

Anhang A

Messungen an NiAl(110)

Von primärem Interesse in dieser Arbeit war die Untersuchung der CO-Adsorption auf Pd-Modellkatalysatoren. Der verwendete NiAl(110)-Einkristall diente hierbei lediglich als Unterlage für den dünnen Al₂O₃-Film, auf den die Pd-Nanopartikel aufgebracht wurden. Im Rahmen des Aufbaus des SFG-Experiments war die Verwendung dieses Systems aber auch deswegen geeignet, da man mit relativ kleinem Aufwand verschiedene Proben präparieren konnte:

- Der NiAl-Einkristall gab auch ohne Adsorbat und auch an der Raumluft, d.h. ohne sorgfältige Präparation unter UHV-Bedingungen, ein nichtresonantes SFG-Signal einer Stärke, die mit der des Adsorbats vergleichbar ist, und liegt damit in einem für Justagezwecke idealen Bereich. Verglichen damit ist das Signal von GaAs deutlich höher, während der kleine nichtresonante Hintergrund des Pd(111) bei der Signalsuche wenig hilfreich ist. Dort ist man dann auf ein wohlpräpariertes Adsorbat mit wohlbekannten Resonanzfrequenzen angewiesen, auf die die OPG-Wellenzahl eingestellt werden muß, während bei der Justage auf den nichtresonanten Hintergrund die OPG-Wellenzahl, was die Signalstärke angeht, irrelevant ist. Erhält man ein Signal vom nichtresonanten Hintergrund des NiAl, ist auch die Aufnahme von CO-Spektren möglich.
- Die Präparation des Al₂O₃-Films auf dem NiAl(110)-Einkristall liefert eine Oberfläche, die zumindest bei üblichen Hintergrunddrücken inert gegenüber der Adsorption von CO ist [159, 162], so daß man ohne Einsetzen eines Referenzkristalls Referenzspektren ohne CO-Signal aufnehmen kann.
- Die Präparation von Nanopartikeln liefert eine wohldefinierte und wohlbekannte Modellkatalysatoroberfläche.
- Letztlich kann auch die wohlpräparierte NiAl(110)-Oberfläche als Substrat für die Adsorption, z.B. von CO, dienen.

Die Adsorption von CO auf den (110)-, (100)- und (111)-Oberflächen von NiAl wurde von Mundelar [223] mit EELS, TPD, UPS, LEIS und LEED untersucht. Er fand, daß CO von NiAl bei einer Temperatur von ca. 300 K desorbiert und daß zur Einstellung der

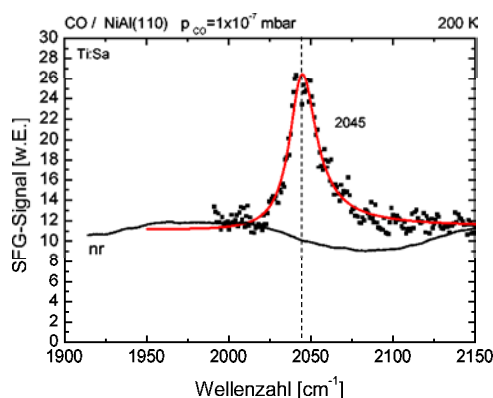


Abbildung A.1: Spektrum von 1×10^{-7} mbar Hintergrunddruck CO auf NiAl(110) bei 200 K. Gezeigt sind zudem eine Fitkurve an die Meßkurve und der geglättete Verlauf des nichtresonanten Hintergrundes vor der Adsorption. Das Spektrum wurde mit dem Ti:Sa-Lasersystem gemessen [91].

Sättigungsbedeckung von ca. 0.4 ML bei 100 K Adsorptionstemperatur Expositionen um 1000 L (Langmuir) benötigt werden, während die Bedeckung bei Expositionen kleiner 100 L kleiner 0.1 ist. Es wurde eine Desorption erster Ordnung bei einer Desorptionsenergie von 1.3 eV bei kleinen Bedeckungen und einem präexponentiellen Faktor von $5 \times 10^{21} \text{ s}^{-1}$ angegeben. Die Schwingungsfrequenz des CO, gemessen bei 100 K, nahm von 2024 cm^{-1} bei 1 L Belegung auf 2057 cm^{-1} bei 1000 L zu. Das Signal wurde CO, das aufrecht auf einzelnen Ni-Atomen adsorbiert, zugeordnet. Frank [162] gibt praktisch dieselben Schwingungsfrequenzen von 2025 cm^{-1} bis 2056 cm^{-1} von 0.1 L bis 350 L an. Er findet zudem auf manchen Al_2O_3 -Präparationen ein IRAS-Signal um 2052 cm^{-1} , welches er unoxidierten NiAl-Bereichen mit einem Oberflächenanteil von ca. 0.1 % zuordnet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine umfassenden Untersuchungen der CO-Adsorption auf NiAl durchgeführt, jedoch sollen die gemessenen SFG-Spektren hier präsentiert werden. Die Wirksamkeit der verwendeten Präparation der NiAl(110)-Oberfläche wurde anhand der LEED-Beugungsbilder verifiziert. In Abbildung A.1 ist ein mit dem Ti:Sa-Lasersystem gemessenes SFG-Spektrum von CO auf NiAl(110), bei einer Temperatur von 200 K in einem Hintergrunddruck von 1×10^{-7} mbar, gezeigt, zusammen mit dem Signal vor dem Einlaß des CO (nichtresonanter Hintergrund). Nach der Adsorption entsteht ein Peak bei 2045 cm^{-1} . Die in Abbildung A.2 dargestellte Serie von SFG-Spektren wurde nach der Adsorption von 1000 L CO bei ca. 200 K bei der jeweils angegebenen Proben temperatur mit dem Nd:YAG-Lasersystem gemessen. Der bei der Starttemperatur von 190 K bei 2045 cm^{-1} deutlich über den nichtresonanten Hintergrund herauswachsende Peak bleibt bei anfänglichem Abkühlen unverändert, nimmt beim erneuten Heizen auf 190 K jedoch an Intensität ab. Steigern der Temperatur verringert die Signalstärke weiter, und der Peak verschiebt sich zu niedrigeren Wellenzahlen. Bei 300 K bleibt ein kleines SFG-Restsignal bestehen. Während die starke Abnahme und Verschiebung des Peaks in den beiden bei 270 K direkt nacheinander aufgenommenen Spektren klar der Desorption des CO zugeordnet werden können, soll erwähnt werden, daß bei Temperaturen kleiner 240 K unter Verwendung der von Mundenar [223] angegebenen, oben

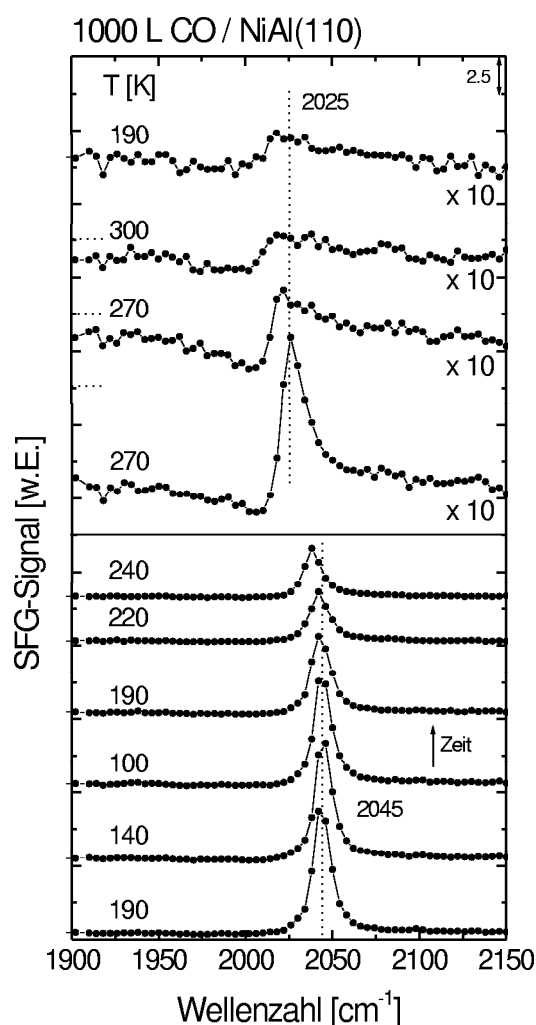


Abbildung A.2: Temperaturserie einer 1000 L CO-Belegung bei etwa 200 K auf NiAl(110). Die Zeitachse geht nach oben.

genannten Desorptionsparameter keine meßbare Desorption zu erwarten wäre. In den in [223] gezeigten TPD-Spektren sieht man jedoch für hohe Expositionen schon oberhalb ca. 200 K ein (beginnendes) Desorptionssignal, so daß mglw. bereits in diesem Bereich thermische Desorption mit einem zu erwartenden Signalarückgang stattfindet. Eine mit der Zeit zunehmende Verunreinigung der Oberfläche durch Adsorption aus dem Restgas und eine damit einhergehende Signalabnahme kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Polarisationsabhängigkeit

Die Tatsache, daß der nichtresonante Hintergrund im *ssp*-Spektrum für CO/NiAl(110) gegenüber dem *ppp*-Spektrum deutlich stärker reduziert ist als die Resonanz, wird in Abbildung A.3 demonstriert. Die beiden Meßkurven wurden ohne SFG-Analysator aufgenommen („unpolarisiert“, *upp* bzw. *usp*). Da das Signal der NiAl(110)-Oberfläche für die Polarisationskombinationen *psp* und *spp* jedoch verschwinden sollte [20] – für *spp* wurde das verifiziert –, ergeben *upp* und *usp* das gleiche Signal wie *ppp* und *ssp*. Die resonante

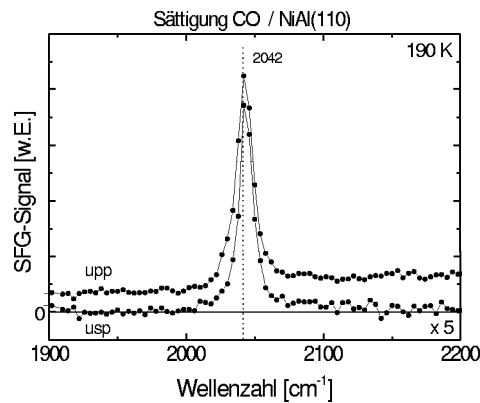


Abbildung A.3: Polarisationsabhängige Messungen von CO/NiAl(110). Es wurde kein SFG-Analysator verwendet (siehe Text). Das *usp*-Spektrum („u“: SFG unpolarisiert) wurde 5-mal größer dargestellt. Der nichtresonante Hintergrund im *upp*-Spektrum ist nochmals deutlich höher als im *usp*-Spektrum.

Peakhöhe im *usp*-Spektrum ist etwa 5-mal kleiner als die im *upp*-Spektrum, während der nichtresonante Hintergrund nochmals deutlich geringer ist. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, daß sich die unterschiedliche Linienform in den *ppp*- und *ssp*-Nanopartikelspektren in Kapitel 7 durch den in *ssp*-Spektren gegenüber den Resonanzen reduzierten nichtresonanten Hintergrund verstehen läßt.

Anhang B

Nichtresonanter Hintergrund von Pd/Al₂O₃/NiAl(110)

B.1 NiAl(110) und dünner Al₂O₃-Film

Um den Beitrag der Interbandübergänge des NiAl(110) zum nichtresonanten Hintergrund und damit zur unterschiedlichen Signalform in den mit dem Ti:Sa-Lasersystem bzw. Nd:YAG-Lasersystem gemessenen Spektren weiter plausibel zu machen, soll gezeigt werden, daß auch nach der Oxidation der NiAl(110)-Oberfläche immer noch ein beträchtlicher nichtresonanter Hintergrund vorhanden ist, der wahrscheinlich mit dem NiAl-Substrat im Zusammenhang steht. Dazu wurde der zeitliche Verlauf des nichtresonanten Hintergrundes des bei einer Temperatur von 515 K in einer 1×10^{-5} mbar O₂-Atmosphäre gehaltenen NiAl(110)-Kristalls mit dem Nd:YAG-Lasersystem gemessen. In Abbildung B.1 ist das Ergebnis gezeigt. Nach dem Sauerstoffeinlaß beim Zeitnullpunkt nimmt das SFG-Rohsignal mit einer Zeitkonstanten von ca. 1.5 min ($k = 0.66 \text{ min}^{-1}$) auf einen Wert ab, der ungefähr ein Drittel des Anfangssignals beträgt. Die ebenfalls abgebildete reflektierte IR-Energie bleibt derweil konstant, was zeigt, daß keine massive Änderung der linearen optischen Eigenschaften der Kristalloberfläche stattfindet, zumindest nicht im IR (verwendete IR-Wellenzahl war 2032 cm^{-1}). Demnach führt die Oxidation der NiAl(110)-Oberfläche zwar zu einer Reduktion der effektiven Suszeptibilität $\chi_{eff}^{(2)}$, jedoch nicht zu ihrem Verschwinden.

C. Schmidt [224] führte systematische temperaturabhängige SHG-Untersuchungen der NiAl(110)-Oxidation mit einer fundamentalen Wellenlänge von 1064 nm durch und fand einen exponentiellen Abfall des SHG-Signals bei der Oxidation in 0.6×10^{-5} mbar O₂ und einer Oberflächentemperatur von 563 K auf etwa 25 % des Wertes der reinen NiAl(110)-Oberfläche mit einer Zerfallskonstanten von $k = 0.377 \text{ min}^{-1}$, die sie als linear vom O₂-Druck abhängende Geschwindigkeitskonstante der dissoziativen Adsorption im Rahmen des Langmuir-Modells interpretierte. Aus den dortigen Angaben (Abbildung 6.4 in [224]) erhält man für 0.6×10^{-5} mbar O₂ und 515 K eine Geschwindigkeitskonstante $k_{diss} \approx 0.37 \text{ min}^{-1}$, für 1×10^{-5} mbar O₂ demnach etwa $k_{diss} \approx 0.61 \text{ min}^{-1}$. Im Rahmen der Fehlerbalken stimmt dieser Wert mit dem obigen, in der SFG-Messung bestimmten

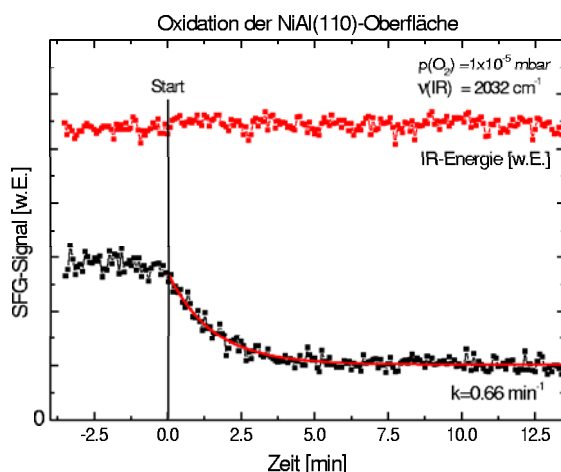


Abbildung B.1: Verlauf des nichtresonanten Hintergrundes während der Oxidation der NiAl(110)-Oberfläche. Die IR-Frequenz wurde bei 2032 cm^{-1} festgehalten. Neben dem Roh-SFG-Signal wurde auch die gemessene, reflektierte IR-Energie abgebildet, die konstant bleibt. Die durchgezogene Linie ist der in einer Kurvenanpassung ermittelte exponentielle Abfall des SFG-Signals mit einer Zeitkonstante von etwa 1.5 min.

von $k = 0.66 \text{ min}^{-1}$ sehr gut überein. Für eine die SHG-Methode betreffende, weitergehende Diskussion der Oxidation der NiAl(110)-Oberfläche sei auf [224] verwiesen. Im allgemeinen muß man sich die nichtlineare Suszeptibilität des Substrats aus mehreren Beiträgen zusammengesetzt vorstellen, die man in einen reinen Oberflächenanteil, einen Bulkanteil und einen Wechselwirkungsanteil trennen mag. Demnach kann eine Reduktion der effektiven Suszeptibilität Folge komplizierter relativer Änderungen dieser drei Anteile sein. Da aufgrund der Größe des nichtresonanten Hintergrundes des reinen NiAl(110)-Substrats beispielsweise relativ zu Pd(111) und Pt(111) und des Vorhandenseins von Interbandübergängen im interessierenden Wellenlängenbereich die Annahme eines großen Bulkanteils attraktiv erscheint, ist eine naheliegende Interpretation der Meßkurve in Abbildung B.1 die exponentielle Abnahme des Oberflächenanteils auf einen kleineren Wert des Oxids und ein Übrigbleiben des Bulkanteils.

Nach dem Ausheilen des Oxidfilms bei 1110 K konnte eine erneute Zunahme des nichtresonanten Hintergrundes auf etwa 50% bis 60% des NiAl(110)-Signals festgestellt werden, Schmidt spricht für ihre SHG-Messungen von einer Signalsteigerung um einen Faktor 2.5–3 (entsprechend 63% bis 75% des NiAl-Signals) nach einigen Aufheizzyklen. Da nach dem Heizen auf hohe Temperaturen eine Beeinflussung der Signalstärke durch eine leichte Änderung der Probenposition nach Wiederabkühlen nicht ausgeschlossen werden kann, ist das genaue Verhältnis des nichtresonanten Hintergrundes der reinen NiAl(110)-Oberfläche zur oxidierten, ausgeheilten nicht exakt anzugeben, zudem Schmidt quantitative Unterschiede des nichtresonanten Hintergrundes bei verschiedenen Präparationen der NiAl-Oberfläche feststellen konnte und in den SFG-Messungen keine systematische Untersuchung durchgeführt wurde. Der nichtresonante Hintergrund der reinen und der oxidierten ausgeheilten Oberfläche ist aber mit Sicherheit von gleicher Größenordnung.

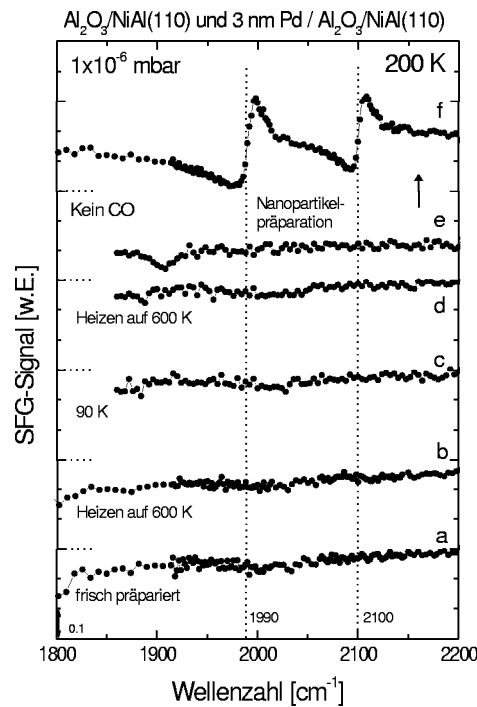


Abbildung B.2: Weg vom reinen Al_2O_3 -Film bis zur CO -bedeckten Nanopartikelpräparation, verfolgt mit der SFG-Spektroskopie. Die unteren vier Meßkurven dienen der Verifizierung der Stabilität des SFG-Signals vom Al_2O_3 und dessen Inertheit gegenüber CO -Adsorption, die oberen beiden wurden nach der Nanopartikelpräparation, ohne und mit CO -Hintergrunddruck aufgenommen. Die gepunkteten Linien geben die Nulllinien für die versetzten Meßkurven an.

B.2 Al_2O_3 -Film und Nanopartikel

Nachdem im letzten Abschnitt gezeigt wurde, daß der nichtresonante Hintergrund der reinen und der der oxidierten $\text{NiAl}(110)$ -Oberfläche ähnlich groß sind, sollen diese noch kurz mit dem nichtresonanten Hintergrund nach der Präparation von Nanopartikeln verglichen werden. In Abbildung B.2 ist eine entsprechende Serie von SFG-Spektren abgedruckt, die zudem die Stabilität des Al_2O_3 -Films und die Inertheit gegenüber der CO -Adsorption demonstriert. Ein frisch präparierter Al_2O_3 -Film wurde bei einer Temperatur von 200 K einem CO -Hintergrunddruck von 1×10^{-6} mbar ausgesetzt (Meßkurve a). Man erkennt nur den nichtresonanten Hintergrund des dünnen Al_2O_3 -Films. Aufheizen auf 600 K und erneutes Abkühlen auf 200 K ergibt das gleiche Signal (b). Darauffolgendes Abkühlen auf 90 K führt zu einer leichten, vermutlich experimentell bedingten Erhöhung des Hintergrundes, jedoch zu keiner Resonanz im Spektrum (c). Bei 90 K läßt sich auf diesem Film demnach kein adsorbiertes CO detektieren.¹ Nach erneutem Heizen und Abkühlen auf 200 K (d) ergibt sich wieder der gleiche nichtresonante Hintergrund wie beim zuvor aufgenommenen 90 K-Spektrum. Nach der Nanopartikelpräparation – Meßkurve e, ohne CO -Hintergrunddruck – hat sich das SFG-Signal auf etwa ein Drittel reduziert, bei niedrigen Wellenzahlen ist ein Dip im Spektrum zu erkennen, der einer kleinen, aus

¹Mit IRAS und STM wurde festgestellt [162, 164], daß trotz der doppelten Oxidationsprozedur (s. Kapitel 6) gelegentlich unoxidierte Regionen von 1–2% der $\text{NiAl}(110)$ -Oberfläche zurückbleiben können.

dem Restgas adsorbierten CO-Belegung zuzuordnen ist. Der Vergleich des nichtresonanten Hintergrundes vor und nach der Nanopartikelpräparation ist – ähnlich wie der des Hintergrundes vor und nach der Oxidation – mit Problemen behaftet, da die Probe aus der einjustierten Meßposition zurück in die Präparationskammer transferiert werden und auch dort entsprechend verfahren und rotiert werden muß, so daß eine experimentell bedingte Änderung möglich ist. Trotzdem ist eine Reduktion um einen Faktor 2 bis 3 sehr wahrscheinlich. In der oberen Meßkurve f wurde das Signal abgebildet, das nach dem Wiedereinlassen eines Hintergrunddrucks von 1×10^{-6} mbar erhalten wird. Dieses Spektrum ist das schon in Abbildung 6.11 gezeigte. Der nichtresonante Hintergrund scheint etwa den gleichen Wert wie ohne CO zu behalten.

C. Schmidt [224] fand bei der Deponierung von Silberpartikeln auf einem dünnen Al₂O₃-Film, der ein SHG-Signal lieferte, eine Abnahme dieses Signals auf 26 % bei effektiven Belegungen $\geq 3 \text{ \AA}$ Ag. Sie gab als Erklärung einen möglichen Ladungstransfer vom dünnen Al₂O₃-Film zu den Ag-Clustern an, der die Elektronendichte und damit die Polarisierbarkeit des Films reduzieren sollte. In der Tat wurde beobachtet [225, 226, 227], daß bei der Deposition von Palladium auf Al₂O₃-Einkristalle oder dünne Filme ein negativer Ladungsübertrag auf das Deponat stattfindet, so daß diese Erklärung plausibel ist.

Bleibt man im oben geschilderten Bild der verschiedenen Beiträge zum nichtresonanten Hintergrund, mag man nun annehmen, daß durch die Deponierung des Palladiums der nichtresonante Beitrag des dünnen Al₂O₃-Films reduziert wird, etwa durch einen Ladungstransfer zwischen Film und Nanopartikeln. Geht man davon aus, daß die Teilchen, wie die Pd(111)-Oberfläche selber, nur einen vernachlässigbar kleinen Beitrag zum Hintergrund leisten, würde damit der zurückbleibende Teil dem Bulk oder zumindest der Grenzfläche zwischen dünnem Al₂O₃-Film und NiAl-Bulk zuzurechnen sein.² In diesem Sinne könnte dann die effektive nichtresonante, nichtlineare Suszeptibilität einen entsprechenden Beitrag des NiAl-Bulk enthalten. Eine Verringerung des SFG-Signals durch Absorption in den Pd-Deponaten ist in Anbetracht der kleinen aufgedampften Schichtdicken von einigen Å, die deutlich unterhalb der Eindringtiefe in Pd von rund 10 nm liegen, unwahrscheinlich. Zur Klärung des Sachverhalts müßten Rechnungen zu den optischen Eigenschaften des Gesamtsystems, außerdem weitere systematische Untersuchungen durchgeführt werden, beispielsweise der Abhängigkeit des nichtresonanten Hintergrundes von der deponierten Pd-Menge. In unserer Arbeitsgruppe mit dem Nd:YAG-Lasersystem durchgeführte SFG-Messungen der CO-Adsorption, bei denen mit den üblicher Nanopartikelpräparationen vergleichbare Mengen Pd direkt auf den NiAl(110)-Kristall aufgedampft wurden, zeigen eine mit den Nanopartikeln auf dem Al₂O₃-Film vergleichbare Linienform und liefern damit einen weiteren Hinweis, daß der nichtresonante Hintergrund

²Auch bei einer CO-Adsorption direkt auf NiAl(110) findet sich bei kleinen Signalstärken der Resonanz eine den Spektren der Nanopartikel vergleichbare Linienform (siehe Anhang A). Palladium und Al₂O₃ zeigen als Volumenmaterial im betrachteten Energiebereich keine Resonanzen [75], Mie-Theorie-Rechnungen in Ref. [37] ergeben auch für sphärische Pd-Partikel des Durchmessers 10 nm keine resonanten Überhöhungen in den Extinktionsspektren (im Gegensatz zu Ag- oder Au-Partikeln). Dies spricht gegen einen großen Beitrag des Al₂O₃-Films und der Pd-Teilchen zur beobachteten Phasendifferenz.

des Substrats eine wichtige Rolle spielt [145].³ Die in diesem Abschnitt behandelten Messungen sind eine weitere Bestätigung, daß trotz der Oxidation der NiAl(110)-Oberfläche und der Deponierung von Pd-Nanopartikeln ein verglichen mit den Resonanzen verhältnismäßig hoher nichtresonanter Hintergrund zurückbleibt, der gegenüber dem der reinen NiAl(110)-Oberfläche etwa ein Drittel bis ein Achtel beträgt.

³Dampft man dagegen einige 10 nm Pd auf das NiAl(110)-Substrat auf, d.h. eine die Eindringtiefe übersteigende Dicke, erhält man sehr gute Pd(111)-Oberflächen, die keinen Einfluß des NiAl-Substrats mehr zeigen, sondern den schwachen nichtresonanten Hintergrund des Pd(111)-Einkristalls aufweisen [145].

Anhang C

Diskussion der SFG–Linienformen

Gerade im Zusammenhang mit den Messungen an Palladium–Nanopartikeln wurde deutlich, daß in der nichtlinearen SFG–Spektroskopie verschiedene Linienformen auftreten können und die lineare Betrachtungsweise an Grenzen stößt. Trotzdem zeigte der Vergleich mit den Infrarot–Spektren in der Literatur [151, 168], daß man nicht immer auf die Verwendung der Kurvenanpassung angewiesen ist, sondern die Änderungen in den Spektren auch mit dem Auge verfolgen kann. Darum sollen hier die möglichen Linienformen *einer* Resonanz plus nichtresonantem Hintergrund beschrieben werden. Setzt man dessen Phase auf null, erhält man die in Gleichung C.1 gegebene Form, wobei ϕ nun die Phasendifferenz zwischen Resonanz und nichtresonantem Hintergrund ist. Alle verwendeten Größen sind reell.

$$I_{SF} = \left| A_0 + \frac{A_1 e^{i\phi}}{[(\omega_1 - \omega) - i\gamma_1]} \right|^2 \quad (\text{C.1})$$

Kein nichtresonanter Hintergrund, $A_0 = 0$

Das einfachste Spektrum erhält man ohne nichtresonanten Hintergrund:

$$I_{SF} = \frac{A_1^2}{(\omega_1 - \omega)^2 + \gamma_1^2}, \quad (\text{C.2})$$

die Peakhöhe ist $(\frac{A_1}{\gamma_1})^2$, die Halbwertsbreite $2\gamma_1$.

Allgemeiner Fall

Tritt ein nichtresonanter Hintergrund auf, kann es je nach Phasendifferenz zu verschiedenen Signalformen kommen. In den folgenden Gleichungen ist x das Verhältnis der resonanten Amplitude zum nichtresonanten Hintergrund $x = A_1/A_0$, größeres x heißt dann kleinerer nichtresonanter Hintergrund. Damit schreibt sich die SFG–Intensität als:

$$I_{SF} = \left(\frac{A_1}{x}\right)^2 + \frac{A_1^2}{(\omega_1 - \omega)^2 + \gamma_1^2} \left[\left(1 - \frac{2\gamma_1}{x} \sin(\phi)\right) - \frac{2(\omega - \omega_1)}{x} \cos(\phi) \right] \quad (\text{C.3})$$

Für die Spezialfälle $\phi = \pi/2$ und $\phi = 3\pi/2 = -\pi/2$ erhält man wiederum symmetrische Linien mit nur einem Extremum. Für andere Phasendifferenzen ergibt sich eine

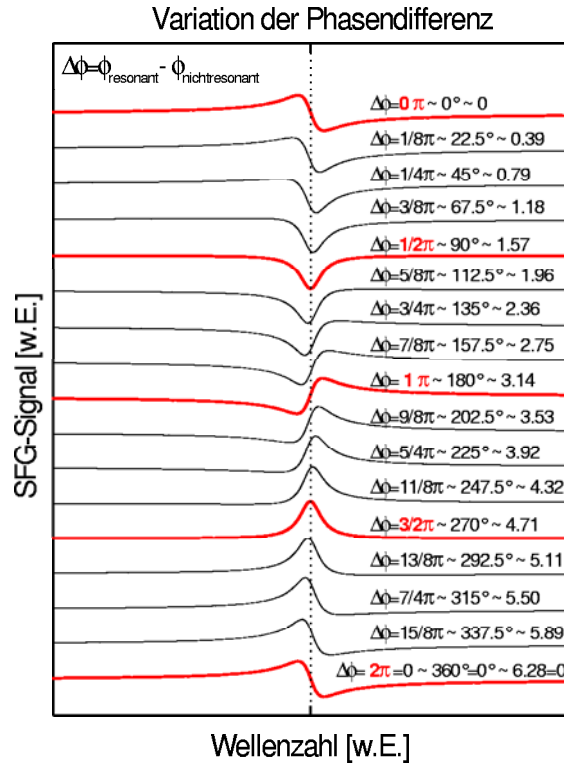


Abbildung C.1: Simulierte SFG-Spektren mit einer Resonanz und einem nichtresonanten Hintergrund vergleichbarer Höhe. Die angegebene Phasendifferenz ist die zwischen der Resonanz und dem nichtresonanten Hintergrund.

Dispersionskurve mit Maximum und Minimum. Bildet man – als ein Maß für die effektive Signalthöhe – die Differenz der Kurvenwerte an diesen Extrempunkten, erhält man:

$$I_{\max} - I_{\min} = \frac{A_1^2}{\gamma_1^2} \left[1 - 4 \frac{\gamma_1}{x} \sin(\phi) + \left(\frac{2\gamma_1}{x} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (\text{C.4})$$

ihr Abstand voneinander, d.h. der Abstand zwischen negativem und positivem Ausschlag der Dispersionskurve ist:

$$\omega_{\max} - \omega_{\min} = \frac{[x^2 - 4\gamma_1 x \sin(\phi) + (2\gamma_1)^2]^{1/2}}{-\cos(\phi)}, \quad (\text{C.5})$$

Der Frequenzmittelpunkt zwischen negativem und positivem Ausschlag der Dispersionskurve stimmt nur in Spezialfällen genau mit der Resonanzfrequenz überein, im allgemeinen liegt er bei:

$$\omega_{\text{Mitte}} = \omega_1 - \gamma_1 \tan(\phi) + \frac{x}{2 \cos(\phi)}. \quad (\text{C.6})$$

Simulierte SFG-Spektren mit einer Resonanz und einem hohen nichtresonanten Hintergrund sind in Abbildung C.1 für ausgewählte Phasendifferenzen abgedruckt. In den in Kapitel 6 behandelten CO/Pd/Al₂O₃/NiAl(110)-Spektren wurden bei Verwendung des

Ti:Sa-Lasersystems eher symmetrische, mit dem Nd:YAG-Lasersystem eher asymmetrische Kurven gefunden (s. Abbildungen 6.11 und 6.13). Obwohl es sich bei den dortigen Phasendifferenzen um Zwischenwerte handelte, sollen hier noch die Kurven mit den nächstgelegenen „glatten“ Vielfachen von π als Phasendifferenz aufgeführt werden:

Phasendifferenz $\phi = 3/2 \pi$

Für diese Phasendifferenz ergibt sich eine auf dem nichtresonanten Hintergrund liegende, symmetrische Linie:

$$I_{SF} = \left(\frac{A_1}{x}\right)^2 + \frac{A_1^2}{(\omega_1 - \omega)^2 + \gamma_1^2} \left[1 + \frac{2\gamma_1}{x}\right]. \quad (\text{C.7})$$

Die Höhe des Peaks über dem nichtresonanten Hintergrund ist:

$$I_{\max} - I_{nrbg} = \frac{A_1^2}{\gamma_1^2} \left[1 + \frac{2\gamma_1}{x}\right], \quad (\text{C.8})$$

seine Halbwertsbreite wiederum $2\gamma_1$. Stellt man sich vor, daß die Parameter der Resonanz einschließlich A_1 fest vorgegeben sind, führt eine Vergrößerung des nichtresonanten Hintergrundes zu einer Erhöhung des Peaks!

Phasendifferenz $\phi = \pi$

Für diese Phasendifferenz ergibt sich folgende, asymmetrische Kurve:

$$I_{SF} = \left(\frac{A_1}{x}\right)^2 + \frac{A_1^2}{(\omega_1 - \omega)^2 + \gamma_1^2} \left[1 + \frac{2(\omega - \omega_1)}{x}\right]. \quad (\text{C.9})$$

Die Signelhöhendifferenz zwischen negativem und positivem Ausschlag ist

$$I_{\max} - I_{\min} = \frac{A_1^2}{\gamma_1^2} \left[1 + \left(\frac{2\gamma_1}{x}\right)^2\right]^{1/2}, \quad (\text{C.10})$$

der Frequenzabstand ist

$$\omega_{\max} - \omega_{\min} = [x^2 + (2\gamma_1)^2]^{1/2}, \quad (\text{C.11})$$

der Frequenzmittelpunkt $\omega_1 - x/2$.

Simulation

Um die Diskussion der mit dem Nd:YAG-Lasersystem gemessenen SFG-Spektren in Kapitel 6 zu erläutern und v.a. das Wechselspiel zwischen Linienbreite und Amplitudengröße für asymmetrische Peaks zu demonstrieren, sei hier nochmal das in Abbildung 6.11 (S. 105) gezeigte Spektrum behandelt. Betrachtet man die dortige bridge-Resonanz isoliert und verwendet die aus der Kurvenanpassung erhaltenen Parameter, kann man Änderungen des Spektrums bei Änderung der Linienbreite und der Amplitude simulieren. In den Abbildungen C.2/C.3 sind die Ergebnisse der Simulationen abgedruckt, die Erläuterung

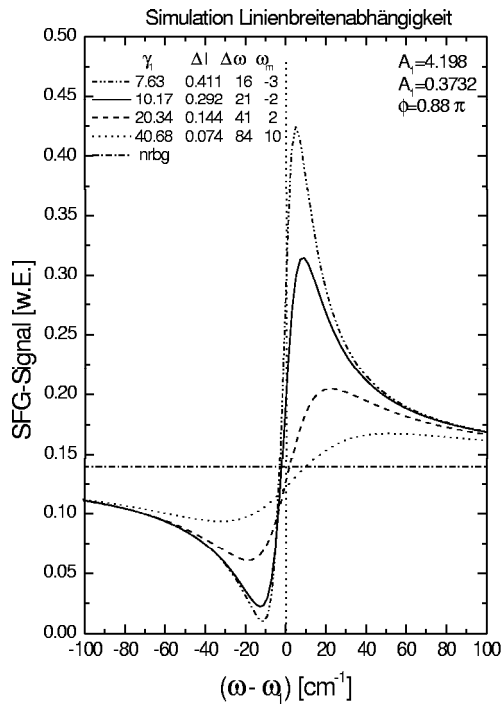


Abbildung C.2: Simulierte Resonanzkurve mit den Parametern des bridge-Peaks aus Abbildung 6.11, es wurde die Linienbreite γ_1 variiert. Die Signaldifferenz zwischen den Extrema ΔI , ihr Frequenzabstand $\Delta\omega$ und ihr Frequenzmittelpunkt ω_m sind angegeben, der Nullpunkt der Frequenzskala ist 1991 cm^{-1} .

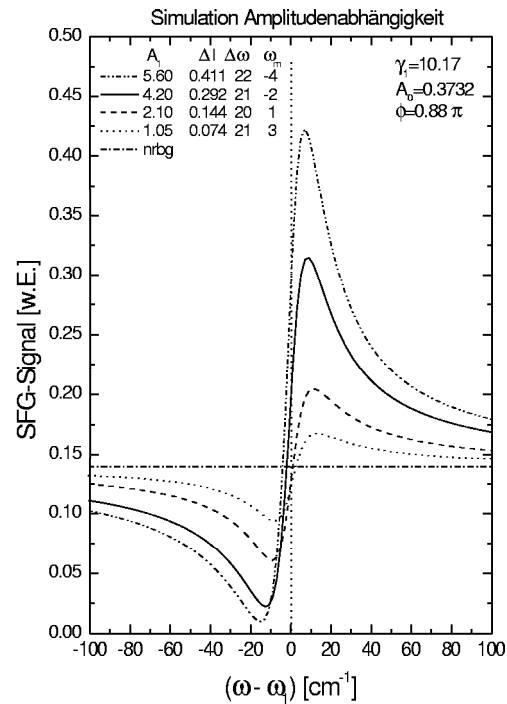


Abbildung C.3: Variation der Amplitude A_1 bei fester Linienbreite γ_1 . Die Benennungen sind die gleichen wie links. Interessant ist, daß die Signaldifferenz zwischen Maximum und Minimum recht linear mit der Amplitude verläuft.

der Größen findet sich in den Unterschriften. Die Signaldifferenz zwischen dem negativen und dem positiven Ausschlag der Dispersionskurve ist recht linear sowohl in der Amplitude als auch in der inversen Linienbreite, der Abstand dieser Extrema ist vergleichbar mit der eigentlichen Linienbreite $2\gamma_1$. Bei Änderungen beider Parameter ergibt sich eine leichte Verschiebung des Mittelpunkts zwischen Maximum und Minimum, so daß diese Größe etwas von der eigentlichen Resonanzfrequenz abweicht. Die Parameter $A_1 = 4.198$ und $\gamma_1 = 10.17$ (durchgezogene Linien) sind die ursprünglichen, das Verhältnis zwischen resonanter und nichtresonanter Amplitude ist $x = 11.2$.

Anhang D

Laserbestrahlung und Temperaturerhöhung

D.1 Gaußscher Strahl

Laserstrahlen werden häufig als Gaußsche Strahlen beschrieben, die sich entlang der z -Achse ausbreiten. Deren Intensität I variiert mit dem Abstand r von der Strahlachse bei festgehaltener z -Koordinate nach [93, 228, 229]

$$I(r) = I_0(z) \exp\left(\frac{-2r^2}{w^2}\right). \quad (\text{D.1})$$

w ist hier der sogenannte Strahlradius oder *spotsize*, die Intensität ist bei $r = w$ auf $1/e^2$ ihres Wertes auf der Achse, $I_0(z)$, gesunken. w ändert sich entlang der Strahlachse nach

$$w(z) = w_0 \left[1 + \left(\frac{z}{z_R} \right)^2 \right]^{1/2} \quad \text{mit } z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (\text{D.2})$$

wobei w_0 für die *minimum spotsize* bei $z = 0$ und λ für die Wellenlänge im Medium steht, z_R ist die sog. Rayleigh-Länge. Die Intensität entlang des Strahls bei $r = 0$ ist

$$I_0(z) = I_0 \frac{w_0^2}{w(z)^2}, \quad (\text{D.3})$$

der halbe Öffnungswinkel Θ des Gaußschen Strahls

$$\Theta = \frac{\lambda}{\pi w_0}. \quad (\text{D.4})$$

Mit einem großflächigen Detektor mißt man das Integral über die Intensität des Laserstrahls und erhält damit seine Leistung P . Es gilt:

$$I_0(z) = 2 \frac{P}{\pi w(z)^2}, \quad (\text{D.5})$$

d.h. ein Strahl mit Zylinder (*flat top*)- statt Gaußprofil mit Radius w und der gleichen Leistung hätte eine Intensität von $I_0/2$. Ähnliche Betrachtungen gelten auch für den

Tabelle D.1: Parameter für den Pumpstrahl des Nd:YAG-Lasersystems.

Größe	λ [nm]	t_p [ps]	W_p [mJ]	Θ [mrad]	P_0 GW	w_0 [mm]	I_0 [$\frac{\text{GW}}{\text{cm}^2}$]	n_{Ph}
Wert	1064	25	30	<0.15	1.1	3	8.0	1.6×10^{17}

zeitlichen Verlauf eines Laserpulses. Geht man vom einfachen Fall eines Gaußpulses ohne *Chirp* aus, ist seine Leistung durch

$$P(t) = P_0 \exp \left[- \left(\frac{t}{\Delta t/2} \right)^2 \ln 2 \right] \quad (\text{D.6})$$

gegeben, wobei seine Pulsdauer t_p gleich der zeitliche FWHM-Breite Δt ist [229]. Mit der korrespondierenden FWHM-Breite im Frequenzraum $\Delta\nu$ ergibt sich ein Zeit-Bandbreite-Produkt von

$$\Delta\nu \Delta t = \frac{2 \ln(2)}{\pi} \simeq 0.441. \quad (\text{D.7})$$

Ist die Energie des Pulses $W_p = \int P(t) dt$, so beträgt seine Leistung am Pulsmaximum (*peak power*):

$$P_0 = 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{W_p}{\Delta t} \simeq 0.94 \frac{W_p}{\Delta t}. \quad (\text{D.8})$$

Ein Rechteckpuls der Länge Δt gleichen Energieinhaltes hätte demnach eine Intensität von ca. $1.06 P_0$. Um diese Formeln ein wenig mit Leben zu füllen, wurden in Tabelle D.1 die entsprechenden Werte für das Nd:YAG-Lasersystem angegeben.

D.2 Verwendete Intensitäten

In diesem Abschnitt soll kurz abgeschätzt werden, mit welchen Intensitäten man es im Experiment zu tun hat. Für den sichtbaren Strahl im SFG-Experiment wurde meist eine Pulsenergie von ca. 200 μJ verwendet. Der aus der SHG/THG-Einheit stammende vis-Puls bei 532 nm wurde mittels eines Teleskops reduziert, so daß in der Zelle ein Strahlradius von ca. 2 mm vorlag. Im Infraroten wurden Pulsenergien von im Mittel ca. 100 μJ bei 5 μm verwendet, der Strahlradius in der Zelle war ca. 1.3 mm. Um eine vereinfachte Übersichtsrechnung zu ermöglichen, soll sich hier die Pulsenergie W_p in einem Zylinderprofil der Fläche $A = \pi w^2$ verteilt gedacht werden. Eine Aufstellung der Ergebnisse findet sich in den Tabellen D.2 und D.3.

D.3 Temperaturerhöhung des Substrats

Im folgenden soll eine kurze Übersichtsrechnung der bei der Laserbestrahlung der Modellkatalysatoren im SFG-Experiment auftretenden thermischen Effekte gegeben werden.

Tabelle D.2: Parameter für den sichtbaren Strahl. Alle Flächendichten sind auf die Kreisfläche $A = \pi w^2 \approx 0.13 \text{ cm}^2$ bezogen.

Größe	λ [nm]	t_p [ps]	w [mm]	W_p [mJ]	W_p [10^{15} Ph]	F_p [$\frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$]	F_p [$\frac{10^{15}\text{Ph}}{\text{cm}^2}$]	P_0 MW	I [$\frac{\text{GW}}{\text{cm}^2}$]
Wert	532	25	2	0.2	0.5	1.6	4	7.5	0.064

Tabelle D.3: Parameter für den IR-Strahl. Alle Flächendichten sind auf die Kreisfläche $A = \pi w^2 \approx 0.05 \text{ cm}^2$ bezogen.

Größe	λ [nm]	t_p [ps]	w [mm]	W_p [mJ]	W_p [10^{15} Ph]	F_p [$\frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$]	F_p [$\frac{10^{15}\text{Ph}}{\text{cm}^2}$]	P_0 MW	I [$\frac{\text{GW}}{\text{cm}^2}$]
Wert	5000	25	1.3	0.1	2.5	1.9	47	3.8	0.075

Eine ausführliche Behandlung der Problematik der Oberflächenerwärmung bei der SFG-Spektroskopie findet sich in [17]. Dort wird zwischen den Effekten durch den transienten Temperatursprung während der Dauer der Laserpulse und durch die Erhöhung der Durchschnittstemperatur der Probe unterschieden.

Wird ein Teil der Energie eines Laserpulses an der Oberfläche eines Substrats absorbiert, kommt es zu einer Temperaturerhöhung. Hicks [230, 231] beschreibt die Modellierung der Temperaturentwicklung im Substrat und Möglichkeiten, diese mittels SHG zu messen. Die Modellierung erfolgt über die Wärmediffusionsgleichung, die für die vorliegenden Randbedingungen gelöst werden muß. Eine genaue Beschreibung der Berechnung für ein unendlich ausgedehntes Substrat findet sich im klassischen Artikel von Bechtel [232]. Er unterscheidet zwischen einem Ansatz mit einer reinen Oberflächenwärmequelle und einem aufwendigeren, der die Erwärmung des Substrats entlang der optischen Eindringtiefe berücksichtigt. Numerische Berechnungen, auch für Pikosekundenpulse, zeigen Größenordnung und Unterschied des Temperatursprungs für beide Ansätze. Eine einfache Parametrisierung des Temperatursprungs für einen Dreieckspuls gibt Burgess [233], die wohl auch von Hicks [231] zur Anpassung an die Meßwerte verwendet wurde. Abweichungen der Maximaltemperatur für Gaußpulse sind kleiner 10 % [230, 233].¹

Typische Parameter der in dieser Arbeit verwendeten Laserstrahlen finden sich in den Tabellen D.2 und D.3. Da der Einfallswinkel beider Strahlen auf der Probe ca. 55° maß, war das Profil des Strahls auf der Oberfläche eine Ellipse, deren Fläche das $\cos(55^\circ)^{-1}$ -fache der Querschnittskreisfläche betrug. Man erhält demnach gegenüber einem normalen Einfall etwa das 0.6-fache z.B. an Intensität. Nur der an der Grenzfläche zwischen Vakuum bzw. Gasphase nicht reflektierte Anteil der einfallenden Energie wird im Substrat

¹In der Tat läßt sich der Verlauf des Temperatursprungs einer reinen Oberflächenwärmequelle in [232] mit der Parametrisierung quantitativ wiedergeben.

Tabelle D.4: Reflektivitäten der verschiedenen Materialien für einen Einfallswinkel von 55° , für die Polarisierungen p/s angegeben in Prozent.

Material / λ	532 nm	790 nm	5000 nm
NiAl [173]	19/58	29/65	72/90
NiAl [174]	24/61	39/72	88/96
Pd [66]	54/81	64/86	95/98
Pt [66]	47/77	55/82	92/97

Tabelle D.5: Thermische Eigenschaften der verwendeten Materialien bei Standardbedingungen. Dichte ρ , Wärmekapazität c_p , Wärmeleitfähigkeit K , thermische Diffusivität $\kappa = K/(\rho c_p)$ [234], Schmelztemperatur T_m .

Material / Eigenschaft	ρ [g cm $^{-3}$]	c_p [J g $^{-1}$ K $^{-1}$]	K [W cm $^{-1}$ K $^{-1}$]	κ [cm 2 s $^{-1}$]	T_m [K]
NiAl [235, 236]	5.9	0.59	0.92	0.26	1911
Pd [237]	12.0	0.246	0.718	0.243	1554.9
Pt [237]	21.5	0.133	0.716	0.250	1768.4

absorbiert. Er ist durch die Fresnelschen Gleichungen gegeben und damit von Material, Einfallswinkel und Polarisation abhängig. Die dielektrischen Konstanten von Pd und NiAl finden sich in Anhang F, die daraus berechneten Reflektivitäten für die verschiedenen Materialien in Tabelle D.4. Man kann erkennen, daß die absorbierten Energien für längerwelliges Licht kleiner sind, wie nach dem Drudemodell zu erwarten, für p -Polarisation immer höher (Stichwort Brewsterwinkel) sind und in einem Bereich von ca. 80% bis 2% der einfallenden Energien liegen. Wiederum fällt der Unterschied zwischen den beiden Literaturquellen für die dielektrische Funktion des NiAl auf. Für NiAl wurde die Reflektivität bei 532 nm auch gemessen, es ergab sich 20 % für p -, 56 % für s -Polarisation, was mit den Werten aus [174] gut übereinstimmt. Materialparameter bei Standardbedingungen sind in Tabelle D.5 aufgeführt. Diskussionen, inwieweit Änderungen der Materialeigenschaften bspw. mit der Temperatur Auswirkungen auf den Temperatursprung haben, finden sich z.B. in [231, 230]. Für die Rechnung wurden die in den Tabellen aufgeführten Werte verwendet. Das Maximum des Temperatursprungs ΔT_m errechnet sich nach [233]:

$$\Delta T_m = \frac{8}{3\sqrt{3}\pi} \left[\left(\frac{I_{abs} \sqrt{\kappa t_p}}{K} \right) \right], \quad (D.9)$$

wobei I_{abs} die absorbierte Intensität und t_p die Pulsdauer ist. Der höchste Temperatursprung ergibt aus der Absorption des sichtbaren Pulses für das NiAl-Substrat mit einer Maximaltemperatur von ca. $\Delta T_m = 70$ K, wenn mit der *flat-top*-Intensität gerechnet wird. Der Verlauf des Temperatursprungs für die entsprechenden Werte wurde nach der Parametrisierung aus [233] errechnet und in Abbildung D.1 aufgetragen.

Das Maximum wäre für Pd ca. $\Delta T_m = 55$ K, mit der absorbierten IR-Intensität für NiAl ca. 30 K bzw. für Pd 6 K. Aus [232] ist bekannt, daß für den realistischeren Ansatz

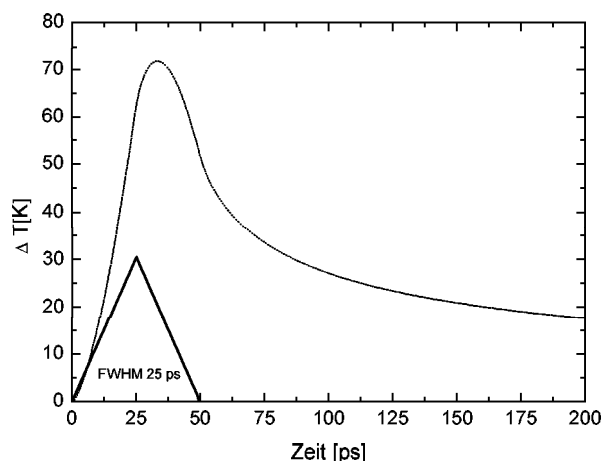


Abbildung D.1: *Temperatursprung während/nach der Anregung mit einem Laserpuls (dünne Kurve), verwendet wurde die Parametrisierung aus [233] für einen Dreieckspuls der vollen Halbwertsbreite 25 ps (siehe Text), die Materialparameter der NiAl-Oberfläche und die Intensität des sichtbaren Strahls, siehe Text/Tabelle.*

einer Wärmeentwicklung entlang der optischen Eindringtiefe ein kleinerer Temperatursprung zu erwarten wäre (dort ca. 70 %). Außerdem wurde hier keine Elektronendiffusion berücksichtigt, die die Temperatursprünge nochmals verkleinern sollte [110]. Jedoch muß man für den gesamten Temperatursprung den für den sichtbaren und den für den infraroten Puls addieren und das genaue Strahlprofil berücksichtigen. Insgesamt sind die errechneten Temperatursprünge doch um eine Größenordnung zu klein, um eine massive thermische Photodesorption zu erwarten, da dafür wegen der ultrakurzen Erwärmung verglichen mit TDS-Messungen deutlich höhere Maximaltemperaturen erreicht werden müßten [106, 110]. Thermische Änderungen des Substrats, insbesondere der Nanopartikel, sind ebenfalls nicht zu erwarten. In Abbildung D.1 erkennt man das schnelle Abklingen des Temperatursprungs eines Laserpulses, der innerhalb der 20 ms bis zum nächsten Laserpuls praktisch auf null zurückgegangen sein sollte.² Für einen realen Kristall endlicher Ausdehnung und einer Wärmesenke (Kühlfinger) müßte mit anderen Randbedingungen gerechnet werden. Immerhin ergibt sich aus der thermischen Diffusivität der Materialien von ca. $0.25 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, daß die Diffusionslänge in einer Sekunde die Ausdehnung eines Kristalls von ca. 1 cm Durchmesser und 2 mm Dicke erreicht hat. Ein Platinkristall dieser Abmessungen hat eine Wärmekapazität von ca. 500 mJ/K. Bei der Bestrahlung mit dem sichtbaren Licht des Ti:Sa-Lasersystems mit $200 \mu\text{J}/\text{Puls}$ und einer Repetitionsrate von 500 Hz ergibt sich eine deponierte Leistung von ca. 30 mW, ohne Kühlung eine Erwärmung von 0.07 K/s. Bei der mit der LN_2 -Kühlung zu erreichenden minimalen Probertemperatur von ca. 80 K wurde bei Messungen mit dem Ti:Sa-Lasersystem tatsächlich eine allmähliche Erhöhung der Durchschnittstemperatur um einige Kelvin gefunden, bei höheren Meßtemperaturen reichte die Kühlung dann aus, um die eingestellte

²Verwendet man Gleichung D.9 und stellt sich vor, daß die gleiche Pulsenergie innerhalb von 20 ms absorbiert würde, ergibt sich eine Reduktion der Peaktemperatur um den Faktor $\sqrt{20 \text{ ms}/25 \text{ ps}} \approx 30000$.

Temperatur zu halten. Für das Nd:YAG-Lasersystem mit vergleichbaren Pulsenergien aber zehnfach kleinerer Repetitionsrate konnte kein meßbarer Proben-temperaturanstieg beobachtet werden.

Anhang E

Pulsenergieabhängigkeit

E.1 Palladium

Für die Messungen am System CO/Pd(111) wurde keine starke Abhängigkeit der Spektren von der verwendeten Pulsenergie beobachtet. Die IR-Energie variierte etwa um einen Faktor zwei, während die einfach zu verändernde Energie des sichtbaren Pulses um einen Faktor 10 verstellt wurde. Eine entsprechende Meßreihe findet sich in Abbildung E.1. Es war die dichte (2 × 2)-CO-Struktur mit dem großen on-top-Peak präpariert worden. In der SFG-Messung wurde die Pulsenergie des sichtbaren Lichts bei einer Proben temperatur von 90 K geändert, wobei mit ca. 10 % der normalerweise verwendeten Pulsenergie von 200 μ J begonnen wurde.¹ Es wurde nur der on-top-Bereich gemessen. In Abbildung E.1 ist das wie üblich auf die Pulsenergien normierte Signal aufgetragen. Mit steigender Pulsenergie erkennt man einen leichten Rückgang des on-top-Peaks, bei 100 % ist das Peakmaximum am kleinsten, bei Rückstellung auf 11 % des Normalwertes ergibt sich ein etwa 10-prozentiger Wiederanstieg des Signals. Die Position des Peaks ändert sich nicht. Wie in Abschnitt 3.4.3 beschrieben, rühren Signaländerungen in diesem Ausmaß nicht von Nichtlinearitäten des Detektionssystems her. Führt man eine Kurvenanpassung durch, findet man, daß die Amplituden in den vier zuerst gemessenen Spektren wenig variieren und für höhere Energien v.a. eine kleine, reversible Zunahme der Linienbreite auftritt, die Linienhöhe reduziert. Zwischen dem ersten und dem fünften Spektrum, die mit vergleichbarer Energie gemessen wurden, tritt eine 12-prozentige Reduktion der Amplitude auf, so daß sich das Adsorbat in seiner Ordnung oder seiner Bedeckung mglw. leicht ändert. Solche Variationen wurden jedoch auch beim bloßen Warten ohne Laser einstrahlung festgestellt, was auf ein bei tiefen Temperaturen langsames Einstellen der CO-Gleichgewichtsstruktur zurückgeführt werden kann. Sie ändern nichts an der Interpretation des Spektrums.

Eine schnellere Meßmethode besteht darin, die IR-Wellenzahl auf dem on-top-Peak festzuhalten und dabei die vis-Energie zu variieren. Dies ist nur dann eine gute Methode zur

¹Hier und in den nächsten Abschnitten sind jeweils nur die Pulsenergien angegeben, da diese gemessen und nicht immer identische Strahlparameter verwendet wurden. Für eine Abschätzung der Intensitäten siehe Anhang D.3.

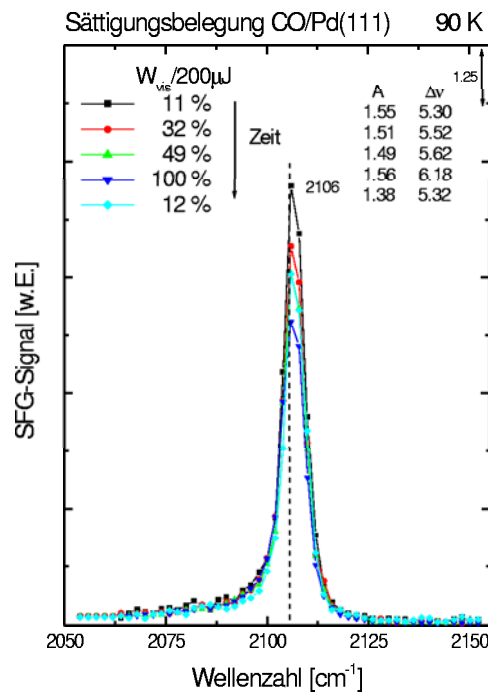


Abbildung E.1: Pulsenergieabhängigkeit des on-top-Peaks von CO/Pd(111) bei 90 K. Aus einer Kurvenanpassung erhaltene Werte für die resonante Amplitude (A) und die Linienbreite ($\Delta\nu$) sind angegeben. Neben einer reversiblen Signalverkleinerung mit höherer Pulsenergie, die v.a. auf eine Linienverbreiterung zurückzuführen ist, sieht man auch eine Signalabnahme mit der Zeit, die aber auf die allmähliche Gleichgewichtseinstellung der CO-Lage zurückgeführt wird.

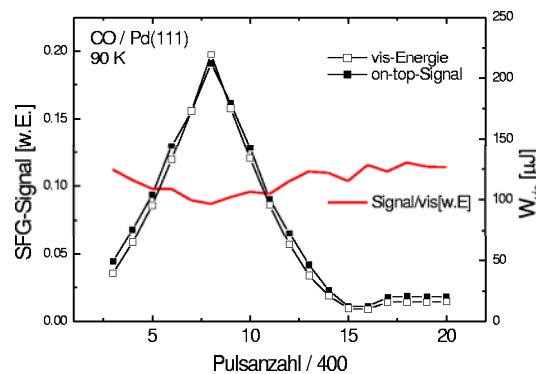


Abbildung E.2: Pulsenergieabhängigkeit des on-top-Peakmaximums von CO/Pd(111) bei 90 K. Bei höherer Pulsenergie verkleinert sich das Signal um bis zu 10 %, die Änderung ist jedoch reversibel. Im Bereich der hier verwendeten Energien wurde auch bei permanenter Bestrahlung im Rahmen der Meßgenauigkeit keine stetige Signalabnahme gefunden.

Ermittlung der Signalstärke, wenn weder eine Linienverschiebung noch eine Linienformänderung eintritt. Entsprechende Auftragungen des SFG-Signals und der Pulsenergie finden sich in Abbildung E.2, außerdem wurde hier das Verhältnis des Signals zur Pulsenergie aufgetragen. Mit wachsender Energie erkennt man den reversiblen Rückgang

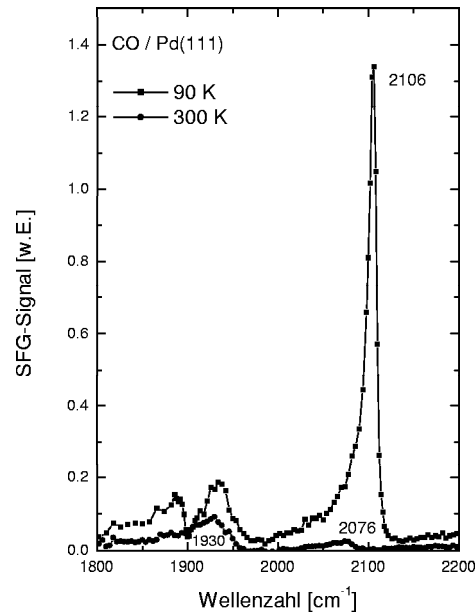


Abbildung E.3: Spektren von CO/Pd(111) mit hoher Pulsenergie (700 μJ) im CO-Hintergrunddruck von 2×10^{-6} mbar bei 90 K und 300 K. Vgl. bspw. mit Abbildung 5.4.

des Verhältnisses um wieder ca. 10 %, wenn die Energie zwischen 30 μJ und 220 μJ geändert wird. Damit liegt es nahe, auch diese Variation auf eine Vergrößerung der Linienbreite zurückzuführen. Bei diesen Pulsenergien konnte jedoch bei festgehaltener Energie im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Signalabnahme bei längerwährender Bestrahlung festgestellt werden, so daß keine fortgesetzte Entleerung der Oberfläche stattfindet. In Abbildung E.3 sind nochmals Spektren von CO/Pd(111) gezeigt, die in einem CO-Hintergrunddruck von 2×10^{-6} mbar bei 90 K und bei 300 K mit einer deutlich höheren Pulsenergie von 700 μJ aufgenommen wurden und die mit denen mit der normalerweise verwendeten Pulsenergie gemessenen in Abschnitt 5.3 übereinstimmen. Insgesamt kann man daher die gezeigten Spektren von CO/Pd(111) als von der Laserbestrahlung unbeeinflusst ansehen.

E.2 Pd/Al₂O₃/NiAl(110)

Wie in Abschnitt 3.6 erläutert, ist es denkbar, daß die im SFG-Experiment verwendete Laserstrahlung eine Veränderung der Struktur des Modellkatalysators oder seines Adsorbats herbeiführt. In der Tat wurde in der Gruppe von F. Träger intensive Laserstrahlung zum gezielten Modifizieren von Nanopartikeln eingesetzt [103, 104]. Die Verwendung einer möglichst hohen Intensität ist jedoch gerade bei der SFG-Spektroskopie von auf Nanopartikeln adsorbiertem CO erforderlich, um ein gutes Signal/Rauschverhältnis zu erreichen. Hier soll diskutiert werden, welche Effekte bei der Messung mit verschiedenen

hohen Energien des sichtbaren Pulses beobachtet wurden. Systematische Untersuchungen bezüglich der IR-Pulsenergie wurden nicht durchgeführt, da diese nicht ohne größere Eingriffe in das Experiment geändert werden konnte. Jedoch variierte aufgrund sich langsam ändernder Parameter² die OPG-Ausgangsleistung um einen Faktor drei, auch eine stärkere Fokussierung des IR-Strahls führte zu keiner signifikanten Änderung der Spektren. Diese Beobachtung ist verständlich, da nach Tabelle D.4 Pd und NiAl im Infraroten deutlich mehr Energie reflektieren als im Sichtbaren und vergleichbare Intensitäten zum Einsatz kamen. Für den Ti:Sa-Lasersystem-Aufbau existieren solche systematischen Untersuchungen nicht, die Stabilität von CO auf der Pt(111)-Oberfläche wurde aber anhand von Belegungsserien und TPD-Messungen nachgewiesen [2]. Die mit dem Ti:Sa-Lasersystem an den Nanopartikeln gemessenen Spektren wurden für gewöhnlich in einem CO-Hintergrunddruck aufgenommen, auch um eine mögliche Photodesorption von CO zu kompensieren. Dieses Verfahren wird auch in anderen Arbeitsgruppen angewandt [109]. Im folgenden werden mit dem Nd:YAG-Lasersystem mit und ohne Hintergrunddruck aufgenommene Meßserien präsentiert, wobei die Messungen an verschiedenen Nanopartikelpräparationen und bei unterschiedlichen Temperaturen vorgenommen wurden.

E.2.1 Messungen bei 200 K

In Abbildung E.4 ist eine Serie von SFG-Spektren an 3 nm großen Pd-Nanopartikeln auf dem Al₂O₃-Film gezeigt, bei denen bei einem Hintergrunddruck von 1×10^{-6} mbar CO die Energie der sichtbaren Pulse von 20 bis 470 μ J variiert wurde. Die maximal verwendete vis-Energie vor Aufnahme der Serie betrug 150 μ J. Die durchgezogenen Linien sind Fits der Gl. 2.53 (S. 22) mit zwei Schwingungsmoden an die Meßdaten. Wie üblich wurde das von der Detektion gemessene SFG-Rohsignal auf die IR- und vis-Pulsenergien normiert, so daß sich die Änderung der Pulsenergie um eine Größenordnung nur in dem höheren Rauschen für kleine Pulsenergien widerspiegelt. Hier wie im folgenden wurde in den Diagrammen immer die gemessene Energie W_{vis} des sichtbaren Pulses angegeben, für eine Abschätzung der auftretenden Intensität aus der gegebenen Pulsenergie sei auf Anhang D.3 verwiesen. Der qualitative Informationsgehalt aller Spektren ist der gleiche: wie für die kleinen 90 K-Deponate zu erwarten, finden sich ein bridge- und ein on-top-Signal an der gewohnten Position. Für verschieden große Pulsenergien zeigen sich jedoch, was Details der Spektren betrifft, Unterschiede. Obwohl bspw. das 50 μ J-Spektrum ein starkes Rauschen zeigt, ist seine Dynamik, v.a. was den positiven Ausschlag der Dispersionskurve des bridge-Peaks angeht, größer als die der Spektren höherer Energien, zudem ergibt die Fitkurve scheinbar eine bessere Anpassung an die Meßwerte. Bei größeren Pulsenergien erkennt man eine leichte Rotverschiebung der Linienposition, die Steigung der Dispersionskurven ist für sie kleiner, was auf eine größere Linienbreite hinweist. Eine wichtige Beobachtung betrifft die Reversibilität der Spektren: Auch nach Aufzeichnung des Spektrums mit der höchsten Pulsenergie von 470 μ J läßt sich das 50 μ J-Spektrum perfekt reproduzieren, in Signalform und auch -stärke. Demnach hat die Exposition ei-

²Im Sinne einer „Tag zu Tag“ bzw. „Woche zu Woche“-Variation.

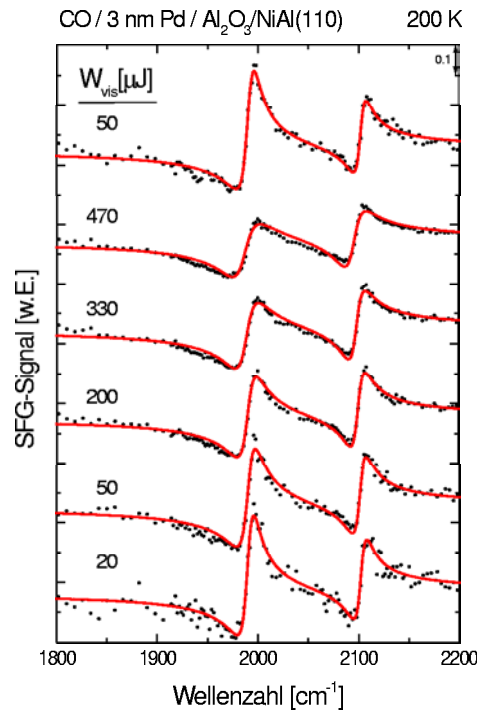


Abbildung E.4: Pulsenergieabhängigkeit der SFG-Spektren von CO auf 3 nm großen Pd-Nanoteilchen im CO-Hintergrunddruck von 1×10^{-6} mbar bei 200 K. Die Spektren wurden um 3 y-Achsenabschnitte versetzt gestapelt.

ner höheren Pulsenergie keine permanenten strukturellen Änderungen der Nanopartikel hervorgerufen.

Um einen quantitativeren Zugang zu den Spektren zu erhalten, sollen die aus der Kurvenanpassung erhaltenen Linienparameter diskutiert werden. Dazu wurden in Abbildung E.5 die Amplituden von bridge, on-top und nichtresonantem Hintergrund aufgetragen, wobei dessen geringe Amplitude nicht über seine beträchtliche Höhe im Spektrum hinwegtäuschen soll, wie man bei Betrachtung der untersten Kurve in Abb. E.4 erkennt, deren Grundlinie nicht verschoben wurde. Seine Amplitude ändert sich mit der vis-Energie

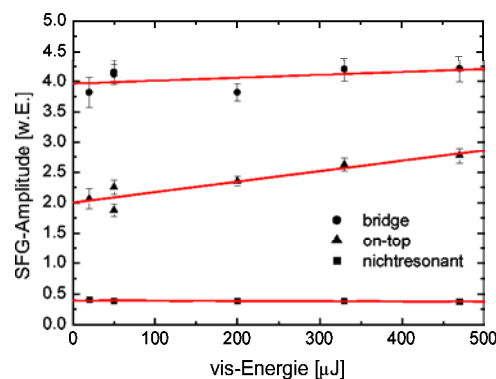


Abbildung E.5: Pulsenergieabhängigkeit der Amplitude von bridge- und on-top-Peak aus Abb. E.4.

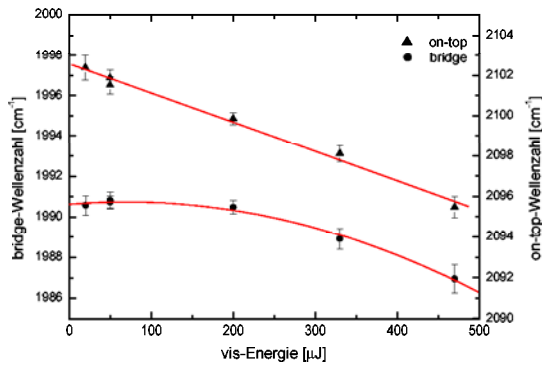


Abbildung E.6: Pulsenergieabhängigkeit der Positionen von bridge- und on-top-Peak aus Abb. E.4. Die durchgezogenen Linien leiten das Auge.

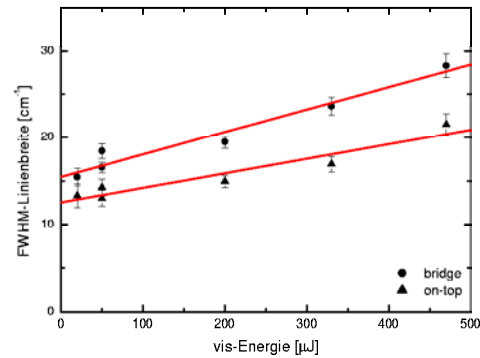


Abbildung E.7: Pulsenergieabhängigkeit der Linienbreiten von bridge- und on-top-Peak aus Abb. E.4.

praktisch nicht, während die des bridge-Peaks leicht, die des on-top-Peaks stärker zunimmt. Wie in den Abbildungen E.6 und E.7 zu erkennen, werden die Linienpositionen mit höherer Pulsenergie tatsächlich um einige reziproke Zentimeter rotverschoben, während die Linienbreiten mit der Pulsenergie deutlich zunehmen. Bei der höchsten Energie von $470 \mu\text{J}$ haben sie sich gegenüber der $50 \mu\text{J}$ -Kurve beinahe verdoppelt. Aufgrund der Dispersionsform der Spektren ist besonders die Änderung in der Amplitude mit dem bloßen Auge schwer erkennbar. Beispielsweise würde man beim Übergang von der $50 \mu\text{J}$ - zur $470 \mu\text{J}$ -Kurve v.a. eine Reduktion der bridge-Amplitude vermuten, obwohl diese praktisch gleich bleibt, sich jedoch die on-top-Amplitude leicht vergrößert.

Zur Demonstration wurden in Abbildung E.8 die Fitkurven an die $50 \mu\text{J}$ - und die $470 \mu\text{J}$ -Kurve nochmals aufgetragen, zusammen mit einer Simulation, bei der – bis auf die Linienbreiten – die Parameter der $50 \mu\text{J}$ -Fitkurve verwendet wurden. Für die Linienbreiten wurden die größeren Werte der $470 \mu\text{J}$ -Kurve eingesetzt. Die simulierte Kurve weist nun in der Tat eine deutlich größere Ähnlichkeit mit der $470 \mu\text{J}$ -Kurve auf, so daß der Hauptgrund für das unterschiedliche Aussehen der beiden behandelten Spektren in der größeren Linienbreite bei höherer Pulsenergie zu suchen ist. Auswirkungen unterschiedlicher Amplituden bzw. Linienbreiten auf das Aussehen der Dispersionskurven werden nochmals in Anhang C demonstriert.

Trotzdem sollten die Werte aus der Anpassung nicht zu absolut genommen werden, v.a. da die mit größeren Pulsenergien aufgenommenen Meßkurven nicht im gesamten Wellenzahlbereich gut angepaßt werden. Die in den Abbildungen gegebenen Fehlerbalken sind die von der Fitroutine gegebenen Standardfehler, die mögliche Variationsbreite der Werte ist jedoch größer. Durch Änderung der Parameter findet sich für die $470 \mu\text{J}$ -Kurve bspw. ein nicht viel schlechterer Fit mit einer um 0.2 kleineren Amplitude des on-top-Peaks, die durch eine etwas kleinere Linienbreite kompensiert wird. Demnach sind auch gleichbleibende Amplituden für beide Peaks mit den Daten vereinbar.

Die einfachste Erklärung der beobachteten Linienverschiebung und –verbreiterung sind

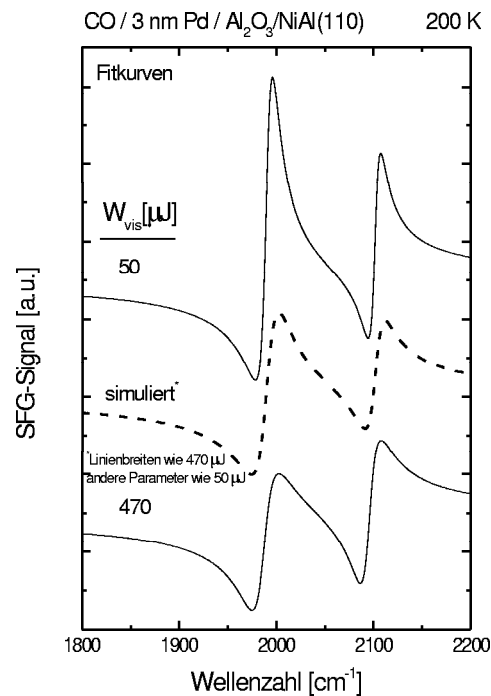


Abbildung E.8: *Pulsenergieabhängigkeit der SFG-Spektren von CO auf 3 nm großen Pd-Nanoteilchen im CO-Hintergrunddruck von 1×10^{-6} mbar bei 200 K. Gezeigt sind die Fitkurven des 50 μJ - und des 470 μJ -Spektrums aus Abb. E.4, sowie eine Simulation, in der in der 50 μJ -Kurve die Linienbreiten der anderen Kurve eingesetzt wurden.*

durch die absorbierte sichtbare Laserstrahlung hervorgerufene thermische Effekte. Wie in Abschnitt 3.6 beschrieben wurde, muß generell zwischen der transienten ultrakurz- en Erhöhung der Oberflächentemperatur während der Laserpulse und der Erhöhung der Durchschnittstemperatur unterschieden werden. Wäre es bei den hier gezeigten Messungen zu deutlichen Unterschieden in der Durchschnittstemperatur gekommen, müßte sich das v.a. in einer hier nicht beobachteten Verkleinerung des on-top-Signals zeigen, da sich dies in 1×10^{-6} mbar CO oberhalb von 200 K reduziert (s. Abb. 6.29). Aus dem gleichen Grund ist daher auch nicht anzunehmen, daß für die verschiedenen Pulsenergien große Unterschiede in der Bedeckung der Oberfläche vorlagen, zumal eine mögliche schwache Photodesorption durch den Hintergrunddruck wieder ausgeglichen worden wäre. Demzufolge sind die Effekte eher einer transienten Temperaturerhöhung zuzuschreiben, welche die Bedeckung nicht ändert. Um ihr Ausmaß zu quantifizieren, müßte man bei kleinen Pulsenergien Spektren einer gegebenen Bedeckung, jedoch unterschiedlicher Temperatur heranziehen. Zum Vergleich können aus den vorliegenden Messungen allenfalls die Spektrenpaare in den Abbildungen 6.22/6.23 (S. 119) dienen, bei denen in einer Heizserie an einer Sättigungsbelegung einmal bei einer gegebenen Temperatur, dann – ohne Nachbelegung – bei 90 K gemessen wurde, leider wurden diese jedoch auch mit relativ hohen vis-Pulsenergien von ca. 370 μJ aufgenommen. Zieht man nur die bridge-Resonanz zum Vergleich heran, hat das bei 250 K und dann bei 90 K gemessene Spektrenpaar eine vergleichbare Linienbreitendifferenz von ca. 10 cm^{-1} . Entsprechend würde man, wenn man nur die Spektren der Heizserie heranzieht, vergleichbare Änderungen in der Linienbreite

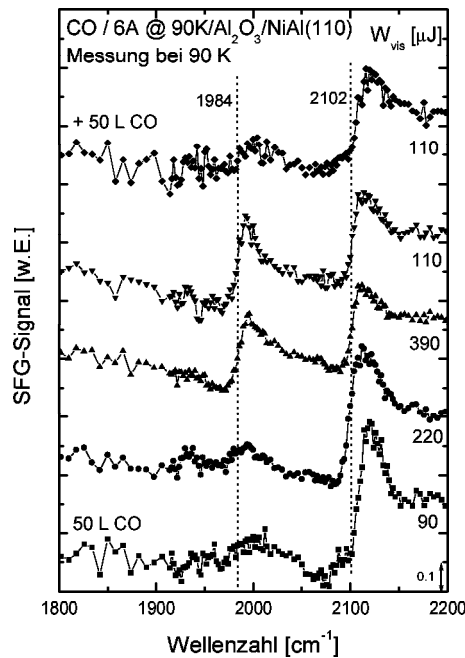


Abbildung E.9: *Vis-Pulsenergieabhängigkeit der SFG-Spektren von CO auf 3.5 nm großen Pd-Nanoteilchen nach Exposition einer Sättigungsbelegung bei 90 K. Die Änderungen nach Messungen mit bis zu 390 μJ können durch Wiederbelegung mit CO weitgehend rückgängig gemacht werden.*

beim Heizen von 90 K auf 250 K feststellen – unter Vernachlässigung von Besetzungsänderungen. Anhand dessen mag man einen transienten Temperatursprung von ca. 150 K bei der Verwendung einer vis-Energie von 470 μJ annehmen – was etwa der Größenordnung entspricht, die man auch aus der Überschlagsrechnung in Anhang D.3 für das NiAl(110)-Substrat erhält. Da eine Bedeckungsänderung ausgeschlossen wurde, lassen sich die beobachteten temperaturabhängigen Linienverbreiterungen und -verschiebungen durch ein z.B. für CO/Ru(001) und CO/Ni(111) detailliert untersuchtes „Dephasing“ der CO-Streckschwingung durch anharmonische Kopplung an niederfrequente Moden wie die frustrierte Translation bzw. Rotation des CO-Moleküls oder die CO-Metallschwingung verstehen [238, 239, 240, 241]. Von ihrer Größe her sind die Verschiebungen und Verbreiterungen vergleichbar mit denen von CO/Ni(111) bei einer ähnlichen statischen Temperaturerhöhung [238].

Ogleich das Auftreten der Änderungen in den Spektren für sich genommen interessant ist [242, 243], war es im Rahmen der hier präsentierten Untersuchungen eher unerwünscht, so daß üblicherweise mit einer vis-Energie von 200 μJ gearbeitet wurde, die nur eine leichte Linienverbreiterung verursachte, aber noch ein gutes Signal/Rauschverhältnis zuließ.

E.2.2 Messungen bei 90 K

Wie in Kapitel 6 schon ausführlich behandelt wurde, finden große Änderungen in den Spektren der Pd-Nanopartikel – besonders der 90 K-Deponate – beim Heizen von 90 K

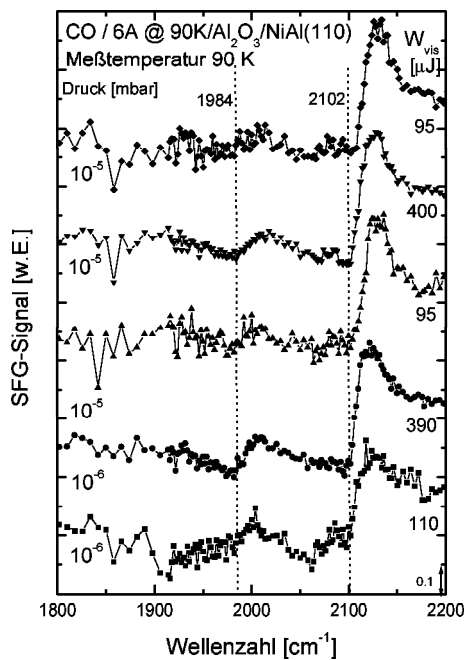


Abbildung E.10: Vis-Pulsenergieabhängigkeit der SFG-Spektren von CO auf 3.5 nm großen Pd-Nanoteilchen im CO-Hintergrunddruck von 1×10^{-6} mbar bzw. 1×10^{-5} mbar bei 90 K: Bei 1×10^{-5} mbar stimmen Spektren bei verschieden großen Energien sehr gut überein.

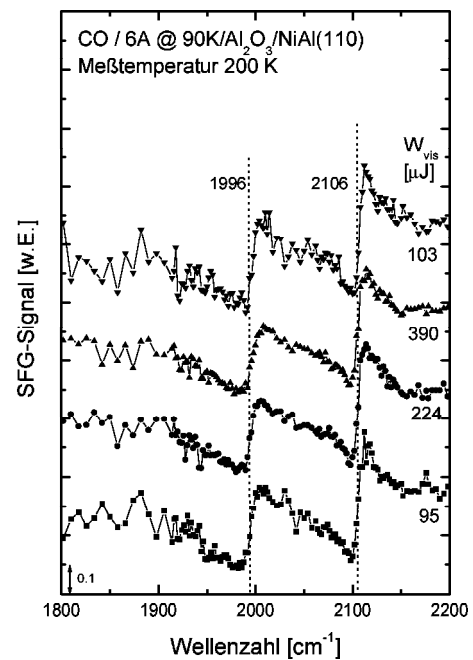


Abbildung E.11: Vis-Pulsenergieabhängigkeit der SFG-Spektren von CO auf 3.5 nm großen Pd-Nanoteilchen im CO-Hintergrunddruck von 1×10^{-5} mbar bei 200 K. Die Spektren bei verschieden großen Energien stimmen sehr gut überein.

an aufwärts statt. Demzufolge sollten thermische Effekte der Laserstrahlung bei dieser Temperatur besonders deutlich zutage treten. Belegt man eine frische Präparation von 3.5 nm großen Pd-Partikeln, die bei 90 K gewachsen wurden, bis zur Sättigung mit CO und mißt mit zunehmenden vis-Pulsenergien, finden sich, wie in Abbildung E.9 zu sehen, in der Tat deutliche Änderungen in den Spektren. Der für eine frische Partikelpräparation typische Verlauf mit einem großen Signal im on-top- und einem kleinen im bridge-Bereich, hier aufgenommen mit $90 \mu\text{J}$, bleibt bei einer vis-Energie von $220 \mu\text{J}$ unter einer leichten Rotverschiebung des on-top erhalten, um sich dann bei $390 \mu\text{J}$ in ein Spektrum mit ähnlich starken bridge und on-top umzuwandeln. Dieses Spektrum ist mit dem einer identischen Präparation zu vergleichen, die bei kleinerer vis-Energie auf 200 K geheizt wurde (Abbildung 6.17). Bei einer erneuten Messung bei $110 \mu\text{J}$ bleibt der Verlauf bis auf eine leichte Vergrößerung des bridge-Signals erhalten, demnach hat eine permanente Änderung stattgefunden. Nach einer Nachbelegung mit 50 L CO erhält man einen mit dem Ausgangsspektrum vergleichbaren Verlauf, wobei das on-top-Signal leicht abgenommen hat, was aber im Rahmen der Variationen bei einer direkten Exposition bei Temperaturen unterhalb ca. 200 K ist. Die hohe vis-Energie hat demnach keine permanenten strukturellen Änderungen der Pd-Teilchen hervorgerufen, sondern lediglich eine Erwärmung mit einer Änderung der Adsorbatstruktur im Sinne einer thermischen Reor-

ganisation oder Desorption. Da man es hier gerade mit einer Tieftemperaturstruktur zu tun hat mit mglw. kleinen Bindungs/Umwandlungsenergien, ist der Effekt im Spektrum – wie erwartet – groß.

Geht man davon aus, daß in der Tat lediglich eine geringe Abnahme der CO-Bedeckung Grund für die Änderung der Spektren ist, erscheint es möglich, daß beim Anbieten eines CO-Hintergrunddrucks die beobachtete Umwandlung verhindert werden kann. In der Serie aus Abbildung E.10 wurde daher dieselbe Probe Hintergrunddrücken von 1×10^{-6} mbar und 1×10^{-5} mbar CO ausgesetzt. Das erste, beim kleineren Druck mit $110 \mu\text{J}$ vis-Energie gemessene Spektrum gleicht dem unmittelbar vorher aufgenommenen obersten aus Abbildung E.9. Mißt man beim gleichen Druck mit $390 \mu\text{J}$, erkennt man im on-top-Bereich eine Signalzunahme, die wahrscheinlich auf eine von der vermuteten Temperaturerhöhung induzierte bessere Ordnung des Adsorbats zurückzuführen ist, der bridge-Bereich bildet sich ebenfalls klarer aus. Bei der Messung in 1×10^{-5} mbar CO mit $95 \mu\text{J}$ vis-Energie erfährt der on-top-Peak eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen, während der bridge-Peak wiederum leicht abnimmt – Zeichen für eine Zunahme der Bedeckung (s. Abbildung 6.15 (S. 111)). Eine sehr gute Reproduktion dieses Spektrums ergeben die im gleichen Druck mit $400 \mu\text{J}$ und erneut $95 \mu\text{J}$ aufgenommenen nachfolgenden Meßkurven. Demnach ist bei Hintergrunddrücken von 1×10^{-5} mbar bzw. 1×10^{-6} mbar und vis-Pulsenergien $< 400 \mu\text{J}$ eine weitgehende Unabhängigkeit von der Pulsenergie festzustellen. Dies läßt sich durch Verwendung derselben Probe bei einer Meßtemperatur von 200 K bestätigen (siehe Abbildung E.11).

E.2.3 Zusammenfassung

Wie schon in Abschnitt 6.5 erwähnt und aus einigen Spektren ersichtlich, war die Signalstärke von CO auf den Nanopartikeln gelegentlich sehr klein, so daß vereinzelt vis-Energien von ca. $350 \mu\text{J}$ verwendet wurden. Nach den Ausführungen in diesem Anhang ist bei solchen Energien eine qualitative Änderung der Spektren nur dann zu erwarten, wenn mit Hintergrunddrücken $< 1 \times 10^{-6}$ mbar gearbeitet wird. Die üblicherweise verwendete Pulsenergie von ca. $200 \mu\text{J}$ war dagegen geeignet, auch Sättigungsbedeckungen ohne Hintergrunddruck unverändert zu erhalten. Dies verdeutlicht sich nochmals in den mit einer vis-Pulsenergie von ca. $200 \mu\text{J}$ bei 200 K aufgenommenen Spektren in Abbildung E.12, die bei aufeinanderfolgenden Messungen nur minimal differieren, sowie in den bei 90 K gemessenen Kurven in Abbildung E.13, die nur geringe Unterschiede gegenüber einer Messung bei $65 \mu\text{J}$ aufweisen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß mit verschiedenen Pulsenergien aufgenommene SFG-Spektren meist nur im Detail Unterschiede aufweisen, die im wesentlichen auf den transienten Temperatursprung bei der Absorption des sichtbaren Pulses zurückzuführen sind. Eine Veränderung des Modellkatalysators wurde in keinem Fall beobachtet. Abgesehen von den in den Abbildungen 6.22 und 6.23 des Abschnitts 6.6.2 präsentierten Messungen sind alle außerhalb dieses Anhangs dargestellten Messungen als von vis-Pulsenergie-Effekten im wesentlichen unbeeinflußt anzusehen.

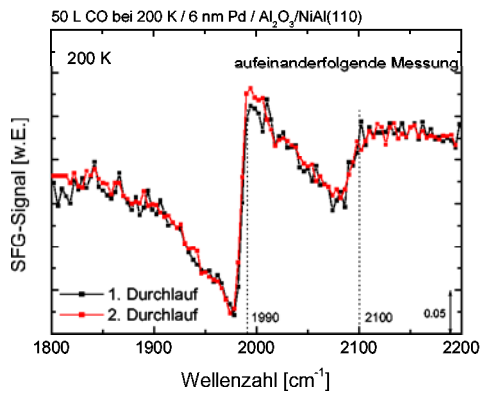


Abbildung E.12: Wiederholte Spektrenaufnahme auf einer Nanopartikelpräparation von 6 nm mittlerer Größe mit einer Sättigungsbelegung bei 200 K. Als vis-Pulsenergie wurde ca. 200 μJ verwendet.

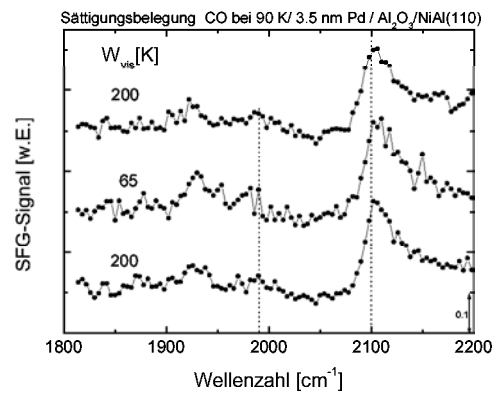


Abbildung E.13: Verwendung verschiedener vis-Pulsenergien auf einer Nanopartikelpräparation von 3.5 nm mittlerer Größe.

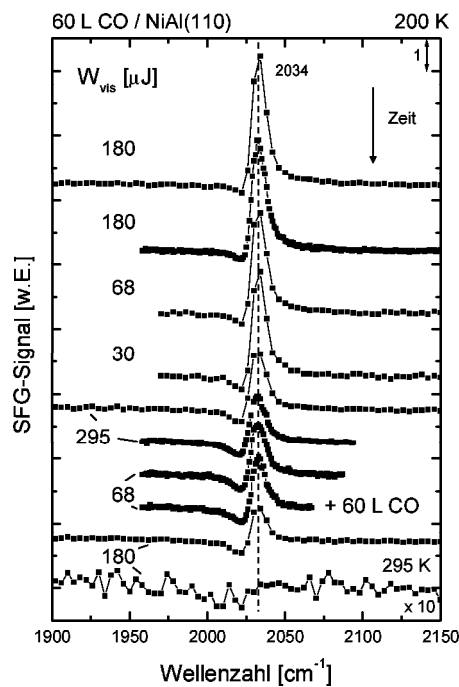


Abbildung E.14: Pulsenergieabhängigkeit der SFG-Spektren von 60 L CO auf NiAl(110) bei 200 K. Die Zeitachse geht nach unten.

E.3 NiAl(110)

Die in Abbildung E.14 präsentierte Serie von SFG-Spektren von bei 200 K auf NiAl(110) adsorbierten 60 L CO wurde durchgehend bei 200 K Proben temperatur aufgenommen, jedoch mit unterschiedlichen vis-Pulsenergien. Wegen der entsprechend niedrigeren Bedeckung ist das resonante Signal bei 2034 cm^{-1} verglichen mit dem nichtresonanten Hin-

tergrund gegenüber den Anfangsspektren in Abb. A.2 in Anhang A kleiner und zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Wiederum nimmt das Signal mit der Zeit ab, ohne sich jedoch in der Frequenz zu verschieben. Scheinbar hat jedoch die verwendete vis-Pulsenergie einen Einfluß. Jeweils in den Spektren, die mit einer Energie von 180 μJ oder 295 μJ aufgezeichnet wurden, findet sich ein Signalrückgang, der größte im ersten mit 295 μJ aufgezeichneten Spektrum, bei Verwendung kleinerer Energien (30 μJ bzw. 70 μJ) bleibt die Signalstärke im wesentlichen konstant. Ein erneutes Anbieten von 60 L CO stellt jedoch die ursprüngliche Signalstärke nicht wieder her, auch bei Verwendung kleinerer Energie, was eher gegen eine Leerung der Oberfläche spricht. Auch hier mag eine zunehmende Verunreinigung der Oberfläche eine Rolle spielen – bspw. ergab sich vor dem ersten Spektrum mit 295 μJ eine doppelt so lange Wartezeit wie vor den anderen Spektren. Zur letztendlichen Klärung des Signalrückgangs müßten demnach weitere systematische Untersuchungen durchgeführt werden.

Anhang F

Optische Konstanten der untersuchten Materialien

Unter optischen Konstanten eines Materials versteht man i.a. die linearen optischen Größen Brechungsindex $\tilde{n}(\omega)$, dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$, Suszeptibilität $\chi^{(1)}(\omega)$ und Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$. Alle Größen sind komplex, kennt man eine von ihnen, lassen sich die anderen berechnen, zwischen den letzten drei bestehen sogar lineare Beziehungen. Am gebräuchlichsten sind \tilde{n} und $\varepsilon = \tilde{n}^2$. Real- und Imaginärteil aller Größen sind nicht unabhängig voneinander, sondern über Kramers-Kronig-Relationen miteinander verknüpft [74]. Die optischen Eigenschaften eines Materials können mit verschiedenen Methoden bestimmt werden, neben experimentellen – optischen Reflexions- und Transmissionsverfahren und Photoemissionsmessungen – kommen auch Bandstrukturrechnungen infrage, die über die Joint Density of States (JDOS) das optische Spektrum liefern. Für eine Vielzahl „gängiger“ Materialien finden sich Auflistungen optischer Konstanten in weiten Energiebereichen in Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids* [66, 75], für „speziellere“ muß man auf die sonstige Literatur zurückgreifen, in unserem Falle z.B. für NiAl. Kennt man die optischen Eigenschaften des Bulks, stellt sich die Frage, wie sich aus diesen die optischen Konstanten für Oberflächen [24] oder bspw. freie oder sogar geträgerte Cluster [74, 37] ergeben.

Das Substrat NiAl wurde in unserer Abteilung schon häufig verwendet. Konkreten Eingang in Experimente findet seine dielektrische Funktion bspw. in der Lichtemission von auf Al_2O_3 auf NiAl(110) geträgerten Clustern [244]. In der Literatur finden sich mehrere Referenzen für die dielektrische Funktion von NiAl. Optische Messungen z.B. in [173, 171, 174], Rechnungen und Photoemissionsmessungen in [175, 245], nur Rechnungen z.B. in [172, 246]. Die Messungen von Schlemper [171, 174] sind in Hinsicht auf ihre Auswertung interessant, da ein Fit des Kramers-Heisenberg-Modells vorgenommen wurde, dessen Ergebnis sich in [171] findet (s. Abbildung F.3). Für NiAl ermöglicht die Anpassung mithilfe 4 gedämpfter Oszillatoren und einem (Drude-)Beitrag freier Elektronen nach Angaben des Autors eine Abweichung $< 0.5\%$ von den Meßdaten. Hier läge der Gedanke nahe – analog dem Vorgehen von Tadjeddine [55] – dem Oszillator, der am dichtesten bei ω_{vis} und ω_{SF} liegt, den dominierenden Beitrag zu Betrag und Phase des

Tabelle F.1: *Optische Konstanten für NiAl*, mit *skin depth* [37] $\delta = \frac{\lambda}{2\pi\kappa}$ (1/e-Tiefe für die Feldstärke). Werte nach *Jacobi & Stahl* [173]

Ursprung	λ [nm]	$\hbar\omega$ [cm ⁻¹]	$\hbar\omega$ [eV]	ϵ_1	ϵ_2	n	κ	δ [nm]
Nd:YAG 2000 cm ⁻¹ SFG	481	20795	2.58	1.510	10.535	2.465	2.137	36
Nd:YAG [93]	532.1	18795	2.33	2.806	10.220	2.589	1.974	43
Nd:YAG 2000 cm ⁻¹ DFG	595	16795	2.08	2.477	8.906	2.421	1.839	51
Ti:Sa 2000 cm ⁻¹ SFG	682	14658	1.82	0.197	7.964	2.020	1.971	55
Ti:Sa	790	12658	1.57	-2.462	7.924	1.708	2.319	54
Ti:Sa 2000 cm ⁻¹ DFG	938	10658	1.32	-6.876	9.486	1.556	3.049	49
CH-stretch	3333	3000	0.3720	-35.463	30.848	2.402	6.421	83
CO/Pd(111) on top	4762	2100	0.2604	-40.074	35.429	2.590	6.840	111
CO/Pd(111) Zentrum	5000	2000	0.2480	-40.608	35.975	2.612	6.887	115
CO/Pd(111) bridge	5128	1950	0.2418	-40.870	36.244	2.623	6.910	118
CO/Pd(111) hollow	5263	1900	0.2356	-41.123	36.504	2.633	6.932	121

Tabelle F.2: *Optische Konstanten für NiAl*, mit *skin depth* [37] $\delta = \frac{\lambda}{2\pi\kappa}$ (1/e-Tiefe für die Feldstärke). Werte nach *Schlemper* [174]

Ursprung	λ [nm]	$\hbar\omega$ [cm ⁻¹]	$\hbar\omega$ [eV]	ϵ_1	ϵ_2	n	κ	δ [nm]
Nd:YAG 2000 cm ⁻¹ SFG	481	20795	2.58	-0.016	10.020	2.237	2.240	34
Nd:YAG [93]	532.1	18795	2.33	0.099	10.174	2.266	2.244	38
Nd:YAG 2000 cm ⁻¹ DFG	595	16795	2.08	-0.428	9.814	2.167	2.264	42
Ti:Sa 2000 cm ⁻¹ SFG	682	14658	1.82	-1.947	9.428	1.960	2.406	45
Ti:Sa	790	12658	1.57	-5.259	8.526	1.542	2.764	45
Ti:Sa 2000 cm ⁻¹ DFG	938	10658	1.32	-12.274	8.785	1.187	3.699	40
CH-stretch	3333	3000	0.3720	-198.68	152.33	5.083	14.984	35
CO/Pd(111) on top	4762	2100	0.2604	-304.43	326.18	8.419	19.373	39
CO/Pd(111) Zentrum	5000	2000	0.2480	-319.30	358.55	8.967	19.993	40
CO/Pd(111) bridge	5128	1950	0.2418	-326.99	376.25	9.260	20.316	40
CO/Pd(111) hollow	5263	1900	0.2356	-334.81	395.06	9.567	20.648	41

nichtresonanten Hintergrundes zuzuordnen.

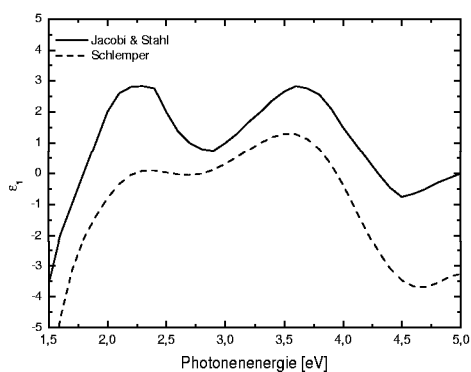


Abbildung F.1: ϵ_1 von NiAl: Realteil der dielektrischen Funktion nach [173] bzw. [174].

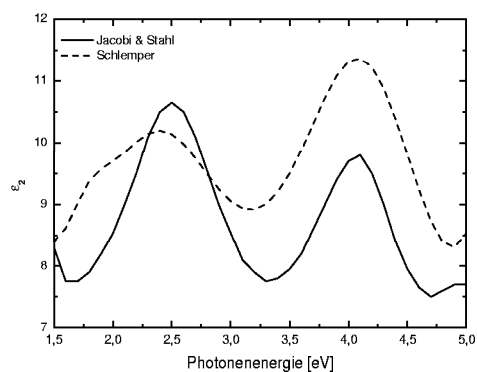


Abbildung F.2: ϵ_2 von NiAl: Imaginärteil der dielektrischen Funktion nach [173] bzw. [174].

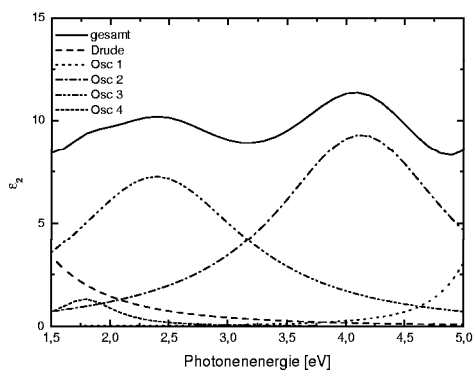


Abbildung F.3: ϵ_2 von NiAl: Imaginärteil der dielektrischen Funktion als Summe harmonischer Oszillatoren (Kramers-Heisenberg-Modell) und Drude-Term nach [174].

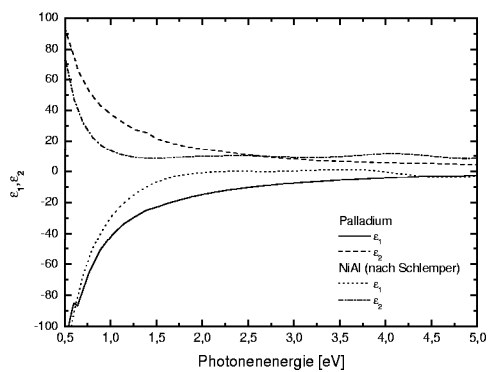


Abbildung F.4: ϵ von Pd und NiAl: Dielektrische Funktion von Palladium [66] und NiAl [174].

Tabelle F.3: Optische Konstanten für Pd, mit skin depth [37] $\delta = \frac{\lambda}{2\pi\kappa}$ (1/e-Tiefe für die Feldstärke). Werte nach Palik [75]

Ursprung	λ [nm]	$\hbar\omega$ [cm ⁻¹]	$\hbar\omega$ [eV]	ϵ_1	ϵ_2	n	κ	δ [nm]
Nd:YAG 2000 cm ⁻¹ SFG	481	20795	2.58	-9.707	10.243	1.484	3.451	22
Nd:YAG [93]	532.1	18795	2.33	-11.483	11.983	1.599	3.747	23
Nd:YAG 2000 cm ⁻¹ DFG	595	16795	2.08	-13.847	13.977	1.707	4.094	23
Ti:Sa 2000 cm ⁻¹ SFG	682	14658	1.82	-17.250	16.622	1.831	4.539	24
Ti:Sa	790	12658	1.57	-21.493	20.313	2.010	5.053	25
Ti:Sa 2000 cm ⁻¹ DFG	938	10658	1.32	-27.083	26.638	2.335	5.704	26
CH-stretch	3333	3000	0.3720	-179.69	114.86	4.097	14.017	38
CO/Pd(111) on top	4762	2100	0.2604	-394.55	125.26	3.115	20.106	38
CO/Pd(111) Zentrum	5000	2000	0.2480	-440.68	133.04	3.134	21.225	38
CO/Pd(111) bridge	5128	1950	0.2418	-463.61	136.87	3.145	21.760	37
CO/Pd(111) hollow	5263	1900	0.2356	-492.12	140.70	3.140	22.405	37

Pd		Adsorbed Layer		Metal	
Fresnel Coefficient	Magnitude	Phase	Magnitude	Phase	
$F_{zz}(\text{vis})$	0.68	-48°	0.68	-48°	
$F_{yy}(\text{vis})$	0.27	-60°	0.27	-60°	
$F_{xx}(\text{vis})$	1.62	18°	0.10	-116°	
$F_{zz}(\text{IR})$	0.17	-76°	0.17	-76°	
$F_{yy}(\text{IR})$	0.05	-80°	0.05	-80°	
$F_{xx}(\text{IR})$	1.97	5°	0.005	-157°	
$F_{zz}(\text{SFG})$	0.73	-46°	0.73	-46°	
$F_{yy}(\text{SFG})$	0.29	-60°	0.29	-60°	
$F_{xx}(\text{SFG})$	1.59	19°	0.11	-114°	

NiAl		Adsorbed Layer		Metal	
Fresnel Coefficient	Magnitude	Phase	Magnitude	Phase	
$F_{zz}(\text{vis})$	0.71	-24°	0.71	-24°	
$F_{yy}(\text{vis})$	0.32	-33°	0.32	-33°	
$F_{xx}(\text{vis})$	1.38	12°	0.13	-63°	
$F_{zz}(\text{IR})$	0.45	-57°	0.45	-57°	
$F_{yy}(\text{IR})$	0.15	-66°	0.15	-66°	
$F_{xx}(\text{IR})$	1.80	12°	0.03	-127°	
$F_{zz}(\text{SFG})$	0.72	-26°	0.72	-26°	
$F_{yy}(\text{SFG})$	0.32	-36°	0.32	-36°	
$F_{xx}(\text{SFG})$	1.39	13°	0.13	-69°	

Pd		Adsorbed Layer		Metal	
Coupling Factor	Magnitude	Phase	Magnitude	Phase	
F_{zzz}	2.74	43°	$3.4 \cdot 10^{-7}$	-175°	
F_{zzx}	0.05	-105°	0.01	123°	
F_{zxx}	0.05	76°	0.001	-125°	
F_{zzz}	0.29	91°	$5.8 \cdot 10^{-5}$	-152°	
F_{yyz}	0.13	-115°	$1.5 \cdot 10^{-5}$	1°	

NiAl		Adsorbed Layer		Metal	
Coupling Factor	Magnitude	Phase	Magnitude	Phase	
F_{zzz}	1.87	37°	$1.3 \cdot 10^{-5}$	-5°	
F_{zzx}	0.12	-68°	0.03	-147°	
F_{zxx}	0.12	109°	0.006	-3°	
F_{zzz}	0.27	142°	0.001	-64°	
F_{yyz}	0.15	-58°	0.0004	94°	

Pd	Incidence Angle	Adsorbed Layer		Metal	
		n	k	n	k
532 nm	53.6°	1	0	1.599	3.747
2100 cm^{-1}	56.4°	1	0	3.115	20.106
SFG	53.9°	1	0	1.478	3.435

NiAl	Incidence Angle	Adsorbed Layer		Metal	
		n	k	n	k
532 nm	53.6°	1	0	2.589	1.974
2000 cm^{-1}	56.4°	1	0	2.590	6.840
SFG	53.9°	1	0	2.465	2.137

Pd		Adsorbed Layer		Metal	
Fresnel Coefficient	Magnitude	Phase	Magnitude	Phase	
$F_{zz}(\text{vis})$	0.54	-53°	0.54	-53°	
$F_{yy}(\text{vis})$	0.21	-63°	0.21	-63°	
$F_{xx}(\text{vis})$	1.73	15°	0.06	-122°	
$F_{zz}(2100)$	0.17	-76°	0.17	-76°	
$F_{yy}(2100)$	0.05	-80°	0.05	-80°	
$F_{xx}(2100)$	1.97	5°	0.005	-157°	
$F_{zz}(\text{SFG})$	0.60	-51°	0.60	-51°	
$F_{yy}(\text{SFG})$	0.23	-62°	0.23	-62°	
$F_{xx}(\text{SFG})$	1.69	16°	0.07	-120°	

NiAl		Adsorbed Layer		Metal	
Fresnel Coefficient	Magnitude	Phase	Magnitude	Phase	
$F_{zz}(\text{vis})$	0.82	-33°	0.82	-33°	
$F_{yy}(\text{vis})$	0.36	-47°	0.36	-47°	
$F_{xx}(\text{vis})$	1.38	19°	0.17	-89°	
$F_{zz}(2100)$	0.45	-57°	0.45	-57°	
$F_{yy}(2100)$	0.15	-66°	0.15	-66°	
$F_{xx}(2100)$	1.80	12°	0.03	-127°	
$F_{zz}(\text{SFG})$	0.80	-26°	0.80	-26°	
$F_{yy}(\text{SFG})$	0.36	-39°	0.36	-39°	
$F_{xx}(\text{SFG})$	1.33	16°	0.17	-73°	

Pd		Adsorbed Layer		Metal	
Coupling Factor	Magnitude	Phase	Magnitude	Phase	
F_{zzz}	3.13	35°	$9.7 \cdot 10^{-5}$	171°	
F_{zzx}	0.04	-114°	0.006	111°	
F_{zxx}	0.05	67°	0.0005	-138°	
F_{zzz}	0.18	80°	$3.7 \cdot 10^{-5}$	-163°	
F_{yyz}	0.08	-121°	$9.2 \cdot 10^{-6}$	-4°	

NiAl		Adsorbed Layer		Metal	
Coupling Factor	Magnitude	Phase	Magnitude	Phase	
F_{zzz}	1.79	46°	$2.4 \cdot 10^{-5}$	-51°	
F_{zzx}	0.13	-74°	0.05	-161°	
F_{zxx}	0.13	115°	0.01	-45°	
F_{zzz}	0.34	133°	0.001	-73°	
F_{yyz}	0.20	-74°	0.0004	78°	

Pd	Incidence Angle	Adsorbed Layer		Metal	
		n	k	n	k
790 nm	53.6°	1	0	2.001	5.053
2100 cm^{-1}	56.4°	1	0	3.115	20.106
SFG	54.0°	1	0	1.825	4.517

NiAl	Incidence Angle	Adsorbed Layer		Metal	
		n	k	n	k
790 nm	53.6°	1	0	1.708	2.319
2000 cm^{-1}	56.4°	1	0	2.590	6.840
SFG	54.0°	1	0	2.020	1.971

Abbildung F.5: Für Pd und NiAl: Einzelne Fresneffaktoren F_{ii} und Kopplungsfaktoren F_{ijk} , die neben dem Produkt $F_{ii}F_{jj}F_{kk}$ auch die durch die Meßgeometrie gegebene Winkelabhängigkeit enthalten. Als vis-Wellenlängen wurden 532 nm und 790 nm verwendet. Aufgeführt sind die Werte für das Adsorbat (entspr. Drei-Schichten-Modell mit Vakuum) und das Substrat.

Pd	Intermediate Layer Two Layer Model	
	Magnitude	Phase
Fresnel Coefficient		
$F_{xx}(\text{vis})$	0.68	-48°
$F_{yy}(\text{vis})$	0.27	-60°
$F_{zz}(\text{vis})$	0.098	-116°
$F_{xx}(\text{IR})$	0.17	-76°
$F_{yy}(\text{IR})$	0.05	-80°
$F_{zz}(\text{IR})$	0.005	-157°
$F_{xx}(\text{SFG})$	0.73	-46°
$F_{yy}(\text{SFG})$	0.29	-60°
$F_{zz}(\text{SFG})$	0.11	-114°

Pd	Intermediate Layer Three Layer Model (metal)	
	Magnitude	Phase
Fresnel Coefficient		
$F_{xx}(\text{vis})$	0.68	-48°
$F_{yy}(\text{vis})$	0.27	-60°
$F_{zz}(\text{vis})$	0.098	-116°
$F_{xx}(\text{IR})$	0.17	-76°
$F_{yy}(\text{IR})$	0.05	-80°
$F_{zz}(\text{IR})$	0.005	-157°
$F_{xx}(\text{SFG})$	0.73	-46°
$F_{yy}(\text{SFG})$	0.29	-60°
$F_{zz}(\text{SFG})$	1.59	19°

Pd	Intermediate Layer	
	Magnitude	Phase
Coupling Factor		
F_{zzz}	0.0004	106°
F_{zxx}	0.05	-105°
F_{xzx}	0.003	-58°
F_{xxz}	0.0007	-72°
F_{yyz}	0.0003	82°

Pd	Intermediate Layer	
	Magnitude	Phase
Coupling Factor		
F_{zzz}	$2.9 \cdot 10^{-5}$	-27°
F_{zxx}	0.004	122°
F_{xzx}	0.003	-58°
F_{xxz}	0.0007	-72°
F_{yyz}	0.0003	82°

Pd	Incidence Angle	Intermediate Layer	
		n	k
532 nm	53.6°	1.599	3.747
2100 cm ⁻¹	56.4°	3.115	20.106
SFG	53.9°	1	0

Pd	Incidence Angle	Intermediate Layer	
		n	k
532 nm	53.6°	1.599	3.747
2100 cm ⁻¹	56.4°	3.115	20.106
SFG	53.9°	1.478	3.435

Abbildung F.6: Für Pd: Einzelne Fresneffaktoren F_{ii} und Kopplungsfaktoren F_{ijk} , die neben dem Produkt $F_{ii}F_{jj}F_{kk}$ auch die durch die Meßgeometrie gegebene Winkelabhängigkeit enthalten. Aufgeführt sind die Werte für das Zwei-Schichten-Modell und das Drei-Schichten-Modell mit Palladium als Zwischenschicht.

Anhang G

Symbole, Konstanten und nützliche Formeln

Verzeichnis der verwendeten Symbole

\Re	Realteil
\Im	Imaginärteil
E	elektrisches Feld
B	magnetische Induktion
D	dielektrische Verschiebung
H	Magnetfeld
P	Polarisation

Verzeichnis der verwendeten Konstanten

Vakuumlichtgeschwindigkeit	c	299 792 458	m s^{-1}
Plancksche Konstante	\hbar	$6.582\,118\,89(26)\times 10^{-16}$	eV s
Dielektrizitätskonstante	ϵ_0	$8.854\,187\,817 \dots \times 10^{-12}$	F m^{-1}
Avogadrosche Konstante	N_A	$6.022\,141\,99(47) \times 10^{23}$	mol^{-1}
Molares Volumen des idealen Gases	V_m	$22.413\,996(39) \times 10^{-3}$	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ (STP)
	V_m^\ominus	24.789×10^{-3}	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ (SATP)

STP (*standard temperature and pressure*) $T = 273.15$ K und $p = 1.01325$ bar (1 atm)

SATP (*standard ambient temperature and pressure*). $T = 298.15$ K und $p^\ominus = 1$ bar

Konversionen verschiedener Einheiten

$$1 \text{ meV} \approx 8.0655 \text{ cm}^{-1}$$

$$1 \text{ GHz} \approx 33.356 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

$$1 \text{ cm}^{-1} \approx 0.12398 \text{ meV} \approx 29.979 \text{ GHz}$$

Formeln und Gleichungen

Immer wieder benötigt wird die Fouriertransformierte der komplexen Amplitude der exponentiell gedämpften harmonischen Schwingung:

$$\begin{aligned}
 FT[A \exp(-i\omega_0 t) \exp(-\gamma t)] &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty dt \exp(i\omega t) [A \exp(-i\omega_0 t) \exp(-\gamma t)] \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{A}{(\omega_0 - \omega) - i\gamma} \\
 &= \frac{A}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2} + i \frac{(\omega - \omega_0)}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2} \right)
 \end{aligned} \tag{G.1}$$

Der Realteil des Ergebnisses ist eine Lorentz-Absorptionskurve, der Imaginärteil eine Dispersionskurve. Das Betragsquadrat ist

$$\frac{1}{2\pi} \frac{A^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2}, \tag{G.2}$$

also einfach das $A/(\sqrt{2\pi}\gamma)$ -fache des Realteils.

Die *Lebensdauer*, mit der die *Energie* der Schwingung abklingt ($1/e$ -Abklingzeit) [99], ist $\tau = \frac{1}{2\gamma}$, die volle Linienhalbwertsbreite (*FWHM, full width at half maximum*) $\Delta\omega = 2\gamma = \tau^{-1}$. Nach Umwandlung von der Kreisfrequenz $\Delta\nu = \Delta\omega/(2\pi) = \gamma/\pi$, folgt mit der Substitution $\Delta t = \tau$ die minimale Frequenz(Energie)/Zeit-Unschärfe: $\Delta\nu\Delta t = \frac{1}{2\pi}$. Die Frequenz(Energie)/Zeit-Unschärferelation lautet dann: $\Delta\nu\Delta t \geq \frac{1}{2\pi}$ bzw. $\Delta\nu \geq 5.31 \text{ cm}^{-1}/\text{ps}$ [99, 229, 247].

Für die normierte Lorentzkurve

$$L(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{(\Delta\nu/2)}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta\nu/2)^2} \text{ mit } L(\nu_0) = \frac{2}{\pi\Delta\nu} \tag{G.3}$$

und die normierte Gaußkurve

$$G(\nu) = \frac{\sqrt{(\ln 2/\pi)}}{(\Delta\nu/2)} \exp \left[- \left(\frac{\nu - \nu_0}{(\Delta\nu/2)} \right)^2 \ln 2 \right] \text{ mit } G(\nu_0) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\Delta\nu\sqrt{\pi}} \tag{G.4}$$

gilt:

$$\int_{-\infty}^{\infty} L(\nu) d\nu = \int_{-\infty}^{\infty} G(\nu) d\nu = 1. \tag{G.5}$$

Für die Gaußkurve ist das Produkt aus der FWHM-Breite $\Delta\nu$ im Frequenzraum und der ihrer Fouriertransformierten im Zeitraum Δt gegeben durch $\Delta\nu\Delta t = \frac{2\ln(2)}{\pi} \simeq 0.441$ bzw. $\Delta\nu = 14.7 \text{ cm}^{-1}/\text{ps}$.