

# Kapitel 1

## Einleitung

Noch immer existieren bei der Erforschung katalytischer Prozesse in der Chemie zwei wesentliche Strömungen: die anwendungsorientierte empirische Forschung an Realkatalysatoren, und demgegenüber die grundlagenorientierte Forschung an idealisierten Modellkatalysatoren. Aufgrund der hohen Komplexität katalytisch aktiver Systeme und der sehr unterschiedlichen Herangehensweise an die Untersuchung solcher Systeme in den beiden genannten Forschungsbereichen ist eine Vergleichbarkeit von erzielten Ergebnissen oft sehr schwierig. Nicht zuletzt hat dies seine Ursache in den unterschiedlichen Messmethoden und den für diese Messmethoden notwendigen Voraussetzungen. So benötigen beispielsweise die in der grundlagenorientierten Oberflächenforschung sehr beliebten, auf dem Nachweis freier Elektronen beruhenden Methoden, wie LEED, EELS, UPS, XPS, NEXAFS und PED absolute Gasdrücke von unter  $10^{-4}$  mbar oder darunter, um hinreichend große freie Weglängen der Elektronen zu gewährleisten. Diese Gasdrücke sind, gemessen an Drücken, wie sie in der industriell angewandten Katalyse typisch sind, völlig realitätsfern. Auf der anderen Seite sind Methoden, wie sie in der Realkatalyseforschung eingesetzt werden, beispielsweise die Messung von Umsatzraten während chemischer Reaktionen bei Gasdrücken oberhalb von 1 mbar, mit dem für die Untersuchungen an wohldefinierten Oberflächen unverzichtbaren Ultrahochvakuum im Allgemeinen nicht vereinbar. Einen Ausweg aus diesem, als „pressure gap“ bekannten Dilemma, bieten optische Methoden, die unabhängig von Gas- oder auch Flüssigkeitsdrücken zur Anwendung kommen können und, bei entsprechender Wahl des experimentellen Aufbaus, eine oberflächensensitive Messung zulassen.

Durch die rasante Entwicklung auf dem Gebiet der Kurzpulslaser stehen seit einigen Jahren kommerziell erhältliche Lasersysteme zur Verfügung, deren technologische Reife dem Forscher Laserlicht als mit vertretbarem Aufwand nutzbares Werkzeug bieten. Mit Hilfe dieser Lasersysteme, die aufgrund der kurzen Lichtpulse im Piko- und Femtosekundenbereich sehr hohe Photonendichten erzeugen, lassen sich nun auch nichtlinear-optische Effekte zu spektroskopischen Zwecken nutzen. Ohne solche Lichtquellen waren diese wegen relativ geringer Wirkungsquerschnitte bisher nur mit erheblichem Aufwand überhaupt messbar. Die nichtlinear-optischen Methoden bieten Eigenschaften, die sich von herkömmlichen optischen Methoden unterscheiden und ihnen in bestimmten Belangen überlegen sind. Als Beispiel dessen kann hier die Oberflächenselektivität der Erzeugung der zweiten Harmonischen einer Lichtwelle an einer Oberfläche eines nicht inversionssymmetrischen Festkörpers angeführt werden, die bei entsprechendem experimentellen Aufbau einen Beitrag sowohl des Festkörpers als auch eines Gases, welches die Oberfläche umgibt, zum gemessenen Signal prinzipiell ausschließt. Diese methodenintrinsische Selektivität, die beispielsweise die herkömmliche Infrarotspektroskopie nicht bietet, kann genutzt werden, um oberflächenspezifische Messungen bei Gasdrücken vom UHV bis zu in der industriell angewandten Katalyse vorkommenden Drücken durchzuführen und somit eine Vergleichbarkeit der Messergebnisse zu gewährleisten.

Für die Untersuchung chemischer, an Oberflächen ablaufender Reaktionen sind solche Messmethoden von besonderer Relevanz, die eine Identifizierung an der Oberfläche angelagerter Moleküle zulassen und darüberhinaus die Ableitung von Information über das Verhalten dieser Moleküle, wie etwa die Bindung der Moleküle an spezifischen Oberflächenplätzen, erlauben. Zu diesen Methoden gehören die Messverfahren der Schwingungsspektroskopie, wie beispielsweise die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) und die Infrarotabsorptionsspektroskopie (IRAS). Diese Methoden sind allerdings nur bei niedrigen Gasdrücken, EELS bis ungefähr  $10^{-4}$  mbar, IRAS bis hin zu 10 mbar, einsetzbar. Die Methode, die sowohl die Vorteile der Schwingungsspektroskopie als auch die der nichtlinear-optischen Methoden miteinander verbindet, ist die Summenfrequenzerzeugungsspektroskopie (SFG<sup>1</sup>-Spektroskopie). Bei dieser Methode werden auf der zu untersuchenden Oberfläche zwei Laserstrahlen hoher Photonendichte, d. h. kurzer Pulsdauer, einer davon mit einer Wellenlänge

---

<sup>1</sup>SFG leitet sich vom englischen *sum frequency generation* ab und wird auch im deutschen Sprachraum üblicherweise zur Abkürzung benutzt.

im sichtbaren Spektralbereich, der andere mit einer Wellenlänge im Bereich der zu untersuchenden Adsorbatschwingungen, typischerweise im infraroten Energiebereich, zeitlich und räumlich überlagert. Durch einen nichtlinear-optischen Effekt zweiter Ordnung entsteht zusätzlich zu den einfallenden Laserstrahlen, unter Wahrung von Energie- und Impulserhaltung, ein Lichtfeld mit der Wellenlänge, die der Summe der Frequenzen der einfallenden Strahlen entspricht. Überstreicht man nun mit der Wellenlänge eines der einfallenden Laserstrahlen eine molekulare Resonanz eines Oberflächenadsorbates, so wird dieses Summenfrequenzsignal resonant überhöht und liefert damit die gewünschte spektroskopische Information.

Ziel dieser Arbeit war es nun, die nichtlinear-optische Methode der SFG-Spektroskopie in der Abteilung Chemische Physik (CP) des Fritz-Haber-Instituts einzuführen, ein Laser- und Detektionssystem zu entwerfen und aufzubauen und erste Messungen mit diesem System an den in der Abteilung benutzten Modellkatalysatoren im Gasdruckbereich vom UHV bis hin zu mehreren 100 mbar durchzuführen. Mit den in Kapitel 6 beschriebenen Messungen an einem Ni(100)-Einkristall wurde die SFG-Spektroskopie unter UHV-Bedingungen getestet und die Vergleichbarkeit der erhaltenen SFG-Spektren mit Literaturdaten überprüft. Erste Messungen bei Gasdrücken von bis zu 200 mbar wurden an einem, in der Erforschung katalytischer Prozesse sehr bedeutenden Modellkatalysator, der Pt(111)-Einkristalloberfläche durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen finden sich in Kapitel 7. Eine dabei festgestellte Abweichung vom in der Literatur beschriebenen CO-Adsorptionsverhalten stellt ein dort vorgestelltes Modell der Rekonstruktion der Pt(111)-Oberfläche bei hohen CO-Drücken in Frage. In Kapitel 8 werden SFG-Messungen an dem in der Arbeitsgruppe entwickelten und mit unterschiedlichen Messmethoden der Oberflächenanalytik bereits sehr gut charakterisierten heterogenen Modellkatalysatorsystem Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl bei unterschiedlichen Gasdrücken vorgestellt. Es handelt sich dabei um die ersten veröffentlichten SFG-Messungen an auf oxidischen Trägermaterialien deponierten Metallpartikeln vergleichbarer Größe. Da dies die erste in der Abteilung CP zum Thema der SFG-Spektroskopie verfasste Arbeit ist, werden auch die Theorie der SFG-Spektroskopie und die bei der Durchführung von Hochdruckexperimenten zu beachtende Vorgehensweise bei der Auswertung der erhaltenen Spektren ausführlich vorgestellt.

