipments vollständig alleine aufgebaut und zwar von der Optik bis zur Steuerungs- und Meßsoftware. Im folgenden sollen daher zuerst die Planung und der Aufbau des Vakuumsystems beschrieben werden, dann der zeitlich spätere aktuelle Nd:YAG-SFG-Aufbau und abschließend weniger ausführlich das erstgenannte System.

### 3.1 Planung und Aufbau der Vakuumapparatur

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vakuumapparatur (Kammer) geplant, entworfen und aufgebaut, die verschiedene Anforderungen erfüllen sollte:

1. Die Kammer sollte nichtlineare optische Experimente an den in unserer Abteilung verwendeten Modellkatalysatoren ermöglichen.
2. Sie sollte flexibel einsetzbar sein, insbesondere transferierbar zwischen verschiedenen Laseraufbauten in unserem Laborgebäude, außerdem sollte Wert auf Kompaktheit gelegt werden, um eine größtmögliche Nähe zum jeweiligen Laseraufbau zu gewährleisten.
3. Die Erweiterung zum Einsatz für Reaktionsuntersuchungen, d.h. Implementation einer Hochdruckzelle und Anschluß eines Gaschromatographen, sollte möglich sein.

Die Anforderungen an Kompaktheit und Flexibilität legten den Einsatz eines kommerziellen CAD(Computer-Aided-Design) Programms, hier AutoCAD<sup>TM</sup>, nahe. Damit konnte die gewünschte Kammer im Computer – sozusagen virtuell – modular aufgebaut und dreidimensional optimiert werden. Ein kleiner Teil der verwendeten Komponenten, wie z.B. Standardflansche, existierte wegen vorausgegangener Projekte [92] unserer Abteilung in Form sog. Blöcke im Programm, der Rest wurde selbst konstruiert. Da eine detailgetreue Nachbildung bspw. eines Massenspektrometers schwierig, jedoch auch nicht wesentlich ist, wurden vereinfachte Modelle entworfen, die jedoch in ihren Abmessungen mit der Vorlage übereinstimmen mußten. Nachdem die einzelnen Komponenten konstruiert waren, mußten sie räumlich zur virtuellen Version der Kammer zusammengebaut werden, so daß sie alle Vorgaben und Restriktionen erfüllten, ohne sich zu behindern.<sup>1</sup> Dies wurde durch die gewünschte Kompaktheit erschwert. Die endgültige Form des Kammerrohrkörpers wurde dann in Herstellungsanweisungen, eine sog. Flanschliste übersetzt und einer Firma (VAb) übertragen. Weitere Bestandteile, wie das Gestell aus Aluminiumprofilen (Rose & Krieger) und das zum Ausheizen verwendete metallbedampfte Glasfaserzelt, wurden ebenfalls am Computer passend entworfen.

Eine dreidimensionale Darstellung der Kammer in ihrer endgültigen Form findet sich in Abbildung 3.1. Sie besteht aus zwei Teilen: Der obere Teil ist der Präparationsbereich, in dem der Modellkatalysator präpariert und mit den oberflächenphysikalischen Meßmethoden LEED, AES und TPD charakterisiert wird. Er wird mit einer eigenen Turbomolekularpumpe (TMP) ständig unter UHV (Basisdruck  $2 \times 10^{-10}$  mbar) gehalten. Der untere Teil beinhaltet die Meßkammer mit der dazugehörigen separaten Pumpstufe aus TMP und Titansublimationspumpe (TiSub). In ihm finden die SFG-Messungen statt, während derer die Präparationskammer durch den unten beschriebenen Dichtmechanismus von der Meßkammer abgekoppelt ist. Für die Messungen unter Hochdruck und während der Reaktionen wird außerdem die untere Pumpstufe mittels eines Schiebers von der Meßkammer getrennt, so daß nur die kleinvolumige Meßkammer (ca. 600 ml mit Zuleitungen) hohen Drücken (bis 1 bar) ausgesetzt wird. Im abgepumpten Zustand herrscht ein Druck von ca.  $1 \times 10^{-9}$  mbar.

Die Planung des Komplettsystems erfolgte in zwei Schritten, wobei im ersten Schritt die Meßkammer keine Hochdruckoption besaß und ein größeres Volumen hatte. Durch die Verwendung zweier drehbarer Flansche bestand die Möglichkeit, diese Kammer zum einen optimal auf das Laserexperiment auszurichten, zum anderen verschiedene Meßgeometrien zu realisieren, v.a. eine größere Vielzahl verschiedener Einfallswinkel der Pumpstrahlen. Außerdem war der Anschluß eines QMS zur *in situ*-Messung von TPD-Spektren bzw. von Photodesorption vorgesehen. Aufgrund der freien Aufhängung der Meßkammer an der Präparationskammer – ihre Lagerung gewährleistet einen großen freien Winkel für die Laserstrahlen – war im zweiten Planungsschritt der Ersatz durch die Hochdruckzelle mit dem benötigten Dichtungsflansch möglich (s.u.).

---

<sup>1</sup>Für manche Instrumente ist bspw. eine bestimmte relative Anordnung erwünscht, z.B. die rechtwinklige Ausrichtung eines Verdampfungssofens und des zugehörigen Kalibrierungsgeräts.

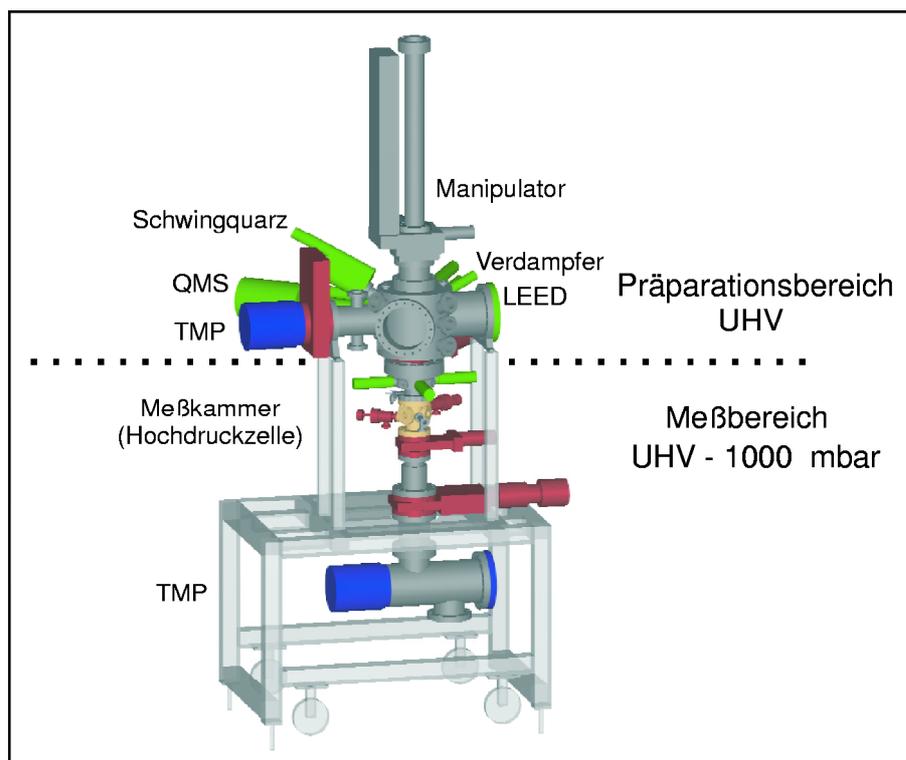


Abbildung 3.1: Die Vakuumanlage mit integrierter Hochdruckzelle. Der obere Teil ist die Präparationskammer mit Massenspektrometer (QMS), Elektronenstrahlverdampfer mit Schwingquarz zur Kalibrierung und LEED/AES-Einheit. Im unteren Teil ist die Hochdruckzelle zu erkennen, darüber der Dichtungsflansch mit Justiereinrichtungen.

Alle in der Konzeption formulierten Anforderungen an die Meßkammer konnten erfüllt werden, ihr einfacher Transport zwischen verschiedenen Labors und im Aufzug nach alleiniger Entfernung des Manipulators wurde mehrfach demonstriert.

## 3.2 Die Präparationskammer

Die Präparationskammer enthält die für die Präparation und Charakterisierung der Modellkatalysatoren benötigten Instrumente. Der Probenpräparation dienen eine Sputterkanone (Specs) und ein Elektronenstrahlverdampfer mit Flußmonitor zur Messung der Aufdampftrate (Focus EFM-3). Dieser kann mit einer Quarzwaage (Caburn, Sycon) kalibriert werden. Zur Überprüfung der Ordnung und der Sauberkeit der Probe dient das kombinierte LEED/AES-System (ErLEED 150, Specs), zur Restgasanalyse und zur Aufnahme von TPD-Spektren wird ein Massenspektrometer (Balzer Prisma 200) verwendet. Die Probe ist an einem Kühlfinger befestigt (s.u.), der über einen  $xyz\phi$ -Manipulator (VAb) verfahren und rotiert wird.

### 3.3 Hochdruckzelle und Probenhalter

Die bei dem Großteil der Messungen verwendete, als Hochdruckzelle ausgelegte Meßkammer wurde, wie oben beschrieben, in die vorher konstruierte und schon bestehende Kammer integriert.

Für die Implementation einer Hochdruckzelle kamen mehrere Konzeptionen in Frage. Die größtmögliche Kompatibilität zum bestehenden System versprach der letztendlich implementierte Entwurf, bei dem der Probenhalter (Kühlfinger) selbst die Dichtung übernimmt. Einen Einblick in diese Konstruktion ermöglicht die Schnittzeichnung in Abbildung 3.2. Der Modellkatalysator (SC), eine Metallscheibe von ca. 10 mm Durchmesser und 2-3 mm Stärke, ist über dünne Querdrähte an Molybdänstehern befestigt, die über Durchführungen aus dem Inneren des Probenhalters (SH) in Form eines doppelwandigen Kühlfingers vakuumdicht die elektrische Verbindung zu einer Stromquelle herstellen, welche die Stromdurchflußheizung des Katalysators ermöglicht. Zwei weitere Durchführungen halten die Thermoleitungen zwischen Temperaturkontrollgerät (FHI-Elektronikwerkstatt) und Ni:CrNi-Thermoelement, das am Kristall durch Punktschweißung befestigt ist. Die Kühlung der Probe erfolgt mit flüssigem Stickstoff ( $\text{LN}_2$ ), der ins Innere des Kühlfingers gefüllt wird, seine doppelwandige Ausführung – der Zwischenraum ist durch Öffnungen mit dem Vakuum der Präparationskammer verbunden und wird dadurch gepumpt – soll ein übermäßiges Abkühlen des Außenrohrs verhindern. Zum Ausblasen des Stickstoffs oder zur alleinigen Luftkühlung der Durchführungen bei Reaktionen kann ein Teflonschlauch eingebracht werden, durch den Preßluft gepumpt wird. Mit der ( $\text{LN}_2$ )-Kühlung kann die Probe so kontrolliert auf Temperaturen zwischen ca. 80 K und  $> 1300$  K gebracht werden.

Neben der Funktion der Probenhalterung übernimmt der Kühlfinger auch die Abdichtung der Hochdruckzelle (RC) nach oben. Die dafür außerdem benötigten Elemente wurden im Rahmen dieser Arbeit spezifiziert und mit AutoCAD<sup>TM</sup> konstruiert. Sie sind im sog. Dichtungsflansch (SF) integriert: Beim Absenken der Probe aus der Präparationskammer fährt die hoch polierte Außenseite des Kühlfingers in ein Arrangement dreier federverstärkter Ringdichtungen aus einem Teflonderivat (TS, *spring loaded teflon seals*, Hersteller: Furon), deren Zwischenräume differentiell gepumpt werden. Beim Einlassen von Drücken bis zu einem bar - diese Obergrenze ist im wesentlichen durch die Belastbarkeit der Zellenfenster gegeben - kann in der Präparationskammer das UHV immer noch aufrechterhalten werden. Um eine Beschädigung der Dichtungen beim Einfädeln des Kühlfingers zu verhindern, wurde eine elektronische Abstandskontrolle entwickelt, die nach erfolgter Justage die Soll-Kühlfingerposition mittels vierer, an z-Verschiebungen befestigter Kontakte festsetzen und anhand akustischer und optischer Anzeigeelemente die Ist-Kühlfingerposition korrigieren läßt. Bei einem zukünftigen Austauschbedarf der Dichtungen ist ein relativ einfacher Zugang von oben oder unten möglich. Die Abdichtung der Hochdruckzelle nach unten erfolgt durch einen Schieber (Tellerventil).

Eine Ansicht der Zelle ohne Dichtungsflansch findet sich in Abbildung 3.3. Die im Vordergrund sichtbaren Fenster für den Ein- und Austritt der Laserstrahlen sind aus  $\text{CaF}_2$  gefertigt und zeigen für alle verwendeten Wellenlängen eine Transmission  $> 95$  %. Das

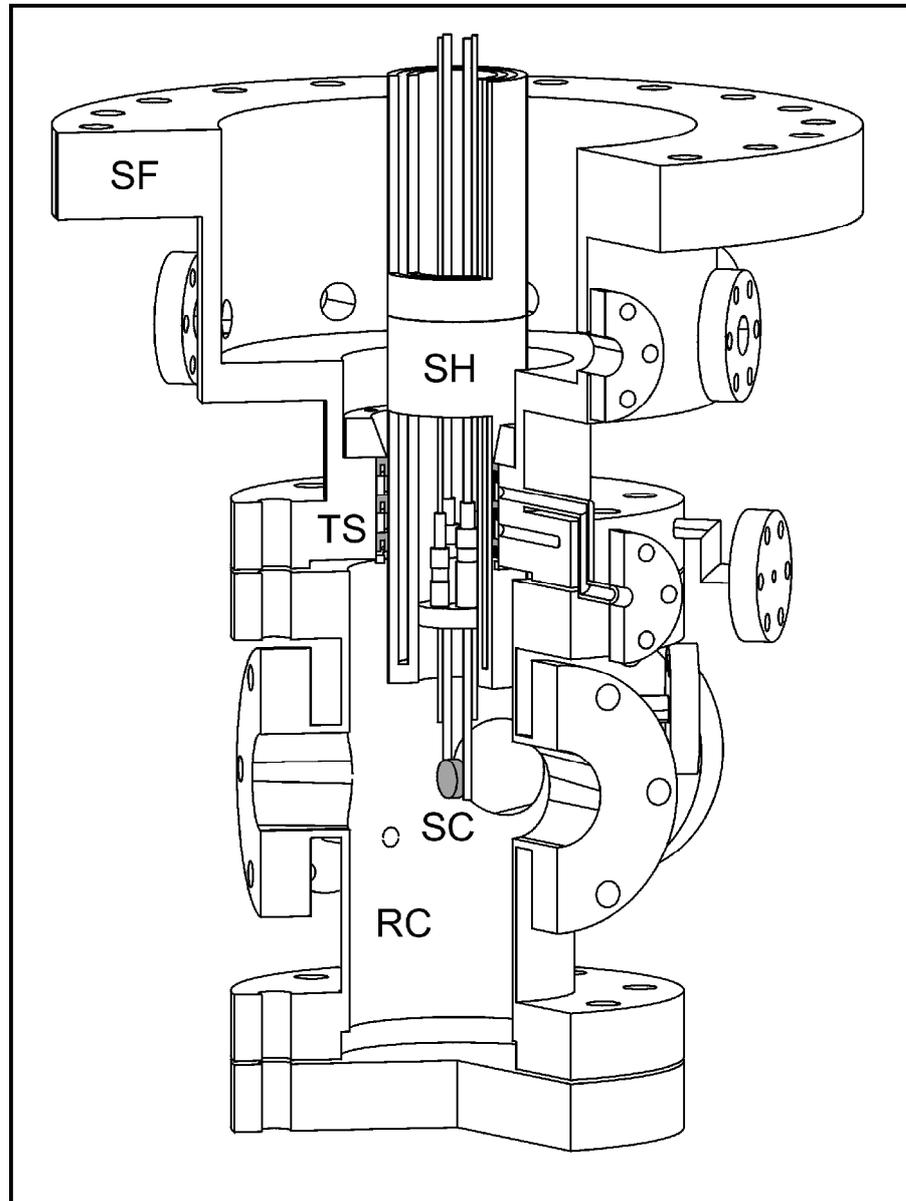


Abbildung 3.2: Schnittzeichnung der Hochdruckzelle mit Dichtungsflansch. Man sieht den Modellkatalysator (SC), die drei differentiell gepumpten Teflondichtungen (TS) und den Probenhalter (Kühlfinger) SH, der doppelwandig ausgeführt ist, um ein übermäßiges Abkühlen des Außenrohres zu verhindern, wenn im Innenrohr mit flüssigem  $N_2$  ( $LN_2$ ) gekühlt wird.

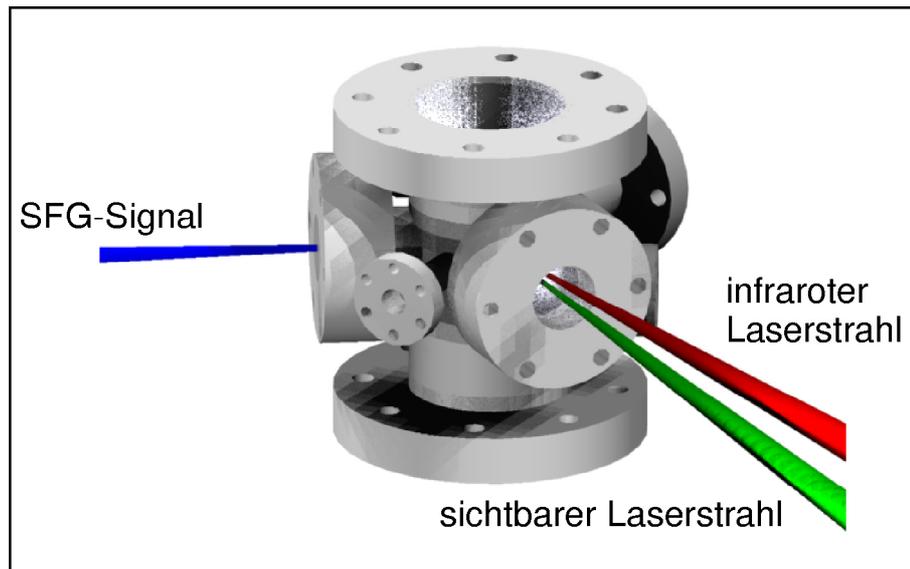


Abbildung 3.3: Die Hochdruckzelle.

Eintrittsfenster wurde so konstruiert, daß es sich der Probe bis auf ca. 22 mm annähert, um die IR-Absorption durch Verkürzung der Wegstrecke in der Hochdruck-Gasphase zu minimieren. Der Flansch gleicher Größe im Hintergrund ist im Experiment über einen weiteren Schieber mit einem T-Stück verbunden, der ein Dosierventil und zur Druckmessung von  $1 \times 10^{-10}$  mbar bis 0.1 mbar ein Ionisationsvakuummeter und ein VISCOVAC (*spinning ball*-Vakuummeter) aufnimmt. Im Hochdruckexperiment wird dieser Teil mit dem Schieber abgetrennt und der weitere Gaseinlaß über metallgedichtete Ventile vorgenommen. Außerdem wird eine Verbindung zu zwei BARATRON-Druckmeßgeräten für Drücke von 0.1 mbar bis 1000 mbar hergestellt. Bei Reaktionen wird das Reaktionsgemisch in einem Kreislauf unter Verwendung einer Umwälzpumpe über den Flansch zwischen den Laserfenstern auf die Probe geleitet und durch zwei Flansche gleicher Größe wieder hinausbefördert. Mittels eines computergesteuerten 6-Wege-Ventils kann ein kleines Volumen des Reaktionsgemisches entnommen und in den Gaschromatographen injiziert werden.

Die Hochdruckzelle hat sich im Experiment sehr gut bewährt, insbesondere der kleine Durchmesser ermöglichte zum einen eine einfache Justage der Laserstrahlen auf die Probe, zum anderen eine verhältnismäßig kleine Absorption in der Gasphase und ein kleines Volumen des Reaktionsgemisches. Nur der einfache Anschluß weiterer Meßinstrumente wird durch die geringe Größe erschwert.

### 3.4 Das Nd:YAG-SFG-Spektrometer

Obwohl bei dem hier beschriebenen aktuellen, auf dem Nd:YAG-Lasersystem basierenden SFG-Experiment (Nd:YAG-Spektrometer) einige Komponenten und Erfahrungen des „alten“ Aufbaus am verstärkten Ti:Sa-Lasersystem verwendet werden konnten, ist das jetzige Gerät doch im wesentlichen als Neuaufbau anzusehen, da die nun verwendete

te Lichtquelle neue Möglichkeiten aber auch Einschränkungen ergibt. Im folgenden soll ausführlich über seine Elemente berichtet werden. Eine schematische Ansicht des Meßplatzes ist in Abbildung 3.4 auf Seite 43 wiedergegeben.

### 3.4.1 Die Lichtquelle

Wie in Kapitel 2 erläutert wurde, müssen für das SFG-Experiment zwei intensive synchrone Laserpulse bereitgestellt werden, der eine im sichtbaren, der andere durchstimmbare im zu untersuchenden Infrarot-Bereich. In der Literatur wurden für diese Anwendung verschiedene Laser-Lichtquellen eingesetzt. Im hier besprochenen aktuellen Aufbau wird eine gängige Kombination eingesetzt, ein modengekoppelter Nd:YAG-Laser mit OPG für die Erzeugung beider Strahlen. Diese Lichtquelle wurde von der litauischen Firma EKSPLA gebaut und besteht aus dem Laser PL501, der von ihm gepumpten SHG/THG-Einheit H500 und der OPA/OPG/DFG-Einheit PG401VIR/DFG.

#### Pumplaser PL501

Der PL501 ist ein blitzlampengepumpter, aktiv/passiv modengekoppelter, regenerativ und *double-pass* verstärkter Nd:YAG-Laser und erzeugt ca. 25 ps lange Pulse der fundamentalen YAG-Wellenlänge von 1064 nm mit einer Energie von bis zu 30 mJ pro Puls und einer Repetitionsrate von 50 Hz, d.h. einer Ausgangsdurchschnittsleistung von bis zu 1.5 Watt. Die hohe Ausgangsenergie wird in 3 Schritten erreicht:

1. Erzeugung eines modengekoppelten *seed*-Pulses im Oszillator (*master generator*) mittels einer Kombination aus sättigbarem Absorber in Form eines Farbstoffes (*dye*) und elektrooptischem Modulator (EOM) mit Limitierung der Pulsenergie durch ein Rückkopplungsschema.
2. Einkoppeln des *seed*-Pulses in einen regenerativen Verstärker und dortige Verstärkung auf ca. 600  $\mu$ J.
3. Weitere Verstärkung bei zweifachem Durchlauf (*double-pass*) durch einen zweiten Nd:YAG-Kristall .

Der erste und der zweite Schritt verwenden denselben von einer Blitzlampe gepumpten Nd:YAG-Kristall. Der Strahlengang enthält hierfür eine Verzweigung über einen reflektierenden Polarisator, der den Puls je nach Polarisationssebene eine Strecke mit oder ohne Modenkopplung und negative Rückkopplung wiederholen läßt. Der EOM unterstützt den sättigbaren Absorber bei der Modenkopplung. Hierfür moduliert er die Resonatorverluste periodisch mit der Umlauffrequenz (ca. 83 MHz). Zur Theorie der Modenkopplung siehe z.B. [93]. Durch eine Rückkopplungselektronik wird die umlaufende Pulsenergie limitiert, indem bei einer Vergrößerung höhere Verluste im Oszillator mittels einer Pockelszelle eingestellt werden. Nach einer Wartezeit von einigen Millisekunden und entsprechend vielen Umläufen im Oszillator zur Stabilisierung seiner Form wird die Polarisationssebene des Pulses gedreht, woraufhin er die Verzweigung ohne Modenkopplung

und Rückkopplung, d.h. den regenerativen Verstärker, wiederholt durchläuft und in demselben Nd:YAG-Kristall entsprechend verstärkt wird. Die Pulsenergie in beiden Zweigen wird mit einer Photodiode kontinuierlich gemessen und kann mit einem schnellen Oszilloskop verfolgt werden. Mit einem Druckschalter wird der Zeitpunkt gewählt, zu dem der Puls aus dem regenerativen Verstärker ausgekoppelt wird, wiederum nach Drehung der Polarisationssebene durch eine Pockelszelle und Reflexion an einem Polarisator. Im dritten Verstärkungsschritt (*double-pass*) durchläuft der Puls nun zweimal einen von zwei Blitzlampen gepumpten Nd:YAG-Stab größeren Durchmessers und verläßt mit seiner Endenergie den Laser. Die Pulsenergien nach regenerativem Verstärker und *double-pass* können an einer Kontrolleinheit abgelesen werden, die zudem die Anzeige und Einstellung diverser Laserparameter ermöglicht. Hier läßt sich auch die Endverstärkung des Lasers einstellen, die technisch durch eine relative zeitliche Verschiebung der Blitzlampenpumpulse realisiert wird, welche den Puls vom regenerativen Verstärker eine unterschiedlich hohe Inversion des *double-pass*-Stabs antreffen läßt.

### SHG/THG-Einheit H500

Die SHG/THG-Einheit H500 erzeugt aus dem Ausgangspuls des PL501 bei 1064 nm den sichtbaren Puls des SFG-Experiments und die Pumpstrahlen für die IR-Erzeugung im PG401VIR/DFG. Über einen Strahlteiler wird ein definierter Teil des 1064 nm-Lichts, der noch durch eine variable  $\lambda/2$ -Platte/Polarisator-Kombination abgeschwächt werden kann, für die DFG-Einheit des PG401VIR/DFG bereitgestellt. Der Rest wird erst in einem nichtlinearen K\*DP-Kristall frequenzverdoppelt, 15 % der entstehenden SHG-Strahlung bei 532 nm als sichtbares Licht für das SFG-Experiment abgezweigt. Ihr Rest erzeugt mit der transmittierten Fundamentalen in einem zweiten K\*DP-Kristall über den SFG-Prozeß Licht der dritten Harmonischen (THG) bei 355 nm. Dieses dient als Pumpstrahlung des OPG/OPA-Teils des PG401VIR/DFG. Beide K\*DP-Kristalle werden geheizt und können zur Optimierung der Phasenanpassung der nichtlinearen Prozesse im Winkel verstellt werden.

### OPG PG401VIR/DFG

Der OPG/OPA PG401VIR/DFG erzeugt die für das Experiment benötigten IR-Pulse. Eine genaue Beschreibung seiner Funktionsweise findet sich im zugehörigen Manual [94]. Das Gerät ist modular aufgebaut und kann als OPG/OPA für sichtbare/nahinfrarote Strahlung verstanden werden, die eine folgende DFG-Einheit pumpt. Die OPG/OPA-Einheit wird vom in der SHG/THG-Einheit erzeugten frequenzverdreifachten Strahl bei 355 nm mit ca. 6 mJ Pulsenergie gepumpt. Über einen Strahlteiler werden 15 % des Pumpulses abgespalten und in dem verwendeten nichtlinearen Lithiumtriborat(LBO)-Kristall fokussiert, wo sie im OPG-Schritt einen divergierenden breitbandigen, parametrischen Superfluoreszenzimpuls erzeugen. Nach Reflexion beider Pulse wird diese Strahlung beim Rücklauf durch den Kristall nur im Überlappbereich mit dem Pumpimpuls weiter verstärkt, was zu einer kleineren Divergenz und spektralen Breite des parametrischen

Pulses führt. In dieser parametrischen Verstärkung werden aus jedem Pump-Photon gleichzeitig ein sog. Signal- und ein Idler-Photon erzeugt, wobei die Energieerhaltung gilt. Signal- und Pumpstrahl werden nun mit Filtern entfernt, der Idler-Strahl im nahen Infraroten mittels eines in hoher Beugungsordnung betriebenen Gitters und einer Blende in seiner Bandbreite weiter eingeschränkt. Im folgenden OPA-Schritt dient dieser Puls nun als *seed*, im zweifachen Durchlauf durch denselben nichtlinearen Kristall wird er mit dem Rest des ursprünglichen Pumpimpulses (85 %) zum Überlapp gebracht und auf seine volle Energie verstärkt, gleichzeitig entsteht wieder ein korrespondierender, intensiver Signal-Puls im Sichtbaren. Mit beiden Strahlen kann ein Wellenlängenbereich von 420 nm bis 2300 nm überstrichen werden, wobei die Ausgangsenergie variiert. Durch einen wechselbaren Filter wird nur einer der Strahlen transmittiert und kann mit einem Spiegel aus der OPG-Einheit gelenkt werden.

Zur Erzeugung des mittleren Infraroten im Wellenlängenbereich von  $2.3 \mu\text{m}$  ( $4349 \text{ cm}^{-1}$ ) bis  $10 \mu\text{m}$  ( $1000 \text{ cm}^{-1}$ ) wird der Idlerstrahl im Bereich von  $1.98 \mu\text{m}$  ( $5050 \text{ cm}^{-1}$ ) bis  $1.19 \mu\text{m}$  ( $8403 \text{ cm}^{-1}$ ) mit dem Pumpimpuls von ca. 5 mJ Energie bei  $1.064 \mu\text{m}$  ( $9398 \text{ cm}^{-1}$ ) im AgGaS<sub>2</sub>-DFG-Kristall gemischt. Bei jeder Konversion eines Pump-Photons entsteht ein weiteres Idler-Photon und ein neues bei der Differenzfrequenz. Der resultierende Strahl wird dann mit einem je nach Wellenlänge automatisch angepaßten Filtersatz von Idler- und Pumpstrahlung gereinigt und verläßt den OPG.

Die Erzeugung von Strahlung einer gewünschten Wellenlänge in der OPG/OPA- und der DFG-Einheit erfolgt wie gewöhnlich durch entsprechende Winkeleinstellung der nichtlinearen Kristalle (*Angle Tuning*) und des Gitters über eine separate Fernbedienung oder einen PC mit serieller RS232-Schnittstelle. Nach werksseitiger Wellenlängenkalibrierung wird die Gittereinstellung festgehalten, und die Kristalleinstellungen werden durch Drehen auf maximale Ausgangsenergien optimiert. Da der einmalige Durchlauf durch den DFG-Kristall mit einem wellenlängenabhängigen Strahlversatz verbunden ist, wird dieser mit einem gleich starken, gegenläufig rotierten, vorgeschalteten Kompensationskristall ausgeglichen. Der zeitliche Überlapp der bei den nichtlinearen Prozessen wechselwirkenden Pulse wird über justierbare Delaystrecken gewährleistet. Neben den aufgezählten Elementen beinhaltet die Einheit weitere Optiken wie Teleskope zur Strahlparameteranpassung und Strahlprofilreinigung, ferner ermöglichen integrierte Meßinstrumente die Kontrolle der Pumpimpulsenergien.

### Betrieb des Gesamtsystems

Da nach mehrjähriger Planungs- und Aufbauzeit des SFG-Experiments an dem später beschriebenen Ti:Sa-Lasersystem der Neuaufbau am Nd:YAG-Lasersystem erfolgte, sollen hier Startprobleme nicht unerwähnt bleiben. Als ein Problem des Lasers erwies sich zu Beginn der für die aktive Modenkopplung verwendete Farbstoff, der Instabilitäten der Modenkopplung in Form einzelner Pulse zu hoher Energien verursachte, was zur automatischen Sicherheitsabschaltung mit Wiederabkühlen des Lasers führte. Er war sehr anfällig auf nicht quantifizierbare Eigenschaften des als Lösungsmittel verwendeten Ethanols und alterte sehr rasch. Mit der Zeit nahm das Wissen der Firma um die richtige

Präparation zu, so daß später eine recht stabile Modenkopplung erreicht werden konnte. Trotzdem erforderte die Alterung des Farbstoffes einen Wechsel etwa alle zwei Wochen und dann ein bis zwei Meßtage bis zum stabilen Laufen. Häufig war mehrfaches Nachstellen von Komponenten im Laser während einer Meßreihe erforderlich, um eine thermische Drift der Pulsenergien zu kompensieren, die ebenfalls die Sicherheitsabschaltung auslösen konnte. Hinderlich war außerdem ein schnelles Altern der Blitzlampen. Beide Probleme wurden in letzter Zeit von EKSPLA durch einen Herstellerwechsel bei Farbstoff und Blitzlampen angegangen. Auch die Arbeit mit dem OPG erwies sich als sehr aufwendig. Immer wieder auftretende Probleme waren Schädigungen der Optiken durch die hohen verwendeten Strahlintensitäten und v.a. die fortschreitende Schwärzung der Rückseite des  $\text{AgGaS}_2$ -Kristalls, die eine kontinuierliche Abnahme der IR-Ausgangsenergie zur Folge hatte. Trotz mehrfacher Reduktion der Strahlintensitäten durch Vergrößerung der Strahldurchmesser ist ein Nachpolieren nach wenigen Monaten erforderlich.<sup>2</sup> Das Gerät erwies sich als sehr anfällig auf Eigenschaften der Pumpstrahlung, die sich mit den verfügbaren Meßmethoden nicht festmachen ließen. Die oben erwähnte Qualität des Farbstoffes, Unterschiede zwischen Laser-Blitzlampen auch der gleichen Charge und die daran angelegte Spannung hatten bei scheinbar identischen Strahleigenschaften immensen Einfluß v.a. auf die Stabilität der IR-Strahlung. Wegen gewisser Eigenheiten, bspw. einer Strahlwanderung infolge einer falschen Kompensatornachführung und wegen eines Filterwechsels genau auf der Resonanz des on-top CO auf Pd(111) bei ca.  $2100 \text{ cm}^{-1}$ , der einen Sprung in der Signalstärke verursachte, war ein mehrfacher EPROM-Wechsel erforderlich.

### 3.4.2 Der optische Aufbau

Das SFG-Experiment wird mit dem 532 nm-Puls aus der SHG/THG-Einheit und dem IR-Puls aus dem OPG durchgeführt. Um ein SFG-Signal von der Probe in der Hochdruckzelle zu erhalten, müssen die Pulse auf dieser zeitlich und räumlich überlappt werden. Neben Spiegeln und Teleskopen zur Strahlsteuerung und -formung für den räumlichen Überlapp umfaßt der optische Aufbau, er ist in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt, eine verstellbare Delayeinheit, die den zeitlichen Überlapp über die Verzögerung des aus der SHG-Einheit ausgekoppelten vis-Pulses gegenüber dem IR-Puls einstellen läßt. Die Energie des vis-Pulses wird durch eine Kombination aus einer drehbaren  $\lambda/2$ -Platte und einem Glan-Taylor-Prisma zur Abschwächung eingestellt, eine nachfolgende  $\lambda/2$ -Platte ermöglicht die Einstellung seiner Polarisationssebene. Der Weg des IR-Strahls zur Hochdruckzelle ist zu einem Großteil gekapselt, um ihn mit trockenem Stickstoff zu spülen und die Gasphasenabsorption in der Laborluft, v.a. durch Wasser, zu minimieren. Ein kleiner Teil des vis-Lichts wird auf eine Photodiode gelenkt, um die Signalnormie-

<sup>2</sup>Beide Probleme werden in der Literatur für ein vergleichbares OPG/OPA/DFG-System erwähnt [95, 96]. Für die Schwärzung wird die von den Strahlen ausgelöste photochemische Anreicherung der  $\text{AgGaS}_2$ -Oberfläche mit Silber verantwortlich gemacht. Es ist zu vermuten, daß besonders der verstärkte Idler schädlich ist, da sich die Schwärzung bei schwacher OPG-Ausgangsleistung, aber gleicher Pumpenergie langsamer ausbildet.

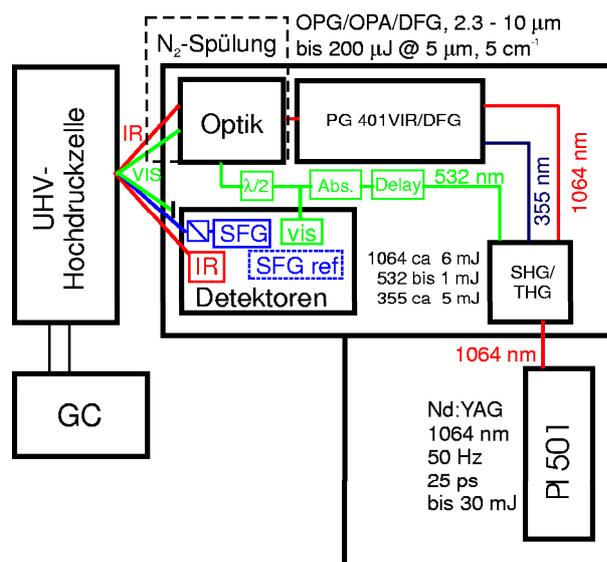


Abbildung 3.4: Schematische Ansicht des Meßplatzes mit Lichtquelle, Optik, Meßkammer und Detektoren (s. Text.)

ung zu ermöglichen (s.u.) Beim Experiment kamen typische Pulsenergien von  $200 \mu\text{J}$  (vis) und  $100 \mu\text{J}$  (IR) zum Einsatz, ihre Strahldurchmesser an der Probenposition waren ca. 4 mm bzw. 3 mm.

### 3.4.3 Die Detektion

Das verwendete Detektionssystem besteht aus verschiedenen Komponenten. Neben dem Detektor für das eigentliche Signal, d.h. für das SFG-Licht von der Probe (dem Modellkatalysator), umfaßt es außerdem noch einen weiteren analog aufgebauten für das an einem Referenzkristall erzeugte und jeweils einen Detektor für die Energien des sichtbaren und des reflektierten IR-Pulses. Wie diese Komponenten zur Signalkontrolle (*monitoring*) bzw. -normierung eingesetzt werden können, wird weiter unten erläutert.

Das SFG-Licht entsteht auf der Oberfläche im Überlappungsbereich von sichtbarem und infrarotem Laserpuls. Da diese nicht kollinear einfallen, sondern einen Winkel von ca.  $5^\circ$  einschließen, erfolgt bei weiterer Propagation des reflektierten SFG- und des sichtbaren und infraroten Pumplichtes eine räumliche Trennung der Strahlen. Bei gegebenen einfallenden Wellenvektoren ist der des SFG-Strahls einfach durch die Wellenvektorerhaltung des SFG-Prozesses bestimmt. Je kürzer die Wellenlänge des sichtbaren Strahles ist, umso näher liegt das SFG-Signal für die gleiche IR-Wellenlänge bei ihm.<sup>3</sup> Durch Einsatz einer verstellbaren Blende wird nach einer Wegstrecke von ca. einem Meter der (sichtbare) vis-Strahl abgeblockt, das im Winkel weiter von SFG- und vis- entfernt liegende IR-Licht wird schon vorher mit einem Goldspiegel in einen IR-Detektor geleitet. Hinter der Blende für das sichtbare Licht erfolgt eine spektrale Reinigung des durchgelassenen

<sup>3</sup>Für die CO-Streckschwingung ist ein Wellenzahlbereich von ca.  $1800 \text{ cm}^{-1}$  bis  $2200 \text{ cm}^{-1}$  von Interesse. Bei einer vis-Wellenlänge von  $532.1 \text{ nm}$  ( $18793 \text{ cm}^{-1}$ ) entspricht das ca.  $476 \text{ nm}$  bis  $486 \text{ nm}$ , bei einer von  $790 \text{ nm}$  ( $12658 \text{ cm}^{-1}$ ) ca.  $673 \text{ nm}$  bis  $692 \text{ nm}$ .

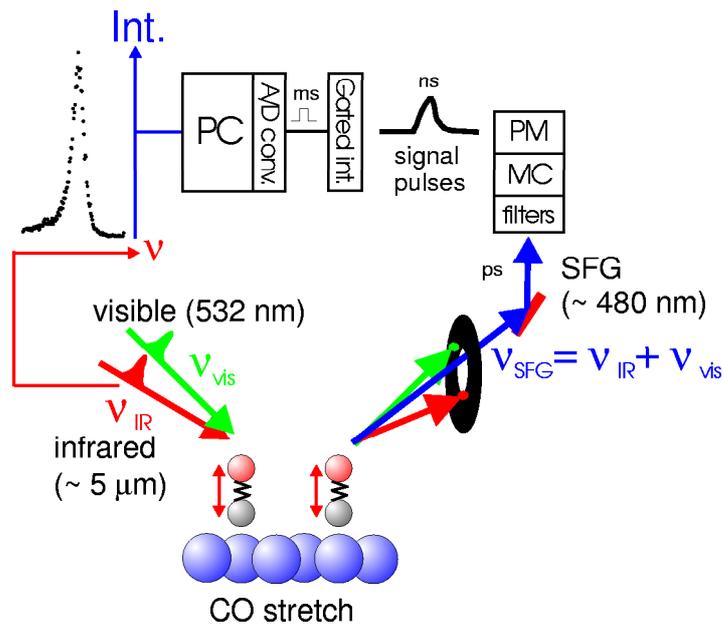


Abbildung 3.5: Schema des SFG-Experiments. Das Signal wird mit einem Photomultiplier detektiert und über einen Gated Integrator und eine A/D-Karte in einen PC mit der Meßsoftware SFGYAG eingelesen. (Entspricht Abbildung 2.1)

Lichts mittels eines holographischen Raman-Notchfilters<sup>4</sup> und eines (gelegentlich eingesetzten) dielektrischen Filters<sup>5</sup> zur weiteren Unterdrückung von 532 nm vis-Licht und letztlich in einem auf die jeweilige SFG-Wellenlänge eingestellten Monochromator<sup>6</sup>. Für polarisationsabhängige Messungen wurde zudem ein Polarisator verwendet.

Die Detektion des SFG-Signals erfolgt mit einem Photomultiplier (PM)<sup>7</sup>. Die aufgezählten Elemente sollten nach ihrer angegebenen Charakteristik nur eine kleine IR-Wellenlängenabhängigkeit des SFG-Signals hervorrufen. Der aufgrund der oben erwähnten Wellenvektorerhaltung je nach IR-Wellenlänge räumlich auf der Kathode wandernde Auftreffpunkt des SFG-Signals wird mit einer Linse auf jene begrenzt (s. [91]). Der PM wird im sog. analogen Modus betrieben, d.h. seine Verstärkung wird über die angelegte Hochspannung so eingestellt, daß die Fläche unter dem an der Anode anfallenden Strompuls (d.h. die gesammelte Ladung) proportional zur Anzahl der einfallenden Photonen ist.<sup>8</sup> Der Strompuls von ca. 10 ns Länge wird als Spannungsabfall an einem 50 Ω-Widerstand in einem sog. Gated Integrator (Stanford Research Systems SR250 Boxcar Averager / Gated Integrator) registriert. Dieser integriert das Signal während eines vorher eingestellten Zeitintervalls (*Gate*) von ca. 20 ns Länge, das eine bestimmte Zeitspanne nach einem Triggerpuls beginnt, und gibt eine dem Integral proportionale Spannung aus,

<sup>4</sup>Typ: Kaiser Notch Plus<sup>TM</sup> HNPf-532.0-1.0, Transmission ca. 80 %, Variation < 1 % im interessierenden Bereich von 1800 cm<sup>-1</sup> bis 2200 cm<sup>-1</sup>.

<sup>5</sup>Typ: Coherent 35-5289, Transmission ca. 74 %, Variation < 2 %.

<sup>6</sup>Typ: Jobin Yvon 1681 B, 1200 Linien/mm-Gitter, Auflösung 0.2 nm.

<sup>7</sup>Typ: Electron tubes 9863B, S20 Kathode, Quanteneffizienz bei 480 nm ca. 20 %, Variation < 2 %.

<sup>8</sup>Im auf dem Ti:Sa-Lasersystem aufgebauten SFG-Experiment wurde der PM dagegen im *photon counting*-Modus in der Sättigung betrieben, s.u. .

die bis zum nächsten Triggerpuls gehalten wird. Der Triggerpuls wird vom Laser bereitgestellt und hat einen *Jitter* von  $\pm 0.1$  ns. Die Laufzeit der Elektronen im PM (*Transit Time*) beträgt 45 ns mit 1.8 ns *Jitter*. Die Änderung der relativen Position von Signalpuls und Gate ist also vernachlässigbar.

Diese Art der Detektion mit einem Gated Integrator ergibt eine gute Rauschunterdrückung, da z.B. PM-Dunkelpulse und andere Störeinflüsse außerhalb des Zeitfensters nicht ins Signal eingehen. Die Ausgangsspannung des Gated Integrators wird in einer A/D-Wandler-Einsteckkarte (BMC PC20) digitalisiert und vom selbstgeschriebenen C++-Meßprogramm *SFGYAG* aufgenommen.

### **IR-Detektion**

Wie oben erwähnt, wird das von der Probe reflektierte IR-Licht mit einem Goldspiegel von den beiden anderen Strahlen separiert und auf einen pyroelektrischen IR-Detektor (Coherent LM-P2) geleitet. Der von ihm erzeugte Spannungspuls wird wiederum von der PC-Meßkarte digitalisiert und vom Meßprogramm aufgenommen. Da das SFG-Signal der Theorie nach (s. Kapitel 2) proportional zur IR-Energie ist, wird die so gemessene IR-Energie zur Normierung des SFG-Signals verwendet. Diese Normierung ist sehr sinnvoll, da die IR-Energie zum einen großen zeitlichen Schwankungen unterliegt, zum anderen aber auch wellenlängenabhängig ist.

### **vis-Detektion**

Die Detektion des sichtbaren Lichtes erfolgt über eine Photodiode (Melles Griot 13 DAH 001), deren Signal in Form eines Spannungspulses mittels eines in der FHI-Elektronikwerkstatt gefertigten Integriergliedes ähnlich einem Gated Integrator in eine bis zum nächsten Triggerpuls konstante Spannung übersetzt wird. Auch dieses Signal wird mit der A/D-PC-Meßkarte aufgenommen und später zur Signalnormierung verwendet. Da die vis-Energie sehr stabil ist, ist der Effekt dieser Normierung, was Schwankungen während eines Spektrums angeht, relativ gering.

### **Linearität der Detektion**

Für den Betrieb des SFG-Experiments ist es wichtig zu wissen, welchen Einfluß das Meßsystem selber auf das gemessene Spektrum hat. Obwohl die verwendeten Meßinstrumente in einem bestimmten Signalstärkenbereich linear sein sollten, ist es sinnvoll, die Linearität zu überprüfen. Die Intensität des sichtbaren Lichtes kann mittels einer Kombination aus einer drehbaren  $\lambda/2$ -Platte und nachfolgendem Glan-Taylor-Prisma in einem weiten Bereich variiert werden, so daß nach Kalibrierung die durchgelassene vis-Energie als Funktion des Drehwinkels der  $\lambda/2$ -Platte eingestellt werden kann. Zur Bestimmung des Zusammenhangs wurde die durchgelassene vis-Energie mit dem sonst für die Messung der IR-Energie verwendeten pyroelektrischen Detektor gemessen, während die Diode in ihrer üblichen Meßposition einen kleinen abgspalteten Teil des Lichtes detektierte. Gemessene Pulsenergie und gemessene Diodenspannung sind in Abbildung 3.6 als Funktion

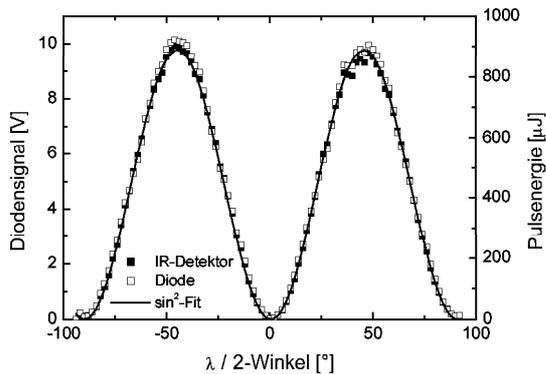


Abbildung 3.6: *Einstellung der vis-Pulsenergie mittels einer Kombination aus  $\lambda/2$ -Platte und Glan-Taylor-Prisma. Die Meßwerte der Diode/Integrator-Kombination und des normalerweise als IR-Detektor eingesetzten pyroelektrischen Detektors folgen der  $\sin^2$ -Funktion.*

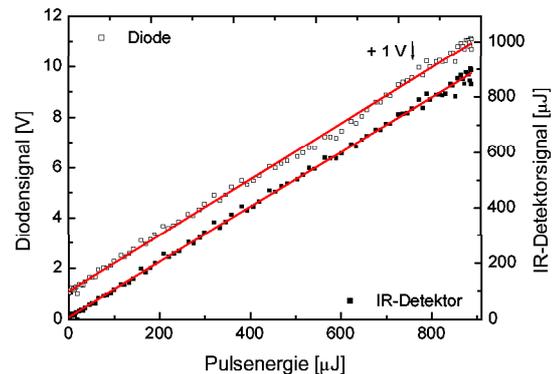


Abbildung 3.7: *Auftragung der Meßwerte von Diode und IR-Detektor als Funktion der aus der  $\lambda/2$ -Stellung bestimmten, tatsächlichen, vom Glan-Taylor-Prisma durchgelassenen Pulsenergie. Lediglich die Diode zeigt oberhalb von ca. 6 V Meßspannung eine leichte Nichtlinearität.*

der Winkeleinstellung der  $\lambda/2$ -Platte aufgetragen, zusammen mit einem Fit einer  $\sin^2$ -Funktion an die Meßwerte, die den theoretischen Zusammenhang zwischen Drehwinkel und durchgelassener Energie angibt. Man erkennt, daß der Fit die Meßwerte sehr gut wiedergibt, nur bei den Maximalwerten erkennt man leichte Abweichungen.<sup>9</sup> Aus dem Fit errechnet man nun bei bekannter  $\lambda/2$ -Stellung die durchgelassene Pulsenergie und kann die Meßwerte der Detektoren als ihre Funktion darstellen. Diese Auftragung für dieselben Meßwerte findet sich in Abbildung 3.7. Der IR-Detektor zeigt über den gesamten gemessenen Bereich, der ca. zehnmal größer ist als die üblicherweise gemessene Energie, eine sehr gute Linearität. Die Linearität der Diode ist gut, allenfalls in einem Bereich für gemessene Diodenspannungen größer 6 V zeigt sich eine beginnende Nichtlinearität. Nach dem gleichen Prinzip wurde auch das Signal vom Gated Integrator/Photomultiplier gemessen, wobei hier natürlich nur ein Bruchteil der sichtbaren Energie verwendet wurde. Auftragungen dieses Signals und der parallel gemessenen Diodenspannung als Funktion der durchgelassenen Pulsenergie finden sich in Abbildung 3.8. Wiederum erkennt man eine leichte Nichtlinearität des Diodensignals oberhalb 6 V, wo es von der Geraden etwa 5 % nach oben abweicht, das GI-Signal zeigt eine leichte Sättigung ab ca. 300 mV, die im Maximum eine Signalminderung von 10 % bedeutet. Beide Signalstärken sind jedoch um mehr als einen Faktor zwei höher als die im Experiment maximal aufgetretenen, so daß die Nichtlinearität aller drei Detektoren dort vernachlässigbar war.

## Referenzdetektion

Die wohl effektivste Art der Signalnormierung besteht darin, das SFG-Signal von der (Modellkatalysator)-Probe mit dem von einem nichtlinearen Referenzkristall zu normie-

<sup>9</sup>Die y-Skalierung wurde so gewählt, daß beide Meßkurven übereinanderliegen.

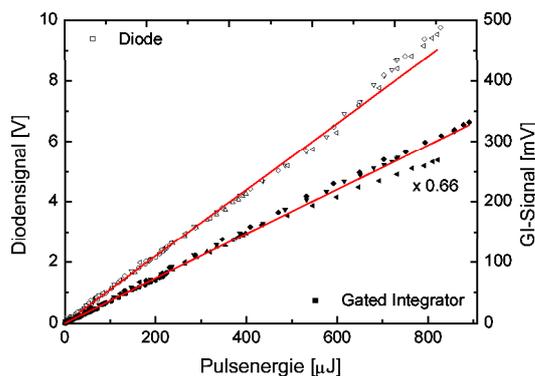


Abbildung 3.8: Auftragung der Meßwerte von Diode und Photomultiplier/Gated Integrator als Funktion der Pulsenergie. Die Diode zeigt oberhalb von ca. 6 V Meßspannung eine leichte Nichtlinearität, der Photomultiplier oberhalb von 300 mV (zugehörige Kurve mit 0.66 skaliert). Insgesamt sind alle Nichtlinearitäten im Experiment zu vernachlässigen (siehe Text).

ren. Das erzeugte SFG-Signal hängt nicht ausschließlich von den über große Flächen integrierten Energien der einfallenden Pumpulse ab, die von den oben beschriebenen Detektoren gemessen werden können, sondern auch von Parametern wie dem räumlichen und zeitlichen Strahlüberlapp und der Pulslänge, die diesen Detektoren unzugänglich sind. Erzeugt man daher das SFG-Signal von einem Referenzkristall in einer ähnlichen Geometrie und mißt man es in einem mit dem für die Probe identischen Detektionssystem, so sollte die Normierung des Signals der Probe mit dem des Referenzkristalls Änderungen aufgrund von Schwankungen der oben genannten Parameter besser kompensieren als die Division durch das Produkt der vis- und IR-Pulsenergien.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Verwendung eines Referenzkristalls erfolgreich erprobt, jedoch aufgrund verschiedener Erwägungen letztlich nicht dauerhaft eingesetzt. Im experimentellen Aufbau werden mittels Reflexion an einem als Strahlteiler fungierenden, vor der Meßzelle angebrachten transparenten  $\text{CaF}_2$ -Plättchen (Brechungsindex bei 532 und 5000 nm: ca. 1.44 bzw. 1.40) Teile der einfallenden Strahlen auf der Referenzprobe in ähnlicher Geometrie zum Überlapp gebracht und das dort erzeugte SFG-Signal mit einem identisch aufgebauten Detektionssystem nachgewiesen. Da die zur Verfügung stehenden Strahlenergien für die Referenzprobe naturgemäß kleiner gewählt werden sollten als für den Modellkatalysator und um eine zeitliche Konstanz des Referenzsignals zu gewährleisten, ist die Verwendung nicht zentrosymmetrischer Materialien mit einem möglichst großen  $\chi^{(2)}$  sinnvoll. Das SFG-Signal stammt dann vom Volumen des Materials, ist groß und wird wenig vom Zustand der Oberfläche beeinflusst.

## ZnSe

Die erste Wahl fiel auf ZnSe, das auch schon in der Literatur als Referenzkristall verwendet wurde. Das ZnSe – es wurden polykristalline ZnSe-Plättchen von 0.5 und 3 mm Stärke

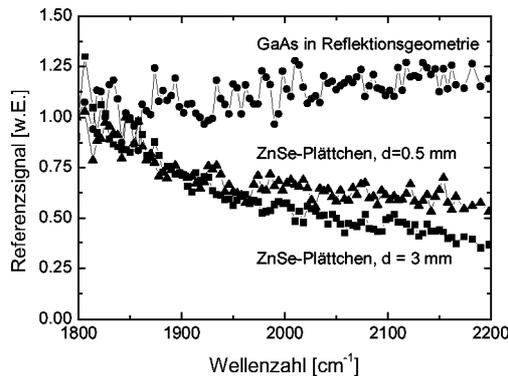


Abbildung 3.9: Durch die IR-Energie dividiertes Referenzsignal von ZnSe-Plättchen und einem GaAs-Kristall. Zum Vergleich wurden die Kurven auf einen Wert bei ca.  $1800\text{ cm}^{-1}$  normiert. Die Signalstärke verglichen mit der vom GaAs ist für das  $d=0,5\text{ mm}$ -ZnSe-Plättchen ca. 30-mal größer, für das  $d=3\text{ mm}$ -Plättchen ca. 20-mal.

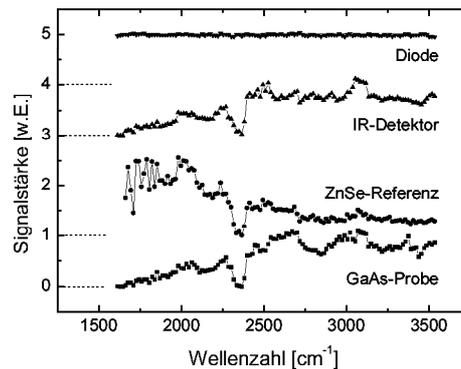


Abbildung 3.10: Scan über einen weiten Bereich unter Verwendung aller Detektoren. Das Signal des GaAs-Kristalls an der Probenposition folgt der IR-Energie sehr gut. Gut zu sehen sind die Stabilität des sichtbaren Lichts (Diode) und die Abnahme des Signals vom  $d=3\text{ mm}$  starken ZnSe-Plättchen im Referenzstrahlengang zu höheren Wellenzahlen. Die Skalierung ist beliebig, die waagerechten Punktlinien geben die jeweilige Nulllinie an.

in Transmissionsgeometrie verwendet<sup>10</sup> – zeigte ein stark wellenlängenabhängiges SFG-Signal (s. Abbildung 3.9). Die Absorption nahe der Bandlücke des ZnSe ( $2,7\text{ eV}$ , ca.  $459\text{ nm}$ ) verursacht eine starke Abnahme der Transmission des SFG-Signals mit wachsender IR-Wellenzahl.<sup>11</sup> Für eine Normierung müßte man demnach für diese Abnahme des Referenzsignals eine weitere, systematische Korrektur durchführen, von deren Entwicklung abgesehen wurde. Ein einfacherer Weg beim Festhalten an der Transmissionsgeometrie bestünde in der Verwendung eines transparenten Referenzkristalls.<sup>12</sup>

## GaAs

GaAs mit seiner Bandlücke von  $1,43\text{ eV}$  zeigt bei allen im Experiment interessanten sichtbaren Wellenlängen eine hohe Reflektivität mit einer nur kleinen Wellenlängenabhängigkeit. Seine Eignung zur Aufnahme von SFG-Referenzkurven, wenn es anstelle der (Modellkatalysator-)Probe in die Pumpstrahlen gebracht war, wurde bereits zuvor demonstriert [2]. Die Verwendung einer identischen Reflexionsgeometrie sollte zudem eine bessere Kompensation ergeben als die Transmission durch einen nichtlinearen Kristall. Bei dem Versuchsaufbau in seiner bisherigen Konfiguration zeigte es sich jedoch, daß das Si-

<sup>10</sup>Obwohl diese definitionsgemäß eigentlich keine „Kristalle“ sind, soll der klareren Unterscheidbarkeit wegen weiterhin von „Referenzkristall“ die Rede sein.

<sup>11</sup>In diesem Bereich ist auch eine Wellenlängenabhängigkeit aufgrund einer entsprechenden Resonanz in  $\chi^{(2)}$  zu erwarten (s. Kapitel 2). Reflexionsmessungen wurden nicht durchgeführt, da sich die Wellenlängenabhängigkeit auch dort zeigen würde, außerdem ist ein gegenüber dem von GaAs (s.u.) nochmals vermindertes Signal zu erwarten (von den Fresnel- und den nichtlinearen Koeffizienten [97, 98] her).

<sup>12</sup>Versuche mit (transparenten) Quarzplättchen ergaben jedoch ebenfalls ein zu kleines Signal.

gnal des GaAs – es wurde ein undotierter GaAs-Wafer in (110) Orientierung verwendet – in Reflexion für die im Referenzstrahlengang zur Verfügung stehenden Pulsenergien etwas zu klein war, um ein für eine Normierung des Signals ausreichendes Signal/Rauschverhältnis zu liefern.

## Resümee

Die prinzipielle Verwendbarkeit von ZnSe und GaAs als Referenzkristalle zur Signalnormierung im aktuellen SFG-Aufbau ließ sich zeigen, wobei GaAs aufgrund der Wellenlängenunabhängigkeit seines SFG-Signals und seiner Verwendbarkeit in der Reflexionsgeometrie geeigneter ist. Für ein gegenüber der Normierung auf das Produkt von vis- und reflektierter IR-Energie besseres Ergebnis ist die Optimierung der GaAs-Referenzsignalstärke wünschenswert, was möglicherweise durch einen stärker reflektierenden Strahlteiler, d.h. z.B. durch spezielle Reflexionsbeschichtungen, realisiert werden könnte. Für Messungen bei kleinen Drücken erwies sich die Signalnormierung in Form der Division durch das Produkt von vis- und IR-Pulsenergien jedoch als für unsere Anforderungen ausreichend. Der beschriebene Zusammenhang wurde nochmals in Abbildung 3.10 verdeutlicht. Hierbei wurde bei anfänglichen Testexperimenten außerhalb der Meßzelle als Probe im Signal-Strahlengang ein GaAs-Kristall verwendet, der Referenzkanal wurde mit dem 3 mm dicken ZnSe-Plättchen betrieben, außerdem gleichzeitig das Signal vom IR-Detektor und von der Diode aufgezeichnet. Man erkennt die sehr gute Stabilität des Diodensignals (und damit der Energie des sichtbaren Strahls), die Variation der IR-Energie mit der Wellenlänge, das gute Folgen des GaAs-Signals und das zu hohen Wellenzahlen stark abnehmende Signal des ZnSe-Plättchens. Lokale Abweichungen des GaAs-Signals von der IR-Energie sind Artefakte des Testaufbaus. Wie in Abschnitt 3.7 beschrieben, besteht bei Hochdruckmessungen das dringlichste Problem in der Korrektur der IR-Absorption in der Gasphase. Die Schwierigkeiten bei der Normierung von Hochdruckspektren könnten durch den beschriebenen Aufbau, bei dem sich der Referenzkristall außerhalb der Meßzelle befindet, nicht behoben werden. Um für diese eine effektivere Kompensation zu erhalten, müßte sich der Referenzkristall in der Gasphase an der Probenposition befinden, was für eine gleichzeitige Messung von Proben- und Referenzsignal nicht möglich ist<sup>13</sup>, oder man müßte ihn in einer separaten Meßzelle mit dem gleichen Gasgemisch anbringen. Eine solche „in-situ“-Referenz ließe sich jedoch nur mit erheblichem experimentellem Aufwand realisieren. Eine Referenzzelle, deren Länge der der Gassäule vom Eintrittsfenster bis zur Probe in der Hochdruckzelle entspricht, mit der Möglichkeit der Ankopplung an diese wurde gebaut, bislang aber nicht erprobt.

---

<sup>13</sup>Eine andere Möglichkeit besteht im automatischen schnellen Wechsel von eigentlicher Probe und Referenz, um beide Signale zeitlich nah zu bestimmen [27]. Solche Ansätze sind mit unseren experimentellen Anforderungen (Kristallpräparation, Vakuumkammer) schwer zu vereinbaren.

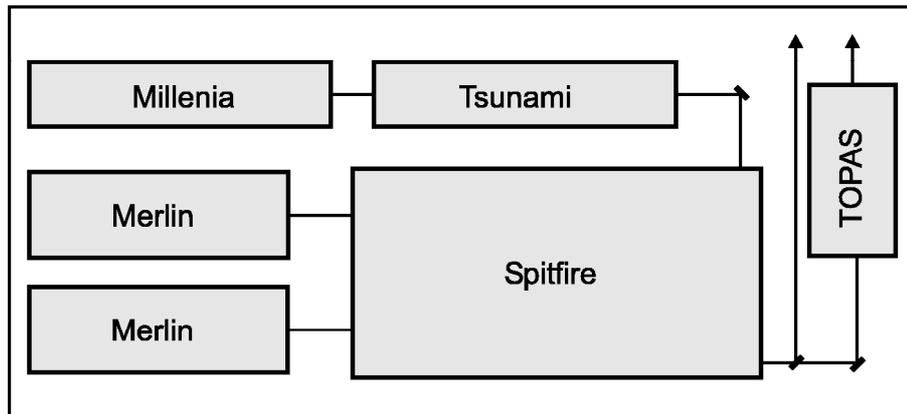


Abbildung 3.11: Das verstärkte *Spitfire*-Ti:Sa-Lasersystem mit dem TOPAS.

### Frequenzauflösung des Systems

Für die Untersuchungen von Adsorbatschwingungen ist eine Auflösung in der Größenordnung weniger Wellenzahlen wünschenswert. Der OPG PG401VIR/DFG bietet eine Auflösung von  $< 6 \text{ cm}^{-1}$ . Geht man von einem Gaußpuls als zeitlicher Einhüllender aus, erwartet man bei einer Pulslänge von 25 ps eine spektrale Breite von ca.  $0.6 \text{ cm}^{-1}$ . Demnach ist der Puls nicht bandbreitenlimitiert. Es müßte demnach möglich sein, durch einen entsprechend kleinen Austrittsspalt des Monochromators eine weitere Auflösungsverbesserung zu erzielen. Dies ist jedoch experimentell nicht möglich, da zum einen die minimale sinnvolle Spaltbreite ( $25 \mu\text{m}$ ) eine Auflösung von 0.2 nm ergibt, was  $9 \text{ cm}^{-1}$  bei einer SFG-Wellenlänge von 481 nm ( $20795 \text{ cm}^{-1}$ ) entspricht, zum anderen die entsprechend reduzierte Transmission das Signal weiter verkleinern würde.

## 3.5 Das Ti:Sa-SFG-Spektrometer

Wenngleich auch der ältere SFG-Aufbau am Ti:Sa-Lasersystem ebenfalls einen nachverstärkten Pumplaser und eine OPG/OPA/DFG-Einheit umfaßt, die ähnlich funktionieren, sollen sie hier kurz beschrieben werden, eine ausführlichere Beschreibung des Systems findet sich in [91].

### 3.5.1 Die Lichtquelle

Das verstärkte Ti:Sa-Lasersystem ist der *Spitfire* von *Spectra Physics*, betrieben im Pikosekundenmodus<sup>14</sup>, der mit dem OPG/OPA TOPAS mit DFG-Einheit der Firma *Light Conversion* zur Infraroterzeugung ergänzt wurde (s. Abbildung 3.11). Die Pulse des *Spitfire* nehmen ihren Ursprung im *Tsunami*-Oszillator, der einen Zug von Pulsen einer zentralen Wellenlänge von 790 nm, einer Pulsdauer von 1-2 ps, einer Energie von 10 nJ und einer Repetitionsrate von 82 MHz emittiert. Das aktive Medium ist Ti:Sa und wird vom 4.6 Watt starken cw-Strahl des *Millenia*, eines frequenzverdoppelten, mit

<sup>14</sup>Das System kann in wenigen Stunden in eine Betriebsart mit ca. 100 fs-Pulsen umgebaut werden.

640 nm-Laserdiodenlicht gepumpten Nd:YVO<sub>4</sub>-Lasers bei 532 nm Wellenlänge, angeregt. Die Verstärkung erfolgt in mehreren Schritten in einem *chirped pulse amplifier* (CPA)-Schema. Im ersten Schritt werden die aus dem *Tsunami* stammenden Pulse mittels eines Gitter-Pulsdehners (*Stretcher*) zeitlich auf 250 ps Pulsdauer gedehnt. Im nächsten Schritt wird ein einzelner Puls mittels einer Kombination aus Pockelszellen und Polarisatoren in den regenerativen Ti:Sa-Verstärker eingekoppelt und dort auf etwa 1 mJ Energie verstärkt. Der Verstärkerkristall wird mit 250 ns langen, 12 mJ starken, mit 1000 Hz Wiederholrate emittierten Pulsen bei 527 nm des *Merlin*, eines mit Hochdruck-Gasentladungslampen cw-gepumpten, gütegeschalteten Nd:YLF-Lasers angeregt. Die folgende *multi-pass*-Verstärkung in drei Durchläufen durch einen weiteren ebenfalls von einem *Merlin* gepumpten Ti:Sa-Kristall, in die der im regenerativen Verstärker umlaufende Puls nach maximaler Verstärkung wieder mittels einer Pockelszelle eingekoppelt wird, vergrößert die Pulsenergie auf ca. 3.4 mJ. Im letzten Schritt wird der verstärkte Puls in einem Gitter-Kompressor mit 60 % Transmission auf seine ursprüngliche Pulsdauer von 1-2 ps komprimiert und hat am Ausgang noch ca. 2 mJ Energie. Wiederholfrequenz ist die spezifizierete, oben genannte Pulsfrequenz der *Merlins* von 1000 Hz, sie wurde in den Experimenten jedoch aufgrund beobachteter, vermutlich wegen einer thermischen Deformation des Kompressorgitters auftretender zeitlicher und räumlicher Pulsverformungen auf 500 Hz reduziert [91].

Während 10-20 % der Ausgangsenergie als sichtbarer Strahl des SFG-Experiments dienten, wurde der Rest zum Pumpen des *TOPAS* verwendet. Der Weg zum infraroten Ausgangsstrahl besteht auch hier aus einer Anzahl von Schritten. Im ersten wird im aktiven Medium, einem nichtlinearen Beta-Bariumborat(BBO)-Kristall, mit einem Teil des Pumpstrahls über Superlumineszenz Weißlicht erzeugt und aus diesem mit einem Gitter ein Strahl der gewünschten Wellenlänge im nahen Infraroten ausgewählt. Dieser dient als Signal-*seed*-Strahl für die folgende parametrische Verstärkung mit dem Rest des Pumpstrahls. Verstärktes Signal und simultan erzeugter Idler werden in einem (AgGaS<sub>2</sub>)-Kristall zur Differenzfrequenzerzeugung des im Experiment verwendeten mittleren Infraroten (ca. 1667 cm<sup>-1</sup>-3571 cm<sup>-1</sup>) gemischt. Die resultierenden IR-Pulse hatten eine Energie bis ca. 15 μJ, als vis-Pulsenergie wurde ca. 200 μJ verwendet. Die mit dem *TOPAS* erreichte Auflösung betrug etwa 15 cm<sup>-1</sup> und war damit nahezu bandbreitenbegrenzt.

### 3.5.2 Die Detektion

Im auf dem Ti:Sa-Lasersystem aufbauenden SFG-Experiment wurde in der Detektion derselbe Photomultiplier benutzt wie später im Nd:YAG-Lasersystem-Experiment. Er war jedoch im Photonenzählmodus (*photon counting*) eingesetzt. Hierbei wird die Verstärkung des PMs so hoch eingestellt, daß schon ein einzelnes an der Kathode herausgeschlagenes Elektron am Ausgang einen Strompuls maximaler Höhe verursacht. In einem nachfolgenden Diskriminator lösen nur Strompulse oberhalb einer eingestellten Schwelle einen immer gleichen Ausgangspuls aus, so daß man eine sehr gute Rausch-Unterdrückung, z.B. von Dunkelpulsen von den Dynoden, erhält. Die Detektion unter-

scheidet somit aber nicht die Anzahl der Photonen pro Signalpuls, so daß die Wahrscheinlichkeit, daß ein Puls mehr als ein Photon enthält, sehr klein sein muß, um nicht zu einer Sättigung zu führen. Das Signal muß daher immer deutlich kleiner sein als ein Photon pro Anregungspuls.<sup>15</sup> Die fehlende Dynamik des Ausgangssignals wird durch eine hohe Zahl in einer Zähl elektronik aufaddierter Anregungspulse bzw. Zählereignisse (Diskriminatorpulse) wettgemacht. Bei sehr hohen Repetitionsraten ist das Verfahren daher besonders schnell und effektiv. Im Experiment wurde als Zähl elektronik eine *counter*-Karte in einem PC eingesetzt, der Diskriminator war im PM-Sockel integriert und mußte daher bei der späteren Verwendung im analogen Modus gegen ein anderes Modell ausgetauscht werden.

### 3.5.3 Vergleich beider SFG-Experimente

#### Vergleich der Pulsdauern

Pulslängen im Pikosekundenbereich oder kürzer können nicht mehr mit einfachen Mitteln direkt gemessen werden. Gängige Methode ist die Verwendung eines sog. Autokorrelators [99], der über die Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG) im Überlapp der zwei mit einem Strahlteiler erzeugten Teilstrahlen des einfallenden Pulses in einem nichtlinearen Kristall ein räumliches Abbild der zeitlichen Autokorrelation des Pulses erzeugt, welches mit einer CCD-Zeile aufgenommen werden kann. Für die fundamentalen Wellenlängen beider Lasersysteme, Nd:YAG-Lasersystem und Ti:Sa-Lasersystem, standen solche *single-shot*-Autokorrelatoren zur Verfügung. Eine direkt einsichtige, jedoch nicht für einzelne Pulse geeignete Methode zur Messung der Autokorrelation besteht in der zeitlichen Verschiebung der Pulse mit einer Delay-Einheit gegeneinander und Aufnahme des gesamten SHG-Signals als Funktion des Delays.

Bei der Optimierung des zeitlichen Überlapps des sichtbaren und des IR-Pulses im SFG-Experiment wird die zeitliche Verschiebung ebenfalls über eine Delay-Einheit eingestellt, wobei hier die Kreuzkorrelation der beiden Pulse gemessen wird. Zu Anschauungszwecken wurde das gemessene Oberflächen-SFG-Signal für beide Lasersysteme als Funktion des Delays des sichtbaren gegenüber dem IR-Puls in den Abbildungen 3.12 und 3.13 aufgetragen und jeweils die volle Halbwertsbreite (FWHM) bestimmt. Geht man von gleichlangen Gauß-Pulsen aus, so ergibt sich für die Pulsdauern bei dem Ti:Sa-Lasersystem ca. 2.1 ps, bei dem Nd:YAG-Lasersystem ca. 22 ps, was etwa den spezifizierten Werten entspricht. Obwohl dieses Experiment ähnlich einer Pump-Probe-Anordnung ist [100], bei der man sich die durch den IR-Puls angeregte Polarisation als mit dem sichtbaren Puls abgefragt denken kann, verhindert die ungenügende Zeitauflösung auch des Ti:Sa-Lasersystem im verwendeten Pikosekundenmodus und die relativen Schmalbandigkeit des IR-Pumpulses die Aufnahme einer FID<sup>16</sup>-Kurve, wofür auch die Symmetrie des SFG-Signals bezüglich des Delays spricht. Mit dem Ti:Sa-Lasersystem wurde die Messung am

<sup>15</sup>Ist das Signal nicht viel kleiner als ein Photon pro Anregungspuls, kann unter Anwendung der Poissonstatistik ein Korrekturfaktor eingerechnet werden, siehe [12, 91].

<sup>16</sup>*free induction decay*, freier Induktions-Zerfall.

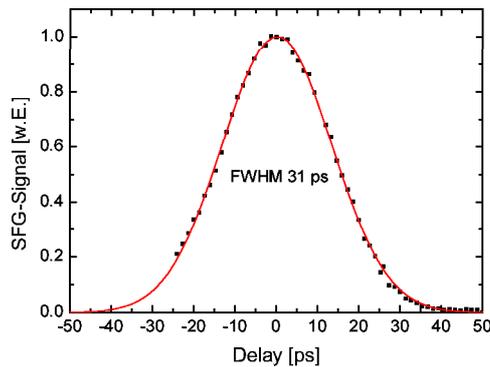


Abbildung 3.12: Nd:YAG-Lasersystem: Normierte SFG-Signalstärke als Funktion des Delays des sichtbaren gegenüber dem infraroten Puls für die Wellenzahl des on-top-Peaks auf Pd(111). Die eingezeichnete Linie ist eine an die Meßdaten gefittete Gaußkurve. Bei Annahme gaußförmiger, gleichlanger Pulse ergibt sich eine Pulslänge von ca. 22 ps.

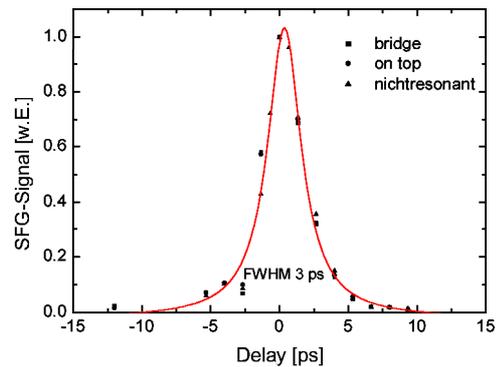


Abbildung 3.13: Ti:Sa-Lasersystem: Normierte SFG-Signalstärke als Funktion des Delays des sichtbaren gegenüber dem infraroten Puls für die Wellenzahl des bridge- und des on-top-Peaks und nichtresonant für Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110). Die eingezeichnete Linie ist eine Lorentzkurve und leitet das Auge. Bei Annahme gaußförmiger, gleichlanger Pulse ergibt sich eine Pulslänge von ca. 2.1 ps.

System Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) durchgeführt und zwar für die Maxima des bridge- und des on-top-Peaks, aber auch nichtresonant bei ca. 2400 cm<sup>-1</sup>. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist für die drei Wellenlängen kein Unterschied in der Signalform festzustellen. Die Messung mit dem Nd:YAG-Lasersystem wurde auf dem on-top-Peak auf Pd(111) durchgeführt.

### Abschließender Vergleich

Die meisten Unterschiede zwischen dem Nd:YAG-Lasersystem-Experiment und dem Ti:Sa-Lasersystem-Experiment sind in den letzten Kapiteln deutlich geworden. Sie betreffen vor allem die Pulsdauer, die Wellenlänge und die Wiederholrate der Pumpstrahlen und letztlich die Ausgangsenergie und die Bandbreite der verwendeten OPG-IR-Pulse. Der größere IR-Frequenzbereich, die verbesserte Auflösung und die inzwischen deutlich bessere Signalstärke sind klare Vorteile des neuen Systems. Nach weitgehender Ausmerzung von „Kinderkrankheiten“ arbeitet das neu aufgebaute Nd:YAG-Lasersystem-Experiment daher in jeder Hinsicht besser als das auf dem Ti:Sa-Lasersystem basierende. Die völlig neu aufgebauten Möglichkeiten der Signalnormierung und die neuprogrammierte Steuerungssoftware haben zudem zu einer deutlich verbesserten Kontrolle und Handhabung geführt.

### 3.6 Intensität, Absorption und Wärmeentwicklung der Probe

Da bei der SFG-Spektroskopie hochintensive Laserstrahlen verwendet werden, könnten bei der Bestrahlung der Oberfläche permanente Änderungen des Adsorbats oder des Substrats stattfinden. Denkbare Effekte sind, eine mögliche Desorption bzw. Reaktion des Adsorbats betreffend [101, 102]:

- Direkte Anregung des Adsorbats und nachfolgende Desorption bzw. Reaktion.
- Absorption der Strahlung im Substrat mit dortiger Anregung von Elektron/Lochpaaren, die auf das Adsorbat übergehen und zur Desorption/Reaktion führen können.
- Absorption der Strahlung im Substrat und (thermische) Desorption/Reaktion aufgrund der sich dort bei der Relaxation der Anregung entwickelnden Wärme.

Ebenfalls nicht abwegig sind Änderungen des Substrats durch die Absorption der Laserstrahlung, im Fall der Metalleinkristalle z.B. ein Schmelzen der Oberfläche u.ä. Für das System der Pd-Nanopartikel auf dem dünnen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film auf NiAl(110) betreffen denkbare Modifikationen natürlich alle drei Teilsysteme. Trotzdem beschränkt sich die Empfindlichkeit des SFG-Experiments im wesentlichen auf die (Oberflächen-) Eigenschaften der Nanopartikel, da nur dort CO-Sondenmoleküle sitzen. Modifikationen des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Films, die dessen Inertheit bzgl. der Adsorption von CO-Molekülen betreffen, könnten jedoch mglw. in Form einer Spezies „CO auf defektem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film“ detektiert werden. Unter der Erwärmung der Probe bei Lasereinstrahlung könnte es zu einem Ausheilen der Nanopartikel kommen, ähnliche thermische Änderungen der Clusterstruktur beim Aufheizen der 90 K-Deponate wurden schon beobachtet (s. Kap. 6). In der Literatur ist schon über das „Verdampfen“ von Ag-Clustern unter Laserbestrahlung bei Ausnutzung von Oberflächenplasmonen berichtet worden [103, 104]. Den Autoren gelang mit dieser Methode das gezielte Erzeugen von Clusterverteilungen gewünschter Eigenschaften, z.B. eines bestimmten Hauptachsenverhältnisses.

Bei der Betrachtung der Auswirkungen der Laserbestrahlung ist neben der Ermittlung der absorbierten Energie bzw. Fluenz und der Photonenenergie v.a. auch eine Berücksichtigung der Zeitskalen, d.h. zum einen der Relaxationszeiten des Systems, zum anderen der verwendeten Pulslänge, von Wichtigkeit. Es soll erwähnt werden, daß Experimente mit einer Pulslänge im Pikosekundenbereich eine Zwischenstellung zwischen den klassischen Photochemie-Experimenten mit Nanosekundenpulsen und den in den letzten Jahren aufkommenden *surface femtochemistry*-Experimenten einnehmen. Die bei letzteren teilweise gemessenen höheren Wirkungsquerschnitte stehen im Zusammenhang mit transienten, einige tausend Kelvin betragenden Temperatursprüngen im System der durch fs-Pulse angeregten heißen Elektronen, die gerade auf einer Pikosekundenzeitskala mit dem Gitter der Substratkerne equilibrieren [101, 105, 106, 107, 100].

Während die 1-2 ps-Pulse des Ti:Sa-Lasersystems noch ein deutliches Temperaturgleichgewicht zwischen heißen Elektronen und Gitter hervorrufen sollten, soll für die hier betrachtete Pulslänge des Nd:YAG-Lasersystems länger 20 ps [105] davon ausgegangen werden, daß beide Systeme im thermischen Gleichgewicht sind. *Pump-Probe*-Experimente mit Pumpen des Substrats durch YAG-Pikosekundenpulsen und Abfragen mit einem ähnlichen SFG-Aufbau wurden in der Gruppe von Hirose [108, 109] durchgeführt, wobei ebenfalls nur eine thermische Anregung berücksichtigt wurde. Carrez et al. [110] fanden für das System CO/Pd(111) jedoch auch eine nichtthermische Photodesorption schwachgebundener irregulärer CO-Spezies bei ca.  $2093\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $2158\text{ cm}^{-1}$  (siehe Kapitel 5) bei Anregung mit Nanosekundenpulsen einer Wellenlänge von 308 nm, aber auch bei der Verwendung von 10 ps Pulsen bei 532 nm ihres SFG-Aufbaus, bei mit den in dieser Arbeit verwendeten vergleichbaren Intensitäten. Für die CO-Desorption von Pt(100) [111] konnte keine Photodesorption für eine Wellenlänge kürzer 248 nm gefunden werden, jedoch für 193 nm (6.4 eV Photonenenergie) unter Auftreten eines Drei-Photonenprozesses. Eine ausführliche Behandlung der Problematik der Oberflächenwärmung bei der SFG-Spektroskopie findet sich in [17]. Dort wird zwischen den Effekten durch den transienten Temperatursprung der Oberfläche während der Dauer der Laserpulse und durch die Erhöhung der Durchschnittstemperatur der Probe unterschieden. In Anhang D findet sich eine Überschlagsrechnung des in den Experimenten maximal zu erwartenden transienten Temperatursprungs. Für die NiAl-Oberfläche ergibt sich für die Absorption eines sichtbaren Laserpulses des Nd:YAG-Lasersystems ca. 70 K, für die Palladiumoberfläche ca. 55 K. Für den IR-Puls ist er kleiner, eine detektierbare Durchschnittstemperaturerhöhung tritt nicht auf.

Inwieweit das untersuchte System durch die Laserbestrahlung beeinflusst wird, kann mit letzter Gewißheit nur im Experiment in pulsenergieabhängigen Messungen bestimmt werden. Solche Untersuchungen finden sich in Anhang E. Ging man über die normalerweise verwendeten Pulsenergien deutlich hinaus, so wurden für das System CO/Pd(111) allenfalls kleine Änderungen in den Spektren festgestellt, für das System CO/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) ergaben sich v.a. die beobachtete Linienbreite betreffende reversible Änderungen der Spektren und eine schwache thermische Photodesorption, die durch Nachbelegen bzw. Einlassen eines Hintergrunddrucks ausgeglichen werden konnte; alle Effekte betrafen daher ausschließlich das Adsorbat. Die Mehrheit der präsentierten Spektren ist durch thermische Effekte unbeeinflusst, im Einzelfall wird darauf hingewiesen.

## 3.7 Die Gasphasenkorrektur

### 3.7.1 Notwendigkeit

Eine herausragende Eigenschaft der SFG-Spektroskopie ist ihre inhärente Oberflächen sensitivität: der größte Anteil des SFG-Signals wird ausschließlich in einer Oberflächenregion der untersuchten Probe erzeugt, die deutlich dünner ist als die Wellenlänge der

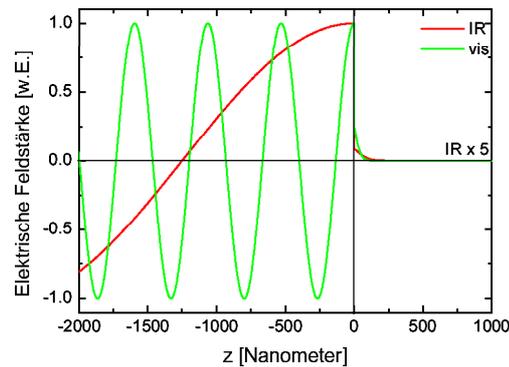


Abbildung 3.14: Schematisch: Oberflächen sensitivität des SFG Signals. Eingezeichnet wurden die elektrischen Feldstärken des IR und des vis, für die evaneszente Welle im Bulk wurde die Skintiefe des Palladiums verwendet. Das dipolerlaubte SFG-Signal kommt aus einer Schicht der Tiefe ca. 1 nm.

verwendeten Laserstrahlen, da in der elektrischen Dipolnäherung nur die Grenzschicht mit gebrochener Symmetrie ein SFG-Signal ergibt (s. Abbildung 3.14). Im allgemeinen wird jedoch neben diesem dipolerlaubten SFG-Signal ein Beitrag höherer Multipole erwartet, der auch aus einer tieferen Region der Probe stammt, deren Ausdehnung für Metalloberflächen letztlich durch die Skintiefe gegeben ist. Dieser Beitrag folgt aus der schnellen Änderung der Materialeigenschaften, die einen Gradienten des  $\chi^{(2)}$ -Tensors zur Folge haben, aber auch durch die abrupte Feldänderung der anregenden Wellen beim Durchtritt durch die Oberfläche. Im Gegensatz dazu erwartet man von der Gasphase kein SFG-Signal, da die Mittelung der zufällig orientierten Moleküle einen verschwindenden  $\chi^{(2)}$ -Tensor zur Folge hat, zum anderen sich hier die örtliche Änderung der Feldstärke der einfallenden Wellen langsam vollzieht, so daß höhere Multipole einen vernachlässigbar kleinen Beitrag liefern.

Trotzdem hat die Gasphase Auswirkungen auf das SFG-Signal von der Oberfläche, da ihre linearen optischen Eigenschaften die einfallenden und ausfallenden Felder beeinflussen. Direkt einsichtig ist die IR-Absorption der Gasphase, die entsprechend das auf die Oberflächenssuszeptibilität einwirkende IR-Feld schwächt. Fällt die Frequenz einer Streckschwingung des CO in den Bereich der Gasphasenabsorption, mindert die Gasphasenabsorption demnach auch die Intensität des zugeordneten SFG-Signals, v.a. bei hohen Drücken. Da die Gasphasenabsorption des CO in Form des Rotations-Vibrations-Spektrums von ca.  $2000\text{ cm}^{-1}$  bis  $2250\text{ cm}^{-1}$  signifikant ist [112], wurde für CO/Pd v.a. der on-top-Bereich betroffen. Zur Verringerung der Gasphasenabsorption wurde ein möglichst kurzer Weg der einfallenden Strahlen in der Gasphase angestrebt, was mittels eines speziell konstruierten „Eintauchfensters“ realisiert werden konnte. Dieses Fenster kam bei allen mit dem Nd:YAG-Lasersystem durchgeführten Experimenten zum Einsatz. Trotzdem kommt man auch hier nicht ohne eine Kompensation für die Signalminderung durch die Gasphase aus. Die Strategie der Gasphasenkompensation besteht darin, für jedes Spektrum mit signifikanter Signalminderung durch die Gasphase eine Kompensationskurve zu bestimmen, die es ermöglicht, die tatsächlich an der Oberfläche angreifende

effektive IR-Intensität wiederzugeben.

### 3.7.2 Anwendung

Für die Gasphasenkompensation wurden zwei Verfahren angewendet:

- Für die älteren Messungen mit dem Ti:Sa-Lasersystem wurden Kompensationskurven aus unabhängig aufgenommenen SFG-Spektren von einem GaAs-Referenzkristall verwendet.
- Für die neuen Messungen mit dem Nd:YAG-Lasersystem wurden Kompensationskurven aus der gleichzeitig mit dem SFG-Signal gemessenen reflektierten IR-Energie bestimmt.

#### Verwendung einer Referenzkurve

In einer unabhängigen Messung wurden SFG-Spektren von einem GaAs-Referenzkristall (mit dominierendem, wellenzahlunabhängigem Bulksignal) aufgenommen, der in der CO-Gasphase an der Probenposition plazierte wurde und somit die für den eingestellten Druck auftretende Gasphasenabsorption bis zur Probe anzeigte. Aus diesen Spektren wurde ein effektiver Absorptionskoeffizient bestimmt, in dem ein der Literatur entnommener Verlauf dieser Größe an die gemessenen Kurven angepaßt wurde [91]. Damit wurden für jeden Druck Referenzkurven errechnet, die zur Kompensation der später im Experiment auftretenden Absorption verwendet wurden. Eine Darstellung der geglätteten, normierten, am GaAs gemessenen Transmissionskurven und der zugehörigen errechneten Kompensationskurven findet sich in Abbildung 3.15. Die Anpassung war bis zu Drücken von 200 mbar hinreichend gut möglich, bei höheren Drücken ergaben sich zu große Abweichungen, so daß nur bis zu einem Druck von 200 mbar gemessen wurde. Weitere Details der Prozedur werden in [91] beschrieben.

#### Verwendung der reflektierten IR-Energie

Da im Gegensatz zum Ti:Sa-Spektrometer beim Nd:YAG-Spektrometer gleichzeitig mit dem SFG-Signal auch die reflektierte IR-Energie gemessen wird, liegt es nahe, diese zur Kompensation zu verwenden, weil sie im Zusammenhang mit der an der Oberfläche angreifenden IR-Energie steht.<sup>17</sup> Dieses Verfahren kann somit Schwankungen, die beide Meßkurven betreffen, auszugleichen helfen. Beispielsweise zeigen die höher aufgelösten Spektren des auf dem Nd:YAG-Lasersystem basierenden SFG-Experiments die Rotations-Vibrations-Struktur der CO-Gasphase, so daß die Absorption bei einer gegebenen Wellenzahl von der exakten relativen spektralen Position des IR-Laserpulses zur Absorptionslinie abhängt, die von Spektrum zu Spektrum, sicherlich aber von Tag zu

---

<sup>17</sup>Die Verwendung der (reflektierten) IR-Energie zur Normierung der SFG-Spektren ist ein gängiges Verfahren [113, 87, 114].

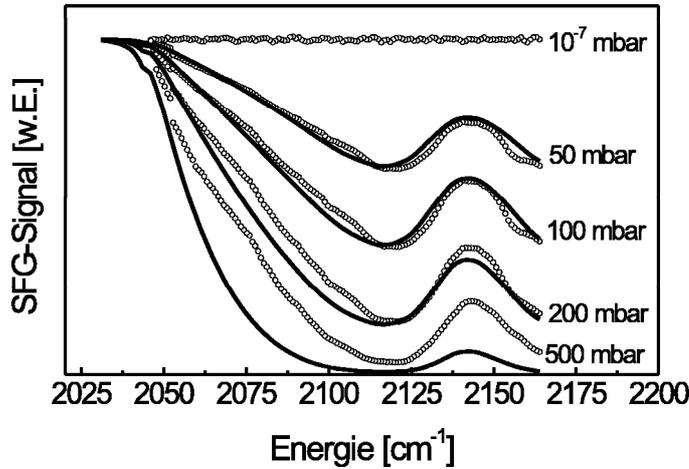


Abbildung 3.15: Am GaAs gemessene IR-Transmissionskurven (o) und mithilfe von Literaturdaten angepaßte Referenzkurven (—).

Tag, unterschiedlich ist, je nach Justage und bspw. Reproduzierbarkeit der Schrittmotorposition der OPG-Kristalle. Daher ist die Verwendung einer festen, einmalig gemessenen Kompensationskurve nicht möglich. Dieses Verfahren setzt voraus, daß sich aus der reflektierten IR-Energie die für die Erzeugung des SFG verantwortliche IR-Intensität *an der Oberfläche* errechnen läßt. Die Grundidee ist folgende: Die Intensität  $I(\omega_{IR})$  des IR-Laserpulses nehme nach dem Lambert-Beerschen Gesetz mit der in der absorbierenden Gasphase beim Druck  $p$  zurückgelegten Strecke  $l$  ab:

$$I_{IR}(\omega_{IR}, l) = I_{IR}(\omega_{IR}, 0) \exp(-\alpha(\omega_{IR})pl). \quad (3.1)$$

$\alpha$  bestimmt hier also die  $1/e$ -Abnahme der Intensität, nichtlineare Absorption wird ausgeschlossen. Durch Bildung des Logarithmus erhält man aus dem Verhältnis der Intensitäten das Produkt  $\alpha pl$ :

$$\alpha(\omega_{IR}) pl = -\ln \frac{I_{IR}(\omega_{IR}, l)}{I_{IR}(\omega_{IR}, 0)}. \quad (3.2)$$

Bei bekanntem  $l$  und  $p$  läßt sich somit  $\alpha(\omega_{IR})$  bestimmen und die IR-Intensität für beliebiges  $l$  und  $p$  errechnen. In der Praxis ist man an der Errechnung der Intensität des IR-Lichts *an der Oberfläche* interessiert, das nur die Strecke vom Eintrittsfenster zur Probe in der Gasphase zurückgelegt hat, während es, bei der Detektion hinter dem Austrittsfenster, zusätzlich die Strecke von der Probe zum Austrittsfenster durchlaufen hat. Wenn der Druck in der Zelle überall gleich ist und das Gas überall den gleichen Absorptionskoeffizienten  $\alpha(\omega_{IR})$  hat, sollte sich das Produkt  $\alpha pl_{Probe}$  für die Strecke zur Probe nur um den Faktor  $l_{Probe}/l_{gesamt}$  von dem für die Gesamtstrecke vom Eintritts- zum Austrittsfenster  $\alpha pl_{gesamt}$  unterscheiden und sich die Intensität auf der Probe bei bekanntem  $I_{IR}(\omega_{IR}, 0)$  nach Gl. 3.1 errechnen lassen. Um die Transmissions- und Reflexionskoeffizienten der Fenster und der Probe zu kompensieren, bezieht man sich nicht auf

die eintretende Intensität, sondern auf die bei vernachlässigbar kleinem Gasdruck in der Zelle hinter dem Austrittsfenster vorher gemessene, da sie die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten aller Komponenten schon enthält, wobei angenommen wird, daß sich diese unter der Gasphase nicht ändern. Beispielsweise könnte sich die Probenoberfläche makroskopisch verändern, etwa einen Oberflächenfilm mit anderen optischen Konstanten ausbilden oder sich auf einer mit der Lichtwellenlänge vergleichbaren Skala aufräumen. Beide Effekte könnten die Reflexion der Probe ändern, jedoch mit Sicherheit in einem weiten Spektralbereich, so daß sie sich im gesamten Spektrum auswirken würden und damit leicht auszumachen und zu korrigieren wären.

Wie sich in der Praxis zeigte und in Kapitel 6 näher beschrieben wird, ließ sich mit diesem Verfahren keine perfekte Kompensation erreichen. Es ergab sich vielmehr, daß die Dämpfung der SFG-Signale durch die Gasphase größer war als aus der IR-Energie errechnet, so daß die Kompensation bei einer strikten Verwendung von Gl. 3.1 schwächer ausfiel als aufgrund der Dämpfung der IR-Energie zu erwarten war und außerdem der effektive Absorptionskoeffizient für das SFG-Signal eine Druckabhängigkeit zeigte. Daher mußte anhand von Kalibrierungsmessungen auf einem Referenzkristall ein empirischer Zusammenhang zwischen der gemessenen IR-Energie und der benötigten Kompensationskurve bestimmt werden.

