

3 Experimentelles

Im folgenden Kapitel wird die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Apparatur vorgestellt. Sie besteht im Wesentlichen aus einem verstärkten fs-Lasersystem und einer Ultrahochvakuum-Kammer. Für die SFG-Experimente wurden die 800 nm-fs-Laserpulse zum Teil in IR-Pulse umgewandelt. Im Rahmen dieses Kapitels wird nach einer kurzen Beschreibung des Verstärkersystems auf die Erzeugung der fs-IR-Pulse und auf den Aufbau, der für die (zeitaufgelösten) SFG-Experimente verwendet wurde, eingegangen. Des Weiteren werden die verschiedenen Meßmethoden und die untersuchten Adsorbatsysteme CO/Ru(001), CO/O/Ru(001) und H/Ru(001) vorgestellt.

3.1 Lasersystem

Die Experimente wurden mit Hilfe eines verstärkten Ti:Sa-Lasersystems (Titan II, Quantronix) durchgeführt. Es unterscheidet sich von herkömmlichen kommerziellen Systemen mit 1 kHz-Repetitionsraten durch die hohen Pulsenergien (typischerweise: 4.3 mJ) der Ausgangspulse. Die Basis des Lasersystems bildet ein Ti:Sa-Oszillator.

3.1.1 Erzeugung der fs-Laserpulse

Die Erzeugung von fs-Pulsen setzt ein Verstärkungsmedium mit großer Bandbreite, d.h. einem spektral breiten Verstärkungsprofil, in welchem zahlreiche Resonatormoden gleichzeitig oszillieren, voraus. Bringt man die Moden in eine feste Phasenbeziehung zueinander (“mode-locking”), interferieren sie in der Zeitdomäne konstruktiv und führen zu der Emission von Laserstrahlung in Form kurzer Pulse. Dabei wird die Breite τ_p der erzeugten Pulse über die Laserbandbreite $\delta\nu$ ($\tau_p \sim 1/\delta\nu$) und die Zeit T zwischen zwei aufeinanderfolgenden Pulsen über $\Delta\nu = 2d/c = 1/T$, den Frequenzabstand der Resonatormoden innerhalb eines Resonators der Länge d , bestimmt. Im Idealfall sind die Pulse durch das Zeit-Bandbreiten-Produkt $\tau_p \delta\nu$ charakterisiert.¹ In der Realität werden sie allerdings beim Durchgang durch optische Materialien verbreitert.

¹Man spricht von bandbreiten- bzw. transformlimitierten Pulsen.

Das Verstärkungsmedium eines Ti:Sa-Oszillator ist ein mit Ti^{3+} -Ionen dotierter Saphirkristall (Al_2O_3). Es besitzt ein breites Fluoreszenz- und damit Verstärkungsspektrum mit einer Bandbreite $\Delta\nu=3200\text{ cm}^{-1}$ sowie ein breites Absorptionsspektrum (400–600 nm), welches das optische Pumpen mit mehreren Moden erlaubt. Laseraktive Medien für die Erzeugung kurzer Pulse werden durch die “figure of merit” $M=\tau\sigma\Delta\nu$ charakterisiert [Kra92], welche neben der Breite des Fluoreszenzspektrums von der Lebensdauer des metastabilen Zustandes τ und dem max. Wirkungsquerschnitt gegenüber stimulierter Emission σ bestimmt wird. Ein größerer Wert von $\tau\sigma$ hat einen kleineren Pumpschwellenwert zur Folge, ein größerer Wert von $\Delta\nu$ bedeutet die Möglichkeit, kürzere Pulse erzeugen zu können. M -Werte von häufig benutzten Farbstoffen und Festkörpermateriale wie Rhodamin 6G oder Ti:Sa liegen in der gleichen Größenordnung ($\sim 10^{-21}\text{ cm}\cdot\text{s}$). Ti:Sa zeichnet sich allerdings durch seine hohe Zerstörschwelle gegenüber den anderen Materialien aus.

In einem Ti:Sa-Oszillator ergibt sich die Modenkopplung als Folge der Kerr-Nichtlinearität des aktiven Mediums bei einer geeigneten Resonator-Konfiguration „von selbst“ (“passive mode-locking”).² Im transparenten Bereich des Verstärkermediums hängt der Brechungsindex n nichtlinear von der Intensität des sich ausbreitenden Feldes ab [Die96]:

$$n(r, t) = n_0 + n_2 I(r, t) \quad (3.1)$$

Die transversale, räumliche Änderung der Intensität führt zur Selbstfokussierung (“self-focusing”). Ihr liegt eine Änderung der optischen Weglänge, dem Produkt aus Brechungsindex und Materialdicke, entlang des Strahlquerschnitts zugrunde. Der Laserstrahl erzeugt somit selbst eine Linse (“Kerr lens”), deren Brennweite von der jeweiligen Intensität abhängt.³ Die Kerr-Linse verbessert den Überlapp zwischen Pump-Puls und Resonatormode und vergrößert die Transmission durch eine Blende.⁴ Die zeitliche Änderung der Intensität führt zu einer Phasenmodulation (“Self-Phase Modulation”, SPM). In einem Kerr-Medium führt sie zu einem “upchirp”, d.h. einer Frequenzzunahme entlang des Pulses, welche proportional zur zeitlichen Ableitung der Pulsintensität ist. Zur Erzeugung von fs-Pulsen wird der “upchirp” innerhalb des Resonators mittels einer Prismenanordnung mit stark negativer Dispersion kompensiert. Alternativ werden dispersive dielektrische Spiegel verwendet.

Der verwendete Ti:Sa-Oszillator (Coherent Mira 900-F) wird mit mehreren sichtbaren Linien eines Argon⁺-Lasers (Coherent Innova 420) gepumpt und liefert 95 fs-Pulse mit einer Zentralwellenlänge von 790 nm und einer spektralen

²Sie muß nicht wie bei anderen Medien mit Hilfe eines Modulators erzwungen werden.

³Die Umsetzung dieses Konzepts zur Erzeugung kurzer Pulse wird als “Kerr Lens Mode-locking” (KLM) bezeichnet.

⁴Auf diese Weise erfolgt auch die Diskriminierung der kontinuierlichen Strahlung gegenüber den Pulsen.

Breite von 12.2 nm. Die Pulse haben typischerweise eine Energie von 13 nJ. Die Repetitionsrate beträgt 78 MHz.

3.1.2 Verstärkung der fs-Laserpulse

Das Verstärkersystem besteht aus einem regenerativen Verstärker (“regenerative amplifier”, RGA, Quantronix 4810 Ti:Sa RGA) und einem Zwei-Wege-Verstärker auf der Basis eines Ti:Sa-Kristalls [Fu97]. Das Verstärkersystem wird mit zwei frequenzverdoppelten Nd:Ylf-Lasern (Quantronix Series 100) gepumpt. Um die Zerstörung optischer Komponenten bzw. des Ti:Sa-Kristalls zu verhindern, werden die fs-Pulse vor (nach) der Verstärkung mit Hilfe eines Gitters gezielt verlängert (komprimiert) (“chirped-pulse amplification”). Als Folge der normalen Gruppengeschwindigkeitsdispersion (“Group-Velocity Dispersion”, GVD)⁵ des Gitters (“stretcher”) erhalten sie einen linearen Chirp und werden einige 100 ps lang. Nach der Verstärkung werden sie mit Hilfe eines Gitters (“compressor”) mit anomaler GVD komprimiert. Zusätzlich zu dem im Stretcher induzierten Chirp kann im Compressor auch der beim Durchgang durch das Verstärkungsmedium entstandene lineare Chirp kompensiert werden. Die Pulsdauer nach der Rekomprimierung wird durch die Geometrie des Stretcher/Compressor-Aufbaus und durch nichtkompensierten Chirp höherer Ordnung bestimmt.

Die Laserpulse aus dem Oszillator werden nach Durchlaufen des Stretchers in den regenerativen Verstärker eingefädelt. Dieser besteht aus einem linearen Resonator mit einem Ti:Sa-Kristall und wird mit 400 Hz und 2 W eines frequenzverdoppelten Nd:Ylf-Lasers⁶ gepumpt. Mit Hilfe einer Pockelszelle wird die Ein- und Auskopplung der Laserpulse in den Resonator gesteuert. Die Einkopplung der spolarisierten Pulse in den Resonator erfolgt, ausgelöst durch Hochspannung im kV-Bereich, durch zweimalige Drehung der Polarisation um $\pi/2$. In diesem Zustand ist der Resonator geschlossen. Der Puls wird beim Durchgang durch das Lasermedium verstärkt. Ist die max. Inversion im Lasermedium aufgebraucht, wird der Resonator durch eine Drehung der Polarisation um $\pi/2$ wieder geöffnet. Die Pulsenergie beträgt nach der regenerativen Verstärkung typischerweise 300 μJ . Durch einen “Puls-Picker”, eine Kombination eines Polarisators mit einer weiteren Pockelszelle, wird der verstärkte Puls vor der nachfolgenden Verstärkungsstufe hinsichtlich unerwünschter Vor- bzw. Nachpulse „selektiert“. Die zweite Verstärkungsstufe wird vor der Rekomprimierung der Pulse durchlaufen und basiert auf dem zweimaligen Durchlaufen eines weiteren Ti:Sa-Kristalls, welcher mit 28 mJ aus den beiden frequenzverdoppelten Nd:Ylf-Lasern gepumpt wird. Durch Sättigung im zweiten Durchgang werden die Puls-zu-Puls-Schwankungen auf etwa $\pm 3\%$ reduziert. Die Ausgangsleistung und das transversale Profil des verstärkten

⁵Sie bewirkt eine höhere Geschwindigkeit der „roten“ gegenüber den „blauen“ Komponenten des Pulses.

⁶welcher mit dem Oszillator nach Teilung der Repetitionsrate von 78 MHz auf 400 Hz synchronisiert ist

Pulses werden in erster Linie durch den räumlichen Überlapp der Pump-Strahlen mit dem “Seed”-Puls bestimmt. Die Energie der verstärkten fs-Pulse beträgt typischerweise 4.3 mJ. Ihr Profil ist homogen und annähernd gaußförmig. Auf ihre Charakterisierung wird in Abschn. 3.1.5 eingegangen.

3.1.3 Erzeugung der fs-IR-Pulse

Die Erzeugung der in dieser Arbeit verwendeten fs-IR-Pulse basiert auf dem Prozeß der optisch parametrischen Wechselwirkung beim Durchgang eines intensiven Pump-Pulses durch einen nichtlinearen optischen Kristall: Der Pump-Puls (ω_3) erzeugt in einem nichtlinearen optischen Prozeß zweiter Ordnung (“Optical Parametric Generation”, OPG) entsprechend $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ zwei optische Wellen mit den Frequenzen ω_1 (“signal”) und ω_2 (“idler”, $\omega_1 > \omega_2$). Auf diese Weise entsteht aus parametrischer Superfluoreszenz ein “Seed”-Puls, der in nachfolgenden Durchgängen durch den Kristall verstärkt wird (“Optical Parametric Amplification”, OPA). Nach wenigen Durchgängen erreicht die Intensität der erzeugten Wellen die des Pump-Pulses. Mehrfache Durchgänge durch einen nichtlinearen Kristall (“Travelling-wave Optical Parametric Generators”, TOPG) führen auf diese Weise zur Erzeugung energiereicher IR-Pulse im nahen Infrarot, ohne daß ein optischer Resonator verwendet wird [Dan93, Dum99]. Die parametrische Wechselwirkung ermöglicht es, die Frequenzen der erzeugten Wellen abzustimmen. Neben der Energieerhaltung muß die Phasenanpassungsbedingung $n_3\omega_3 = n_1\omega_1 + n_2\omega_2$ erfüllt werden. Durch Änderung der Brechungsindices n_1, n_2 und n_3 (durch Änderung der Kristallorientierung) lassen sich ω_1 und ω_2 kontinuierlich durchstimmen. Durch anschließende Differenzfrequenz-Erzeugung (“Difference Frequency Generation”, DFG) von “signal” und “idler” können durchstimmbare IR-Pulse mit Wellenlängen im mittleren Infrarot (2.4–10 μm) erzeugt werden.

Die IR-Pulse wurden mit Hilfe eines kommerziellen Systems erzeugt (TOPAS, “Travelling-wave Optical Parametric Amplifier of Superfluorescence”, Light Conversion). Die Umwandlung in IR-Pulse im mittleren IR erfolgte mit einer zusätzlichen „DFG-Stufe“ in einem AgGaS₂-Kristall. Der Aufbau des TOPAS ist schematisch in Abb. 3.1 dargestellt. Es gibt formal fünf Verstärkerstufen entsprechend der Anzahl der Durchgänge durch einen BBO- (β -BaB₂O₄, Typ II) Kristall mit einer Dicke von 4.5 mm.

In den ersten drei Stufen werden etwa 50% der 800 nm-Pumpenergie zur Erzeugung eines geeigneten Seed-Pulses⁷ aus der spontanen parametrischen Fluoreszenz verwendet [Dan93]. Die Emission breitbandiger Superfluoreszenz entspricht einer kohärenten Abstrahlung gekoppelter Dipole (im Gegensatz zu herkömmlicher Fluoreszenz als Folge spontaner Emission). Grundlage ist eine durch den Pump-Puls erzeugte Besetzungsinversion in dem nichtlinearen Kristall. Quantenfluktuationen und spontane Emission bringen die Dipole in eine feste Phasenbe-

⁷OPG-Prozeß mit einer Verstärkung von 10^{10} – 10^{12}

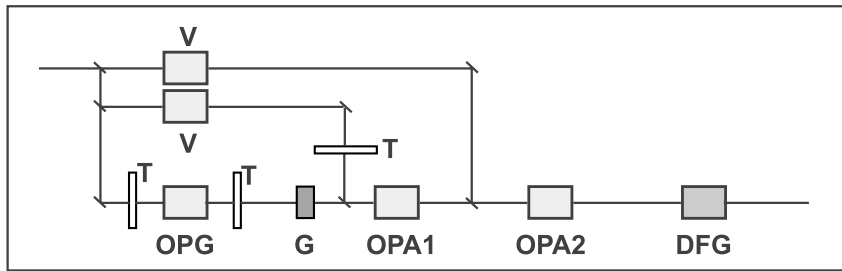


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Quelle der fs-IR-Pulse (TOPAS). OPG/OPA-Prozesse in einem BBO-Kristall erzeugen Strahlung im nahen Infraroten, welche mittels Differenzfrequenz-Erzeugung (DFG) in einem AgGaS₂ in Strahlung im mittleren Infraroten umgewandelt werden kann: Teleskop (T), Verzögerung (V), Gitter (G).

ziehung zueinander, welche eine gemeinsame kohärente Abstrahlung zur Folge hat [She84]. Für die Erzeugung breitbandiger Superfluoreszenz muß eine bestimmte Schwellenintensität aufgebracht werden. Sie wird mit Hilfe eines Teleskops eingestellt. Zu hohe Pump-Intensitäten⁸ können allerdings zu einer Zerstörung des Kristalls führen. Mit Hilfe einer Zylinderlinse ($f=50$ mm) wird der Pump-Puls auf den BBO-Kristall fokussiert. Über zylindrische Spiegel erfolgen zwei weitere Durchgänge durch den Kristall, bis nach drei Durchgängen ein geeigneter Seed-Puls vorliegt. Die breitbandige Superfluoreszenz ist mit dem Auge „sichtbar“. In den nachfolgenden OPA-Stufen wird der Seed-Puls zunächst mit 5% und anschließend mit 50% der anfänglichen 800 nm-Pumpenergie verstärkt.⁹ Vor der ersten OPA-Stufe wird der Seed-Puls über ein Gitter geleitet, welches zu einer Puls-Verlängerung führt und auf diese Weise den zeitlichen Überlapp mit dem Pump-Puls in der Vorverstärkerstufe erleichtert. Die Intensität des Pump-Pulses kann zudem über ein Teleskop angepaßt werden. Während der Verstärkung wird der Seed-Puls wieder verkürzt, seine Pulslänge wird durch die des Pump-Pulses bestimmt [Dan93]. In der Hauptverstärkungsstufe erfolgt eine starke Sättigung der parametrischen Konversion, wodurch der Einfluß von Puls-zu-Puls-Schwankungen des Seed-Pulses erheblich verringert wird [Dan93].

Die Konversionseffizienz hinsichtlich der Erzeugung von Signal und Idler beträgt typischerweise 25%. Signal und Idler sind nahezu bandbreitenlimitiert [Dan93]. Um den Austausch optischer Komponenten zu umgehen, werden die Pump-Pulse mittels dielektrischer Spiegel, die „signal“- bzw. „idler“-Pulse mit Hilfe von Aluminiumspiegeln durch den TOPAS geführt. Bei Anregung mit 800 nm-Pump-Pulsen ist auf diese Weise ohne Auswechseln optischer Komponenten ein Wellenlängenbereich von 1.1–1.6 μm zugänglich.

Durchstimmbare IR-Strahlung im mittleren Infrarot wird mittels Differenz-

⁸die sich durch die Erzeugung von Weißlicht andeuten

⁹OPA-Prozeß mit einer Verstärkung von 10^3 – 10^5

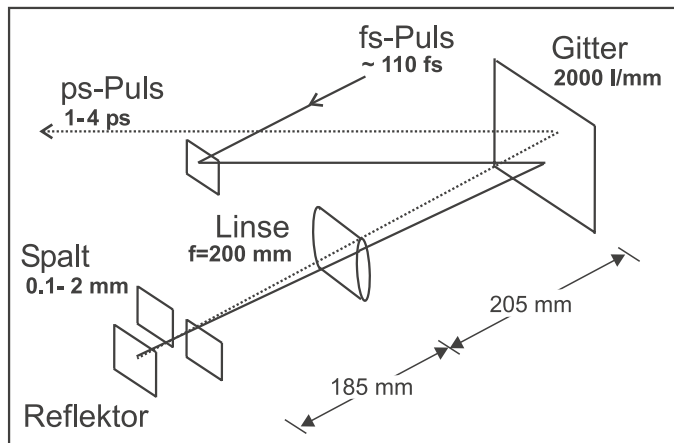


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Pulsformers zur Erzeugung der 800 nm-Aufkonversions-Pulse, die im SFG-Experiment verwendet wurden (siehe Text).

frequenzmischung von Signal und Idler in einem AgGaS_2 -Kristall (Dicke: 1 mm, Typ I) erzeugt. Durch Variation der Orientierung des BBO-Kristalls werden die Phasenanpassungsbedingungen von Signal und Idler bei anderen Wellenlängen erfüllt (siehe oben). Auf diese Weise ändert sich auch die Wellenlänge der im AgGaS_2 -Kristall erzeugten Strahlung. Es ist ein Wellenlängenbereich von 2.4–10 μm zugänglich. Bei Anregung mit 800 nm-Pump-Pulsen (110 fs, 3 mJ) wurden im Rahmen dieser Arbeit typischerweise 5 μm -Pulse mit einer Pulsenergie von 25 μJ erzeugt. Ein typisches Spektrum der IR-Pulse ist in Abb. 3.4 gezeigt.

3.1.4 Pulsformer

Der Anteil der beim parametrischen Prozeß nicht konvertierten 800 nm-Strahlung wird mit Hilfe eines dielektrischen Spiegels aus dem TOPAS in einen Pulsformer (“pulse shaper”) geleitet (vgl. Abb. 3.2). Dieser diente zur Umwandlung der fs-Pulse mit 9 nm-Bandbreite (vgl. Abb. 3.3) in schmalbandige, typischerweise 0.5 nm-breite, Pulse (vgl. Abb. 3.5), die zur Aufkonversion der fs-IR-Pulse in dem SFG-Prozeß verwendet wurden (vgl. Abschn. 2.3.1). In dem Pulsformer werden die einfallenden fs-Pulse, wie in Abb. 3.2 schematisch dargestellt, mit Hilfe eines Gitters (2000 l/mm, “blaze”-Wellenlänge: 800 nm) räumlich dispergiert und mit einer Zylinderlinse ($f=200$ mm) auf einen Spalt (0.1–2 mm) fokussiert. Beim Durchlaufen des Spalts (0.1–2 mm) werden die Pulse spektral beschnitten, an einem Spiegel reflektiert, und auf demselben Weg zurückgeführt. Eine solche Anordnung macht es möglich, das Spektrum der Pulse einzuengen und dabei die räumliche Trennung der spektralen Komponenten des Pulses (“spatial chirp”) weitgehend zu vermeiden. Durch Variation der Spaltbreite kann somit die Bandbreite der Aufkonversions-Pulse eingestellt werden. Eine Öffnung des Spaltes hat eine größere Pulsenergie, aber auch eine geringere spektrale Auflösung des SFG-Experiments zur Folge (siehe unten). Auf die Charakterisierung der mit Hilfe des Pulsformers erhaltenen Aufkonversions-Pulse wird im nächsten Abschnitt eingegangen.

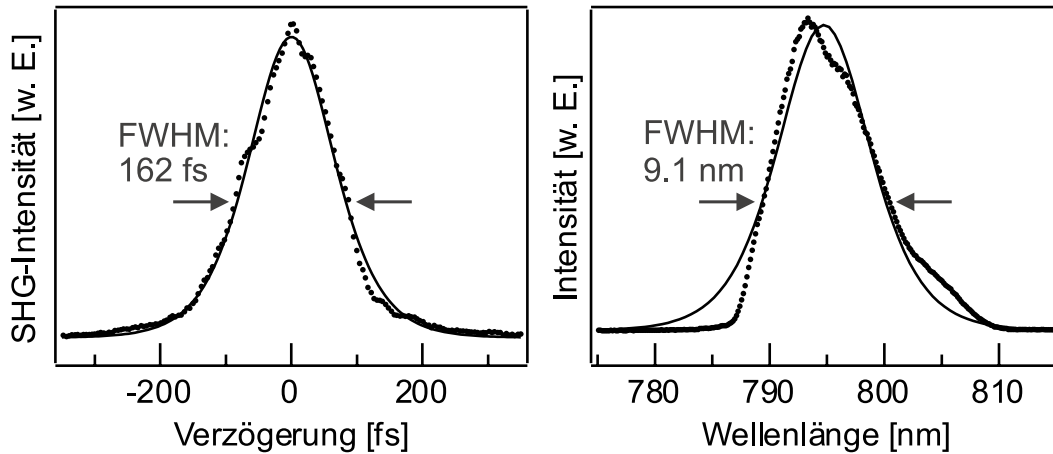


Abbildung 3.3: Intensitäts-Autokorrelation und Spektrum der verstärkten fs-Laserpulse. Die Analyse der Autokorrelation ergibt eine Pulslänge von 115 fs. Die Linienbreite des Spektrums beträgt 9.1 nm (FWHM), das Zeit-Bandbreiten-Produkt das 1.1-fache des Transformlimits (siehe Text).

3.1.5 Charakterisierung der verwendeten Laserpulse

Eine typische Autokorrelation der verstärkten fs-Pulse ist in Abb. 3.3 (links) dargestellt. Die Autokorrelation ergibt sich entsprechend

$$A_I(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' I(t')I(t' - t) \quad (3.2)$$

und wurde mit Hilfe eines Einzelschuß-Autokorrelators (“tilted wave front single-shot autocorrelator”, Light Conversion) gemessen. Ein Strahlteiler erzeugt aus dem einfallenden fs-Puls zwei Teil-Pulse, die gegeneinander verzögert in einem dünnen Kristall aus Kalium-Dihydrogen-Phosphat (KDP) aufeinander treffen und ein gemeinsames frequenzverdoppeltes Signal erzeugen. Da die beiden Strahlen den Kristall unter einem Winkel treffen, kann die Verzögerung zwischen den Pulsen in einen transversalen Abstand in der Ebene der einfallenden Strahlen umgesetzt werden und mit einer CCD-Kamera detektiert werden. Durch Anpassung einer Gauß-Funktion erhält man eine Autokorrelationsbreite von 162 fs. Durch Entfaltung ergibt sich daraus eine Pulsdauer τ_p von 115 fs (FWHM). Ein typisches Spektrum der verstärkten Pulse ist auf der rechten Seite von Abb. 3.3 dargestellt. Das Intensitätsmaximum liegt bei 795 nm. Die Linienbreite $\Delta\nu_p$ beträgt 9.1 nm (FWHM). Für das Zeit-Bandbreiten-Produkt erhält man einen Wert von 0.49 entsprechend dem 1.1-fachen des Transformlimits für gaußförmige Pulse.

Ein typisches Spektrum der IR-Pulse ist auf der linken Seite von Abb. 3.4 gezeigt. Es ist um 2020 cm^{-1} ($\simeq 5 \mu\text{m}$) zentriert und weist eine Bandbreite von 115 cm^{-1} (FWHM) auf. Die scharfen Strukturen im Spektrum sind auf IR-Absorption im Strahlengang außerhalb der UHV-Kammer zurückzuführen. Das

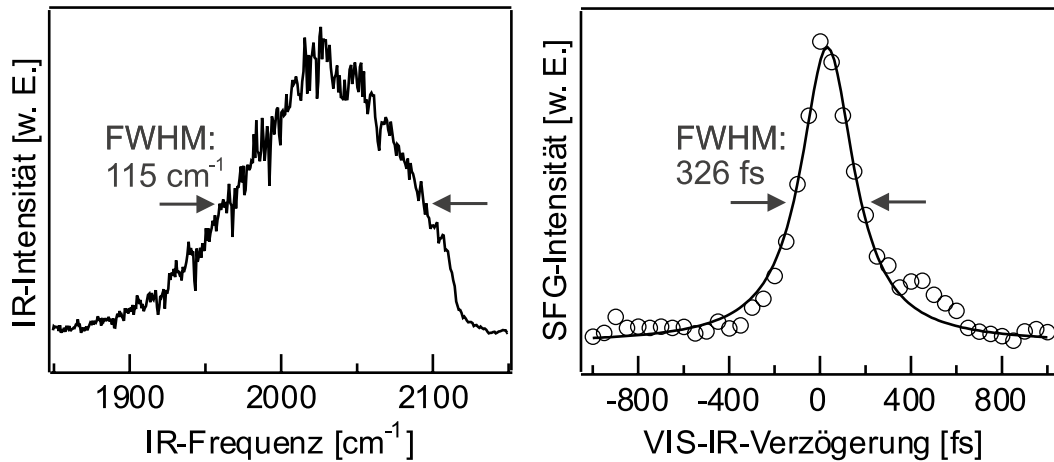


Abbildung 3.4: Kreuzkorrelation und Spektrum typischer fs-IR-Pulse, die für die SFG-Experimente verwendet wurden. Das Spektrum der IR-Pulse besitzt eine Bandbreite von 115 cm^{-1} (FWHM). Die Kreuzkorrelation entspricht dem SFG-Signal zwischen dem fs-IR-Puls und einem 800 nm-120 fs-Puls aus dem Verstärkersystem und weist eine Halbwertsbreite von 326 fs (FWHM) auf (siehe Text).

IR-Spektrum wurde unter Verwendung des in Abschn. 3.3.1 beschriebenen Gitterspektrometers (Gitter: 120 l/mm, “blaze”-Wellenlänge: $5 \mu\text{m}$) und eines stickstoffgekühlten MCT- (“Mercury-Cadmium-Telluride”) Detektors aufgenommen. Unter der Annahme bandbreitenlimitierter IR-Pulse entspricht der Breite des IR-Spektrums eine Pulsdauer τ_p von 121 fs.

Auf der rechten Seite von Abb. 3.4 ist die Kreuzkorrelation typischer IR-Pulse mit 120 fs-Pulsen (800 nm) aus dem Ti:Sa-Verstärkersystem dargestellt. Das SFG-Signal wurde in einer nichtkollinearen Anordnung durch Fokussieren des IR- ($f=250 \text{ mm}$) und 800 nm- ($f=1000 \text{ mm}$) Lichts in einen LiIO_3 -Kristall (Dicke: 1.5 mm) erzeugt. Die gaußförmige Kreuzkorrelationsbreite beträgt 326 fs (FWHM). Durch Dekonvolution mit einem 120 fs-800 nm-Puls ergibt sich für den IR-Puls eine Pulsbreite von 302 fs (FWHM). Diese experimentell bestimmte Pulsbreite stellt eine obere Schranke der tatsächlichen Pulsbreite dar, da als Folge der Kristalldicke und Spotgrößen eine zu große Pulsbreite auftritt.¹⁰

In Abb. 3.5 ist das Spektrum und die Kreuzkorrelation der $7 \mu\text{J}$ -Aufkonversions-Pulse, die in den zeitaufgelösten SFG-Experimenten verwendet wurden, dargestellt. Das Spektrum ist um 801.7 nm zentriert und kann durch ein gaußförmiges Linienprofil mit einer vollen Halbwertsbreite von $0.5 \text{ nm} \hat{=} 7.8 \text{ cm}^{-1}$ beschrieben werden. Es wurde unter Verwendung des Gitterspektrometers (Gitter: 1200 l/mm, “blaze”-Wellenlänge: 750 nm) in Kombination mit CCD-Detektion erhalten. Die rechte Seite von Abb. 3.5 zeigt die Kreuzkorrelation der Aufkonversions-Pulse mit

¹⁰Mit Hilfe eines dünnen Kristalls können diese Effekte prinzipiell verringert werden. Für stabile und ausreichend große SFG-Intensitäten war allerdings die Verwendung eines dickeren Kristalls (siehe oben) notwendig.

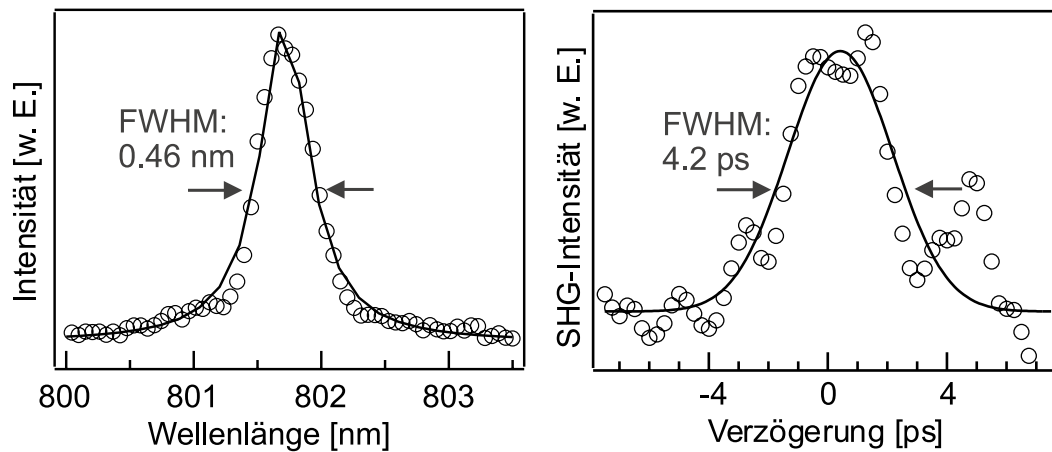


Abbildung 3.5: Kreuzkorrelation und Spektrum der 800 nm Aufkonversions-Pulse, die in den zeitaufgelösten SFG-Experimenten verwendet wurden. Das Spektrum besitzt eine Bandbreite von 0,5 nm (FWHM). Die Kreuzkorrelation entspricht dem SFG-Signal zwischen dem Aufkonversions- und einem 800 nm-120 fs-Puls aus dem Verstärkersystem und weist eine Halbwertsbreite von 4,2 ps (FWHM) auf (siehe Text).

800 nm-120 fs-Pulsen aus dem Verstärkersystem. Das SHG-Signal wurde in einer nichtkollinearen Anordnung durch Fokussieren des Aufkonversions- ($f=250$ mm) und 800 nm- ($f=1000$ mm) Pulses in einen KDP-Kristall (Dicke: 0,5 mm) erzeugt. Die gaußförmige Kreuzkorrelationsbreite beträgt 4,2 ps (FWHM). Sie wird im Rahmen der Meßgenauigkeit nur durch die Pulsbreite des Aufkonversions-Pulses bestimmt. Für das Zeit-Bandbreiten-Produkt $\tau_p \Delta\nu_p$ erhält man 0,98 entsprechend des 2,2fachen des Transformlimits.

In den stationären SFG-Experimenten wurden Aufkonversions-Pulse mit geringerer Energie ($4 \mu\text{J}$) verwendet. Sie wurden bei einer kleineren Spaltbreite des Pulsformers (vgl. Abschn. 3.1.4) erhalten und weisen daher eine Linienbreite von $\Delta\nu_p < 7,8 \text{ cm}^{-1}$ auf. Die Verwendung solcher Aufkonversions-Pulse hatte nur eine geringe Linienverbreiterung zur Folge (vgl. Abschn. 3.3.2).

3.2 Photoreaktions-Experimente

Für die Messungen zur laserinduzierten Reaktionsausbeute diente der in Abb. 3.6 dargestellte Aufbau. Für die Anregung wurden 800 nm-Pulse aus dem Verstärkersystem verwendet. Die Detektion der Reaktionsprodukte erfolgte mit Hilfe eines QMS-Massenspektrometers in Richtung der Oberflächennormalen.

Durch die Verwendung eines Strahlteilers konnte die Ausbeute in Abhängigkeit von der Verzögerung zwischen zwei Laserpulsen bestimmt werden (Zwei-Puls-Experimente). Die Eichung des Zeitnullpunktes zwischen den beiden Pulsen erfolgte mittels eines Autokorrelationsaufbaus (vgl. Abb. 3.6). Bei den übrigen Experimenten wurde der Strahlteiler durch einen dielektrischen Spiegel ersetzt, so

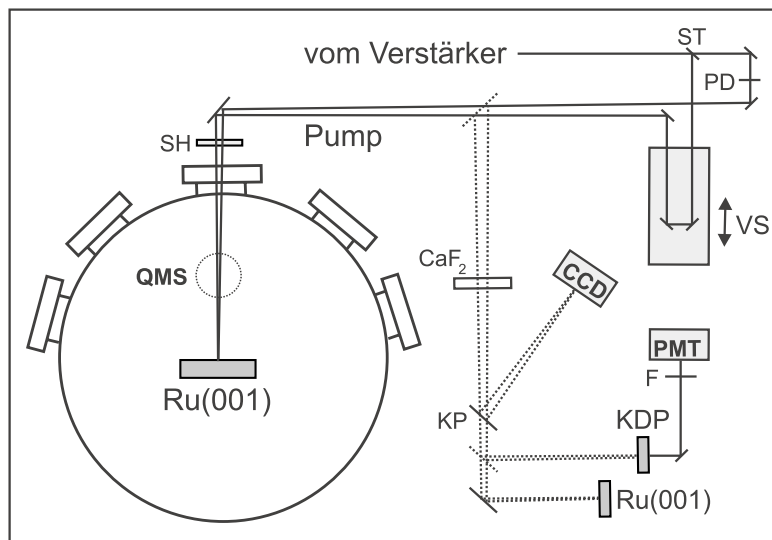


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus, der für die Photoreaktions-Experimente verwendet wurde: CaF_2 -Referenzfenster (CaF_2), CCD-Kamera (CCD), Chopper (CH), Filter (F), KDP-Kristall (KDP), Keilplatte (KP), QMS-Massenspektrometer (QMS), Drehung der Polarisation (PD), Photomultiplier (PMT), Shutter (SH), Strahlteiler (ST), Verzögerungsstrecke (VS).

daß prinzipiell die gesamte Pulsenergie zur Verfügung stand. Die Pulsenergie wurde durch Variation der Pumpleistung des Nd:Ylf-Lasers, der ausschließlich den Zwei-Wege-Verstärker gepumpt hat, verändert. Die Probe war in die Richtung des Ionisationsvolumens des Massenspektrometers gerichtet. Die Laserpulse trafen senkrecht auf die Oberfläche auf, wobei der ein- und ausfallende Strahl durch das Ionisationsvolumen geleitet wurden. Durch Kombination eines "Choppers" mit einem mechanischen "Shutter" konnte die auf die Probe auftreffende Pulssequenz eingestellt werden. In einem Referenzstrahlengang wurde mit Hilfe einer CCD-Kamera ein Bild des Pulsprofils aufgenommen und die zugehörige Pulsenergie gemessen (vgl. Abb. 3.6). Die Position der Kamera entsprach hinsichtlich der optischen Weglänge des Pump-Pulses der der Probe. Des Weiteren befand sich ein Referenzfenster (CaF_2) im Strahlengang, um Änderungen des Pulsprofils als Folge nichtlinearer optischer Effekte (z.B. Selbstfokussierung) beim Durchgang durch die Kammerfenster zu berücksichtigen. Auf diese Weise ließ sich die auf die Oberfläche auftreffende bzw. absorbierte Laserfluenz (Laserenergie/Fläche) bestimmen.

3.2.1 Messung der Flugzeit

Die Messung der Flugzeitverteilungen erfolgte unter Verwendung des in Abb. 3.6 dargestellten Aufbaus. Zur Messung des Molekülstroms von der Oberfläche wurde der Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) des Ionendetektors im Massenspek-

trometer niederohmig abgeschlossen, so daß die Detektion von Einzelereignissen möglich wurde. Die einzelnen Spannungspulse wurden mit Hilfe eines Vielkanalzählers (“multichannel scaler”, Stanford Research Systems SR430) gezählt. Die Kanalfortschaltung und Datenaufnahme wurde durch den Laserpuls ausgelöst und erfolgte auf der Grundlage einer internen Zeitbasis. Um die Flugzeit der Moleküle bis zum Detektionsvolumen zu bestimmen, mußte die Driftzeit der Ionen durch den Massensfilter separat bestimmt und von der gemessenen Gesamtflugzeit abgezogen werden. Die Ionen-Driftzeit wurde bei CO und CO₂ durch laserinduzierte Desorption von der Wand des Ionisationsvolumens und bei H₂ durch laserinduzierte Multiphotonen-Ionisation innerhalb des Ionisationsvolumens bestimmt. Die Daten wurden über einen parallelen Bus an den Meßrechner (Schnittstellenkarte PCI-GPIB, National Instruments) weitergegeben.

Die Flugzeitverteilungen für CO und CO₂ wurden erhalten, indem der “Shutter” nach den ersten Schüssen geschlossen wurde. Bei den Messungen zur H₂/D₂-Bildung zeigte die Reaktionsausbeute eine starke Abhängigkeit von der Bedeckung (vgl. Abb. 10.5). Es wurden daher Flugzeitverteilungen bei Einzelschuß-Anregung gemessen.

Es sei angemerkt, daß es als Folge der Anregungsbedingungen zu einer hohen Dichte an Reaktionsprodukten und damit zu Stoßprozessen direkt vor der Oberfläche kommen kann. Dies bringt, entsprechend früherer Untersuchungen [Cow78], eine Erhöhung der gemessenen Translationsenergie entlang der Oberflächennormalen mit sich.

3.2.2 Auswertung der Flugzeitspektren

Bei der Messung der Flugzeitspektren wurde die Dichte der photodesorbierten Moleküle im Detektionsvolumen (Ionisationsvolumen des QMS) bestimmt. Durch Transformation in die Flußdomäne erhält man eine Geschwindigkeitsverteilung des Flusses von Molekülen, die sich in Richtung der Oberflächennormalen von der Oberfläche entfernen. Man nimmt an, daß sich die gemessenen Flugzeitverteilungen mit Hilfe einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung beschreiben lassen. Für eine thermische Verteilung der Temperatur T der desorbierenden Moleküle erwartet man eine Verteilung von Flugzeiten $t=d/v$ für die Strecke d :

$$n_{\text{Fluß}}(t) dt = Ad^4 t^{-5} e^{-b(d/t-v_0)^2} dt \quad \text{mit} \quad b = \frac{1}{v^2} \frac{E_{\text{trans}}}{k_{\text{B}}T} \quad (3.3)$$

In dieser sogenannten modifizierten Maxwell-Boltzmann-Verteilung wurde dabei die Anfangsgeschwindigkeit v_0 eingeführt, um durch einen zusätzlichen Parameter die experimentellen Ergebnisse flexibler beschreiben zu können. A ist eine Normierungskonstante, die den Raumwinkel der Detektion und die Nachweisempfindlichkeit einschließt.

Die experimentellen Daten konnten mit zwei modifizierten Maxwell-Boltzmann-Verteilungen beschrieben werden, wobei dem Auftreten der beiden

Komponenten allerdings keine weitere physikalische Bedeutung zugeschrieben wurde. Die resultierenden angepaßten Verteilungen dienen der Berechnung der mittleren Translationsenergie, wobei von ersten Momenten der Verteilung ausgegangen wurde [Has95, Zim95]. Für eine reine Maxwell-Boltzmann-Verteilung (d.h. $v_0=0$) ergibt sich die mittlere Translationsenergie zu $\langle E_{\text{trans}} \rangle = 2k_{\text{B}}T$. In Analogie zu einer reinen Maxwell-Boltzmann-Verteilung wird in der Regel eine mittlere Translationsenergie von $\langle E_{\text{trans}} \rangle / 2k_{\text{B}}$ angegeben.

3.2.3 Messung der Ausbeute

Die Messung der Desorptionsausbeute nach fs-Laseranregung erfolgte in Abhängigkeit von der Laserschußzahl, d.h. der Anzahl der von der Oberfläche absorbierten Laserpulse. Die Ausbeute wurde durch Addition aller Einzelergebnisse, die nach Auftreffen eines Laserpulses im SEV ausgelöst wurden, bestimmt. Das Ergebnis entspricht der zeitlichen Integration über die Flugzeitverteilung (siehe oben). Das Signal, welches sich als Folge des ersten Laserschusses ergab, wurde im Rahmen dieser Arbeit als „Ausbeute“ bezeichnet.

Die Messungen wurden bei verschiedenen Repetitionsraten des Lasersystems durchgeführt. Bei den CO/CO₂-Experimenten wurde bei 20–50 Hz gearbeitet. Dazu wurde die Repetitionsrate durch Teilung der Steuerfrequenz (400 Hz) der Pockelszelle vor Eingang in den Zwei-Wege-Verstärker verringert. Für die Messungen zur H₂/D₂-Bildung wurde die Taktrate mit Hilfe eines „Choppers“ auf 5 Hz reduziert, um in Kombination mit einem „Shutter“ Einzelschuß-Messungen durchführen zu können (siehe oben).

Auf Grund der hohen Reaktionswahrscheinlichkeit können insbesondere bei der H₂/D₂-Bildung schon schwache Anregungsintensitäten zu einer Sättigung der Zählrate des SEV führen. Typischerweise tritt eine derartige Sättigung ab Zählraten von 10^6 s^{-1} ein. Sie konnte verhindert werden, indem der Ionisationsstrom und dadurch die Ionisationswahrscheinlichkeit des Massenspektrometers angepaßt wurde. Bei den Messungen zum Isotopeneffekt bei der H₂/D₂-Bildung mußte außerdem die massenabhängige Empfindlichkeit der Detektionseinheit berücksichtigt werden. Dazu wurde die Zählrate des SEV bei konstantem Hintergrunddruck des jeweiligen Gases bestimmt (Korrekturfaktor für H₂: $2.2 \times D_2$) und unverändert zur Korrektur der nach Laseranregung erhaltenen Ausbeuten verwendet. Des Weiteren mußte, um die H₂/D₂-Ausbeuten vergleichen zu können, für die unterschiedlichen Geschwindigkeitsverteilungen, und somit für die Ionisationswahrscheinlichkeiten (als Folge der mittleren Verweilzeit im Ionisationsvolumen) der beiden Gase korrigiert werden (Korrekturfaktor für H₂: $\sqrt{2} \times D_2$).

Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten fs-laserinduzierten Reaktionen wurde bei Erhöhung der absorbierten Laserfluenz eine nichtlineare Zunahme der Reaktionsausbeute beobachtet. Als Ordinate wurde in Abb. 10.2 und 10.4 die mit der Ausbeute gewichtete mittlere absorbierte Laserfluenz $\langle F \rangle$ aufgetragen. Sie wurde unter Zuhilfenahme eines Kamerabildes der Laserpulse mit der jeweiligen

(für die Messung verwendeten) Fluenz ermittelt (vgl. Abb. 3.6) und beinhaltet eine Wichtung w_i eines jeden Teilpulses (Pixels) mit dem Beitrag, den er zur Gesamtausbeute geleistet hat [Fun99]. Der Wichtung w_i liegt der nichtlineare Zusammenhang zwischen Fluenz F_i und Desorptionsausbeute Y_i zugrunde:

$$w_i = Y_i \propto F_i^n \quad (3.4)$$

Die Nichtlinearität der Desorptionsausbeute kann dann als Wichtung bei der Mittelung berücksichtigt werden ($w_i = Y_i$):

$$\langle F \rangle = \frac{\sum w_i F_i}{\sum w_i} = \frac{\sum Y_i F_i}{\sum Y_i} = \frac{\sum F_i^{n+1}}{\sum F_i^n} \quad (3.5)$$

wobei sich die Summen über alle Teilpulse erstrecken. Der Exponent n des Potenzgesetzes (vgl. Gl. 3.4) wird in selbstkonsistenter Weise an die Daten angepaßt: Jeder Meßpunkt besteht aus der Gesamtenergie des Pulses, der erzielten Desorptionsausbeute und einem auf das Volumen normierten Kamerabild. An den vollständigen Datensatz wird nun das Potenzgesetz (vgl. Gl. 3.4) angepaßt.¹¹ Der nächste Schritt umfaßt die Wichtung der einzelnen Kamerapixel mit diesem Potenzgesetz; es ändert sich also der Wert $\langle F \rangle$ auf der Ordinate. An das Ergebnis wird erneut das Potenzgesetz angepaßt, welches im nächsten Schritt wiederum die Wichtung bestimmt, und so fort.

3.2.4 Zwei-Puls-Korrelations-Messung

Der experimentelle Aufbau des Zwei-Puls-Experiments ist schematisch in Abb. 3.6 dargestellt. Man mißt die Ausbeute des Reaktionsproduktes nach Anregung mit zwei 800 nm-Pulsen als Funktion der Verzögerung zwischen den beiden Pulsen. Die Verzögerung wird mittels einer computergesteuerten Verzögerungsstrecke (PI-535, Physikalische Instrumente) mit einer Positionsgenauigkeit von ca. $2 \mu\text{m} \hat{=} 13 \text{ fs}$ eingestellt. Der Zeit-Nullpunkt des Experiments (entsprechend dem zeitlichen Überlapp der beiden Pulse) wird durch eine Autokorrelationsmessung in einem Referenzstrahlengang bestimmt (vgl. Abb. 3.6). Das in einem KDP-Kristall (Dicke: 0.5 mm) erzeugte gemeinsame frequenzverdoppelte Signal wurde mit Hilfe eines Photomultipliers detektiert. Die Verwendung des Strahlteilers (vgl. Abb. 3.6) führte zu geringfügig unterschiedlichen Pulsenergien der beiden Pulse (Verhältnis: 52/48). Um Interferenzen zwischen den Pulsen zu minimieren, wurde die Polarisation des einen Pulses um 90° gedreht. Trotzdem waren im Bereich des Nullpunktes räumliche Interferenzen sichtbar.

¹¹Dazu wird zunächst ein sogenanntes “flat-top”-Profil angenommen, d.h. die einzelnen Kamerapixel werden mit $w_i=1$ gewichtet.

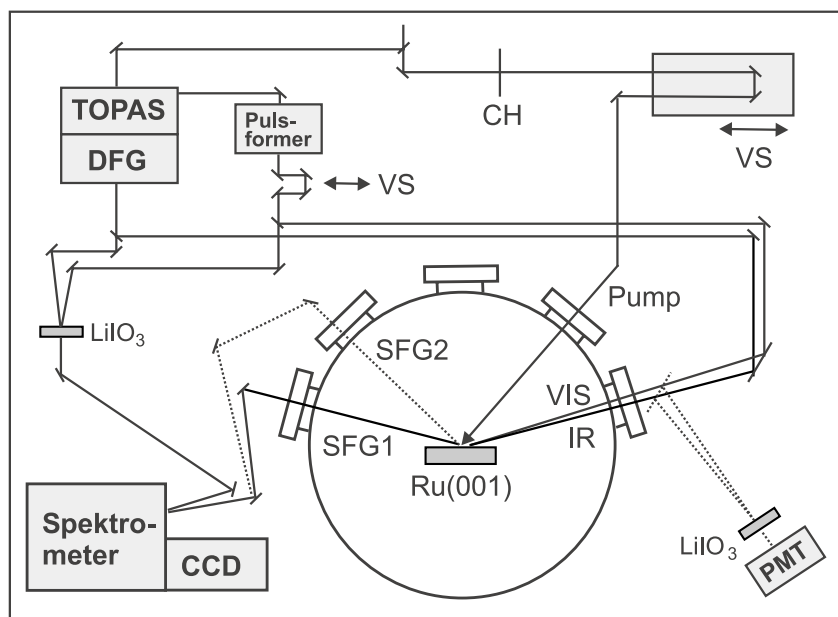


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des zeitaufgelösten SFG-Experiments. In einem Pump/SFG-Probe-Experiment wird die SFG-Probe (SFG1) aus einem fs-IR- und schmalbandigen 800 nm-Puls erzeugt. Sie ermöglicht Experimente zur zeitaufgelösten Schwingungsdynamik. SFG2 wird aus dem fs-800 nm-Pump- und fs-IR-Puls erzeugt und ermöglicht die Messung von T_2 : Chopper (CH), CCD-Kamera (CCD), Photomultiplier (PMT), Verzögerungsstrecke (VS).

3.3 SFG-Experiment

3.3.1 Aufbau des SFG-Experiments

Abbildung 3.7 zeigt eine schematische Darstellung des SFG-Experiments. Das SFG-Signal wurde mit Hilfe eines fs-IR-Pulses (vgl. Abschn. 3.1.3) und eines schmalbandigen 800 nm-Pulses (vgl. Abschn. 3.1.4) erzeugt. Der IR- und VIS-Puls werden auf der Probe zu räumlichem und zeitlichem Überlapp gebracht. In der Praxis wird zunächst in einem LiIO_3 -Kristall, dessen Position der der Probe in der UHV-Kammer entspricht, ein SFG-Signal erzeugt und hinsichtlich des zeitlichen und räumlichen Überlapps der beiden Pulse optimiert. Mit Hilfe eines Quarzplättchens werden $\sim 4\%$ des IR-Lichtes aus dem TOPAS in einen Referenzstrahlengang eingekoppelt. Durch Überlapp mit schmalbandigem 800 nm-Licht aus dem Pulsformer wird in einem nichtlinearen Kristall (LiIO_3 , Dicke: 1.5 mm) ein Referenz-SFG-Signal erzeugt. Es dient als Referenz (vgl. Abschn. 3.3.3) und zur Korrektur von Schwankungen des IR-Lichts. Die auf der Probe und im Referenz-Kristall erzeugten SFG-Signale werden räumlich (Abstand Probe Spektrometer: ~ 1 m) und spektral (mittels zweier 750 nm-“short-wave pass“-Filter) gefiltert. Zusätzlich wird ein Großteil des nichtkonvertier-

ten 800 nm-Lichts mit Hilfe eines dielektrischen Spiegels entfernt. Die SFG-Signale werden auf den Spalt eines Gitterspektrographen (SPEX 270M, Gitter: 1800 l/mm, “blaze”-Wellenlänge: 750 nm) fokussiert ($f=100$ mm),¹² spektral getrennt und in verschiedenen Ebenen einer intensivierten CCD-Kamera (Princeton Instruments, ICCD 576 G/PE-E) dargestellt. Die Kamera ist peltiergekühlt und besitzt einen Bildverstärker (“micro-channel array”), welcher nach dem Prinzip der Sekundärelektronenverstärkung arbeitet, und neben der Photomultiplier-Empfindlichkeit Ortsauflösung besitzt. Zusätzlich läßt sich die Kathodenspannung pulsen, so daß nur innerhalb eines Zeitfensters von typischerweise 40 ns detektiert wird.

In den zeitaufgelösten SFG-Experimenten (vgl. Kap. 7) wurde der Pump-Puls mittels einer computergesteuerten Verzögerungstrecke gegenüber dem IR-Puls bzw. den IR- und VIS-Pulsen der SFG-Probe verzögert. Um den Einfluß thermischer Effekte zu verringern, wurde die Repetitionsrate des Pump-Pulses mit Hilfe eines “Choppers” auf 20 Hz reduziert. Mit dieser Taktrate wurde auch die CCD-Kamera betrieben, die auf der Grundlage der Zeitbasis der Pump-Pulse (unmittelbar vor Eintritt in die Kammer) gestartet wurde.

Die Meßgeometrie bei den SFG-Experimenten wich teilweise voneinander ab. Bei den in den Kap. 4, 5 und 6 beschriebenen SFG-Experimenten wurde das IR-Licht unter $\sim 70^\circ$ hinsichtlich der Oberflächennormalen¹³ und nahezu kollinear mit dem 800 nm-Licht eingestrahlt. Aus Gründen der Impulserhaltung ergab sich somit für das abgestrahlte SFG-Signal ein ähnlicher Winkel. Im Zuge der Messungen zur $v=1 \rightarrow 2$ -Anregung der C–O-Streckschwingung (vgl. Kap. 5) wurde der IR-Einfallswinkel auf 75° vergrößert, um die IR-Absorption zu optimieren. Der IR- und Aufkonversions-Puls wurden weiterhin nahezu kollinear eingestrahlt. Diese Anordnung fand auch bei den in Kap. 8 beschriebenen IIV-SFG-Experimenten Verwendung. Durch die Beteiligung eines weiteren IR-Photons (des IR-Pulses) am nichtlinearen Prozeß wurde das IIV-SFG-Signal allerdings im Vergleich zum IV-SFG-Signal unter leicht verändertem Winkel abgestrahlt (vgl. Abschn. 8.2).

In den in Kap. 7 beschriebenen zeitaufgelösten SFG-Experimenten wurde der 800 nm-Pump-Puls unter 45° hinsichtlich der Oberflächennormalen eingestrahlt. Dieser 800 nm-Puls wurde im Falle der zeitaufgelösten IR-Pump/800 nm-Probe-Experimente (vgl. Abschn. 7.3.2) zur Aufkonversion verwendet, so daß das SFG-Signal unter einem anderen Winkel als zuvor abgestrahlt wurde. Um eine Auskopplung aus der UHV-Kammer zu ermöglichen, mußte die Probe für diese Experimente gedreht werden.

¹²Die Spaltbreite betrug bei den IR-VIS-SFG-Experimenten 0.1 mm, bei den IR-IR-VIS-SFG-Experimenten typischerweise 0.2 mm.

¹³bei einer Proben-Stellung parallel zur LEED- und Auger-Optik, vgl. Abb. 3.11

3.3.2 Spektrale und zeitliche Auflösung

Die Linienbreite des SFG-Signals wird von mehreren Faktoren bestimmt. Neben der Breite der Schwingungsresonanz fließen die Anregungsbedingungen, die spektrale Breite des Aufkonversions-Pulses und die spektrale Auflösung der Detektionseinheit ein. Über die Messung der Dephasierungszeit T_2 (vgl. Abschn. 7.3.2) kann entsprechend Gl. 2.28 die homogene Linienbreite Γ_{hom} direkt in der Zeitdomäne bestimmt werden. Durch Vergleich mit der Linienbreite eines SFG-Spektrums, welches unter vergleichbaren Oberflächenbedingungen aufgenommen wurde, kann die instrumentelle Auflösung (Apparatefunktion) des experimentellen Aufbaus bestimmt werden. Die in Abb. 7.4 dargestellte FID-Messung bei 340 K und $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML ergibt eine Dephasierungszeit von 1.2 ps, entsprechend einer homogenen Linienbreite von 8.8 cm^{-1} . Im Vergleich dazu wurde für das in Abb. 7.2 dargestellte SFG-Spektrum der C–O-Streckschwingung ($\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML, 340 K) eine Linienbreite von 14.3 cm^{-1} (FWHM) erhalten. Entfaltung dieser Linienbreite mit Γ_{hom} ergibt eine gaußförmige Apparatefunktion von $\sim 8.5 \text{ cm}^{-1}$ (FWHM).

Bei $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML und 95 K (vgl. Abb. 7.3) erhält man eine Dephasierungszeit der C–O-Streckschwingung von 2 ps, welche $\Gamma_{\text{hom}}=5.3 \text{ cm}^{-1}$ entspricht. Die Linienbreite eines typischen SFG-Spektrums, für welches Aufkonversions-Pulse mit einer Energie von $4 \mu\text{J}$ verwendet wurden, beträgt bei 95 K und $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML $\sim 9 \text{ cm}^{-1}$ (FWHM). Die instrumentelle Auflösung ergibt sich damit zu $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$. Der Unterschied in der instrumentellen Auflösung gegenüber dem zuvor ermittelten Wert läßt sich durch die geringere spektrale Breite des verwendeten Aufkonversions-Pulses (vgl. Abschn. 3.1.5) erklären. Mittels FTIR-Spektroskopie wurde eine Linienbreite von 3.5 cm^{-1} (FWHM) gemessen [Jak97]. Der Unterschied gegenüber der SFG-Linienbreite geht möglicherweise auf Sättigungsverbreiterung (“power broadening”) durch den IR-Puls bei der FID-Messung zurück.

Die zeitliche Auflösung des 800 nm-Pump/SFG-Probe-Experiments wurde durch Messung des freien Induktionszerfalls der C–O-Streckschwingung zu 560 fs bestimmt (vgl. Abschn. 7.3.2).

3.3.3 Frequenz-Eichung

Der in Abschn. 3.3.1 beschriebene Referenzstrahlengang wurde nicht nur zur Erzeugung eines Referenz-SFG-Signals, sondern auch zur Erzeugung einer unabhängigen IR-Referenz verwendet. Auf Grund der spektralen „Nähe“ zur Resonanzfrequenz der C–O-Streckschwingung von CO/Ru(001) wurde hierfür $\text{W}(\text{CO})_6$ verwendet. Das IR-Absorptionsspektrum der C–O-Streckschwingung (T_{1u}) von $\text{W}(\text{CO})_6$ in CCl_4 ($c=9.9 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$), welches mittels FTIR-Spektroskopie erhalten wurde, ist in Abb. 3.8 dargestellt. Eine Anpassung an die Daten ergibt eine Resonanzfrequenz von 1980 cm^{-1} und eine Linienbreite von 10.3 cm^{-1} (FWHM), die in guter Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen stehen

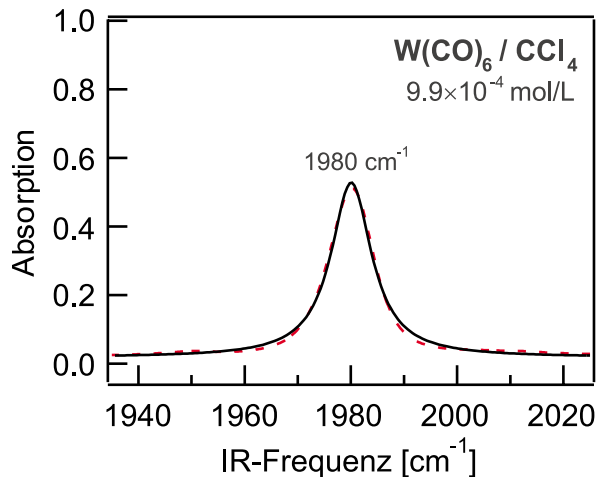


Abbildung 3.8: IR-Absorptionsspektrum der C–O-Streckschwingung von $W(CO)_6$ in CCl_4 . Die Konzentration betrug 9.9×10^{-4} mol/l. Durch Anpassung einer Lorentz-Funktion erhält man eine Resonanzfrequenz von 1980 cm^{-1} .

[Tok94].

Die Aufkonversion der fs-IR-Pulse im $LiIO_3$ -Kristall führt zur Erzeugung eines SFG-Spektrums. Bringt man eine Küvette mit der $W(CO)_6$ -Lösung in den IR-Strahlengang, wird die Intensität des IR-Pulses im Bereich der C–O-Streckschwingungsbande geschwächt. In Abb. 3.9 ist ein solches SFG-Spektrum im Vergleich zu dem des reinen Lösungsmittels dargestellt. Aus dem Quotienten dieser Spektren erhält man das Absorptionsspektrum der C–O-Streckschwingung von $W(CO)_6$ in CCl_4 . Es lässt sich gut mit Hilfe einer Lorentz-Funktion beschreiben. Auf diese Weise lässt sich dem Pixel, dem das Absorptionsmaximum entspricht, eine Frequenz von 1980 cm^{-1} zuweisen.

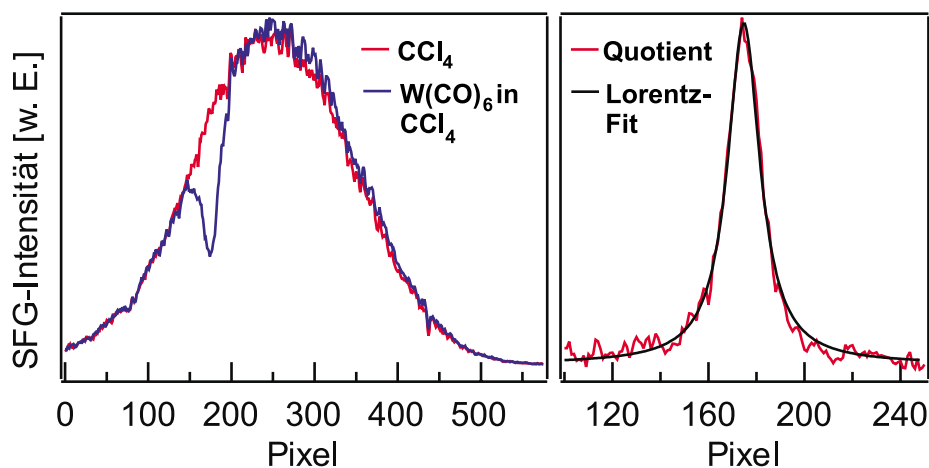


Abbildung 3.9: Linke Seite: SFG-Spektrum der C–O-Streckschwingung von $W(CO)_6$ in CCl_4 im Vergleich zu dem des reinen Lösungsmittels. Rechte Seite: SFG-Spektrum der C–O-Streckschwingung von $W(CO)_6$ in CCl_4 , welches auf der Grundlage der auf der linken Seite dargestellten Spektren erhalten wurde, zusammen mit einer Anpassung an die Daten.

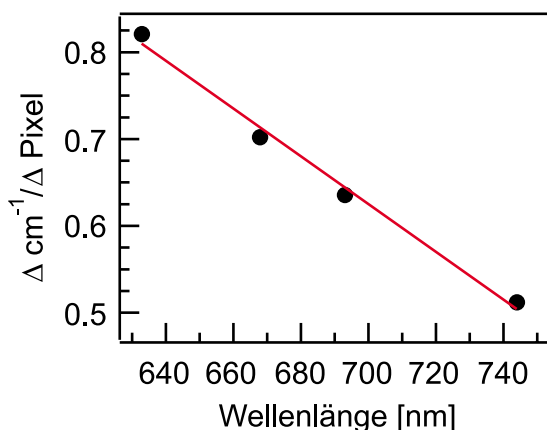


Abbildung 3.10: Zusammenhang zwischen Frequenzänderung und Pixelzahländerung für das Gitter (1800 l/mm, “blaze”-Wellenlänge: 750 nm), welches in den SFG-Experimenten verwendet wurde. Als Eichung dienten Spektrallinien einer He-Lampe und eines He-Ne-Lasers (siehe Text).

Um die mit einer Frequenzänderung verbundene Änderung der Pixelzahl zu ermitteln, wurde der Gitterspektrograph (Gitter: 1800 l/mm, “blaze”-Wellenlänge: 750 nm) mit Hilfe von Spektrallinien einer Neon-Lampe (667.83 nm, 692.95 nm, 743.89 nm) und eines He-Ne-Lasers (632.8 nm) geeicht. Das Ergebnis ist in Abb. 3.10 dargestellt. Die Ausgleichsgerade ist über folgende Geradengleichung gegeben: $y [\text{cm}^{-1}/\text{Pixel}] = (-0.002717 \text{ nm}^{-1}) \times b [\text{nm}] + 2.5341 \text{ cm}^{-1}/\text{Pixel}$. Für 692 nm (typisches IR-VIS-SFG-Signal) erhält man $0.64 \text{ cm}^{-1}/\text{Pixel}$, für 606 nm (typisches IR-IR-VIS-SFG-Signal) $0.88 \text{ cm}^{-1}/\text{Pixel}$. Kombiniert man diese Werte, welche Pixelzahländerungen mit Frequenzänderungen in Beziehung setzen, mit der Pixelposition der IR-Referenz, so können SFG-Spektren (Einheit: Pixel) in Schwingungsspektren (Einheit: cm^{-1}) umgewandelt werden. Auf diese Weise wurden die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Schwingungsspektren ermittelt. Hinsichtlich der IR-IR-VIS-SFG-Spektren wird auf Abschn. 8.2 verwiesen.

3.4 Ultrahochvakuum-Apparatur

Alle Experimente wurden im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt. Das Ultrahochvakuum ($\leq 1 \times 10^{-10}$ mbar) wird mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe (Balzers TMU260) und einer Turbomolekularpumpe (mit “Drag”-Stufe, Balzers TMU065) mit vorgeschalteter Membranpumpe (Balzers MZ2T) sichergestellt. Zur Messung des Drucks wird ein Ionisationsmanometer (Bayard-Alpert) verwendet. Die UHV-Kammer ist in Abb. 3.11 schematisch dargestellt. In der Aufsicht kann zwischen Meß- und Präparationsebenen unterschieden werden. In der Meßebebene befinden sich die Probe und das Massenspektrometer (Balzers QMG 421). Der Kristall ist an einen Präzisionsmanipulator montiert, der eine xyz-Linearverschiebung und eine 360° -Rotation um die Achse senkrecht zur dargestellten Meßebebene ermöglicht. Über Kupferblöcke (und Wolframsteher) besteht thermischer Kontakt zwischen dem Kristall und dem Halter, welcher direkt mit

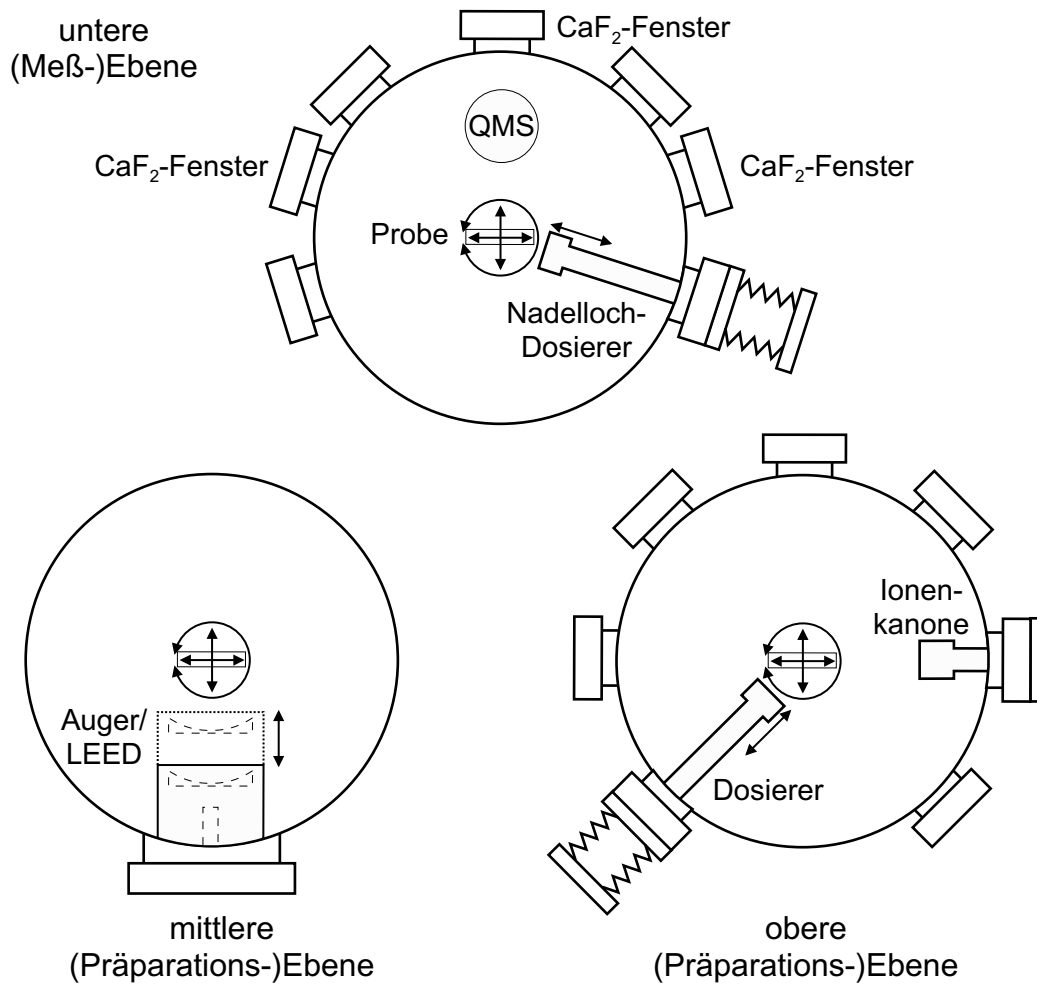


Abbildung 3.11: Die drei Ebenen der UHV-Apparatur in der Aufsicht. Die untere Ebene zeigt die Probenposition bzgl. des Massenspektrometers. Diese Ebene ist mit CaF₂-Fenstern ausgestattet und wurde für die Photoreaktions- bzw. SFG-Experimente verwendet. Die oberen Ebenen dienen der Präparation mittels Ionenkanone und LEED/Auger. Gase können über einen Nadellochdosierer oder den Hintergrund dosiert werden.

dem stickstoffgekühlten Manipulator verschraubt ist. Zur Präparation wird der Kristall mit Hilfe einer Ar^+ -Kanone gesputtert und mittels thermischer Desorptionsspektren hinsichtlich der Oberflächenreinheit überprüft. Der Abstand zwischen dem Ionisationsvolumen des Massenspektrometers und der Kammermitte beträgt etwa 40 mm; er kann mit Hilfe einer Mikrometerschraube des Manipulators (1 Umdrehung $\hat{=}$ 1 mm) variiert werden. Die Kammer ist in der Meßebe mit CaF_2 -Fenstern¹⁴ zur Ein- bzw. Auskopplung der (sichtbaren) SFG-, 800 nm- und IR-Pulse ausgestattet. Für eine detailliertere Beschreibung der UHV-Kammer sei auf Referenz [Fun99] verwiesen.

3.4.1 Ru(001)-Oberfläche

Der Ruthenium-Einkristall wurde im Kristalllabor des FHI aus einem gezogenen Einkristall-Stab (Durchmesser: ~ 8 mm) mit einer Genauigkeit von $\pm 0.5^\circ$ geschnitten und poliert. Die Probe hatte einen Durchmesser von etwa 8 mm, die Dicke betrug 3 mm. Sie wurde mit Hilfe von Tantaldrähten (0.4 mm), die in Schlitze des Kristalls einpaßt wurden, gehalten. Die Tantaldrähte sind mit Wolframsternen, welche in direktem Kontakt mit Kupferblöcken des Halters stehen, verschweißt. Die beiden Kupferblöcke sind durch Saphirscheiben isoliert an dem Halter, welcher direkt mit dem stickstoffgekühlten Dewar verschraubt ist, befestigt. Auf diese Weise kann eine Probertemperatur von 92 K erreicht werden. Die Temperatur der Probe wurde mit Hilfe eines NiCr/Ni-Thermoelementes, welches an einer Kristallseite angeschweißt ist, bestimmt. Die Probe wurde entweder über Stromfluß durch die Tantaldrähte (Widerstandsheizung) oder durch Beschuß mit energiereichen Elektronen, welche durch Glühemission erzeugt wurden und (durch Anlegung einer Hochspannung) auf die Probe beschleunigt werden konnten, geheizt.

Die tägliche Reinigung der Probe erfolgte durch Beschuß mit Ar^+ -Ionen mit einer Energie von 500–1000 V (ca. 25 min, 5 Punkte à 5 min, Ionenstrom: $\sim 4 \mu\text{J}$) bei Raumtemperatur und anschließendem Ausheilen der Oberfläche durch kombinierte Sauerstoff-Adsorptions- ($p_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-7}$ mbar bei 1000 K) und Heizzyklen (bis 1530 K). Auf diese Weise werden Kohlenstoffverunreinigungen oxidiert und desorbiert. Der verbleibende Sauerstoff wurde durch mehrmaliges Aufheizen auf 1530 K entfernt und die Reinheit der Probe anhand von CO-TDS-Spektren¹⁵ (“Thermal Desorption Spectroscopy”, TDS) und Vergleich mit Referenzspektren überprüft (vgl. Abb. 3.12). Die Abweichungen von den Referenzspektren in Abb. 3.12 und 3.13 sind darauf zurückzuführen, daß diese mit Hilfe eines “Feulner-Cups” aufgenommen wurden [Feu80].

¹⁴mit einer Transmission $>90\%$ für $\lambda \leq 5 \mu\text{m}$

¹⁵Das CO-TDS ist ein empfindlicher Indikator für Sauerstoff-Verunreinigungen, welche sich durch ein „Auffüllen“ des Zwischenraums zwischen den beiden “Peaks” andeuten.

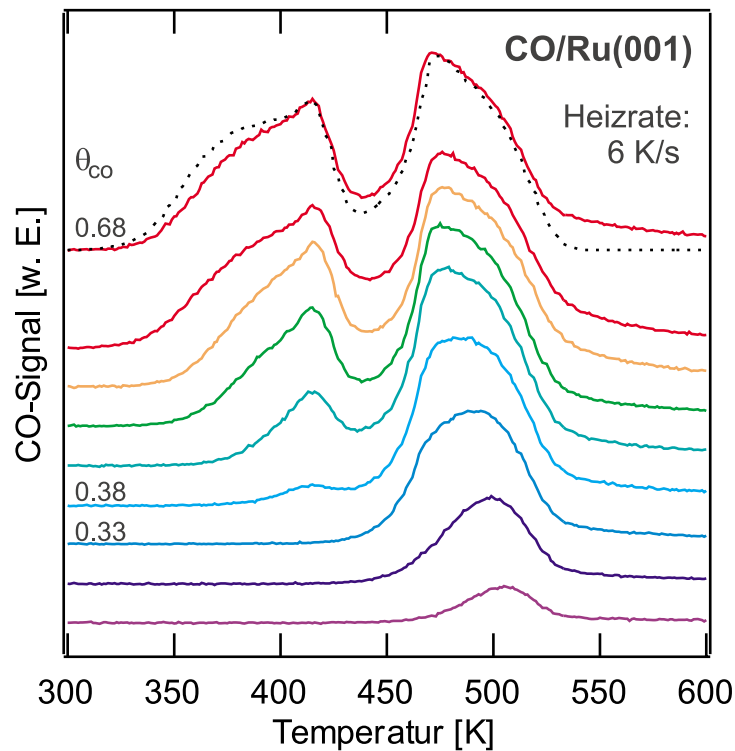


Abbildung 3.12: Thermische Desorptionsspektren von CO in Abhängigkeit von der CO-Bedeckung. Die angegebenen CO-Bedeckungen wurden durch Vergleich mit Referenzspektren [Pfn83b] erhalten. Für die CO-Sättigungsbedeckung ($\theta_{\text{CO}}=0.68$ ML) ist der direkte Vergleich mit der Referenz (gestrichelt) dargestellt (vgl. Abschn. 3.4.1). Die Heizrate betrug 6 K/s.

3.4.2 Verwendete Gase

Die Reinheit der verwendeten Gase betrug nach Angaben des Herstellers 99.997%, 99.37% bzw. 98.4% für CO, ^{13}CO , und $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, 99.998% bzw. 95–98% für O_2 und $^{18}\text{O}_2$ und 99.999% bzw. 99.7% für H_2 und D_2 . Um die Adsorption von H_2O -Verunreinigungen zu verhindern, wurde das H_2 - bzw. D_2 -Gas durch eine Kühlfalle geleitet. Die Gase hatten Raumtemperatur und wurden mit Hilfe eines Nadellochdosierers oder über den Hintergrund dosiert.

3.4.3 Das Adsorbatsystem CO/Ru(001)

Die Adsorption von CO auf Ru(001) wurde in der Vergangenheit mit einer Vielzahl an Methoden untersucht und ist daher gut charakterisiert [Mic83]. Da die C–O-Streckschwingung von CO/Ru(001) im Rahmen dieser Arbeit innerhalb des gesamten CO-Bedeckungsbereichs untersucht wurde, sollen die wichtigsten Eigenschaften dieses Adsorbatsystems im Folgenden zusammengefaßt werden. CO adsorbiert auf Ru(001) über das C-Ende; die Molekülachse ist senkrecht zur Ober-

fläche ausgerichtet. Die Bindung zwischen CO und Metall kann mit Hilfe des Blyholder-Modells beschrieben werden [Bly64, Bly75]. Bei jeder Bedeckung liegt im Wesentlichen nur eine Spezies vor, deren Eigenschaften sich durch intermolekulare Wechselwirkungen verändern. Bis zu $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML belegen die CO-Moleküle bevorzugt “on-top”-Plätze. Bei CO-Bedeckungen zwischen 0.09 und 0.18 ML (bei Adsorption unterhalb 150 K) bilden sich kleine geordnete Domänen von CO mit $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -R30°-Struktur im Gleichgewicht mit einer ungeordneten Phase [Pfn84]. Mit zunehmender CO-Bedeckung verringert sich die Anzahl dieser CO-Inseln und führt bei $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML zur Ausbildung der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -R30°-Struktur.

Abb. 3.12 zeigt thermische Desorptionsspektren von CO in Abhängigkeit von der Bedeckung. Die angegebenen CO-Bedeckungen wurden anhand von Referenzspektren bestimmt [Pfn83b]. Für die CO-Sättigungsbedeckung ($\theta_{\text{CO}}=0.68$ ML) ist der direkte Vergleich mit der Referenz (gestrichelt) dargestellt. Für diese Bedeckung wurde eine $(5\sqrt{3}\times5\sqrt{3})$ -R30°-Struktur vorgeschlagen [Wil79]. Für $\theta_{\text{CO}}>0.33$ ML müssen die meisten der CO-Moleküle die bevorzugten “on-top”-Plätze verlassen. Sie sind schwächer gebunden, was sich im TDS-Spektrum durch das Erscheinen eines zweiten “Peaks” bei niedrigeren Desorptionstemperaturen bemerkbar macht. Trotzdem wird für den gesamten Bedeckungsbereich nur eine C–O-Streckschwingungsbande bei 1984–2061 cm^{-1} gefunden [Tho79, Pfn80]. Diese hohen Frequenzen können nur über eine lineare Bindung zur Oberfläche erklärt werden. Für $\theta_{\text{CO}}\leq 0.33$ ML entspricht sie der Belegung von “on-top”-Plätzen. Bei höheren Bedeckungen bleibt die lineare Bindung allerdings unabhängig von der Position der CO-Moleküle bzgl. der Ru-Atome erhalten. Die Bindung zur Oberfläche wird somit weniger durch den „Adsorptionsplatz“ als vielmehr die Hybridisierung des C-Atoms und die an der Bindung beteiligten Metallorbitale bestimmt [Pfn80].

3.4.4 Das Adsorbatsystem CO/O/Ru(001)

Für die Experimente zur fs-laserinduzierten CO_2 -Bildung wurde von einer mit O und CO bedeckten Ru-Oberfläche ausgegangen. Die Präparation des Ko-adsorbatsystems erfolgte in zwei Schritten: (1) Durch O_2 -Dosierung von 5 L ($1\text{ L}\equiv 1\times 10^{-6}$ Torr·s) bei 600 K wurde zunächst eine (2×1) -O-Struktur (0.5 ML) erzeugt. (2) Anschließend wurde CO bei 95 K bis zur Sättigung dosiert.

Die Chemisorption von Sauerstoff auf Ruthenium ist dissoziativ [Ove96, Ove98]. Die O-Atome besetzen dreifach-koordinierte Adsorptionsplätze. Die Bindungsenergie ist von der O-Bedeckung abhängig und beträgt bei $\theta_{\text{CO}}=0.5$ ML 4.9 eV für $\text{O}_{\text{ad}}\rightarrow\text{O}_{\text{g}}$ [Sta96, Ove98]. Oberhalb von 1200 K desorbieren die O-Atome durch rekombinative Desorption. Die für die Experimente verwendete (2×1) -O-Bedeckung wurde anhand von CO-Referenzspektren von der (CO+O)-Mischbedeckung präpariert [Kos92].

Die Adsorption von CO auf der sauerstoff-vorbedeckten Ru-Oberfläche zeigt hinsichtlich der CO–O-Wechselwirkung eine starke Abhängigkeit von der Sau-

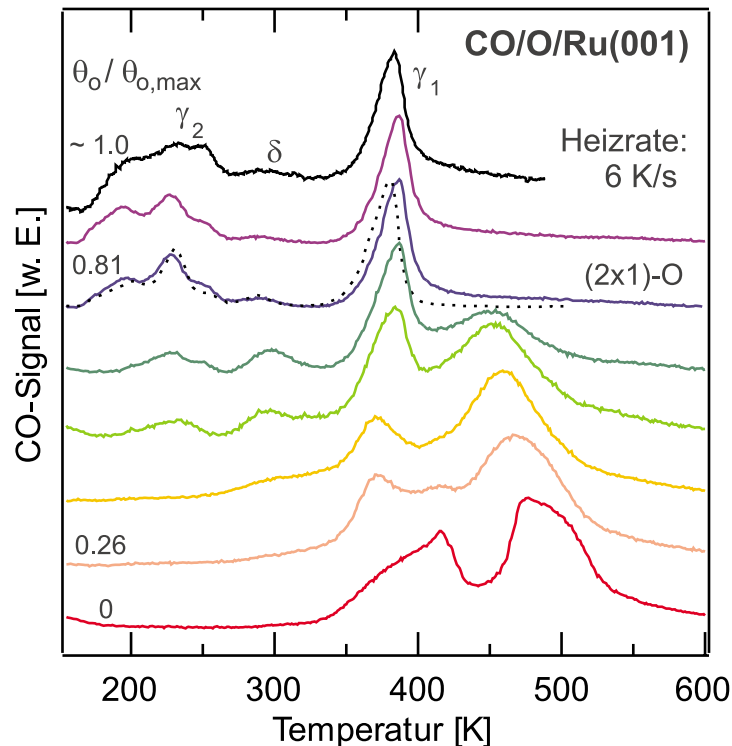


Abbildung 3.13: Thermische Desorptionsspektren (Masse 28) in Abhängigkeit von der O-Bedeckung ausgehend von gesättigten (CO+O)-Lagen. Die angegebenen O-Bedeckungen wurden durch Vergleich mit Referenzspektren [Kos92] erhalten und beziehen sich auf die max. O-Bedeckung für Adsorption bei 100 K [Mad75]. Der direkte Vergleich mit der Referenz (gestrichelt) ist für das CO-Spektrum von einer mit 0.5 ML Sauerstoff ((2×1)-O-Struktur) vorbedeckten Oberfläche gezeigt (vgl. Abschn. 3.4.1). Die Heizrate betrug 6 K/s.

erstoffvorbelegung [Kos92]. In Abb. 3.13 sind thermische Desorptionsspektren (Masse 28) in Abhängigkeit von der O-Bedeckung dargestellt. Sie wurden nach Sättigung der Oberfläche mit CO erhalten. Die Heizrate betrug 6 K/s. Die angegebenen O-Bedeckungen wurden durch Vergleich mit Referenzspektren [Kos92] bestimmt und beziehen sich auf die max. O-Bedeckung für Adsorption bei 100 K [Mad75]. Der direkte Vergleich mit der Referenz (gestrichelt) ist für eine Vorbedeckung mit $\theta_{\text{O}}=0.5$ ML gezeigt. In Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen [Kos92] wurde weder von dieser noch von anderen CO/O-Lagen CO_2 -Bildung beobachtet. Ausgehend von einer geordneten Sauerstoffschicht führt die CO-Sättigung bei niedrigen Temperaturen (120 K) zur Belegung freier Adsorptionsplätze auf der (2×1)-Lage, wobei CO sowohl “on-top”- als auch zweifach-verbrückte Adsorptionsplätze besetzt [Hof91, Kos92]. Die CO-Desorptionsenergie von dieser Mischbedeckung kann durch TDS-Analyse hinsichtlich der Maxima der Desorptionstemperaturen und der Flächen des γ_2 -“Peaks” ($\theta_{\text{CO}}=0.2$, $E_a=50$ kJ/mol)

und γ_1 -“Peaks” ($\theta_{\text{CO}}=0.26$, $E_a=87$ kJ/mol) zu 79 kJ/mol bestimmt werden [Hof91]. Erwärmen dieser Oberfläche auf 300 K führt zur Desorption von CO und Ausbildung einer Honigwabenanordnung von O mit einer (2×2) -Struktur von linearem CO in den „Zentren“ der Honigwaben [Hof91, Kos92]. Die CO-Desorptionsenergie von dieser Mischbedeckung wurde durch TDS-Analyse zu 133 kJ/mol bestimmt [Kos92]. In den Experimenten zur laserinduzierten CO-Desorption von CO/O/Ru(001) wird die Oberfläche durch die Lasereinstrahlung transient erwärmt (vgl. Abb. 9.3). Die resultierende Desorption von CO erfolgt auf einer Zeitskala von ~ 50 ps. Möglicherweise führt das Aufheizen der Oberfläche zu einer Umwandlung in die Honigwabenstruktur. Eine solche Umwandlung mag zwar keine Auswirkung auf den Desorptionsprozeß haben, der durch diesen Laserpuls ausgelöst wird, kann aber möglicherweise die CO-Desorption durch nachfolgende Pulse beeinflussen.

Die max. O-Bedeckung $\theta_{\text{O}}/\theta_{\text{O,max}} \simeq 1$ wurde nach einer Dosis von 23 L Sauerstoff bei 600 K erhalten. Anschließende Sättigung mit CO bei 95 K führte zu dem in Abb. 3.13 dargestellten Spektrum. Es zeigt hinsichtlich der Struktur des γ_2 -“Peaks” weitgehende Übereinstimmung mit früheren CO-Spektren [Hof91] von einer Oberfläche, deren O-Schicht nach einer Dosis von 20 L bei 300 K präpariert wurde. Abweichungen ergeben sich allerdings gegenüber TD-Spektren mit $\theta_{\text{O}}/\theta_{\text{O,max}} = 0.9$ und $\theta_{\text{O}}/\theta_{\text{O,max}} = 1.0$, deren Sauerstoffschicht bei 120 K erzeugt wurde [Kos92]. Die O-Bedeckung konnte durch Vergleich mit diesen Spektren zu etwa 0.6 ML abgeschätzt werden.

3.4.5 Das Adsorbatsystem H/Ru(001)

Wasserstoff chemisorbiert auf Ru(001) dissoziativ [Shi80, Feu85]. Die Bindungsenergie ist von der H-Bedeckung abhängig und beträgt bei Sättigungsbedeckung ($\theta_{\text{H}} \simeq 1$ ML) 242 kJ/mol für $\text{H}_{\text{ad}} \rightarrow \text{H}_{\text{g}}$ [Feu85]. Die Strukturbestimmung der mit H gesättigten Oberfläche hat sich als äußerst kompliziert erwiesen. So wurde vor allem die mögliche Existenz von “subsurface”-Wasserstoff in der Vergangenheit kontrovers diskutiert [Feu86, Ped87, Feu87]. TDS-Ergebnisse und Messungen der Austrittsarbeit deuten auf zwei Zustände von chemisorbiertem H hin [Feu85]. Mittels LEED (“Low-Energy Electron Diffraction”) wurde jedoch im gesamten Bedeckungsbereich ausschließlich Belegung von dreifach-verbrückten fcc-Adsorptionsplätzen gefunden [Lin87a, Lin87b]. Geordnete Wasserstoff-Phasen für $\theta_{\text{H}} \leq 0.5$ ML wurden erst in neueren LEED-Untersuchungen und nur unterhalb 75 K gefunden [Hel92]. Ob bei $\theta_{\text{H}}=1$ ML eine geordnete Schicht vorliegt, ist noch nicht erwiesen.

Bezüglich der H-Sättigungsbedeckung herrscht hinsichtlich der folgenden Punkte Übereinstimmung: (1) Die H-Schicht ist oberhalb von 75 K ungeordnet. (2) Die Sättigungsbedeckung wird erst nach hoher Dosis (~ 50 L) erreicht und entspricht einem H-Atom pro Ru-Atom ($\theta_{\text{H}}=1$ ML) [Sun89]. (3) H besetzt dreifach-verbrückte fcc-Adsorptionsplätze. Mittels EELS (“Electron Energy Loss

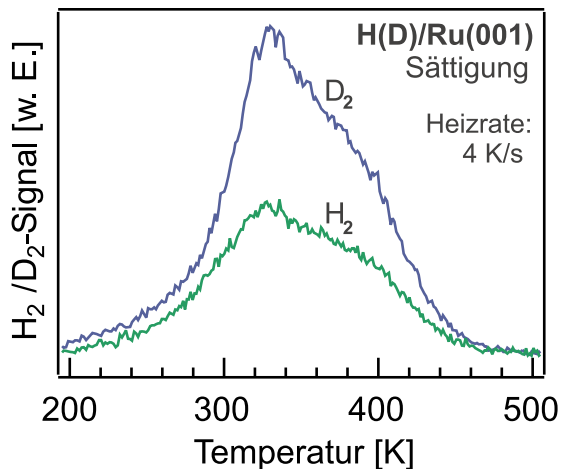


Abbildung 3.14: Thermische Desorptionsspektren von H_2 und D_2 , ausgehend von einer Ru-Oberfläche, die bei 170 K mit Wasserstoff gesättigt wurde. Die Heizrate betrug 4 K/s. Die unterschiedliche Signalstärke von H_2 und D_2 ist eine Folge der massenabhängigen Empfindlichkeit der Detektionseinheit.

Spectroscopy”) wurde bei 90 K eine Reduzierung der Symmetrie beobachtet. Sie deutet auf eine Verschiebung von H-Atomen in Richtung zweifach-verbrückter Adsorptionsplätze oder eine Rekonstruktion der Ru-Oberfläche hin [Shi94].

In Abb. 3.14 sind thermische Desorptionsspektren von H_2 und D_2 dargestellt. Sie entsprechen denen früherer Untersuchungen [Feu85]. Die Spektren wurden erhalten, indem die Oberfläche bei 170 K mit Wasserstoff gesättigt (45 L) und anschließend mit einer Heizrate von 4 K/s erwärmt wurde. Um eine max. H-Bedeckung zu erzeugen, wurde die Adsorption von Wasserstoff bei 170 K durchgeführt [Feu85]. Die unterschiedliche Signalstärke von H_2 und D_2 ist eine Folge der massenabhängigen Empfindlichkeit des QMS-Massenspektrometers. Die Spektren weisen im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Unterschiede hinsichtlich Form und Desorptionstemperatur auf. Die mit Hilfe eines Ionisationsmanometers gemessenen D_2 -Drücke wurden gegenüber H_2 um den Faktor 1.18 korrigiert.

Zur Präparation einer 50/50-Mischung von H und D wurde bei 315 K zunächst D_2 und nach Abkühlen auf 170 K H_2 bis zur Sättigung dosiert. Auf diese Weise konnte die Oberfläche mit H und D im Verhältnis $1:1 \pm 0.2$ belegt werden.

3.5 Fehlerbetrachtung

3.5.1 Resonanzfrequenzen

Die Bestimmung von Schwingungsfrequenzen aus sichtbaren SFG-Frequenzen unter Berücksichtigung der Aufkonversions-Pulse entsprechend $\omega_{\text{IR}} = \omega_{\text{SFG}} - \omega_{\text{VIS}}$ ist mit einem relativ großen Fehler behaftet. Die Resonanzfrequenzen der C–O-Streckschwingung $\nu_{\text{C–O}}$ von CO/Ru(001) wurden daher auf der Grundlage einer IR-Referenz, der IR-Absorption der C–O-Streckschwingung von $\text{W}(\text{CO})_6$ in CCl_4 (1980 cm^{-1}), bestimmt (vgl. Abschn. 3.3.3). Der Vorteil dieser Referenz ist die spektrale „Nähe“ zu dem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Frequenzbereich

von 1935–2045 cm^{-1} .¹⁶

Die in früheren IR-Untersuchungen [Pfn80, Per86, Jak97] erhaltenen Resonanzfrequenzen für die C–O-Streckschwingung von CO/Ru(001) sind untereinander nicht konsistent. Auch die im Rahmen dieser Arbeit mittels IR-VIS-SFG erhaltenen Resonanzfrequenzen weichen von diesen Werten ab. Um das Ausmaß der Abweichungen zu quantifizieren, sollen die verschiedenen $\nu_{\text{C-O}}$ -Werte, die bei 200 K und $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML erhalten wurden, miteinander verglichen werden. In dieser Arbeit wurde $\nu_{\text{C-O}}$ zu 2019 ± 0.5 cm^{-1} , und früher mittels IR-Spektroskopie zu 2021.5 cm^{-1} [Pfn80], 2024.5 cm^{-1} [Per86] und 2024 cm^{-1} [Jak97] bestimmt. Die Abweichungen sind mit max. 5.5 cm^{-1} also gering.

Die Reproduzierbarkeit von Resonanzfrequenzen, die anhand von SFG-Spektren ermittelt wurden, wird zu ± 0.5 cm^{-1} abgeschätzt. Sie wird mit zunehmender Bedeckung besser und stellt insofern eine obere Schranke dar.¹⁷ Frequenzänderungen können mit einer Genauigkeit von ± 0.1 cm^{-1} angegeben werden. Diese experimentellen Fehler waren in der Regel größer als die Fehler, die bei der Bestimmung der Resonanzfrequenzen auf der Grundlage der Simulation der SFG-Spektren erhalten wurden.

Erheblich größere Ungenauigkeiten hinsichtlich der Bestimmung der Resonanzfrequenzen ergaben sich bei den IR-IR-VIS-SFG-Messungen, da für den untersuchten Frequenzbereich von 3800–4200 cm^{-1} keine Referenz zur Verfügung stand. Die angegebenen Frequenzen wurden daher anhand der Zentralfrequenz des nichtresonanten IR-IR-VIS-SFG-Signals unter Zuhilfenahme des nichtresonanten IR-VIS-SFG-Signals bestimmt (vgl. Abschn. 8.2). Die Genauigkeit der Frequenzbestimmung nach dieser Methode wird zu ± 5 cm^{-1} abgeschätzt.

3.5.2 Hintergrundadsorption

Bei den bedeckungsabhängigen SFG-Experimenten wurde CO bei einem konstanten Hintergrunddruck von etwa $p_{\text{CO}}=4\times 10^{-10}$ mbar über einen Zeitraum von typischerweise 30 min dosiert. Im Folgenden soll eine mögliche Beeinflussung der SFG-Spektren durch Adsorption von Verunreinigungen, die sich in der Kammer befanden, diskutiert werden.¹⁸ Den größten Anteil an den typischen Verunreinigungen in der Kammer besitzen in abnehmender Reihenfolge O_2 , N_2 , CO, CO_2 und H_2O . Die Adsorption von N_2 und CO_2 auf Ru(001) ist auf Grund der kleinen Haftkoeffizienten dieser Gase vernachlässigbar. Der Partialdruck aller Verunreinigungen betrug bei einem typischen Experiment ($p_{\text{CO}}=4\times 10^{-10}$ mbar) etwa 20%, wenn man von einem Kammer-Basisdruck von $p=1\times 10^{-10}$ mbar ausgeht. Um den Partialdruck der Restgasbestandteile zu bestimmen, muß die un-

¹⁶Dieser wurde in einigen Messungen bis auf 1885 bzw. 2070 cm^{-1} ausgeweitet.

¹⁷Es sei angemerkt, daß die Reproduzierbarkeit von $\nu_{\text{C-O}}$ in der Regel durch die Genauigkeit der Bedeckungseinstellung bestimmt wurde.

¹⁸Die Reinheit des verwendeten CO wurde vom Hersteller zu 99.997% angegeben, der Einfluß möglicher Gas-Verunreinigungen wurde vernachlässigt.

terschiedliche Ionisationswahrscheinlichkeit der Gase berücksichtigt werden. Dieser Korrekturfaktor wird für O_2 , CO und H_2O mit 1 angenähert und entspricht etwa den in Referenz [Wut88] angegebenen Werten. Der Restgasanteil von O_2 und H_2O betrug typischerweise 0.01 bzw. 0.29. Man erhält somit während eines Experiments einen gegenüber CO ($p_{\text{CO}}=4\times 10^{-10}$ mbar) um den Faktor 430 bzw. 15 kleineren Partialdruck. Berücksichtigt man die verschiedenen Haftkoeffizienten $s_0(\text{O}_2)=0.75$ (300 K) [Mad75], $s_0(\text{CO})=0.7$ (100–400 K) [Pfn83a] und $s_0(\text{H}_2\text{O})\simeq 1$ [Thi81], so kommt man zu dem Ergebnis, daß die Oberfläche im Zuge eines typischen Experiments mit 150 bzw. 11 mal mehr CO als O bzw. H_2O belegt war. Es sei angemerkt, daß die H_2O -Adsorption auf $\text{Ru}(001)$ nur unterhalb von 250 K möglich ist [Thi81]. Messungen bei höheren Temperaturen, wie z.B. die bei 390 K durchgeführten Messungen zur Bedeckungsabhängigkeit der C–O-Streckschwingung (vgl. Abschn. 4.2.2), wurden daher nicht durch Adsorption von Wasser beeinträchtigt. Erst kürzlich wurde der Einfluß unterschiedlicher O-Bedeckungen auf $\nu_{\text{C-O}}$ von $\text{CO}/\text{Ru}(001)$ bei $\theta_{\text{CO}}=0.03$ ML untersucht [Wan99]. Nach dieser Studie bleibt $\nu_{\text{C-O}}$ sogar bei der Adsorption beträchtlich größerer Sauerstoff-Mengen (verglichen mit θ_{CO}) unbeeinflußt.