
2 Einleitung

Eine Einführung in die Grundlagen dieser Arbeit. Die elektrochemische Doppelschicht, Adsorptionsphänomene an Elektroden. Vorstellung der Zyklovoltammetrie als elektrochemische Meßmethode. Anschließend Einführung in SHG: Welche Informationen kann man mittels SHG gewinnen, warum ist diese Methode für die Elektrochemie so wertvoll? Zum Schluß Beschreibung des experimentellen Aufbaus. Eine neue Zelle wurde konstruiert, was zeichnet sie aus?

2.1 Einführung elektrochemische Grundlagen

In elektrochemischen Experimenten werden Reaktionen betrachtet, die nicht nur durch "klassische" Parameter der Thermodynamik wie Druck, Temperatur, Volumen bestimmt werden, sondern in Abhängigkeit elektrischer Felder ablaufen. Dadurch liegt die Elektrochemie in der Schnittmenge von Chemie und Elektrotechnik, was ihre enorme industrielle Bedeutung erklärt. Ob in der Beschichtung, Synthese, Materialbearbeitung, Veredelung oder den typischen Anwendungen bei Batterien oder Brennstoffzellen — in vielen Bereichen der industriellen Technik spielt die Elektrochemie eine etablierte Rolle.

Bei den meisten elektrochemischen Reaktionen geht es um den Austausch von Elektronen, der im elektrischen Feld kontrolliert werden kann. Eine entscheidende Rolle kommt dabei der Trägersubstanz zu, die den Transport von Ionen ebenso erlaubt wie den Aufbau eines elektrischen Feldes: der Elektrolyt. Sehr oft werden wässrige Lösungen verwendet, je nach Anwendung kommen aber auch nicht-wässrige Elektrolyte (z.B. alkoholische) oder gar Feststoffe zum Einsatz. Der Ladungstransport ist in den verschiedenen Medien unterschiedlich in seinen Eigenschaften. Der "Experimentraum", in dem elektrochemische Prozesse nachgewiesen werden, ist ein Gefäß, das dem Elektrolyt und mindestens zwei Elektroden Platz bietet, zwischen denen eine Spannung angelegt oder gemessen werden kann: die elektrochemische Zelle. Die Elektroden können durchaus unterschiedlich sein, ebenso die Reaktionen, die an ihnen stattfinden. Betrachtet man nur eine Elektrode und die an ihr ablaufenden Reaktionen, so spricht man von einer Halbzelle. In der Praxis jedoch müssen natürlich ganze Zellen betrieben werden, da eine Halbzelle keine Arbeit verrichten oder umsetzen kann, jede Reaktion muß durch ihre Gegenreaktion ausgeglichen werden. Hier werden immer Quasihalbzellen behandelt, das heißt, wir verwenden einen Aufbau aus einer Arbeitselektrode und einer Gegenelektrode, betrachten aber nur Prozesse

an der Arbeitselektrode. Die Gegenelektrode spielt, wiewohl ihr Material und ihre Geometrie wichtig sein kann, in unseren Experimenten keine Rolle, sie dient lediglich dazu, zwischen ihr und der Arbeitselektrode, die der eigentliche Untersuchungsgegenstand ist, eine Spannung aufzubauen und die Arbeitselektrode auf diese Weise zu polarisieren. Mit Hilfe einer Referenzelektrode, über die kein Strom fließt, wird das Zellpotential reproduzierbar definiert.

2.1.1 Die elektrochemische Doppelschicht

In der Elektrochemie spielen neben dem Elektrolyten die Elektroden die entscheidende Rolle; die Wahl des Materials, der Reinheit, ja sogar der Form kann die Ergebnisse maßgeblich beeinflussen. Genauer betrachtet ist es die Elektrodenoberfläche, die für alle Prozesse, ob Gasentwicklung, Metallabscheidung, oder Elektrolyse, verantwortlich ist. Betrachten wir daher die Metall-Elektrolyt-Grenzfläche in der elektrochemischen Zelle genauer. In Abbildung 2.1 ist diese Fest-Flüssig-Grenzfläche dargestellt. Unten im Bild sieht man die —hier posi-

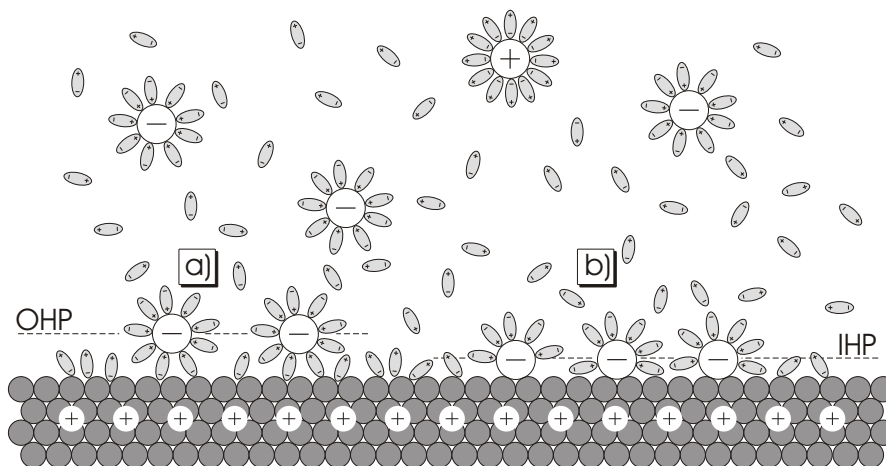


Abbildung 2.1: Die elektrochemische Doppelschicht im Fall einer positiv geladenen Metallelektrode. Zu sehen sind solvatisierte Ionen und Wassermoleküle. (a) nicht-spezifische Adsorption, OHP - äußere Helmholtzschicht (outer Helmholtz plane); die Solvathülle der Ionen bleibt intakt. (b) spezifische Adsorption, IHP - innere Helmholtzschicht (inner Helmholtz plane); die Solvathülle wird teilweise abgestreift, die Ionen nähern sich der Oberfläche stark an.

tiv geladene— Metallelektrode. Zwischen ihr und der Gegenelektrode existiert nach Anlegen einer Spannung ein elektrostatisches Feld, in dem die solvatisierten Anionen zur Arbeitselektrode, die Kationen in die Gegenrichtung wandern

(Ionenmigration), bis das äußere Feld kompensiert ist. In der Nähe der Elektrodenoberfläche hat sich ein Überschuss an negativ geladenen Ionen gebildet. Am Metall-Elektrolyt-Übergang stehen sich also zwei Ladungsschichten gegenüber: die elektronische Ladung im Metall und die ionische Ladung in der Lösung. Man spricht von der elektrochemischen Doppelschicht oder *double layer* (DL). Da der entstehende Konzentrationsgradient der Migration der Ionen im elektrischen Feld entgegenwirkt, nimmt die Überschußkonzentration der (in der Abbildung negativen) Ionen mit steigendem Abstand von der Elektrode ab; dies ist die diffuse Doppelschicht. Einige Ionen aber werden fest an die Oberfläche angelagert und bilden die so genannte starre Doppelschicht oder Helmholtzschicht (*Helmholtz layer* HL). Sie können dabei ihre Solvathülle behalten, siehe Abb. 2.1 a); die Ebene ihrer Ladungsmittelpunkte wird dann äußere Helmholtzschicht oder *outer Helmholtz plane* OHP genannt. Wenn sie ihre Solvathülle ganz oder teilweise abstreifen, nähern sie sich der Metalloberfläche noch dichter an; hier spricht man von der inneren Helmholtzschicht IHP (*inner Helmholtz plane*).

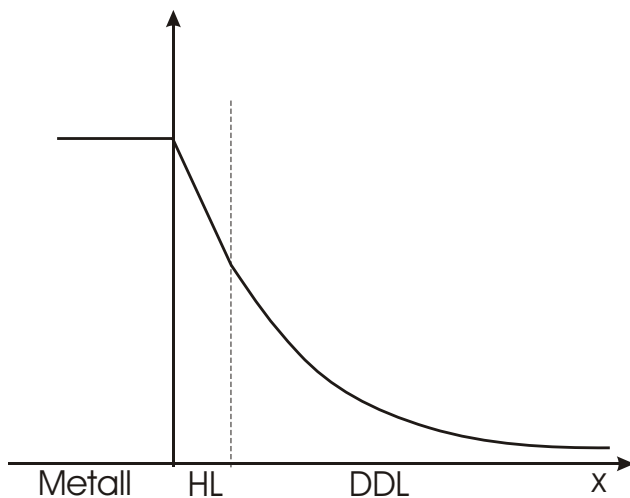


Abbildung 2.2: Verlauf des Potentials als Funktion des Abstands von der Elektrode im allgemeinen Fall eines verdünnten Elektrolyten. Der Spannungsabfall in der starren Doppelschicht (HL) ist näherungsweise linear, im Bereich der diffusen Doppelschicht (DDL) folgt er Gl. (2.3).

Im Prinzip kann die Doppelschicht als Kondensator angesehen und entsprechend modelliert werden. Die "Platten" werden dabei repräsentiert durch die elektronische und ionische Ladungsschicht. Dieses einfache Bild ist hilfreich, aber oft unzutreffend, da die Struktur der Doppelschicht und damit ihre Kapazität vom Elektrodenpotential abhängt. Die beste Annäherung an einen Plattenkondensator stellt die starre Doppelschicht (Helmholtzschicht) dar. In Abbildung 2.2 ist der Potentialverlauf im Bereich der elektrochemischen Doppelschicht gezeigt. Hierbei ist x die Richtung senkrecht zur Metalloberfläche. Im Metall ist das Potential φ konstant. Die Helmholtzschicht (HL) ist durch ein konstantes elektrisches Feld gekennzeichnet (linearer Potentialverlauf), während das Feld in der

diffusen Doppelschicht (*diffuse double layer* DDL) kontinuierlich abnimmt. Dabei ist das Potential φ an jedem Punkt x durch die Poisson-Boltzmann-Gleichung bestimmt [17]:

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 = \frac{2k_B T}{\varepsilon \varepsilon_0} \sum_i n_i^0 \left[\exp\left(\frac{-z_i e \varphi}{k_B T}\right) - 1 \right], \quad (2.1)$$

wobei k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur und n_i^0 die Volumenkonzentration der Ionen der Sorte i ist; ε und ε_0 sind die Dielektrizitätskonstanten der Lösung und des Vakuums, z_i die Ladungszahl der Spezies i und e die Elektronenladung. Durch Integration erhält man hieraus explizit [17]:

$$\frac{2k_B T}{ze} \ln \left[\frac{\tanh(ze\varphi/4k_B T)}{\tanh(ze\varphi_0/4k_B T)} \right] = -\sqrt{\frac{8k_B T n^0}{\varepsilon \varepsilon_0}} x. \quad (2.2)$$

Hier ist φ_0 das Potential bei $x = 0$ relativ zum Volumen der Lösung, also der gesamte Potentialabfall über die Doppelschicht; der Index i wurde weggelassen, weil von symmetrischen Elektrolyten ausgegangen wird; d.h. die zwei Ionensorten tragen entgegengesetzt gleiche Ladung. Vereinfacht kann man also den Potentialverlauf nach Gouy-Chapman so ausdrücken:

$$\frac{\tanh(ze\varphi/k_B T)}{\tanh(ze\varphi_0/k_B T)} = e^{-\kappa x}, \quad (2.3)$$

mit

$$\kappa = \sqrt{\frac{2n^0 z^2 e^2}{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T}}. \quad (2.4)$$

Bei sehr kleinen Potentialen (etwa $\varphi_0 \leq 50$ mV [17]) kann \tanh näherungsweise seinem Argument gleichgesetzt werden: $\tanh(\dots) \approx (\dots)$; Gl. (2.3) geht dann über in $\varphi = \varphi_0 e^{-\kappa x}$, also in eine einfache exponentielle Abhängigkeit.

2.1.2 Adsorptionsvorgänge

Sehen wir uns die Prozesse der Anlagerung von Ionen an die Metalloberfläche genauer an. Von nicht-spezifischer oder schwacher¹ Adsorption spricht man, wenn die Ionen, wie in Abb. 2.1 a), ihre Solvathülle behalten. Sie nähern sich der Oberfläche bis auf ein bis zwei Monolagen H_2O und definieren die äußere Helmholtzschicht OHP. Von hier reicht die diffuse Doppelschicht (DDL) in das Volumen der Elektrolytlösung, wobei die Dicke der DDL auch von der Gesamtkonzentration der jeweiligen Ionensorte abhängt.

¹Die Begriffe "starke" und "schwache" Adsorption sind schlecht definiert und überlappen andere Definitionen. Sie sollen hier, wenn möglich, vermieden werden.

Wenn die Ionen an der Oberfläche einen Teil oder die gesamte Solvathülle abstreifen, wird dies spezifische Adsorption genannt. Die Ionenkonzentration an der Oberfläche kann dann größer sein als sich aus rein elektrostatischer Wechselwirkung ableiten ließe. Man unterscheidet hier zwischen Physisorption und Chemisorption. Bei der Physisorption sind die Ionen durch schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen gebunden. Die bei der Adsorption freiwerdende Energie beträgt etwa bis zu 50 kJ/mol. Chemisorption hingegen entsteht durch kurzreichweitige, chemische Wechselwirkungen; meist werden kovalente Bindungen ausgebildet. Die Ionen suchen in der Regel Plätze an der Oberfläche auf, die sich durch hohe Koordination auszeichnen; die Adsorptionenthalpie ist etwa 10fach höher als bei der Physisorption.

Wenn Ionen an der Elektrodenoberfläche chemisorbieren, beinhaltet dies oft einen Ladungstransfer, das heißt, das Ion wird ganz oder teilweise entladen. Es ist leicht vorzustellen, daß hierdurch die elektronischen Eigenschaften der Metalloberfläche massiv beeinflußt werden. Dies kann mit SHG beobachtet werden. Aber auch neutrale Moleküle können auf verschiedene Weise an Elektroden adsorbieren. Hierbei spielen —wenn keine chemische Bindung eingegangen wird— entweder ein inneres Dipolmoment des Moleküls oder, gerade bei organischen Substanzen, polare Gruppen die entscheidende Rolle. Oft führt auch allein die Tatsache, daß ein Molekül hydrophob ist, zur Adsorption an Oberflächen, dann allerdings oft an Oberflächen aller Art, nicht nur geladenen Metallelektroden. Wenn sich ein solches Molekül an eine Oberfläche anlagert, kann es seine Energie vermindern. Ist die Oberfläche aber, wie in der Elektrochemie, mit Wasserdipolen und Ionen belegt, die verdrängt werden müssen, entsteht eine Konkurrenz zwischen dem Energiegewinn durch Adsorption und dem Energieaufwand zur Verdrängung. Da aber die Wassermoleküle starken Dipolcharakter haben, unterliegen sie, wie die Ionen aufgrund ihrer Ladung, der Einwirkung elektrischer Felder. Damit ist auch die Adsorption neutraler Moleküle über das Elektrodenpotential kontrollierbar. Dies ist eine wichtige Überlegung für die Behandlung der Adsorption von Kampfer an Goldelektroden.

Experimentelle Untersuchungen der Metall-Elektrolyt-Grenzfläche sowie der Adsorption von Ionen und Molekülen aus der Lösung wurden ursprünglich hauptsächlich an flüssigen Hg-Elektroden durchgeführt. Theoretische Modelle dieser Phase, einen Überblick gibt Trasatti [18], beschreiben die Oberfläche als strukturloses Elektronensystem und lassen die Anordnung der Atome, aber auch Rekonstruktion oder Defekte ebenso außer Acht wie eine laterale Struktur der inneren Helmholtzschicht. Für eine Behandlung der diffusen Doppelschicht mag diese Betrachtungsweise genügen, die innere Doppelschicht (HL) insbesondere

an festen Elektroden allerdings kann mit dieser Vereinfachung nicht adäquat beschrieben werden. Bereits frühe Experimente zeigten, daß Adsorption auf Hg sowie flüssigem Ga [19] und Pb [20] von der Natur des Metalles abhängt. Arbeiten an einkristallinen Elektroden haben gezeigt, daß die Struktur und Orientierung der Oberfläche einen entscheidenden Einfluß auf das Verhalten der Helmholtzschicht hat [21, 22]. Heute ist allgemein anerkannt, daß die Eigenschaften der Doppelschicht maßgeblich von der elektronischen und atomaren Struktur der Elektrodenoberfläche, ihrer Reinheit sowie Rekonstruktion und Defekten beeinflußt sind.

So hängen die Kapazität der Doppelschicht und das Nullladungspotential (PZC) [23–25], aber auch Adsorption und Oberflächenreaktivität [26–28] sowie elektrokatalytische Prozesse [29–32] von der Art und Struktur der Oberfläche ab. Ein Beispiel ist das charakteristische Verhalten unterschiedlicher Orientierungen von Au Einkristallen gegenüber der Adsorption nicht-spezifisch angelagerter Ionen wie ClO_4^- bis hin zu spezifisch adsorbierendem SO_4^{2-} oder H_2PO_4^- [28]. In [28] wird auch untersucht, welchen Einfluß Defekte und andere Irregularitäten auf die Doppelschicht haben.

Umgekehrt kann die Adsorption von Ionen oder Molekülen aus der Lösung auch die Morphologie der Oberfläche beeinflussen. Betrachtet man zum Beispiel die Unterpotentialabscheidung (*under potential deposition* UPD) von Kupfer auf Gold, stellt man starke Veränderungen fest, sobald die Lösung Cl^- -Ionen enthält. Sie koadsorbieren mit Cu-Atomen in dem Potentialbereich, in dem die UPD stattfindet; es bildet sich eine Sandwich-Schicht, in der die Cu-Atome zwischen dem Au-Substrat und den Cl^- -Ionen eingeschlossen sind [33]. Hier wird die Struktur der UPD-Schicht durch die Anordnung der Cl^- -Ionen, nicht durch die Kristallstruktur der Elektrodenoberfläche bestimmt. In dem Zusammenhang hat sich auch gezeigt, daß eine Adsorption von Cl^- aus dem Elektrolyten an Cu(111)-Elektroden die Mobilität der Cu-Atome der obersten Lagen erheblich vergrößert. Defekte und nanoskopisch kleine Löcher in der Oberfläche heilen so von selbst schneller aus [34].

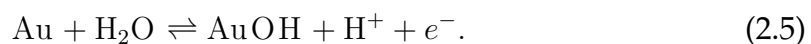
2.1.3 Zyklische Voltammetrie

Am Anfang einer elektrochemischen Untersuchung steht in der Regel die Zyklovoltammetrie (*cyclic voltammetry* CV); folglich sollen hier kurz die wichtigsten Charakteristika, die in einem Voltammogramm auftauchen können, dargestellt werden. Dazu werden die auftretenden Ströme betrachtet.

Üblicherweise wird —im potentiostatischen Modus— eine Spannungsrampe erzeugt, die zwischen Arbeits- und Gegenelektrode angelegt wird, das heißt das Potential wird zwischen zwei Grenzwerten mit einer konstanten Scanrate dV/dt linear variiert (“Dreiecksscan”). Dabei tritt immer ein rein kapazitiver Stromanteil auf, der von der Auf- oder Entladung der elektrochemischen Doppelschicht herrührt. Die Ladeströme sind von der Scanrate abhängig.

Im Verlauf eines Potentialzyklus verursachen Adsorptionsprozesse Strommaxima, deren Breite und Lage je nach Art der Adsorption variieren. So ist die Chemisorption von Ionen oder Molekülen stark von den energetischen Verhältnissen an der Elektrodenoberfläche und somit vom Potential abhängig. Bei dem Adsorptionspotential wird ein Strompeak auftauchen.

Tritt nun aber Ladung durch die Metall-Elektrolyt-Grenzfläche, entsteht ein Reaktionsstrom, verursacht durch eine elektrochemische Reaktion an der Elektrode. Solche Ströme werden Faradaysche Ströme genannt; sie hängen nicht wie kapazitive Ströme linear von der Scanrate ab und sind im Experiment daher zu meist leicht von diesen zu unterscheiden. Ein prominentes Beispiel für einen Reaktionsstrom ist die Bildung von Oxiden an der Oberfläche durch Reaktion des Metalles mit Oxoanionen. So bildet sich z.B. an der Oberfläche von Au(111) durch dissoziative Chemisorption von Wasser Au-OH , wobei ein Elektron an die Elektrode abgegeben und ein Proton in den Elektrolyten abgeführt wird [35, 36]:



In einem zweiten Schritt wird ein weiteres Elektron übertragen:



In einem Zyklovoltammogramm von ausreichender Qualität sind beide Reaktionsschritte als Strompeaks deutlich getrennt erkennbar. In Abschnitt 4.3.1 wird eine solche Stromkurve vorgestellt.

Ein prototypisches CV einer einkristallinen Metallelektrode in wässrigem Elektrolyten ist in Abbildung 2.3 gezeigt. Am kathodischen Ende des Potentialbereiches ist die Wasserstoffentwicklung zu erkennen (I), während das positive (anodische) Ende von der Sauerstoffentwicklung gekennzeichnet ist (IV). Dies sind die beiden Redoxreaktionsanteile der Elektrode mit dem Wasser, die den untersuchbaren Potentialbereich, das “elektrochemische Fenster”, begrenzen. Innerhalb dieses Bereiches ist beispielhaft eine Adsorption und Desorption (II) sowie die Oxidation und Reduktion des Metalles (III) dargestellt. Dieses Bild ist naturgemäß unvollständig; je nach Elektrolyt und Elektrode können andere oder weitere Elemente im CV auftreten. Zum Beispiel sind die Metallabscheidung sowie

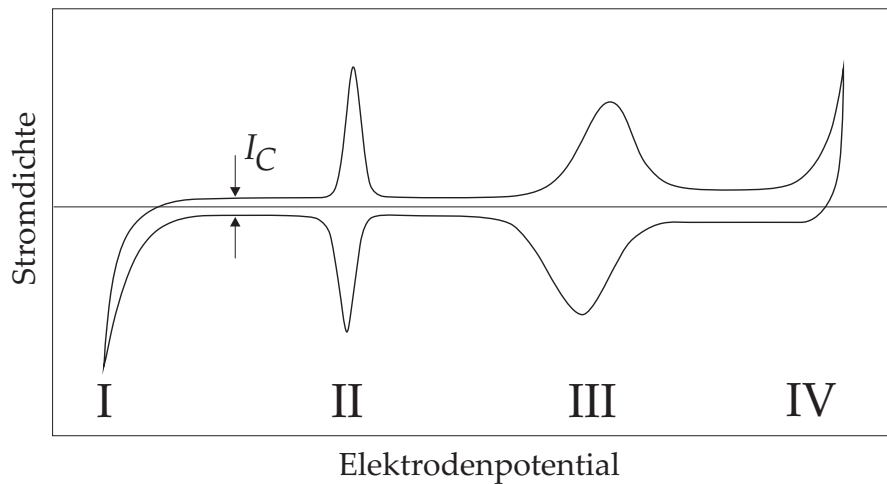


Abbildung 2.3: Ein typisches Zyklovoltammogramm (CV) einer kristallinen Metallelektrode weist verschiedene Bereiche auf: I - Wasserstoffentwicklung, II - Adsorption / Desorption, III - Oxidation / Reduktion, IV - Sauerstoffentwicklung. I_C zeigt den Ladestrom der Doppelschicht an.

die Unterpotentialabscheidung hier gar nicht erwähnt. Im Allgemeinen enthält ein Zyklovoltammogramm viele dynamische und statische Informationen über das untersuchte System, die aber oft nur schwer analytisch zugänglich sind.

2.2 Einführung SHG

Im obigen Abschnitt 2.1 wurden elektrochemische Prozesse beschrieben, die an Metalloberflächen stattfinden. Dabei spielt die Art und Beschaffenheit der Oberfläche eine entscheidende Rolle. So ist nicht nur das Metall selbst und seine elektronische Konfiguration wichtig (beispielsweise verhält sich Silber in der Elektrochemie ganz anders als Gold), sondern auch die strukturellen Eigenschaften der Probe. Hierzu zählt die Kristallinität (amorph, polykristallin oder einkristallin; Hg wird im Regelfall sogar im flüssigen Zustand verwendet) sowie im Falle einkristalliner Proben die kristallographische Orientierung der Oberfläche.

Wesentliche Teile dieser Arbeit beschäftigen sich mit den Wechselwirkungen zwischen den Struktureigenschaften der Probe und ihrem elektrochemischen Verhalten. Wir bedienen uns der optischen Frequenzverdopplung, die für diese Fragestellungen hervorragend geeignet ist und gute Ergebnisse liefert. Im folgenden werden die physikalischen Grundlagen dieser Methode umrissen.

2.2.1 Optische Frequenzverdopplung

Die Wechselwirkung von Licht mit Materie, sei es bei Reflexion, Absorption oder Brechung, wird mit den Maxwellgleichungen beschrieben. Im einfachsten Modell werden Elektronen im Material durch das elektromagnetische Feld des einstrahlenden Lichtes unter Überwindung einer linearen Rückstellkraft verschoben. Diese Verschiebung von Ladungen aus ihren Gleichgewichtspositionen resultiert in einer Polarisation \mathbf{P} des Materials, die proportional ist zum eintreffenden elektrischen Feld \mathbf{E} und mit dessen Frequenz ω schwingt:

$$\mathbf{P}(\omega) = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}(\omega). \quad (2.7)$$

Hier ist ε_0 die allgemeine Dielektrizitätskonstante und χ die Suszeptibilität des Materials. Die Polarisation ist also die Antwort des Elektronensystems auf die eintreffende Strahlung; sie erzeugt eine neue elektromagnetische Welle.

Der einfachen linearen Beziehung liegt die Vorstellung zugrunde, das Elektron bewege sich in einem harmonischen, also parabolischen Potential (Lorentzmodell). Das stimmt nur für kleine Verschiebungen vom Gleichgewicht, also für geringe Intensität der elektromagnetischen Strahlung. Im allgemeinen, und speziell bei höheren Intensitäten, wie sie mit gepulster Laserstrahlung problemlos erreicht werden können, muß das System als anharmonischer Oszillator beschrieben werden. Meist sind die anharmonischen (= nichtlinearen) Anteile der Rückstellkraft deutlich kleiner als der harmonische Beitrag; in diesen Fällen kann der nichtlineare Teil als Störung des harmonischen Oszillators behandelt werden. Die Kraft wird dann als Taylorreihe entwickelt:

$$m [\ddot{x} + 2\Gamma \dot{x} + \Omega^2 x - (\xi^{(2)} x^2 + \xi^{(3)} x^3 + \dots)] = -eE(t), \quad (2.8)$$

wobei in diesem mechanistischen Bild m die Masse, e die Ladung und x die Auslenkung des Elektrons bezeichnet, Ω die Eigenfrequenz und Γ die Dämpfung. Die Konstanten $\xi^{(n)}$ in den höheren Gliedern der Taylorentwicklung beschreiben die anharmonischen Eigenschaften des Oszillators.

In gleicher Weise kann die Polarisation eines Materials als Reihenentwicklung in E , dem einstrahlenden Lichtfeld, ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \mathbf{P}^{(0)} + \mathbf{P}^{(1)}(\omega) + \mathbf{P}^{(2)}(2\omega) + \mathbf{P}^{(3)}(3\omega) + \dots \\ &= \mathbf{P}^{(0)} + \varepsilon_0 \hat{\chi}^{(1)} \mathbf{E} + \varepsilon_0 \hat{\chi}^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E} + \dots, \end{aligned} \quad (2.9)$$

wobei das Potential, in dem sich die Elektronen bewegen, im allgemeinen nicht isotrop ist, daher sind die Proportionalitätsfaktoren $\hat{\chi}^{(n)}$ Tensoren. Der Polarisations-

tionsanteil mit $n = 1$ schwingt mit der Grundfrequenz ω und wird Fundamentale genannt; die Schwingungsanteile mit $n > 1$ werden höhere Harmonische genannt, da sie mit Vielfachen der Grundfrequenz schwingen.

In den Experimenten dieser Arbeit geht es um die zweite Harmonische, also um die elektromagnetische Strahlung, deren Ursprung in der nichtlinearen Polarisation zweiter Ordnung liegt:

$$\mathbf{P}_i^{(2)} = \varepsilon_0 \sum_{j,k=1}^3 \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k, \quad i = (1,2,3). \quad (2.10)$$

Durch geeignete optische Filter wird dieser Anteil, das eigentliche SHG-Licht, aus der von der Probe ausgehenden Strahlung herausgefiltert. Der nichtlineare Suszeptibilitätstensor zweiter Ordnung $\hat{\chi}^{(2)}$ hat im allgemeinen 27 Komponenten. Er ist invariant gegenüber erlaubten Symmetrieoperationen des Materials; dadurch reduziert sich die Anzahl unabhängiger Tensorelemente teilweise erheblich.

Auf die Tensoreigenschaften von $\hat{\chi}^{(2)}$ wird unten noch näher eingegangen, hier soll, wegen seiner herausragenden Bedeutung für unsere Experimente, nur eine Spezialität betont werden. Die meisten Metalle haben fcc-Struktur (kubisch flächenzentriert) und sind daher in kristalliner Form inversionssymmetrisch. Das heißt, daß bei einer Inversionsoperation I die Polarisation invertiert werden muß:

$$\mathbf{P} \xrightarrow{I} -\mathbf{P}. \quad (2.11)$$

Da der Tensor nach Ausführen der Inversionsoperation identisch mit dem Ausgangstensor sein muß, bedeutet das für die Polarisation zweiter Ordnung: $\chi_{ijk}^{(2)} = -\chi_{ijk}^{(2)} \equiv 0$. Daraus folgt, daß im Volumen eines inversionssymmetrischen Materials keine SHG-Welle erzeugt wird. Das gilt insbesondere auch für quasi-inversionssymmetrische Stoffe wie polykristalline Metalle, Gläser, Flüssigkeiten oder Gase. An der Oberfläche eines solchen fcc-Metalls jedoch ist die Inversionssymmetrie gebrochen, dort ist also SHG erlaubt. Daher trägt in dieser Betrachtung nur die Oberfläche zum SHG-Signal bei, also genau der Bereich, der in der Elektrochemie die entscheidende Rolle spielt und dessen Einfluß auf das elektrochemische Verhalten der Proben wir untersuchen wollen.

Das hier beschriebene Bild des anharmonischen Oszillators und der Reihenentwicklung der Polarisation ist einfach und anschaulich. Es gilt aber nur im Rahmen der Dipol- oder lokalen Näherung. Hierbei wird angenommen, daß die Wellenlänge der eintreffenden Strahlung so groß ist, daß die Strecke, die ein Elektron in der Zeit $1/\omega$ zurücklegt, kurz ist gegenüber der Länge, in der sich die elektromagnetischen Felder spürbar verändern. Dann hängt die Polarisation des

Mediums in einem gegebenen Punkt nur von den elektromagnetischen Feldern in diesem Punkt ab.

Nichtlokale Effekte hingegen erzeugen magnetische Dipol- und elektrische Quadrupolbeiträge, die von der ersten Ortsableitung der elektromagnetischen Felder abhängen. Damit ist die nichtlineare Polarisation im Volumen eines Materials [37]:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(2)}(2\omega) &= \hat{\chi}^{(2)} : \mathbf{E}(\omega) \nabla \mathbf{E}(\omega) \\ &= \alpha (\mathbf{E} \cdot \nabla) \mathbf{E} + \beta \mathbf{E} (\nabla \cdot \mathbf{E}) \\ &\quad + i \frac{2\omega}{c} \gamma (\mathbf{E} \times \mathbf{B}), \end{aligned} \quad (2.12)$$

wobei die ersten beiden Terme auf der rechten Seite elektrische Quadrupolbeiträge und der dritte Term magnetische Dipolbeiträge beschreiben; α , β und γ sind Materialkonstanten. Zusätzlich zu diesen Volumenbeiträgen wird die Oberfläche als elektrische Dipolschicht hinzugefügt:

$$\mathbf{P}_{\text{surf}}^{(2)}(2\omega) = \hat{\chi}_{\text{surf}}^{(2)} \delta(z) : \mathbf{E}\mathbf{E}, \quad (2.13)$$

worin $\delta(z)$ eine Deltafunktion am Ort der Oberfläche ist. In allgemeinen Betrachtungen müssen die Volumenanteile zur SHG berücksichtigt werden. Es konnte jedoch in mehreren Arbeiten gezeigt werden, daß insbesondere bei Ag und Au die Oberflächenbeiträge wesentlich größer sind als die aus dem Inneren des Metalls [7, 38–40]. Anders sind die Verhältnisse z.B. bei Al, dessen Volumenbeitrag signifikant ist.

2.2.2 SHG an Oberflächen

Ein quantenmechanischer Ansatz von Rudnik und Stern [41], die nichtlineare Polarisation eines Materials zu berechnen, behandelt das Elektronensystem eines Metalles der Einfachheit halber als strukturloses Plasma (Jellium-Modell); die periodische Gitterstruktur des Kristalls wird hier außer Acht gelassen. Sie argumentieren, daß bei der Betrachtung einer Metall|Vakuum-Grenzfläche in bestimmter Hinsicht die lokale Näherung nicht gilt. So treten bei nichtmagnetischen Materialien \mathbf{B} und \mathbf{H} sowie die Tangentialkomponente des elektrischen Feldes E_{\parallel} kontinuierlich in die Oberfläche über. Die senkrechte Komponente des elektrischen Feldes hingegen E_{\perp} ist an der Oberfläche unstetig. Sie erreicht etwa innerhalb einer Abschirmungslänge (einige Å) ihren Wert für das Volumen. Das bedeutet eine so starke Änderung des Feldes, daß hier die lokale Näherung, wie sie in Abschnitt 2.2.1 erläutert ist, nicht mehr gilt. Wie oben bereits angedeutet, entsteht

hierdurch ein Volumenstrom senkrecht zur Oberfläche, der zweiter Ordnung ist und daher mit 2ω schwingt. Er reicht einige 100 \AA tief in das Metall.

Außerdem werden durch die eintreffende elektromagnetische Strahlung Ströme zweiter Ordnung in einer sehr dünnen (einige Å) Oberflächenschicht induziert [41]: ein Parallelstrom und ein Strom senkrecht zur Oberfläche. Die Abhängigkeit dieser drei Stromanteile von äußeren Größen oder Materialbeschaffenheiten wird in drei Parametern ausgedrückt. Der senkrechte Oberflächenstrom wird charakterisiert durch a mit $a \simeq 1$. Der parallele Oberflächenstrom wird beschrieben durch b ; dieser Parameter kennzeichnet die Streuung der Elektronen in der Oberfläche. Für eine perfekt glatte Oberfläche ist $b = 1$, für eine flache, aber diffus streuende Oberfläche wird $b = 1/2$ erwartet [41]. Der Volumenstrom, der durch Veränderungen in der Beschaffenheit der Oberfläche ohnehin nicht spürbar beeinflusst ist, wird durch den Parameter d charakterisiert. Für ein freies Elektronengas gilt $d = 1$ [42, 43]; wie oben erwähnt, ist im Fall von Au und Ag der Volumenbeitrag deutlich kleiner als der der Oberfläche. Der Parameter a ist eine Funktion des Ladungszustandes der Oberfläche. Er ist somit elektrochemisch beeinflusst und verantwortlich für Änderungen der SHG-Intensität als Funktion beispielsweise des Elektrodenpotentials.

Dieses vereinfachte Modell liefert also einen Zusammenhang zwischen den Eigenschaften des Metall|Elektrolyt-Überganges und dem SHG-Signal; hat aber einige Nachteile. Zum einen ist es nicht auf alle Metalle anwendbar. So zeigt sich, daß beispielsweise Ag und Al gut mit dem Jellium-Modell beschrieben werden, nicht aber Au. Zum zweiten bleibt in der Behandlung des Elektronensystems als Gas die Struktur des einkristallinen Materials unbeachtet. Das Modell ist also nicht in der Lage, mögliche Anisotropien des SHG-Signales vorherzusagen. Dem wird in manchen Arbeiten [44, 45] durch die Einführung von Pseudopotentialen abgeholfen.

2.2.3 SHG Anisotropie

Um aus der Intensität der SHG Strahlung nicht nur elektronische Eigenschaften, wie in Abschnitt 2.2.2 im Rahmen des Modells von Rudnik und Stern beschrieben, sondern auch Strukturmerkmale der Oberfläche gewinnen zu können, macht man sich die Tensoreigenschaft von $\hat{\chi}^{(2)}$ zunutze, die aus der Anisotropie der Potentialverteilung in der Oberfläche der Elektrode herrührt. Dabei ist von besonderer Bedeutung, daß sich in $\hat{\chi}^{(2)}$ Symmetrieeigenschaften der Oberfläche widerspiegeln [5].

In den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten wird unter einem Winkel von etwa 33° linear polarisiertes Licht eingestrahlt. Die Intensität der zweiten Harmonischen wird nun bei konstantem Einfallswinkel gemessen, während die Probe um ihre Oberflächennormale gedreht wird. So wird das SHG-Signal als Funktion des Azimutwinkels ϕ gemessen. Die resultierende Kurve ist die sogenannte SHG-Anisotropiekurve. Durch die Drehung der Probe, d.h. bei der Variation des Winkels ϕ zwischen dem elektrischen Feldvektor und einem Einheitsgittervektor der Kristalloberfläche wird der Suszeptibilitätstensor einer Rotations- transformation unterworfen, die durch eine Drehmatrix

$$\tilde{R} = \begin{pmatrix} \cos\phi & -\sin\phi & 0 \\ \sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

ausgedrückt wird:

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\phi) = R_{ir}R_{js}R_{kt}\chi_{rst}^{(2)}(\phi = 0). \quad (2.15)$$

Hierdurch werden alle 27 Elemente des Tensors in 27 neue, von $\cos n\phi$ und $\sin n\phi$, $n = 0 \dots 3$ abhängende Elemente überführt. Eine detaillierte Betrachtung sowie eine Auflistung aller Elemente des transformierten Tensors $\chi^{(2)}(\phi)$ findet sich in [16].

Die nichtlineare Wechselwirkung zweiter Ordnung des Laserlichtes mit der Metalloberfläche ist offensichtlich sehr komplex; in der Praxis kann die Betrachtung vereinfacht werden, wenn bestimmte Polarisationsbedingungen des eintreffenden und detektierten Lichtes angewandt werden. Im Regelfall wird die Polarisation des Laserpulses senkrecht (s) oder parallel (p) zur Reflexionsebene gestellt, für den Analysator, der aus dem SHG-Licht eine Polarisation auswählt, gilt dasselbe. Als Standardkonfigurationen ergeben sich also pp, ss, ps, sp, wobei der erste Buchstabe das einfallende, der zweite das detektierte Licht beschreibt. Wir verwenden in unseren Experimenten immer die pp-Anordnung. Als Funktion der einstrahlenden Laserintensität I_L ist die Intensität der zweiten Harmonischen in diesem Fall:

$$I_{pp} \propto |a_{333}^{(\infty)} + a_{313}^{(1)} \cos\phi + a_{133}^{(1)} \cos\phi + a_{311}^{(\infty)} + a_{311}^{(2)} \cos 2\phi + a_{113}^{(\infty)} + a_{113}^{(2)} \cos 2\phi + a_{111}^{(3)} \cos 3\phi + a_{111}^{(1)} \cos\phi|^2 \cdot I_L^2. \quad (2.16)$$

Die Faktoren $a_{ijk}^{(n)}$ stellen unterschiedliche Summen über bis zu vier Tensor- elemente von $\chi_{ijk}^{(2)}(\phi)$ dar. Hierin ist n die Zähligkeit der Rotationsoperation; beispielsweise bezeichnet $n = 2$ das Element mit $\cos 2\phi$ oder $\sin 2\phi$, $n = \infty$ beschreibt

die isotropen, also nicht von ϕ abhängigen Teile. Die Faktoren sind im Einzelnen [16]:

$$\begin{aligned}
a_{111}^{(3)} &= \frac{1}{4} (\chi_{111} - \chi_{122} - 2\chi_{212}) \\
a_{111}^{(1)} &= \frac{1}{4} (3\chi_{111} + \chi_{122} + 2\chi_{212}) \\
a_{112}^{(1)} &= \frac{1}{4} (\chi_{111} - \chi_{122} + 2\chi_{212}) \\
a_{122}^{(1)} &= \frac{1}{4} (\chi_{111} + 3\chi_{122} - 2\chi_{212}) \\
a_{113}^{(\infty)} &= \frac{1}{2} (\chi_{113} + \chi_{223}) \\
a_{113}^{(2)} &= \frac{1}{2} (\chi_{113} - \chi_{223}) \\
a_{133}^{(1)} &= \chi_{133} \\
a_{311}^{(\infty)} &= \frac{1}{2} (\chi_{311} + \chi_{322}) \\
a_{311}^{(1)} &= \frac{1}{2} (\chi_{311} - \chi_{322}) \\
a_{313}^{(1)} &= a_{332}^{(1)} = \chi_{313} \frac{1}{2} (\chi_{113} - \chi_{223}) \\
a_{333}^{(\infty)} &= \chi_{333}
\end{aligned} \tag{2.17}$$

Wir sortieren die Intensität in Gl. (2.16) nun nach Termen, die von $\cos 3\phi$, $\cos 2\phi$, $\cos \phi$ oder gar nicht vom Drehwinkel abhängen und fassen die jeweiligen Vorfaktoren zu den Koeffizienten A , B , C und D zusammen:

$$I_{\text{pp}}^{\text{SHG}} = |A_{\text{pp}} + B_{\text{pp}} \cos \phi + C_{\text{pp}} \cos 2\phi + D_{\text{pp}} \cos 3\phi|^2. \tag{2.18}$$

In A sind also alle isotropen Beiträge zusammengefaßt, während die anisotropen Koeffizienten B , C und D ein- bis dreizählige Symmetrien der Oberfläche beschreiben.² Alle Koeffizienten sind komplexe Zahlen. Ihre Verwendung erlaubt es, die Stärke und die Phasenbeziehung der Wechselwirkung Licht-Materie in einer einzigen Größe wiederzugeben. Für SHG heißt das, daß $\chi^{(2)} : \mathbf{EE}$ die Intensität und die Phase der SHG-Strahlung relativ zur Anregungswelle festlegt. Die

²Aufgrund der Dimensionalität und des Ranges des $\chi^{(2)}$ -Tensors sowie der Drehmatrix in Gl. (2.14) und (2.15) treten im rotierten Tensor $\chi_{ijk}^{(2)}$ höchstens dreifache Produkte von \sin und \cos auf, aus denen nach dem Additionssatz Terme mit maximal 3ϕ entstehen. Das ist der Grund, warum mit nichtlinearer Optik in der zweiten Ordnung maximal 3-zählige Symmetrien detektiert werden können.

Intensität der zweiten Harmonischen lautet dann in allgemeiner Form:

$$I_{\text{SHG}} = \left| A_r + B_r \cos(\phi + \alpha_{(r)}) + C_r \cos(2(\phi + \beta_{(r)})) + D_r \cos(3(\phi + \gamma_{(r)})) \right|^2 + \left| A_i + B_i \cos(\phi + \alpha_{(i)}) + C_i \cos(2(\phi + \beta_{(i)})) + D_i \cos(3(\phi + \gamma_{(i)})) \right|^2 \quad (2.19)$$

Die Indizierung "pp" wird im Folgenden weggelassen, da hier keine andere Polarisation betrachtet wird. Der Vollständigkeit halber sind hier die Winkeloffsets $\alpha_{(r,i)}$, $\beta_{(r,i)}$ sowie $\gamma_{(r,i)}$ mit eingefügt. Sie beschreiben die effektive Lage der Symmetrieelemente relativ zu einer Fundamentalachse des Gitters der Metalloberfläche und spielen in dieser Arbeit keine weitere Rolle. Eine vereinfachte Form der Gl. (2.19), in der die Winkeloffsets vernachlässigt und die Symmetriekoeffizienten als reell behandelt werden —siehe etwa Gl. (2.18)—, ist bei der Messung von Lichtintensitäten meist ausreichend.

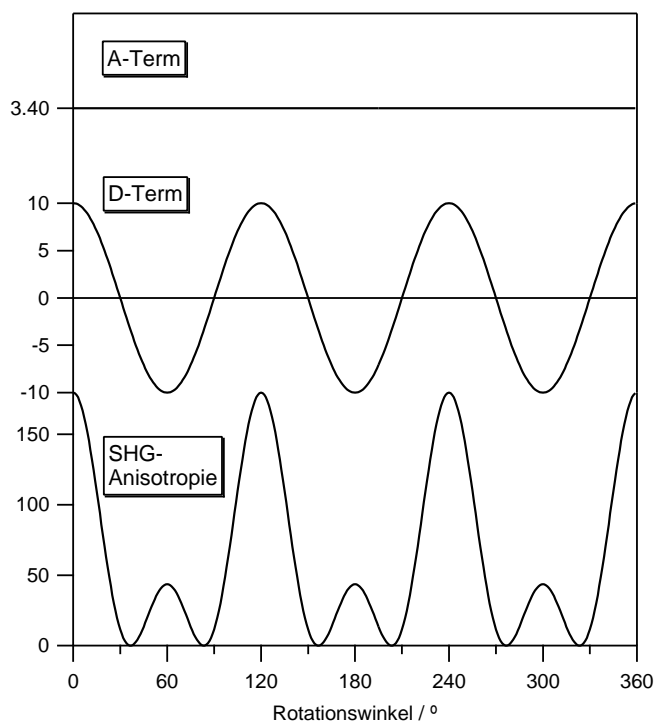


Abbildung 2.4: Zusammensetzung der SHG-Anisotropie aus isotropem (A) und dreizähligem ($D \cos 3\phi$) Anteil des elektromagnetischen SHG-Feldes.

Die Intensität des SHG-Signals als Funktion des Rotationswinkels ϕ spiegelt also die Symmetrien der Kristalloberfläche wider; so erwartet man von einer fcc(111)-Oberfläche, die im Idealfall neben ihrer dreizähligen Symmetrie nur einen isotropen Anteil hat, daß sich das Signal nach 120° exakt reproduziert. Abbildung 2.4 zeigt, wie sich die gemessene Intensität aus einem isotropen und einem dreizähligen Anteil des elektromagnetischen Feldes der zweiten Harmonischen zusammensetzt.

Die Analyse der prinzipiellen Symmetrie einer Fläche sowie Veränderungen der Symmetriekoeffizienten A bis D unter dem Einfluß elektrochemischer Parameter geben Aufschluß über strukturelle und elektronische Prozesse an der Elektrodenoberfläche. Der entscheidende Vorteil dieser Meßmethode liegt nun darin, daß sie *in situ* anwendbar ist; SHG erlaubt Einblick in Eigenschaften der Elektrode in einer elektrochemischen Umgebung, in der nur sehr wenige Methoden Informationen dieser Art liefern.

2.3 Das Experiment

2.3.1 Optik

Der prinzipielle Experimentaufbau ist in Abb. 2.5 in der Seitenansicht (a) und in Aufsicht (b) zu sehen. Ein blitzlampengepumpter Nd:YAG-Laser (LUMONICS) erzeugt Laserpulse von etwa 5-10 ns Länge bei der fundamentalen Wellenlänge 1064 nm. Jeder Puls hat eine Energie von etwa 100 – 200 mJ. Der Durchmesser des Laserstrahls (und damit ungefähr auch die beleuchtete Fläche auf der Probenoberfläche) beträgt 4 mm. Unmittelbar hinter dem Laser zweigt ein Glasplättchen einen Referenzstrahl ab (in der Zeichnung mit R angedeutet), dessen Intensität mit einer Photodiode (PhD) gemessen wird. Dieses Referenzsignal wird zur Normierung des Meßsignals verwendet. Ein $\lambda/2$ -Fresnelrhombus stellt als Polarisationsdreher (PD) mit nachgeschaltetem Glan-Thompson-Polarisator (P) die gewünschte Polarisationsrichtung für das eintreffende Laserlicht ein.

Über ein Prisma (Quartz, Oberflächenrauigkeit $\lambda/10$) wird der Laserstrahl in die elektrochemische Zelle (Z) eingekoppelt. Dort trifft der Laserpuls auf die Elektrodenoberfläche (E) auf; der Kristall weist mit der Oberfläche nach unten, das Licht tritt also von unten in die Zelle ein und wird nach unten wieder ausgekoppelt. Details der elektrochemischen Zelle sind weiter unten ausführlich dargestellt. Das reflektierte Laserlicht sowie das SHG-Licht treffen außerhalb der Zelle auf einen Polarisationsfilter (P) (Glan-Thompson) und eine Kombination (F) aus einem Farbglasfilter³ und einem Interferenzfilter⁴, um die Fundamentale abzublocken und nur das SHG-Licht zu detektieren. Dies wird mit einem Photomultiplier⁵ realisiert (PM), der die Intensität des SHG-Signals mißt. Der Strompuls des PM wird mittels einer Elektronik in einen Spannungspuls umgewandelt und mit einem Sample-and-Hold Verstärker aufgenommen. Dann wird das Si-

³SCHOTT BG39

⁴COHERENT; CWL 532 nm, FWHM 8.6 nm

⁵HAMAMATSU H6780-02

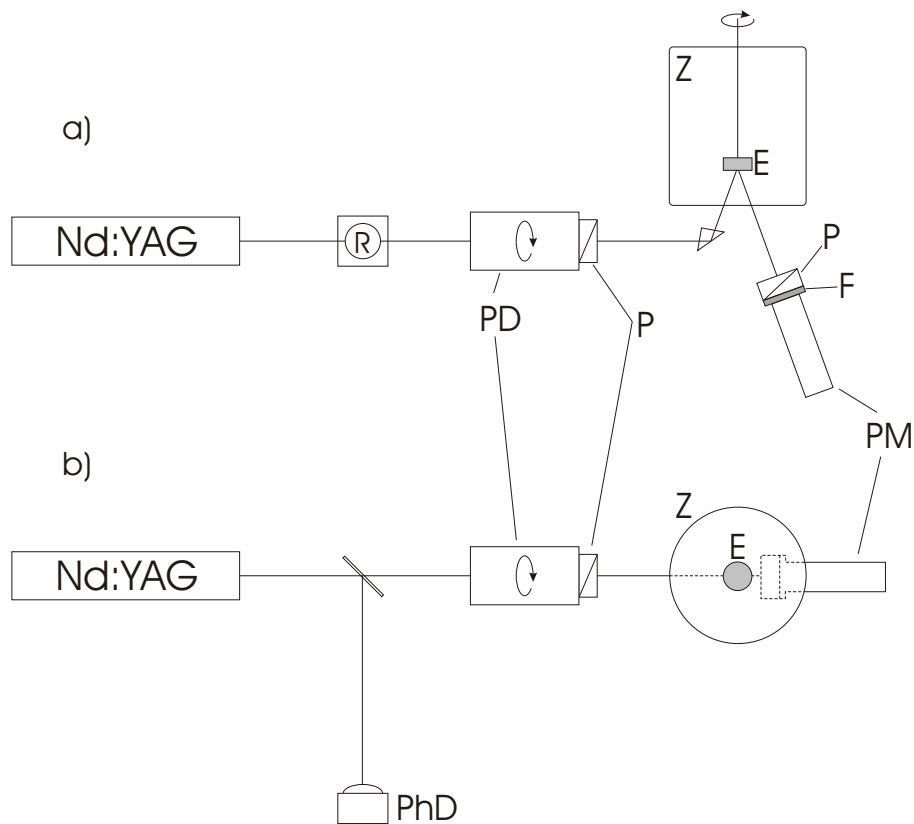


Abbildung 2.5: Der optische SHG-Aufbau in der Seitenansicht (a) und in Aufsicht (b). Der Nd:YAG-Laser (LUMONICS) generiert 5 ns - Pulse mit bis zu 200 mJ/Puls bei einer Wiederholrate von maximal 10 Hz. R - Auskopplung des Referenzstrahls; PhD - Photodiode; PD - Polarisationsdreher; P - Glan-Thompson-Polarisator; Z - Zelle; E - Elektrode; F - Filterkombination; PM - Photomultiplier.

gnal normiert, wobei das Signal der Probe (SHG) durch das Quadrat des Referenzsignals der Photodiode (Fundamentale) geteilt wird. Ein Computer, der mit einer NATIONAL INSTRUMENTS I/O-Karte ausgestattet ist, übernimmt die Messwerterfassung und -verarbeitung.

Die Probenhalterung ist in der Zelle drehbar gelagert, sodaß eine Rotation der Probe um die Oberflächennormale möglich ist. Der Meßablauf ist unter Einsatz von Schnittstellenkarten weitgehend vom Computer gesteuert; die Kontrolle erfolgt mittels eines eigenen Programms unter LabView (NATIONAL INSTRUMENTS). In dieser Arbeit kamen hauptsächlich zwei verschiedene Meßarten zum Einsatz:

Scan Mode

Hier wird zunächst ein gewünschter Azimuthwinkel eingestellt. Dann wird über den Computer ein Triggerpuls zum Potentiostat gesendet, der einen Potentialzyklus startet. Nun werden Laserpulse mit einer Wiederholrate von 10 Hz erzeugt und für jeden Puls die SHG-Intensität gemessen. Auf diese Weise kann mit einer Zeitauflösung von 100 ms das SHG-Signal als Funktion des Elektrodenpotentials gemessen werden.

Anisotropy Mode

Es wird ein Potential eingestellt und die Probe in einen Ausgangswinkel gedreht. Dann werden n Laserpulse erzeugt, der Computer erfaßt die einzelnen SHG-Werte und mittelt über die n Pulse (z.B. $n = 5$). Danach wird die Probe um einen bestimmten Winkel $\Delta\phi$ weitergedreht (beispielsweise $\Delta\phi = 5^\circ$) und erneut über n Pulse gemessen. So wird eine volle Rotation in Einzelschritten vollzogen. Anschließend wird die Probe auf die Ausgangsposition zurückgedreht und die Messung eventuell wiederholt, bevor das Potential auf den nächsten Wert eingestellt wird und die Anisotropie erneut gemessen wird.

Es ist offensichtlich, daß der Hauptunterschied der beiden Methoden darin besteht, daß die erste einen dynamischen Potentialscan mit konstanter Scanrate beinhaltet, während die zweite in statischen Potentialschritten vollzogen wird. Auf eventuelle Unterschiede zwischen diesen beiden experimentellen Varianten wird bei der Diskussion der Ergebnisse einzugehen sein.

2.3.2 Die elektrochemische Zelle

Das Herzstück jedes elektrochemischen Experimentes ist die Zelle. Sie muß bestimmte Aufgaben erfüllen sowie spezifischen Anforderungen an Sauberkeit und Dichtigkeit standhalten; sie soll aber auch einfach zu bauen, reinigen und leicht zu handhaben sein.

In den hier vorgestellten Experimenten soll die Zelle (i) die Messung der optischen Frequenzverdopplung ermöglichen und (ii) zu jedem Zeitpunkt im Experiment elektrochemische Kontrolle durch zyklische Voltammetrie an der einkristallinen Oberfläche gewährleisten. Da die in dieser Arbeit untersuchten Systeme sehr empfindlich gegenüber Kontaminationen mit Sauerstoff, aber auch mit organischen Verunreinigungen oder Karbonaten sind, muß die Zelle allerhöchste Reinheit aufrechterhalten.

Typischerweise werden elektrochemische SHG-Experimente in einer Zelle durchgeführt, in der die Probe so eingebaut wird, daß die zu untersuchende Oberfläche senkrecht und die Reflexionsebene horizontal orientiert ist. In solchen Anordnungen wird die optische Justage der Probe üblicherweise vorgenommen, bevor die Probe in Kontakt mit dem Elektrolyten gebracht wird. Dabei kann eine Kontamination der Probenoberfläche aus der Luft nicht ausgeschlossen werden. Die Untersuchung von aktiven Materialien wie Pt oder Ag, die an Luft schnell durch Sauerstoff, organische Substanzen oder Karbonate verunreinigt werden, ist hiermit unmöglich. Weiterhin ist nach Zugabe des Elektrolyten die gesamte Probe im Kontakt, also auch Rück- und Seitenflächen, die nicht kristallin sind und einen so großen Störbeitrag zur Strommessung liefern, daß die Charakteristika der einkristallinen Fläche in der Zyklovoltammetrie (CV) nicht mehr erkennbar sind. Eine Kontrolle über die elektrochemischen Bedingungen und den Zustand der Elektrode ist so nur sehr schwer zu realisieren. Der Vorteil von SHG als *in situ*-Methode wird dadurch stark eingeschränkt. Um Abhilfe zu schaffen, kann man den Einkristall in Epoxidharz eingießen oder in einen Teflon-Halter einpressen, oft wird der Kristall auch einfach mit Teflonband umwickelt. All diese Varianten stellen mögliche Kontaminationsquellen dar, erschweren die Handhabung des Kristalls oder machen die Präparation des Kristalls, beispielsweise durch Flammentempnern, unmöglich. In rein elektrochemischen Experimenten bedient man sich deshalb der Konfiguration des hängenden Meniskus. Dabei wird die Probe so am Probenhalter montiert, daß die einkristalline Fläche nach unten weist und horizontal orientiert ist. Der Kristall wird an die Oberfläche einer Elektrolytlösung angenähert, bis Kontakt hergestellt ist. Dann wird der Kristall ein wenig nach oben gezogen, so daß ein schlanker Meniskus entsteht. So hat nur die zu untersuchende Fläche Kontakt mit dem Elektrolyten. In einer solchen Anordnung werden in der zyklischen Voltammetrie optimale Ergebnisse erzielt.

Die im Rahmen dieser Arbeit von mir konstruierte und realisierte spektroelektrochemische Zelle ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Sie erfüllt die oben genannten Bedingungen hervorragend und kombiniert die Möglichkeit, optische SHG-Messungen durchzuführen, mit der für Zyklovoltammetrie optimierten Anordnung des hängenden Meniskus. So können SHG-Messungen und CV simultan durchgeführt werden. Die zentrale Komponente ist ein Becher aus Kel-F (1), in dessen Boden ein optisches Fenster (Quartz, $\lambda/20$) eingepaßt ist (2); das Fenster ist mit einer einzelnen Lage Teflonband abgedichtet. Durch einen Glaszylinder (3), der auf den Kel-F-Becher aufgesetzt wird, ist eine Sichtkontrolle des Zellinneren ermöglicht. Die Deckelkonstruktion der Zelle ist aus Edelstahl angefertigt und besteht aus einem festen (4) und einem drehbaren Teil (5), der durch zwei übereinanderliegende O-Ringe aus Viton abgedichtet ist (in der Ab-

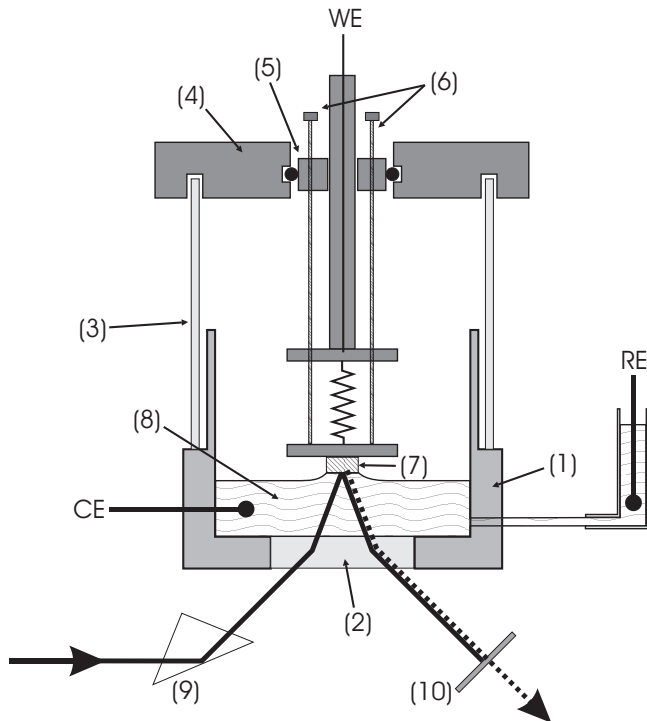


Abbildung 2.6: Die elektrochemische Zelle. (1) Kel-F Zelle; (2) Optisches Fenster aus Quarzglas; (3) Glaszylinder; (4) Deckel aus Stahl, fester Teil; (5) Probenhalter, drehbar, mit O-Ringen zur Abdichtung; (6) Justierschrauben; (7) Kristall; (8) Elektrolyt; (9) Prisma; (10) Filter; WE - Kontakt zur Arbeitselektrode (working electrode); CE - Gegenelektrode (counter electrode); RE - Referenzelektrode; durchgezogene Linie - Fundamentalstrahl; gepunktete Linie - SHG-Strahlung.

bildung ist nur einer der beiden Ringe eingezeichnet). Der drehbare Teil ist mit dem eigentlichen Probenhalter verbunden, an dem die optische Justage der Arbeitselektrode durch drei Justierschrauben (6) vorgenommen werden kann. Am unteren Teil des Probenhalters ist der Kristall angebracht (7). Im Kontakt mit dem Elektrolyt (8) sind lediglich die Kel-F-Zelle, das Fenster (mit Teflonband) und der Kristall. Das Laserlicht wird über ein Prisma (9) in die Zelle eingekoppelt; vom austretenden Licht wird die Fundamentale durch den Filter (10) abgeblockt, das SHG-Licht wird durch den Photomultiplier detektiert (nicht dargestellt).

Zwei zentrale Vorteile zeichnen die neue Zelle aus: (i) Die Probe kann unmittelbar nach der Präparation in die Schutzgasatmosphäre (Ar) der Zelle überführt werden; eine Kontamination aus der Umgebungsluft kann so minimiert werden. Alle optischen Einstellungen werden erst durchgeführt, wenn der Kristall längst unter potentiostatischer Kontrolle ist. (ii) Optische SHG und CV können simultan durchgeführt werden. Zum einen ist dadurch optimale Kontrolle des Experimentes zu jedem Zeitpunkt gewährleistet, zum anderen sind die Ergebnisse der beiden Methoden direkt vergleichbar, weil sie in der selben Zelle und meist zur gleichen Zeit gewonnen wurden. Die technische Herausforderung der Zellkonstruktion lag in der drehbaren Lagerung des Probenhalters mit gleichzeitiger Justierbarkeit der Probe über drei Stellschrauben. Eine solche Durchführung gasdicht

abzuschließen, so daß kein Sauerstoff aus der Luft in die Zelle gelangen kann, ist sehr schwierig. Zu diesem Zweck wurden die beweglichen Stahlteile durch O-Ringe aus Viton abgedichtet, die mit Hochvakuumfett geschmiert wurden. Das Fett, das chemisch nahezu inert ist und außerdem einen sehr niedrigen Dampfdruck hat und dadurch den Gasraum der Zelle nicht verunreinigt, hat sowohl schmierende als auch dichtende Funktion. Da dieser Bereich der Zelle weit vom Elektrolyten entfernt ist (ca. 7 cm), besteht keine Gefahr, die Lösung zu kontaminieren. Die Durchführung der Stellschrauben durch den Stahldeckel wird mit Einschraubverbindungen von SWAGELOK mit Innenteilen aus Teflon realisiert, die die Verbindung beweglich aber gasdicht abschließen.

Vor jedem Experiment wurden die Glas- und Teflonteile im Dampf kochender HNO_3 (65%) gereinigt. Die Kel-F-Zelle wurde bei Zimmertemperatur in Ammoniaklösung⁶ gereinigt. Zum Spülen des Elektrolyten vor und während der Messung besitzt die Zelle Gaszuführungen im Zellenboden. Um in der Zelle eine Ar-Atmosphäre herzustellen, befindet sich ein Gaseinlaß (und -auslaß) im Zelldeckel. Als Gegenelektrode (CE) wird ein am Zellboden befindlicher Pt-Draht verwendet. Für die Referenzelektrode (RE) ist ein externer Behälter vorgesehen. Ein gasdicht abgeschlossener Extrabehälter, der durch einen Teflonschlauch mit der Zelle verbunden ist, enthält die Elektrolytlösung, die so separat von der Zelle vor dem Experiment mit Ar gereinigt werden kann. Zu Beginn eines Experimentes wird nun der gesamte Komplex etwa 60 min mit Ar gespült, um auch Spuren reaktiver Gase wie Sauerstoff zu entfernen. Bis zum Abschluß des Experiments werden die Zelle und externe Teile nun nicht mehr geöffnet. Der Gasfluß wird so geleitet, daß alle Teile des Aufbaus, also alle Behälter und auch alle Schläuche sorgfältig gespült werden.

Während des Spülvorgangs ist die Arbeitselektrode zurückgezogen, also nicht im Kontakt mit dem Elektrolyten. Ist das Spülen abgeschlossen, wird der Kristall in der oben beschriebenen Weise unter potentiostatischer Kontrolle in Kontakt mit der Lösung gebracht. Zunächst kann nun ein CV aufgenommen werden, erst danach wird die optische Justage durchgeführt. Für die Elektrochemie steht ein analoger Potentiostat⁷ zur Verfügung sowie ein xy-Schreiber (KIPP UND ZONEN); gleichzeitig können die Potential- und Stromwerte mit dem Computer aufgezeichnet werden. Die Rotation der Probe für Messungen der SHG-Anisotropie wird über computergesteuerte Schrittmotoren (ISEL) angetrieben.

⁶ NH_3 (25%) und H_2O_2 (65%) zu gleichen Anteilen

⁷Design und Bau: Elektroniklabor FHI