

## Kapitel 2

# Grundlagen und Experimentelles

Die wichtigste Methode dieser Arbeit ist die SFG-Schwingungsspektroskopie, deren physikalische Grundlagen im ersten Teil dieses Kapitels vorgestellt werden. Neben ihr kamen auch andere Spektroskopietechniken der Oberflächenphysik zum Einsatz (LEED [11], AES [12], XPS [13,14] und TDS [15,16]), auf deren Grundlagen und Einzelheiten jedoch nicht näher eingegangen, sondern lediglich auf die angegebene Literatur verwiesen wird.

Der experimentelle Aufbau sowie das Lasersystem werden nachfolgend vorgestellt. Abschließend werden Eigenschaften, Präparation sowie Charakterisierung der verwendeten Pd-Modellkatalysatoren beschrieben.

### 2.1 SFG-Spektroskopie

Die SFG-Spektroskopie basiert auf dem nicht-linearen optischen Effekt der Frequenzmischung. Durch diesen Effekt können zwei Laserstrahlen in einem Medium derart miteinander wechselwirken, dass ein zusätzlicher Strahl erzeugt wird, dessen Frequenz der Summe der Frequenzen der ursprünglichen Strahlen entspricht. Dieser Prozess ist in Systemen mit Inversionssymmetrie nicht erlaubt, was zur Folge hat, dass eine isotrope Gasphase bzw. ein Kristall mit Inversionssymmetrie kein Signal erzeugt. Nur an den Stellen, an denen diese Symmetrie gebrochen wird, kann auch ein SFG-Signal entstehen. Dies ist im Speziellen die Oberfläche und die auf ihr adsorbierten Moleküle. Entspricht darüber hinaus die Frequenz eines Strahls einem molekularen Übergang, so verstärkt sich der SFG-Prozess signifikant. Demnach können oberflächensensitive Schwingungsspektren auch in Anwesenheit einer Hochdruckgasphase gewonnen werden, indem man die Frequenz in einem Intervall der zu untersuchenden Schwingungen variiert, das SFG-Signal aufzeichnet und dieses gegen die eingestrahlte IR-Frequenz aufträgt.

Nachfolgend sollen kurz die theoretischen Grundlagen dieses Prozesses umrissen und Konsequenzen, die sich aus Auswahlregeln und Symmetriebetrachtungen ergeben, erläutert werden (eine ausführlichere Erörterung findet sich in [17–20]).

Man kann den Prozess der SFG-Erzeugung in zwei Teilschritte trennen. Zunächst wird das nicht-lineare Medium, in diesem Fall die Oberfläche, durch die eingestrahlten Wellen polarisiert. In einem zweiten Schritt führt diese Polarisation zur Erzeugung eines elektrischen Feldes bzw. einer elektromagnetischen Welle mit einer Frequenz, die der Summe der eingestrahlten Frequenzen entspricht.

Die Polarisation eines dielektrischen Mediums, die durch ein elektrisches Feld hervorgerufen wird, kann zunächst allgemein in Form einer Taylorreihe entwickelt werden (in Komponentenschreibweise):

$$P_\alpha = P_\alpha^{(0)} + \sum_\beta \left( \frac{\partial P_\alpha}{\partial E_\beta} \right)_0 E_\beta + \frac{1}{2!} \sum_{\beta\gamma} \left( \frac{\partial^2 P_\alpha}{\partial E_\beta \partial E_\gamma} \right)_0 E_\beta E_\gamma + \dots \quad (2.1)$$

mit  $\alpha, \beta, \gamma, \dots = x, y, z$

Mit der Definition von Suszeptibilitäten

$$x_{\alpha\beta}^{(1)} = \left( \frac{\partial P_\alpha}{\partial E_\beta} \right)_0, \quad x_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} = \left( \frac{\partial^2 P_\alpha}{\partial E_\beta \partial E_\gamma} \right)_0, \dots \quad (2.2)$$

kann Gl. 2.1 geschrieben werden als

$$P_\alpha = P_\alpha^{(0)} + \underbrace{\sum_\beta \chi_{\alpha\beta}^{(1)} E_\beta}_{P_\alpha^{(1)}} + \underbrace{\sum_{\beta\gamma} \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} E_\beta E_\gamma}_{P_\alpha^{(2)}} + \dots \quad (2.3)$$

Mit den Termen erster Potenz in  $E$  können lineare optische Effekte (beispielsweise Brechung und Beugung) beschrieben werden. Terme höherer Ordnung sind für nichtlineare Effekte verantwortlich. Diese nicht-linearen Prozesse sind sehr unwahrscheinlich und können mit gewöhnlichen Lichtquellen nicht beobachtet werden, da die Feldstärken bei weitem nicht ausreichen. Es gilt hierbei:

$$\chi^{(1)} \gg \chi^{(2)} \gg \chi^{(3)} \gg \dots \quad (2.4)$$

Unter Verwendung gepulster Laser können jedoch Feldstärken erzeugt werden, die auch diese sehr unwahrscheinlichen Prozesse zugänglich und messbar machen.

Durch die nichtlineare Polarisation können auch elektromagnetische Wellen erzeugt werden, die nicht dem Frequenzspektrum der ausgehenden Strahlung entsprechen. Als Beispiel wird im Folgenden eine Überlagerung zweier monochromatischer Wellen betrachtet:

$$E_z(\vec{r}, t) = E_{1z} e^{i(\vec{k}_1 \vec{r} - \omega_1 t)} + E_{2z} e^{i(\vec{k}_2 \vec{r} - \omega_2 t)} + k.k. \quad (2.5)$$

Setzt man Gl. 2.5 in Gl. 2.3 ein und betrachtet nur den Term zweiter Ordnung, so erhält man:

$$P_\alpha^{(2)}(\omega) = \chi_{\alpha zz}^{(2)} \cdot (E_{1z}^2 + E_{2z}^2 + E_{1z}^2 e^{2i(\vec{k}_1 \vec{r} - \omega_1 t)} + E_{2z}^2 e^{2i(\vec{k}_2 \vec{r} - \omega_2 t)} + 2E_{1z} E_{2z} e^{i((\vec{k}_1 + \vec{k}_2) \vec{r} - (\omega_1 + \omega_2) t)} + 2E_{1z} E_{2z} e^{i((\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \vec{r} - (\omega_1 - \omega_2) t)}) \quad (2.6)$$

Aus Gl. 2.6 ist ersichtlich, dass die nicht-lineare Polarisation zweiter Ordnung neben frequenzunabhängigen, konstanten Termen (optische Gleichrichtung) auch solche enthält, die für die Frequenzverdopplung und die Summen- bzw. Differenzfrequenzerzeugung zweier Wellen verantwortlich sind.

In diesem vereinfachenden Beispiel geht man davon aus, dass die elektrischen Felder innerhalb des nicht-linearen Mediums bekannt sind. Dies ist jedoch nur bedingt auf den in dieser Arbeit behandelten Fall übertragbar, da die Laserpulse aus dem Vakuum bzw. einer Gasphase (Medium 1) kommen und auf die Kristalloberfläche mit den auf ihr adsorbierten Molekülen (Medium 2, nachfolgend Zwischenschicht genannt) treffen und dort z. T. reflektiert werden. Das nicht-lineare Medium stellt hierbei diese Zwischenschicht dar, weil aufgrund der bereits eingangs erwähnten und später behandelten Symmetriebetrachtungen weder die Gasphase noch das Volumen des Kristalls zur SFG beisteuern. Für diese Zwischenschicht wird nun ein Brechungsindex definiert bzw. angenommen. Setzt man voraus, dass die Polarisationen der verwendeten Strahlen bzgl. der Oberflächennormalen bekannt sind, kann man nun mit Hilfe der Fresnelkoeffizienten die effektiven Felder innerhalb dieser Zwischenschicht und damit die Polarisation berechnen.

Die Überführung der Polarisation in das effektive SFG-Feld wird in der Literatur bereits ausführlich behandelt und an dieser Stelle deshalb nicht ausgeführt. Für das SFG-Feld in Medium 1 gilt:

$$\vec{E}_{SFG} \cdot \vec{e}_{SFG} = \frac{i\omega_{SFG}^2}{2c^2(-|k_{1z}^{SFG}|)} \cdot \chi_{eff}^{(2)} \cdot |\vec{E}_{vis}| \cdot |\vec{E}_{IR}| \quad (2.7)$$

In dieser Formel wird eine (skalare) effektive Suszeptibilität zweiter Ordnung verwendet, in der sämtliche geometrischen Faktoren (Fresnelkoeffizienten sowie Polarisationen der verwendeten Wellen) des Experiments bereits enthalten sind:

$$\chi_{eff}^{(2)} = (F^{SFG} \cdot \vec{e}^{SFG}) \cdot \chi^{(2)} \cdot (F^{VIS} \cdot \vec{e}^{VIS}) \cdot (F^{IR} \cdot \vec{e}^{IR}) \quad (2.8)$$

Im Experiment wird jedoch nicht das elektrische Feld der SFG-Strahlung gemessen, sondern die Intensität, welche durch

$$I = 1/2c\epsilon_0 \text{Re} \left[ \epsilon^{1/2} \right] \cdot |E|^2 \quad (2.9)$$

gegeben ist.

Setzt man Gl. 2.7 in Gl. 2.9 ein, so erhält man nach Umformungen:

$$I_{SFG} = \frac{\omega_{SFG}^2 \cdot \sec(\theta_{SFG})}{2c^3\epsilon_0 (\epsilon_{1,SFG}\epsilon_{1,IR}\epsilon_{1,VIS})^{1/2}} \left| \chi_{eff}^{(2)} \right|^2 I_{VIS} I_{IR} \quad (2.10)$$

$\theta_{SFG}$  ist als Winkel zwischen dem SFG-Strahl und der Oberfläche definiert. Die Intensität des SFG-Signals hängt nach Gl. 2.10 neben den einfallenden

Intensitäten des IR- und vis-Strahls und anderen konstanten Faktoren maßgeblich vom Quadrat der Suszeptibilität zweiter Ordnung (Tensor 3. Stufe) ab. Die Beschreibung bzw. Berechnung der 27 Elemente des Suszeptibilitätstensors ist nicht trivial, kann jedoch mit verschiedenen Modellen mikroskopisch genähert werden.

Es lässt sich jedoch durch gruppentheoretische Überlegungen von vorne herein die Anzahl der unabhängigen Elemente des Suszeptibilitätstensors reduzieren bzw. u. U. allen Elementen der Wert 0 zuweisen und somit eine Auswahlregel für das Entstehen eines SFG-Signals aufstellen. Nach Definition ist eine Symmetrieoperation eine Bewegung im Raum der Atome im Festkörper in eine zum Ausgangszustand äquivalente Konfiguration, welche ununterscheidbar zum Ausgangszustand ist. Eine Ununterscheidbarkeit schließt sämtliche physikalischen Eigenschaften (also auch  $\chi^{(2)}$ ) des Mediums mit ein. Ist demnach der Inversionsoperator Symmetrieelement des Mediums, so hat dies zur Konsequenz, dass die Bedingung

$$\chi_{abc}^{(2)} = -\chi_{abc}^{(2)} = 0 \quad (2.11)$$

nur dann zu erfüllen ist, wenn  $\chi^{(2)}$  den Wert 0 annimmt. Dies hat die bereits eingangs erwähnte Konsequenz, dass eine isotrope Gasphase bzw. ein Kristall mit Inversionssymmetrie keinen Beitrag zum SFG-Signal leistet, da in diesem Falle der Term  $\chi^{(2)}$  den Wert 0 annimmt. Da die Inversionssymmetrie für die Oberfläche und die auf ihr adsorbierten Moleküle gebrochen ist, kann hierbei  $\chi^{(2)}$  einen von null verschiedenen Wert annehmen, was die Zugänglichkeit oberflächensensitiver Schwingungsspektren ermöglicht.

Auf die Berechnung der relevanten Suszeptibilität zweiter Ordnung der Zwischenschicht wird hier verzichtet, es wird lediglich auf das für die Auswertung der Daten relevante Endergebnis eingegangen. Prinzipiell besteht der Tensor aus zwei Anteilen. Ein Beitrag basiert auf dem Symmetriebruch an der Oberfläche, ein anderer auf den auf ihr adsorbierten Molekülen, welcher zuerst betrachtet werden soll.

Befindet sich die Frequenz des eingestrahnten IR-Lichts in der Nähe eines Übergangs der adsorbierten Moleküle vom Schwingungsgrundzustand  $g$  zum ersten angeregten Zustand  $v$ , so lässt sich für die Suszeptibilität zweiter Ordnung herleiten:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \frac{N\rho_g^0}{2\varepsilon_0\hbar} \frac{\mu_{vg}^k}{[(\omega_{vg} - \omega_{IR}) - i\gamma_{vg}]} \alpha_{gv}^{ij} \quad \text{mit} \quad (2.12)$$

$$\alpha_{gv}^{ij} = \frac{1}{\hbar} \sum_n \left\{ \frac{\mu_{gn}^i \mu_{nv}^j}{\omega_{ng} - \omega_{SFG}} + \frac{\mu_{gn}^j \mu_{nv}^i}{\omega_{ng} + \omega_{vis}} \right\} \quad (2.13)$$

Hierbei ist  $N$  die Moleküldichte,  $\rho_g$  die Besetzungszahl des Grundzustand  $g$ ,  $\omega_{IR}$  die Frequenz des eingestrahnten IR-Lichts,  $\mu_{vg}^k$  das Übergangsmatrixelement der  $k$ -ten Komponente des Dipoloperators zwischen den Schwingungszuständen  $v$  und  $g$ ,  $\alpha_{gv}$  die Übergangshyperpolarisierbarkeit 1. Ordnung, die

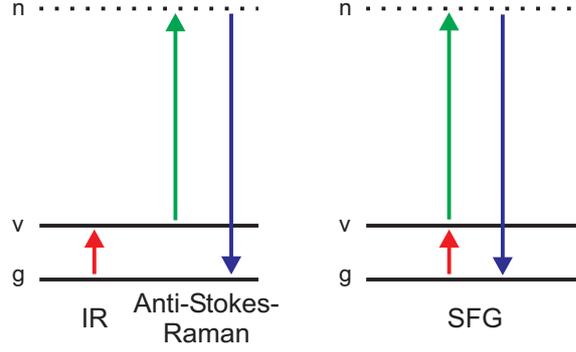


Abbildung 2.1: Der SFG-Prozesses entspricht einem gleichzeitigen IR-Übergang vom Grundzustand g zu einem angeregten Schwingungszustand v und einem Anti-Stokes-Raman-Übergang von v über einen virtuellen Zustand n zurück zu g.

einen Anti-Stokes-Ramanübergang von v nach g mit der Pumpfrequenz  $\omega_{vis}$  und der Anti-Stokes-Frequenz  $\omega_{SFG}$  beschreibt.  $\mu_{vg}^k$  ist nur dann ungleich null, wenn sich das Dipolmoment während der Schwingung ändert. Gleiches gilt auch für die Polarisierbarkeit  $\alpha_{gv}$ , die ebenfalls nur dann von null verschieden ist, wenn sich die Polarisierbarkeit während der Schwingung ändert. Nur wenn beide Werte gleichzeitig von null verschieden sind, kann auch  $\chi_{ijk}^{(2)}$  einen Wert ungleich null annehmen und ein SFG-Signal detektiert werden. Daher gelten diese beiden Auswahlregeln der klassischen IR- und Raman-Spektroskopie auch für die SFG-Spektroskopie: Der betreffende Schwingungsübergang muss *gleichzeitig* IR- als auch Raman-aktiv sein. Der SFG-Prozess kann daher auch als gleichzeitiger IR-Übergang von g nach v und Anti-Stokes-Raman-Übergang von v über n nach g verstanden werden (siehe Abb. 2.1).

Wie eingangs erwähnt, trägt auch die Oberflächenschicht (ohne adsorbierte Moleküle) zu einem Signal bei. Da mit den eingestrahlenen Frequenzen i. A. keine Resonanz getroffen wird und sich daher das SFG-Signal der Oberfläche mit der IR-Wellenlänge nur unwesentlich verändert, wird dafür ein komplexer konstanter Wert angenommen  $\chi_{ijk,0}^{(2)}$  (nicht-resonanter Untergrund).

Addiert man beide Anteile, erhält man:

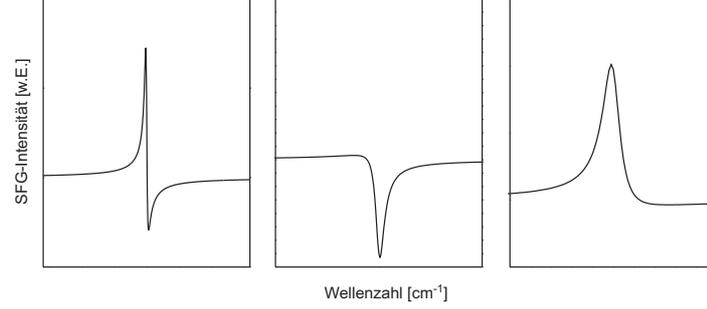
$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ijk,0}^{(2)} + \sum_q \frac{a_{ijk}^q}{[(\omega_q - \omega_{IR}) - i\gamma_q]} \quad (2.14)$$

Da diese beiden Terme komplexe Größen sind, werden für die Darstellung der reellen Gesamtintensität Phasenfaktoren einbezogen:

$$I_{SFG} = \left| A^{NR} \cdot e^{i\phi_{NR}} + \sum_q \frac{A^q \cdot e^{i\phi_q}}{[(\omega_q - \omega_{IR}) - i\gamma_q]} \right|^2 I_{VIS} I_{IR}, \quad (2.15)$$

wobei  $A^{NR}$  und  $A^q$  die Beträge der komplexen Amplitude darstellen und alle Vorfaktoren beinhalten. Gl. 2.15 lässt sich durch eine triviale, aber längere

Abbildung 2.2:  
Unterschiedliche  
SFG-Linienfor-  
men aufgrund  
von Phasendiffe-  
renzen



Rechnung vollständig als reelle Funktion darstellen, und man erhält bei gleichem Phasenverhältnis der Resonanzen zum nicht-resonanten Untergrund:

$$\begin{aligned}
 I_{SFG} = & \left(A^{NR}\right)^2 + \sum_{q=1}^{q_{\max}} \frac{(A^q)^2}{(\omega_q - \omega_{IR})^2 + \gamma_q^2} \\
 & + 2 \cdot A^{NR} A^q \cdot \frac{\gamma_q \cdot \sin(\Delta\phi_{0q}) + (\omega_q - \omega_{IR}) \cdot \cos(\Delta\phi_{0q})}{(\omega_q - \omega_{IR})^2 + \gamma_q^2} \quad (2.16) \\
 & + \sum_{r=q+1}^{q_{\max}} \frac{2A^q A^r \cdot (\gamma_q \gamma_r + (\omega_q - \omega_{IR})(\omega_r - \omega_{IR}))}{((\omega_q - \omega_{IR})^2 + \gamma_q^2) \cdot ((\omega_r - \omega_{IR})^2 + \gamma_r^2)}
 \end{aligned}$$

Es lassen sich in Gl. 2.16 prinzipiell vier Signalanteile identifizieren. Der erste wird dem nicht-resonanten Untergrund zugeschrieben, der zweite den molekularen Resonanzen. Der dritte Term stellt ein Interferenzterm zwischen Untergrund und den Resonanzen dar, der vierte Teil trägt der Interferenz der Resonanzen untereinander Rechnung. Wenn nur eine Resonanz auftritt vereinfacht sich Gl. 2.16 zu

$$\begin{aligned}
 I_{SFG} = & \left(A^{NR}\right)^2 + \frac{(A^q)^2}{(\omega_q - \omega_{IR})^2 + \gamma_q^2} \\
 & + 2 \cdot A^{NR} A^q \cdot \frac{\gamma_q \cdot \sin(\Delta\phi_{0q}) + (\omega_q - \omega_{IR}) \cdot \cos(\Delta\phi_{0q})}{(\omega_q - \omega_{IR})^2 + \gamma_q^2} \quad (2.17)
 \end{aligned}$$

Aus Gl. 2.16 und Gl. 2.17 folgt zudem, dass lediglich die Phasendifferenz ( $\Delta\phi_{0q}$ ) der Terme einen Einfluss auf die Linienform hat und nicht die absolute Phase der einzelnen Anteile selbst. Je nach Phasenbeziehung ergeben sich unterschiedliche Linienformen, so dass neben symmetrischen lorentzförmigen Kurven auch z.T. sehr asymmetrische Linienformen oder Signalsenken in den Spektren vorkommen können (siehe Abb. 2.2). Dies ist speziell dann der Fall, wenn die Amplituden der Signalanteile ähnliche Beträge aufweisen. In den später vorgestellten Pd-Messungen ist das Signal der adsorbierten Moleküle meist viel größer als das des Substrats, daher können nur leichte Asymmetrien beobachtet werden. Im Fall der Pd-Nanoteilchen ist die effektive Moleküldichte gering und der nicht-resonante Untergrund im Vergleich zu Pd(111) um eine Größenordnung höher, was zu S-förmigen Peaks führt.

Identische Linienformen werden auch im Zusammenhang mit Fano-Resonanzen beobachtet [21, 22]. Der bei unterschiedlichsten physikalischen Systeme auftretende Fano-Effekt basiert auf der Wechselwirkung zwischen einem diskreten angeregten Zustand und einem Kontinuum von Zuständen. Die Kopplung zwischen ihnen hat experimentell beobachtbare asymmetrische Linienformen

aufgrund quantenmechanischer Interferenzeffekten zur Folge. Auch beim SFG-Prozess könnte eine Fano-Kopplung die Ursache für die asymmetrischen Linien sein, wenn man annimmt, dass es sich bei dem diskreten angeregten Zustand um die angeregte CO-Schwingung handelt, die mit dem Kontinuum (nicht-resonanter Untergrund) wechselwirkt. Die Kopplung ist aufgrund der elektronischen Bindung zwischen Molekül und Substrat gegeben. Abweichend von Gl. 2.17 wird in der Literatur eine andere Darstellung für die Linienform verwendet, die jedoch äquivalent zu Gl. 2.17 ist:

$$I_{SFG} = \sigma_a \cdot \frac{(\varepsilon + q)^2}{\varepsilon^2 + 1} + \sigma_b \quad \text{mit} \quad \varepsilon = \frac{\omega_{IR} - \omega_q}{\gamma} \quad (2.18)$$

Die Asymmetrie der Linienform wird in Gl. 2.18 nicht mit Phasenparametern beschrieben, sondern mit einem sog. Asymmetrieparameter  $q$ . Je nach Wert ergeben sich unterschiedliche Linienformen. Zwar liefert Gl. 2.18 identische Werte für die Linienposition, -breite. Jedoch ist die physikalische Interpretation von  $\sigma_a$  und  $\sigma_b$  für die Auswertung der SFG-Daten nicht hilfreich, insbesondere ändert sich mit der Variation von  $q$  auch die Peakhöhe. Für die Abschätzung der Belegungsgrade aus den Amplituden ist daher eine Beschreibung gemäß Gl. 2.16 sinnvoller. Darüberhinaus berücksichtigt Gl. 2.16 die Interferenz der Resonanzen untereinander.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Spektren werden gemäß Gl. 2.17 bzw. Gl. 2.16 angefitet, wobei hierbei die Amplituden ( $A^{NR}$ ,  $A^q$ ), die Linienpositionen ( $\omega_q$ ), die Linienbreiten ( $\gamma_q$ ,  $\text{FWHM}=2 \cdot \gamma_q$ ) sowie die Phasendifferenz als Parameter ermittelt werden, wobei letztere für alle Resonanzen den gleichen Wert annehmen muss.

Die Richtung des SFG-Strahls lässt sich bei gegebener Winkelbeziehung der anderen beteiligten Strahlen berechnen. Nur in einer Richtung addieren sich die von den elementaren Erregern in der Zwischenschicht ausgesendeten SFG-Wellen zu einer makroskopischen Welle. Dies ist genau dann der Fall, wenn die Phasenanpassungsbedingung (engl. phase-matching) erfüllt ist:

$$\vec{k}(\omega_1 \pm \omega_2) = \vec{k}(\omega_1) \pm \vec{k}(\omega_2) \quad (2.19)$$

Diese Forderung entspricht der Impulserhaltung der beteiligten Photonen. Da der  $k$ -Vektor des IR-Strahls viel kleiner als der sichtbare ist, erkennt man aufgrund Gl. 2.19 sofort, dass der erzeugte SFG-Strahl dem sichtbaren sehr nahe ist.

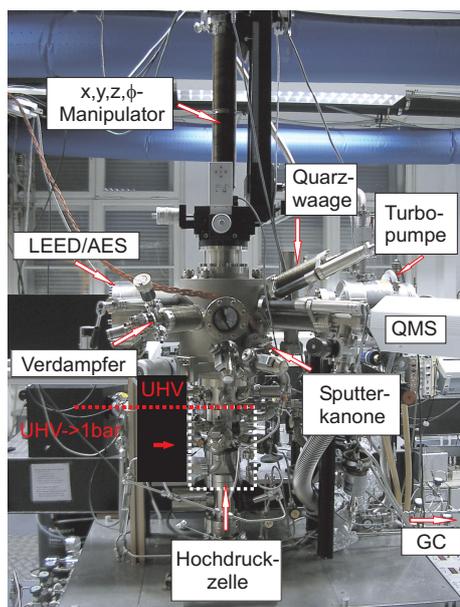


Abbildung 2.3: UHV-Apparatur mit Präparationskammer und kleiner Hochdruckzelle

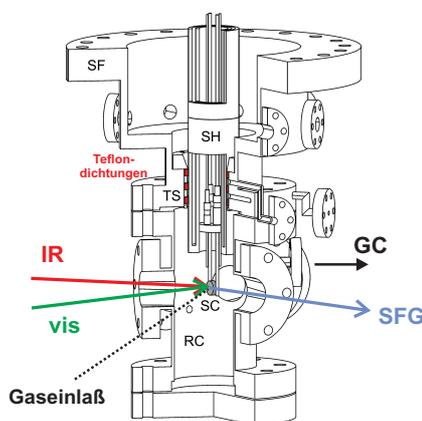


Abbildung 2.4: Konstruktionszeichnung der Hochdruckzelle mit Probenhalter (aus [20])

## 2.2 Apparativer Aufbau und Lasersystem

### *UHV-Kammer und Hochdruckzelle*

Die verwendete UHV-Apparatur (siehe Abb. 2.3) besteht prinzipiell aus einer Präparationskammer, in der die Probe präpariert und charakterisiert wird, und einer angeschlossenen UHV-kompatiblen Hochdruckzelle, in der die SFG-Messungen sowie Messungen zur Kinetik mittels Gaschromatographie (GC) durchgeführt werden können.

Die Präparationskammer ist mit einem differentiell gepumpten Quadrupolmassenspektrometer (QMS), einer Sputterkanone, einer Quarzwaage, einem kombinierten LEED/AES-Spektrometer, einem Elektronenstrahlverdampfer sowie Nadelventilen zum Dosieren von Gasen und diversen Fenstern ausgerüstet. Die Kammer wird mit einer Turbomolekularpumpe gepumpt. Der Basisdruck der Kammer entspricht  $8 \cdot 10^{-11}$  mbar. Bei den angegebenen Werten für die Dosierung einzelner Gase werden die entsprechenden Sensitivitätsfaktoren berücksichtigt [23, 24]. Die TDS-Experimente werden bei einem Restgasdruck von weniger als  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar durchgeführt. Die Verdampfungsrate des Elektronenstrahlverdampfers kann mittels Quarzwaage geeicht werden. Weitere Einzelheiten zur Konstruktion finden sich in [20].

Die Probe ist in ein Tantal-Drahtgitter eingespannt, welches an zwei Molybdänstehern befestigt ist. Diese sind an einen Kühlfinger mit angeschlossener x,y,z,φ-Manipulator angebracht, welcher die räumliche Bewegung bzw. den Transfer der Probe in die Hochdruckzelle erlaubt. Die Temperatur wird mit Hilfe eines auf der Rückseite angepunkteten Chromel-/Alumel-Thermoelements gemessen. Die Probe kann durch Direktstromheizung bis auf 1300

K geheizt und mit flüssigem Stickstoff auf 90 K abgekühlt werden. Oberflächenkontaminationen können mit dem Auger-Spektrometer und TDS detektiert werden. Die Kristallinität sowie Adsorbatüberstrukturen können mittels LEED analysiert werden.

Die Hochdruckzelle besteht aus einer kleinen Kammer (Volumen: 970 cm<sup>3</sup>) mit zwei für die relevanten Wellenlängen transparenten CaF<sub>2</sub>-Fenstern als Eintritts- und Austrittsfenster, sowie einem Feindosierventil und mehreren Schieberventilen. Unter UHV- und HV-Bedingungen wird die Kammer mit einer Turbomolekularpumpe gepumpt, welche bei Hochdruckexperimenten mit einem Schieberventil abgetrennt werden kann. Die Dichtung zur Präparationskammer erfolgt über drei federverstärkte, differentiell gepumpte Teflondichtungen, die dicht mit dem eingeführten Manipulator abschließen. Des Weiteren kann der Verlauf der katalytischen Reaktionen unter Hochdruckbedingungen *in-situ* mit einem angeschlossenen Gaschromatographen mit integrierter Umwälzpumpe parallel zu den SFG-Spektren quantitativ erfasst werden.

Die verwendeten Gase weisen die folgenden Reinheitsgrade auf: CO (99,997%), H<sub>2</sub> (99,99990%), Ar (99,99990%), O<sub>2</sub> (99,9995 %), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(99,95%). Selbst dieser hohe Reinheitsgrad reicht bei CO-Hochdruckexperimenten nicht aus, um eine Ni-Abscheidung zu verhindern, die durch Dissoziation der als Restverunreinigung vorhandenen Ni- und Fe-Carbonyle auf der Oberfläche entsteht [25, 26]. Daher wurden zusätzlich noch eine Carbonyl-Filterkartusche der Fa. Millipore sowie eine LN<sub>2</sub>-Kühlfalle verwendet, welche die Ni-Kontamination unterbindet. Bei großen Wasserstoffexpositionen wurde ebenfalls eine LN<sub>2</sub>-Kühlfalle eingesetzt. Im Methanol (Reinheit: 99,9%) gelöste Gase und Wasser wurden durch zusätzliche Frier- und Pumpzyklen entfernt.

#### *Optischer Aufbau und Lasersystem*

Für die SFG-Spektroskopie werden zwei synchrone, möglichst intensive Laserpulse benötigt, wobei der eine durchstimmbare in dem zu untersuchenden Frequenzbereich der adsorbierten Moleküle sein muss, der andere in der Frequenz zunächst beliebig wählbar ist. Aufgrund der zu erwartenden niedrigen Signalintensitäten ist hierfür der kurzweilige sichtbare Frequenzbereich von Vorteil, da die Detektoren (Photomultiplier) hier ihre höchste Nachweiseffizienz haben. Das verwendete Lasersystem besteht prinzipiell aus einem Nd:YAG-Laser mit nachfolgender SHG/THG (*Second Harmonic Generation, Third Harmonic Generation*)-Einheit und einer OPG/DFG (*Optical Parametric Generation, Difference Frequency Generation*)-Einheit. Damit werden ein sichtbarer Strahl mit einer Wellenlänge von 532 nm sowie ein durchstimmbarer IR-Strahl für Wellenlängen im Bereich von 2,3  $\mu$ m bis 10  $\mu$ m für die SFG-Spektroskopie bereitgestellt. Des Weiteren beinhaltet das in Abb. 2.5 schematisch dargestellte System noch Detektoren für die erzeugte SFG-Strahlung sowie für die IR- und sichtbare Strahlung zu Normalisierungszwecken.

Der blitzlampengepumpte Laser PL501 der Firma EKSPLA erzeugt ca. 25 ps lange Pulse mit einer Energie von bis zu 30 mJ pro Puls bei einer fundamentalen Wellenlänge von 1064 nm und einer Repetitionsrate von 50 Hz. Der Laser zeichnet sich durch einen Oszillatorkreislauf mit einer Kombination aktiver und passiver Modenkopplung aus, in dem zunächst ein Puls erzeugt



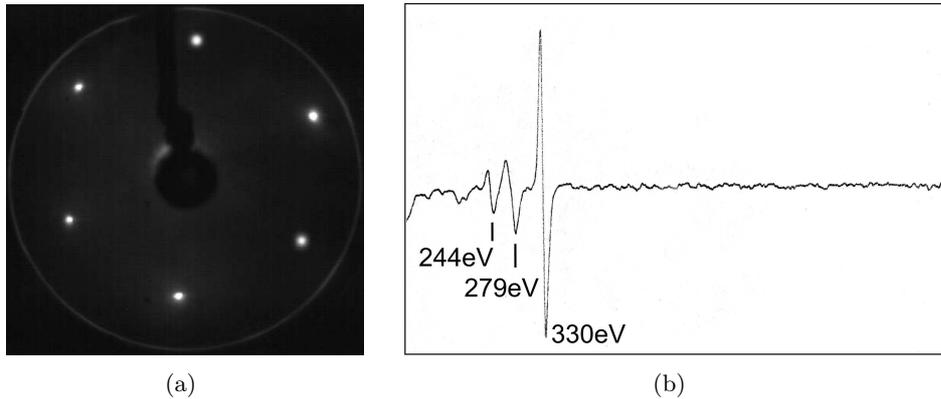


Abbildung 2.6: (a) LEED-Bild mit sechszähliger Symmetrie ( $E_{e^-} = 90 \text{ eV}$ )  
 (b) AES-Spektrum einer frisch präparierten Pd(111) Oberfläche

in Raum und Zeit überlappt. Die entstehende SFG-Strahlung sowie die reflektierten Eingangsstrahlen passieren das Austrittsfenster. Die IR-Strahlung wird mit einem pyroelektrischen Detektor aufgezeichnet. Die vis-Strahlung wird durch Filter und Blenden eliminiert. Das SFG-Licht wird, nachdem es mehrere Filter sowie einen Doppelgittermonochromator durchlaufen hat, von einem 10 Dynoden-Photomultiplier detektiert. Das Signal wird mit einem *gated integrator* erfasst, einem A/D-Wandler übermittelt und von einem PC zur weiteren Auswertung gespeichert. Jeder Datenpunkt entspricht dem gemittelten Signal über 400 Laserpulse und wird gegen die einfallende IR- und vis-Intensität normalisiert. Die typische Akquisitionszeit eines Spektrums beträgt je nach Frequenzbereich und Schrittweite ca. 15 min bis 30 min.

## 2.3 Pd-Modellkatalysatoren

In dieser Arbeit kamen zwei Modellkatalysatoren zum Einsatz. Neben einem Pd(111)-Einkristall wurde auch ein Modellkatalysator bestehend aus Pd-Nanopartikeln, die auf einem Aluminiumoxidträger deponiert sind, untersucht.

### Pd (111)

Der untersuchte Pd(111)-Einkristall hat die Form einer kreisförmigen Scheibe mit einem Durchmesser von 8-10 mm und einer Dicke von 2-4 mm. Er wurde vor dem Einsetzen in die Kammer mit den üblichen Standardverfahren geschnitten und poliert. Seine Ausrichtung wurde mittels Röntgenbeugung ermittelt und kann unter  $0,5^\circ$  Abweichung angegeben werden. Die Präparationsmethode unter UHV-Bedingungen zur Reinigung und Ordnung der Oberfläche umfasst ein kurzzeitiges Erhitzen des Kristalls auf 1250 K, ein 30 min bis 45 min dauerndes  $\text{Ar}^+$ -Sputtern bei einem Argondruck von  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar und einer Beschleunigungsspannung von 700 V ( $5 \mu\text{A}$  Sputterstrom) bei Raumtemperatur mit anschließendem Ausheilen der Oberfläche bei 1250 K, Oxidation bei  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar  $\text{O}_2$  Hintergrunddruck beim Abkühlen von 1200 K auf 600

K und abschließendem Erhitzen auf 1200 K zur Desorption adsorbierten Sauerstoffs. Die Oberflächenmorphologie kann mittels LEED, evtl. vorhandene Oberflächenkontaminationen mit AES getestet werden. Wird die Präparation ordnungsgemäß ausgeführt, erhält man ein wie in Abb. 2.6 dargestelltes Augerspektrum und LEED-Bild sechszähliger Symmetrie ohne Überstrukturen und kleinen Spots. *Mitsui et al.* konnten die Oberflächenkonzentration relevanter Verunreinigungen (wie O, C, S) nach vergleichbarer Präparation mittels STM-Messungen auf unter 1% eingrenzen [27].

### **Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110)**

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist eines der am häufigsten verwendeten Trägeroxide für Übergangsmetalle in der heterogenen Katalyse [28]. In der Abteilung Chemische Physik des Fritz-Haber-Instituts wird das Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110)-System intensiv mit unterschiedlichsten Oberflächenspektroskopien und -mikroskopien (XPS, TDS, HREELS, IRAS, STM, AFM) charakterisiert und dessen Wechselwirkung mit Probemolekülen (z.B. CO) studiert.

Als Substrat dient zunächst ein NiAl(110)-Kristall, dessen Oberfläche oxidiert wird. Es bildet sich eine nur wenige Å-dicke Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht aus, die sich durch einen sehr hohen Ordnungsgrad auszeichnet. Die Vorteile eines solchen Systems liegen im Gegensatz zur Verwendung eines Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Einkristalls in der Anwendbarkeit sämtlicher elektronenbasierter Spektroskopietechniken sowie ionenbasierter Oberflächenpräparationstechniken (Sputtern), da aufgrund der geringen Schichtdicke keine Aufladungseffekte auftreten. Des Weiteren handelt es sich hierbei um ein planares System, was für viele der o. g. Methoden eine notwendige Voraussetzung darstellt.

Nachfolgend sollen die Präparation und die wichtigsten Eigenschaften des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägerfilms sowie die der deponierten Pd-Nanopartikel vorgestellt werden.

#### *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film*

Die Oberflächenpräparation des NiAl(110)-Kristalls umfasst ein 45-minütiges Ar<sup>+</sup>-Ionen-Sputtern bei einer Temperatur von 780 K und einer Beschleunigungsspannung von 1 kV. Die durch das Sputtern verursachten Oberflächendefekte sowie die sich aufgrund unterschiedlicher Sputterquerschnitte [29] ergebenden Stöchiometrieunterschiede werden durch ein dreiminütiges Erhitzen der Probe auf 1250 K ausgeglichen. Die Oberfläche wird nachfolgend bei einer Temperatur von 550 K und einem Sauerstoffhintergrunddruck von 1·10<sup>-6</sup> mbar oxidiert. Der zunächst ungeordnete Oxidfilm wird bei einer Temperatur von 1050 K ausgeheilt. Die letzten beiden Schritte werden nochmals wiederholt um noch evtl. nicht oxidierte Oberflächenplätze zu oxidieren und den Film vollständig zu schließen. Der so hergestellte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film ist bis zu einer Temperatur von 1150 K stabil. Höhere Temperaturen führen vermutlich aufgrund von O-Interdiffusionsprozessen zu einer teilweisen Auflösung des Oxidfilms, was mittels LEED durch ein Hervortreten der NiAl(110)-Spots oder mit Rastertunnelmikroskopie [30] beobachtet werden kann.

Die Dicke des Films beträgt homogen 5 Å und entspricht damit zwei Aluminium-Sauerstoff-Lagen [31]. Sowohl TEM (*transmission electron microscope*)- als

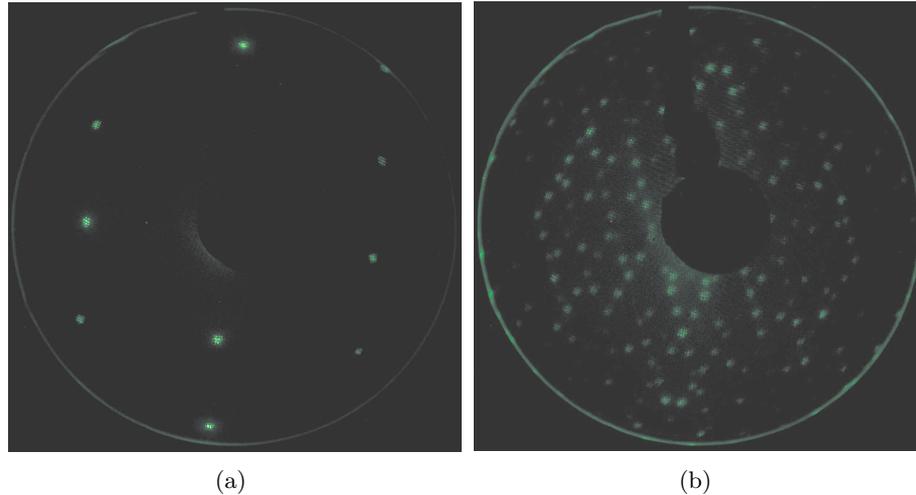


Abbildung 2.7: (a) NiAl(110) Substrat vor der Oxidation (b) hochgeordneter  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film ( $E_{e^-} = 85 \text{ V}$ )

auch Phononenspektren, die mittels HREELS (*high resolution electron energy loss spectroscopy*)- bzw. IRAS (*infrared absorption spectroscopy*) gewonnen werden konnten, weisen auf eine  $\gamma$ -artige Struktur hin [32,33], wengleich auch eine  $\kappa$ -artige Struktur diskutiert wird [34]. Die Oberfläche ist sauerstoffterminiert [32]. Darüber hinaus ist sie frei von Nickel. Der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film zeichnet sich durch eine langreichweitige Ordnung aus, was sich auch aus der Schärfe der Elektronenbeugungsreflexe folgern lässt (siehe Abb. 2.7(b)). Das LEED-Bild besteht aus der Überlagerung zweier Domänen, die in einem Winkel von  $24^\circ$  gegenüber der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung des NiAl(110) verdreht sind [35]. Aufgrund der leicht unterschiedlichen Gitterkonstanten des Substrats gegenüber dem Film und der Existenz zweier Domänen ergeben sich primär zwei Arten von Defekten. Es handelt sich hierbei einerseits um Liniendefekte zwischen den beiden unterschiedlich orientierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Domänen andererseits um Antiphase-domänengrenzen zwischen Domänen gleicher Orientierung [35]. Für die Nukleation der Metalldeponate spielen diese Liniendefekte eine große Rolle. Die Punktdichtedichte wird auf ca.  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  geschätzt [5].

#### *Pd-Nanopartikel*

Das Palladium wird mittels Elektronenstrahlverdampfung aufgebracht. Die Probe wird hierbei ebenso wie der Pd-Draht (Reinheit  $> 99,99\%$ ) innerhalb des Verdampfers auf ein Potential von 800 V gelegt. Dies hat den Vorteil, dass Ionen, die bei diesem Prozess entstehen, nicht auf die Oberfläche beschleunigt werden und dabei den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film zerstören oder sonstige Defekte erzeugen, sondern zuvor abgelenkt werden. Es treffen demnach nur einzelne, neutrale Pd-Atome auf der Oberfläche auf. Bei einer Proben temperatur von 300 K findet die Nukleation an den o. g. Liniendefekten statt. Weitere Pd-Atome bleiben später vermehrt an bereits nukleierten Pd-Atomen haften. Durch Variation der absoluten Pd-Menge kann die Größe der Pd-Aggregate (1 nm bis 10 nm) eingestellt werden.

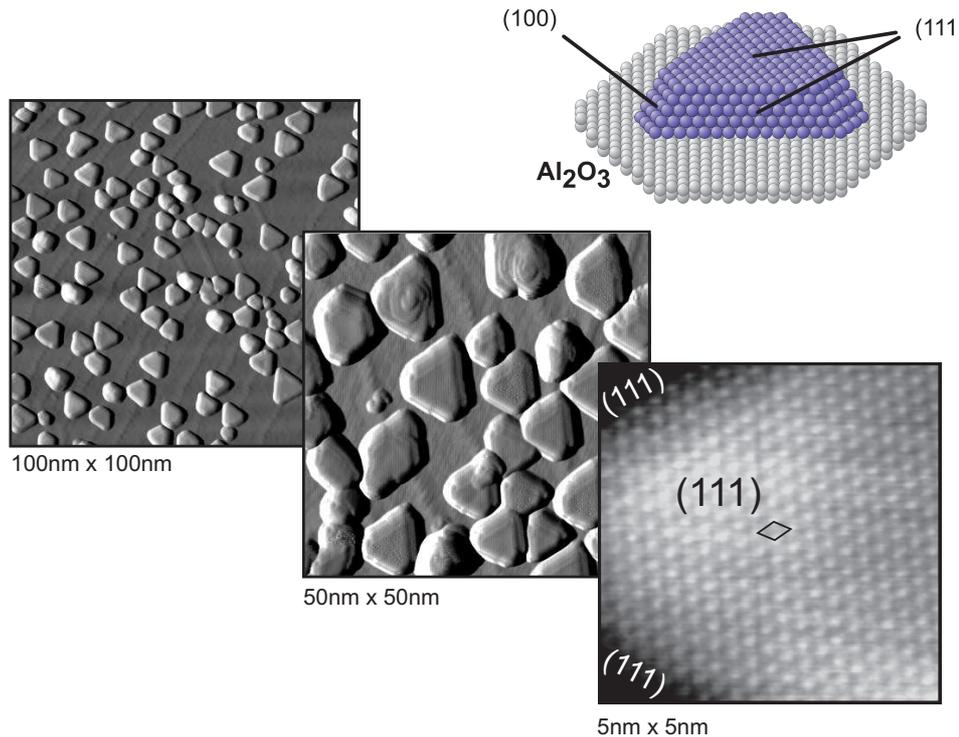


Abbildung 2.8: Modell des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-getragenen Pd-Clusters sowie STM-Bilder von Pd-Cluster präpariert bei 300 K (nominell 2 Å Pd) aus [4, 36]

In dieser Arbeit werden durchweg ca. 6 nm große Pd-Cluster untersucht, die durch Verdampfung von nominell 6 Å Pd bei 300 K hergestellt werden. Diese hochgeordneten Pd-Nanoteilchen bestehen im Mittel aus ca. 4000 Atomen. Die Form der Cluster entspricht einem abgeschnittenen Teil eines rhombischen Kuboktaeders, der sich durch eine große Topfacette und drei Seitenfacetten mit (111)-Ausrichtung sowie drei kleineren Seitenfacetten mit (100)-Ausrichtung auszeichnet (siehe Abb. 2.8). Das Höhen- zu Breitenverhältnis (*aspect-ratio*) beträgt 1:3, die Partikel weisen demnach eine Höhe von 2 nm auf [4]. Aufgrund von STM-Daten und den kristallographischen Winkelbeziehungen der Facetten zueinander, wird der Anteil der Seitenfacetten an der Gesamtoberfläche auf 40% (111) und 20% (100) geschätzt. Die Topfacette hat einen Flächenanteil von 40%. Die Einflüsse der geometrischen Faktoren auf das SFG-Signal werden in Kap. 3.1.1 diskutiert.

Es können auch defektreiche Cluster bei einer Aufdampftemperatur von 90 K hergestellt werden, jedoch werden sie im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht, und daher wird auf sie nicht weiter eingegangen. Weitere Informationen zu Pd-Deponaten auf dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110)-Träger finden sich in [5, 37, 38].

Die Pd-Cluster wurden einer Stabilisierungsprozedur unterzogen, die die thermische Stabilität der Teilchen bis zu 500 K gewährleistet. Diese umfasst ein langsames Aufheizen der mit Pd bedampften Probe in einer Sauerstoffat-

mosphäre von  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar auf 500 K in einem Zeitraum von 10 min und einem anschließendem 30-minütigem Verbleib bei 500 K bei unverändertem  $O_2$ -Hintergrunddruck. Nachfolgend wurde der Rest des adsorbierten Sauerstoffs mit CO zu  $CO_2$  reagiert und adsorbiertes CO thermisch desorbiert. Durch diese Maßnahme wird der  $Al_2O_3$ -Film unterhalb des Teilchen weiter verstärkt. Weitere Einzelheiten finden sich in [39].

