

Kapitel 9

Zusammenfassung

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen geben einen umfassenden Einblick in die Anwendung der SFG-Spektroskopie bei der Untersuchung von Modellkatalysatoren. Hierbei überspannen die behandelten Systeme und der untersuchte Druckbereich einen großen Ausschnitt der in der Katalysatorforschung bestehenden *gaps* zwischen Experimenten unter den Idealbedingungen wohldefinierter Einkristalloberflächen und Ultrahochvakuum auf der einen, den Realbedingungen oxidgeträgerter Metallpartikel unter Hochdruckreaktionsgemischen auf der anderen Seite. Das Erreichen des Ziels dieser Arbeit, die Untersuchung wohldefinierter Modellkatalysatorsysteme unter Drücken bis zu 1 bar, erforderte den Neuaufbau einer geeigneten Instrumentation. Dieser bestand in Planung, Konstruktion, Aufbau und Inbetriebnahme einer Vakuumanlage mit UHV-Präparationskammer und Hochdruckzelle auf der einen, eines geeigneten SFG-Spektrometers auf der anderen Seite.

Die aufgebaute Vakuumanlage ermöglicht die Präparation des Modellkatalysators, seine Charakterisierung mit den Methoden LEED, AES und TPD im UHV und seinen Transfer unter Vakuum in die Hochdruckzelle. Dort können Untersuchungen mit SFG und Gaschromatographie in einer Hochdruckgasphase oder während einer Reaktion bei Drücken bis zu 1 bar durchgeführt werden. Mit dem neu aufgebauten SFG-Spektrometer lassen sich Spektren im Frequenzbereich von 1000 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} aufnehmen, mit einer Auflösung von ca. 5 cm^{-1} bei 2000 cm^{-1} . Mittels der im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Detektion und der selbstprogrammierten C++-Steuer- und Meßsoftware lassen sich neben den SFG-Signalen von der Probe und einem nichtlinearen Referenzkristall auch vis- und IR-Pulsenergien messen, so daß zeitliche und wellenlängenabhängige Pulsenergievariationen im Signal kompensiert werden können. Die volle Funktionstüchtigkeit des Gesamtaufbaus konnte anhand systematischer Untersuchungen gezeigt werden.

Zentraler Untersuchungsgegenstand waren die Modellkatalysatoren Pd(111) und Pd/Al₂O₃/NiAl(110). Für die **CO-Adsorption auf Pd(111)** bei Drücken von 10^{-7} mbar bis 1000 mbar wurden unter hohen Drücken die gleichen Adsorbatstrukturen gefunden wie für die Sättigungsstrukturen bei niedrigen Temperaturen im UHV. Diese Beobachtung war im Einklang mit den vorher durchgeführten Messungen am System CO/Pt(111), die auch dort keine Entstehung spezieller Hochdruckspezies finden ließen.

Besonders intensiv wurde die Umwandlung zwischen der 0.63 ML-Struktur mit bridge- und on-top-Signalen im SFG-Spektrum und der (2×2) -Struktur mit hollow- und on-top-Signalen untersucht, die bei tiefen Temperaturen um 100 K nur nach dem Abkühlen im Hintergrunddruck perfekt war. Die gleiche Umwandlung konnte bei 190 K in einem Hintergrunddruck von ca. 10^{-3} mbar bis 1 mbar beobachtet werden. Bei 300 K begann sie bei ca. 200 mbar, war jedoch auch bei einem Druck von 1 bar noch nicht vollständig. Bei der CO-Adsorption auf defektreichen Pd(111)-Oberflächen wurde ein zusätzlicher bridge-Peak bei etwa 1990 cm^{-1} gefunden, der mit Defektplätzen in Verbindung gebracht werden konnte. Diese beeinflussten das Verhalten der anderen Schwingungsspezies und speziell die genannte Umwandlung jedoch nicht.

Die Untersuchung der CO-Adsorption auf Pd-Nanopartikeln erfolgte in zwei Schritten: Mit dem ersten auf einem Titan-Saphir-Laser basierenden SFG-Experiment konnte am System **CO/Pd/Al₂O₃/NiAl(110)** erstmalig die Anwendbarkeit der SFG-Spektroskopie auf geträgerte Nanopartikel nachgewiesen werden [5]. Es wurden bei 90 K gewachsene, defektreiche, ca. 3.5 nm große und bei 300 K gewachsene, wohlfacettierte, ca. 6 nm große Pd-Nanopartikel untersucht. Im Hochvakuum konnten Unterschiede im CO-Adsorptionsverhalten gefunden werden, die sich v.a. in der Bevorzugung der on-top-Adsorption auf defektreichen Partikeln äußerte. Beide Partikelsorten zeigten ein bridge-Signal, dessen Frequenz eher der Frequenz der zusätzlichen Resonanz auf der defektreichen Pd(111)-Oberfläche entsprach. Die Unterschiede im Adsorptionsverhalten konnten bei hohen Drücken von einigen hundert mbar insofern ausgeglichen werden, als daß eine vergleichbare Bevölkerung der on-top-Plätze nun auch auf den wohlfacettierten Partikeln erreicht wurde. Eine Extrapolation vom Verhalten bei kryogenen Temperaturen und unter UHV-Bedingungen auf das unter Hochdruck ist an diesem System demnach unzulässig. Im zweiten Schritt wurde das System CO/Pd/Al₂O₃/NiAl(110) mit dem Nd:YAG-Lasersystem untersucht, mit einer besseren Auflösung und in einem größeren Frequenzbereich. Zudem konnten aufgrund einer Weiterentwicklung der Hochdruckzelle SFG-Spektren bis zu einem Druck von 1 bar gemessen werden, deren Beeinflussung durch die Gasphasenabsorption noch vertretbar war. Es ergab sich eine weitgehende Bestätigung des vorher gefundenen Adsorptionsverhaltens. Letztlich ließen sich auch unter diesen Drücken keine Änderungen in den Spektren finden, die nicht durch eine Erhöhung der Bedeckung unter der Hochdruckgasphase zu erklären wären. Es wurde erneut festgestellt, daß ein Heizen frischer, defektreicher 90 K-Deponate auf 300 K diese ausheilt, unter einer Verkleinerung ihres on-top-Signals. Mit dem Nd:YAG-Lasersystem ließen sich auch die hollow-Spezies und die bridge-Spezies bei 1950 cm^{-1} auffinden, die mit dem Ti:Sa-Lasersystem nicht zu erkennen waren. Obwohl diese Resonanzen auch auf den nicht stabilisierten Pd-Partikeln zu detektieren waren, konnte ihre Auflösung v.a. in den SFG-Spektren mittels einer Oxidations/Reduktionsprozedur stabilisierter Partikel bewerkstelligt werden. Es wurde eine Umlagerung gefunden, die in ihrer Form dem bridge/on-top nach hollow/on-top-Übergang, der auf dem Pd(111)-Kristall beobachtet wurde, ähnelt. Es konnte gezeigt werden, daß diese Umlagerung ebenfalls sowohl durch ein Abkühlen auf tiefe Temperaturen unter Hochvakuum – aber auch durch eine Hochdruck-

exposition bei 200 K – induziert werden konnte. Bei einer 300 K–Hochdruckexposition war sie nicht vollständig.

Abgesehen davon wurde schwingungsspektroskopisch verifiziert, daß die Stabilisierungsprozedur keine Modifikation der CO–Adsorption zur Folge hatte, weder für die Pd–Partikel noch für den Pd(111)–Einkristall, für den sich dies auch in TPD–Spektren bestätigen ließ. Die Auswirkungen der Stabilisierungsprozedur betreffen daher nur den dünnen Al₂O₃–Film. Die verbesserte Stabilität des so modifizierten Pd/Al₂O₃/NiAl(110)–Systems konnte ebenfalls mit der SFG–Spektroskopie demonstriert werden. Nach dem Evakuieren der Hochdruckgasphase wurde v.a. für Messungen bei 300 K – im Gegensatz zum Pd(111)–Einkristall – nicht immer eine Reversibilität der Hochvakuumspektren gefunden. Es muß von einer Modifikation oder einer Verunreinigung der Oberfläche während der Hochdruckexposition oder beim Abpumpen ausgegangen werden, die sich jedoch nicht identifizieren ließ. Aufgrund von Literaturbeispielen ist eine CO–Dissoziation unter Ablagerung von Kohlenstoff auf den Partikeln wahrscheinlich, kann aber nicht zweifelsfrei als Ursache der eingeschränkten Reversibilität angesehen werden.

Ein weiterer Einsatzbereich der SFG–Spektroskopie ist die **Untersuchung von heterogenen Reaktionen** in Kombination mit der Gasphasenanalyse durch einen Gaschromatographen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die entsprechende Eignung des neu aufgebauten SFG–Experiments an den Reaktionen CO–Hydrierung und Ethylenhydrierung gezeigt.

Die Eigenarten des der **SFG–Spektroskopie** zugrundeliegenden nichtlinear–optischen Effekts der Summenfrequenzerzeugung wurden an mehreren Stellen deutlich, v.a. für das System Pd/Al₂O₃/NiAl(110). Die Interferenz mit dem nichtresonanten Hintergrund des Substrats führte zu unterschiedlichen Linienformen in den Spektren, die mit dem Ti:Sa–Lasersystem bzw. mit dem Nd:YAG–Lasersystem aufgenommen wurden. Dies ist wahrscheinlich in deren verschiedenen vis–Wellenlängen begründet, die in unterschiedliche Resonanz mit einem Interbandübergang von NiAl treten. In der üblichen Polarisationskombination *ppp* wurden Dispersionskurven, in der *ssp*–Geometrie durch eine Unterdrückung des nichtresonanten Untergrundes Absorptionskurven gemessen. Von ihrem Informationsgehalt her müssen die Spektren beider Polarisationskombinationen jedoch als gleich angesehen werden.

Für plane Einkristalloberflächen enthalten die in unterschiedlichen Polarisationskombinationen gemessenen SFG–Spektren Informationen über die **Orientierung** des Molekülensembles, insbesondere über den mittleren Neigungswinkel zur Oberflächennormalen. Am Beispiel des Systems CO/Pd(111) wurde gezeigt, daß eine Extraktion dieser Informationen mit großen Schwierigkeiten verbunden ist, die v.a. auf die ungenügende Kenntnis der linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften der Adsorbat/Substratgrenzfläche zurückzuführen sind. Es konnte daher kein Neigungswinkel bestimmt werden. Es ergab sich jedoch, daß in der (2 × 2)–Struktur entweder geneigte Moleküle vorliegen, oder daß die Hyperpolarisierbarkeitskomponente β_{aac} gegenüber β_{ccc} nicht vernachlässigt werden darf.

Anhand der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen konnte die Eignung der konstruierten und aufgebauten Instrumentation, sowohl der Vakuumapparatur mit Hochdruckzelle als auch gerade des neuen, auf dem Nd:YAG-Lasersystem basierenden SFG-Spektrometers für die umfassende Untersuchung von komplexen Modellkatalysatorsystemen unter UHV-Bedingungen, hohen Gasdrücken und Reaktionsbedingungen demonstriert werden. Zudem wurden anhand der Effekte, die im Zusammenhang mit elektronischen Anregungen des Substrats stehen, weitere interessante Perspektiven der SFG-Spektroskopie deutlich.