

Kapitel 4

Die Auswertung der Messdaten

4.1 Die Auswertung der TPD-Spektren

Temperaturgesteuerte Desorptions-(TPD-)spektren von adsorbiertem CO auf den Probeneinkristallen Ni(100) und Pt(111) wurden zur Kalibrierung der CO-Bedeckung aufgenommen und um, neben den in Abschnitt 3.2 erwähnten Methoden LEED und AES, ein weiteres Kriterium für den Erfolg der Kristallpräparation zu haben. Die Vorgehensweise der Auswertung dieser TPD-Spektren ist in den folgenden Abschnitten dargestellt.

4.1.1 Grundsätzliches zur Auswertung von TPD-Spektren

Die temperaturgesteuerte Desorption wird seit den fünfziger Jahren verwendet, um Informationen über den Zustand einer Adsorbatschicht, insbesondere die Bindungsenergien unterschiedlicher Bindungszustände, z.B. an unterschiedlichen Adsorptionsplätzen auf Metallsubstraten zu erhalten (siehe z.B. [28]). Ist $\Theta(t)$ die auf dem Substrat vorhandene Adsorbatbedeckung, so wird die Desorptionsrate $r(\Theta)$ durch die Polanyi-Wigner-Gleichung [31]

$$r(\Theta) = \frac{\delta\Theta}{\delta t} = v(\Theta)\Theta^n e^{-\frac{E_d}{kT}} \quad (4.1)$$

bestimmt, wobei v ein Frequenzfaktor, n die Reaktionsordnung, E_d die Desorptionsenergie, k die Boltzmannkonstante und T die Temperatur ist. Diese lässt sich durch

lineare Parametrisierung der Temperatur, $T = \beta t$, vereinfachen zu

$$\frac{\delta\Theta}{\delta t} = -\frac{v(\Theta)}{\beta}\Theta^n e^{-\frac{E_d}{k\beta t}}. \quad (4.2)$$

Aus Gleichung 4.2 lassen sich nun durch unterschiedliche Methoden, z.B. nach Redhead [29] oder nach Habenschaden und Küppers [30], Desorptionsenergien bestimmen. Ziel der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten TPD-Messungen war allerdings nicht die genaue Bestimmung von Desorptionsenergien, sondern die Kalibrierung der Bedeckung der Proben mit CO-Molekülen. Trotzdem soll kurz die Auswertungsmethode nach Redhead erläutert werden.

4.1.2 Die Auswertung der TPD-Spektren nach Redhead

Als Voraussetzung zur Bestimmung der Desorptionsenergie von Adsorbaten nach Redhead müssen der in Gleichung 4.2 eingeführten Parameter n , die Reaktionsordnung, bekannt sein und die Parameter v und E_d konstant sein. Da CO auf den benutzten Probenkristallen nicht dissoziiert und somit molekular adsorbiert und desorbiert, kann in guter Näherung von einer Reaktion erster Ordnung, also $n = 1$ ausgegangen werden. Die Bedingung $E_d = \text{const}$ ist bei Betrachtung der in den Kapiteln 6 und 7 gezeigten TPD-Spektren nicht gegeben. Sowohl die Desorption des CO von unterschiedlichen Adsorptionsplätzen als auch die Wechselwirkung der CO-Moleküle untereinander entspricht nicht dieser Forderung. Trotzdem wird in der sich mit der Desorption von CO befassenden Literatur¹ oft diese Methode zur Bestimmung der Desorptionsenergien benutzt. Um einen Vergleich der hier gemessenen Desorptionsenergien zur Überprüfung der Richtigkeit der Messungen vornehmen zu können, wurde daher ebenfalls eine Auswertung nach Redhead durchgeführt. Durch Variation der Heizgeschwindigkeit β kann prinzipiell der Frequenzfaktor v aus mehreren Messungen bestimmt werden. Da jedoch die Abhängigkeit der Maximumtemperatur von v nur sehr schwach ist und, wie bereits erwähnt, präzise Bestimmungen der Desorptionsenergien nicht Ziel der Messungen sind, wird auf den oft verwendeten Standardliteraturwert von $v = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ zurückgegriffen. Unter Berücksichtigung dieser Bedingungen kann aus der Polany-Wigner-Gleichung (Gleichung 4.1) durch Nullsetzen der zeitlichen Ableitung eine Bedingung für das Desorptionsratenmaximum bei der Temperatur T_p konstruiert werden. Für

¹Siehe Referenzen in den jeweiligen Kapiteln.

Desorptionen erster Ordnung ergibt sich

$$\frac{E_d}{kT_p^2} = \frac{v}{\beta} e^{-\frac{E_d}{kT_p}} \quad (4.3)$$

mit der Näherungslösung

$$E_d = kT_p \left(\ln\left(\frac{v}{\beta} T_p\right) - 3.64 \right). \quad (4.4)$$

4.1.3 Die Kalibrierung der CO-Bedeckung

Bei der Belegung von Probenkristallen mit Adsorbaten wird in der UHV-Kammer für eine definierte Zeit ein definierter Hintergrunddruck des Adsorbatgases, im Rahmen dieser Arbeit stets CO, eingestellt. Nach Ende dieser Zeit hat sich eine bestimmte Menge des Adsorbats auf der Oberfläche angelagert. Diese Menge soll nun bestimmt werden. Da eine absolute Messung der Zahl der Gasteilchen, welche sich auf der Oberfläche befinden, mit der in der benutzten UHV-Kammer vorhandenen Ausrüstung nicht möglich ist, wird diese Kalibrierung relativ zu einer Sättigungsbelegung der Oberfläche vorgenommen. Eine Sättigungsbelegung ist die Adsorbatmenge, die sich bei einer Temperatur und einem Gasdruck, bei denen sich noch keine Mehrfachlagen auf der Oberfläche bilden, maximal auf der Oberfläche anlagert, unabhängig davon wie lange Gas angeboten wird. Die dann auf der Oberfläche befindliche absolute Zahl von Gasmolekülen ist von der Kristallstruktur inklusive möglicher Defektstrukturen und der Sauberkeit des Probenkristalls abhängig und muss mittels anderer Messmethoden festgestellt werden. Die übliche Einheit zur Angabe der Bedeckung sind Monolagen (ML), wobei bei einer Bedeckung von einer Monolage per Definition pro Oberflächenatom des Probenkristalls ein Gasteilchen vorhanden ist. Die Sättigungsbelegung von CO auf Ni(100) ist $\Theta = 0.7$ [64], die von CO auf Pt(111) beträgt $\Theta = 0.5$ [87]. Bei Adsorption von CO auf kleinen Metallpartikeln kann die Sättigungsbelegung den Wert 1 überschreiten, da es zu Carbonylbildung kommen kann, was bedeutet, dass mehr als ein Gasteilchen an ein Oberflächenatom angelagert ist [25]. Um nun eine Kalibrierung der Belegung eines Probenkristalls mit CO vornehmen zu können, wurde zunächst ein TPD-Spektrum einer Sättigungsbelegung gemessen. Das Integral dieses Spektrums wurde der aus der Literatur bekannten Sättigungsbelegung zugeordnet. Danach wurden bei geringeren Belegungen ebenfalls TPD-Spektren gemessen, jeweils integriert und anhand des Verhältnisses der Integrale der Spektren relativ zum Spektrum der Sättigungsbelegung die relative Belegung bestimmt.

4.1.4 TPD als Indikator für die Sauberkeit der Probe

In Abschnitt 5.1 ist die Verunreinigung des verwendeten Ni(100)-Kristalls durch Kohlenstoff, detektiert mit LEED, gezeigt. Diese Verunreinigung hat auch entscheidende Auswirkungen auf das TPD-Spektrum von einer CO-Belegung auf dem Ni(100)-Kristall. Abbildung 6.2 zeigt das TPD-Spektrum einer CO-Sättigungsbelegung auf Ni(100). Dieses Spektrum lässt sich auf drei Adsorptionsplätze zurückführen, an die das CO mit unterschiedlicher Energie gebunden ist. Die Maxima der drei resultierenden Signale liegen bei 280 K, 350 K und 420 K. Ist auf der Ni-Oberfläche eine geringe Kohlenstoffkontamination vorhanden, ist bei Temperaturen oberhalb von 350 K keinerlei Desorption mehr zu beobachten und die Gesamtmenge des desorbierten CO ist um den Betrag kleiner, der dem Integral des fehlenden Signals entspricht. Es stellte sich heraus, dass diese Methode der Detektion von Kohlenstoffverunreinigungen auf Ni(100) empfindlicher war als die Augerelektronenspektroskopie. Auf anderen Probenkristallen war dies nicht der Fall.

4.2 Die Auswertung der SFG-Spektren

Die Interpretation der gemessenen Daten ist bei der hier verwendeten Summenfrequenzerzeugungsspektroskopie unter Hochdruckbedingungen aus mehreren Gründen nicht trivial. Zum Einen ergibt sich aus der in Abschnitt 2.1 erläuterten Theorie, dass die gemessenen Signale Resultate der kohärenten Überlagerung mehrerer komplexer Wellenfunktionen sind. Dies hat Auswirkungen sowohl auf die gemessene Signalintensität als auch auf die Form der gemessenen Spektren. Zum Anderen hat bei hohen Gasdrücken die von der Wellenlänge abhängige Gasphasenabsorption einen Einfluss auf das gemessene Signal. Diese und andere, für die Auswertung der gemessenen Spektren relevanten Effekte sollen in diesem Abschnitt behandelt werden. Darüber hinaus wird anhand eines gemessenen Spektrums der gesamte Prozess der Auswertung beispielhaft verdeutlicht.

4.2.1 Der nichtresonante Hintergrund der SFG-Spektren

In Abschnitt 2.1 wurde bereits dargestellt, welche Auswirkungen der nichtresonante, von den Probenkristallen stammende, Anteil des SFG-Signal auf die Linienform der

gemessenen SFG-Spektren haben kann. Um eine quantitative Abschätzung dieses Einflusses durchführen zu können, muss aus Gleichung 2.62 zunächst die zu erwartende Intensität eines SFG-Signals $I_{sfg}(\omega) = |E_{sfg}(\omega)|^2$ berechnet werden. Diese ergibt sich zu

$$I_{sfg}(\omega) = S_M^2 + \frac{S_{CO}}{\Omega_{CO}^2 - 2\Omega_{CO}\omega + \omega^2 + \Gamma^2} \times \left(S_{CO} + 2S_M \cdot [\Omega_{CO} \cos(\vartheta) - \omega \cos(\vartheta) - \Gamma \sin(\vartheta)] \right). \quad (4.5)$$

Da bei allen hier durchgeführten Messungen die energetische Lage des Signalmaximums die relevante Information ist, muss die Veränderung dieser energetischen Lage bei Variation der relativen Phase ϑ und des Verhältnisses der Signalstärken S_{CO}/S_M abgeschätzt werden. Zur Berechnung der Position des Signalmaximums muss Gleichung 4.5 nach ω differenziert und gleich Null gesetzt werden. Die daraus resultierende Bedingung für ein Intensitätsmaximum lautet

$$\omega_{1/2} = \frac{S_{CO}}{2S_M \cos(\vartheta)} + \frac{\Gamma \sin(\vartheta)}{\cos(\vartheta)} + \Omega_{CO} \pm \sqrt{\left(\frac{S_{CO} + 2S_M \Gamma \sin(\vartheta)}{2S_M \cos(\vartheta)} + \Omega_{CO} \right)^2 - \frac{S_{CO}\Omega_{CO} + 2S_M\Omega_{CO}\Gamma \sin(\vartheta)}{S_M \cos(\vartheta)} - \Omega_{CO}^2 + \Gamma^2}. \quad (4.6)$$

Da das Maximum der Gleichung 4.5 nahe der Resonanzfrequenz Ω_{CO} liegen soll, ist in Gleichung 4.6 vor der Wurzel ein Minuszeichen zu verwenden. Wegen der in mehreren Nennern stehenden Funktion $\cos(\vartheta)$ ist Gleichung 4.6 nicht für alle Winkel ϑ definiert. Alle in den in den Abschnitten 6, 7 und 8 beschriebenen Messungen legen aufgrund der beobachteten Linienform eine Wahl des Winkels ϑ zwischen $\vartheta = 275^\circ$ und $\vartheta = 325^\circ$ nahe, daher beschränkt sich die folgende Betrachtung auf diesen Bereich. Für die Abschätzung der Auswirkung des Winkels ϑ auf die Position des Signalmaximums werden die folgenden typischen Parameter gewählt: $\Omega_{CO} = 2000 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma = 10 \text{ cm}^{-1}$, $S_{CO}/S_M = 50$. Abbildung 4.1 zeigt die Abhängigkeit der Position des Signalmaximums von der Phasendifferenz ϑ . Die maximale Abweichung ist kleiner als 1.5 cm^{-1} , was einem relativen Fehler von 0.075 % entspricht. Diese Abweichung liegt innerhalb der Genauigkeit der Wellenlängeneichung (siehe weiter unten).

Für eine Untersuchung der Abhängigkeit der Position des Signalmaximums vom Verhältnis der Signalstärken der zu Gleichung 4.5 beitragenden Terme S_{CO} und S_M werden für Ω_{CO} und Γ die oben genannten Werte, für die Phasendifferenz ϑ der mittlere Wert $\vartheta = 300^\circ$ gewählt. Abbildung 4.2 zeigt diese Abhängigkeit. Die maximale

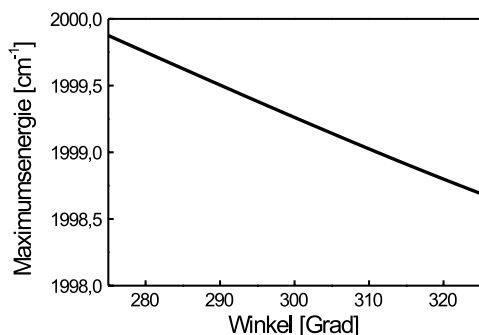


Abbildung 4.1: Abhängigkeit der Position des SFG-Signalmaximums von der Phasendifferenz ϑ .

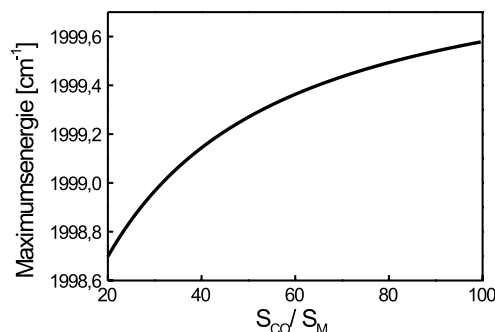


Abbildung 4.2: Abhängigkeit der Position des SFG-Signalmaximums von dem Verhältnis der Signalstärke der Beiträge der Adsorbatlage und des Probenkristalls S_{CO}/S_M .

Abweichung vom eigentlichen Signalmaximum ist noch kleiner als bei der Variation der Phasendifferenz, so dass dieser Effekt vernachlässigt werden kann.

4.2.2 Die Kalibrierung der Photonenenergie des IR-Lichts

Ergebnis aller im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen sollen Spektren sein, die eine Signalintensität in Abhängigkeit der Photonenenergie des eingestrahlteten IR-Lichts zeigen. Diese Energie, auch beschreibbar durch die Wellenlänge des IR-Lichts, muss während jedes Messzyklusses kalibriert werden. Aufgrund der Komplexität und der prinzipiellen Durchstimbarkeit des Lasersystems ist eine Wellenlängenkalisierung des Lasersystems selber nur sehr begrenzt möglich. Es wurde daher stattdessen die Gasphasenabsorption des in der Luft enthaltenen CO_2 als Kalibrierstandard verwendet. Um dieses Verfahren zu legitimieren, müssen die folgenden Überlegungen angestellt werden.

Die Auswirkung einer Verstimmung des Ti:Sa-Oszillators auf die Energie der IR-Lichts

Der Ti:Sa-Oszillator lässt sich auf eine Wellenlänge von $790 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$, bzw. $12658 \text{ cm}^{-1} \pm 16 \text{ cm}^{-1}$, einstellen. Diese Wellenlänge bleibt während der Verstärkung unverändert und tritt so als Pumpstrahl in den OPA (Abschnitt 3.1.4) ein. Der dort

erzeugte OPA-Signalstrahl² kann unabhängig von der Pumpwellenlänge kalibriert werden, dies wird weiter unten behandelt. Neben dem OPA-Signal entsteht jedoch im OPA auch noch der Idler, dessen Energie sowohl von der Energie des OPA-Signals als auch von der Energie des Pumpstrahls abhängt:

$$E_{Idler} = E_{Pump} - E_{Signal} . \quad (4.7)$$

Signal und Idler wiederum erzeugen mittels der Differenzfrequenzmischung das benötigte IR-Licht:

$$E_{IR} = E_{Signal} - E_{Idler} = 2 \cdot E_{Signal} - E_{Pump} . \quad (4.8)$$

Für die Verstimmung $\Delta E_{IR,pump}$ des IR-Lichts ergibt sich daraus

$$\Delta E_{IR,pump} = \Delta E_{Pump} , \quad (4.9)$$

das bedeutet insbesondere, dass $\Delta E_{IR,pump}$ nicht von der Energie des IR-Lichts selber abhängt.

Die Auswirkung einer Verstimmung des OPA-Signalstrahls auf die Energie der IR-Lichts

Der Signalstrahl des OPA wird mit Hilfe eines Spektrometers der Firma Proscan, das auf die Wellenlänge eines Helium-Neon-Lasers geeicht ist, kalibriert. Aus Gleichung 4.8 ergibt sich direkt

$$\Delta E_{IR,signal} = 2 \cdot \Delta E_{Signal} . \quad (4.10)$$

Auch diese Verstimmung ΔE_{IR} ist nicht von der Energie des Infrarotlichts selber abhängig. Da die Energie des Signalstrahls die Größe ist, die während der Messung eines Spektrums verändert wird, kann sich auch ΔE_{Signal} mit der Energie E_{Signal} verändern. Die Spezifikation des OPA bezüglich dieser Größe ist eine Abweichung der Signalwellenlänge von $\Delta\lambda=0.002$ nm. Dies entspricht einem $\Delta E_{Signal} < 0.02$ cm⁻¹ und ist bei einer spezifizierten spektralen Auflösung von 25 cm⁻¹ vernachlässigbar.

²Nicht zu verwechseln mit dem SFG-Signal.

Die Messung der CO₂-Absorption

Die zwei Absorptionsbanden des in der Luft vorhandenen CO₂ sind aus der Literatur bekannt und ihre Überlagerung bildet ein lokales Absorptionsminimum bei 2350 cm⁻¹ [26]. Um diese Absorptionsbanden zu messen, wurde der zur Messung von Referenzspektren in die UHV-Kammer eingebaute GaAs-Kristall verwendet. Das SFG-Signal, welches auch vom Volumen und nicht nur von der Oberfläche des GaAs-Kristalls stammt, ist ausserhalb der CO₂-Absorptionsbanden sehr hoch. Durchfährt man mit dem IR-Licht den Bereich der CO₂-Absorption, so ergibt sich ein in Abbildung 4.3 gezeigtes Spektrum. Das lokale Maximum des Spektrums innerhalb der beiden Banden des CO₂ ist dabei der Kalibrationspunkt. Die Energie diese Punktes lässt sich auf ± 3 cm⁻¹ genau festlegen.

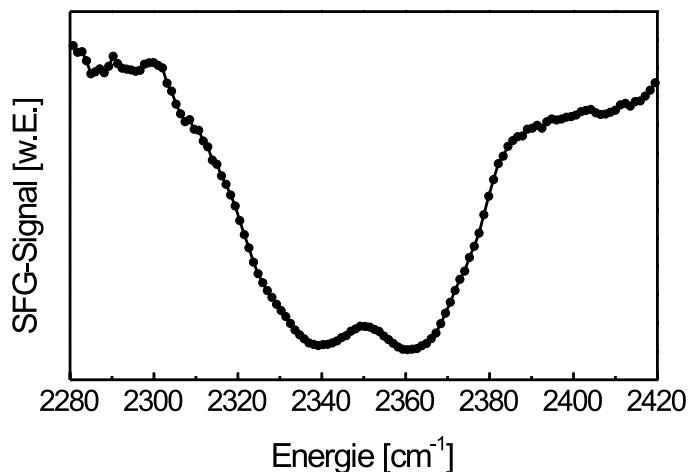


Abbildung 4.3: Die Gasphasenabsorption vom in der Luft enthaltenen CO₂ gemessen mit Hilfe eines SFG-Spektrums vom GaAs-Kristall.

Die Energiekalibrierung der SFG-Spektren

Aus Gleichung 4.8 geht hervor, dass die Verschiebung der Energie des IR-Lichts ΔE_{IR} durch die Verschiebung der Wellenlänge des Ti:Sa-Oszillators nicht von der Energie des IR-Lichts E_{IR} selber abhängt. Das bedeutet, dass eine bei der Energie der CO₂-Absorption gemessene Energieverschiebung ΔE_{IR} auch bei anderen IR-Energien den

selben Wert hat. Zur Energiekalibrierung genügt es also, die Energieskala durch addieren der Energiedifferenz ΔE_{IR} , welche wie beschrieben gemessen wurde, anzupassen.

4.2.3 Die Gasphasenabsorption

Obwohl bei der Messung von SFG-Spektren bei hohen Gasdrücken von bis zu 500 mbar die Gasphase aus prinzipiellen Gründen zum SFG-Signal keinen Beitrag leistet, hat sie doch Einfluss auf die Messungen. Da in vielen Gasen eine Absorption von IR-Licht bei den Schwingungs- und Rotationsübergängen der jeweiligen Moleküle stattfindet, diese Banden sehr breit sein können und das absorbierte IR-Licht für die Erzeugung eines SFG-Signals nicht mehr zur Verfügung steht, kann diese Gasphasenabsorption nicht unberücksichtigt bleiben. Um den Einfluss der Gasphase auf die SFG-Spektren möglichst gering zu halten, wurde die in Abschnitt 3.2 gezeigte Hochdruckzelle möglichst kompakt gebaut und damit der optische Weg durch das Gas minimiert. Trotzdem ist bei Drücken oberhalb von 1 mbar ein signifikanter Effekt der Absorption beobachtbar. Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich das Gas CO verwendet wurde, beschränken sich alle weiteren Erläuterungen auf dieses.

Messung der Gasphasenabsorption mit Hilfe des GaAs-Kristalls

Um eine Korrektur der SFG-Spektren bezüglich der Gasphasenabsorption vornehmen zu können, muss diese in Abhängigkeit der Energie des IR-Lichts bekannt sein. Zwar gibt es in der Literatur entsprechende IR-Absorptionsmessungen [26], diese sind aber stets in willkürlichen Einheiten und ohne definierte Nulllinie abgebildet. Um eine für den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Aufbau optimale Korrektur der Gasphasenabsorption erreichen zu können, wurde daher ein anderer Weg beschritten. Zunächst wurden SFG-Spektren vom eingebauten GaAs-Kristall bei verschiedenen CO-Drücken im relevanten IR-Energieintervall aufgenommen. Dazu wurde der GaAs-Kristall exakt an der Stelle positioniert, an der sich sonst der Probenkristall befindet. Abbildung 4.4 zeigt diese Spektren. Wie zu erkennen ist, nimmt das SFG-Signal mit steigendem Druck immer mehr ab, beginnend oberhalb von 1 mbar.

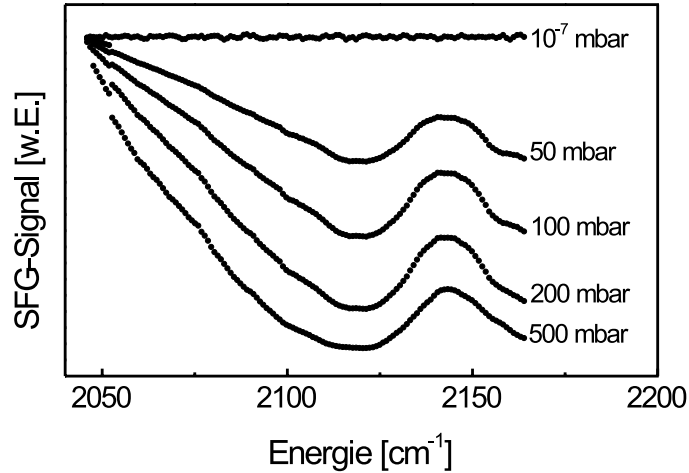


Abbildung 4.4: Die Gasphasenabsorption von CO gemessen bei verschiedenen Drücken mit Hilfe eines SFG-Spektrums vom GaAs-Kristall.

Anpassen des Lambert-Beerschen Gesetzes an die gemessenen Absorptionskurven

Da die Photonendichte des IR-Lichts nicht zu groß ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Absorption des IR-Lichts durch das CO-Gas dem Lambert-Beerschen Gesetz folgt. Dieses lautet

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha P l}, \quad (4.11)$$

mit I_0 als der Intensität des einfallenden Lichts, dem Extinktionskoeffizienten α , dem Druck P und der Weglänge l . α ist eine Funktion der IR-Energie $\alpha(E)$. Da zwar der qualitative Verlauf von $\alpha(E)$, nicht aber die absolute Funktion bekannt ist, kann der Term $\alpha(E) \cdot l$ durch ein effektives $\gamma(E) = \alpha(E) \cdot l$ ersetzt werden. Diesen freien Parameter $\gamma(E)$ gilt es zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde der in Abbildung 4.5 gezeigte aus der Literatur [26] entnommene qualitative Verlauf der Absorption verwendet, um gemäß Gleichung 4.11 einen, in Abbildung 4.6 dargestellten, nicht korrekt skalierten effektiven Extinktionskoeffizienten $\gamma'(E)$ zu berechnen. Dieses $\gamma'(E)$ wurde nun skaliert, erneut in Gleichung 4.11 eingesetzt und mit den gemessenen Kurven verglichen. Abbildung 4.7 zeigt das Resultat dieses Vorgehens, aus dem der gesuchte effektive Extinktionskoeffizient $\gamma(E)$ hervorgegangen ist. Es ist klar zu erkennen, dass für Drücke

bis 200 mbar eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der gemessenen Kurve und der skalierten Funktion aus der Literatur erreicht werden kann. Der maximale Fehler einer gemessenen Kurve relativ zur errechneten Kurve steigt mit steigendem Druck, oder besser mit abfallender Signalintensität an und beträgt bei 100 mbar etwa 9 %, bei 200 mbar etwa 20 %. Die Übereinstimmung bei 500 mbar ist nicht mehr akzeptabel, der relative Fehler beträgt hier maximal 90 %. Grund dieser starken Abweichung ist, dass das detektierte Signal in Relation zum Rauschen des Detektionssystems zu klein ist. Daher sind die bei 500 mbar und darüber gemessenen SFG-Spektren wenig zuverlässig.

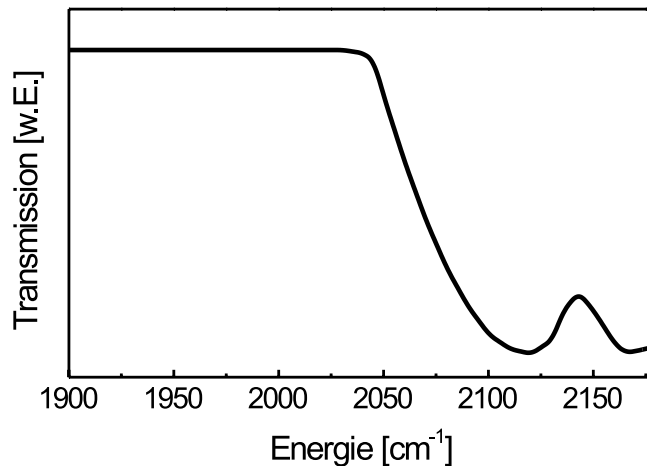


Abbildung 4.5: Qualitativer Verlauf der Gasphasenadsorption von CO über die Energie des IR-Lichts.

Kompensation der Gasphasenabsorption bei beliebigen Drücken

Der, wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, gefundene effektive Extinktionskoeffizient $\gamma(E)$ kann nun genutzt werden, um für beliebige Drücke eine Kompensation der Gasphasenabsorption vorzunehmen. Dazu wird dieses $\gamma(E) = \alpha(E) \cdot l$, zusammen mit dem gewünschten Druck in Gleichung 4.11 eingesetzt. Abbildung 4.8 zeigt die daraus errechneten Kompensationskurven für verschiedene Drücke. Alle gemessenen SFG-Spektren wurden zur Kompensation der Gasphasenabsorption durch die für den entsprechenden Druck ausgerechneten Kompensationskurven geteilt.

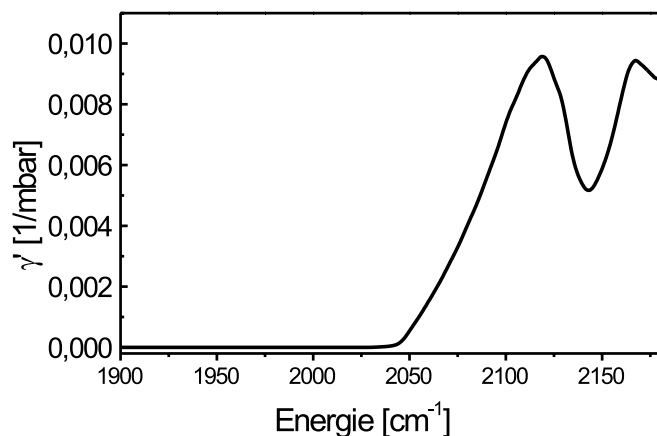


Abbildung 4.6: Qualitativer Verlauf des effektiven Extinktionkoeffizienten $\gamma'(E)$ über die Energie des IR-Lichts.

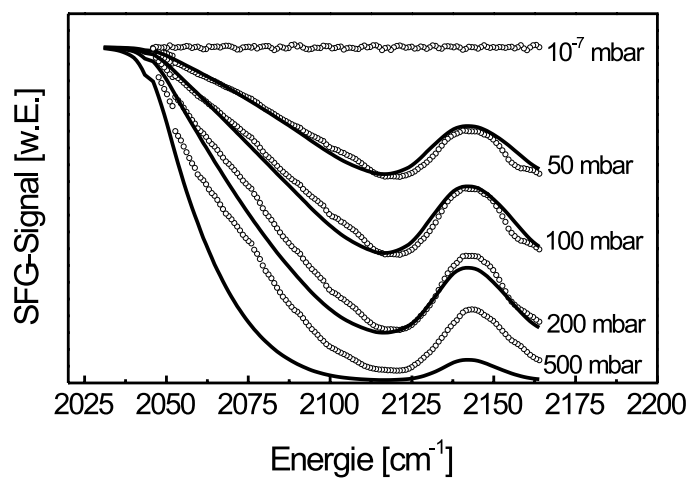


Abbildung 4.7: Gemessene (offene Kreise) und mit Hilfe der Literaturdaten angepasste (durchgezogene Linien) Gasphasenabsorption von CO bei verschiedenen Drücken.

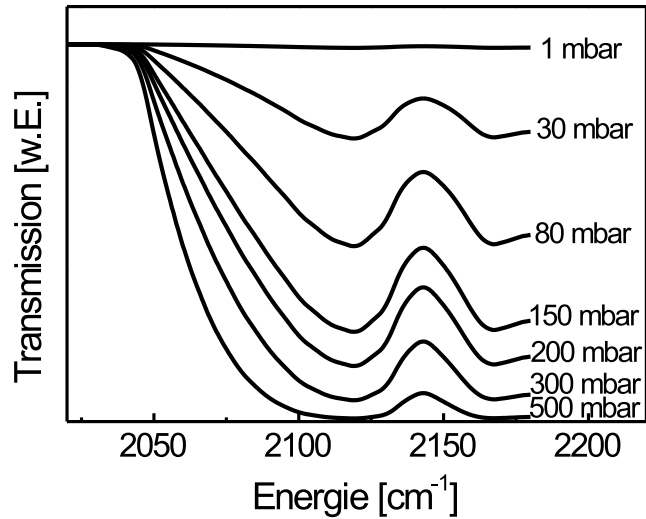


Abbildung 4.8: Aus der Anpassung an die gemessenen Absorptionskurven errechnete Gasphasenabsorption des CO bei verschiedenen Drücken.

4.2.4 Von den Rohdaten zum ausgewerteten SFG-Spektrum

In diesem Abschnitt soll beispielhaft an einem gemessenen SFG-Spektrum das Vorgehen bei der Auswertung Schritt für Schritt erläutert werden. In Abbildung 4.9 ist dazu das gemessene Rohspektrum der CO-Adsorption auf 3 nm Pd-Partikeln bei 190 K und 200 mbar CO dargestellt.

Die Korrektur des Einzelphotonenzählens

In Abschnitt 3.3 wurde bereits aufgezeigt, welche Auswirkungen auf die gemessene Intensität die Tatsache hat, dass der zur Signaldetektion verwendete Photomultiplier im Modus des Einzelphotonenzählens betrieben wird. Eine Korrektur der gemessenen SFG-Spektren wird gemäß Abschnitt 3.3 und Gleichung 3.8 durchgeführt. Da während der Messungen darauf geachtet wurde, dass die Zählrate einen Wert von 0.4 Ereignissen pro Laserpuls nicht überschreitet, ist der Effekt dieser Korrektur gering und wird hier nicht explizit gezeigt.

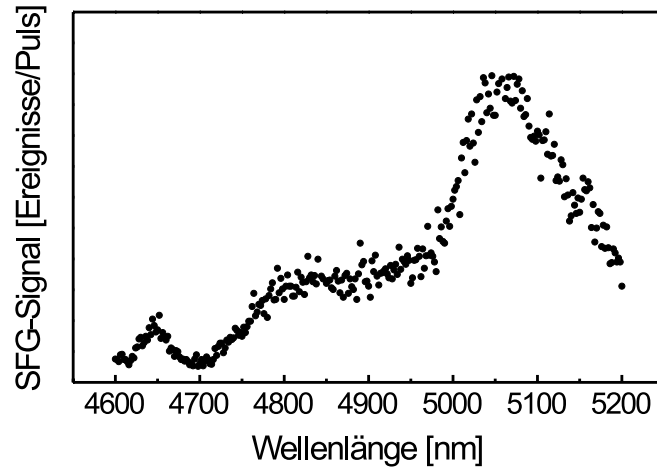


Abbildung 4.9: Gemessenes SFG-Rohspektrum vor jeglicher Korrektur

Die Umwandlung des Rohspektrums in die Energieskala

Im Rohspektrum ist die gemessene Intensität als Funktion der Infrarotwellenlänge aufgetragen. Das Spektrum muss nun zunächst auf eine Energieskala transferiert werden. Dabei soll die Intensität I_{WL} im einen Wellenlängenintervall $d\lambda$ gleich sein der Intensität I_E in einem Energieintervall dE . Es ergibt sich also

$$I_{WL} \cdot d\lambda = I_E \cdot (-dE). \quad (4.12)$$

Das Minuszeichen in $-dE$ ergibt sich, da einer zunehmenden Wellenlänge stets eine abnehmende Energie gegenüber steht. Mit $E = h \cdot c/\lambda$ folgt daraus

$$\frac{d\lambda}{dE} = \frac{hc}{E^2} = \frac{\lambda^2}{hc}, \quad (4.13)$$

$$I_E = I_{WL} \cdot \frac{\lambda^2}{hc}. \quad (4.14)$$

Das Ergebnis dieser Umskalierung ist in Abbildung 4.10 dargestellt.

Die Korrektur der Infrarotenergie

Während einer Messphase werden vor und nach den eigentlichen SFG-Spektren von der zu vermessenden Probe jeweils Eichspektren aufgenommen, wie sie bereits in Abschnitt 4.2 erwähnt und in Abbildung 4.3 gezeigt wurden. Eine eventuell in diesen

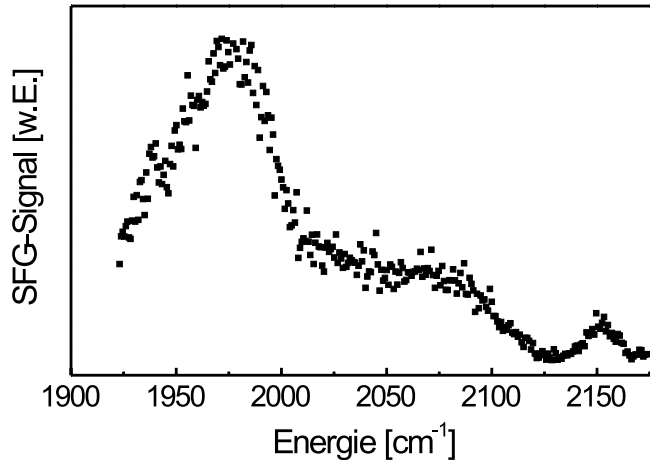


Abbildung 4.10: SFG-Rohspektrum nach der Umskalierung auf eine Energieskala

Eichspektren festgestellte Verschiebung der Energieskala kann durch einfache Addition der Energiedifferenz zwischen tatsächlichem und gemessenem Zentrum der Absorption des in der Luft vorhandenen CO_2 an allen gemessenen SFG-Spektren vorgenommen werden. Im in Abbildung 4.10 gezeigten SFG-Spektrum ist zu erkennen, dass das Zentrum der Gasphasenabsorption um etwa 10 cm^{-1} zu höherer Energie verschoben ist. Diese Verschiebung ist im in Abbildung 4.11 gezeigten Spektrum korrigiert.

Die Korrektur der Gasphasenabsorption

Das als Beispiel ausgesuchte SFG-Spektrum wurde bei 200 mbar CO-Gasdruck gemessen. Daher ist eine Kompensation der Gasphasenabsorption gemäß Abschnitt 4.2.3 erforderlich. Dazu wird das bisher erhaltene SFG-Spektrum durch die in Abbildung 4.8 dargestellte Kurve für 200 mbar dividiert. Abbildung 4.11 zeigt das Ergebnis dieser Korrektur.

Der nichtresonante Hintergrund

Da der nichtresonante Hintergrund bei allen gemessenen SFG-Spektren konstant über das gesamte Energieintervall ist und auf die erhaltenen Spektren, wie oben beschrieben, keinen relevanten Einfluss hat, kann er einfach vom Spektrum subtrahiert werden.

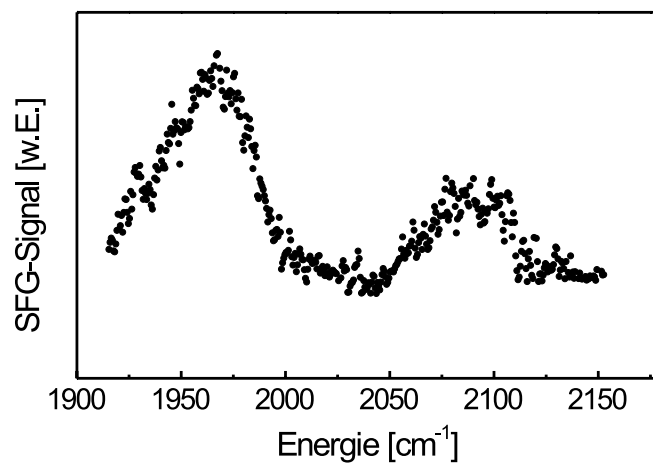


Abbildung 4.11: Das SFG-Spektrum nach der Korrektur der Gasphasenabsorption. Der nicht-resonante Hintergrund ist noch vorhanden, aber konstant.

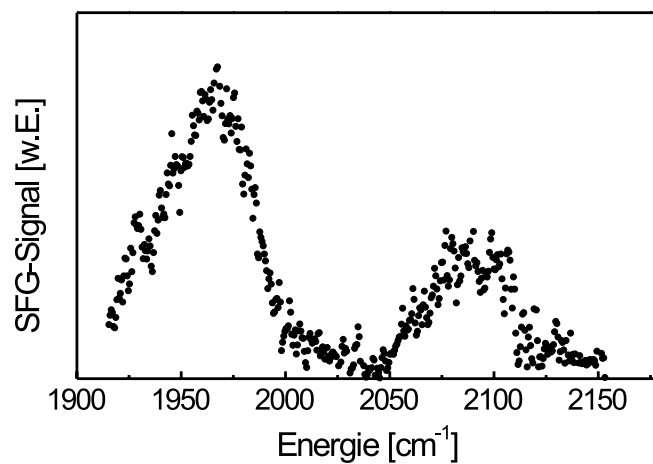


Abbildung 4.12: Das SFG-Spektrum nach allen Korrekturen. der Unterschied zu Abbildung 4.9 ist deutlich zu erkennen.

Das vollständig korrigierte SFG-Spektrum

In Abbildung 4.12 ist das nach allen Korrekturen erhaltene SFG-Spektrum gezeigt, das nun interpretiert werden kann. Es unterscheidet sich augenscheinlich von dem in Abbildung 4.9 gezeigten Rohspektrum. Insbesondere ist festzustellen, dass Strukturen, die energetisch im Bereich der Gasphasenabsorption liegen und im Rohspektrum nicht zu sehen sind, nach der Korrektur deutlich hervortreten. Eine Interpretation der unter Hochdruckbedingungen gemessenen Spektren ohne eine Korrektur würde also zu einer fehlerhaften Interpretation führen. Alle in den Abschnitten 6 bis 8 dieser Arbeit gezeigten SFG-Spektren wurden in dieser Art aufgearbeitet.

