

Kapitel 7

Polarisationsabhängige Messungen

7.1 Polarisationsabhängige Messungen an Pd(111)

Wie in Kapitel 2 erläutert wurde, enthält das SFG-Signal Informationen über die Orientierung eines Molekülensembles auf der Oberfläche. Wünschenswert wäre es, diese in Form einfacher Parameter wie des mittleren Neigungswinkels der Moleküle zu extrahieren. Es wurden neben positiven Literaturbeispielen, in denen die Autoren einen Neigungswinkel errechnen konnten, der mit NEXAFS-Messungen im Einklang ist [86], auch eher pessimistische Einschätzungen des Potentials nichtlinearer optischer Methoden bei Orientierungsbestimmungen angeführt [30]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden polarisationsabhängige Messungen am System CO/Pd(111) durchgeführt, deren Präsentation an dieser Stelle v.a. dazu dient, nochmals die Methode zu erläutern.

Das Prinzip, das hinter der Bestimmung des Neigungswinkels eines Molekülensembles in polarisationsabhängigen SFG-Messungen steht, wurde in Abschnitt 2.4.3 beschrieben und kann in Abbildung 7.1 nachvollzogen werden. Ausgegangen wird von einem linearen Molekül, das auf einer Oberfläche um einen Winkel ϑ zur Normalen geneigt adsorbiert ist (Abb. 7.1a). Mit einer Kombination aus einem Polarisator, z.B. in Form eines Glan-Taylor-Prismas, und einer $\lambda/2$ -Platte läßt sich die lineare Polarisation des vis-Strahles wählen, die im Experiment relativ zur Einfallsebene senkrecht (s) oder parallel (p) eingestellt wird. Das IR-Licht wird üblicherweise in der p -Polarisation belassen. Mit einem Analysator wird bestimmt, ob p - oder s -polarisiertes SFG-Licht detektiert wird (Abb. 7.1b). Mißt man ein SFG-Spektrum für die beiden Polarisationskombinationen ppp (SFG:p,vis:p,IR:p) und ssp , tragen zu deren Signalstärke unterschiedliche Suszeptibilitätskomponenten bei, die aus der Hyperpolarisierbarkeit des Moleküls als Funktion der Orientierungswinkel hervorgehen (Abb. 7.1c). Im einfachsten Fall nur einer nichtverschwindenden Hyperpolarisierbarkeitskomponenten β_{ccc} oder bei deren Dominanz über die restlichen ist das Verhältnis der Suszeptibilitätskomponenten bzw. der SFG-Signalstärken durch die in Abbildung 7.1d nochmals abgedruckte Gl. 2.64 (S. 30) gegeben.

In den Abbildungen 7.2 und 7.3 sind am System CO/Pd(111) in den verschiedenen Polarisationskombinationen aufgenommene Spektren gezeigt. Sie wurden bei 90 K (Abb.

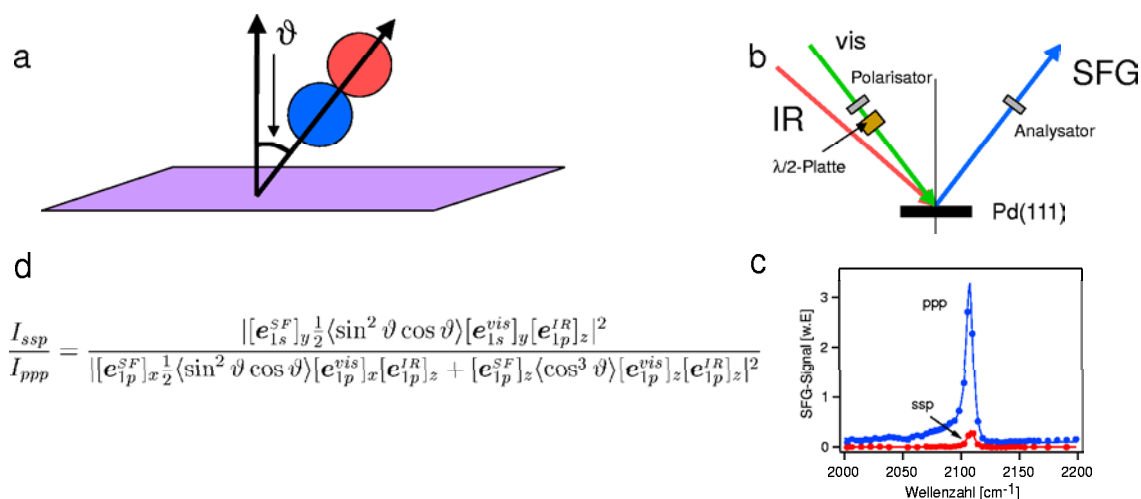


Abbildung 7.1: Schema der polarisationsabhängigen SFG-Messung. Informationen über den mittleren Neigungswinkel ϑ des CO-Ensembles (a) erhält man durch Messung (b) der *ppp*- und *ssp*-Spektren (c). Der Quotient der Intensitäten beider Signale ermöglicht die Ermittlung von ϑ , unter Kenntnis der dielektrischen Eigenschaften der Oberfläche und falls die Berücksichtigung nur einer Hyperpolarisierbarkeitskomponenten β_{ccc} gerechtfertigt ist (d).

7.2) bzw. 200 K (Abb. 7.3) in einem Hintergrunddruck von 10^{-6} mbar CO gemessen. Abbildung 7.2 zeigt im *ppp*-Spektrum die nicht vollständig ausgebildete hollow/on-top-Struktur mit einem hohen on-top-Peak. Nur dieser ist auch im *ssp*-Spektrum deutlich zu erkennen, während die bridge/hollow-Region sehr verrauscht ist. Jedenfalls findet sich kein deutlich größeres hollow-Signal, so daß die in Abschnitt 5.3 erwähnte Erklärungsmöglichkeit seiner verglichen mit dem on-top-Signal kleinen Stärke im *ppp*-Spektrum aufgrund einer Interferenz zwischen Suszeptibilitätskomponenten eher nicht zutrifft, da zur *ssp*-Polarisation nur eine Komponente beiträgt (s. z.B. Abb. 7.1d). Die im *ppp*-Spektrum beobachtete Asymmetrie des on-top-Peaks ist im *ssp*-Spektrum geringer, da der nichtresonante Hintergrund kleiner ist. In den anderen Polarisationskombinationen sollte kein Signal sichtbar sein. Dies trifft in den Meßkurven nur auf die *psp*-Polarisation zu, die *ssp*-Polarisation zeigt ein kleines on-top-Signal. Dies ist auf den nicht perfekten Analysator zurückzuführen, eine Polaroidfolie, deren gegenüber kristalloptischen Polarisatoren schlechterer Kontrast einen Rest des starken *ppp*-Signals durchläßt (Übersprechen). Gleiches gilt für das *psp*-Signal, das ein Restsignal der *ssp*-Polarisation enthält, das aber hier wegen dessen geringerer Stärke nicht sichtbar ist. Da die letzten beiden Kombinationen nicht für Berechnungen verwendet werden, ist dieses Übersprechen aber von keiner Bedeutung. Analoge Betrachtungen treffen auf die bei 200 K aufgenommenen Spektren der Abbildung 7.3 zu, in ihrem *ssp*-Spektrum ist ein kleines on-top-Signal sichtbar.

An dieser Stelle soll nur der Neigungswinkel des on-top-CO für das 90 K-Spektrum diskutiert werden. Ein anschaulicher Weg zum Bestimmen des Neigungswinkels besteht darin, die rechte Seite der Gleichung 7.1d als Funktion des Winkels aufzutragen und als y-Wert den Quotienten $|\chi_{ssp}^{(2)}|^2/|\chi_{ppp}^{(2)}|^2$ aufzusuchen. Der Einfachheit halber wird dieser Quotient im folgenden und in den Diagrammen *ssp/ppp* geschrieben. Der zugehörige x-Wert er-

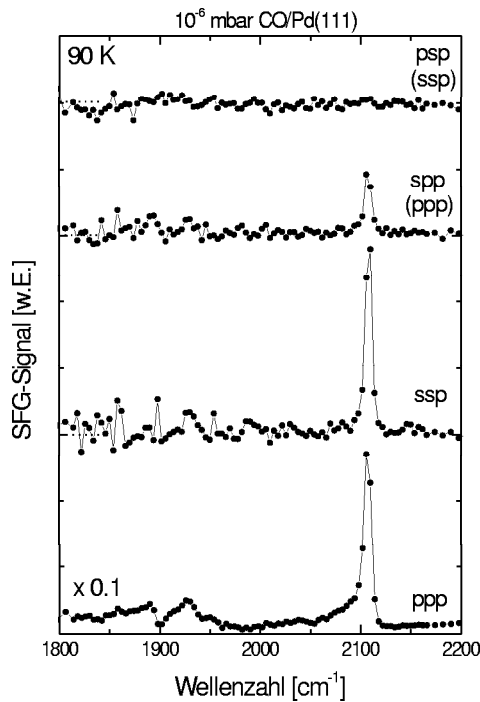


Abbildung 7.2: *Polarisationsabhängige Messungen von CO/Pd(111) bei 90 K. Das Signal im spp-Spektrum ist vom SFG-Analysator durchgelassenes spp-Restlicht, ein Artefakt (s. Text).*

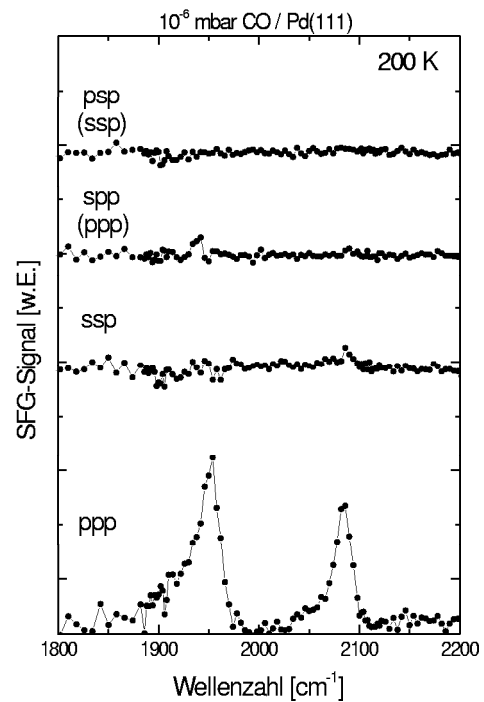


Abbildung 7.3: *Polarisationsabhängige Messungen von CO/Pd(111) bei 200 K. Das Signal im spp-Spektrum ist vom SFG-Analysator durchgelassenes spp-Restlicht, ein Artefakt (s. Text).*

gibt dann den Neigungswinkel. In die rechte Seite der Gleichung gehen neben dem Winkel jedoch auch der Brechungsindex der Gasphase (hier Vakuum), der des Palladiumbulks und der unbekannte der Zwischenschicht (s. Abschnitt 2.4.3) ein. In der Tat hängt der errechnete Neigungswinkel äußerst sensitiv von diesem ab. Zur Demonstration wurden in der Rechnung für die Zwischenschicht verschiedene Brechungsindizes angenommen, die in der Tabelle in Abbildung 7.4 aufgeführt sind.¹ Verwendet man das aus *ppp*- bzw. *ssp*-Spektrum der Abb. 7.2 ermittelte Verhältnis $|\chi_{ppp}^{(2)}|^2/|\chi_{ssp}^{(2)}|^2 \approx 0.1$ für den on-top-Peak,² so erhält man einen Neigungswinkel von ca. 22°, wenn man für die Zwischenschicht bei allen Wellenlängen den entsprechenden Brechungsindex des Palladiumbulks annimmt, von ca. 80°, wenn der Brechungsindex des Vakuums verwendet wird, und von ca. 35°, wenn man eine dem Zwei-Schichten-Modell entsprechende Kombination des Vakuumbrechungsindex für das SFG-Licht und des Palladiumbrechungsindex für einfallendes vis- und IR-Licht ansetzt. Die ermittelte Orientierung der on-top-CO-Moleküle variiert also je nach verwendetem Modell für den Brechungsindex der Zwischenschicht von fast senkrecht bis fast liegend. Da alle für die Zwischenschicht angesetzten Brechungsindizes

¹Die verwendeten Fresnelkoeffizienten finden sich in den Tabellen F.5 und F.6 im Anhang F.

²Eine Kurvenanpassung ergibt für dieses Verhältnis eine Spanne von 0.08 bis 0.13. Ein Wert dieser Größe läßt sich auch direkt aus Abbildung 7.2 ablesen, da der nichtresonante Hintergrund klein ist.

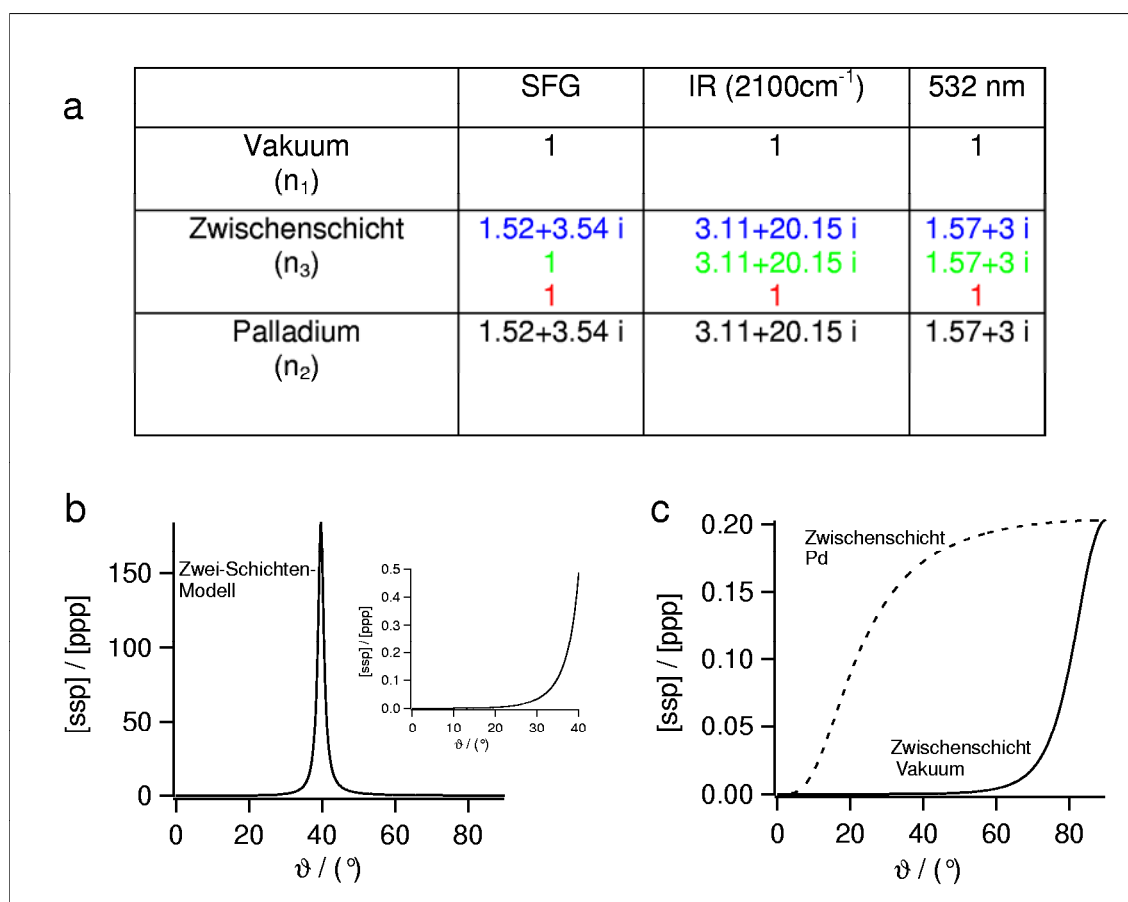


Abbildung 7.4: Bestimmung des mittleren Neigungswinkels für verschiedene angesetzte Brechungsindizes der Zwischenschicht, die in der Tabelle (a) aufgeführt sind. Das Zwei-Schichten-Modell benutzt eine Kombination der Brechungsindizes der aneinandergrenzenden Materialien (mittlere Zeile), das Ergebnis (rechte Seite der Gleichung 7.1d) ist in (b) aufgetragen, während (c) die entsprechenden Kurven beider Drei-Schichten-Modelle zeigt.

mit Abstufungen eine gewisse Berechtigung haben,³ läßt sich demnach aus dieser Messung ohne weitere Eingaben kein Neigungswinkel ermitteln. Es wird die Notwendigkeit deutlich, Modellrechnungen für die linearen optischen Eigenschaften gerade der Zwischenschicht, d.h. der Oberflächenregion zur Verfügung zu haben. Diese lagen für das System CO/Pd(111) nicht vor, so daß kein Meßwert für den Neigungswinkel des CO angegeben werden kann.

Der errechnete Neigungswinkel ist also stark vom verwendeten Modell abhängig. Nur für den Fall, daß tatsächlich kein *ssp*-Signal gemessen werden kann, ergeben alle für die Zwischenschicht angesetzten Brechungsindizes das gleiche Ergebnis, nämlich einen Neigungswinkel von $\vartheta = 0^\circ$, d.h. senkrecht auf der Oberfläche stehende Moleküle. Für das hier untersuchte System CO/Pd(111) fand sich für die hollow/on-top-Struktur in der Literatur keine experimentelle Bestimmung des Neigungswinkels, aufgrund der hohen Bedeckung wäre es zumindest denkbar, daß tatsächlich geneigte Moleküle vorliegen. Für

³So läßt sich mit dem Zwei-Schichten-Modell das Ergebnis von [86] reproduzieren, während im Fall von [25] das Drei-Schichten-Modell mit Vakuum als Zwischenschicht im Einklang mit NEXAFS-Messungen ist.

die in Abb. 7.3 dargestellte 200 K-Messung, bei der im *ssp*-Spektrum auch ein on-top-Signal detektiert wurde, besteht eine kleinere Bedeckung, so daß der Zwang der Moleküle, anderen durch Neigung aus der Oberflächennormalen „auszuweichen“, geringer wäre, trotzdem ist auch hier noch ein *ssp*-Signal sichtbar, das ebenfalls noch einen *ssp/ppp*-Quotienten von ca. 0.1 ausmacht. Metka et al. [86] fanden mit derselben Methode in einer 0.75 ML-Struktur von NO auf Platin um ca. 20° geneigte on-top-Moleküle (s. Abschnitt 2.4.3), für bridge-CO auf Pd(110) wurde bei einer Bedeckung von 1 ML mit STM ein Neigungswinkel von 17° gefunden [201], mittels Photoemission wurde für die ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Struktur von CO/Pd(111) ein Neigungswinkel von 0° gemessen [202], diese aufrechte Adsorptionsgeometrie wird von CO-Molekülen im allgemeinen favorisiert [203, 204, 144]. Demnach bleibt zu hinterfragen, ob ein detektierbares *ssp*-Signal wirklich zwangsläufig auf eine Neigung der Moleküle zurückzuführen ist. Wie in Abschnitt 2.4.3 erläutert, beruht Gleichung 7.1d auf einigen Annahmen. Eine davon ist die, daß die Hyperpolarisierbarkeitskomponente β_{ccc} die anderen dominiert. Laut Baldelli et al. [114] wäre das experimentell bestimmte Verhältnis der CO-Hyperpolarisierbarkeitskomponenten β_{aac}/β_{ccc} für CO/Pt(111) in einem Elektrolyten – unter der Annahme, daß CO dort senkrecht adsorbiert – 0.6 für terminal gebundenes CO, 1.5 für muldengebundenes, gegenüber 0.25 für die statische Hyperpolarisierbarkeit des freien CO-Moleküls nach DFT-Rechnungen [205], d.h. insgesamt nicht vernachlässigbar. Interpretiert man also ein nichtverschwindendes *ssp*-Signal als von einem endlichen β_{aac} verursacht, bedeuteten die polarisationsabhängigen Messungen keine Winkelbestimmung, sondern eine Messung der Hyperpolarisierbarkeitskomponenten – jedoch wiederum unter Annahmen, diesmal für den Neigungswinkel. In Abbildung 7.5 wurde eine Auftragung der zur Gleichung 7.1d analogen Formel (s. Gl. 2.63 (S. 30)) vorgenommen unter Fixierung des Neigungswinkels bei 0°, jedoch wurde ein endliches Verhältnis der Hyperpolarisierbarkeitskomponenten β_{aac}/β_{ccc} vorausgesetzt und in einem Bereich variiert, der den experimentell bestimmten Quotienten *ssp/ppp* von ca. 0.1 einschließt. Wiederum stellt man fest, daß für die verschiedenen Modelle stark unterschiedliche Werte, nun für β_{aac}/β_{ccc} , abgelesen werden können. Für das oben erläuterte Zwei-Schichten-Modell findet man für β_{aac}/β_{ccc} einen Wert von ca. 0.24, nimmt man als Zwischenschicht Palladium an, einen Wert von ca. 0.07, und für eine Zwischenschicht mit dem Brechungsindex des Vakuums ergibt sich ein großer negativer Wert von ca. -5.⁴ Auch in diesem Fall läßt sich kein eindeutiges Ergebnis angeben. Man findet aber die vorher getroffene Aussage bestätigt, daß auch ein nichtverschwindendes *ssp*-Signal mit einem Neigungswinkel von 0° vereinbar wird, falls β_{aac} ungleich null ist. Diese Diskussion macht deutlich, daß die Interpretation polarisationsabhängiger SFG-Messungen stark von anderen Eingaben abhängt, den linearen und nichtlinearen Eigenschaften der untersuchten Systeme oder der vorliegenden Geometrie. Es bleibt zu hoffen, daß in Zukunft Rechnungen der genannten Eigenschaften diese Eingaben liefern werden.

⁴Es wurden jeweils die vom Betrag her kleinsten Lösungen angegeben, rein mathematisch findet man vom Betrag her noch größere Werte des anderen Vorzeichens.

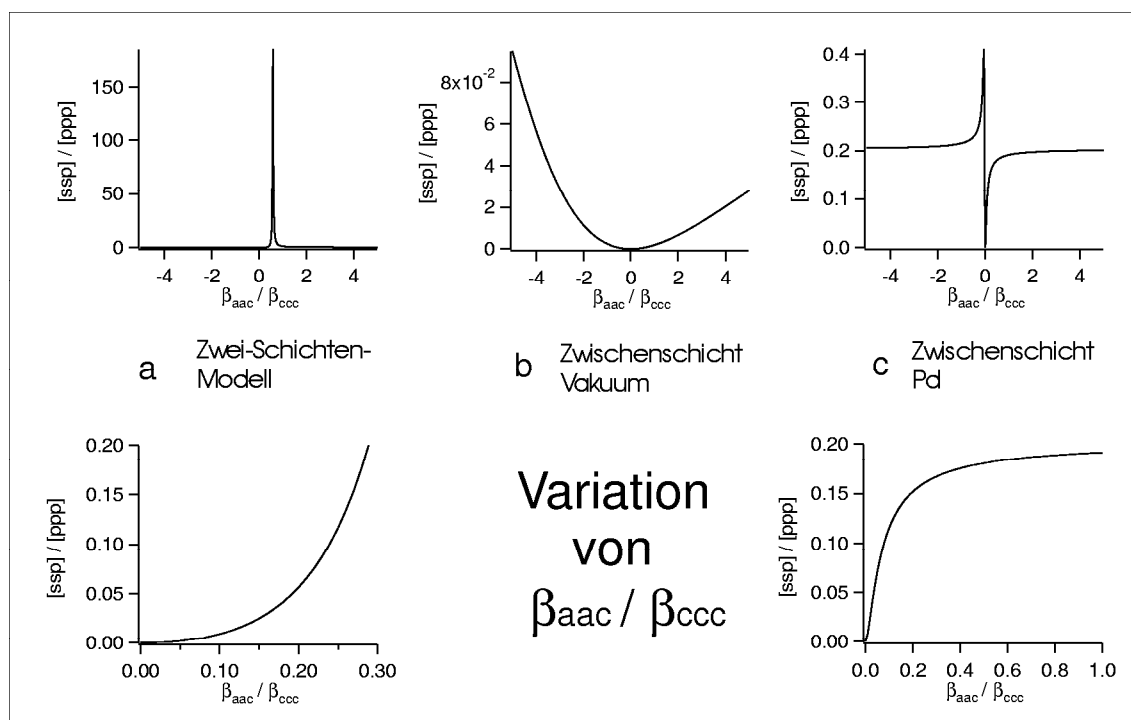


Abbildung 7.5: Variation des Quotienten der Hyperpolarisierbarkeitskomponenten β_{aac}/β_{ccc} . Wiederum ist wie in Abb. 7.4 das Ergebnis für alle drei Modelle aufgetragen.

7.1.1 Nanopartikel

Die polarisationsabhängigen SFG-Messungen am Pd(111)-Einkristall haben das Potential, aber auch die Schwierigkeiten solcher Messungen deutlich gemacht. Selbst für den Fall einer glatten Einkristalloberfläche war es nicht möglich, unter Verwendung eines einfachen Modells eine eindeutige, glaubhafte Abschätzung des Neigungswinkels von CO auf Pd(111) zu erhalten. Es stellt sich die Frage, ob polarisationsabhängige Messungen an einem so komplexen System, wie es die CO-Adsorption auf Pd-Nanopartikeln auf dem dünnen Al_2O_3 -Film darstellt, überhaupt nützliche Informationen bereitstellen können. Das schon für den Einkristall auftretende, vorher beschriebene Problem, die linearen optischen Eigenschaften einer Oberfläche angemessen zu beschreiben, wird durch die Nanostrukturierung und die vielen beteiligten Materialien nochmals deutlich erschwert. Der vollständige theoretische Zugang – es müßte das lokale Feld, welches an einem, auf einem Pd-Nanopartikel adsorbierten CO-Molekül angreift, für die verschiedenen denkbaren Adsorptionsplätze auf Partikeln verschiedener Struktur und Größe bestimmt werden – würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, so daß man sich hier auf einfache Annahmen beschränkt. Daher soll nur kurz beschrieben werden, welchen Informationsgehalt polarisationsabhängige Messungen haben könnten.

Wie in Abschnitt 2.4.3 dargelegt, konnten Hirose et al. [87] die unterschiedliche Orientierung von adsorbiertem CO und NO auf den „Nanofacetten“ eines dünnen, auf Ni(111) gewachsenen NiO(111)-Films nachweisen. Diese Messung unterscheidet sich insofern von den üblichen Orientierungsbestimmungen, als daß hier die lokale Umgebung des Adsorbats selbst, die Nanofacetten, gegen den das Laborkoordinatensystem vorgehenden Pro-

benkristall geneigt ist. Für den Fall des CO, welches in Bezug auf seine lokale Umgebung nicht gekippt ist, ermöglicht gerade deren Neigung die Detektion eines *ssp*-Signals. Dies legt die Vermutung nahe, daß man auf einer „imaginären“ NiO-Oberfläche, die sich aus Nanofacetten, aber auch (in Wirklichkeit nicht auftretenden) glatten, d.h. parallel zur „mittleren“ Oberfläche verlaufenden „Terrassen“ zusammensetzte, durch Wahl der *ppp*-Polarisation Informationen über Nanofacetten *und* Terrassen erhielte, während man mit der *ssp*-Polarisation ausschließlich auf die Nanofacetten sensitiv wäre, vorausgesetzt, die Signalgröße wäre ausreichend und die Hyperpolarisierbarkeitskomponente β_{aac} gleich null. Diese Möglichkeit, „lokale“ SFG-Spektren von unterschiedlich gegen die mittlere Oberfläche geneigten Umgebungen zu erhalten, wäre für Nanopartikelpräparationen von außerordentlich großem Interesse. Man kann sich, speziell bei der Verwendung wohlfacettierter Deponate, vorstellen, daß man getrennten Zugriff auf die geneigten Seitenfacetten und die parallel zur Oberfläche orientierte obere „Top“facette der Nanopartikel hätte: Im einfachsten Bild könnte man annehmen, daß für den Fall, daß das CO auf den Facetten jeweils senkrecht stünde, seine Neigung gegenüber der Unterlage, d.h. gegenüber dem NiAl(110)-Substrat, durch den Neigungswinkel der Facette gegeben wäre wie im Fall CO/NiO(111). Senkrecht auf der Topfacette stehende Moleküle würden in der *ssp*-Messung nicht gesehen werden, während die CO-Moleküle auf den geneigten Seitenflächen und mglw. den Flächenkanten ein Signal gäben.

Wie plausibel ist diese Vorstellung? Wie schon oben erwähnt, ist für die Anregung des SFG-Signals eines Moleküls mit einer gegebenen Hyperpolarisierbarkeit sein *lokales* Feld von Bedeutung. Dieses Feld wird je nach Umgebung mehr oder weniger deutlich vom einfallenden Feld abweichen. Für den Fall der glatten Metalloberfläche wurde gezeigt, daß die Überlagerung von einfallenden und reflektierten ebenen Wellen das am Molekül angreifende lokale Feld ergibt, das mithilfe der Fresnelkoeffizienten unter Verwendung der dielektrischen Konstanten des Substrats errechnet werden kann. Für den dünnen NiO(111)-Film kann man auch – Hirose et al. folgend – annehmen, daß die einfallenden Felder durch ihn nur wenig beeinflusst sind und das lokale Feld am Adsorbat im wesentlichen durch die Ni(111)-Unterlage bestimmt wird. Im Falle metallischer Nanopartikel ist dieses Bild jedoch unglaubwürdig, und man erwartet ein lokales Feld, das mehr oder weniger senkrecht auf der Oberfläche des Nanopartikels steht, wie im Grenzfall der Elektrostatik [88, 206]. Dies bedeutet jedoch, daß die Fresnelmatrix von der genauen Ausrichtung der lokalen Oberfläche abhinge und weder diagonal noch einfach zu berechnen sein sollte. Wäre ein eher senkrecht auf der metallischen Facette des Nanopartikels stehendes lokales Feld bei der Erzeugung des SFG-Signals entscheidend, würde sich am Ergebnis obiger Betrachtung jedoch wenig ändern, da dann für die zur Unterlage parallele Topfacette keine Änderung einträte, also kein *ssp*-Signal zu detektieren wäre und sich das Signal von den Seitenflächen durch die besser entlang der Molekülachse ausgerichteten Felder vermutlich eher verstärken würde.

Baldelli et al. [38] führten SFG-Messungen an CO auf 6–1000 nm großen überwiegend lithographisch auf oxidiertem Silizium hergestellten Pt-Nanopartikeln durch und fanden insgesamt eine Signalverstärkung, für die kleineren (≤ 45 nm) Teilchen zudem ein ver-

glichen mit dem *ppp*- verhältnismäßig großes *ssp*-Signal. In einem Modell, welches die lineare Optik des Materialsystems beschreiben soll, bestimmen sie eine theoretisch zu erwartende Signalverstärkung. Hierbei unterscheiden sie zwei in die Verstärkung eingehende Faktoren: Einen durch eine Plasmonenresonanz überhöhten, lokalen Verstärkungsfaktor und einen Fresneffaktor, der aus einem im Rahmen der Maxwell-Garnett-Theorie über Pt und SiO₂ gemittelten effektiven Brechungsindex hervorgeht. Dieser nähert sich bei einer höheren Metallbelegung zunehmend dem Brechungsindex der metallischen Pt-Oberfläche, was im Rahmen des Modells zu einer zunehmenden Gültigkeit der Metalloberflächenauswahlregel (MSSR) für das sichtbare und das SFG-Licht führt. Für kleinere Partikel kommt diese aufgrund des vom dielektrischen SiO₂ bestimmten effektiven Brechungsindex nicht zum Tragen, und das *ssp*-Signal ist deshalb noch nicht gegenüber dem *ppp*-Signal unterdrückt. Die Autoren sind der Meinung, daß wegen der Mittelung des Signals über das Teilchen polarisationsabhängige Messungen keine Information über die Orientierung des CO oder gar über Seiten- und Topfacette liefern. Obwohl das detektierte SFG-Signal sicherlich durch eine Mittelung über alle beteiligten CO-Moleküle entsteht, ist es dennoch nicht direkt einsichtig, weswegen die Orientierungsinformation verlorengegangen sein sollte, da für eine gegebene Geometrie, z.B. *ssp*, nur jeweils über das Ensemble der zu diesem Signal beitragenden Moleküle gemittelt würde. Man muß jedoch erwähnen, daß die oben vorgeschlagene Trennbarkeit der Seitenflächen vom Gesamtsignal ebenfalls auf der Annahme der Vernachlässigbarkeit der β_{aac} -Hyperpolarisierbarkeit beruht – sonst gäbe es auch ein *ssp*-Signal von der Topfacette –, deren Gültigkeit bereits im letzten Abschnitt infragegestellt wurde [114].

Doch nun zu den experimentellen Ergebnissen an CO/Pd/Al₂O₃/NiAl(110). In den Abbildungen 7.6 und 7.7 sind die polarisationsabhängigen Messungen an zwei Nanopartikelpräparationen gezeigt, bei beiden wurden jeweils 6 Å Pd bei 90 K bzw. 300 K aufgedampft, was eine mittlere Teilchengröße von 3.5 nm bzw. 6 nm ergab. Es wurden Spektren einer Sättigungsbelegung CO bei 200 K mit vier verschiedenen Polarisationskombinationen von anregendem vis- und detektiertem SFG-Licht gemessen, der IR-Strahl wurde, wie üblich, in der *p*-Polarisation belassen. Für beide Präparationen findet man das zu erwartende große *ppp*-Signal (in der Abbildung zehnmal kleiner dargestellt), kein sichtbares resonantes *psp*-Signal, ein sehr schwaches *spp*-Signal und ein stärkeres resonantes *ssp*-Signal, das eine vom *ppp*-Signal deutlich verschiedene Linienform zeigt. Wie schon in Abschnitt 2.4.3 erläutert, sollte auch für ein geneigtes lineares Molekül auf einer glatten Oberfläche das Signal der *spp*- und *psp*-Polarisationen verschwinden, aufgrund der Mittelung über das Ensemble. Man kann sich überlegen, daß dies für hinreichend zufällig angeordnete Partikel weiterhin gelten sollte, auch wenn nicht mehr alle Moleküle ein gleiches lokales Feld sehen. Hierzu paßt der experimentelle Befund des fehlenden *psp*-Signals sehr gut, das kleine *spp*-Signal wird wiederum der durch die Polaroidfolie des SFG-Analysators nicht vollständig ausgelöschten *ppp*-Komponente zugerechnet. Anhand der Kurven lassen sich die Aussagen machen, daß die Polarisation des sichtbaren Lichtes sehr gut eingestellt ist, da sonst ein *psp*-Restsignal zu sehen wäre und das *ssp*-Signal aufgrund der vollständig unterschiedlichen Linienform nicht von einem – wie auch immer zustandekommenden –

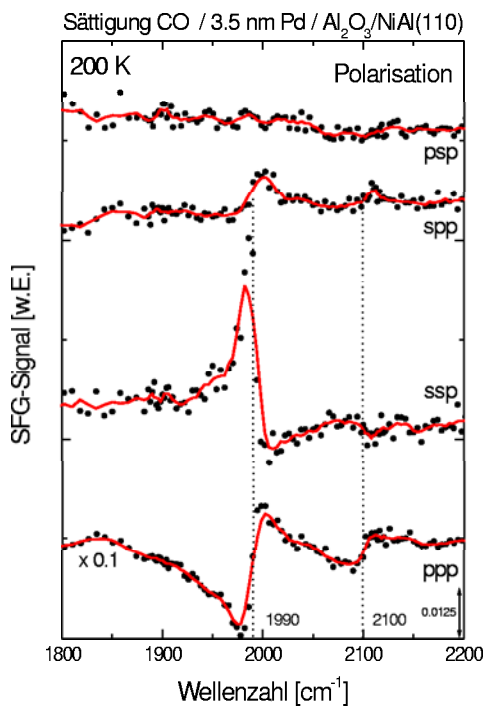


Abbildung 7.6: *Polarisationsabhängige Messung bei 200 K auf bei 90 K präparierten, ca. 3.5 nm großen Nanopartikeln. Die durchgezogenen Kurven wurden aus den gemessenen Spektren durch eine Glättung über 5 Meßpunkte erhalten.*

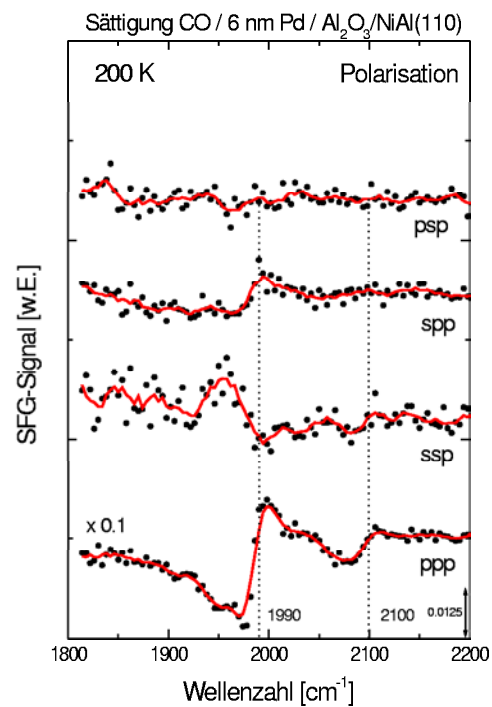


Abbildung 7.7: *Polarisationsabhängige Messung bei 200 K auf bei 300 K präparierten, ca. 6 nm großen Nanopartikeln. Die durchgezogenen Kurven wurden aus den gemessenen Spektren durch eine Glättung über 5 Meßpunkte erhalten.*

Übersprechen des *ppp*-Signals erzeugt ist.

Doch nun zur Interpretation der *ssp*-Spektren. In beiden Abbildungen ist im bridge-Frequenzbereich ein Signal positiver Polarität, d.h. ein wirklicher Peak, zu erkennen, der eine Asymmetrie aufweist, jedoch keinesfalls zu einer Dispersionskurve wie in den *ppp*-Spektren verzerrt ist. Auf den 3.5 nm-Partikeln liegt sein Maximum bei ca. 1990 cm⁻¹ und ist größer und schärfer als auf den 6 nm-Partikeln, bei denen das Maximum bei gegen 1950 cm⁻¹ erreicht wird. Die *ppp*-Spektren beider Präparationen sind, wie schon vorher beobachtet, einander sehr ähnlich, was an der Meßtemperatur von 200 K liegt – das große on-top-Signal hat für die kleinen Deponate bereits abgenommen, zumal diese schon auf 300 K geheizt worden waren. Allenfalls die Schulter bei 1950 cm⁻¹ ist für die 6 nm-Partikel etwas ausgeprägter. An der Stelle, wo im *ppp*-Spektrum ein deutliches on-top-Signal liegt, ist im *ssp*-Spektrum eine leichte Delle zu erkennen. Die sich stellenden Fragen sind, weswegen in der *ssp*-Messung ein Signal positiver Polarität gemessen wird, was der Ursprung des Signals ist und warum das Verhältnis des on-top- zum bridge-Signal deutlich kleiner ist als im *ppp*-Spektrum.

Die erste Frage nach dem Signal positiver Polarität läßt sich am *ssp*-Spektrum selber begründen, welches im Gegensatz zum *ppp*-Spektrum einen – verglichen mit dem resonanten bridge-Signal – deutlich kleineren nichtresonanten Hintergrund aufweist und das

Ausmaß an destruktiver Interferenz beider Signale somit reduziert ist. Der niedrigere nichtresonante Hintergrund für die *ssp*-Polarisation ist in Parallele zu den Messungen an CO/Pd(111) und CO/NiAl(110) (s. Anhang A), wobei dessen nichtresonanter Hintergrund ja als Hauptbeitrag zum nichtresonanten Hintergrund der Nanopartikelspektren angesehen wird, wie in Abschnitt 6.3 erläutert. Daß der nichtresonante Hintergrund in *ppp*-Spektren größer als in *ssp*-Spektren ist, ist daher nicht überraschend. Pethukov [59] fand in Rechnungen der SFG-Antwort einer Jelliumoberfläche in den meisten experimentellen Anordnungen ein (nichtresonantes) *ppp*-Signal, das größer war als das *ssp*-Signal. Zudem ist der Fresnel-Kopplungsfaktor für die *ssp*-Polarisation F_{yyz} für NiAl gegenüber den Kopplungsfaktoren für die *ppp*-Polarisation sehr klein (s. Tabelle F.5 im Anhang F). Die beiden Fragen nach Herkunft und relativer Signalstärke von on-top- und bridge-Resonanz lassen sich nur gemeinsam beantworten. Hierbei ist es denkbar, wie oben erläutert, daß das *ssp*-Signal primär von Molekülen stammt, die aufgrund ihrer eigenen Neigung oder derer ihrer lokalen Umgebung gegenüber dem Al_2O_3 -Film verkippt sind. Dies würde aber bedeuten, rein von den Spektren ausgehend gesprochen, daß mehr brückengebundene CO-Moleküle in einer geneigten Orientierung zu finden sind als terminale CO-Moleküle. Da die bridge-Spezies bei 1990 cm^{-1} bei beiden Präparationen im *ppp*-Spektrum ähnlich stark ausgeprägt scheint, wäre auf den geheizten 90 K-Deponaten ein größerer Anteil dieser Spezies gekippt oder um einen größeren Winkel gekippt als auf den 300 K-Deponaten, die im *ssp*-Spektrum ein kleineres 1990 cm^{-1} -Signal zeigen. Doch wie groß ist der Unterschied zwischen *ppp*- und *ssp*-Spektren wirklich? In den Abbildungen 7.8 und 7.9 wurden jeweils die *ppp*- und *ssp*-Spektren aus den Abbildungen 7.6 und 7.7 vergrößert dargestellt und außerdem aus einer Kurvenanpassung erhaltene Fitkurven eingezeichnet. Zu deren Bestimmung wurden jedoch nicht beide Spektrenpaare einer freien Kurvenanpassung unterzogen, die beim schlechten Signal/Rauschverhältnis der *ssp*-Spektren, v.a. des der 6 nm-Teilchen, Probleme gemacht hätte: Es wurde nur das *ppp*-Spektrum unter Variation aller Parameter angepaßt. Hierbei ergab sich für die geheizten 3.5 nm-Nanopartikel ein on-top/bridge-Amplitudenverhältnis von etwa 0.33, für die 6 nm-Partikel eines von 0.4. Nun wurde das *ssp*-Spektrum angepaßt, unter Verwendung des größten Teils der in der Kurvenanpassung an das *ppp*-Spektrum ermittelten Parameterwerte. Nur die Amplituden des nichtresonanten Hintergrundes A_{nr} und des bridge-Peaks A_{bridge} sowie die Phasendifferenz $\Delta\phi$ zwischen beiden wurden erneut optimiert, das oben genannte on-top/bridge-Amplitudenverhältnis, die Resonanzfrequenzen, Linienbreiten und die relative Phase der Peaks⁵ jedoch beibehalten. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 7.1. Da der komplexe, nichtresonante Hintergrund und natürlich auch die resonanten Amplituden für *ssp*- und *ppp*-Polarisation unterschiedlich sind, ist die Variation dieser drei Parameter auch die kleinste denkbare, falls sie nicht durch andere Messungen bzw. Rechnungen bekannt sind. Anders gesagt, *ppp*- und *ssp*-Spektren, die nur in diesen Parametern voneinander abweichen, haben den gleichen Informationsgehalt. Sie unterscheiden sich nur in der Interferenz zwischen den Resonanzen und dem nichtresonanten Hintergrund.

⁵Diese Phase wurde hier auf null gesetzt.

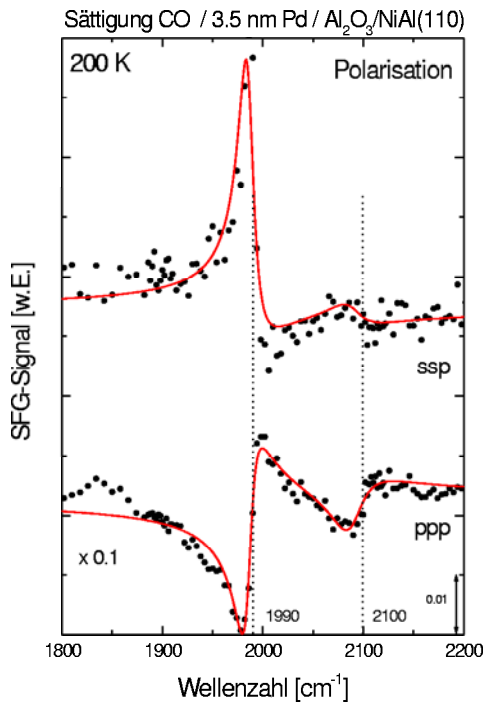


Abbildung 7.8: Vergrößerte *ppp*- und *ssp*-Spektren aus Abbildung 7.6. Die durchgezogenen Linien sind die Ergebnisse aus der Kurvenanpassung mit Formel 2.53. Für das *ppp*-Spektrum wurden alle Parameter frei variiert, während für das *ssp*-Spektrum gegenüber dem *ppp*-Spektrum nur der komplexe nichtresonante Hintergrund und sein Verhältnis zu den resonanten Amplituden neu variiert wurden, siehe Text.

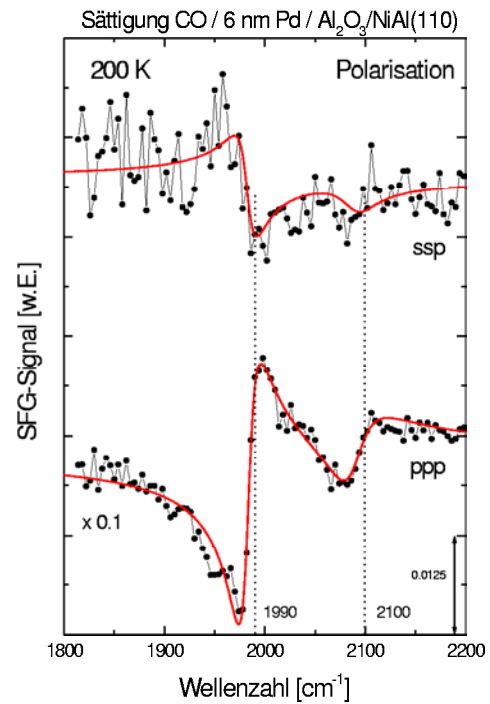


Abbildung 7.9: Vergrößerte *ppp*- und *ssp*-Spektren aus Abbildung 7.7. Die durchgezogenen Linien wurden nach dem links beschriebenen Verfahren bestimmt. Wie links zeigt sich eine sehr gute Wiedergabe des *ssp*-Spektrums. Sein Unterschied zum *ppp*-Spektrum wird v.a. vom unterschiedlichen nichtresonanten Hintergrund verursacht.

\bar{d}	Pol.	A_{nr}	A_{bridge}	ν_{bridge}	γ_{bridge}	A_{on-top}	ν_{on-top}	γ_{on-top}	$\Delta\phi/\pi$
3.5 nm	<i>ppp</i>	0.4759	5.69	1986.1	9.4	1.90	2090.0	19.3	0.7
	<i>ssp</i>	0.0685	1.67			0.56			1.9
6 nm	<i>ppp</i>	0.4752	5.22	1982.9	11.0	2.08	2089.2	21.8	0.8
	<i>ssp</i>	0.0858	1.34			0.53			0.3

Tabelle 7.1: Fitparameter für die Kurven aus den Abbildungen 7.8 und 7.9. Es wurde jeweils eine Kurvenanpassung an das *ppp*-Spektrum durchgeführt und dann unter Verwendung des größten Teils der Parameter ein Fit an das *ssp*-Spektrum vorgenommen. Es wurden hierbei nur die Amplituden des nichtresonanten Hintergrundes A_{nr} und des bridge-Peaks A_{bridge} , sowie die Phasendifferenz $\Delta\phi$ zwischen beiden angepaßt, das on-top/bridge-Amplitudenverhältnis jedoch beibehalten. Alle Frequenzen in cm^{-1} .

In Anbetracht des schlechten Signal/Rauschverhältnisses der *ssp*-Spektren muß festgestellt werden, daß die in der eingeschränkten Anpassung erhaltenen Kurven diese sehr gut wiedergeben. Durch eine Variation einzelner weiterer Parameter können – vom mathematischen Gesichtspunkt her – geringfügig bessere Fitkurven gefunden werden, vom experimentellen Standpunkt aus ist jedoch die Annahme, daß *ppp*- und *ssp*-Spektren tatsächlich *die gleiche Information* bezüglich bridge- und on-top-Peaks enthalten, in völligem Einklang mit den Meßdaten. Nimmt man dies zur Kenntnis, ist es ohne weitere Untersuchungen, d.h. die Messung von weiteren Spektren mit besserem Signal/Rauschverhältnis, müßig, die Unterschiede zwischen *ssp*- und *ppp*-Spektren zu diskutieren. Nimmt man tatsächlich an, daß das *ssp*-Spektrum nur von den geneigten CO-Spezies auf den Seitenfacetten herrührt, läßt sich im Rahmen der Meßgenauigkeit kein Unterschied in ihrer Besetzung zur Gesamtheit der Plätze auf dem Nanopartikel feststellen, was auch mit der Erwartung übereinstimmt, daß die Besetzung der Facetten unabhängig von ihrer Ausrichtung zur Unterlage ist.

Obwohl daher das gewünschte Ergebnis, einen wirklichen Unterschied in *ppp*- und *ssp*-Spektren zu finden, nicht erreicht werden konnte, ist es dennoch überraschend, wie sehr sich vom Informationsgehalt ähnliche Spektren unterscheiden können und wie sehr eine unterschiedliche Interferenz mit dem nichtresonanten Hintergrund die vielleicht „effektiv“ zu nennenden Signalstärken – hier für den on-top-Peak der deutliche Sprung in den *ppp*-Spektren und die kaum wahrnehmbare „*ssp*-unsichtbare“ Welle in den *ssp*-Spektren – beeinflussen kann. Die im Fit bestimmten Parameter bestätigen, daß die Verhältnisse der Amplituden der Resonanzen zu der Amplitude des nichtresonanten Hintergrundes für die *ssp*-Spektren kleiner, nämlich nur etwa halb so groß wie für die *ppp*-Spektren sind. Der Eindruck, daß das für die 6 nm-Partikel gefundene bridge-Signal v.a. von der (den (111)-Flächen zugeordneten) ca. 1950 cm^{-1} -Spezies stammt, läßt sich im Fit nicht bestätigen, auch wenn man alle Parameter dieses Peaks frei variieren läßt. Es hat seine Ursache in der an dieser Stelle zu findenden vermutlich durch Rauschen verursachten, größeren Exkursion des Signals nach oben. Die auch in den *ppp*-Spektren unterdrückt wirkende Signalstärke der on-top-Resonanz findet im Fit ihre „Erklärung“ in einer größeren Linienbreite.

Weitere polarisationsabhängige Messungen wurden an bei 90 K unter Verdampfen von 12 \AA Pd präparierten, 7 nm großen Partikeln durchgeführt. Diese Partikel waren ebenfalls auf 300 K geheizt worden und können daher, auch aufgrund ihrer Größe, als facettiert angenommen werden. Die zugehörigen Spektren sind in Abb. 7.10 abgedruckt.

In der Tat findet sich eine gute Übereinstimmung mit den Spektren der kleineren geheizten 90 K-Deponate. Im *ppp*-Spektrum sind sowohl das bridge- als auch das kleinere on-top-Signal zu erkennen, im *ssp*-Spektrum ist der bridge-Peak wiederum deutlich ausgeprägt, während bei der on-top-Wellenzahl nur eine sehr kleine Delle zu erkennen ist. Das *ppp*-Spektrum zeigt wiederum kein Signal, während der spektrale Verlauf des *ssp*-Spektrums im wesentlichen dem *ppp*-Spektrum folgt, was auf das schon erwähnte Übersprechen dieser Polarisationskombination zurückzuführen ist.⁶ Um nochmals eine Bestäti-

⁶Die Beobachtung, daß die bridge-Dispersionskurve ihr Maximum im signalschwachen *ssp*-Spektrum

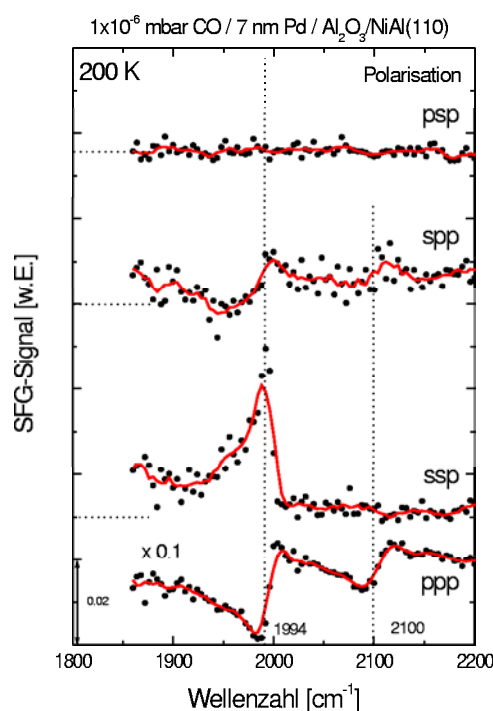


Abbildung 7.10: Polarisationsabhängige Messung in 1×10^{-6} mbar CO auf bei 90 K präparierten ca. 7 nm großen Nanopartikeln. Die Spektren wurden mit *p*-polarisiertem sichtbarem Licht aufgenommen. Die durchgezogenen Kurven wurden aus den Meßkurven durch eine Glättung über 5 Meßpunkte erhalten.

gung der bisher beschriebenen Beobachtungen zu erhalten, wurde an derselben Nanopartikelpräparation eine polarisationsabhängige Abkühlserie in einem CO-Hintergrunddruck von 1×10^{-6} mbar aufgenommen, die in den Abbildungen 7.11 und 7.12 gezeigt ist. Auf die Messung der *spp*- und *psp*-Polarisationskombinationen wurde verzichtet. Die Änderung in den *ppp*- und *ssp*-Spektren folgt, in Kenntnis des bisher Gesagten, tatsächlich parallel. Insbesondere die Verschiebung des bridge-Signals zu höheren Wellenzahlen bei Erniedrigung der Temperatur – bereits in Kapitel 6 anhand von *ppp*-Spektren alleine diskutiert – kann im *ssp*-Spektrum klar ausgemacht werden. Die Abnahme des bridge-Peaks beim Abkühlschritt auf 90 K ist im *ssp*-Spektrum deutlich sichtbar, im *ppp*-Spektrum dagegen schlecht zu erkennen.⁷ Wiederum findet man nur eine kleine – „effektive“ – Signalstärke des on-top-Signals in den *ssp*-Spektren. Aber seine Frequenzverschiebung beim Abkühlen folgt, soweit erkennbar, der in den *ppp*-Spektren.

Um auch an diesen Messungen die Bestätigung zu erhalten, daß die Spektren beider Polarisationskombinationen trotz des deutlich unterschiedlichen Aussehens letztlich das gleiche resonante Signal enthalten, wurde wiederum dasselbe Verfahren, das schon bei den 3.5 nm- und 6 nm-Präparationen zum Einsatz kam, verwendet: Es wurde eine Kurvenanpassung an das jeweilige *ppp*-Spektrum vorgenommen, dann alle Parameter bis auf den komplexen nichtresonanten Hintergrund und sein Verhältnis zu den resonanten

etwas eher erreicht, wird dem Rauschen zugerechnet.

⁷Besser läßt sich dieser Übergang in den Meßkurven geheizter 90 K-Deponate in Abbildung 6.24 auf Seite 121 ausmachen.

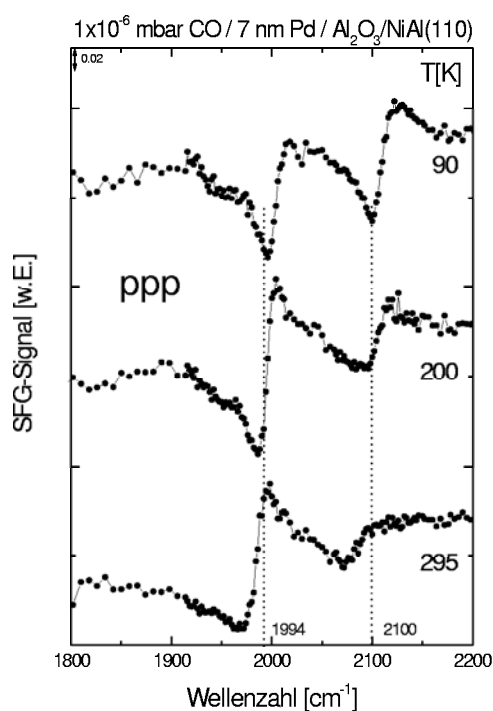


Abbildung 7.11: Abkühlserie in 1×10^{-6} mbar CO auf bei 90 K präparierten, ca. 7 nm großen Nanopartikeln. Die Spektren wurden mit *p*-polarisiertem sichtbarem Licht aufgenommen.

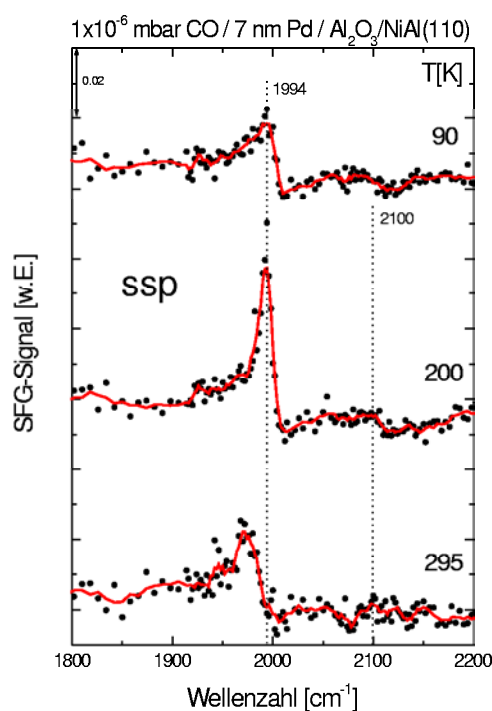


Abbildung 7.12: Wie links. Die Spektren wurden mit *s*-polarisiertem sichtbarem Licht aufgenommen. Die durchgezogenen Kurven wurden aus den gemessenen Spektren durch eine Glättung über 5 Meßpunkte erhalten.

Amplituden festgehalten und eine Kurvenanpassung an das zugehörige *ssp*-Spektrum durchgeführt. Das Ergebnis findet sich in den Abbildungen 7.13 und 7.14, die Zusammenstellung der Parameter in Tabelle 7.2. Die aus der Variation der eingeschränkten Zahl an Parametern erhaltenen Kurven passen sehr gut zu den gemessenen *ssp*-Spektren, allein für die 295 K-Meßkurve erhält man ein schlechtes Ergebnis, da die Einbuchtung in der Grundlinie bei ca. 2080 cm^{-1} , die man dem on-top-Signal zuordnen würde, nicht wiedergegeben wird. In diesem Fall ergibt jedoch auch eine Variation weiterer Parameter ein schlechtes Ergebnis. Die ebenfalls schlechte Anpassung an das *ppp*-Spektrum ist offensichtlich und spiegelt sich in der außerordentlich hohen on-top-Linienbreite wieder. Insgesamt würde man auch hier annehmen, daß *ssp*- und *ppp*-Spektrum dieselben resonanten Beiträge enthalten.

Die polarisationsabhängigen Messungen an den Nanopartikeln zusammenfassend, läßt sich sagen, daß die Möglichkeit der Messung von *ssp*-SFG-Spektren im Falle der Nanopartikel auf dem dünnen Al_2O_3 -Film demonstriert wurde und sich diese in der Tat von den *ppp*-Spektren unterscheiden. Der Unterschied ist – zumindest zum größten Teil – vom in der *ssp*-Polarisationskombination kleineren nichtresonanten Hintergrund verursacht, der die Aufnahme eines bridge-Peaks im wesentlichen positiver Polarität ermöglicht. Weitere Messungen mit besserer Qualität könnten zusätzliche Details liefern, die einen noch zuverlässigeren Vergleich beider Polarisationskombinationen ermöglichen, aber auch in den

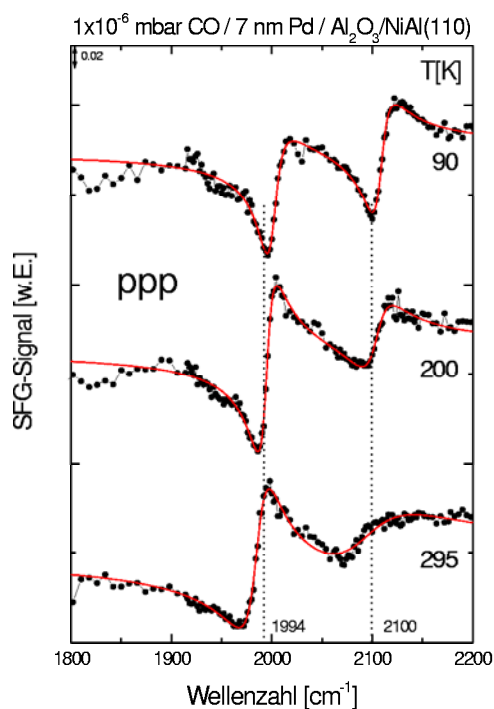


Abbildung 7.13: Gleiche Messung wie in Abbildung 7.11. Zusätzlich sind durch eine Kurvenanpassung erhaltene Fitkurven eingezeichnet.

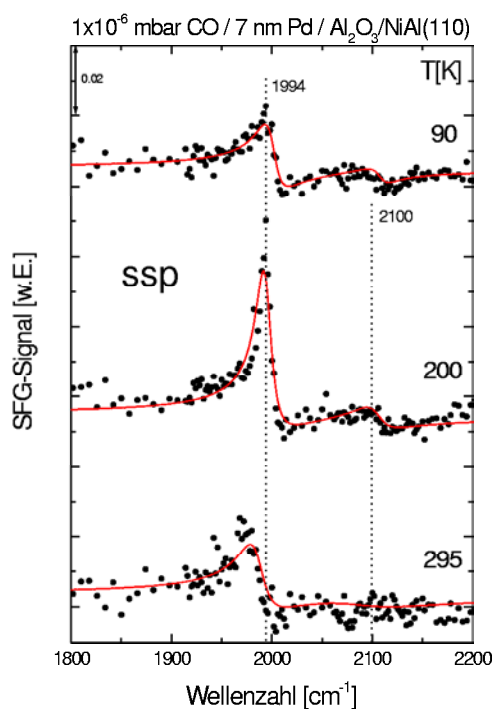


Abbildung 7.14: Gleiche Messung wie in Abbildung 7.12. Die eingezeichneten Kurven wurden aus denen links durch Variation nur des komplexen, nichtresonanten Hintergrunds und seines Verhältnisses zu den resonanten Amplituden erhalten, siehe Text.

T	Pol.	A_{nr}	A_{bridge}	ν_{bridge}	γ_{bridge}	A_{on-top}	ν_{on-top}	γ_{on-top}	$\Delta\phi/\pi$
90 K	<i>ppp</i>	0.3353	2.10	2000.7	11.1	1.60	2108.1	11.1	0.7
	<i>ssp</i>	0.0712	1.55			1.18			0.3
200 K	<i>ppp</i>	0.3086	2.76	1994.6	9.6	1.36	2104.4	16.1	0.8
	<i>ssp</i>	0.0682	1.64			0.81			1.9
295 K	<i>ppp</i>	0.2715	3.74	1986.3	15.0	(4.49)	(2091.7)	(53.7)	0.9
	<i>ssp</i>	0.0567	2.02			(2.43)			0.3

Tabelle 7.2: Fitparameter für die Kurven aus den Abbildungen 7.13 und 7.14. Es wurde jeweils eine Kurvenanpassung an das *ppp*-Spektrum durchgeführt und dann unter Verwendung des größten Teils der Parameter ein Fit an das *ssp*-Spektrum vorgenommen. Es wurden nur die Amplituden des nichtresonanten Hintergrunds A_{nr} und des bridge-Peaks A_{bridge} , sowie die Phasendifferenz $\Delta\phi$ zwischen beiden angepaßt, das on-top/bridge-Amplitudenverhältnis jedoch beibehalten. Hier wurde eine Phasendifferenz zwischen bridge- und on-top-Resonanz zugelassen, die sich zu 0.3 (90 K), 0.4 (200 K) und 0 (300 K) ergab. Jedoch hat die Variation dieser Größe i.a. keinen Einfluß auf die Qualität des Fits und kann daher auf 0 gesetzt werden. Alle Frequenzen in cm^{-1} . Die eingeklammerten Werte wurden nicht gut angepaßt.

bisherigen *ssp*-Spektren nicht sichtbare CO-Spezies nachweisen, v.a. das bridge-Signal bei ca. 1950 cm^{-1} . Obwohl die *ssp*-Spektren aufgrund ihrer kleineren Signalstärke bei gleicher Meßzeit ein höheres Rauschen zeigen als die *ppp*-Spektren, ist der reduzierte nichtresonante Hintergrund bei der Detektion von Veränderungen des resonanten Signals – hier allerdings nur des brückengebundenen – hilfreich, wie man anhand der Abkühlserie sieht. Die unterschiedliche „effektive“ Signalstärke des on-top-Peaks in beiden Polarisationskombinationen weist nochmals auf die Schwierigkeit der Spektrenanalyse hin.

7.2 Zusammenfassung

Die an CO auf Pd(111) und auf Pd-Nanopartikeln durchgeführten Untersuchungen haben den Sinn polarisationsabhängiger Messungen verdeutlicht. Für Einkristalle ermöglichen sie im Prinzip, die Orientierung von Molekülen auf der Oberfläche zu ermitteln. Nichtsdestotrotz ist diese Methode auf Eingaben aus der theoretischen Beschreibung der optischen Eigenschaften der Oberfläche, aber auch der Hyperpolarisierbarkeit angewiesen, deren beider Verfügbarkeit zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht gegeben ist. Umgekehrt ist es aber denkbar, daß polarisationsabhängige SFG-Messungen experimentellen Zugriff auf diese Größen liefern – auch wenn die Bestimmung der Orientierungswinkel mit großen Fehlern behaftet ist. Die Tatsache, daß der nichtresonante Hintergrund in der *ssp*-Polarisation für alle untersuchten Systeme stark abnimmt, ermöglicht es, bei einer kleineren Reduktion der resonanten Amplituden seinen negativen Einfluß im SFG-Spektrum zu unterdrücken. Die Schwierigkeit der Analyse der nichtlinearen SFG-Spektren läßt es sinnvoll erscheinen, eine möglichst große Anzahl experimenteller Parameter zu variieren. Messungen mit verschiedenen Polarisationskombinationen bieten hierzu eine Möglichkeit.