

# Summenfrequenzerzeugungsspektroskopie an Modellkatalysatoren

im Fachbereich Physik  
der Freien Universität Berlin  
eingereichte Dissertation

vorgelegt von  
Thilo Dellwig  
aus Hagen

Februar 2000

Diese Arbeit wurde von September 1996 bis Februar 2000 am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in der Abteilung Chemische Physik unter Anleitung von Prof. Dr. H.-J. Freund angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. H.-J. Freund
2. Gutachter: Prof. Dr. K.-H. Rieder

Tag der Disputation: 19. April 2000

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>15</b>
2.1	Die Theorie der Summenfrequenzerzeugung . . . . .	15
2.1.1	Die Grundlagen der nichtlinearen Optik . . . . .	16
2.1.2	Der Dichtematrix-Formalismus . . . . .	17
2.1.3	Die Berechnung des Suszeptibilitätstensors . . . . .	19
2.1.4	Die Symmetrie des Suszeptibilitätstensors . . . . .	24
2.1.5	Summenfrequenzerzeugung in ausgedehnten Medien . . . . .	25
2.1.6	Summenfrequenzerzeugung in dünnen dielektrischen Schichten . . . . .	27
2.1.7	Die SFG-Spektroskopie am GaAs-Kristall . . . . .	29
2.1.8	Die SFG-Spektroskopie von Molekülmonolagen an metallischen Oberflächen . . . . .	30
2.2	CO-Moleküle auf metallischen Substraten . . . . .	33
<b>3</b>	<b>Der experimentelle Aufbau</b>	<b>35</b>
3.1	Das Lasersystem . . . . .	35
3.1.1	Der titandotierte Saphirkristall (Ti:Sa) . . . . .	36
3.1.2	Der Ti:Sa-Oszillator Tsunami mit dem Pumplaser Millenia . . . . .	37
3.1.3	Das Verstärkersystem Spitfire und der Pumplaser Merlin . . . . .	38

3.1.4	Der optisch-parametrische Verstärker TOPAS . . . . .	41
3.1.5	Die optischen Strahlengänge . . . . .	41
3.2	Die Ultrahochvakuumkammer . . . . .	42
3.3	Das Detektionssystem . . . . .	45
3.3.1	Die Grundlagen der Detektion . . . . .	45
3.3.2	Die Realisierung der einzelnen Komponenten der Detektion . . .	51
3.3.3	Die Steuerung des Experiments . . . . .	52
<b>4</b>	<b>Die Auswertung der Messdaten</b>	<b>55</b>
4.1	Die Auswertung der TPD-Spektren . . . . .	55
4.1.1	Grundsätzliches zur Auswertung von TPD-Spektren . . . . .	55
4.1.2	Die Auswertung der TPD-Spektren nach Redhead . . . . .	56
4.1.3	Die Kalibrierung der CO-Bedeckung . . . . .	57
4.1.4	TPD als Indikator für die Sauberkeit der Probe . . . . .	58
4.2	Die Auswertung der SFG-Spektren . . . . .	58
4.2.1	Der nichtresonante Hintergrund der SFG-Spektren . . . . .	58
4.2.2	Die Kalibrierung der Photonenenergie des IR-Lichts . . . . .	60
4.2.3	Die Gasphasenabsorption . . . . .	63
4.2.4	Von den Rohdaten zum ausgewerteten SFG-Spektrum . . . . .	67
<b>5</b>	<b>Die Vorbereitung der Experimente</b>	<b>73</b>
5.1	Der Probeneinkristall Ni(100) . . . . .	73
5.2	Der Probeneinkristall Pt(111) . . . . .	76
5.3	Der Modellkatalysator Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NiAl(110) . . . . .	78
5.4	Die Reinheit der verwendeten Gase . . . . .	81
5.5	Die Stabilität des CO auf den Probenoberflächen . . . . .	83
<b>6</b>	<b>Die Messungen an Ni(100)</b>	<b>87</b>
6.1	TPD-Messungen . . . . .	88

6.2	SFG-Messungen . . . . .	91
6.2.1	Der nichtresonante Hintergrund . . . . .	91
6.2.2	Die SFG-Messungen von CO auf Ni(100) . . . . .	91
6.3	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	94
<b>7</b>	<b>Die Messungen an Pt(111)</b>	<b>95</b>
7.1	TPD-Messungen . . . . .	95
7.2	SFG-Messungen . . . . .	98
7.2.1	Der nichtresonante Hintergrund . . . . .	98
7.2.2	Die SFG-Messungen von CO auf Pt(111) . . . . .	98
7.3	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	107
<b>8</b>	<b>Die Messungen an Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /NiAl(110)</b>	<b>109</b>
8.1	TPD-Messungen . . . . .	111
8.2	SFG-Messungen . . . . .	111
8.2.1	Der nichtresonante Hintergrund . . . . .	111
8.2.2	Die SFG-Messung von CO auf NiAl . . . . .	112
8.2.3	Die SFG-Messungen von CO auf Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NiAl . . . . .	113
8.3	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	120
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>123</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>127</b>

