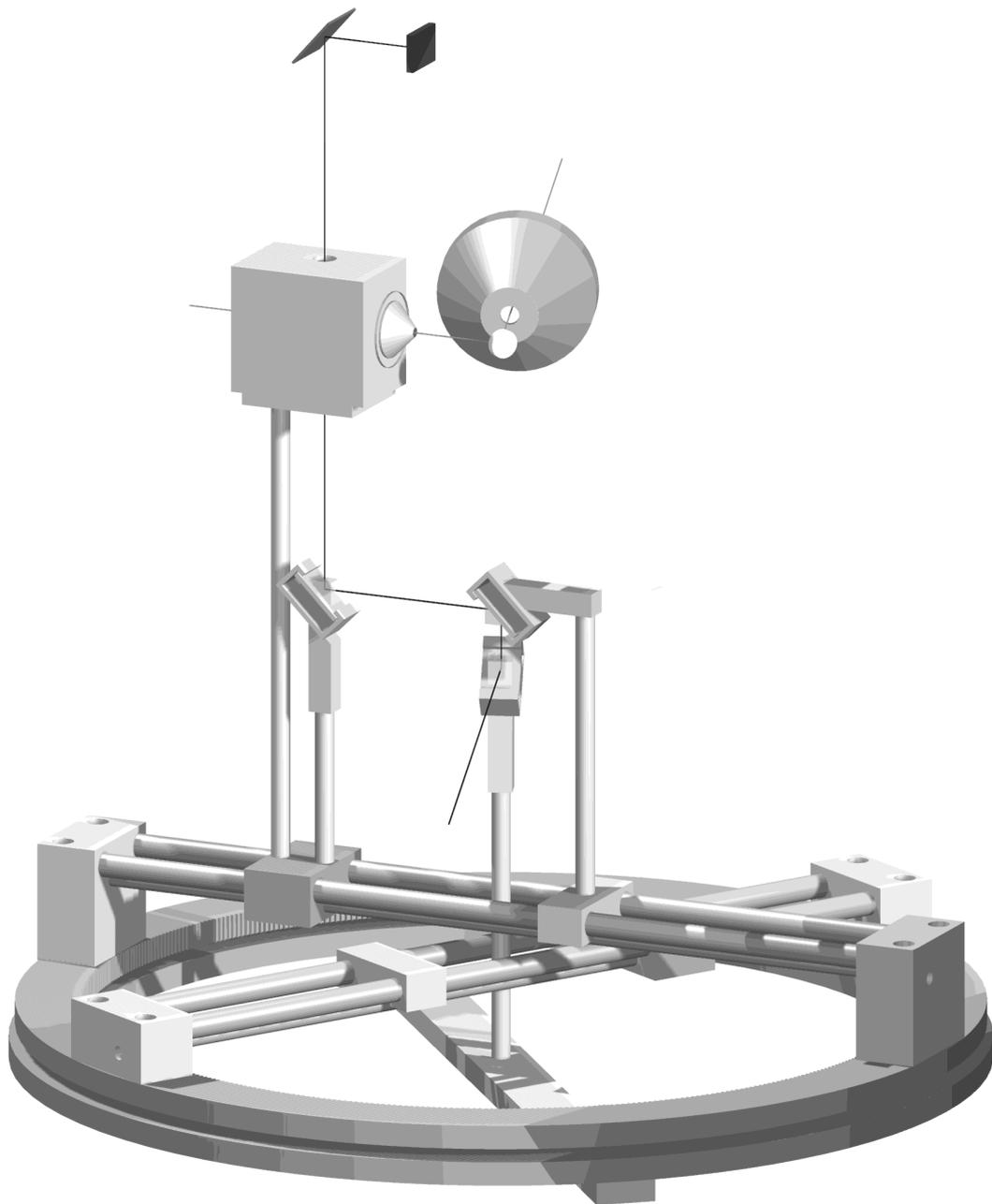


**REMPI–Untersuchungen an NO–Molekülen
nach Streuung und Reaktion von
orientierten NO–Molekülen an sauberen
und mit CO vorbedeckten Platinoberflächen**



Für Sabine und Jonas

„Die Neugier steht immer an erster Stelle eines Problems, das gelöst werden will“
Galileo Galilei, 1564–1642

**REMPI–Untersuchungen an NO–Molekülen
nach Streuung und Reaktion von
orientierten NO–Molekülen an sauberen
und mit CO vorbedeckten Platinoberflächen**

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Physik
der Universität Bielefeld

vorgelegt von

Gunther Zagatta

aus Bielefeld

Schaffhausen, Juli 1997

1. Gutachter: Prof. Dr. U. Heinzmann
2. Gutachter: Priv. Doz. Dr. D. Feldmann

Tag der mündlichen Prüfung: 15.10.1997

Veröffentlichungen

- **Orientation Dependence of NO Sticking and Scattering at Pt(100)**
H.Müller, G.Zagatta, N.Böwering and U.Heinzmann
Chemical Physics Letters, 223 (1994) 197
- **Orientation dependent CO₂ production by exposing a CO precovered Pt(100) surface to gas phase oriented NO**
H.Müller, G.Zagatta, M.Brandt, O.Wehmeyer, N.Böwering and U.Heinzmann
Surface Science, 307/309 (1994) 159
- **Multimass thermal desorption spectroscopy as a monitoring device for chemical reaction products**
G.Zagatta, H.Müller, N.Böwering and U.Heinzmann
Review of Scientific Instruments, 65(2) (1994) 359
- **Quantitative mass analysis of N₂, CO₂ and N₂O reaction products in the NO–CO reaction at Pt(100)**
G.Zagatta, H.Müller, O.Wehmeyer, M.Brandt, N.Böwering and U.Heinzmann
Surface Science, 307/309 (1994) 199
- **Sticking and scattering of gas–phase oriented NO at Pt(100) as a function of the translational energy and of molecular orientation**
M.Brandt, H.Müller, G.Zagatta, O.Wehmeyer, N.Böwering and U.Heinzmann
Surface Science, 331–333 (1995) 30

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Eigenschaften des NO-Moleküls	3
2.1.1	Energien und Quantenzahlen	3
2.1.2	Hundsche Kopplungsfälle	4
2.2	REMPI-Spektroskopie	5
2.2.1	Der (1+1) REMPI-Prozeß für NO	6
2.2.2	Der ${}^2\Sigma \leftarrow {}^2\Pi$ -Übergang beim NO	8
2.2.3	Übergangswahrscheinlichkeiten für den ${}^2\Sigma \leftarrow {}^2\Pi$ -Übergang	9
2.2.4	Übergangsenergien für den ${}^2\Sigma \leftarrow {}^2\Pi$ -Übergang	10
2.3	Molekül-Oberflächen Wechselwirkungen	11
2.3.1	Adsorption	11
2.3.2	Desorption	13
2.3.3	Streuung	13
2.3.4	Reaktion	14
2.4	Platin Einkristallflächen und ihre Eigenschaften	15
2.4.1	Topologie der Einkristallflächen	15
2.4.2	Reaktivität von Platin Einkristallflächen	17
3	Apparative Erweiterungen	19
3.1	Bestehende Apparatur	19
3.1.1	Molekularstrahlexperiment	19
3.1.2	Oberflächenexperiment	22
3.1.3	Laserexperiment	25
3.2	Verändertes Orientierungsfeld	26
3.3	Drehbarer REMPI-Detektor	28
3.4	Ionen-Nachweis	31
3.5	Flugzeitmessungen	33
4	Auswertung der Daten	35
4.1	Auswerteprogramm für REMPI-Spektren	35
4.2	Testmessungen	37
5	Meßergebnisse und deren Interpretation	41
5.1	Charakterisierung des Molekularstrahls	42
5.2	Sauberkeit der Oberflächen	44
5.3	Haftung von NO auf Platin	45
5.4	Streuung von NO an sauberem und adsorbatbedecktem Platin	49
5.5	Reaktion von NO mit CO auf Platin	56
5.6	Interpretation	62

6 Zusammenfassung	65
Anhang	
A Auswerte-Algorithmus	67
B Methoden der Bestimmung von Unsicherheiten	71
C Schaltung des Integrators	77
Literaturverzeichnis	79
Danksagung und eidesstattliche Erklärung	89
Lebenslauf	91
Index	93

Abbildungsverzeichnis

2.1	Drehimpulskopplung beim NO: Die Hundschen Fälle (a) und (b)	5
2.2	Prinzip des (1+1) REMPI-Prozesses beim NO	6
2.3	Mögliche Zweige beim ${}^2\Sigma \leftarrow {}^2\Pi$ -Übergang ($J'' = 2,5$)	8
2.4	Fortrat-Diagramm aller Zweige beim ${}^2\Sigma \leftarrow {}^2\Pi$ -Übergang	10
2.5	Lennard-Jones Potential	12
2.6	Adsorptionspfade	13
2.7	Reaktionsmechanismen	14
2.8	Oberflächenmodelle von Pt(100), Pt(110) und Pt(111)	16
3.1	Schematische Darstellung der Molekularstrahlapparatur	20
3.2	Geometrie der Molekülorientierung	21
3.3	Schnitt durch die Präparationsebene	23
3.4	Schnitt durch die Strahlebene	24
3.5	Gesamtansicht der UHV-Kammer mit Lasersystem	26
3.6	Gesamtansicht des REMPI-Detektors	29
3.7	Detailansicht des REMPI-Detektors	30
3.8	Funktionsprinzip einer Channelplate	31
3.9	Zeitfenster für den Ionen-Nachweis	32
4.1	Oberfläche des Auswerteprogramms	35
4.2	Festlegung der Auswerteparameter	37
4.3	Ergebnisse der Referenzmessungen (Übersicht)	38
5.1	REMPI-Spektrum des fokussierten Molekülstrahls	43
5.2	Auger-Spektren von Platin	44
5.3	Beispiel einer Haftungsmessung	46
5.4	Haftkoeffizienten und Asymmetrien für NO/Pt(110)	47
5.5	Haftkoeffizienten und Asymmetrien für NO/Pt(111)	47
5.6	Haftkoeffizienten und Asymmetrien für NO/Pt(100)	48
5.7	Winkelaufgelöste Flugzeitverteilung für NO \rightarrow CO/Pt(111)	50
5.8	Polar-Diagramm der Streuung von NO an NO/Pt(111)	51
5.9	Polar-Diagramm der Streuung von NO an CO/Pt(111)	51
5.10	Rotationstemperaturen für die Streuung von NO an CO/Pt(111)	52
5.11	$Q_{21}+R_{11}$ Rotationsverteilung und ihre Asymmetrie für NO \rightarrow Pt(100)	53
5.12	$Q_{12}+P_{22}$ Rotationsverteilung und ihre Asymmetrie für NO \rightarrow Pt(100)	54
5.13	Polar-Diagramm der Streuung von orientiertem NO an Pt(110)	55
5.14	Asymmetrie der Winkelverteilung für NO \rightarrow Pt(110) bei 272°C	55
5.15	Verlauf der NO/CO-Reaktion auf allen Flächen für 150°C	56
5.16	CO ₂ -Signal für Pt(100) bei 130°C mit geschaltetem Orientierungsfeld	58
5.17	NO-Signal für Pt(100) bei 130°C mit geschaltetem Orientierungsfeld	59
5.18	REMPI-Messung für $J'' = 8,5$ während der Reaktion	60
5.19	Verlauf der NO/CO-Reaktion auf Pt(100) mit Unterbrechung	61

C.1	Prinzipschaltbild des gegateten Integrators	77
-----	---	----

Tabellenverzeichnis

5.1	Asymmetriewerte des REMPI-Signals für verschiedene Konfigurationen . .	60
-----	--	----

Abkürzungen

ADC	Analog-to-Digital Converter Analog-Digital-Wandler
AES	Auger Electron Spectroscopy Augerelektronen-Spektroskopie
DAC	Digital-to-Analog Converter Digital-Analog-Wandler
FFT	Fast Fourier Transformation Schnelle Fouriertransformation
LEED	Low Energy Elektron Diffraction Niederenergetische Elektronenbeugung
LIF	Laser-Induced Fluorescence Laserinduzierte Fluoreszenz
MCP	Micro Channel Plate Mikrokanalplatte
MTDS	Multi-Mass Thermal Desorption Spectroscopy Multimassen Thermodesorptions-Spektroskopie
QMA	Quadrupole Mass Analyzer Quadrupolmassenspektrometer
REMPI	Resonance Enhanced Multi Photon Ionisation Resonant verstärkte Mehrphotonen Ionisation
SEV	Sekundärelektronen Vervielfacher
UHV	Ultra High Vacuum Ultrahochvakuum

Kapitel 1

Einleitung

Das Gas Stickstoffmonoxid (NO) war und ist immer wieder Gegenstand physikalischer Untersuchungen. Aber auch im populärwissenschaftlichen Bereich bietet es sei geraumer Zeit Stoff für Diskussionen, wenngleich häufig wegen seiner unangenehmen Eigenschaften: Als Mitglied der Familie der Stickoxide ist NO bekannt als Inhaltsstoff von Verbrennungsabgasen aus Fahrzeugen und Industrieanlagen. Es trägt einen großen Anteil an der neuzeitlichen Problematik der Umweltschädigung.

Gerade deshalb widmen sich viele Forschungsprojekte der Suche nach Möglichkeiten, das giftige und sehr aggressive Gas NO in ungefährlichere Gase umzuwandeln. Im Bereich der Abgaskatalysatoren beispielsweise wird auf technischer Ebene nach effizienten Prozessen hierfür gesucht. Platin wurde dabei bereits als effizienter Katalysator für die Umsetzung von NO und Kohlenmonoxid (CO) zu Stickstoff (N₂) und Kohlendioxid (CO₂) erkannt und eingesetzt. Aber auch die Grundlagenforschung in der Physik und der physikalischen Chemie trägt einen wichtigen Teil zur Lösung der Probleme um das NO bei, indem sie hilft, ein tieferes Verständnis der grundlegenden Mechanismen der Wechselwirkung von NO mit anderen Gasen und Festkörperoberflächen zu erlangen und damit die technische Entwicklung gezielter und effektiver voran zu treiben.

So ist es das Ziel der vorliegenden Arbeit, die Kenntnis um die elementaren Prozesse bei der Streuung von NO an Platin und der Reaktion zwischen NO und CO auf Platin-Oberflächen zu vertiefen.

Im Rahmen des Projektes „Wechselwirkung von orientierten Molekülen mit Adsorbaten und Oberflächen“ wurden bisher die (100)-Einkristallflächen der Übergangsmetalle Nickel, Platin und Rhodium in bezug auf ihre Wechselwirkung mit orientierten NO-Molekülen untersucht. Dabei stand die Frage des Einflusses der Orientierung adsorbierter oder einfallender Moleküle im Vordergrund [1]. NO adsorbiert auf diesen Flächen mit dem N-Ende zum Substrat und steht entweder aufrecht oder ist leicht gekippt [2–4].

Durch eine Molekularstrahlanordnung wurde das dynamische Verhalten der Wechselwirkung NO – Metalloberfläche studiert. Mit Hilfe von elektrostatischen Hexapol- und Dipolfeldern ist es möglich, die Moleküle bezüglich ihrer Kern-Verbindungsachse räumlich auszurichten und Stöße mit der Oberfläche bevorzugt mit dem N-Ende oder dem O-Ende zu erreichen, je nach Polarität des Dipolfeldes [5]. Dabei zeigten sich jeweils deutliche sterische Effekte im Adsorptions- und Streuverhalten an den sauberen Oberflächen. Für das System NO/Ni(100) wurden die Haftung [2,6,7] und mittels einer Flugzeitanordnung die Streuung [8,9] untersucht sowie auch die Koadsorption von NO und CO auf Ni(100) [10,11].

Insbesondere war auch die Orientierungsabhängigkeit der Haftung von NO Gegenstand der Untersuchungen an den Oberflächen Pt(100) [12,13] und Rh(100) [14]. Interessant sind diese Oberflächen aber besonders wegen ihrer katalytischen Wirkung auf die Reaktion zwischen NO und CO [4,15]. Daher wurde die NO/CO-Reaktion sowohl in statischen

[16–18] wie auch in dynamischen Systemen [19] unter Variation verschiedener Parameter studiert.

Der Ausgangszustand des Systems ist für alle diese Experimente recht gut definiert. Durch Abkühlung bei der Expansion des Überschallstrahls und mit der Hexapolmethode werden die Moleküle im rotatorischen Grundzustand präpariert. Der Einsatz einer gepulsten Düse erlaubt Flugzeitmessungen an kleinen Molekülpaketen und durch den Aufbau eines Gasmischsystems [20] wurde die Apparatur dahingehend erweitert, die Translationsenergie der NO-Moleküle in einem bestimmten Bereich kontinuierlich einstellen zu können.

Zur Analyse des Endzustandes der gestreuten Moleküle standen dagegen bisher keine Instrumente zur Verfügung. Lediglich die durchgeführten Flugzeitmessungen [8] erlaubten die Bestimmung einer Zustandsvariablen, nämlich der kinetischen Energie der Moleküle bei einem festen Streuwinkel. Daß der Stoßprozeß aber Einfluß auf die Besetzungsverteilung sämtlicher Energiefreiheitsgrade hat, wird niemanden verwundern. Insbesondere die Molekülrotation, die wegen ihrer niedrigen Anregungsschwelle am ehesten Energie aufnimmt, „speichert“ in ihrer Verteilung Informationen über den erlittenen Zusammenstoß mit der Oberfläche oder Adsorbaten. Beispiele hierfür sind die Streuung von NO an Pt(111) [21,22] und orientierungsabhängig an Ag(111) [23].

Mit Hilfe laserspektroskopischer Methoden ist es möglich, die relative Besetzung der Rotationszustände eines Moleküls zu ermitteln. Die “Resonance Enhanced Multi Photon Ionization” (kurz: REMPI) ist eine solche Analysemethode und leicht auf NO anwendbar [24,25]. Um REMPI im Projekt „Wechselwirkung von orientierten Molekülen mit Adsorbaten und Oberflächen“ für zukünftige Messungen einsetzen zu können, wurde im Rahmen einer Diplomarbeit [26] eine REMPI-Meßanordnung entwickelt und in einem separaten Experiment getestet.

Die Integration dieser Anordnung in das bestehende Experiment und die Präzisierung und Vertiefung der Aussagen zu Mechanismen der Streuung und Reaktion von NO-Molekülen mit Platin Einkristallflächen und darauf adsorbiertem CO sind das Ziel dieser Arbeit.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

Die in dieser Arbeit vorgestellten Meßergebnisse betreffen die Wechselwirkung von Kohlenmonoxid (CO) und Stickstoffmonoxid (NO) mit den niedrigindizierten Einkristallflächen von Platin sowie die Wechselwirkung von NO und CO untereinander in Gegenwart von Platin. Zentrale Bedeutung kommt dabei dem Molekül Stickstoffmonoxid zu. Zum einen weil NO als Projektil im Molekularstrahl eingesetzt wird und somit das dynamische Element im Ausgangszustand des Systems darstellt, zum anderen weil die hier eingesetzte Laserspektroskopiemethode der Resonant verstärkten Mehrphotonen-Ionisation (REMPI) erlaubt, den Endzustand der NO-Moleküle nach einer Wechselwirkung mit Stoßpartnern zu charakterisieren.

Daher enthält dieses Kapitel im folgenden zunächst eine kurze Einführung in die Eigenschaften von NO. Danach werden die allgemeinen Grundlagen zur REMPI-Spektroskopie und zu den Molekül-Oberflächen-Wechselwirkungen Adsorption, Desorption und Streuung dargestellt.

2.1 Eigenschaften des NO-Moleküls

2.1.1 Energien und Quantenzahlen

Die elektronische Konfiguration von NO wird mit

$$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2(2\pi)^1$$

angegeben [27]. Durch diese Konfiguration besitzt das NO-Molekül im Grundzustand die Bahndrehimpulsquantenzahl $\Lambda = 1$ und die Spinquantenzahl $S = \frac{1}{2}$, das heißt, es ergibt sich eine Spin-Bahn-Aufspaltung der Energieniveaus¹. Diese Aufspaltung beträgt 123 cm^{-1} [28]. Das äußere, ungepaarte 2π -Elektron ist antibindend und kann durch Energiezufuhr von $9,27 \text{ eV}$ aus dem Orbital entfernt werden [29]. Es entsteht dann ein recht stabiles Ion mit den bindenden 1π - und 5σ -Orbitalen, von dem erst mit $15,65 \text{ eV}$ ein weiteres Elektron abgespalten werden kann [30].

Die beiden Grundzustände des NO-Moleküls, die sich durch die beiden möglichen Stellungen von \vec{S} gegenüber $\vec{\Lambda}$ ergeben, werden mit den vollständigen Termnotationen [26] $X^2\Pi_{1/2}$ und $X^2\Pi_{3/2}$ bezeichnet, oder auch kurz $^2\Pi_{1/2}$ und $^2\Pi_{3/2}$. Der erste angeregte elektronische Zustand hat die Notation $A^2\Sigma$ und liegt etwa $5,5 \text{ eV}$ über dem Grundzustand (abhängig von den weiteren Quantenzahlen).

Als zweiatomiges Molekül besitzt das NO neben den Freiheitsgraden der Translation noch die der Vibration und der Rotation. Die Gesamtenergie eines Molekülzustandes, der durch die Quantenzahlen

¹zur Notation vgl. Abbildung 2.1.

- n : elektronische Hauptquantenzahl
- Λ : Projektion des Bahndrehimpulses auf die Molekülachse
- Σ : Projektion des Spins auf die Molekülachse
- v : Vibrationsquantenzahl
- J : Rotationsquantenzahl

gegeben ist, setzt sich also zusammen aus [31]

$$E = E_{\text{el}}(n, \Lambda, \Sigma) + E_{\text{vib}}(v, n, \Lambda, \Sigma) + E_{\text{rot}}(J, v, n, \Lambda, \Sigma) \quad , \quad (2.1)$$

wobei

$$E_{\text{el}} \gg E_{\text{vib}} \gg E_{\text{rot}} \quad .$$

Die gestufte Abhängigkeit der Energieterme von den Quantenzahlen trägt der Tatsache Rechnung, daß die einzelnen Bewegungen einander beeinflussen. Für die Wechselwirkung zwischen Vibration und Rotation ist dies durch die Zentrifugaldehnung des Moleküls und deren Abhängigkeit von der Vibration zu erklären [32].

Die Rotationsenergien des NO-Moleküls im elektronischen und vibronischen Grundzustand ${}^2\Pi_{1/2}$ ($n = 1$ und $v = 0$) wird unter Berücksichtigung dieser Effekte durch den Term

$$E_{\text{rot}}(J, v) = B_v \cdot \left[\left(J + \frac{1}{2} \right)^2 - 1 \right] - D_v \cdot \left[\left(J + \frac{1}{2} \right)^4 - \left(J + \frac{1}{2} \right)^2 + 1 \right] \quad (2.2)$$

beschrieben [33], wobei

$$B_v = 1,69619 \text{ cm}^{-1} \quad \text{und} \quad D_v = 5,326 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \quad \text{für} \quad v = 0 \quad (2.3)$$

experimentell bestimmte Konstanten des NO-Moleküls sind [28]. Die Energie des zweiten Grundzustandes ${}^2\Pi_{3/2}$ liegt, wie bereits erwähnt, um die Größe der Spin-Bahn-Aufspaltung über der des ${}^2\Pi_{1/2}$ -Zustandes.

2.1.2 Hundsche Kopplungsfälle

Aufgrund ihrer magnetischen Natur gibt es eine Kopplung der einzelnen Drehimpulse aus Rumpfrotation, Spin und Elektronenbahn untereinander. Diese wurden von F. Hund in fünf idealisierte Fälle unterteilt, die Hundschen Kopplungsfälle (a) bis (e) [34].

Für NO gelten die in Abbildung 2.1 dargestellten Fälle (a) und (b) [35]. Im Fall (a) koppeln die elektronischen Drehimpulse \vec{L} und \vec{S} an die Kernverbindungsachse und präzedieren um diese. Die Projektionen $\vec{\Lambda}$ und $\vec{\Sigma}$ der Drehimpulse auf die Achse addieren sich zum elektronischen Gesamtdrehimpuls $\vec{\Omega}$. Senkrecht darauf steht der Rotationsdrehimpuls \vec{N} , zusammen bilden sie den Gesamtdrehimpuls \vec{J} . Dies ist der Fall, wenn die Wechselwirkung zwischen \vec{L} und \vec{S} dominiert, also für kleine \vec{N} .

Nimmt \vec{N} zu, so geht die Kopplung in den Fall (b) über. Dabei koppeln zunächst $\vec{\Lambda}$ und \vec{N} aneinander und bilden den Drehimpulsvektor \vec{K} . Mit der Kopplung des Spinvektors \vec{S} an \vec{K} entsteht schließlich der Gesamtdrehimpuls \vec{J} . Dieser Kopplungsfall gilt wegen des fehlenden achsenparallelen Magnetfeldes aus der Elektronenbewegung übrigens auch für Zustände mit $\Lambda = 0$.

Eine weitere Wechselwirkung kommt beim Grundzustand des NO ($\Lambda \neq 0$) noch hinzu: Die Wechselwirkung der Magnetfelder der Rumpfrotation und der Elektronenbewegung.

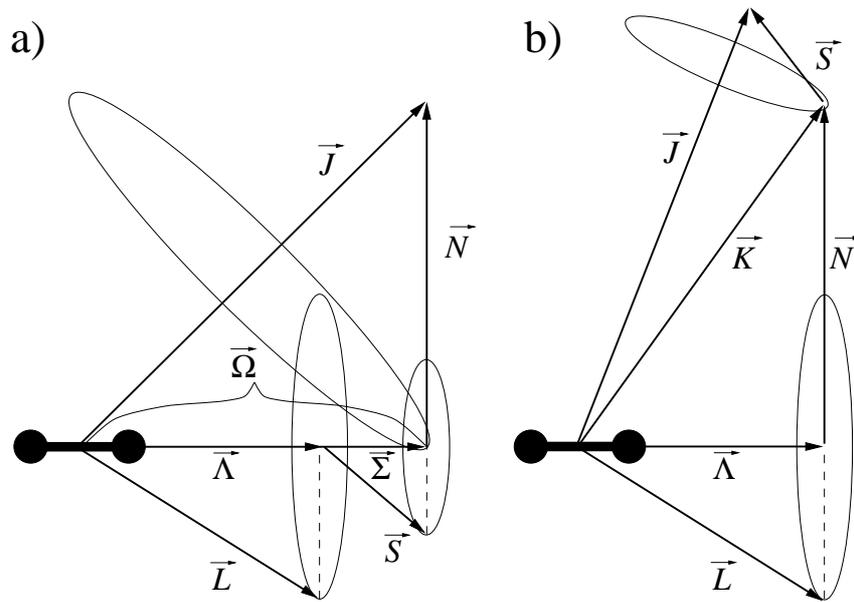


Abbildung 2.1: Die Kopplungsschemata der Drehimpulse im NO-Molekül nach Hund. Links: Fall (a) für niedrige J , rechts: Fall (b) für hohe J

Sie führt zum sogenannten Λ -Doubling [36], einer feinen Aufspaltung der Zustände für jedes J nach der Quantenzahl $M_J = \pm 0, 5$, die die Projektion von \vec{J} auf die Molekülachse beschreibt. Diese Aufspaltung ist in Gleichung 2.2 nicht berücksichtigt und zumindest ihr Einfluß auf die Lage der Energieniveaus wird in den folgenden Darstellungen vernachlässigt.

Beim angeregten ${}^2\Sigma$ -Zustand tritt das sogenannte Spin-Doublett-Splitting auf (vgl. Abbildung 2.3). Hier sind die Zustände für gleiche K (also für $J = K - \frac{1}{2}$ und $J = K + \frac{1}{2}$) aufgespalten, liegen aber mit $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ so dicht beisammen, daß sich die Aufspaltung in der Praxis nicht bemerkbar macht [28].

2.2 REMPI-Spektroskopie

Um den genauen Zustand eines NO-Moleküls, das heißt den vollständigen Satz an Quantenzahlen, zu bestimmen, bedient man sich laserspektroskopischer Methoden. Wie in Gleichung 2.1 beschrieben, ist die Energie eines Molekülzustandes durch drei Terme gegeben, wobei der Rotationsterm von allen Quantenzahlen abhängt. Daher ist im allgemeinen die Energiedifferenz zwischen zwei Molekülzuständen eine eindeutige Funktion der Quantenzahlen $J', v', n', \Lambda', \Sigma'$ (für den energetisch höheren Zustand) und $J'', v'', n'', \Lambda'', \Sigma''$ (für den energetisch niedrigeren Zustand). Das „Abfragen“ dieser Übergangsenergien ermöglicht dann Rückschlüsse auf die beteiligte Zustände.

Der Prozeß der resonant verstärkten Mehrphotonen-Ionisation (REMPI) ist eine solche (sehr effektive) „Abfragemethode“ [37]. Er nutzt eine mehrstufige elektronische Anregung des Moleküls, um dieses zu ionisieren. Die Anregung erfolgt resonant, das heißt über reale Zwischenzustände des Moleküls und ist daher zustandsselektiv. Die erzeugten Io-

nen können leicht mit einem Sekundärelektronen Vervielfacher (SEV), zum Beispiel einer Mikrokanalplatte (engl. Micro Channel Plate MCP), nachgewiesen werden.

Die ersten Experimente mit REMPI reichen ins Jahr 1975 zurück, als Dalby und Mitarbeiter die resonante Photoionisation von Jod untersuchten [38]. REMPI wurde und wird seither sowohl für Atome [39–41] als auch für Moleküle [42–45] angewendet.

Je nach Art und Anzahl der für eine komplette Ionisation benötigten Photonen und Zwischenschritte werden die verschiedenen REMPI-Prozesse mit einer Summe von Zahlen gekennzeichnet, z. B. $(2+1+1')$. Die Anzahl der Summenglieder gibt die Anzahl der resonanten Zwischenschritte an, die einzelnen Zahlen bezeichnen die Anzahl der Photonen, die für jeden Zwischenschritt benötigt werden. Mit Strichen werden Photonen verschiedener Wellenlängen gekennzeichnet [46]. Insbesondere können sich dabei die Polarisierungen der Photonen unterscheiden [47].

2.2.1 Der $(1+1)$ REMPI-Prozeß für NO

Im Falle von NO wurden die ersten Ergebnisse Mitte der 70er-Jahre mittels eines $(2+2)$ REMPI-Prozesses erzielt [24,25]. Heute wird aufgrund der fortgeschrittenen Lasertechnologie meistens der $(1+1)$ REMPI-Prozeß angewendet. Dieser ist in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt.

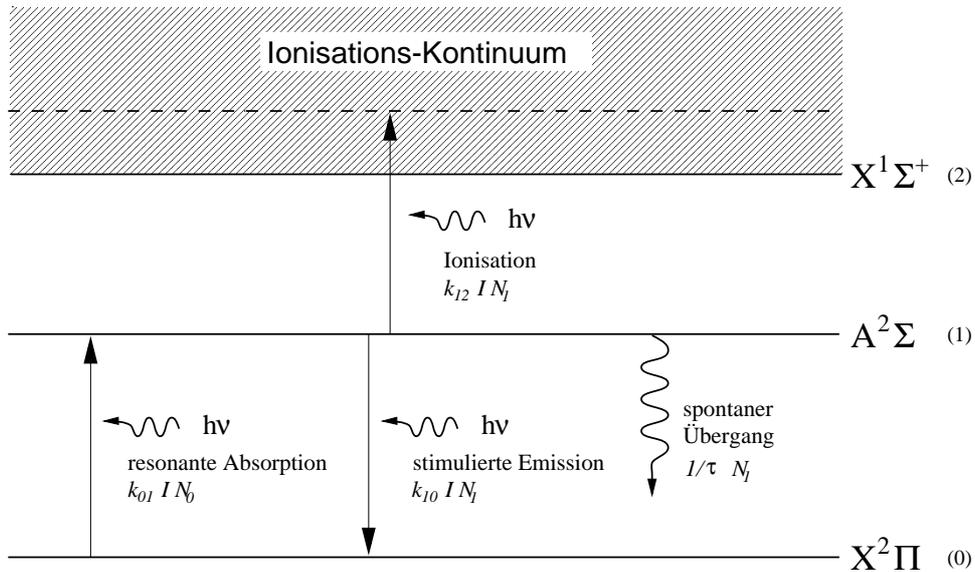


Abbildung 2.2: Prinzip des $(1+1)$ REMPI-Prozesses beim NO (aus [26]). k_{01} , k_{10} und k_{12} bezeichnen die Ratenkonstanten für Übergänge zwischen den einzelnen Zuständen mit den Besetzungszahlen N_0 , N_1 und N_2 . I ist die Laserintensität (Photonendichte) und τ die natürliche Lebensdauer von Zustand 1 ($A^2\Sigma$)

Photonen der Wellenlänge 226 nm werden benutzt, um Elektronen aus dem Grundzustand (entweder $^2\Pi_{1/2}$ oder $^2\Pi_{3/2}$) in den ersten angeregten elektronischen Zustand $A^2\Sigma$ zu heben. Dies geschieht mit der Rate $k_{01} I N_0$, wobei k_{01} die Ratenkonstante für diesen Übergang ist und I die Laserintensität und N_0 die Besetzungszahl des Grundzustandes

repräsentiert. Die Elektronen im $A^2\Sigma$ Zustand können entweder durch stimulierte Emission wieder in den Grundzustand zurückfallen (Übergangsrate = $k_{10}IN_1$) oder nach ihrer natürlichen Lebensdauer τ wieder spontan in den Ausgangszustand oder einen anderen tieferliegenden Zustand übergehen. Diese Prozesse werden bei Methode der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) ausgenutzt [21,48,49].

Der Fall, daß das angeregte Elektron von einem zweiten Photon in das Kontinuum gehoben wird, ist der für die REMPI-Spektroskopie gewünschte Fall. Dabei ergibt sich für den Gesamtprozeß ein Satz von Ratengleichungen:

$$\frac{dN_0(t)}{dt} = -k_{01}IN_0(t) + k_{10}IN_1(t) \quad (2.4)$$

$$\frac{dN_1(t)}{dt} = k_{01}IN_0(t) - \frac{N_1(t)}{\tau} - k_{10}IN_1(t) - k_{12}IN_1(t) \quad (2.5)$$

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = k_{12}IN_1(t) . \quad (2.6)$$

Dieses Gleichungssystem kann für den Fall eines Laserpulses mit rechteckigem Zeitprofil der Länge Δt gelöst werden [50]. Für reale (nicht rechteckige) Pulse ist die Lösung immer noch eine gute Näherung. Wegen $k_{01} = k_{10}$ und weil die spontane Zerfallsrate in der Regel vernachlässigbar ist (τ ist lang gegenüber der Pulsdauer Δt), erhält man [51]

$$N_2(\Delta t) = N_0 \cdot F_{sat}(k_{01}, k_{12}, I_{UV}\Delta t) , \quad (2.7)$$

wobei

$$F_{sat}(k_{01}, k_{12}, I_{UV}\Delta t) = 1 - \frac{1}{2B} \cdot \left\{ (A+B) \cdot \exp\left[-\frac{1}{2}(A-B)I_{UV}\Delta t\right] - (A-B) \cdot \exp\left[-\frac{1}{2}(A+B)I_{UV}\Delta t\right] \right\} \quad (2.8)$$

mit

$$A = 2k_{01} + k_{12} \quad \text{und} \quad B = \sqrt{4k_{01}^2 + k_{12}^2} .$$

Um sich den Verlauf der F_{sat} -Funktion in Abhängigkeit von der Laserintensität I zu verdeutlichen, betrachtet man die drei Fälle (1) geringe Intensität, (2) mittlere Intensität und (3) hohe Intensität. Für Fall (1) läßt sich die Gleichung 2.8 als Reihe unter Berücksichtigung der ersten drei Glieder entwickeln:

$$\begin{aligned} F_{sat} &\approx 1 - \frac{1}{2B} \left\{ (A+B) \left(1 - \frac{1}{2}(A-B)I\Delta t + \frac{1}{8}(A-B)^2I^2(\Delta t)^2 - \dots\right) - \right. \\ &\quad \left. (A-B) \left(1 - \frac{1}{2}(A+B)I\Delta t + \frac{1}{8}(A+B)^2I^2(\Delta t)^2 - \dots\right) \right\} \\ &= 1 - \frac{1}{2B} \left\{ 2B + \frac{1}{8}I^2(\Delta t)^2 \left((A+B)(A-B)^2 - (A+B)^2(A-B) \right) \right\} \\ &= \frac{1}{16B} I^2(\Delta t)^2 (A^2 - B^2) 2B \\ &= \frac{1}{2} k_{01} k_{12} (\Delta t)^2 I^2 \end{aligned} \quad (2.9)$$

Gleichung 2.9 zeigt, daß die Besetzung des ionischen Zustandes, also die Anzahl der erzeugten Ionen, für kleine I quadratisch mit der Laserintensität zunimmt. Im anderen Extremfall, für hohe Laserintensitäten (Fall (3)), werden die Exponentialterme in Gleichung 2.8 beliebig klein und F_{sat} konvergiert gegen 1. Das bedeutet, daß alle Moleküle ionisiert werden, unabhängig von I . Ist $k_{01} \gg k_{12}$ und damit $A \approx B$, so kann bei mittleren Intensitäten I der zweite Summenterm in Gleichung 2.8 gegen den ersten vernachlässigt werden². Dann wird die Reihenentwicklung durch das zweite Glied bestimmt und die Ionisationsrate ist linear in I .

2.2.2 Der ${}^2\Sigma \leftarrow {}^2\Pi$ -Übergang beim NO

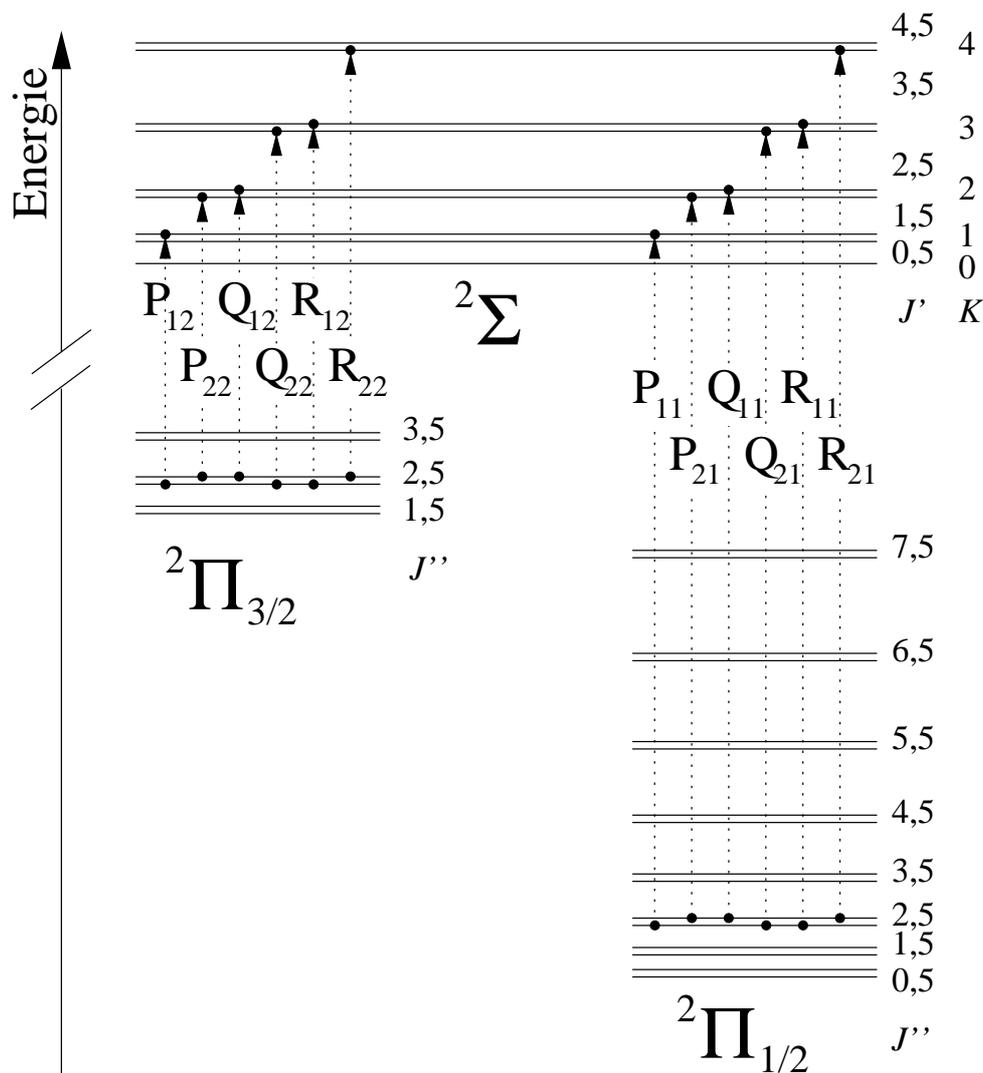


Abbildung 2.3: Mögliche Zweige beim ${}^2\Sigma \leftarrow {}^2\Pi$ -Übergang aus dem $J'' = 2,5$ Rotationszustand (nach [35])

²Dies ist beispielsweise für NO der Fall [52].

Die Anregung eines Moleküls vom Grundzustand ${}^2\Pi$ ($v'' = 0$) in den ${}^2\Sigma$ -Zustand ($v' = 0$) kann auf verschiedenen Zweigen erfolgen. Dabei gelten grundsätzlich einige Randbedingungen für die Quantenzahlen der beiden Zustände, die sogenannten Dipol-Auswahlregeln [53]. Die wichtigste für den hier betrachteten Übergang ist

$$\Delta J = 0, \pm 1. \quad (2.10)$$

Weitere Auswahlregeln sind $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ (für diesen Übergang ist $\Delta\Lambda = -1$), $\Delta\Sigma = 0$ und $\Delta K = 0, \pm 1$. Die letztere gilt nur für den Kopplungsfall (b). Ihre direkte Anwendung auf den ${}^2\Sigma \leftarrow {}^2\Pi$ -Übergang ist daher schwierig, sie gilt jedoch sinngemäß. Weiterhin gilt die Paritätsauswahlregel, nach der für eine Einphotonenanregung nur Zustände mit unterschiedlicher Parität kombinieren.

Damit ergeben sich zum Beispiel für eine ${}^2\Sigma \leftarrow {}^2\Pi$ -Anregung aus einem $J'' = 2,5$ Rotationszustand mögliche Endzustände mit $J' = 1,5$, $J' = 2,5$ und $J' = 3,5$. Sowohl die Anfangs- als auch die Endzustände, für die der Kopplungsfall (b) gilt, sind durch das Λ - bzw. Spin-Doublett-Splitting aufgespalten mit jeweils unterschiedlicher Parität. Unter Berücksichtigung der Paritätsauswahlregel erhält man dann sechs Übergänge. Da gleichzeitig der ${}^2\Pi$ -Grundzustand Spin-Bahn aufgespalten ist, verdoppelt sich diese Zahl auf insgesamt zwölf Übergänge.

Die Übergänge bezeichnet man in Abhängigkeit von $\Delta J = -1, 0, +1$ mit den Buchstaben P, Q und R. Außerdem werden zwei Indizes F' und F'' angefügt, je einer für den ein- und den zweigestrichenen Zustand, die auf die jeweilige Spinkomponente verweisen. Die Indizes haben den Wert 1 für den energetisch tieferliegenden und 2 für den energetisch höherliegenden Zustand mit demselben J -Wert. Alle Übergänge, die dieselbe Bezeichnung tragen, werden als zu einem Zweig gehörig zusammengefaßt. Abbildung 2.3 verdeutlicht die möglichen Übergänge für das oben gegebene Beispiel.

In der Praxis ist, wie bereits erwähnt, der energetische Abstand beispielsweise zwischen dem P_{22} und dem Q_{12} Übergang wegen der Feinheit der Aufspaltung der Endzustände nicht nachzuweisen. Vielmehr erscheinen die Ionen, die mittels beider Übergänge erzeugt werden, zusammengefaßt in einem einzigen Peak im REMPI-Spektrum. Man betrachtet daher diese Zweigpaare gemeinsam und spricht dann zum Beispiel vom $(P_{22}+Q_{12})$ -Zweig.

2.2.3 Übergangswahrscheinlichkeiten für den ${}^2\Sigma \leftarrow {}^2\Pi$ -Übergang

Für eine quantitative Auswertung von REMPI-Spektren ist man an der jeweiligen Besetzungszahl $n(J'')$ eines Molekülzustandes J'' interessiert. Die gemessene Ionenausbeute $I(J'')$ hängt im wesentlichen von der Besetzungszahl und der Übergangswahrscheinlichkeit $S_{J'',J'}$ für den einzelnen Übergang ab [54]:

$$I(J'') \sim \tilde{S}_{J'',J'} \cdot n(J'') \quad \text{mit} \quad \tilde{S}_{J'',J'} = \frac{S_{J'',J'}}{2J'' + 1}.$$

Die Größe $S_{J'',J'}$ wird auch als Hönl-London-Faktor bezeichnet. Bei $\tilde{S}_{J'',J'}$ handelt es sich um die normierten Hönl-London-Faktoren, für die gilt [54]

$$\sum_{\substack{P_{11}, P_{21}, Q_{11}, \\ Q_{21}, R_{11}, R_{21}}} \frac{S_{J'',J'}}{2J'' + 1} = 1 \quad \text{für jedes} \quad J'' = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots \text{ aus } {}^2\Pi_{1/2} \text{ und}$$

$$\sum_{\substack{P_{12}, P_{22}, Q_{12}, \\ Q_{22}, R_{12}, R_{22}}} \frac{S_{J'', J'}}{2J'' + 1} = 1 \text{ für jedes } J'' = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots \text{ aus } {}^2\Pi_{3/2}.$$

Für die Berechnung von Hönl–London–Faktoren gibt es allgemeine Formeln, beispielsweise für Dublett–Übergänge in zweiatomigen Molekülen [54]. In [26] sind die daraus abgeleiteten Formeln für den ${}^2\Sigma \leftarrow {}^2\Pi$ -Übergang beim NO zu finden sowie Tabellen mit den berechneten Werten für alle Übergänge bis $J'' = 37,5$.

2.2.4 Übergangsenergien für den ${}^2\Sigma \leftarrow {}^2\Pi$ -Übergang

Die Übergangsenergien für die verschiedenen Zweige des ${}^2\Sigma \leftarrow {}^2\Pi$ -Übergang beim NO sind sowohl in den 70er–Jahren experimentell vermessen [55] als auch in jüngerer Zeit theoretisch berechnet worden [33]. Die Abweichung zwischen diesen Literaturwerten beträgt maximal $0,57 \text{ cm}^{-1}$ oder $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$.

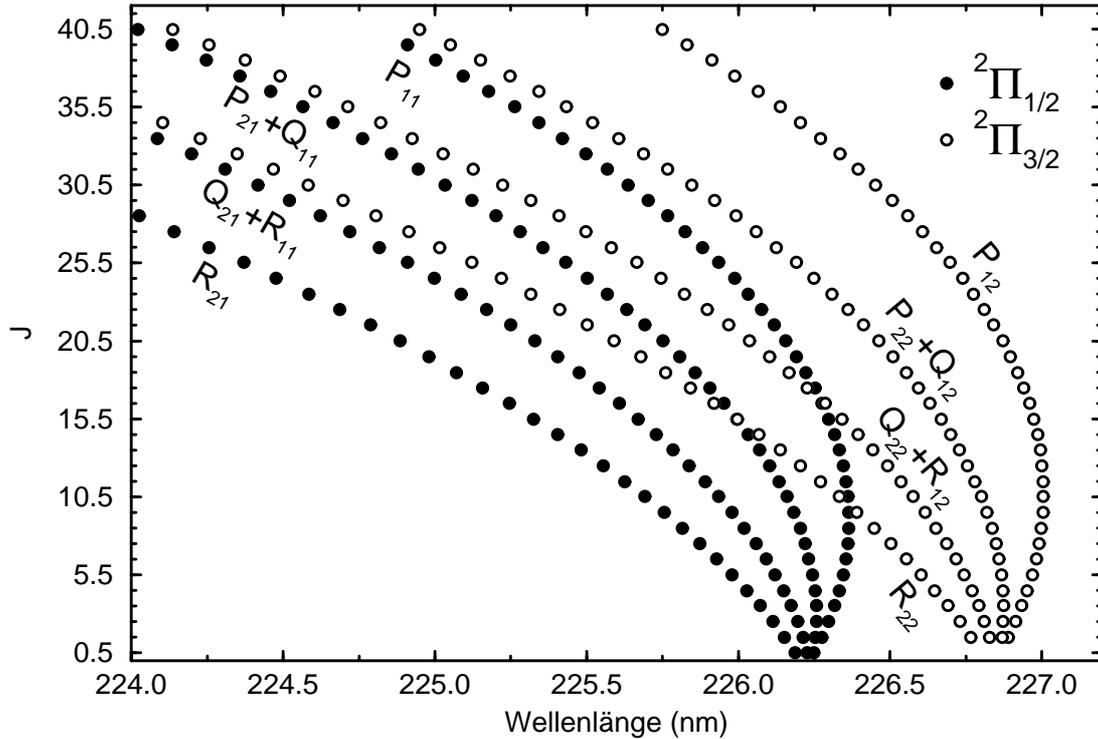


Abbildung 2.4: Fortrat–Diagramm der Übergangsenergien für alle Zweige beim ${}^2\Sigma \leftarrow {}^2\Pi$ -Übergang. Die Energien wurden nach den Formeln aus [33] berechnet

Für die Auswertung der REMPI–Spektren wurden die theoretischen Werte benutzt. Diese sind in Abbildung 2.4 in einem Fortrat–Diagramm aufgetragen. Es stellt die J -Werte der einzelnen Übergänge über der Energie in Form der Wellenlänge der für diesen Übergang einzustrahlenden Photonen dar. Die Grafik beschränkt sich auf den allgemein interessanten Wellenlängenbereich von 224,0 nm bis 227,0 nm, in dem sich die Bandenköpfe, also die Übergänge niedriger J -Werte, befinden.

Man erkennt deutlich, daß für einige Zweige die Energie mit steigendem J nicht monoton zunimmt, sondern zunächst abnimmt und einen Umkehrpunkt durchläuft. Dadurch ergeben sich sehr hohe Liniendichten in den Wellenlängenbereichen um 226,2 nm und 226,8 nm, die eine Auswertung erschweren. Zur Analyse von einzelnen Übergängen müssen die Peaks im Ionensignal so weit auseinanderliegen, daß sie um nicht mehr als 20% überlappen. Diese Regel relativiert sich, sobald ein Peak vernachlässigbar klein gegenüber seinem Nachbarpeak ist. Auf diesen Fall wird im Zusammenhang mit dem Auswerteprogramm für REMPI–Spektren eingegangen.

2.3 Molekül–Oberflächen Wechselwirkungen

Wie fast alle Untersuchungsmethoden für Gas–Oberflächen–Wechselwirkungen sind auch die in dieser Arbeit angewendeten indirekter Natur: Die verwendeten Werkzeuge analysieren nicht die Wechselwirkung selber, sondern bestimmen Ausgangs– und Endzustand eines Targets, das sich dieser Wechselwirkung unterzieht. Was zwischen Ausgangs– und Endzustand passiert, wird aus den Meßergebnissen durch Schlußfolgerung oder Modellabgleich extrahiert.

Das Spektrum der Wechselwirkungen zwischen Gasen und Oberflächen ist sehr breit und umfaßt viele Mechanismen mit verschiedenen Zwischenstufen. An dieser Stelle sollen nur die elementaren Prozesse erläutert werden, die beim Übergang aus dem Ausgangszustand und in den Endzustand eine wesentliche Rolle spielen: Mit der Adsorption eines Gasteilchens auf einer Oberfläche beginnt in der Regel eine Kette von Wechselwirkungen, zu denen unter anderem Dissoziation, Migration und Reaktion gehören. Die Desorption ist der dazu inverse Prozeß und beendet die Gas–Oberflächen Wechselwirkung, wobei das Gasteilchen oft chemisch, fast immer jedoch energetisch in einen anderen Zustand übergegangen ist. Wieviel Zeit zwischen Adsorption und Desorption liegt, hängt von beinahe allen Zustandsvariablen des Systems ab und kann von Nanosekunden bis in den Sekundenbereich und darüber hinaus reichen. Im Grenzfall verschwindender Wechselwirkungs– oder Verweildauer schließlich behandelt man die Wechselwirkung unter dem Begriff Streuung.

2.3.1 Adsorption

Trifft ein Gasteilchen (Atom oder Molekül) auf eine Festkörperoberfläche, so wird es mit dieser wechselwirken, dabei unter Umständen seine kinetische Energie verlieren und nachfolgend adsorbieren, das heißt in einen gebundenen Zustand über der Oberfläche übergehen. Das Potential, das das Gasteilchen bei der Annäherung an die Oberfläche sieht, wurde bereits in den 30er–Jahren von Lennard–Jones qualitativ beschrieben [56].

Abbildung 2.5 zeigt den typischen Verlauf eines solchen Potentials in Abhängigkeit des Oberfläche – Molekül Abstandes: Nähert sich ein Molekül der Oberfläche (von rechts), so bemerkt es zuerst eine relativ flache Potentialmulde **P**. Die Bindungsenergie eines Moleküls in dieser Mulde ist nicht besonders hoch (typischerweise deutlich kleiner als 1 eV) und man spricht dabei von einem physisorbierten Zustand. Der nachfolgende, näher zur Oberfläche gelegene Potentialtopf **C** ist wesentlich tiefer (im Bereich von etwa 1 eV) und führt zu einem Chemisorptions–Zustand. Da der Physisorptions–Zustand hier vorgelagert ist, wird er als Precursor (*engl.* Vorläufer) bezeichnet. Dabei ist anzumerken, daß es auch

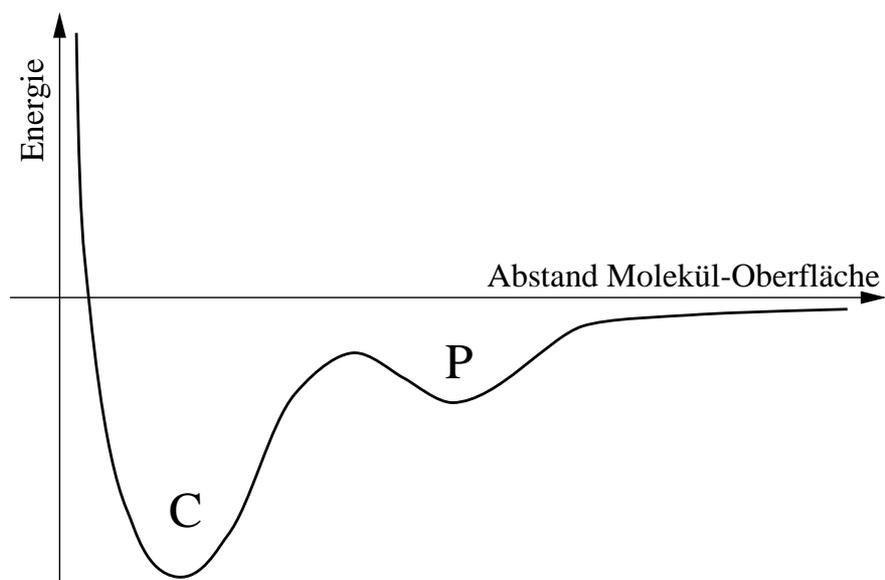


Abbildung 2.5: Eindimensionales Lennard–Jones Potential der nicht–dissoziativen Molekül–Oberflächen–Wechselwirkung mit zwei gebundenen Zuständen: Precursor **P** und Chemisorption **C** (nach [57])

einen Precursor–Zustand über bereits von anderen Adsorbaten besetzten Oberflächenplätzen geben kann. Bereits 1933 wurde das Konzept der Precursor–Zustände entwickelt [58].

Das abgebildete Potential beschreibt die Wechselwirkung nur dann in hinreichendem Maße, wenn es sich um molekulare Adsorption handelt. Für dissoziative Adsorption wird das Wechselwirkungspotential als Fläche über zwei Ortskoordinaten (Abständen) dargestellt: Dem Abstand zwischen Molekül und Oberfläche und dem Abstand der beiden Fragmente (siehe beispielsweise [59]).

Einem Molekül, das auf eine Oberfläche trifft und dabei ein Potential gemäß Abbildung 2.5 sieht, stehen in der Regel mehrere Adsorptionpfade offen: Es kann direkt chemisorbieren oder in einen Precursorzustand gelangen. Ist der Precursor einem adsorbatbesetzten Oberflächenplatz vorgelagert, so spricht man von einem extrinsischen, andernfalls von einem intrinsischen Precursor [57].

Die Aktivierungsenergie für eine laterale Verschiebung der Moleküle (Migration) zwischen Precursorzuständen ist in der Regel sehr niedrig. Ein solches Molekül ist dann zwar (temporär) an der Oberfläche „gefangen“, aber nicht an einen bestimmten Platz gebunden. Man spricht daher im Zusammenhang mit Precursorzuständen meist von “Trapping” [57].

Aus einem Precursorzustand kann das Molekül durch Überwindung der entsprechenden Aktivierungsenergie in den Chemisorptionszustand wechseln. Abbildung 2.6 faßt die beschriebenen Adsorptionpfade zusammen. Nicht dargestellt ist die dissoziative Adsorption, bei der die Bindung und die damit verbundene Veränderung der elektronischen Konfiguration des Moleküls seinen Zerfall in zwei oder mehrere Bruchstücke zur Folge hat. Diese tritt für das System NO/Platin in der Regel nicht auf.

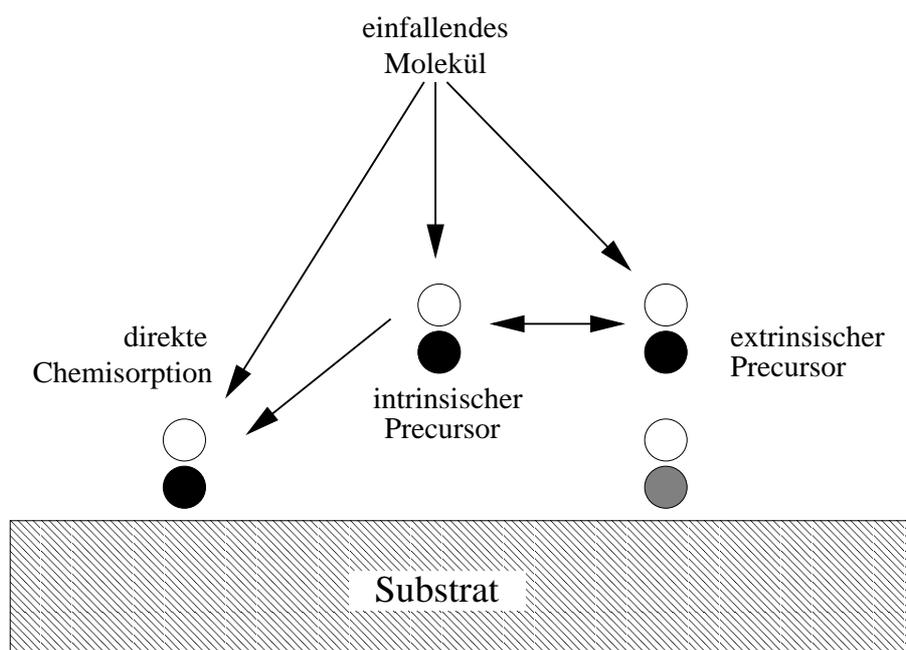


Abbildung 2.6: Adsorptionsschritte für Moleküle beim Stoß mit einer sauberen oder adsorbatbedeckten Oberfläche

2.3.2 Desorption

Ein auf einer Oberfläche adsorbiertes, also im Physisorptions- oder Chemisorptionszustand gebundenes Atom oder Molekül kann unter Zufuhr der nötigen Aktivierungsenergie wieder desorbieren und in den freien, gasförmigen Zustand übergehen. Im Normalfall wird diese Energie durch thermische Anregung zur Verfügung gestellt. Man spricht dann von thermischer Desorption, bei der die Adsorbate die Oberfläche in einer Kosinus-Winkelverteilung verlassen. Aber auch jede andere Form der Energiezufuhr, beispielsweise durch Elektronen- oder Photonen-Beschuß, kann zur Anregung der Desorption genutzt werden. Dabei kann sich aber die Einstrahlrichtung in der Winkelverteilung der wegfliegenden Moleküle widerspiegeln.

War das Molekül in einem Precursor gefangen und desorbiert aus diesem Zustand heraus, so kann sich im Endzustand der Moleküle noch ihre „Vorgeschichte“ äußern (im Gegensatz zur Desorption aus dem Chemisorptionszustand). Die Energie- und die Winkelverteilung der Moleküle wird im allgemeinen von allen Variablen des Ausgangszustandes abhängen, inklusive der ursprünglichen Molekülorientierung. Dieser Desorptionsprozeß steht also in viel engerem (auch zeitlichen) Zusammenhang mit der Adsorption, als es beispielsweise die thermische Desorption tut. Daher wird auch oft der Begriff „Trapping-Desorption“ verwendet.

2.3.3 Streuung

Moleküle, die nach dem Stoß nicht in einen gebundenen Zustand übergehen, sei es weil sie noch zuviel kinetische Energie besitzen oder weil es gar keinen gebundenen Zustand

gibt, werden direkt zurückgestreut. Dabei findet man häufig Winkelverteilungen, die in grober Näherung dem Reflexionsgesetz entsprechen. Jedoch findet bei der Wechselwirkung praktisch immer eine Umverteilung der Energien im System statt. Meist werden zu Lasten der kinetischen Energie Rotation und Vibration, seltener höhere elektronische Zustände angeregt.

2.3.4 Reaktion

Treffen zwei Moleküle für hinreichend lange Zeit aufeinander, so kann es zu einer Reaktion zwischen diesen kommen, in deren Verlauf neue Moleküle gebildet werden. In der Gegenwart von Festkörperoberflächen werden solche Reaktionen unter Umständen beschleunigt (katalysiert). Ursache hierfür ist die Tatsache, daß wenigstens einer der Reaktionspartner auf der Oberfläche adsorbiert ist. Zum einen wird dadurch die elektronische Konfiguration des Moleküls gegenüber dem gasförmigen Zustand verändert, zum anderen werden die Wechselwirkungszeiten, die bei einem Stoß in der Gasphase sehr kurz sind, auf der Oberfläche verlängert.

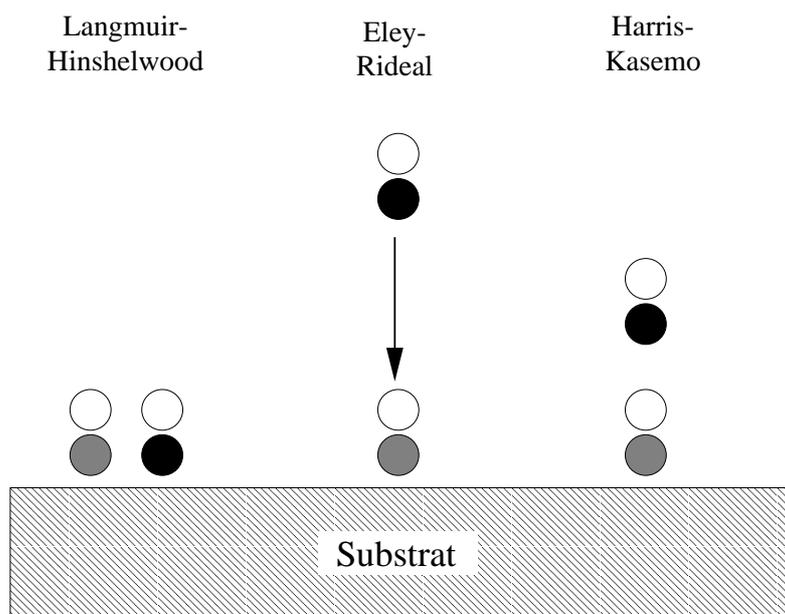


Abbildung 2.7: Mechanismen für Oberflächenreaktion zwischen (verschiedenen) Molekülen, wobei ein Molekül bereits chemisorbiert ist. Links: auch das zweite Molekül ist chemisorbiert, Mitte: das zweite Molekül reagiert im direkten Stoß mit dem Adsorbat, rechts: die Reaktion findet aus einem Precursorzustand statt (nach [16])

Je nachdem, aus welchem Zustand heraus das zweite Molekül an der Reaktion teilnimmt, unterscheidet man drei Mechanismen für Oberflächenreaktionen (vgl. Abbildung 2.7). Sind beide Moleküle adsorbiert, so wird die Reaktion als vom Typ Langmuir-Hinshelwood (LH) bezeichnet. Führt ein direkter Stoß eines Moleküls aus der Gasphase mit einem Adsorbat zu einer Reaktion so spricht man vom Eley-Rideal-Mechanismus (ER). Schließlich kann das zweite Molekül auch aus einem Precursorzustand heraus an

der Reaktion teilnehmen. Während die ER und LH Mechanismen bereits seit längerer Zeit definiert und in jedem Lehrbuch der Oberflächenphysik und der physikalischen Chemie beschrieben sind (zum Beispiel [60,61]), wurde die Reaktion aus einem Precursor erst durch Harris und Kasemo [62] einer detaillierteren Modell-Betrachtung unterzogen. Daher wird die Bezeichnung Harris-Kasemo (HK) für den dritten Reaktionsmechanismus verwendet [16].

Die Unterscheidung dieser drei Mechanismen erscheint in der Theorie klar und einfach. In der Praxis lassen sich aber untersuchte Reaktionen nicht immer eindeutig klassifizieren. Das liegt zum einen daran, daß der eigentliche Ablauf der Reaktion wegen seiner extrem kurzen Zeitskala nicht beobachtet werden kann. Statt dessen wird aus der Kenntnis von Anfangs- und Endzustand auf die Reaktionsmechanismen geschlossen. Zum anderen stellt der HK Mechanismus einen Zwischenschritt beim Übergang zwischen dem eher statischen Fall der LH Reaktion und dem extrem dynamischen Fall der ER Reaktion dar. Es ist dabei schwer zu bestimmen, wo der direkte Stoß aufhört und das kurzfristige Verweilen in einem Zwischenzustand anfängt.

2.4 Platin Einkristallflächen und ihre Eigenschaften

Bei den Untersuchungen, die Gegenstand dieser Arbeit sind, wurden drei Platin Einkristalle mit den Oberflächenorientierungen (100), (110) und (111) eingesetzt. Im folgenden soll kurz auf die Unterschiede zwischen den drei Flächen eingegangen werden.

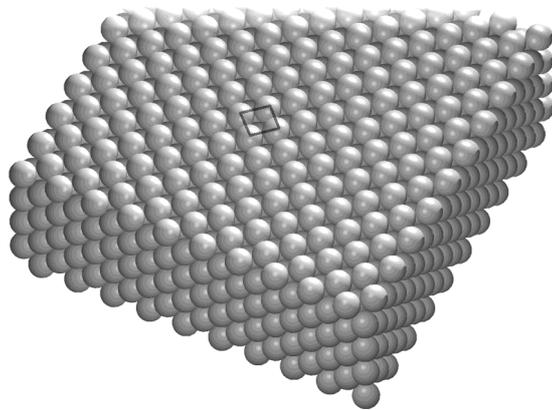
2.4.1 Topologie der Einkristallflächen

Platin kristallisiert im fcc-Gitter mit einer Gitterkonstanten von 3,92 Å [63]. Bei einem Schnitt durch den Festkörper entlang der niedrigindizierten Ebenen ergeben sich je nach Schnittrichtung die in Abbildung 2.8 dargestellten unterschiedlichen Oberflächenprofile.

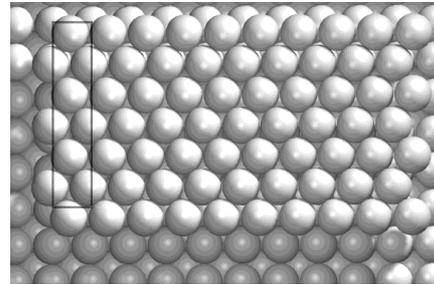
Mit ihrer hexagonalen Anordnung ist die (111)-Fläche die dichteste der drei behandelten Oberflächen und insgesamt sehr stabil. Die (100)-Fläche zeigt eine quadratische Anordnung der Oberflächenatome, bei der (110)-Fläche ergibt sich ein Rechteck und dadurch eine eher offene Oberfläche. Diese beiden Flächen neigen stark zur Rekonstruktion, so daß die sauberen und normal präparierten Oberflächen durch lokale Umordnung der obersten Atomlage eine andere Geometrie aufweisen: Die Atomreihen der (100)-Fläche verdichten sich unter Verschiebung um einen halben Atomabstand in einer Richtung zu einer quasihexagonalen³ (5×1) Überstruktur, die der (111)-Fläche sehr ähnlich ist (siehe Abbildung 2.8(b)). LEED-Daten zeigen, daß auch eine minimale Verdichtung senkrecht dazu erfolgt [64]. Diese ist mit einer (5×20) oder (5×25) Überstruktur verträglich. Sofern es nicht auf die genaue Form der Überstruktur ankommt, spricht man allgemein von der (hex)-Phase von Pt(100) [65].

Pt(110) rekonstruiert in einer (2×1) Überstruktur. Für diese Rekonstruktion sind verschiedene Oberflächenmodelle mit dem LEED-Bild verträglich [64]. In der Literatur wird jedoch meist die "missing row"-Struktur referenziert, bei der jede zweite Atomreihe der obersten Lage fehlt (vgl. Abbildung 2.8(d)).

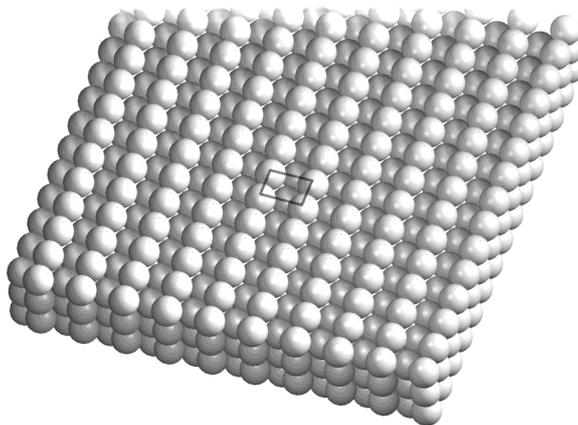
³Wegen der endlichen Periode der Überstruktur kann die rekonstruierte Phase nicht wirklich hexagonal sein. Ihre Form kommt einem regelmäßigen Sechseck aber bereits sehr nahe.



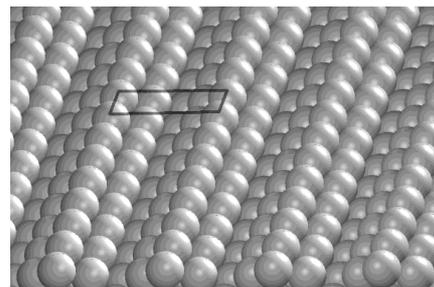
(a) Pt(100)



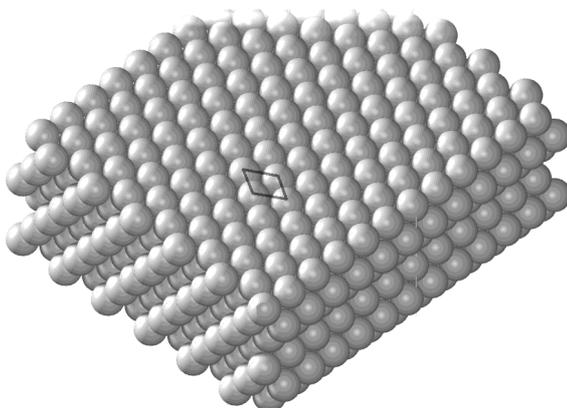
(b) Pt(100) (5×1) rekonstruiert



(c) Pt(110)



(d) Pt(110) (2×1) rekonstruiert



(e) Pt(111)

Abbildung 2.8: (a),(c),(e): Oberflächenmodelle der unrekonstruierten Platin-Einkristallflächen. (b),(d): Die zugehörigen Oberflächenrekonstruktionen (Pt(111) rekonstruiert nicht). Die eingezeichneten Parallelogramme markieren jeweils die Einheitszellen

Die Oberflächen-Rekonstruktionen können durch Adsorption von Gasen bei Überschreiten eines bestimmten Angebotes aufgehoben werden. Dies wurde bei Platin unter anderem für NO [3,66–68] und CO [69–71] nachgewiesen. Daraus wurden auch Rezepte zur Präparation einer sauberen und unrekonstruierten Pt(100)–Oberfläche abgeleitet [72,73]. Die Sauberkeit solch einer Oberfläche ist aber in der Literatur sehr umstritten [74]. Als relativ sicher gilt jedoch, daß diese bedeckungsabhängigen Phasenübergänge Einfluß auf die Geschwindigkeit von Oberflächenreaktionen haben und unter anderem zu den sogenannten kinetischen Oszillationen führen [75].

2.4.2 Reaktivität von Platin Einkristallflächen

Platin ist seit langer Zeit als Katalysator für verschiedene Reaktionen bekannt [76,77]. Dabei interessiert man sich aus naturwissenschaftlicher Sicht⁴ für die Frage, wodurch bestimmte Faktoren die katalytische Wirkung einer Substanz beeinflussen. Daß bei gleicher Materialzusammensetzung die Geometrie der Oberfläche die Geschwindigkeit von über ihr ablaufenden Reaktionen beeinflusst, wurde unter anderem für die Reaktion zwischen NO und CO auf Platin gezeigt [79]. Auch die Dissoziation von auf Platin adsorbiertem NO zeigt eine solche Abhängigkeit [80,81].

Als besonders reaktiv und interessant in bezug auf die NO/CO–Reaktion gilt die Pt(100)–Fläche, die im Fall von koadsorbiertem NO und CO eine besonders heftige Reaktion der beiden Adsorbate auslöst, in der Literatur oft als “surface explosion” bezeichnet [17,82,83]. Auch die bereits oben erwähnten kinetischen Oszillationen sind sehr ausgeprägt und waren Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen [66,84–90].

⁴Die Betrachtung katalytischer Prozesse aus Sicht der technischen Anwendung konzentriert sich meist auf die Frage nach dem „Wie“ und dem „Womit“, seltener nach dem „Warum“. Dies rührt daher, daß die meisten technisch effizienten Katalyseprozesse durch intensivste Testreihen und nicht durch Anwendung von Ergebnissen aus der Grundlagenforschung entstehen [78].

Kapitel 3

Apparative Erweiterungen

Die im Projekt „Wechselwirkung von orientierten Molekülen mit Adsorbaten und Oberflächen“ eingesetzte Apparatur wurde im Rahmen einer Doktorarbeit [2] konzipiert und aufgebaut und später während weiterer Diplom- und Doktorarbeiten [8,10,16,17,20,26,91] erweitert. Auch im Rahmen dieser Arbeit wurden apparative Erweiterungen entwickelt, um neue Meßmethoden zugänglich zu machen und bereits eingesetzte zu verbessern.

3.1 Bestehende Apparatur

Die gesamte Apparatur ist aus drei weitgehend unabhängigen Experimenten zusammengesetzt: Dem Molekularstrahlexperiment, dem Oberflächenexperiment und dem Laserexperiment. Während die Molekularstrahlapparatur der Erzeugung freier orientierter NO-Moleküle dient, wird die daran anschließende UHV-Kammer für die Präparation sauberer und adsorbatbedeckter Festkörperoberflächen sowie zur Durchführung von Messungen an den präparierten Oberflächen und an gestreuten Molekülen genutzt. Die Laser-Anordnung dient der Erzeugung von Photonen im Wellenlängenbereich um 226 nm und wird für die REMPI-Spektroskopie benötigt.

Obwohl jedes Experiment ungeachtet des Zustandes des anderen Experimentes in Betrieb genommen werden kann, macht der Betrieb des Molekularstrahls nur Sinn im Zusammenhang mit dem Oberflächenexperiment. Das gleiche gilt auch für das Laserexperiment.

3.1.1 Molekularstrahlexperiment

Aufbau und Funktionsweise

Die Molekularstrahlapparatur besteht aus einer Reihe von differentiell gepumpten Kammern mit deren Hilfe ein NO-haltiges Gasgemisch von etwa Atmosphärendruck auf 10^{-8} mbar expandiert wird und dabei einen fokussierten Überschallstrahl von rotatorisch stark abgekühlten NO-Molekülen bildet. Abbildung 3.1 zeigt einen Überblick über die wichtigsten Komponenten.

Zunächst wird das verwendete Gasgemisch durch eine gepulste Düse [92] mit einer frei einstellbaren Öffnungszeit ab $200 \mu\text{s}$ expandiert. In dem sich ausbildenden Überschall-Molekularstrahl sind die verschiedenen Gase nicht homogen verteilt, sondern die schwereren Gase (darunter auch das NO) sammeln sich in der Nähe des Zentrums [93]. Nach einigen Zentimetern trifft der Strahl auf einen Skimmer mit 0,5 mm Durchtrittsöffnung. Dadurch wird der Großteil des Gasgemisches abgeschält, bleibt in der Expansionskammer zurück und wird anschließend abgepumpt. Durch den Skimmer tritt nur der zentrale Teil des Strahles, der dann im wesentlichen aus NO besteht.

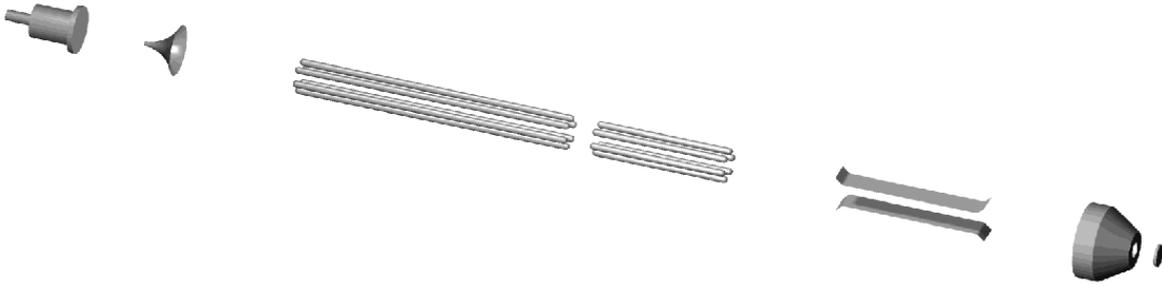


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der wichtigsten Komponenten der Molekularstrahlapparatur (nicht maßstäblich). Von links: Düse, Skimmer, Hexapol (zweiteilig), Führungsfeld, Orientierungsblende, Target (Platin Einkristall)

Die NO-Moleküle im Strahl haben an dieser Stelle eine kinetische Energie im Bereich um etwa 150 meV, eine Geschwindigkeitsverteilung mit einem Speed Ratio¹ von 20 und eine Rotationsverteilung, die einer Temperatur von 5 K entspricht [20]. Die Moleküle betreten nun den Bereich des elektrostatischen Hexapolfeldes. Das Feld wird durch im Sechseck angeordnete Stangen mit abwechselnd positivem und negativem Potential (bis zu ± 15 kV) erzeugt. Die Stangenanordnung ist zweigeteilt und insgesamt 1,7 Meter lang.

Aufgrund des positiven linearen Stark-Effektes der NO-Moleküle mit $M_J = +0,5$ werden divergente Trajektorien mittels des Hexapolfeldes in Richtung der Hexapolachse „zurückgebogen“, die Moleküle werden also fokussiert. Die Fokussierungswirkung und vor allem die Fokussierungslänge hängen vom Zustand der NO-Moleküle (kinetische Energie und Rotationsquantenzahl) und der Feldstärke ab [2]. Bei richtiger Wahl der Parameter kann erreicht werden, daß nur NO-Moleküle, die sich im $^2\Pi_{1/2}$ -Zustand befinden, in die hinter der Strahlanordnung beginnende UHV-Kammer fokussiert werden. Alle anderen Atome oder Moleküle fliegen auf divergenten Trajektorien weiter und gelangen nicht durch die Eintrittsblende zum Oberflächenexperiment.

Nach dem Hexapol durchlaufen die Moleküle ein elektrostatisches Führungsfeld, das von zwei entlang der Flugachse ausgerichteten parallelen Blechen erzeugt wird. An diese Elektroden werden zwei Hochspannungen so angelegt, daß die elektrische Spannung auf der Mittelachse die gleiche ist, wie die der nachfolgenden Orientierungsblende, und die Spannungsdifferenz zwischen den Platten etwa 4 kV beträgt. Dies soll verhindern, daß bei der Annäherung an die Orientierungsblende hohe Feldgradienten auftreten und den Rotationsgrundzustand stören².

Gleich nach der Blende (typischerweise nach etwa 10 Millimetern) treffen die Moleküle auf den geerdeten Platin-Kristall (ganz rechts in Abbildung 3.1). Ist die Orientierungsblende auf beispielsweise +10 kV oder -10 kV Potential gelegt, so erfahren die

¹Speed Ratio ist das Verhältnis der mittleren kinetischen Energie der Moleküle zur Breite der Energieverteilung.

²Testmessungen zu einem weiteren Experiment, das nicht Gegenstand dieser Arbeit ist, haben gezeigt, daß die NO-Moleküle nicht nur unanfällig gegen die beschriebenen Feldgradienten sind, sie lassen sich auch durch zusätzliche wechselnde Feldgradienten von ± 10 kV/cm, die in rascher Folge entlang der Flugbahn eingefügt wurden, nicht nennenswert stören. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde das Führungsfeld nicht bei allen hier vorgestellten Messungen genutzt.

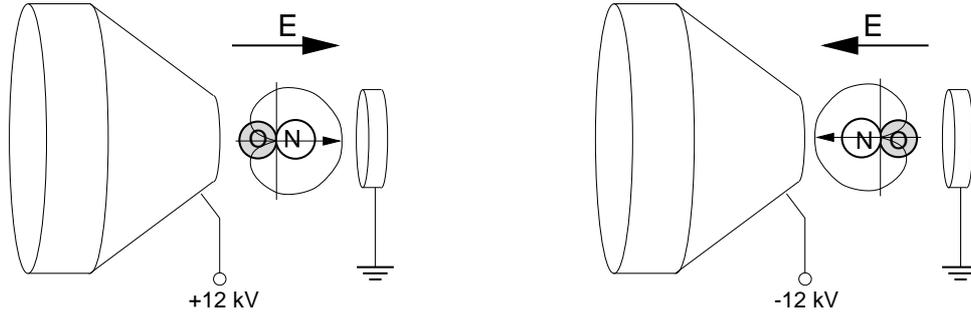


Abbildung 3.2: Die Orientierung der NO-Moleküle erfolgt je nach Polarität des elektrischen Feldes: Feldvektor in Richtung Oberfläche führt zu N-Ende Stößen, Feldvektor in Richtung Blende führt zu O-Ende Stößen. Die Ausrichtung des N-Endes von Molekülen im ${}^2\Pi_{1/2}$ -Zustand ist durch die apfelförmige Wahrscheinlichkeitsverteilung gegeben

NO-Moleküle ein elektrisches Feld von 10 kV/cm und werden dabei, bedingt durch ihr permanentes Dipolmoment, in ihrer Molekülachse räumlich entlang der Feldlinien ausgerichtet. Für negative Spannungen an der Orientierungsblende ergeben sich bevorzugt O-Ende Stöße mit der Oberfläche und bei positiver Spannung bevorzugt N-Ende Stöße. Die Orientierung der Moleküle ist jedoch quantenmechanisch begrenzt und kann nur als Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\cos \Phi)$ der Ausrichtung der Molekülachse mit Winkel Φ zur Oberflächennormalen angegeben werden. Das führt zu der in Abbildung 3.2 dargestellten „Apfelform“ für die Ausrichtungswahrscheinlichkeit der Moleküle in N-Richtung.

Als Maß für die Orientierung eines Molekülensembles wird der mittlere Orientierungsgrad $\langle \cos \Phi \rangle$ verwendet, der den Erwartungswert der räumlichen Ausrichtung der Molekülachse darstellt, gemittelt über alle Moleküle (siehe auch [2]). Für die abgebildete Wahrscheinlichkeitsverteilung von NO im Zustand ${}^2\Pi_{1/2}$ beträgt der Orientierungsgrad $0,3$.

Aus zwei identisch präparierten Messungen, bei denen sich nur die Vorzugsorientierung der Moleküle unterscheidet, läßt sich für das Meßsignal I eine Orientierungsasymmetrie A definieren:

$$A = \frac{I^N - I^O}{I^O + I^N} \quad , \quad (3.1)$$

wobei I^O und I^N die Meßsignale für O-Ende bzw. N-Ende Stöße repräsentieren. Ein solcher Asymmetriewert kann auf den tatsächlichen Orientierungsgrad des Molekularstrahls normiert werden:

$$A_0 = \frac{A}{\langle \cos \Phi \rangle} \quad (3.2)$$

Die Größe A_0 beschreibt dann die Asymmetrie für vollständige Orientierung, also für das idealisierte System ausschließlicher N-Ende bzw. O-Ende Stöße.

Betriebsparameter

Die oben beschriebene Apparatur ist in der Lage, einen fokussierten Überschallstrahl frei orientierter NO-Moleküle mit einer Translationsenergie zwischen 50 meV und 400 meV

zu erzeugen. Der NO-Partialdruck im Strahl beträgt etwa $2 \cdot 10^{-7}$ mbar und der Strahldurchmesser liegt im Bereich von 1 mm.

Damit diese Leistung erreicht wird, müssen viele Parameter optimiert werden. Die Translationsenergie beispielsweise wird im wesentlichen durch das expandierende Gasgemisch bestimmt. Dieses wird entweder als fertige Mischung von 20% NO mit 35% Helium und 45% Neon aus einer Prüfgas-Flasche oder als variable Mischung von NO mit Helium oder Argon durch ein Gasmischsystem [20] bereitgestellt.

Je nach Translationsenergie muß die Fokussierungsspannung im Hexapol angepaßt werden und liegt in der Regel zwischen ± 5 und ± 18 kV. Die optimale Spannung wird entweder durch manuelle Regelung auf ein maximales Signal im Massenspektrometer, das den fokussierten Strahl überwacht, oder durch Auswertung von Fokussierungskurven [2,10,20] ermittelt. Für die feste Gasmischung, die eine Translationsenergie von 150 meV erzielt, ergeben $\pm 11,5$ kV Fokussierungsspannung ein maximales Signal.

Die maximale Spannung ist durch die Geometrie des Hexapols und die Durchbruchspannungen der verwendeten Materialien bzw. des Vakuums begrenzt. Eine Spannungsfestigkeit von 18 kV ist nur zu erreichen, wenn die Hexapolstangen poliert sind und die verwendeten Isolatoren durch Sandstrahlen und Ultraschallreinigung in Isopropanol p.A. gesäubert wurden.

Die Orientierungsspannung, die zwischen der Eintrittsblende zur UHV-Kammer und dem Target angelegt wird, ist so hoch wie möglich zu wählen. Jedoch hat diese Spannung, je nach Polarität, einen Einfluß auf den Untergrund der Massenspektrometer. Ebenso ist bei hohen Spannungen eine Felddesorption der auf der Orientierungsblende adsorbierten Moleküle³ zu verzeichnen. Die Orientierungsspannung wird also zusammen mit dem Blende-Target Abstand so gewählt, daß die genannten Effekte nicht nennenswert in Erscheinung treten und trotzdem eine Orientierungsfeldstärke von etwa 10–12 kV/cm erzielt wird. Bei solchen Feldstärken kann von einem fast maximalen Orientierungsgrad der Moleküle ausgegangen werden (90% vom theoretischen Maximalwert). Dies wurde in [16] gezeigt.

3.1.2 Oberflächenexperiment

Aufbau und Funktionsweise

Die Ultrahochvakuum-Kammer des Oberflächenexperimentes dient zwei Hauptaufgaben: Der Präparation der Targetoberflächen und der Durchführung von Messungen an gestreuten oder desorbierenden Molekülen. Entsprechend dieser Aufgaben ist die Kammer in zwei Ebenen eingeteilt. In der oberen Ebene, der Präparationsebene, befinden sich die Standard-Instrumente der Oberflächenpräparation: Eine Ionenkanone, eine LEED-Anordnung und eine Elektronenkanone für Auger-Elektronenspektroskopie (AES). In Abbildung 3.3 sind diese Komponenten in einem Schnitt durch die Kammer senkrecht zur Kammerachse zu sehen.

Die Ionenkanone [94] erzeugt Ar^+ -Ionen von etwa 3–4 keV kinetischer Energie, mit deren Hilfe Verunreinigungen von der Oberfläche durch mechanische Abtragung entfernt

³Diese Moleküle stammen aus der Vorbedeckung der Kammer bzw. der Target-Oberfläche. Dabei wird die gesamte Kammer mit dem betreffenden Gas (z.B. NO oder CO) bei einem festen Partialdruck und für eine feste Zeit angefüllt.

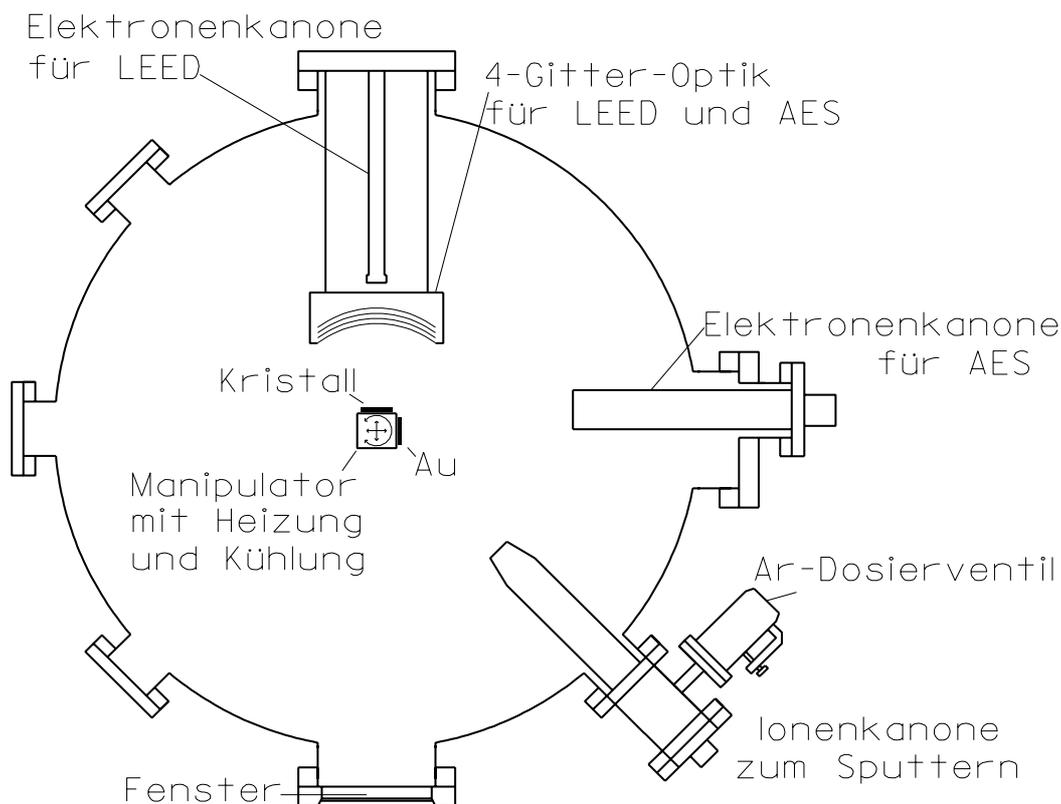


Abbildung 3.3: Schnitt durch die Präparationsebene der UHV-Kammer

werden. Die geometrische Struktur und die Sauberkeit der Oberfläche können durch LEED und AES überprüft werden. Dabei wird die 4-Gitter-LEED-Optik [95] auch als Retarding Field Analyser (RFA) für die Auger-Spektroskopie eingesetzt. Mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers [96] wird dabei in einem Modulations-Demodulations-Verfahren das übliche Auger-Signal gewonnen.

In der unteren Ebene, der Strahlebene, sind neben der Eintrittsblende des Molekularstrahls noch zwei Quadrupol-Massenspektrometer (QMA) [97] eingebaut. Diese befinden sich je nach Art der Messungen in verschiedenen Positionen [16]. Zumeist werden jedoch die beiden in Abbildung 3.4 dargestellten Positionen genutzt, in denen die Spektrometer keine direkt gestreuten Moleküle registrieren, sondern nur das Integral über alle die Oberfläche verlassenden Moleküle. Diese von King und Wells [98] entwickelte Methode diente in der Vergangenheit der Bestimmung der Haftkoeffizienten von NO und der Desorptionsraten von CO und CO₂ nach Reaktion bzw. Verdrängung von der Oberfläche.

Das Target ist auf einem Kristallhalter montiert, der sowohl geheizt als auch gekühlt werden kann und Kristalltemperaturen zwischen 140 K und 1500 K erlaubt. Dieser Kristallhalter befindet sich wiederum auf einem 4-Achsen-Goniometer und kann so in jeder Ebene gegen die einzelnen Instrumente positioniert werden.

Die Kühlung des Kristallhalters erfolgt durch ein mit flüssigem Stickstoff gefülltes Reservoir, das über eine Kupferleiste mit dem Halter verbunden ist. Unabhängig davon,

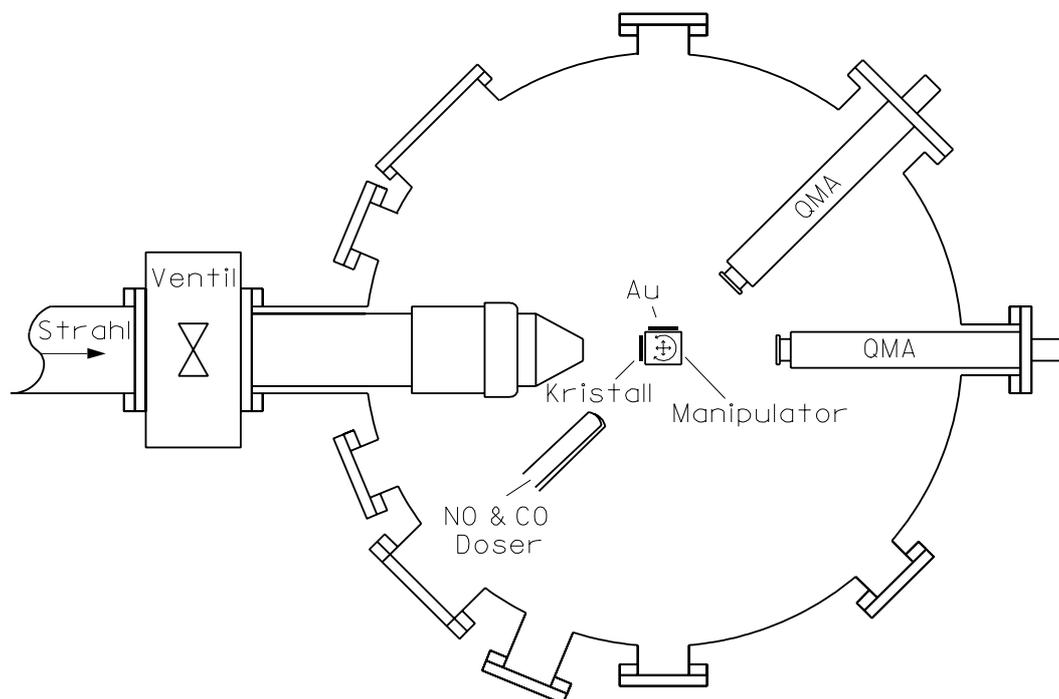


Abbildung 3.4: Schnitt durch die Strahlebene der UHV-Kammer

ob die Stickstoffkühlung in Betrieb ist oder nicht, wird die Temperatur des Kristalls mittels einer Elektronenstoßheizung geregelt. Die Heizleistung von bis zu 100 Watt wird durch freie Elektronen geliefert, die in einem Mittelfeld von 650 Volt gegen den Kristallhalter beschleunigt werden. Die Leistungsnetzteile [99,100] für diese Heizung sind programmierbar und werden von einem Computer über einen Digital-Analog-Wandler (DAC) [101] angesteuert.

Betriebsparameter

Der Basisdruck der UHV-Kammer, die durch eine Turbomolekularpumpe und eine Ionengetterpumpe mit Kaltwand und Titansublimator gepumpt wird, liegt bei $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Während der Messungen steigt der Druck auf etwa $4 \cdot 10^{-10}$ mbar, je nach Gasanfall durch den Molekülstrahl. Während der Probenpräparation werden bis auf die Turbopumpe alle Pumpen durch Ventile abgetrennt, da der Druck hierbei bis auf 10^{-5} mbar steigen kann.

Die Präparation der Target-Oberfläche erfolgt für Platin nach einem standardisierten Verfahren [16,17]. Dabei werden durch eine computergeregelte Heiz- und Gasdosiervorrichtung die Kristalltemperatur und die Gasumgebung der Oberfläche wie folgt gesteuert:

1. Der Kristall wird auf 350°C erhitzt und auf dieser Temperatur innerhalb von $\pm 1^\circ\text{C}$ gehalten.
2. Für 5 Minuten werden $5 \cdot 10^{-8}$ mbar Sauerstoff Partialdruck eingestellt. Dabei wird auf der Oberfläche adsorbierter Kohlenstoff durch Oxidation entfernt.

3. Nachdem der Sauerstoff wieder abgepumpt ist, wird der Kristall auf 800°C oder 1100°C mit einer Heizrate von 40 K/s „geflasht“. Dadurch wird der adsorbierte Sauerstoff wieder von der Oberfläche entfernt⁴.

Nach dieser Reinigungsprozedur zeigt ein Platin-Einkristall ein sauberes Auger-Spektrum und das LEED-Bild der rekonstruierten Oberfläche.

Wenn der Kristall infolge längerer Standzeit oder nach Belüftung der Kammer stärker verunreinigt ist, muss die Oberfläche durch „sputtern“ mit Ar⁺-Ionen grob gereinigt und anschließend durch Heizen auf 1100°C wieder ausgeheilt werden.

3.1.3 Laserexperiment

Aufbau und Funktionsweise

Die Erzeugung von Photonen mit einer Wellenlänge von 225–227 nm erfolgt in vier Stufen. Mit Hilfe eines Nd:YAG-Lasers [102] und einem nachgeschalteten KD*P-Kristall [103] zur Frequenzverdreifung werden Photonen der Wellenlänge 354 nm erzeugt. Diese pumpen einen durchstimmbaren Farbstofflaser [104], der bei Einsatz des Farbstoffs Coumarin 47 [105] Licht im Wellenlängenbereich von 446 nm bis 478 nm emittiert. Die nachfolgende Frequenzverdopplung in den für REMPI-Messungen an NO gewünschten Bereich erfolgt durch einen β -Barium-Borat (BBO) Kristall [106]. Da seine Konversionseffizienz empfindlich von dem Winkel zwischen Kristallachse und Ausbreitungsrichtung des Lichtes abhängt, muss der Kristall sowohl zur Kompensation von Drift-Effekten als auch zur Nachführung bei Wellenlängen-Scans auf einem steuerbaren Optik-Drehtisch montiert sein. Die Regelung des Drehtisches erfolgt durch einen Steuerungs-Computer [107], der die Phasen Anpassung des BBO-Kristalls kontinuierlich nach Messungen des geometrischen Profils und der Intensität des Laserstrahls vornimmt. Dieses Frequenzverdoppler-System, hier mit „Autotracker“ bezeichnet, ist eine Eigenentwicklung [26] nach dem Vorbild kommerzieller Systeme.

Hinter dem Autotracker, der letzten Stufe der Lichterzeugung, stehen UV-Laserpulse von etwa 250 μ J Energie und 7 ns Länge zur Verfügung. Dem UV-Licht ist noch das blaue Licht des Farbstofflasers überlagert, was die Justage der optischen Komponenten erheblich vereinfacht, jedoch keinen störenden Einfluß auf die Anregung der NO-Moleküle hat. Das UV-Licht wird noch fokussiert, um höhere Leistungsdichten und damit eine erhöhte Ionenausbeute zu erzielen und tritt dann durch ein Saphirfenster [108] unterhalb der Strahlebene in die UHV-Kammer. Die Integration der Lasersysteme mit dem Oberflächenexperiment ist in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt.

Betriebsparameter

Das beschriebene Lasersystem, ist auf Grund der vielen gekoppelten Konversionsprozesse sehr empfindlich gegen Drifterscheinungen jeglicher Art. Daher ist im praktischen Betrieb eine stabile Lichterzeugung, wie sie für die bis zu zweistündigen REMPI-Messungen erforderlich ist, erst nach einer Vorlaufzeit von etwa vier Stunden erreichbar.

⁴Nachdem die Auflösung des Auger-Spektrometers durch eine Reparatur der Elektronik um einen Faktor 2–4 verbessert wurde, zeigte sich bei einem 800°C geflashten Kristall eine nachweisbare Sauerstoff-Kontamination, die erst nach Erreichen von 1100°C vollständig verschwand (siehe auch Abschnitt 5.2).

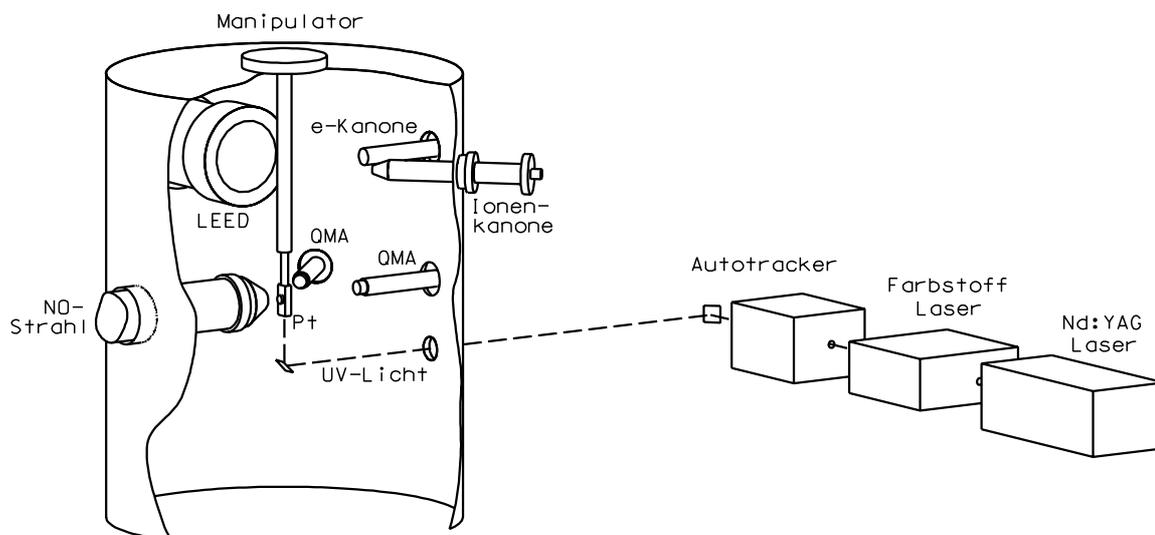


Abbildung 3.5: Integration der UHV-Kammer mit dem Lasersystem. Zu sehen sind die wichtigsten Präparations- und Analyse-Komponenten. Die Laserkomponenten sind als „black box“ dargestellt. Der im nächsten Kapitel beschriebene drehbare REMPI-Detektor wurde der Übersichtlichkeit wegen weggelassen

Zur Durchführung von REMPI-Messungen werden der Meßrechner des Experimentes und der Steuerrechner des Autotrackers über eine serielle Schnittstelle miteinander verbunden. Das Meßprogramm übermittelt die gewünschte Wellenlänge der Photonen und sendet Start-/Stopp-Kommandos für Scans. Der Autotracker steuert den Farbstofflaser und regelt den BBO-Kristall auf maximale UV-Licht-Erzeugung. Gleichzeitig generiert der Steuercomputer Triggerpulse für die Meßwerterfassung am Experiment wenn die Lichtkonversion stabil läuft. Auf diese Weise können Messungen von Seiten des Lasersystems vollautomatisch ablaufen.

Der YAG-Laser wird mit einer festen Repetitionsrate von 11 Hz betrieben. Daher benötigt ein Meßwert der Ionenausbeute, der im Sinne einer akzeptablen Statistik aus 10–100 Einzelmessungen bestehen sollte, zwischen einer und neun Sekunden.

Der verwendete Laserfarbstoff Coumarin 47 wird in Methanol gelöst und erreicht damit sein Leistungsmaximum bei 457 nm [26,109]. Für den Wellenlängenbereich der Messungen in dieser Arbeit (450–454 nm) ist die Emissionsleistung mit mindestens 90% vom Maximalwert ausreichend. Eine Füllung angesetzte Farbstofflösung hält für etwa 15 bis 20 Stunden Meßbetrieb.

3.2 Verändertes Orientierungsfeld

Mit Hilfe der in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Feldanordnung können NO-Moleküle kurz vor dem Stoß mit der Targetoberfläche räumlich ausgerichtet werden. Je nach Polarität des Hochspannungsfeldes ergeben sich bevorzugt O-Ende oder N-Ende Stöße. Aus zwei Meßsignalen I^O und I^N , die bei unterschiedlichen Orientierungen gemessen wurden, läßt sich mit Hilfe von Gleichung 3.1 eine Orientierungsasymmetrie gewinnen.

Damit aus einem solchen Asymmetriewert eine physikalische Aussage gewonnen werden kann, ist es wichtig, daß die miteinander verglichenen Werte I^O und I^N auf das gleiche System bezogen werden. Im Falle einer Haftungsmessung beispielsweise wäre dies jeweils die gleiche Bedeckung der Kristalloberfläche.

Im Projekt „Wechselwirkung von orientierten Molekülen mit Adsorbaten und Oberflächen“ wurden orientierungsabhängige Messungen bisher sequentiell durchgeführt, das heißt, zuerst wurde eine Meßkurve für eine Molekülorientierung aufgenommen, dann für die jeweils andere, nachdem der Kristall erneut präpariert wurde. In der Regel läßt sich anschließend aus den rohen Meßdaten, die über die Zeit als Abszisse aufgezeichnet sind, auf die Kristallbedeckung für jeden Meßwert zurückrechnen [9,11] und somit ein wohldefinierter Asymmetriewert bestimmen.

Bei Platin ist dies wegen der hohen Mobilität der NO-Moleküle auf der Oberfläche sehr schwierig. Daher waren Aussagen nur über den Anfangs-Haftkoeffizienten und die entsprechende Orientierungsasymmetrie möglich [12,13]. Noch problematischer wird die Auswertung bei Experimenten zur NO/CO-Reaktion auf Platin. Hierbei ergibt sich im Verlauf einer Messung ein rapider Übergang von einer voll CO-bedeckten Oberfläche zu einer vorwiegend mit NO und Reaktionsprodukten bedeckten Oberfläche. Dabei läuft die Reaktion für N-Ende Stöße schneller ab und führt zu einer deutlich verkürzten Zeitachse gegenüber O-Ende Stößen [19]. Eine Normierung der Meßkurven auf die Oberflächenbedeckung ist wegen der unbestimmten Diffusionseffekte kaum möglich und eine über der Zeit berechnete Orientierungsasymmetrie der Reaktionsrate ist bereits zum Zeitpunkt der maximalen Reaktionsrate nur noch schwer zu interpretieren.

Ein Ansatz, dieses Problem zu umgehen, ist der Einsatz eines Hochspannungs-Relais mit dem im Verlaufe *einer* Messung zwischen den beiden Orientierungs-Zuständen hin- und hergeschaltet werden kann. Da die Ausrichtung der Moleküle im Feld instantan erfolgt, ist der Einfluß des Umschaltvorgangs auf das System nur in der elektronischen Störung der Meßinstrumente zu bemerken. Diese verfälscht das Meßsignal für etwa 0,5–1 s. Damit sind Schaltperioden von 4 s für beide Orientierungen möglich und erlauben eine Messung, die in rascher Folge Meßwerte zu abwechselnd N-Ende und O-Ende Stößen enthält. Aufeinanderfolgende Daten beziehen sich dabei auf fast das gleiche System (gleiche Bedeckungen, gleiche Umgebungsbedingungen).

Der Nachteil dieser Methode liegt sicher darin, daß für Zeitpunkte hoher Dynamik die Meßwerte zu verschiedenen Orientierungen immer noch zu weit auseinander liegen. Insbesondere für den Beginn der Reaktion/Messung, für den der Systemzustand ohnehin wohldefiniert ist, liefert das bisherige Verfahren leichter einen interpretierbaren Asymmetriewert.

Bei der Aufnahme von REMPI-Spektren verhält sich die Situation etwas anders. Hier sind Meßzeiten von einigen Minuten bis hin zu zwei Stunden für ein volles Spektrum zu verzeichnen. Da sich diese Messungen also nicht für dynamische Systeme eignen, andererseits aber eine deutliche Schwankung der apparativen Parameter erfolgt, sind Asymmetriewerte für die Bevölkerung eines Rotationszustandes nur durch Umschaltung der Molekülorientierung während eines Wellenlängen-Scans zu erzielen. Der Versuch, für zwei hintereinander aufgenommene Spektren einzelne Meßpunkte gleicher Wellenlänge in Beziehung zu setzen führt zu Asymmetriewerten, die durch Drifteffekte und nicht durch sterische Effekte dominiert sind.

3.3 Drehbarer REMPI–Detektor

Die REMPI–Instrumentierung wurde im Rahmen einer Diplomarbeit [26] konzipiert und separat aufgebaut und getestet. Zur Integration der Meßmethode in die Gesamtapparatur war die Entwicklung einer drehbaren Detektoranordnung erforderlich. Zwei Ziele standen dabei im Vordergrund: Die möglichst freie Wahl der Streugeometrie und die Abschirmung des Ionennachweises gegen Störsignale optischer und elektronischer Art sowie die hohen Orientierungsfelder. Konzeption, Fertigung und Test des Detektors erfolgten im Rahmen dieser Arbeit. Abbildung 3.6 zeigt eine Gesamtansicht der mechanischen Komponenten.

Die Basis des Systems, der Drehteller mit einem Durchmesser von 40 cm, bietet für zwei (prinzipiell beliebige⁵) Detektoren insgesamt drei Freiheitsgrade der Bewegung: Die gemeinsame Rotation um die Kammerachse und eine radiale Translation für jeden Detektor separat. Der Drehteller besteht aus zwei Edelstahlringen, die durch zwischenliegende Kugeln gegeneinander rotieren können. Der untere Ring ist in der UHV–Kammer arretiert, der obere wird durch ein Ritzel angetrieben, das mittels einer Drehdurchführung und einer flexiblen Welle außerhalb des Vakuums bedient wird. Auf dem oberen Ring befinden sich übereinander zwei um 120° versetzte Edelstahlwellenpaare mit Bronze–Schlitten. Über je eine von außen getriebene Gewindestange können die Schlitten auf den Wellen vor und zurück bewegt werden.

Der REMPI–Detektor setzt auf dem oberen Schlittensystem auf und besteht aus drei 10×10 mm großen feinjustierbaren 90°–Prismen zur Umlenkung des Laserstrahls und einem geschlossenen Detektorgehäuse von 60×50×42 Millimetern Größe. Im Zentrum des Drehtellers befindet sich ein starrer Prismenhalter, der auf das Laser–Eintrittsfenster (siehe Abbildung 3.5) ausgerichtet ist und den Laserstrahl genau in Richtung der Rotationsachse reflektiert. Von dort greift ein zweiter, mit dem Drehteller rotierender Prismenhalter den Laserstrahl ab und reflektiert ihn radial in Richtung Detektor. Ein drittes Prisma läßt die Photonen von unten durch den Detektor treten, der an dieser Stelle entsprechende Öffnungen hat.

Da die Prismen im Bereich der Totalreflexion arbeiten, ergibt sich trotz polarisierter Photonen ein drehwinkelunabhängig konstanter Reflexionsgrad. Dies wurde durch eine Testmessung bestätigt.

In Abbildung 3.7 ist die Detektorgeometrie genauer dargestellt. Das Detektorgehäuse besitzt ein vertikales Öffnungspaar für den Laserstrahl und ein horizontales für die nachzuweisenden Moleküle. Diese beiden Richtungen werden im folgenden als die Vertikal– und die Horizontalachse des Detektors bezeichnet. Die Moleküle treten durch einen Skimmer mit 4 mm Öffnung in den Detektor und verlassen ihn durch eine 20 mm große Öffnung auf der Rückseite. Diese Dimensionierung und die Verwendung eines Skimmers sind wichtig, damit sich zum Zeitpunkt der Messung nur Moleküle im Detektor befinden, die keinen Stoß mit einem Gehäuseteil erlitten haben. Dies würde die Rotationsverteilung der Moleküle unkontrollierbar verfälschen.

An einer Seite des Gehäuses, in etwa 15 mm Abstand zur Ionisationsregion, befindet sich eine doppelte Micro–Channel–Plate (MCP) in Chevron–Anordnung [110], die

⁵Ein Detektorsystem (ob REMPI–Nachweis, Massenspektrometer oder sonstiger Art) unterliegt Einschränkungen für den Einsatz auf dem Drehteller nur bezüglich seiner physikalischen Größe und der Notwendigkeit beweglicher elektrischer Zuleitungen.

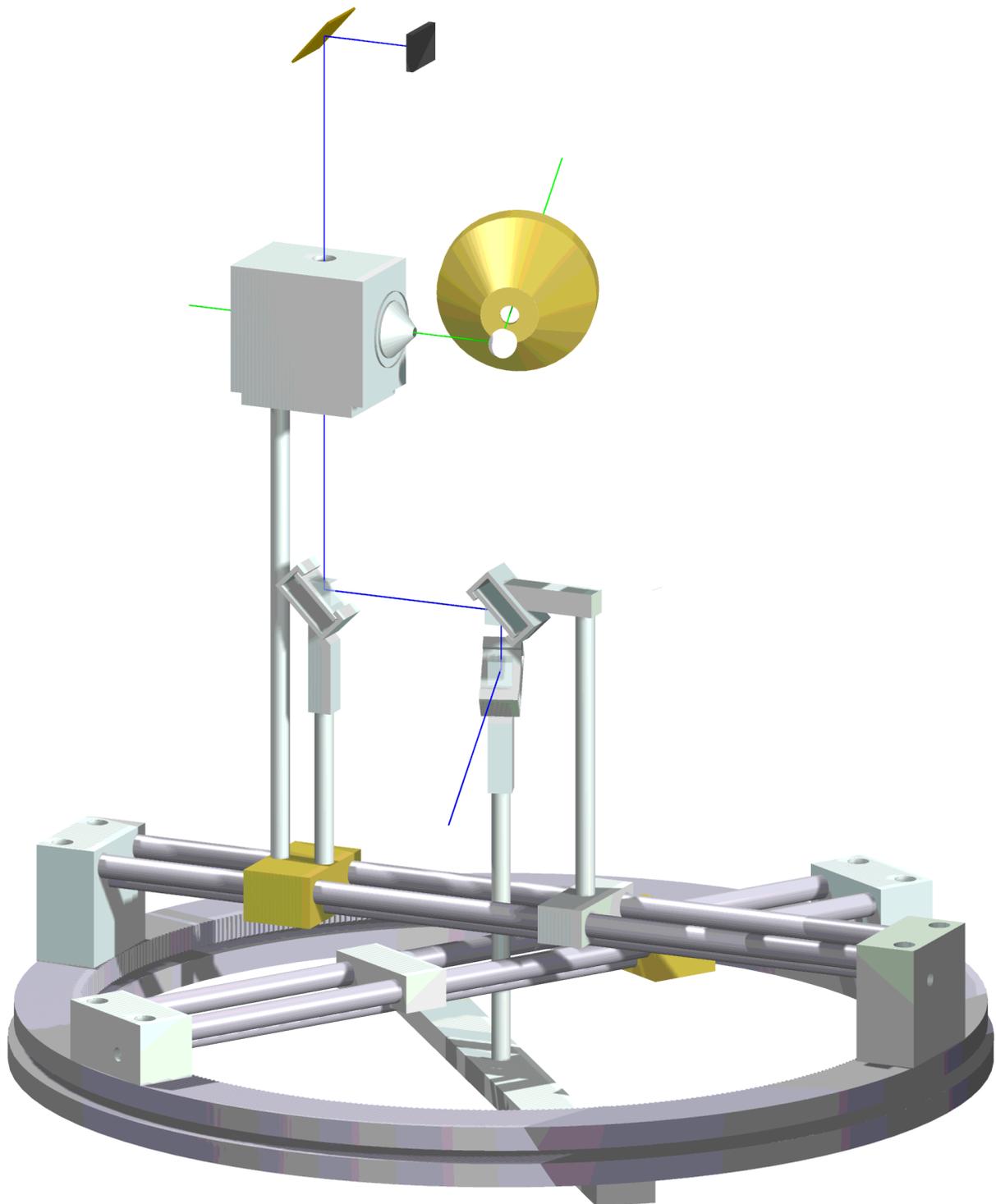


Abbildung 3.6: Gesamtansicht des drehbaren REMPI-Detektors. Der Laserstrahl tritt von vorne (in Blickrichtung) in die Kammer ein und wird so reflektiert, daß er in den Detektor trifft. Von hinten tritt der Molekülstrahl durch die Eintrittsblende, wird am Platin-Kristall gestreut und durchquert den Detektor in horizontaler Richtung. Zur Vereinfachung wurden der Kristall (Mitte), die dahinterliegende Eintrittsblende sowie der UV-Detektor (oben) freischwebend gezeichnet

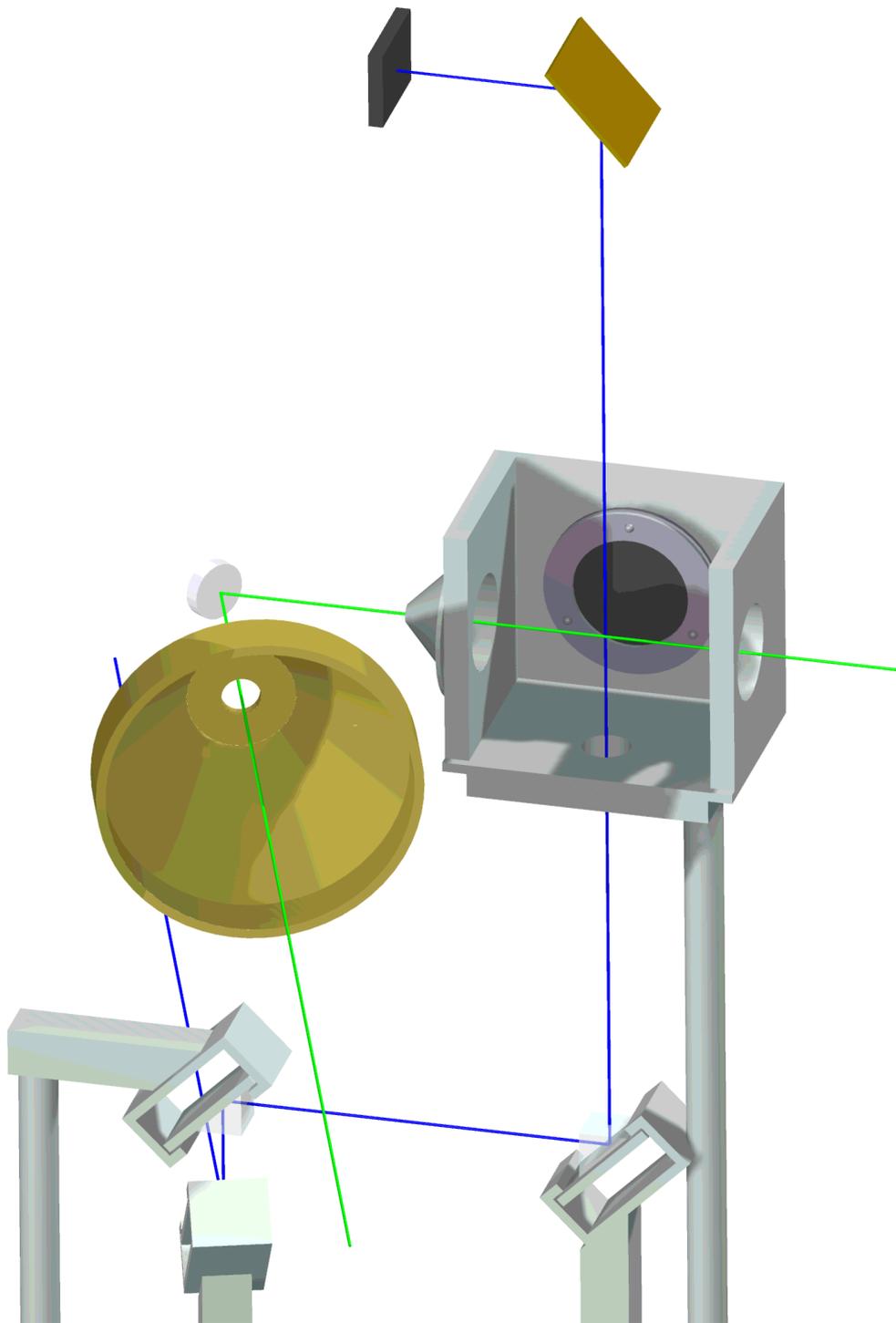


Abbildung 3.7: Detailansicht des REMPI-Detektors mit geöffnetem Detektorgehäuse. Darin sind der Ionendetektor (Channelplate) und die Ionisationsregion zu sehen. Von unten tritt der Laserstrahl durch den Detektor, von links die NO-Moleküle. Wie auch in Abbildung 3.6 sind einige Komponenten der Einfachheit halber freischwebend dargestellt

eine Verstärkung von etwa 10^6 aufweist. Für jedes detektierte Ion wird also ein Ladungspuls von 10^6 Elektronen erzeugt. Auf die Problematik der Ladungspuls-Messung wird im nächsten Abschnitt eingegangen.

Bleibt noch die Frage, was mit dem Laserpuls nach dem Verlassen des Detektors geschieht und wie seine Intensität gemessen werden kann. Beide Probleme lassen sich gemeinsam lösen: Die Photonen treffen etwa 7 cm oberhalb des Detektorgehäuses auf eine polierte, goldbedampfte Kupferplatte und werden im Winkel von 90° auf einen mit 200 V vorgespannten Rasierklingenstapel reflektiert (siehe Abbildung 3.7). Durch die besondere Geometrie der aneinandergereihten Klingen wird der Laserpuls zu mehr als 99% absorbiert. Auf der Kupferplatte werden durch den äußeren Photoeffekt von den UV-Photonen⁶ Elektronen herausgelöst und gegen den Rasierklingen-Absorber beschleunigt. Die auf der Kupferkathode verbleibende (positive) Nettoladung kann durch eine einfache Sample&Hold-Schaltung (siehe [26, Anhang H]) registriert werden und ist ein Maß für die UV-Intensität (Prinzip der Vakuum-Photodiode). Kathode und Absorber sind in einem separaten Gehäuse untergebracht (nicht abgebildet) und so gegen elektronische Störungen abgeschirmt.

Der gesamte Detektoraufbau ist der in der Kleyn-Gruppe verwendeten Konstruktion ähnlich (vgl. [111,112]). Der oben beschriebene Detektor weist jedoch zwei weitere Merkmale auf. Zum einen sind Ionisationsregion und MCP durch die Bauart des Detektorgehäuses so integriert und abgeschirmt, daß der Einfluß des Orientierungsfeldes praktisch Null ist. Gleichzeitig können die gestreuten NO-Moleküle den Detektor betreten und wieder verlassen, ohne daß Stöße mit der Wand auftreten oder ein erhöhter NO-Partialdruck entsteht. Zum anderen verbessert die Verwendung einer Micro-Channel-Plate das dynamische Verhalten des Ionen-Nachweises in bezug auf die Sättigung durch gleichzeitig auftreffende Ionen [26].

3.4 Ionen-Nachweis

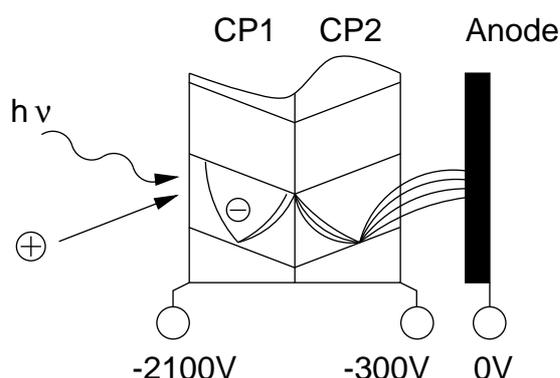


Abbildung 3.8: Funktionsprinzip einer Channelplate

Löst ein auftreffendes Teilchen aus der Oberfläche einer Channelplate ein Elektron heraus, so wird dieses durch das Potentialgefälle innerhalb der Kanäle in Richtung Anode beschleunigt, trifft auf die Kanalwand und löst dort weitere Elektronen heraus, die ebenfalls beschleunigt werden. Somit entsteht für eine Doppel-Channelplate, wie sie in Abbildung 3.8 dargestellt ist, an der Anode ein Ladungspuls von etwa 10^6 Elektronen. Die Ansprechzeit liegt typischerweise im Bereich einiger Nanosekunden.

⁶Sowohl Gold als auch Kupfer besitzen eine Austrittsarbeit im Bereich von 4,5 eV. Dadurch hat das überlagerte blaue Laserlicht keinen Einfluß auf die Erzeugung von Photoelektronen. Lediglich der Fall besonders hoher Photonendichten führt auf der Kupferplatte zu einer Plasmabildung und damit zur Verfälschung des Meßergebnisses. Diese Leistungsdichten lassen sich aber im normalen Betrieb vermeiden.

Für Ionen mit einer kinetischen Energie von 1000 eV liegt die Effizienz⁷ einer Channelplate bei etwa 0,8. Jedoch können auch die beteiligten UV-Photonen Ladungspulse auslösen und obwohl die Quanteneffizienz in dem Wellenlängenbereich um 200 nm bereits bei unter 10^{-9} liegt [113], ergibt sich mit den hier auftretenden Photonenzahlen auch bei sorgfältiger Streulichtabschirmung ein Untergrund von annähernd hundert Ereignissen pro Laserpuls. Wird die gesamte von der Channelplate abgegebene Ladung gemessen, so ist das Ergebnis je nach Partialdruck der NO-Moleküle mehr oder weniger stark verfälscht.

Ladungspulse, die von UV-Photonen ausgelöst werden, unterscheiden sich allerdings von denen der Ionen durch ihre Flugzeitverteilung. Während die Photonen die Channelplate nach dem Laserpuls instantan treffen, benötigen die NO-Moleküle bei der gegebenen Geometrie mindestens 200 ns, bis sie die Channelplate erreicht haben. Dieser in Abbildung 3.9 dargestellte Sachverhalt läßt sich zur Trennung von Photonen- und Ionen-Ereignissen nutzen.

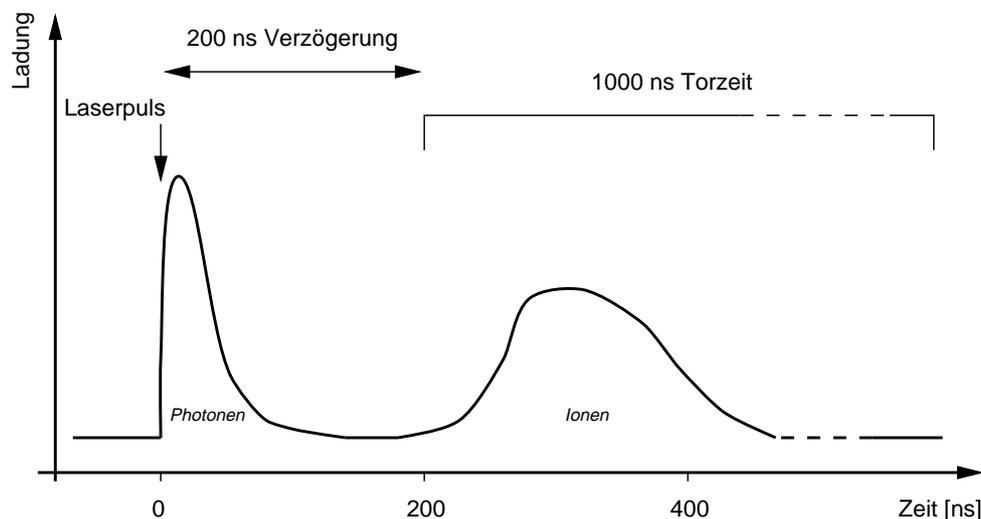


Abbildung 3.9: Zeitliche Verteilung der durch Photonen und Ionen ausgelösten Ladungspulse (qualitative Darstellung). Die Torzeit des gegateten Integrators wird so eingestellt, daß die Ladungsintegration etwa 200 ns nach dem Laserpuls beginnt und 1 μ s dauert

Dazu wird ein Integrator mit steuerbarer Torzeit [114] eingesetzt (*nhd.* gegateter Integrator). Mit Hilfe einer Verzögerer-Schaltung läßt sich der Integrator, der eine Ansprechzeit von 35 ns hat, 200 ns nach dem Laserpuls für 1 μ s freischalten. Damit werden nur die Ereignisse registriert, die durch Ionen ausgelöst wurden. Das Funktionsprinzip des Integrators ist in Anhang C beschrieben.

Die Betriebsparameter für den gesamten Ionen-Nachweis wurden durch Testmessungen ermittelt. Eine Betriebsspannung von 900 V je Channelplate stellt einen guten Kompromiß zwischen den Anforderungen möglichst hoher Verstärkung und geringer Übersättigung dar. Die Verstärkung des Integrators wurde auf 30 V/nC eingestellt, die bereits einen Nachweis von 10 Ionen pro Puls ermöglicht.

⁷Unter der Effizienz (oder auch Quanteneffizienz) einer Channelplate versteht man die Wahrscheinlichkeit, mit der ein einfallendes Teilchen einen Ladungspuls auslöst.

3.5 Flugzeitmessungen

Da ein REMPI-Meßwert funktionsbedingt immer nur einen Nanosekunden-Ausschnitt der zeitlichen Entwicklung eines Systems abtastet, ist zur Durchführung von Messungen an gepulsten Molekularstrahlen der Einsatz einer Timing-Elektronik erforderlich.

Wie bereits in Abschnitt 3.1.3 beschrieben, arbeitet das Lasersystem mit einer festen Wiederholrate von 11 Hz. Da diese Einstellung kritisch ist, müssen alle anderen Ereignisse (also auch die Düsensteuerung für den Molekularstrahl) auf diese Frequenz synchronisiert werden. Gleichzeitig muß zwischen der Gasexpansion und dem Auftreten des Lichtpulses eine feste Verzögerung liegen, deren Dauer durch die Flugzeit der Moleküle und eine eventuelle Wechselwirkung mit einem Target bestimmt wird. Das bedeutet, daß ein Laserpuls die Düse so auslösen muß, daß der *nachfolgende* Laserpuls auf den Düsenpuls trifft. Dies erfordert eine stabile und präzise Zeitverzögerung.

Bereits für die massenspektrometrische Analyse von Flugzeitverteilungen [8,20] wurde eine quartzgesteuerte, einstellbare Verzögererschaltung (Delay) entwickelt [8]. Um eine solche Verteilung auch für REMPI-Signale aufzeichnen zu können, wurde eine kommerzielle PC-Timerkarte [115] als software-gesteuertes Delay konfiguriert. Der Meßrechner kann somit für Messungen bei einer festen Wellenlänge nach jedem Meßpunkt in konstanten Schritten eine neue Verzögerungszeit (= untersuchte Flugzeit) einstellen und alle Meßwerte zu einer Flugzeitverteilung zusammenstellen.

Kapitel 4

Auswertung der Daten

Die Auswertung von Meßdaten erfolgt durchweg rechnergestützt. Die Verwendung spezialisierter Auswertesoftware ist zum einen erforderlich, um die anfallenden Datenmengen¹ zu bewältigen, zum anderen, um die subjektive Komponente bei der Bestimmung von Regressions- und Untergrundkurven zu eliminieren.

4.1 Auswerteprogramm für REMPI-Spektren

Für die Analyse von REMPI-Spektren wurde ein Programm entwickelt, das eine grafische Darstellung der Meßdaten sowie die Bestimmung von Besetzungszahlen und Rotations Temperaturen erlaubt. Eine genaue Beschreibung des Auswertalgorithmus findet sich in Anhang A.

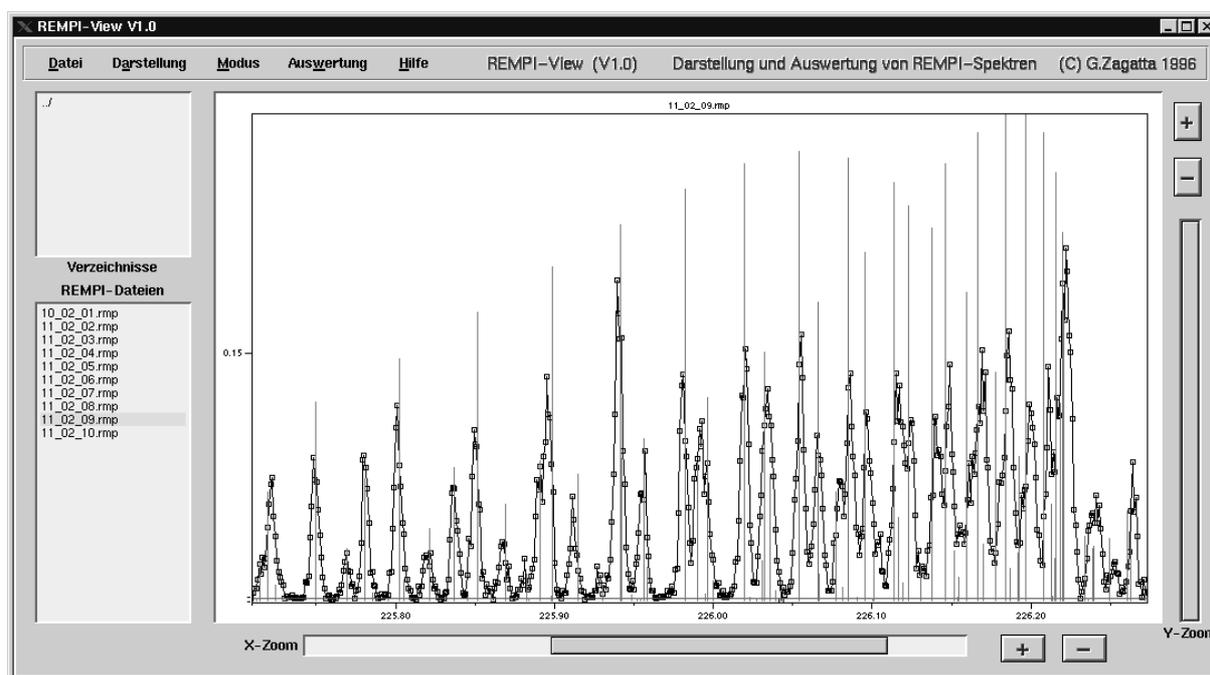


Abbildung 4.1: Grafische Benutzeroberfläche des Auswerteprogramms. Gleichzeitig mit den Meßdaten werden die theoretischen Linienpositionen dargestellt. Diese können bei Bedarf auf der x-Achse gegen das Spektrum verschoben werden, um den Auswertalgorithmus zu „überstimmen“

¹Ein volles REMPI-Spektrum mit orientierungsabhängigen Messungen enthält etwa 24.000 Wertepaare.

Der Algorithmus zum Auffinden und Zuordnen von Peaks im Spektrum ist dabei als Kernstück des Programms anzusehen. Mit seiner Hilfe kann ein Spektrum analysiert werden, ohne daß eine manuelle Vorbehandlung oder Positionierung erforderlich ist. In der Regel stimmt nämlich die vom Laser angegebene und bei der Messung gespeicherte Wellenlänge nicht mit der tatsächlichen Wellenlänge der Photonen überein. Ebenso läßt sich von keinem Peak pauschal die Verwertbarkeit für die Bestimmung der Rotationsverteilung annehmen: Je nach Rotationstemperatur kann er entweder nicht besetzt sein oder mit einem anderen Peak überlappen. Eine individuelle Bewertung jedes einzelnen Spektrums ist also erforderlich. Dazu bestimmt das Programm zunächst den Untergrund des Ionensignals und anschließend die Lage der auffälligsten Peaks, indem eine Datenbank mit theoretischen Linienpositionen [33] als Referenz herangezogen wird.

Nachdem Untergrundabzug und Peakbestimmung durchgeführt sind, werden die theoretischen Linienpositionen und -stärken im Spektrum mit dargestellt (siehe Abbildung 4.1). Zeigt diese Darstellung aus Sicht des Benutzers eine unbefriedigende Übereinstimmung von theoretischen und gemessenen Peaks, so kann er eine manuelle Verschiebung der Spektren auf der x-Achse vornehmen.

Die Intensität jedes eindeutig zugeordneten Peaks wird dann durch Integration eines schmalen Bereiches um die Peakposition bestimmt und durch Normierung in eine relative Besetzungszahl umgewandelt. Befinden sich die Moleküle im thermischen Gleichgewicht, so folgt die Besetzung der Rotationszustände der Boltzmannverteilung

$$n(J) \sim g_J \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{rot}}(J)}{kT}\right) \quad , \quad (4.1)$$

wobei g_J die Entartung des Zustandes, E_{rot} die Rotationsenergie (siehe Gleichung 2.2), k die Boltzmannkonstante und T die (Rotations-) Temperatur der Moleküle angeben. Ist die Rotationsverteilung bekannt, so läßt sich Gleichung 4.1 umformen:

$$\frac{\ln\left(\frac{n(J)}{g_J}\right)}{E_{\text{rot}}(J)} = -\frac{1}{kT} \quad (4.2)$$

Gleichung 4.2 sagt aus, daß die Auftragung des Logarithmus der Besetzungszahl geteilt durch die Entartung gegen die Rotationsenergie eine Gerade ergibt und ihre Steigung dem negativen Kehrwert von kT entspricht. Eine solche Darstellung nennt man Boltzmannplot.

Mit Hilfe der gewichteten linearen Regression unter Berücksichtigung der Fehlerfortpflanzung (siehe hierzu Anhang B) lassen sich so aus den ermittelten relativen Besetzungszahlen Werte für die Rotationstemperatur bestimmen. Auch wenn die Punkte im Boltzmannplot nicht genau auf einer Geraden liegen, was sich in einem höheren Wert für den Regressionsfehler widerspiegelt, so gibt die resultierende Temperatur zumindest ein Maß für die Rotationsverteilung. Dieser Wert wird anschließend noch durch eine iterative Anpassung der Meßwerte an eine Boltzmannverteilung präzisiert.

Im Verlaufe der Auswertung werden mehrere Teilanalysen durchgeführt (zum Teil optional): Glättung der Rohdaten, Untergrundabzug, Peakdetektion, Signalnormierung etc. Jeder dieser Teilschritte kann durch mehrere verschiedene Algorithmen bewältigt werden (siehe Anhang A). Das Auswerteprogramm bietet dem Benutzer die Wahl zwischen diesen Algorithmen. Weiterhin ist für den Vergleich eines gemessenen mit einem theoretischen

Parameter für die Auswertung

Analysemodi

UV-Signal

Untergrundabzug

Peaksuche

Kurven glätten

QMA-Signal

Dateien

Liste aller Peaks

Vorgabewerte

Peakbreite (nm) Laser WL-Shift (nm)

Peaksymmetrie Untergrundrauschen

rot. Temperatur Pulse pro Datenpunkt

OK

Abbildung 4.2: *Einstellung der wichtigsten Parameter für die Auswertung der Spektren. Neben der Auswahl der einzelnen Teilanalyse-Algorithmien ist die Eingabe von Vorgabewerten für den Peak-Suchalgorithmus möglich.*

Spektrum eine Vergleichbarkeit sicherzustellen. Dies geschieht zum einen durch Angabe der mittleren Peakbreite eines nicht überlappenden Peaks (und nur die interessieren bei der Auswertung) und eines Toleranzwertes für seine Flankensymmetrie. Zum anderen muß ein grober Temperatur-Vorgabewert existieren, damit die Rotationszustände im generierten Vergleichsspektrum ähnlich besetzt sind wie im auszuwertenden Spektrum. Abbildung 4.2 zeigt die Eingabemaske für die oben beschriebenen Auswerteparameter.

4.2 Testmessungen

Mit Hilfe von Referenzspektren, die bei Raumtemperatur für NO-Hintergrundgas mit konstantem Partialdruck von $1 \cdot 10^{-9}$ mbar gemessen wurden, soll die Tauglichkeit des Auswerteprogramms gezeigt werden. Gleichzeitig dienen die über einen Zeitraum von mehreren Stunden aufgenommenen Spektren als Indikator für die Stabilität des REMPI-Systems.

Es wurden zehn Messungen im Wellenlängenbereich zwischen 226,0 nm und 227,0 nm durchgeführt. Jedes Spektrum enthält 1000 Punkte, die wiederum aus je zehn Einzelmessungen bestehen. Alle Spektren wurden mit Hilfe des Auswerteprogramms bei gleichen Auswerteparametern analysiert. Die Ergebnisse für jeden Anregungszweig, der durch min-

destens zwei auswertbare Peaks im Spektrum vertreten war, wurden gespeichert und sind in Abbildung 4.3 gesammelt dargestellt.

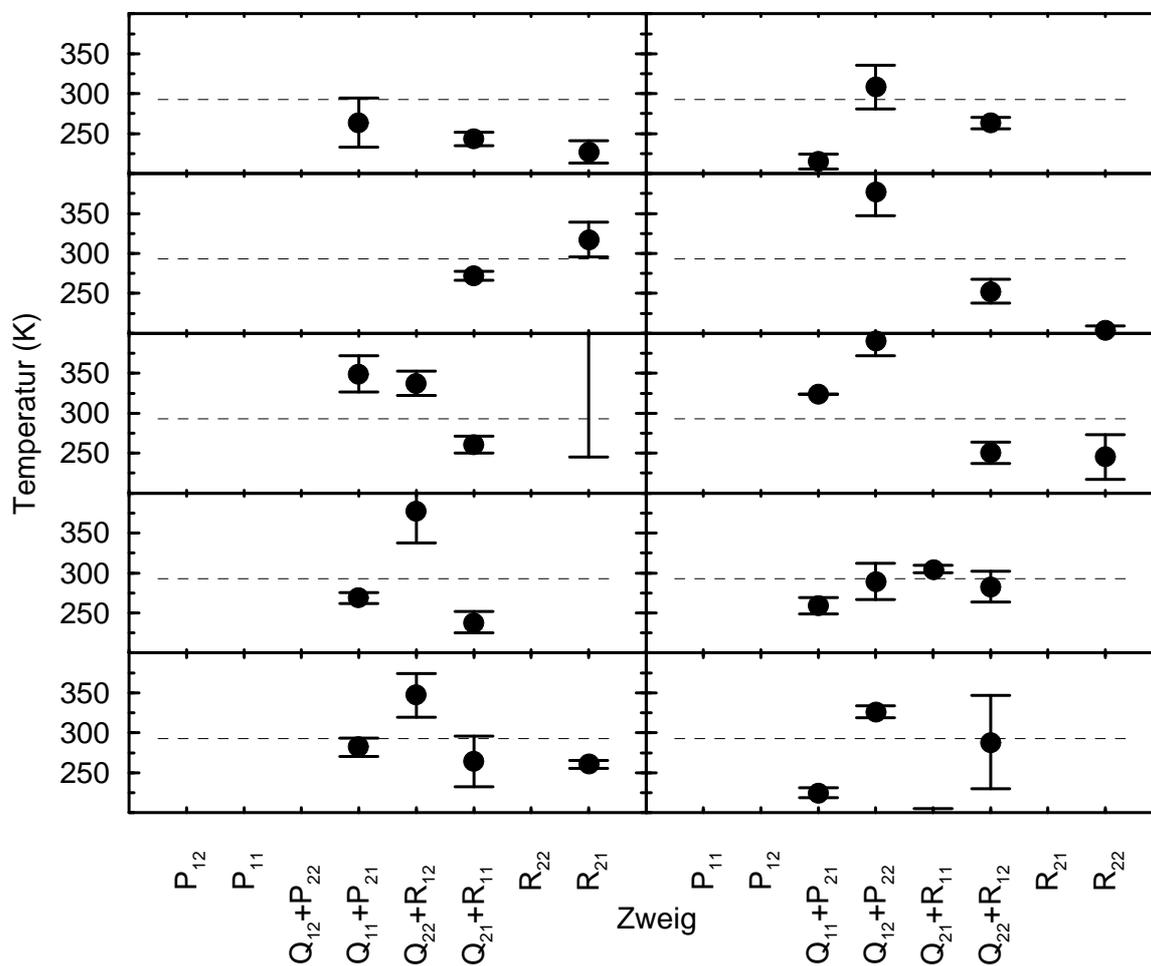


Abbildung 4.3: Übersicht über die Ergebnisse der zehn Referenzmessungen für NO-Hintergrundgas bei 293 K. Alle ermittelten Rotationstemperaturen wurden mit Hilfe des Auswertprogramms mit gleichen Parametern ausgewertet. In jeder Teilgrafik markiert die gestrichelte Linie die Kammertemperatur während der Messungen

Bei den Ergebnissen fällt auf, daß die Streuung relativ hoch ist und nur etwa ein Drittel der ermittelten Temperaturwerte im Rahmen der Fehlerbalken den „Sollwert“ von 293 K treffen. Der Durchschnittswert aller Temperaturwerte aus den Testmessungen liegt bei $T = 263$ K mit einer Streuung von $\sigma_T = 68$ K, während die Unsicherheit der Einzelwerte im Schnitt etwa 15 K beträgt. Bei den Testmessungen während der Aufbau- und Erprobungsphase des Systems [26] wurden Temperaturen zwischen 296 K und 302 K mit halb so großen Fehlerbalken ermittelt.

Die Diskrepanz in der Genauigkeit der Temperaturbestimmung von diesen Messungen zu den Testmessungen erklärt sich aus den günstigeren Randbedingungen der früheren Messungen: Der NO-Partialdruck lag um etwa drei Größenordnungen höher und es wurden je 200 Einzelmessungen für einen Meßpunkt durchgeführt. Zum einen bedeutet das

eine wesentlich höhere Ionenausbeute und dadurch bereits eine entsprechend geringere statistische Streuung des Meßsignals, zum anderen wurden die Signale mit deutlich besserer Statistik aufgezeichnet.

In bezug auf die oben beschriebenen Ziele der neueren Testreihe hat sich jedoch folgendes herausgestellt: Die Ergebnisse sind invariant gegen eine Veränderung der Auswerteparameter, sofern sich diese in einem sinnvollen Rahmen bewegen. Damit ist gemeint, daß beispielsweise die Vorgabewerte für die Peakbreite, die Rotationstemperatur oder die erwartete Verschiebung zwischen gemessenem und theoretischem Spektrum die tatsächlichen Werte in etwa widerspiegeln müssen. Ansonsten können die Peaks nicht zuverlässig identifiziert werden und es wird Information „verschenkt“. Die Werte für die Signalhöhen in der Rotationsverteilung hängen aber nicht von den gewählten Parametern ab. Ist ein Peak im Spektrum identifiziert, so liefert die weitere Auswertung stets die gleichen Intensitäten beziehungsweise den gleichen Beitrag zur Rotationstemperatur. Damit kann das Auswerteprogramm als praxistauglich angesehen werden.

Weiterhin zeigen die Messungen, die in der dargestellten Reihenfolge aufgezeichnet wurden, keine erkennbare Drift oder Instabilität der Rotationstemperatur, abgesehen von der Streuung der Werte. Dies läßt darauf schließen, daß die Messungen keinen systematischen und zeitlich veränderlichen Fehlerquellen unterliegen, die über den Rahmen der statistischen Schwankungen hinaus gehen.

Kapitel 5

Meßergebnisse und deren Interpretation

Mit Hilfe der in Kapitel 2 beschriebenen Methoden und der erweiterten Instrumentierung (Kapitel 3) wurden die Streuung von freien orientierten NO-Molekülen an drei verschiedenen Platin Einkristall-Oberflächen und die Reaktion zwischen orientierten NO-Molekülen und auf Platin adsorbierten CO-Molekülen untersucht. Weiterhin wurde auch die Präparation des Systems, das heißt der Ausgangszustand der Moleküle, Oberflächen und Adsorbate, überprüft.

Die Messung von Haftkoeffizienten erfolgte nach der Methode von King und Wells [98]. Dabei wird der NO-Partialdruck in der Kammer von einem hinter dem Target angebrachten Massenspektrometer (QMA) aufgezeichnet. Dieser integrale Partialdruck ist ein Maß für die Anzahl der nicht auf der Oberfläche haftenden Moleküle. Kennt man den Hintergrunddruck und den Maximaldruck bei voller Rückstreuung (keine Haftung), dann läßt sich aus diesen drei Drücken der Haftkoeffizient zu jedem Zeitpunkt der Messung berechnen.

Eine physikalische Aussagekraft kommt der Haftwahrscheinlichkeit allerdings nur zu, wenn zu jedem Haftkoeffizienten auch die zugehörige relative Bedeckung Θ_{rel} bekannt ist¹. Da die Oberflächendiffusion von NO auf Platin sehr hoch [16] und der Querschnitt des Molekularstrahls klein ist im Verhältnis zur Größe der Targetoberfläche, ist eine Bestimmung der relativen Bedeckung in der Targetregion nicht möglich. Nur für den Anfangshaftkoeffizienten (bei der Bedeckung $\Theta_{\text{rel}} = 0$) kann ein verlässlicher Wert angegeben werden. Insbesondere ist die Bestimmung von Asymmetriewerten auf diesen Fall beschränkt und erfolgt daher ohne Einsatz des geschalteten Orientierungsfeldes (siehe Abschnitt 3.2).

Ähnlich wie bei den Haftungsmessungen erfolgte zur Untersuchung der NO/CO-Reaktion die Meßwertaufnahme mittels zweier QMA, die hinter dem Target angebracht und damit von direkt gestreuten Molekülen abgeschirmt waren. Es wurden die Partialdrücke des Reaktionspartners NO und des Reaktionsproduktes CO₂ aufgezeichnet. Hier kam jedoch das geschaltete Orientierungsfeld zum Einsatz, mit dessen Hilfe Reaktionsasymmetrien über die gesamte Meßdauer bestimmt werden können.

Während bei den vorstehend beschriebenen Messungen im wesentlichen nur Parameter des Ausgangssystems, neben der Molekülorientierung beispielsweise noch die Kristalltemperatur oder die Translationsenergie der NO-Moleküle, variiert werden können und das Endsystem integral vermessen wird, erlauben bzw. erfordern REMPI-Messungen an gestreuten NO-Molekülen die Variation von mindestens zwei Parametern des Endsystems: Des auszumessenden Rotationszustandes und des Streuwinkels. Bedingt dadurch ist bereits die umfassende Untersuchung eines Streusystems (bei einer Temperatur und einem

¹Die meisten Adsorptionsmodelle beschreiben den Haftkoeffizienten für ein System als Funktion der relativen Bedeckung [57,116,117].

Einfallswinkel der Moleküle) eine sehr zeitaufwendige Sache. Um trotz des mehrdimensionalen Parameter-Raums innerhalb der zur Verfügung stehenden Zeit aussagekräftige Meßergebnisse erzielen zu können, wurde für bestimmte Parameter eine kleine Auswahl exemplarischer Werte getroffen. Zum Beispiel sind oft nur zwei J'' -Zustände untersucht worden, mit deren Hilfe sich dennoch eine Abschätzung für die Rotationstemperatur angeben läßt.

Orientierungsabhängige REMPI-Messungen wurden stets mit Hilfe des geschalteten Orientierungsfeldes durchgeführt. Die kinetische Energie der einfallenden NO-Moleküle betrug bei allen Messungen 150 meV. Mit Hilfe der Ergebnisse aus [16] wurde die Orientierungsspannung in Abhängigkeit des Abstandes Blende – Kristall so gewählt, daß der Orientierungsgrad der NO-Moleküle bei 0,3 lag. Die in den nachfolgend vorgestellten Meßergebnissen angegebenen Asymmetrien sind *nicht* auf diesen Wert normiert!

5.1 Charakterisierung des Molekularstrahls

Die REMPI-Spektroskopie erlaubt erstmals die Vermessung der tatsächlichen Rotationsverteilung der NO-Moleküle im einfallenden Molekularstrahl. Frühere massenspektroskopische Messungen der Flugzeitverteilung der Moleküle zeigten eine Verbreiterung des Pulspaketes, die mit einer Rotationstemperatur von 5 K verträglich ist [8]. Da aber der Anteil der Moleküle im Rotationszustand ${}^2\Pi_{1/2}(J'' = 0,5)$ durch die Fokussierung stark zunimmt, ist die Annahme einer thermischen Verteilung nur eine grobe Näherung und der Rückschluß auf die Besetzung einzelner Zustände nur bedingt möglich.

Eine REMPI-Messung ist, wie in Kapitel 3 dargelegt, stets eine Momentaufnahme für ein kleines Volumenstück, typisch 1 mm^3 . Die Bestimmung der Rotationsverteilung des Molekularstrahls erfolgte sowohl räumlich als auch zeitlich im Dichtemaximum eines Pulses. Der NO-Partialdruck liegt hier bei etwa $5 \cdot 10^{-7}$ mbar und bewirkt ein stabiles Ionensignal mit nur geringer statistischer Schwankung.

Der obere Teil von Abbildung 5.1 zeigt den kompletten Scan von 225 nm bis 227 nm. Deutlich ist die überwiegende Besetzung der beiden Übergänge $Q_{11}+P_{21}(J'' = 0,5)$ und $R_{21}(J'' = 0,5)$ zu sehen. In der Ausschnittvergrößerung im unteren Teil der Abbildung sind drei weitere, weniger starke Linien erkennbar: $Q_{21}+R_{11}(J'' = 0,5)$, $Q_{21}+R_{11}(J'' = 1,5)$ und $R_{21}(J'' = 1,5)$. Im gesamten Spektrum sind nur Zustände mit $J'' = 0,5$ und $J'' = 1,5$ nachweisbar.

Bei der Interpretation der gemessenen Übergänge ist zu berücksichtigen, daß die Übergänge $Q_{21}+R_{11}$ aus dem energetisch niedrigeren Niveau des Λ -verdoppelten Grundzustandes angeregt werden, für den $M_J = -0,5$ gilt, während die Übergänge R_{21} und $Q_{11}+P_{21}$ aus dem höheren Niveau starten (vgl. Abschnitt 2.2.2). Nun werden aber nur die NO-Moleküle mit $M_J = +0,5$ durch das Hexapolfeld fokussiert, während die Moleküle mit $M_J = -0,5$ defokussiert werden (vgl. Abschnitt 3.1.1). Dieser Effekt wurde beispielsweise von Geuzebroek et al. zur Bestimmung der Parität des fokussierten Grundzustandes genutzt [118].

Die normierten Besetzungszahlen aus der Auswertung des R_{21} -Zweiges zeigen einen Anteil an NO-Molekülen im ${}^2\Pi_{1/2}(J = M_J = 0,5)$ Zustand von $96,5 \pm 0,3\%$. Im Fall einer thermischen Verteilung wäre das äquivalent zu einer Rotationstemperatur von 1,7 K. Dahingegen sind beim $Q_{21}+R_{11}$ -Zweig nur etwa gleich hohe Peaks für die ersten zwei Ro-

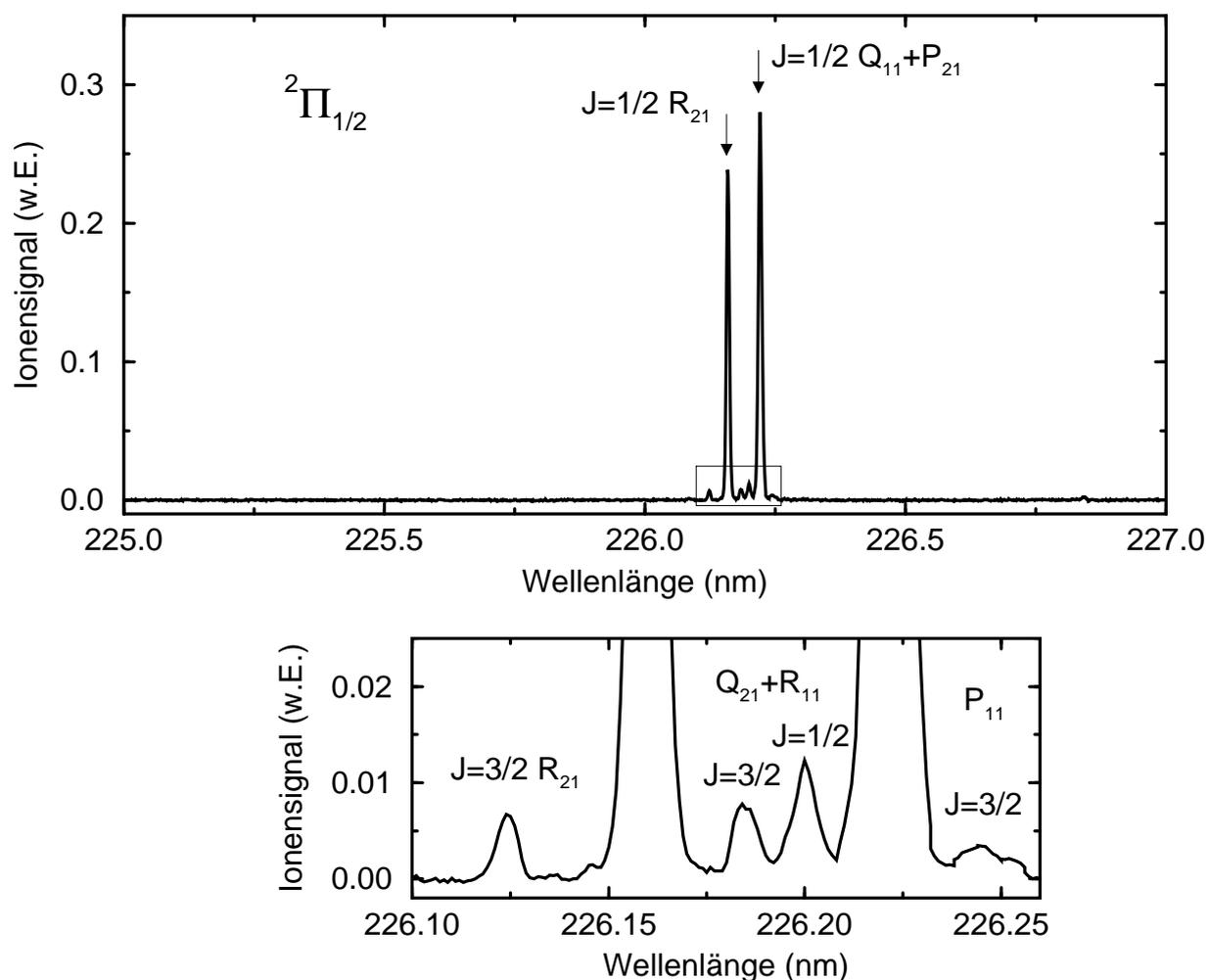


Abbildung 5.1: REMPI-Spektrum des fokussierten Molekülstrahls. Oben: Das komplette Spektrum, unten: Ausschnitt im Bereich der schwächeren Linien. Das Spektrum wurde untergrundkorrigiert und geglättet. Die Verteilung zeigt eine fast ausschließliche Besetzung zweier Linien, die beide dem Rotationszustand ${}^2\Pi_{1/2}$ ($J'' = 0,5$) zuzuordnen sind

tationsniveaus zu finden. Hiernach beträgt der normierte Anteil der Moleküle im Grundzustand mit $J = 0,5$ und $M_J = -0,5$ nur $57,4 \pm 2,5\%$ (das entspräche einer Temperatur von $T_{\text{rot}} = 8,5\text{ K}$).

Der $Q_{11}+P_{21}$ -Zweig, bei dem die Linien für $J'' = 0,5$ und $J'' = 1,5$ nur einen Abstand von $0,006\text{ nm}$ haben, kann nicht für eine Analyse der Zustandsverteilung herangezogen werden. Die Breite des ($J'' = 0,5$)-Peaks und die Form der rechten Flanke deuten aber nicht auf die Überlagerung eines nennenswerten ($J'' = 1,5$)-Peaks hin.

Zum einen bestätigen diese Ergebnisse die fokussierende bzw. defokussierende Wirkung des Hexapolfeldes auf die NO-Moleküle, zum anderen die überwiegende Besetzung des Molekularstrahls durch Moleküle im Grundzustand ${}^2\Pi_{1/2}$ ($J = M_J = 0,5$) mit einem Gesamtanteil von etwa 90% . Die restlichen 10% werden mit dem nächsthöheren Rotationszustand besetzt oder mit dem Zustand ($J = 0,5$, $M_J = -0,5$).

5.2 Sauberkeit der Oberflächen

Das Reinigungsverfahren für Platin-Oberflächen ist bereits in Abschnitt 3.1.2 beschrieben worden. Die Sauberkeit der so präparierten Kristalle wurde mit Hilfe von LEED und AES untersucht. Während die LEED-Aufnahmen in erster Linie der Untersuchung der Struktur der Oberfläche dienen, ermöglicht die Auger-Spektroskopie eine genauere Analyse der Oberflächen-Zusammensetzung. Abbildung 5.2 zeigt eine Serie von Spektren, mit denen die wichtigsten Kontaminationen von Platin, die durch den Meßbetrieb entstehen, erfaßt werden: Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff.

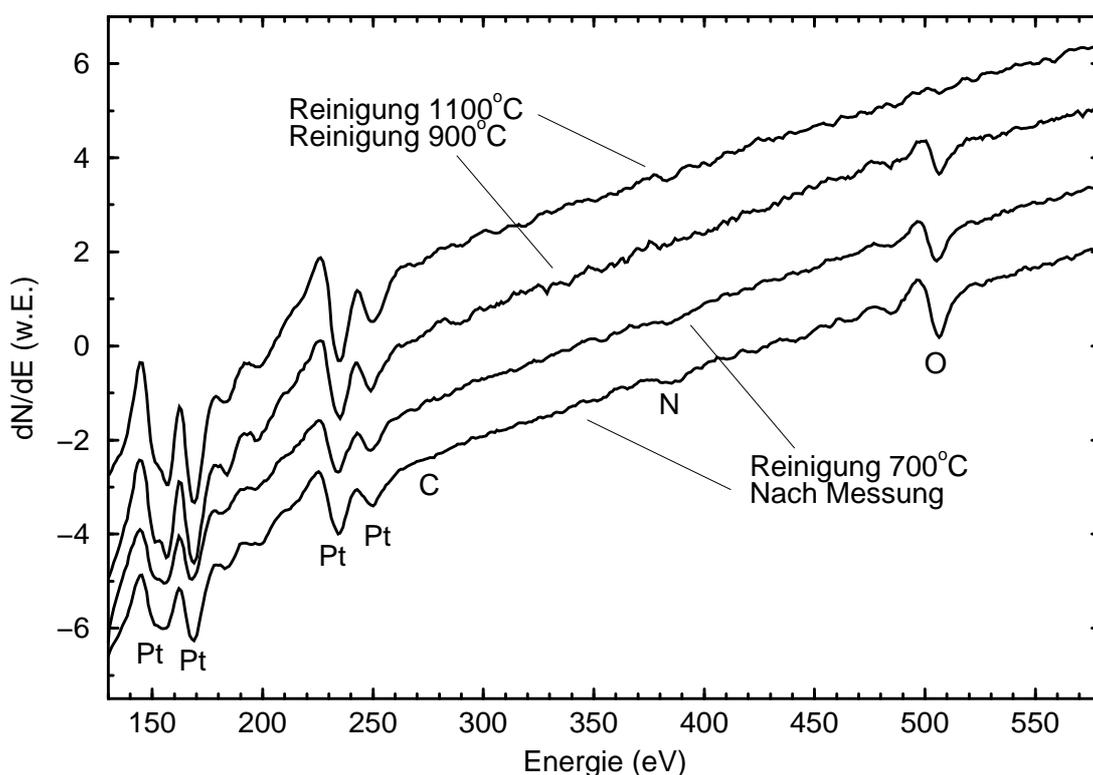


Abbildung 5.2: Auger-Spektren von Platin nach einer Messung (unten) und nach verschiedenen Reinigungszyklen (darüber)

Wie die Abbildung zeigt, sind Kohlenstoff und Stickstoff nach einem Reinigungszyklus mit anschließendem Hochheizen auf 900°C verschwunden. Zum Entfernen von Sauerstoff, der sich sehr fest an die Oberfläche bindet, ist aber das Heizen bis auf 1100°C erforderlich.

Nach einer Haftungs- oder Streu-Messung hat sich auch das folgende, verkürzte Verfahren als ausreichend erwiesen: Der Kristall wird bei einem Basisdruck von $2 \cdot 10^{-10}$ mbar auf 1100°C hochgeflasht und wieder abgekühlt. Diese Prozedur entfernt bereits alle Adsorbate der vorangegangenen Messung bis unterhalb der Nachweisgrenze. Außerdem ist die anschließende Erholungszeit des Systems deutlich kürzer, da der Totaldruck in der UHV-Kammer nie über $1 \cdot 10^{-9}$ mbar steigt und während der gesamten Reinigungsphase alle Pumpen zugeschaltet bleiben können. Dies ist beim normalen Verfahren wegen der Sauerstoff-Begasung nicht möglich.

Nach einer Reaktions-Messung ebenso wie nach längerer Standzeit des Systems ist aber eine Normal-Reinigung erforderlich, um eine definiert saubere Oberfläche zu erzielen.

5.3 Haftung von NO auf Platin

Durch die Betrachtung des Anfangshaftkoeffizienten von NO auf Platin und seiner Abhängigkeit von der Molekülerorientierung lassen sich bereits einige Schlüsse auf die Art der Molekül-Oberflächen-Wechselwirkung ziehen. Daher wurden zunächst Haftungsmessungen für NO auf Platin durchgeführt, um einen Überblick über die betrachteten Adsorptionssysteme zu gewinnen.

Für das System NO/Pt(110) sind bisher noch keine Literaturwerte bekannt. Die Orientierungsabhängigkeit des Haftkoeffizienten ist für Pt(100) bereits früher in diesem Projekt vermessen worden [12,13,16] und soll an dieser Stelle nur in Auszügen dargestellt werden. Der sterische Effekt der Haftung von NO auf Pt(111) wurde von der Kleyn-Gruppe in Amsterdam untersucht [119]. Die folgenden Ergebnisse beschränken sich auf den Anfangshaftkoeffizienten und seine Abhängigkeit von der Molekülerorientierung für eine Reihe von Oberflächentemperaturen.

Abbildung 5.3 zeigt die typische Form einer Haftungsmessung für das System NO/Pt(110) bei $T_s = -50^\circ\text{C}$. Zum Zeitpunkt $t = 0\text{ s}$ wird der Molekularstrahl zugeschaltet und trifft auf den sauberen Kristall. Der NO-Partialdruck springt auf den Wert P_i , bedingt durch die Moleküle, die sofort von der Oberfläche zurückgestreut werden. Mit zunehmender Meßzeit steigt der Partialdruck, eine steigende Rückstreuung und damit abnehmende Haftwahrscheinlichkeit anzeigend. Er nähert sich einem Sättigungswert, der durch die Oberflächendiffusion von NO auf Platin bestimmt ist. Zum Schluß der Messung wird eine direkt unterhalb des Kristalls befestigte Goldfolie in den Strahl gebracht, die eine vollständige Rückstreuung der Moleküle bewirkt [120]. Dieser NO-Partialdruck wird als Referenzwert P_{\max} genutzt. Nach Abschalten des Molekülstrahls fällt der NO-Partialdruck wieder auf den ursprünglichen Wert, wobei die NO-Desorption von der Kristalloberfläche und Teilen des Halters das Erreichen des Basisdrucks P_0 hinauszögern (rechtes Ende der Meßkurve).

Der Anfangshaftkoeffizient S_0 errechnet sich aus den Meßgrößen P_0 , P_i und P_{\max} zu

$$S_0 = \frac{P_{\max} - P_i}{P_{\max} - P_0}. \quad (5.1)$$

Aus einem Satz (S_0^O, S_0^N) von Koeffizienten für unterschiedliche Molekülerorientierungen läßt sich mit Hilfe von Gleichung 3.1 die Asymmetrie des Anfangshaftkoeffizienten A_H bestimmen. Dabei wird die Standardabweichung für die Asymmetrie mit Hilfe der Fehlerfortpflanzung aus den Unsicherheiten der S_0 ermittelt. Diese wiederum stammen aus der Standardabweichung für mehrere gleichartige Messungen.

Neben der Haftasymmetrie läßt sich auch eine Streuasymmetrie A_S definieren. Da $1-S_0$ den Anteil der zurückgestreuten Moleküle angibt, setzt man einfach die Werte $1-S_0^O$ und $1-S_0^N$ in Gleichung 3.1 ein. Die Streuasymmetrie ist wie folgt an die Haftasymmetrie gekoppelt (siehe auch [119]):

$$A_S = A_H \frac{S_0}{S_0 - 1} \quad (5.2)$$

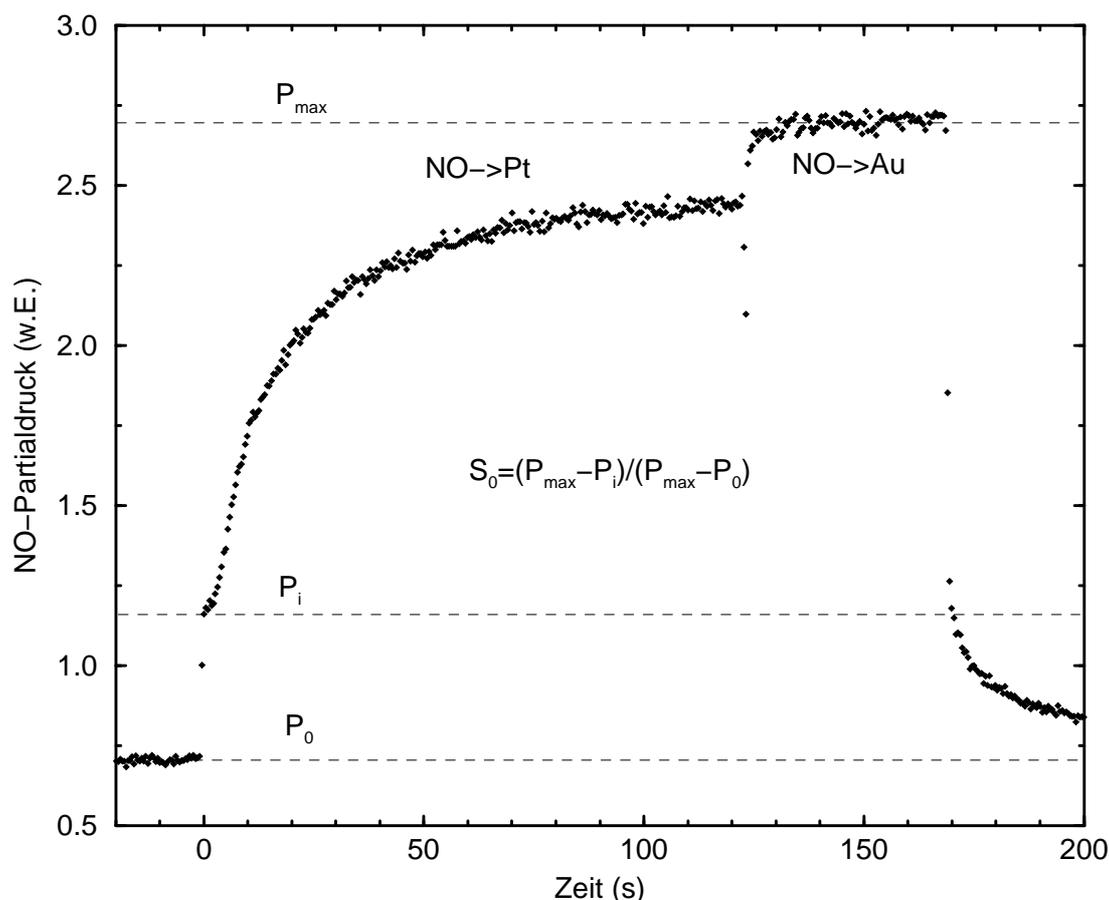


Abbildung 5.3: Typische Meßkurve für die Haftung von NO an Platin (hier am Beispiel von Pt(110) bei -50°C). Der Anfangshaftkoeffizient S_0 läßt sich mit Hilfe der drei Partialdrücke P_0 (Hintergrunddruck), P_i (Druck beim Öffnen des Strahls) und P_{\max} (Maximaldruck bei voller Rückstreuung) berechnen: $S_0 = \frac{P_{\max} - P_i}{P_{\max} - P_0}$

Das bedeutet zum einen, daß die Streuasymmetrie das umgekehrte Vorzeichen der Haftasymmetrie hat, zum anderen, daß die Streuasymmetrie bei Haftwahrscheinlichkeiten im Bereich von 90% rund zehnmal so groß ist wie die Haftasymmetrie. Anders ausgedrückt zeigt die Streuung einen größeren und umgekehrten sterischen Effekt gegenüber der Haftung, sofern ein solcher überhaupt auftritt. Unter Umständen läßt sich daher die Streuasymmetrie leichter interpretieren, als die Haftasymmetrie.

Die Abbildungen 5.4 und 5.5 fassen die Ergebnisse für die Oberflächen Pt(110) und Pt(111) zusammen. Neben dem Anfangshaftkoeffizienten S_0 für unorientierte Moleküle, der jeweils in der unteren Teilgrafik dargestellt ist, sind die vorzeichenbereinigte Streuasymmetrie $-A_S$ und die Haftasymmetrie A_H aufgetragen. Für Pt(111) sind gleichzeitig noch Literaturwerte [119,121] dargestellt, die sich jedoch in jeweils einem Systemparameter von den Messungen dieser Arbeit unterscheiden und deshalb nur bedingt vergleichbar sind. In Abbildung 5.6 sind an diesem Experiment erzielte Ergebnisse aus [20] und [16] für die Haftung von NO auf Pt(100) zusammengefaßt.

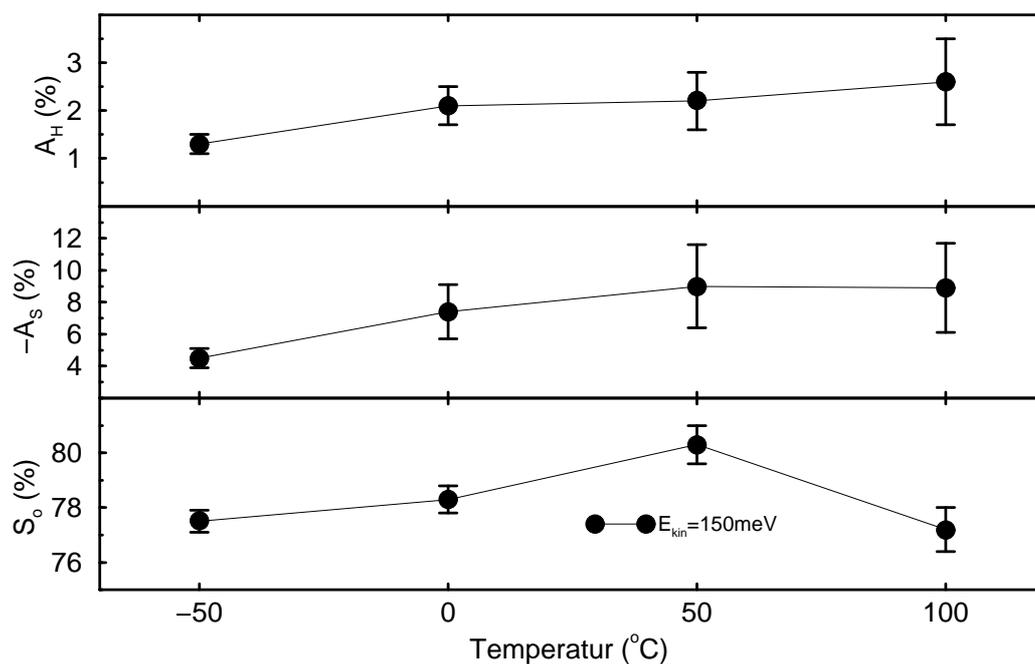


Abbildung 5.4: Anfangshaftkoeffizient S_0 , Haftasymmetrie A_H und Streuasymmetrie A_S für $\text{NO} \rightarrow \text{Pt}(110)$

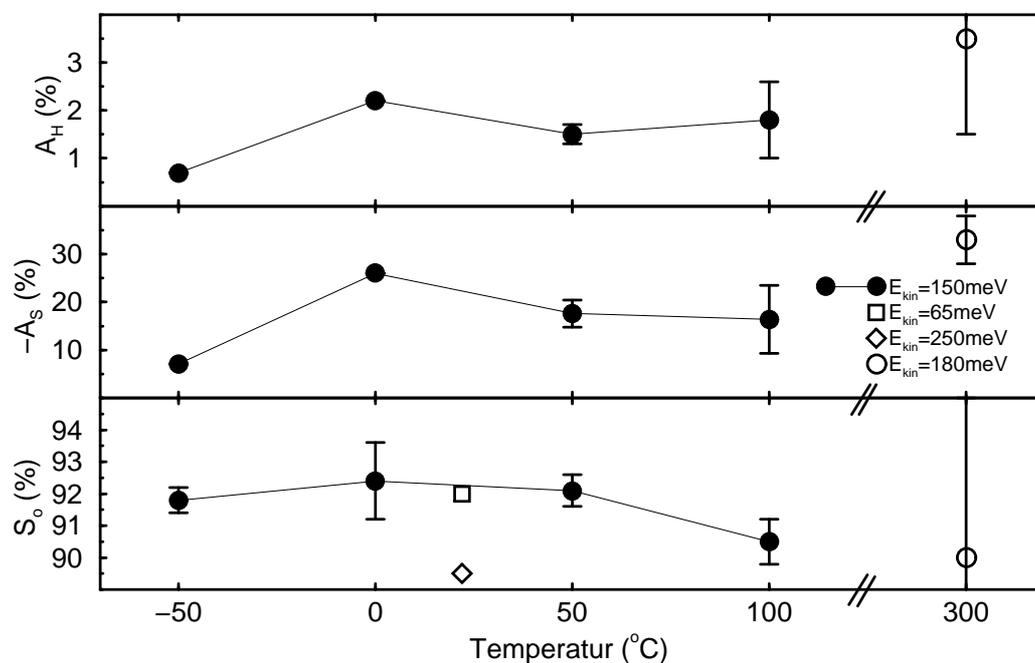


Abbildung 5.5: Anfangshaftkoeffizient S_0 , Haftasymmetrie A_H und Streuasymmetrie A_S für $\text{NO} \rightarrow \text{Pt}(111)$. ●: Messungen dieser Arbeit, ◇, □: Messungen von Brown und Luntz [121], ○: Messungen von Kuipers et al. [119]

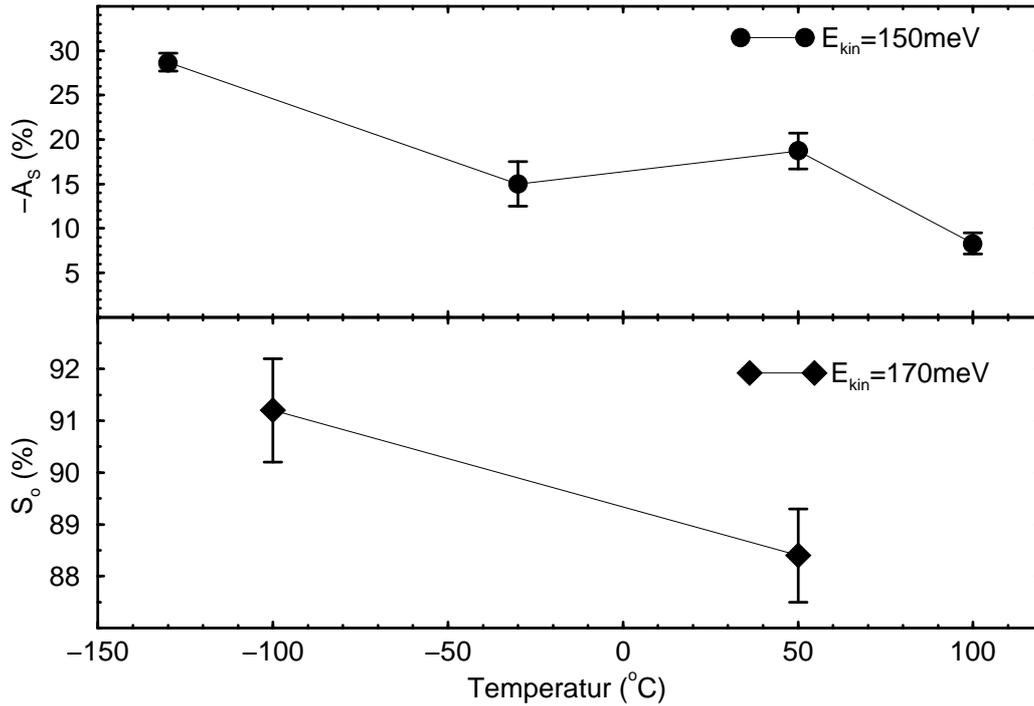


Abbildung 5.6: Anfangshaftkoeffizient S_0 und Streuasymmetrie A_S für $\text{NO} \rightarrow \text{Pt}(100)$. ●: Messungen aus [12,16], ◆: Messungen aus [13,20]

Die Haftwahrscheinlichkeit von NO auf Platin ist generell hoch für Temperaturen, bei denen NO noch nicht desorbiert, also unterhalb 150°C [17]. Die beiden Oberflächen Pt(100) und Pt(111) zeigen ein sehr ähnliches Verhalten in bezug auf die Haftung von NO-Molekülen. Mit Anfangshaftkoeffizienten von rund 90% bei Streuasymmetrien von bis zu 30% scheint die Molekül-Oberflächen-Wechselwirkung quantitativ vergleichbar zu sein. Im Gegensatz dazu liegt für Pt(110) die Haftwahrscheinlichkeit bei weniger als 80% im betrachteten Temperaturbereich und für die gleiche Translationsenergie der Moleküle.

Eine mögliche Erklärung hierfür ist die Ähnlichkeit der Oberflächen Pt(100) und Pt(111), wenn man bedenkt, daß Pt(100) in einer quasihexagonalen Überstruktur rekonstruiert und damit in der obersten Lage strukturell der Pt(111)-Fläche entspricht (siehe auch Abbildung 2.8). Die Rekonstruktion wird zwar durch die Adsorption von NO aufgehoben [122], aber die Adsorption erfolgt zunächst auf der (hex)-Phase von Pt(100). Die rekonstruierte Pt(110)-Fläche hingegen unterscheidet sich durch ihre offene Struktur deutlich von den beiden anderen Oberflächen. Dies erklärt den unterschiedlichen Anfangshaftkoeffizienten.

Bezüglich der Haftasymmetrie fällt jedoch auf, daß hier alle drei Oberflächen etwa die gleichen Werte aufweisen. Der sterische Gesamteffekt ist also vergleichbar, unabhängig von der Oberflächenbeschaffenheit. Dies kann bedeuten, daß für alle betrachteten Oberflächen die gleichen orientierungsabhängigen Adsorptionspfade gelten und sich nur der Anteil der orientierungsunabhängigen Pfade ändert. Allein mit Hilfe der Anfangshaftkoeffizienten läßt sich diese Frage aber nicht zweifelsfrei beantworten.

5.4 Streuung von NO an sauberem und adsorbatbedecktem Platin

Wie bereits im vorigen Abschnitt behandelt, zeigt die Streuung von Molekülen in Systemen hoher Haftwahrscheinlichkeit ($S_0 > 50\%$) einen größeren sterischen Effekt als die Haftung. Aus diesem Grunde und weil der Nachweis gestreuter Moleküle eine direkte Messung ist, während die Bestimmung des Haftkoeffizienten dazu invers und damit indirekter Natur ist, sind viele Parameter der Molekül–Oberflächen–Wechselwirkung durch die Untersuchung der Streuung besser zugänglich.

Alle in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse sind mit Hilfe von REMPI-Messungen erzielt worden. Sofern nicht ein Spektrum über einen bestimmten Wellenlängenbereich aufgenommen wurde, sind die Messungen bei festen Wellenlängen, die zuvor auf das Maximum eines Anregungszeitpunktes eingestellt wurden, durchgeführt worden. Die Streugeometrie wurde für einen festen Einfallswinkel der Moleküle von 45° gewählt. Der Ablauf aller Streumessungen war so, daß sich die untersuchten Systeme quasi statisch verhielten. CO Adsorbatlagen bleiben während einer Messung hinreichend lange stabil, da CO nicht von NO verdrängt wird. Bei nicht CO–bedeckten Oberflächen war der Molekülstrahl vor der Messung lange genug aktiv, so daß sich die der jeweiligen Substrattemperatur entsprechende NO–Bedeckung eingestellt hatte. Für Temperaturen unter 150°C bedeutet dies eine Streuung an NO auf Platin.

Für alle Oberflächen wurden winkelaufgelöste Flugzeitmessungen der gestreuten NO–Moleküle durchgeführt. Abbildung 5.7 zeigt eine solche Flugzeitverteilung für den Zustand $^2\Pi_{1/2}$ $J'' = 8,5$ nach der Streuung von NO an CO/Pt(111) bei $T_s = -60^\circ\text{C}$. Die Zeitachse beginnt mit $t = 0$ ms etwa zu dem Zeitpunkt, in dem das Molekülpaket auf die Oberfläche trifft². Der Streuwinkel ist der Ausfallswinkel θ_{out} der Moleküle relativ zur Oberflächennormalen (vgl. Abbildung 5.8).

Betrachtet man den Verlauf entlang der Flugzeit–Achse, ergibt sich nach dem anfänglichen Anstieg der Streuintensität kein ausgeprägter Peak, sondern ein langsam abklingendes Signal. Zum Vergleich: Die Länge des einfallenden Molekülpaketes beträgt $500 \mu\text{s}$. Das bedeutet, daß die NO–Moleküle nach der Streuung ein breites Energiespektrum mit Flugzeiten zwischen $500 \mu\text{s}$ und mehreren Millisekunden einnehmen, wobei die „Nachzügler“ bereits thermische Energien aufweisen. Andererseits erkennt man deutlich die Überhöhung der Kurve in der Nähe der spekularen Streurichtung ($\theta_{\text{out}} = 45^\circ$), die einen nicht-thermischen Anteil der Streuung anzeigt. Diese Überhöhung setzt sich über die gesamte dargestellte Flugzeit fort. Auch 4 ms nach dem Stoß mit der Oberfläche tragen die NO–Moleküle in ihrer Winkelverteilung noch die „Erinnerung“ an die Streugeometrie.

Qualitativ wurde dieses Verhalten für alle untersuchten Streusysteme beobachtet. Eine thermische Desorption der NO–Moleküle von der Oberfläche, die sich in einer Kosinus–Winkelverteilung äußert, tritt in den ersten Millisekunden nach dem Stoß nicht nachweisbar auf, oder bildet einen entsprechenden Untergrund, der sich aus den gemessenen Verteilungen ohne weitere Annahmen nicht herausrechnen läßt.

²Ein genauer Zeitnullpunkt läßt sich hier nicht definieren, da das flugzeitverbreiterte Molekülpaket bereits eine Länge von $500 \mu\text{s}$ bzw. 43 cm hat und jede Nullpunkt–Definition willkürlich wäre.

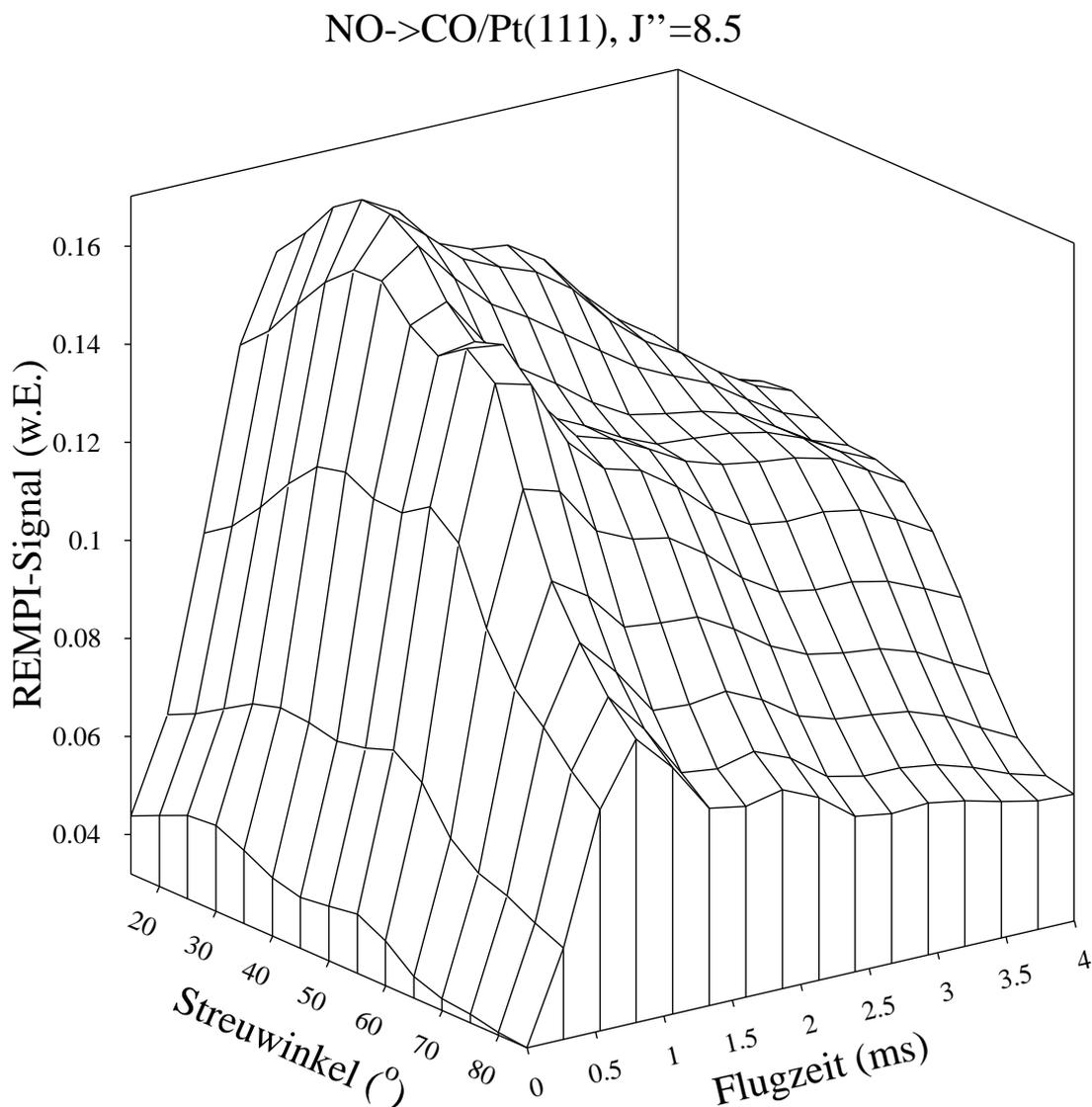


Abbildung 5.7: Winkelaufgelöste Flugzeitverteilung für NO→CO/Pt(111) bei -60°C für den Zustand ${}^2\Pi_{1/2}$ $J'' = 8,5$. Die Meßkurve wurde geglättet und das Gitter durch Interpolation verfeinert. Der Einfallswinkel der Moleküle betrug $\theta_{\text{in}} = 45^{\circ}$

Die aus den winkelaufgelösten Flugzeitverteilungen extrahierten Winkelverteilungen sind in Abbildung 5.8 für das Streusystem NO→Pt(111) und in Abbildung 5.9 für NO→CO/Pt(111) als Polardiagramm dargestellt. Die Oberflächentemperatur betrug jeweils $T_s = -60^{\circ}\text{C}$, so daß im Fall der nicht mit CO vorbedeckten Oberfläche die Streuung an adsorbiertem NO erfolgte. Es wurden die Zustände ${}^2\Pi_{1/2}$ $J'' = 3,5$, $J'' = 8,5$ und $J'' = 18,5$ vermessen und im Zeitpunkt maximaler Intensität ausgewertet. Die Streuamplituden in Abbildung 5.9 wurden für die Darstellung mit dem Faktor 0,8 skaliert.

Alle Verteilungen sind mit einer subspekularen \cos^2 -Charakteristik verträglich, deren Maximum zwischen 20° und 35° liegt. Dabei ist die Neigung der „Keule“ um so stärker, je kleiner die Rotationsquantenzahl ist.

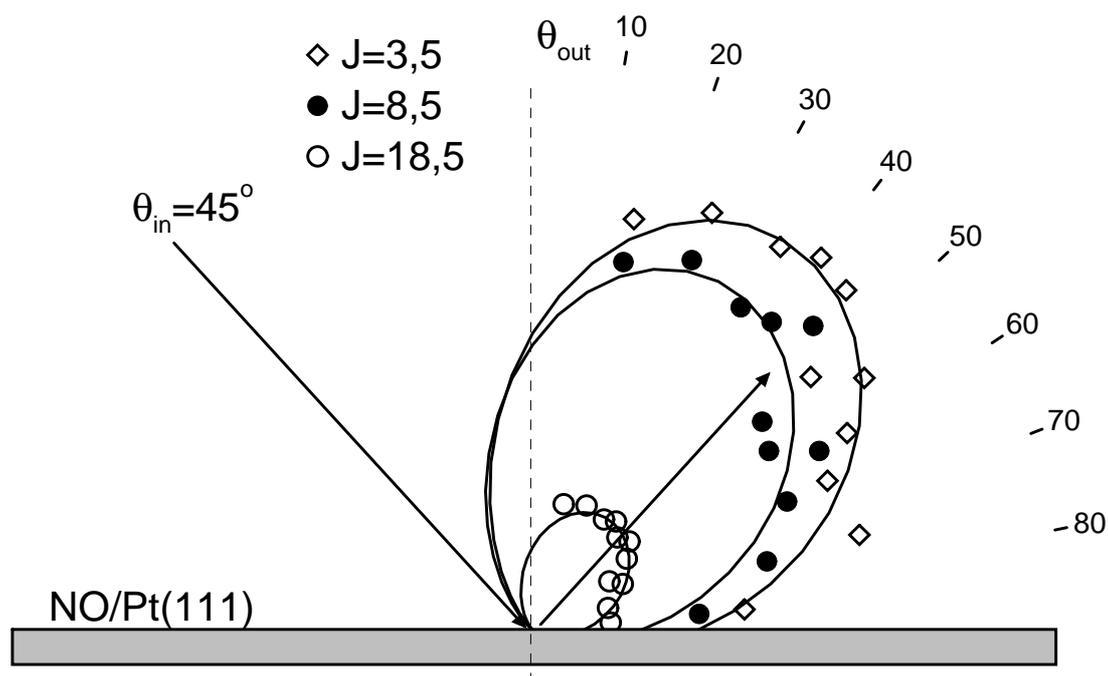


Abbildung 5.8: Polar-Diagramm der Streuung von NO an NO/Pt(111) bei -60°C . Die Winkelverteilung wurde aus Flugzeitspektren bei $t = 0,9\text{ ms}$ extrahiert. Die durchgezogenen Kurven geben jeweils den "Best-Fit" für eine \cos^2 -Verteilung wieder

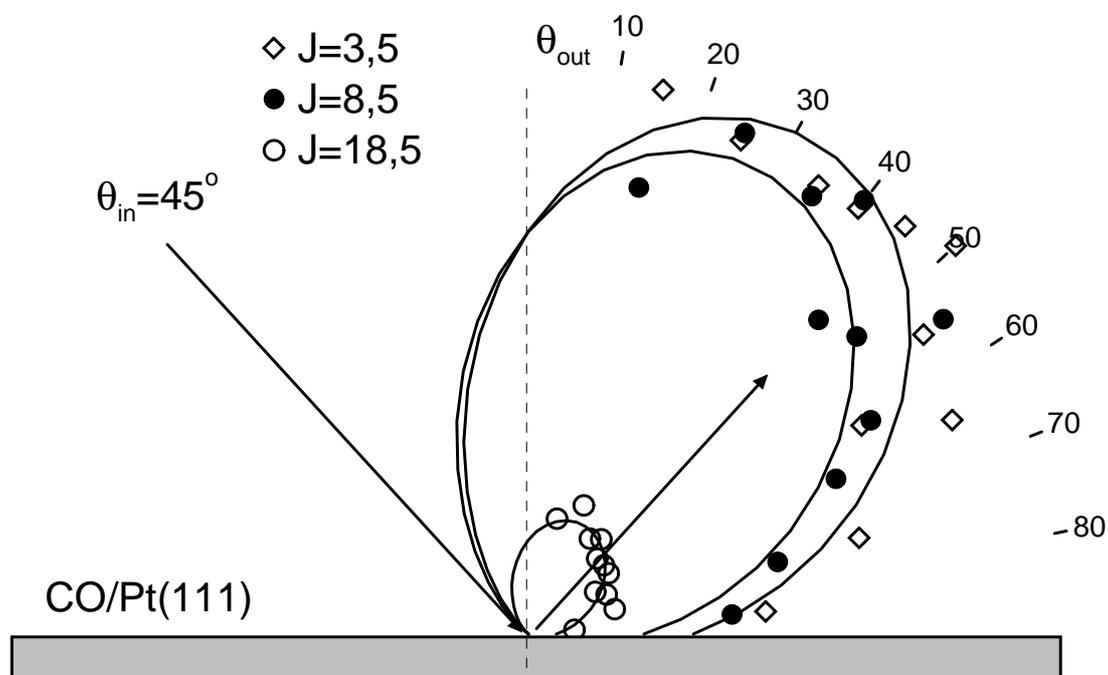


Abbildung 5.9: Polar-Diagramm der Streuung von NO an CO/Pt(111) bei -60°C . Die Winkelverteilung wurde aus Flugzeitspektren bei $t = 0,9\text{ ms}$ extrahiert. Die durchgezogenen Kurven geben jeweils den "Best-Fit" für eine \cos^2 -Verteilung wieder

Obwohl die Winkelverteilungen in beiden Streusystemen die gleiche Charakteristik haben, ist die Streuamplitude für CO–bedeckte Oberflächen deutlich höher als bei der mit NO bedeckten Oberfläche. Dieses Verhalten ist auch für Pt(100) beobachtet worden (siehe nächster Abschnitt). Da die hohe Intensität in Vorwärtsrichtung weder erkennbar zu Lasten anderer Streuwinkel, noch zu Lasten der langsameren gestreuten Moleküle geht, stellt sich die Frage, wo im anderen Fall die NO–Moleküle bleiben.

Da auf Platin adsorbiertes CO eine dichte Adsorbatlage bildet und nicht von NO verdrängt wird [17] dürften die weitaus meisten NO–Moleküle direkt gestreut werden. Bei adsorbiertem NO besteht aber die Möglichkeit einer Austausch–Wechselwirkung, wobei ein adsorbiertes Molekül desorbiert, für das jegliche Richtungsinformation verloren gegangen ist und das lediglich zu einem kosinusförmigen Untergrund beiträgt. Das würde die Intensität in spekularer Richtung deutlich senken. Außerdem zeigen die Messungen nur einen Schnitt durch die Keule der gestreuten Moleküle in der Streuebene. Da die Streuung durchweg inelastisch erfolgt [123], kann natürlich auch senkrecht zur Streuebene eine mehr oder weniger breite Verteilung auftreten, in der sich die „fehlenden“ Moleküle wiederfinden.

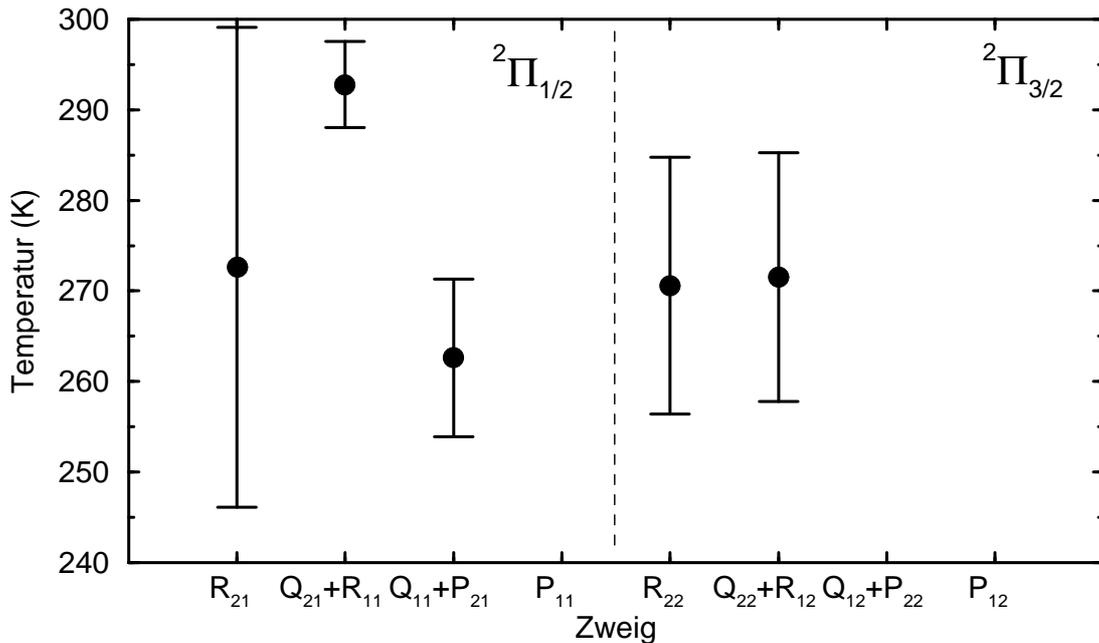


Abbildung 5.10: Auswertung der Rotationstemperaturen für die Streuung von NO an CO/Pt(111) bei -60°C (213K). Einfalls- und Ausfallswinkel betragen $\theta_{\text{in}} = \theta_{\text{out}} = 45^{\circ}$

Betrachtet man die ganze Zustandsbesetzung der zurückgestreuten Moleküle, wie sie sich aus REMPI–Spektren ergibt, so zeigt sich für alle untersuchten Systeme eine recht gute Anpassung an eine Boltzmann–Verteilung, auch wenn die entsprechenden Rotationstemperaturen deutlich von der jeweiligen Substrat–Temperatur abweichen. Abbildung 5.10 zeigt die errechneten Temperaturen für die spekulare Streuung an CO auf Pt(111) bei -60°C (213 K).

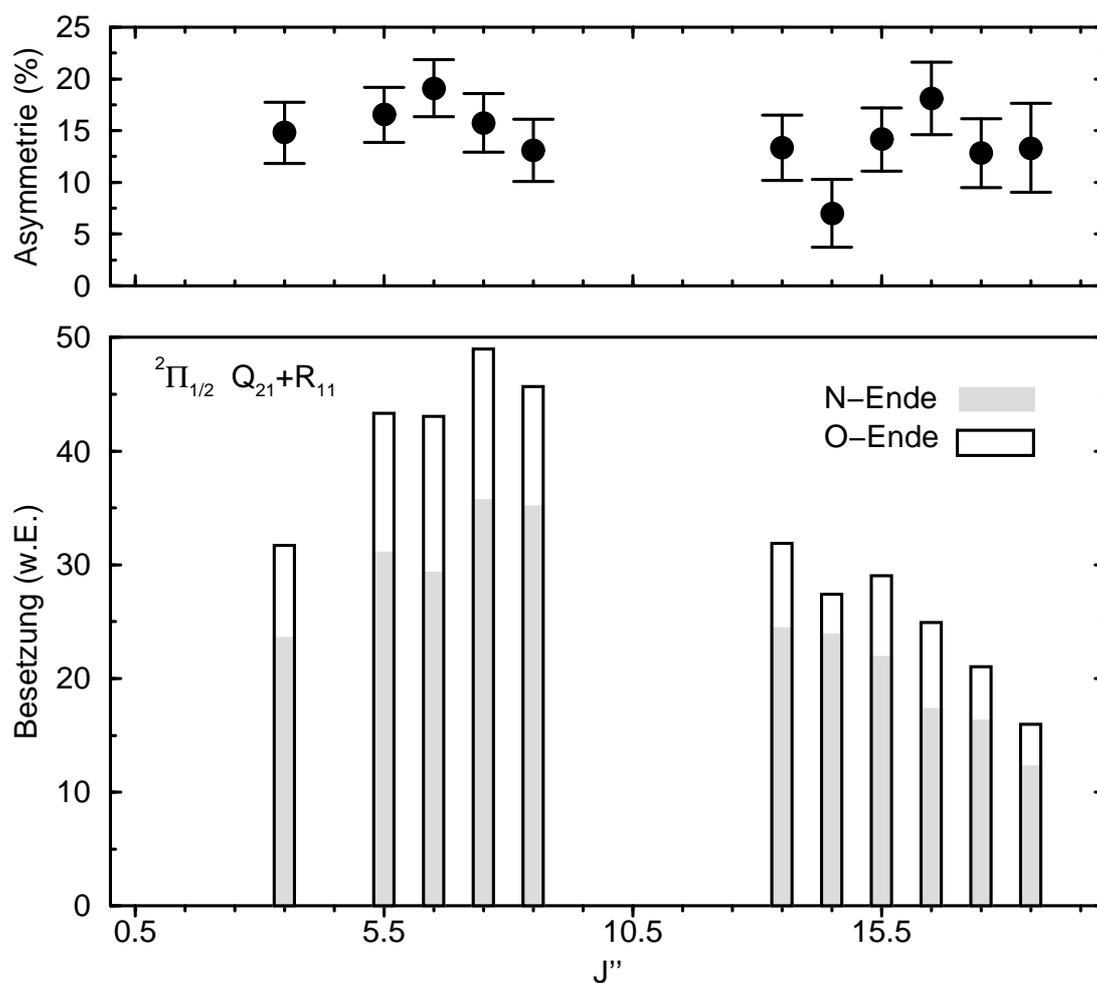


Abbildung 5.11: Rotationsverteilung (unten) und Asymmetrie (oben) für den Anregungszweig $Q_{21}+R_{11}$ nach spekularer Streuung an Pt(100) bei 270°C

Die Abhängigkeit der Streuamplituden, Winkelverteilungen und Rotationstemperaturen von der Orientierung der einfallenden NO-Moleküle wurde ebenfalls untersucht. Für die Streuung von NO an adsorbiertem CO konnte allerdings auf keiner der Oberflächen eine Asymmetrie nachgewiesen werden. Und auch für die Streuung an adsorbiertem NO bei Temperaturen unterhalb von 150°C zeigte die Molekülorientierung keinen signifikanten Einfluß auf die Ergebnisse. Wird dagegen die Oberflächentemperatur auf über 250°C erhöht, so befinden sich weder NO noch CO Adsorbate auf der Oberfläche und es treten deutliche sterische Effekte auf.

Die orientierungsabhängige Rotationsverteilung im Zustand ${}^2\Pi_{1/2}$ für an Pt(100) gestreute NO-Moleküle ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Die Messung wurde bei einer Oberflächentemperatur von 270°C (543 K) und für spekulare Streuung ($\theta_{in} = \theta_{out} = 45^\circ$) durchgeführt. Im oberen Teil der Abbildung ist die entsprechende Asymmetrie der Besetzung aufgetragen. Im Rahmen der Fehlerbalken ist für die Asymmetrie mit zunehmender Rotation weder eine ansteigende noch eine abfallende Tendenz erkennbar. Ihr Wert beträgt im Mittel 14% und liegt damit im gleichen Bereich wie die Streuasymmetrien aus

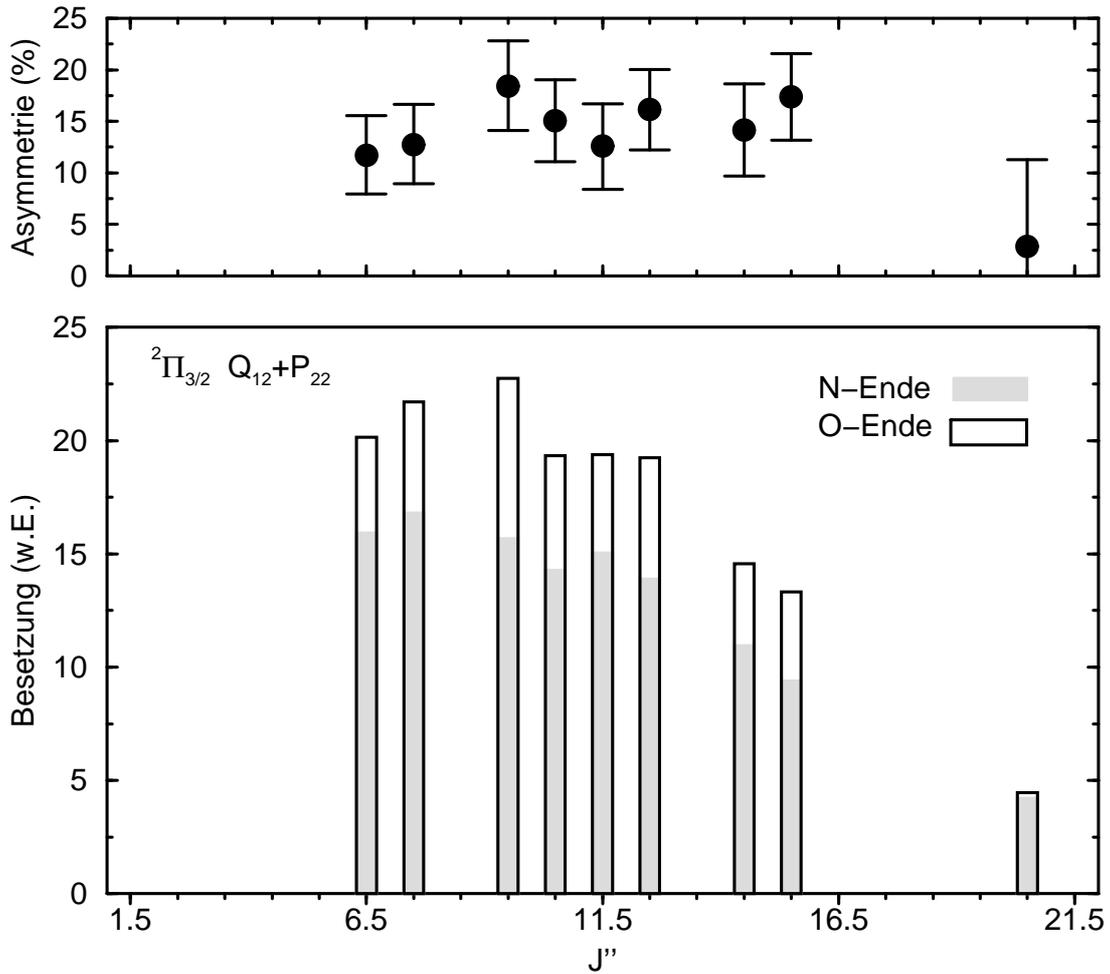


Abbildung 5.12: Rotationsverteilung (unten) und Asymmetrie (oben) für den Anregungszweig $Q_{12}+P_{22}$ nach spekularer Streuung an Pt(100) bei 270°C

früheren Messungen für 100°C [16,19]. Die entsprechende Rotationstemperatur wurde zu $395\pm 2\text{K}$ für N-Ende-Stöße und $385\pm 18\text{K}$ für O-Ende-Stöße ermittelt.

Die Besetzung der Rotationsniveaus im Zustand ${}^2\Pi_{3/2}$ verhält sich ähnlich, wie aus Abbildung 5.12 zu ersehen ist. Die Rotationstemperaturen betragen hier $362\pm 16\text{K}$ für N-Ende-Stöße und $382\pm 13\text{K}$ für O-Ende-Stöße. Bei der Besetzungsasymmetrie kann unter Auslassung des Wertes für $J'' = 20,5$ und mit Hilfe der linearen Regression ein Anstieg von 13% auf 16% für höhere Rotationszustände diagnostiziert werden. Bei der Größe der Fehlerbalken ist dies aber ebenfalls als nicht signifikant anzusehen.

Auch bei der Winkelverteilung der Streuintensitäten treten keine Singularitäten in der Asymmetrie auf. Die Streuung an Pt(110) bei 272°C gibt hierfür ein gutes Beispiel. Abbildung 5.13 und Abbildung 5.14 zeigen das Polar-Diagramm für den Zustand ${}^2\Pi_{1/2}$ $J'' = 8,5$ und die zugehörige Streuasymmetrie über den Streuwinkel aufgetragen. Obwohl die Winkelverteilung selber stärker gebündelt ist, als im Fall niedriger Oberflächentemperaturen, und sich nicht mehr durch eine einzelne \cos^n -Verteilung annähern läßt, zeigt die Streuasymmetrie einen überwiegend glatten Verlauf. Zu größeren Winkeln hin nimmt

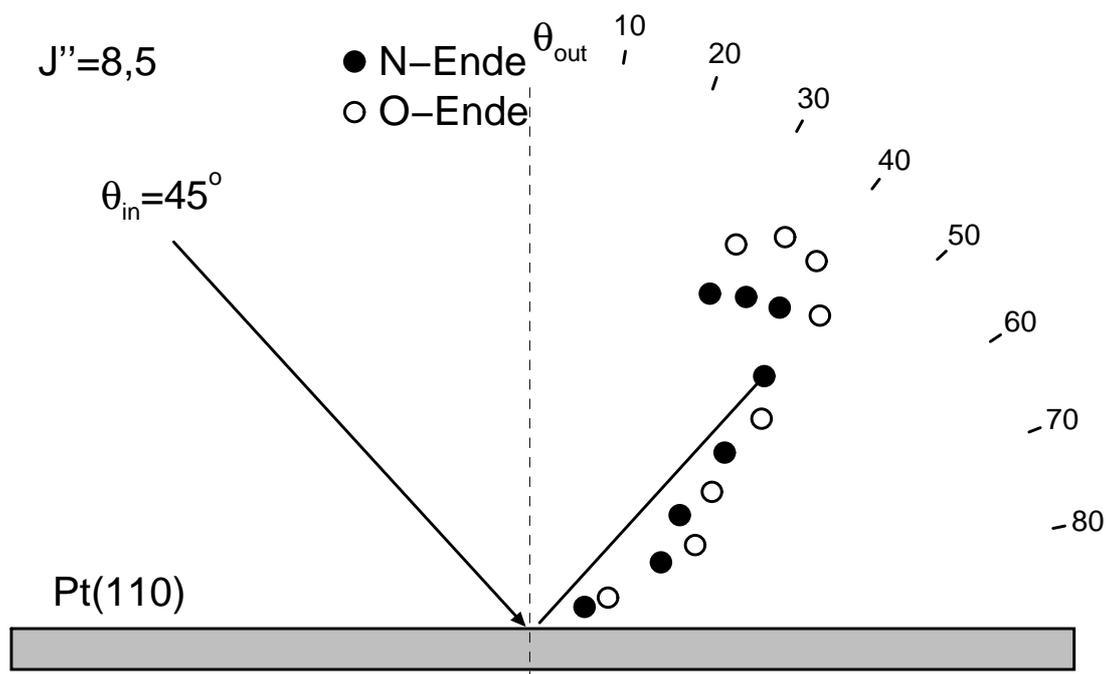


Abbildung 5.13: Polar-Diagramm der Streuung von orientierten NO-Molekülen an Pt(110) bei 272°C. Die Winkelverteilung wurde aus Flugzeitspektren für den Zustand ${}^2\Pi_{1/2}$ $J'' = 8,5$ extrahiert

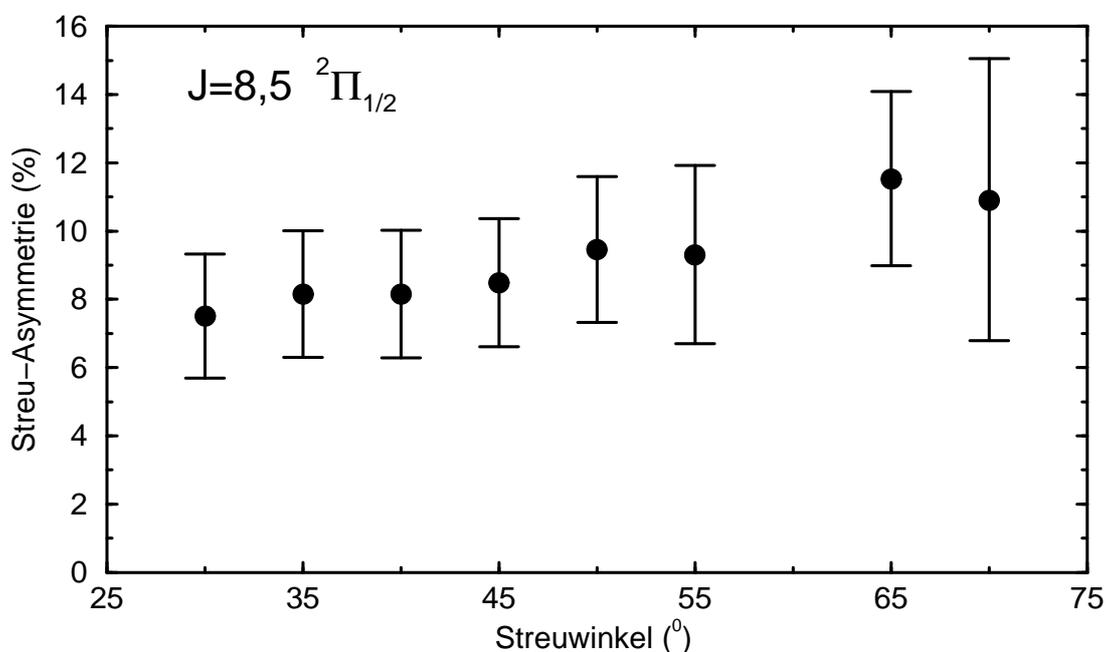


Abbildung 5.14: Streuasymmetrie in der Winkelverteilung der gestreuten NO-Moleküle für NO→Pt(110) bei 272°C. Die Streudaten wurden für den Zustand ${}^2\Pi_{1/2}$ $J'' = 8,5$ aufgezeichnet

die Asymmetrie etwas zu und ist insgesamt mehr als doppelt so hoch wie die Anfangs-Streuasymmetrie für 100°C (siehe Abschnitt 5.3).

5.5 Reaktion von NO mit CO auf Platin

Die Reaktion von NO und CO auf der (100)-Fläche von Platin wurde bereits mit zwei unterschiedlichen Meßverfahren untersucht. Zum einen mit Hilfe der MTDS-Methode [124] in einem Koadsorptions-Experiment ohne Variation der Molekülorientierung. Hier zeigte sich beim Aufheizen der Oberfläche eine sehr charakteristische und „explosive“ Oberflächenreaktion, die bei 120°C zu einer vollständigen Umsetzung aller Adsorbate in einem Temperaturbereich von weniger als 10 K führt [17,18]. Zum anderen wurde der Einfluß der NO-Molekülorientierung auf die Reaktion in einem Molekularstrahl-Experiment untersucht [16,19]. Dabei wurden außergewöhnlich hohe und stark mit der Substrattemperatur variierende Reaktionsasymmetrien gemessen und daraus auf einen precursor-basierten Reaktionsmechanismus geschlossen (Harris-Kasemo, siehe Abschnitt 2.3.4).

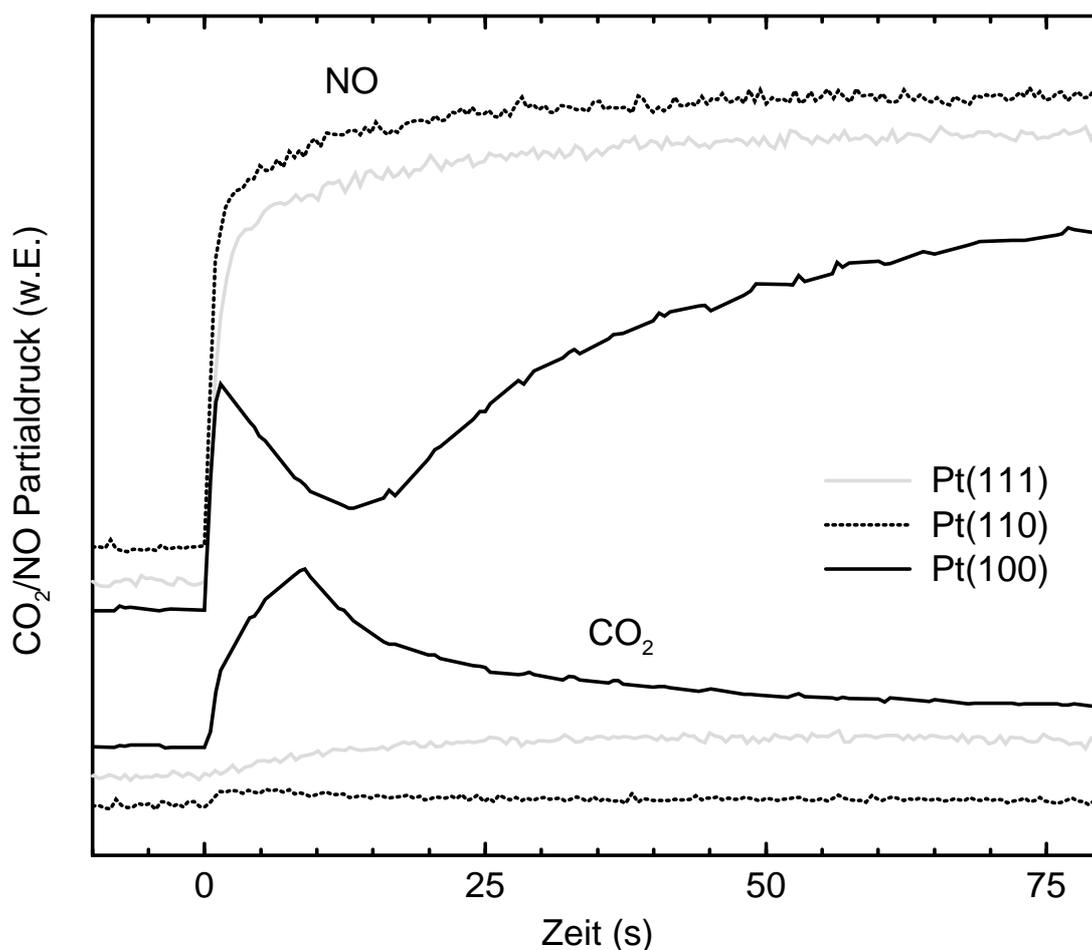


Abbildung 5.15: Verlauf der NO/CO-Reaktion auf den Flächen (100), (110) und (111) für eine Substrattemperatur von 150°C

Die Untersuchung der NO/CO-Reaktion auf Platin wurde im Rahmen dieser Arbeit auf die (110) und die (111)-Fläche ausgedehnt sowie durch die Verwendung der REMPI-Methode und des geschalteten Orientierungsfeldes erweitert. Zunächst soll das Verhalten der Reaktion im Fall unorientierter Moleküle unter Variation der Substrattemperatur betrachtet werden. Dazu wurden die Oberflächen bei der jeweiligen Temperatur durch ein Angebot von 130 L CO mit einer Sättigungsbedeckung vorbelegt. Zum Zeitpunkt $t = 0$ s wurde der NO-Molekularstrahl zugeschaltet.

Wie Abbildung 5.15 am Beispiel der Substrattemperatur von 150°C zeigt, hebt sich die (100)-Fläche in bezug auf den Reaktionsverlauf deutlich von den anderen Oberflächen ab. Während nach dem Einschalten des Molekularstrahls der NO-Partialdruck für Pt(110) und Pt(111) schnell den Bereich des Maximalwertes (also Rückstreuung aller Moleküle) erreicht, kehrt sein Verlauf für Pt(100) schon nach wenigen Sekunden um und durchschreitet ein breites Minimum. Dies ist bedingt durch die Generierung von freien Adsorptionsplätzen im Verlaufe der Reaktion. Gleichzeitig steigt der CO_2 -Partialdruck rapide an und durchläuft ein Maximum zeitlich vor dem Minimum der NO-Kurve. Der CO_2 -Partialdruck für Pt(110) steigt ebenfalls spontan an, aber auf einen wesentlich geringeren Wert, und sinkt bald wieder auf den Basisdruck ab. Auf der (111)-Fläche steigt die Reaktionsrate dagegen anfangs nur langsam, erreicht aber fast den Wert für Pt(100). Betrachtet man das Integral über die CO_2 -Ausbeute, so entstehen innerhalb der ersten 20 Sekunden auf Pt(111) 16% und auf Pt(110) 9% der CO_2 -Menge für Pt(100) im gleichen Zeitraum. Für den gesamten dargestellten Zeitraum von 80 s werden auf Pt(111) immerhin 46% der CO_2 -Menge von Pt(100) gebildet, auf Pt(110) sind es 11%.

Wegen der geringen Signalthöhen sind für Pt(110) und Pt(111) verlässliche quantitative Auswertungen kaum durchführbar. Insbesondere war es nicht möglich, eine signifikante Reaktionsasymmetrie zu ermitteln. Unabhängig vom eingestellten Verstärkungsfaktor der verwendeten Massenspektrometer war das Signal-zu-Rausch Verhältnis so ungünstig, daß die für O-Ende-Stöße und N-Ende-Stöße gemessenen Reaktionsraten innerhalb der Fehlerbalken gleich waren. Die genauere Untersuchung der Abhängigkeit der CO_2 -Produktion von der NO-Molekülorientierung wurde daher auf die (100)-Fläche von Platin beschränkt.

Zunächst wurden winkelintegrale orientierungsabhängige Messungen mit Massenspektrometern und dem geschalteten Orientierungsfeld durchgeführt (siehe Abbildungen 5.16 und 5.17). Dabei wurde in Abständen von 2 Sekunden die Hochspannung vor dem Target zwischen +7 kV und -7 kV umgeschaltet. Nach einer Totzeit von 0,5 s nach jedem Schaltvorgang wurde dann die Messung der CO_2 und NO Partialdrücke für die jeweilige Orientierung begonnen. Da die Meßsignale für beide Orientierungen zeitlich gegeneinander verschoben sind (○: O-Ende, ●: N-Ende), müssen aus den Rohdaten interpolierte Kurven berechnet werden, um die Messungen vergleichend auswerten zu können (durchgezogene Linien).

Das CO_2 -Signal zeigt beständig eine höhere Ausbeute für N-Ende-Stöße, abgesehen vom Beginn der Reaktion bei $t = 0$ s, bei dem die Kurven ineinander übergehen. Die entsprechende Asymmetrie der interpolierten Kurven ist im oberen Teil von Abbildung 5.16 zu sehen. Sie erreicht 3% in der Umgebung des Maximums der CO_2 -Produktion und steigt bis auf knapp 7% an, wenn die NO-Kurve (vgl. Abbildung 5.17) bereits ihr Minimum durchschritten hat und die Oberfläche sich wieder füllt. Nach etwa 100 s haben sich die beiden Reaktionsraten wieder aneinander angenähert und die Asymmetrie verliert

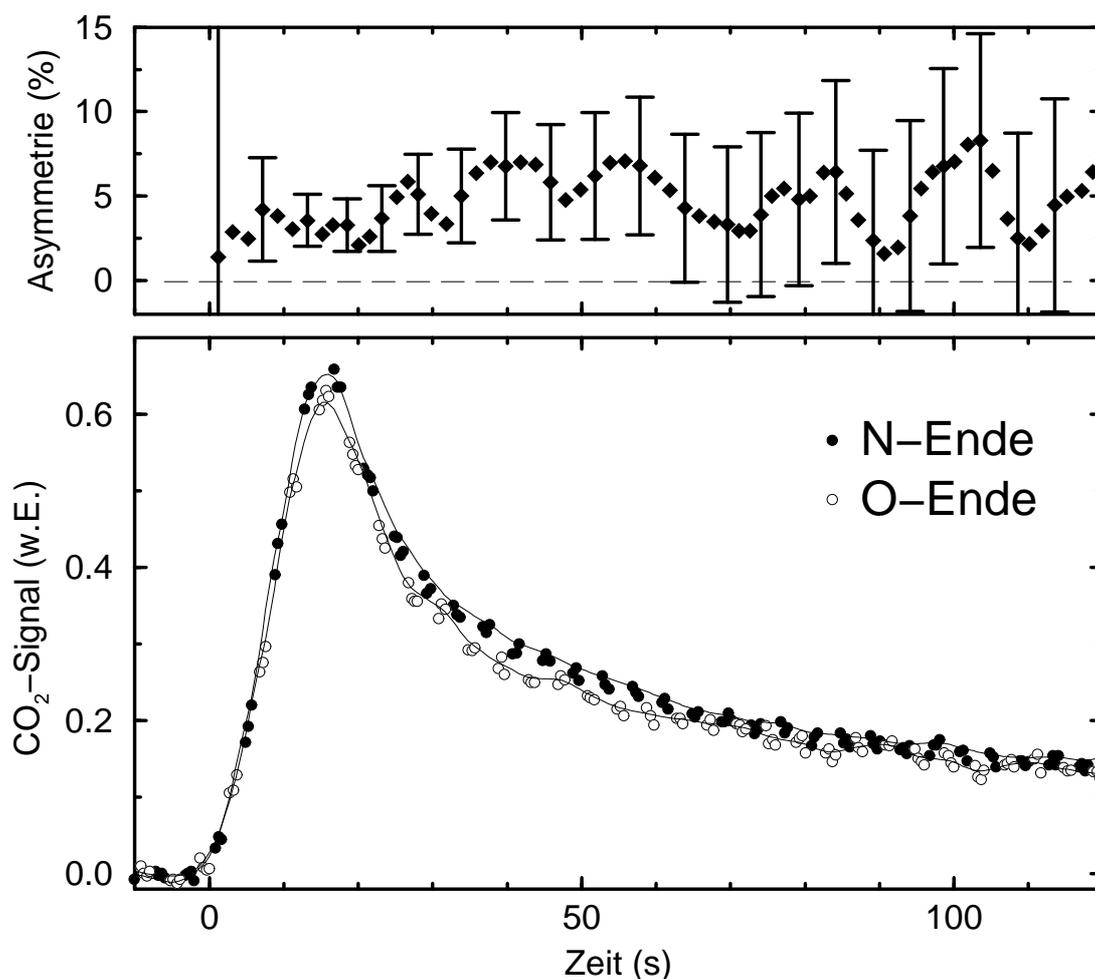


Abbildung 5.16: Verlauf des CO_2 -Signals auf $\text{Pt}(100)$ bei 130°C (unten) und Asymmetrie der interpolierten Kurve (oben)

in diesem Bereich an Bedeutung. Das Verhalten des NO -Partialdrucks sieht anders aus: Zum einen werden nicht so hohe Asymmetriewerte erreicht, zum anderen ist überhaupt nur der Bereich um $t = 20\text{ s}$ durch eine signifikante Asymmetrie gekennzeichnet. Das bedeutet, daß nur im Fall vieler freier Adsorptionsplätze ein sterischer Effekt auftritt.

Dies bestätigt sich auch durch REMPI-Messungen an den zurückgestreuten NO -Molekülen³. Abbildung 5.18 zeigt den Verlauf des Ionensignals für den Zustand ${}^2\Pi_{1/2}$ $J'' = 8,5$ während der Reaktion. Die Oberflächentemperatur betrug 130°C . Zu Beginn der Reaktion, während der ersten 50 Sekunden, treffen die NO -Moleküle noch überwiegend auf adsorbierte CO -Moleküle. Nach dieser Zeit ist der intensive Teil der Reaktion abgeschlossen (vgl. Abbildung 5.16) und die Reaktion findet im wesentlichen über Diffusion der beiden Reaktionspartner statt. Bis hierhin sinkt das REMPI-Signal kontinuierlich ab und geht dann in einen flachen Teil mit deutlich erkennbarer Asymmetrie bezüglich der beiden Molekülorientierungen über. Der Übersichtlichkeit halber sind in der Abbildung

³Abweichend von den Streumessungen in Abschnitt 5.4 wurde hier die Streugeometrie $\theta_{\text{in}} = \theta_{\text{out}} = 30^\circ$ gewählt.

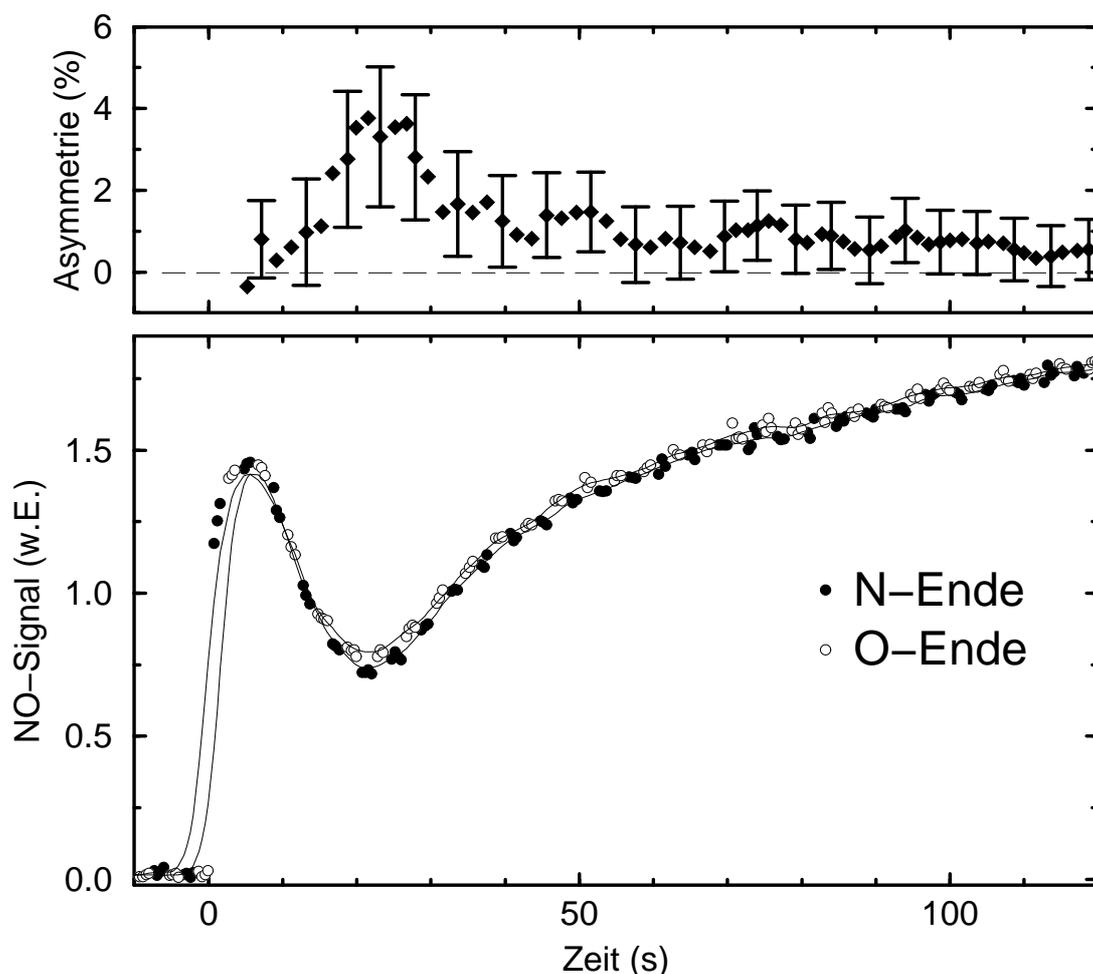


Abbildung 5.17: Verlauf des NO-Signals auf Pt(100) bei 130°C (unten) und Asymmetrie der interpolierten Kurve (oben)

nur zwei repräsentative Fehlerbalken angegeben. Es ist aber ersichtlich, daß angesichts der hohen Streuung der Meßsignale die vollständige Darstellung einer Streuasymmetrie wenig Aussagekraft hat. Statt dessen ist hier exemplarisch der Asymmetriewert im Minimum der REMPI-Kurve angegeben, wie er sich aus den interpolierten Kurven ergibt. Tabelle 5.1 listet diese aus den Messungen bei $J'' = 3,5$ und $J'' = 8,5$ gewonnenen Asymmetriewerte für drei Kristalltemperaturen und drei Streuwinkel.

Allgemein sind wegen der großen Fehlergrenzen die Asymmetriewerte nur begrenzt interpretierbar und werden lediglich bezüglich ihrer tendenziellen Abhängigkeit von den Meßparametern betrachtet. Während die Unsicherheiten der Werte bedingt durch die Meßmethode eher konstant sind, steigt die Streuasymmetrie mit zunehmender Kristalltemperatur systematisch an. Dies gilt qualitativ bei allen Winkeln für beide untersuchten Rotationszustände und deutet auf die Wechselwirkung mit einem zunehmend anisotropen Potential hin. Anders ausgedrückt geschieht die Wechselwirkung an diesem Punkt, also nach Ablauf des größten Teils der Reaktion, stärker über eine unbedeckte Oberfläche. Die Abhängigkeit vom Streuwinkel zeigt ein Umkehren der Tendenz bei $T_s = 140^\circ\text{C}$. Für die-

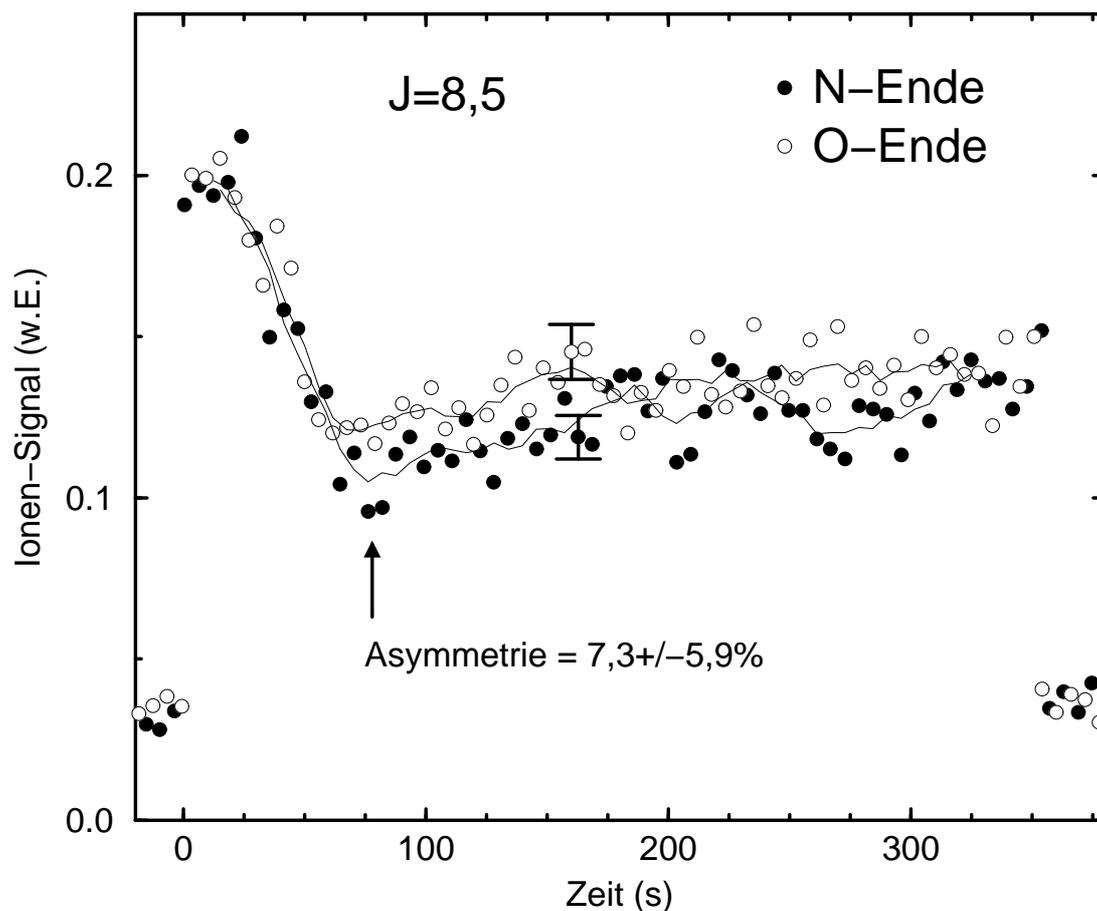


Abbildung 5.18: Ionensignal für den Zustand ${}^2\Pi_{1/2}$ $J'' = 8,5$ während der NO/CO-Reaktion auf Pt(100) bei 130°C . Die Streugeometrie wurde zu $\theta_{\text{in}} = \theta_{\text{out}} = 30^\circ$ gewählt

$J'' = 3,5$ $J'' = 8,5$		T_s		
		120°C	130°C	140°C
θ_f	30°	$3,3 \pm 5,9$ $5,8 \pm 6,0$	$0,8 \pm 6,8$ $7,3 \pm 5,9$	$12,5 \pm 6,7$ $10,3 \pm 6,4$
	40°	$5,5 \pm 7,3$ $2,8 \pm 6,4$	$4,0 \pm 5,1$ $7,6 \pm 6,3$	$10,8 \pm 6,9$ $8,0 \pm 6,4$
	50°	$-0,8 \pm 7,1$ $5,6 \pm 13,9$	$6,5 \pm 6,4$ $21,6 \pm 16,5$	$6,7 \pm 9,9$ $6,9 \pm 8,3$

Tabelle 5.1: Asymmetriewerte des REMPI-Signals für $J'' = 3,5$ und $J'' = 8,5$ bei verschiedenen Kristalltemperaturen T_s und Streuwinkeln θ_f . Die REMPI-Kurven wurden jeweils im Minimum ausgewertet (markierte Position in Abbildung 5.18)

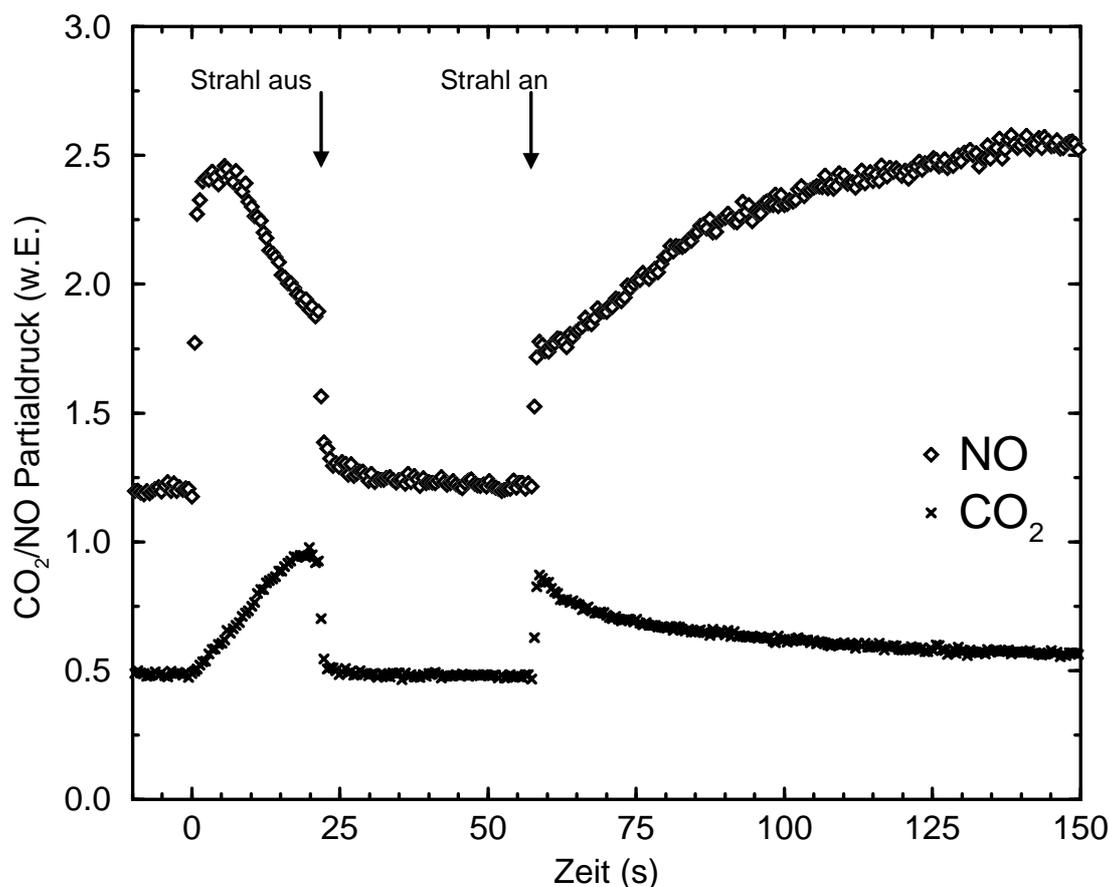


Abbildung 5.19: Verlauf der NO/CO-Reaktion auf Pt(100) bei 130°C mit zwischenzeitlicher Unterbrechung des Molekülstrahls

se Oberflächentemperatur tritt die größte Asymmetrie in spekularer Streurichtung auf⁴, während für die anderen Temperaturen die Asymmetrie mit dem Streuwinkel zunimmt.

An dieser Stelle soll noch die Frage behandelt werden, ob die orientierungsabhängigen Messungen mit Hilfe des geschalteten Feldes ein sinnvolles Ergebnis liefern können, oder ob die Messung bei einer Orientierung noch durch die vorhergehende Orientierung beeinflusst ist. In einer Testmessung (ohne Orientierung) wurde im Verlauf der Reaktion der Molekülstrahl unterbrochen und nach einer gewissen Zeit wieder zugeschaltet. In Abbildung 5.19 sind der Verlauf des NO- und des CO₂-Partialdrucks für diese Messung zu sehen wobei zwischen zwei Meßpunkten eine Zeit von 0,5 s liegt. Es ist deutlich zu erkennen, daß der CO₂-Partialdruck sofort auf einen Wert nahe Null absinkt⁵ und nach dem erneuten Einschalten des Strahls den Verlauf an der alten Stelle fortsetzt. Das bedeutet, daß die Antwortzeit des Systems auf Änderungen in der Strahlintensität und damit folglich auch

⁴Subspekulare Streuwinkel ($< 30^\circ$) sind aus Gründen der Apparaturgeometrie bei diesem System nicht vermeßbar.

⁵Der einzelne Meßwert nach dem Abschalten des Strahls ergibt sich durch die Tatsache, daß mehrere Einzelmessungen aufsummiert werden und daher ein Mittelwert aus Messungen vor und nach dem Abschalten dargestellt wird.

auf Orientierungs-Änderungen unter einer Sekunde liegt. Die Messungen bei einer Orientierung können also genauso interpretiert werden, als ob vorher kein Umschalten aus der anderen Orientierung stattgefunden hätte.

5.6 Interpretation

Die untersuchten Oberflächen unterscheiden sich in bezug auf die Haftung im wesentlichen durch die Werte für den Anfangshaftkoeffizienten, wobei sich die (100)- und die (111)-Fläche sehr ähnlich verhalten und Pt(110) durch einen geringeren Wert auffällt (Abbildungen 5.4, 5.5 und 5.6). Die Haftasymmetrien liegen im Bereich zwischen 0,7% und 2,6% und tendieren dazu, mit steigender Oberflächentemperatur größer zu werden. Die Ähnlichkeit der (hex)-rekonstruierten (100)-Fläche zu der dichtgepackten (111)-Fläche kann ihr gleiches Verhalten erklären. Die Wechselwirkung der NO-Moleküle mit der sauberen Platinoberfläche, die auf allen drei Flächen eine Asymmetrie zugunsten von N-Ende-Stößen bewirkt, scheint in ihrer Orientierungsabhängigkeit unabhängig vom Oberflächenmodell zu sein. Die offene Struktur von Pt(110) trägt im wesentlichen zur Absenkung der Haftwahrscheinlichkeit bei.

Die Streumessungen mit REMPI lassen kaum Unterschiede zwischen den drei Oberflächen erkennen. Charakteristisch ist, daß bei allen untersuchten Systemen die Rotationsverteilung der gestreuten Moleküle recht gut durch eine Boltzmann-Verteilung bzw. die Angabe einer Rotationstemperatur beschrieben werden kann (vgl. Abbildungen 5.11 und 5.12). Andererseits unterscheidet sich diese Temperatur zumeist von der Oberflächentemperatur T_s : Bei $T_s = 210$ K ist sie um etwa 60 K höher (siehe Abbildung 5.10), für $T_s = 550$ K liegt sie mehr als 100 K darunter. Es findet also kein vollständiger Energieausgleich zwischen Molekül und Oberfläche statt. Die Winkelverteilungen sind für niedrige Temperaturen mit einer \cos^2 -Verteilung verträglich (Abbildungen 5.8 und 5.9), für hohe Oberflächentemperaturen werden sie etwas stärker spekulär gerichtet (Abbildung 5.13). Dieses Verhalten läßt den Schluß auf das temporäre Verweilen in einem Precursor-Zustand als einen wesentlichen Streumechanismus zu. Dieses Verhalten gilt sowohl für extrinsische Precursor-Zustände über CO-Adsorbaten wie auch für NO-bedeckte Oberflächen.

Lahaye et al. [125] zeigten in Simulationsrechnungen für das System NO auf Pt(111) für kinetische Energien der einfallenden Moleküle im Bereich zwischen 0,5 eV und 1 eV, daß die Boltzmann-Verteilungen aber auch durch Mehrfachstöße der Moleküle mit der Oberfläche zustande kommen können. Dabei findet im Verlaufe der vielfachen Wechselwirkung eine im Mittel ausgeglichene Energie-Umverteilung innerhalb des Moleküls statt. Das erklärt auch die von der Substrattemperatur verschiedenen Rotationstemperaturen. In den hier vorgestellten Messungen liegen die Translationsenergien allerdings deutlich niedriger und damit sind auch längere Wechselwirkungszeiten möglich.

Die Asymmetrien sowohl der Zustandsbesetzungen als auch der Winkelverteilungen der gestreuten Moleküle deuten auf einen orientierungsabhängigen Einfangmechanismus hin. Es findet keine erhöhte Anregung hoher oder auch niedriger Rotationszustände statt (sogenannte "rotational rainbows", wie sie von Kleyn und Mitarbeitern für den Fall höherer Translationsenergien bei NO→Pt(111) beobachtet wurden [126–128]) und keine Bevorzugung einer Streurichtung durch Moleküle einer bestimmten Orientierung. Das bedeutet, daß die Molekülorientierung nur Einfluß darauf hat, ob das Molekül nach dem Stoß mit

der Oberfläche adsorbiert oder nicht. Zurückgestreute NO-Moleküle unterscheiden sich für unterschiedliche Anfangsorientierungen nur durch ihre Streuamplitude, nicht durch ihren Zustand. Hinzu kommt, daß für die Wechselwirkung über einen Precursor, sei es über CO oder NO als Adsorbat, in den hier untersuchten Systemen keine signifikanten Asymmetrien nachgewiesen werden konnten. Nur für einen sehr engen Kontakt mit der Oberfläche, also bei niedrigen Bedeckungen treten deutliche sterische Effekte auf.

Solche Effekte lassen sich durch ein einfaches Potential-Modell reproduzieren [125], das aus einer Überlagerung eines attraktiven Potentials für das N-Ende und eines rein repulsiven Potentials für das O-Ende besteht. Diese deutliche Anisotropie, wie sie für saubere Platin-Oberflächen aufgrund der bekannten Adsorptionsgeometrie vernünftig erscheint, tritt offensichtlich in den extrinsischen Precursor-Zuständen nicht mehr auf.

Die Reaktion zwischen NO und CO wird von Platin katalysiert. Dabei hebt sich die (100)-Fläche von den anderen Oberflächen durch ihre besondere Aktivität in den Molekularstrahl-Experimenten ab. Während für Pt(110) und Pt(111) nur wenig CO₂ produziert wird und der größte Teil der NO-Moleküle zurückgestreut wird, findet auf Pt(100) eine eher heftige Reaktion der beiden Partner statt, die innerhalb von etwa 50 Sekunden (je nach Oberflächentemperatur) lokal alle CO-Adsorbate entfernt (siehe Abbildung 5.15). Anschließend läuft die Reaktion über die Diffusion der adsorbierten NO-Moleküle ab. Das beobachtete unterschiedliche Verhalten der Oberflächen korrespondiert mit der Annahme, die Aktivität der Pt(100)-Oberfläche sei an eine Umstrukturierung der Oberfläche gebunden. Bestünde ein intensitätsmäßig relevanter Reaktionsmechanismus aus einem vorgelagerten Zustand (HK) so wäre seine Existenz nicht mit dieser Ausschließlichkeit an die Pt(100)-Oberfläche gebunden.

Der Einsatz des geschalteten Orientierungsfeldes zeigt in den orientierungsabhängigen Messungen an Pt(100), daß der Einfluß der Molekülorientierung auf die CO₂-Produktion nicht mehr als maximal 6% beträgt. Dabei treten meßbare Asymmetrien auch erst auf, nachdem durch die Reaktion bereits ein Großteil der CO-Adsorbate entfernt wurde (vgl. Abbildungen 5.16 und 5.17). Auch in REMPI-Messungen an den zurückgestreuten Molekülen (Abbildung 5.18) ist zu Beginn der Reaktion keine Streuasymmetrie nachzuweisen. Der Übergang von Stößen auf CO-bedeckte Oberflächenplätze zu adsorbatfreien Plätzen ist in den REMPI-Messungen durch den Abfall der Streuintensität auf die Hälfte gut zu erkennen (vgl. Abschnitt 5.4). Dies ist ein weiteres Indiz dafür, daß die Molekülorientierung nur in unmittelbarer Wechselwirkung mit der Platinoberfläche einen Einfluß auf die Reaktion hat. Wäre ein orientierungs-sensitiver Precursor-Zustand direkt an der NO/CO-Reaktion auf Pt(100) beteiligt, so müßte sich dies in der Streuung der NO-Moleküle deutlicher zeigen. Es ist also davon auszugehen, daß ein Harris-Kasemo-Mechanismus, also die Reaktion aus einem Precursor, nur eine untergeordnete Rolle bei der NO/CO-Reaktion spielt oder keine orientierungsabhängige Komponente besitzt. Diese Interpretation wird auch durch winkelaufgelöste Flugzeitmessungen am selben System unterstützt [129].

Kapitel 6

Zusammenfassung

Die vorgestellten Meßergebnisse betreffen die Haftung, die Streuung und die Reaktion mit CO von NO-Molekülen auf den drei niedrig indizierten Platin Einkristallflächen (100), (110) und (111). Mit Hilfe einer zustandsselektiven Molekularstrahlapparatur können die NO-Moleküle im Rotations-Grundzustand $^2\Pi_{1/2}$ präpariert und in der Gasphase so orientiert werden, daß sie bevorzugt entweder mit dem N-Ende oder mit dem O-Ende auf die Targetoberfläche treffen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden eine Reihe von Erweiterungen der bestehenden Apparatur durchgeführt. Diese hatten zum Ziel, Streuung und Reaktion mit Hilfe der Methode der resonant verstärkten Mehrphotonen-Ionisation (REMPI) untersuchen zu können. Dazu wurde ein drehbarer REMPI-Detektor entworfen und zusammen mit Hard- und Software für Messung und Auswertung realisiert und umfassend getestet.

NO weist einen hohen Anfangshafteffizienten S_0 für alle drei Oberflächen auf, wobei die offenere (110)-Fläche mit $S_0 \approx 80\%$ gegenüber $S_0 \approx 90\%$ auf den übrigen Flächen für NO-Moleküle deutlich weniger attraktiv ist. Die Haftwahrscheinlichkeit ist größer, wenn die Moleküle mit dem N-Ende auftreffen und die Haftasymmetrie beträgt zwischen 0,7% und 2,6%.

Die Streuung von NO an sauberem oder adsorbatbedecktem Platin führt auf allen Oberflächen zu einer subspekularen Streuwinkelverteilung, die für niedrige Temperaturen ($< 150^\circ\text{C}$) mit einer \cos^2 -Verteilung verträglich ist und für höhere Temperaturen nicht mehr durch eine einfache \cos^n -Charakteristik beschrieben werden kann. Die Besetzung der Rotationszustände der gestreuten Moleküle läßt sich in allen untersuchten Fällen hinreichend gut mit einer Boltzmann-Verteilung annähern und somit durch eine Rotationstemperatur ausdrücken. Die ermittelten Rotationstemperaturen liegen bei Substrattemperaturen von -60°C um etwa 60 K höher, bei 270°C um rund 150 K niedriger als die Temperatur des Targets. Es findet also zum einen kein vollständiger Temperaturausgleich statt, zum anderen ergibt sich aber eine thermisch darstellbare Verteilung der Energie auf die Rotationszustände der gestreuten Moleküle. Es ist also davon auszugehen, daß die Moleküle zum allergrößten Teil in einem Precursor-Zustand für eine gewisse Zeit verweilen und danach wieder desorbieren ("Trapping-Desorption"), wobei sie einen Teil der Information über die Streugeometrie beibehalten.

Messungen mit gasphasen-orientierten NO-Molekülen ergaben nur für die Streuung an sauberen Platinoberflächen deutliche Streuasymmetrien. Winkel- und rotationsaufgelöste Untersuchungen der Streuasymmetrien zeigten zumeist einen konstanten Verlauf als Funktion des Streuwinkels oder der Rotationsquantenzahl.

Platin zeichnet sich durch seine katalytische Aktivität für die Reaktion zwischen NO und CO aus. Bei den drei Oberflächen weist Pt(100) um eine Größenordnung höhere Reaktionsraten auf, wenn NO auf eine mit CO bedeckte Oberfläche trifft. Im Bereich um 130°C läuft auf Pt(100) die Reaktion sehr intensiv ab und zeigt eine Asymmetrie zugun-

sten von N-Ende Stößen. Für die anderen Flächen konnte eine Asymmetrie wegen des geringen Signals nicht nachgewiesen werden. Mit Hilfe des geschalteten Orientierungsfeldes konnte die Asymmetrie auch in den Phasen der Reaktion gemessen werden, über die bisher mit separaten Messungen wegen der ungleichen Zeitachsen keine verlässliche Aussage gemacht werden konnte. Danach zeichnet sich die Reaktionsasymmetrie auf Pt(100) durch einen recht konstanten Verlauf mit Werten zwischen 4 und 6% aus. Die extremen Anfangsasymmetrien früherer Messungen konnten nicht bestätigt werden, wobei allerdings gerade die Anfangswerte mit der neuen Methode technisch bedingt nicht mit der gleichen Zuverlässigkeit zugänglich sind. Insgesamt deuten die Asymmetriewerte auf eine ausschließliche Reaktion aus dem adsorbierten Zustand beider Reaktionspartner, also einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus hin.

REMPI-Untersuchungen der während der Reaktion zurückgestreuten NO-Moleküle zeigen gerade zu Beginn der Reaktion, also wenn NO auf die mit CO sättigungsbedeckte Oberfläche trifft, keine nachweisbare Streuasymmetrie. Diese stellt sich erst im Verlaufe der Reaktion ein, wenn die NO-Moleküle nicht mehr überwiegend auf adsorbierte CO-Moleküle, sondern auf NO oder freie Oberflächenplätze treffen. Dies und die Ergebnisse der Streumessungen zeigen, daß sterische Effekte in der Wechselwirkung zwischen NO und Platinoberflächen wesentlich an einen engen Kontakt zur Oberfläche gekoppelt sind und nicht in vorgelagerten Zuständen (Precursor) auftreten.

Ob die Reaktion zwischen NO und CO in der getesteten Konfiguration zusätzlich vermittelt eines extrinsischen Precursor-Zustandes abläuft, also dem von Harris und Kasemo [62] beschriebenen Mechanismus entspricht, läßt sich anhand der Daten nicht abschließend feststellen. Es ist jedoch stark anzunehmen, daß dieser Precursor keine orientierungsabhängige Einfangwahrscheinlichkeit besitzt und deshalb nicht für die Reaktionsasymmetrien verantwortlich ist. Dies bedeutet wiederum, daß sein Einfluß auch zu Beginn der Reaktion relativ klein ist.

Für die Zukunft bietet sich die Anwendung der REMPI-Methode unter Variation der Translationsenergie der NO-Moleküle an. Dies erschließt einen neuen und in bezug auf die Dynamik der Molekül-Oberflächen-Wechselwirkung wichtigen Meßparameter. Dabei ist insbesondere die hochreaktive Pt(100)-Fläche und ihr Einfluß auf die NO/CO-Reaktion von Interesse. Aber auch die systematische Untersuchung weiterer Kristalle wie beispielsweise die bereits an diesem Projekt eingesetzte Rh(100) Oberfläche versprechen interessante Ergebnisse.

Anhang A

Auswerte–Algorithmus

Das in Kapitel 4 beschriebene Auswerteprogramm ist in der Lage, REMPI–Spektren selbständig auszuwerten. An dieser Stelle werden die Auswertealgorithmen des Programms und die verwendeten Methoden der Fehlerrechnung dargestellt.

Der Auswerte–Prozeß bezieht sämtliche Datensätze (Ionensignal, UV–Signal etc.) eines REMPI–Spektrums ein. Soweit nicht anders vermerkt, werden die vorgestellten Algorithmen aber auf den Datensatz des Ionensignals angewendet. Eine vollständige Auswertung mit Bestimmung der Rotationstemperaturen beinhaltet folgende Schritte:

- Glättung der Rohdaten
- Bestimmung und Abzug des Untergrundes für das Spektrum
- Aufspüren von Peaks und Anpassung des Spektrums an theoretische Linienpositionen
- Bestimmung der zur Auswertung geeigneten Peaks und deren Intensität
- Normierung der Peakintensitäten auf die UV–Intensität und die QMA–Signalhöhe (beides optional)
- Umrechnung der Intensitätsverteilung für die Darstellung im Boltzmannplot
- Gewichtete lineare Regression zur Bestimmung der Rotationstemperaturen aus dem Boltzmannplot
- Anpassung einer Boltzmannverteilung an die gemessenen Daten mit Hilfe der Vorgabewerte aus der Regression

Der übliche Algorithmus für die Glättung von Meßkurven ist die gewichtete Mittelung über eine bestimmte Anzahl an Nachbarpunkten. Ein verrauschtes Meßsignal kann aber auch durch Auswertung der Fouriertransformierten geglättet werden. Dabei werden aus dem Fourierspektrum einfach die hochfrequenten Terme entfernt bzw. gedämpft. Dieser Algorithmus hat den Vorteil, daß sich seine Wirkung nur bei verrauschten Signalen entfaltet. Ein glattes Spektrum enthält erst gar keine hochfrequenten Fourierkomponenten und verändert sich durch die Frequenzbeschnidung nicht. Ein solcher Algorithmus kann also bei einer systematischen Auswertung vieler Spektren pauschal angewendet werden, ohne eine „ungleiche“ Behandlung der Spektren befürchten zu müssen.

Zur Bestimmung des Untergrundes wird eine Regression über alle potentiellen Untergrundpunkte durchgeführt. Die Regression kann linear, quadratisch oder von höherer Ordnung sein (maximal Polynom 5. Grades). Als potentielle Untergrundpunkte gelten alle Meßpunkte, die in Kurvenbereichen „kleiner Steigung“ liegen. Eine kleine Steigung

ist in diesem Zusammenhang ein bestimmter (im Programm einstellbarer) Bruchteil der größten im Spektrum auftretenden Steigung, typischerweise 2% davon.

Die Ableitung eines Spektrums kann mittels einer Fast Fourier Transformation (FFT) bestimmt werden [130]. Ist $F(y)$ die Fouriertransformierte von $f(x)$ und $G(y)$ die Fouriertransformierte von $f'(x)$, dann gilt

$$G(y) = F(y) \cdot iy . \quad (\text{A.1})$$

Dies ist ein universeller Algorithmus zur Untergrundbestimmung, der keine speziellen Eigenschaften von REMPI-Spektren verwendet. Von dem gesuchten Untergrund wird lediglich erwartet, daß er weitestgehend waagrecht verläuft und im Datensatz tatsächlich stückweise vorkommt. Durch die Möglichkeit, Polynome höherer Ordnung anzupassen, kann eine leichte Krümmung des Untergrundes gut ausgeglichen werden.

Der ermittelte Untergrund ist mit einer Unsicherheit behaftet, die aus der Regression und den statistischen Unsicherheiten der Meßwerte ermittelt wird (die Formeln dazu werden im Anhang B erläutert). Diese Unsicherheit wird in nachfolgenden Rechnungen im Rahmen der Fehlerfortpflanzung berücksichtigt.

Die Auswertung der Peakhöhen geschieht durch Integration von Meßwerten in einer kleinen Umgebung um festgelegte Linienpositionen. Diese theoretischen Linienpositionen sind in einer Datei abgelegt und wurden nach Formeln aus [33] berechnet. Der entscheidende Schritt ist nun die Zuordnung der theoretischen Linienpositionen zu Punkten im gemessenen Spektrum.

Dies kann mit zwei unterschiedlichen Algorithmen erreicht werden. Der erste Algorithmus sucht aus dem Spektrum die Peaks heraus, die bestimmte Anforderungen an Peakbreite und Peaksymmetrie erfüllen. Von diesen Peaks wird angenommen, daß sie nicht aus einer Überlagerung mehrerer vergleichbar starker Linien bestehen. Solche einzelnen Linien werden dann ebenfalls aus der Liste aller theoretischen Linienpositionen herausgesucht und durch Verschiebung und geringfügige Streckung der x-Achse auf eine minimale Abweichung von der jeweiligen Positionen im realen Spektrum optimiert.

Dabei können die Einzelpeaks auf zwei Arten im Spektrum identifiziert werden: Durch eine Suche nach Gruppen von Meßpunkten oberhalb eines bestimmten Signalpegels oder durch Ableitung des Spektrums und eine Suche nach symmetrischen Ausschlägen in direkter Umgebung eines Nulldurchgangs. Die erste Methode ist zuverlässiger bei der Bestimmung kleiner Peaks, die zweite ermöglicht eine genauere Symmetriepfung, wie sie zur Detektion von Einzelpeaks erforderlich ist. In jedem Falle muß die Peakbreite einem vorgegebenen Wert entsprechen, damit der Peak berücksichtigt wird.

Der zweite Algorithmus zur Anpassung der Linienpositionen basiert auf der Suche nach dem größtmöglichen Überlapp zwischen dem gemessenen und einem theoretischen Spektrum im Ganzen.

Damit beide Algorithmen ein sinnvolles Ergebnis liefern, muß das theoretische Spektrum eine ähnliche Verteilung haben wie das gemessene. Dazu wird dem Programm vom Benutzer eine Rotationstemperatur vorgegeben, mit deren Hilfe die Linienstärken berechnet werden. Diese Temperatur-Vorgabe ist relativ unkritisch (ein Faktor 2 beeinflußt das Ergebnis nicht) und „trimmt“ nicht etwa das Resultat der Rotationstemperaturbestimmung. Es ist aber leicht einzusehen, daß der Versuch, ein REMPI-Spektrum von

300 Kelvin auf das Spektrum des fokussierten Molekülstrahls (siehe Abbildung 5.1) abzubilden, kein vorhersagbares Ergebnis für die Peakzuordnung liefert.

Sind die Intensitäten der verwendbaren (also nicht überlagerten) Peaks bestimmt, kann unter Berücksichtigung der Hönl–London–Faktoren $\tilde{S}_{J'',J'}$, der UV–Intensität und ggf. des QMA–Signals als Referenz für den NO–Partialdruck die relative Besetzung der Rotationszustände J'' ermittelt werden. Die Unsicherheiten der Besetzungszahlen werden unter Berücksichtigung der Fehlerfortpflanzung aus den Unsicherheiten des Untergrundes und der Meßwerte für das Ionen- und das UV–Signal ermittelt.

In der letzten Stufe der Auswertung werden die Besetzungszahlen umgeformt und in einem Boltzmannplot dargestellt. Für eine thermische Verteilung liegen die Punkte dann auf einer Geraden (siehe Abschnitt 2.2). Eine gewichtete lineare Regression (in Anhang B beschrieben) liefert den wahrscheinlichsten Wert für die Rotationstemperatur sowie die zugehörige Unsicherheit.

Die so ermittelte Rotationstemperatur kann jedoch noch von dem Idealwert¹ abweichen. Das liegt daran, daß die Verwendung der linearen Regression folgende Annahme impliziert: Abweichungen zwischen Regressionskurve und Meßwerten sind quadratisch zu bewerten und damit unabhängig von ihrem Vorzeichen. In der logarithmische Darstellung eines Boltzmannplots gilt dies aber nicht. Vielmehr definieren die σ_y jedes Meßwertes y einen symmetrischen Unsicherheits–Bereich nur in der linearen Auftragung. Nach der Logarithmierung ist dieser Bereich verzerrt, was durch die einfache Fortpflanzung der σ_y in den logarithmischen Darstellungsraum aber unberücksichtigt bleibt. Dies beeinflußt das Ergebnis um so mehr, je stärker die Wertepaare von einer Geraden abweichen.

Zur Lösung dieses Problems wird bei drei oder mehr Meßwerten nach der linearen Regression eine Anpassung der Boltzmannverteilung an die ursprünglichen Meßwerte vorgenommen. Dabei erfolgt eine Iteration nach dem Newton–Verfahren [131], wie sie auch zur Auswertung von Flugzeitspektren verwendet wurde [20]. Da dieses Verfahren bei hinreichend guten Startwerten sehr schnell und zuverlässig konvergiert, werden die Ergebnisse der linearen Regression hierfür eingesetzt.

¹Als Idealwert sei hier diejenige Temperatur T_0 bezeichnet, für die eine Boltzmannverteilung $B(T_0)$ die beste Annäherung der Meßdaten ergibt (definiert nach der Methode der kleinsten Quadrate).

Anhang B

Methoden der Bestimmung von Unsicherheiten

Das Problem der Variation von Meßwerten war schon seit dem 19. Jahrhundert der Grund für die statistische Behandlung von Daten. Dabei ist aber bis zum Beginn dieses Jahrhunderts der Variation selber als zu betrachtende und auszuwertende Größe kaum Beachtung geschenkt worden, wie Fisher 1925 ausführte:

To speak of statistics as the study of variation also serves to emphasize the contrast between the aims of modern statisticians and those of their predecessors. For until comparatively recent times, the vast majority of workers in this field appear to have no other aim than to ascertain aggregate, or average, values. The variation itself was not an object of study, but was viewed instead as a troublesome circumstance which detracted from the value of the average. The error curve of the *mean* of a normal sample has been familiar for a century, but that of the *standard deviation* was the object of researches up to 1915.

Ronald A. Fisher, *Statistical Methods for Research Workers*, Edinburgh 1925, Seite 3.

Grundsätzlich tauchen im Zusammenhang mit physikalischen Messungen drei Arten von Unsicherheiten auf:

- Meß–Unsicherheiten (oft auch als Meßfehler bezeichnet), die darauf beruhen, daß die Messung einer (physikalischen) Größe nicht mit beliebiger Genauigkeit möglich ist. Diese inhärenten Fehler können systematischer oder statistischer (zufälliger) Natur sein.
- Anpassungs–Unsicherheiten, die sich ergeben, wenn die Anpassung gemessener und ggf. mathematisch umgeformter Werte an ein Modell nicht differenzfrei möglich ist.
- fortgepflanzte Unsicherheiten bei der mathematischen Umformung oder Verknüpfung von Werten.

Obwohl sich statistische und systematische Unsicherheiten in physikalischen Messungen selten eindeutig trennen lassen, unterscheiden sie sich doch sehr stark in ihrer experimentellen und mathematischen Handhabbarkeit.

Systematische Unsicherheiten führen in der Regel zu einer stets gleichen oder zumindest ähnlichen Veränderung der Meßwerte in eine bestimmte Richtung. Sie lassen sich durch genaue Analyse des Meßprozesses schon bei der Messung vermindern oder bei genauer Kenntnis ihrer Ausprägung im Auswerteverfahren herausrechnen. Darüber hinaus sind systematische Unsicherheiten aber nicht durch ein allgemeines mathematisches Modell behandelbar. Die einzige systematische Unsicherheit, die im Auswerteprogramm berücksichtigt wird, ist die Verschiebung und Stauchung der x–Achse. Sie wird explizit durch Testverfahren eliminiert und geht danach nicht mehr in die weitere Berechnung ein.

Im Gegensatz dazu sind statistische Unsicherheiten fest mit dem Meßprozeß verbunden und lassen sich kaum beeinflussen. Sie können aber, wie die anderen erwähnten Unsicherheiten auch, leicht mathematisch ausgewertet werden. Eine gute Darstellung entsprechender Methoden findet sich in [132]. Die hier vorgestellten Formeln beruhen auf den gängigen Verfahren der Statistik und der Methode der kleinsten Quadrate. Sie implizieren folgende zwei Annahmen über die Unsicherheiten von Meßwerten:

1. Die Einzelabweichungen der Meßwerte vom „wahren“ Wert sind rein statistisch und hängen nicht von irgendeinem Parameter ab.
2. Die Einzelmeßwerte sind um den „wahren“ Wert normal-verteilt.

Dies kann für die einzelnen Meßwerte eines REMPI-Spektrums als zutreffend angenommen werden. Die Ionen-, UV- und QMA-Signale sind Mittelungen über N Einzelmessungen y_i und als ihre Unsicherheit wird die entsprechende Standardabweichung $\sigma_{\hat{y}}$ des Mittelwertes \hat{y} für diesen Satz von Einzelmessungen genommen:

$$\hat{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad (\text{B.1})$$

$$\sigma_{\hat{y}} = \sqrt{\frac{N \sum_{i=1}^N y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N y_i\right)^2}{N^2(N-1)}} \quad (\text{B.2})$$

Hängt eine Funktion f von den mit Unsicherheiten behafteten Parametern x_1, x_2, x_3, \dots ab, dann ist die Unsicherheit von f nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz von Gauß [133]

$$\sigma_f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \sigma_{x_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \sigma_{x_2}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_3} \sigma_{x_3}\right)^2 + \dots}, \quad (\text{B.3})$$

falls die σ_{x_i} unabhängig voneinander sind. Ansonsten liefert die einfache Summe

$$\sigma_f = \left|\frac{\partial f}{\partial a}\right| \sigma_a + \left|\frac{\partial f}{\partial b}\right| \sigma_b + \left|\frac{\partial f}{\partial c}\right| \sigma_c + \dots \quad (\text{B.4})$$

den maximalen Fehler von f . Bei der Auswertung der REMPI-Spektren wird Gleichung B.3 angewendet.

Damit ergibt sich für die Unsicherheit der Peakintensitäten

$$n_{(J'',J')} = (I - B)/(U^2 \tilde{S}_{J'',J'})$$

(vgl. Abschnitt 2.2) die Formel

$$\sigma_n^2 = \left(\frac{1}{U^2 \tilde{S}_{J'',J'}}\right)^2 \left(\sigma_I^2 + \frac{(I - B)^2}{U^2} \sigma_U^2 + \sigma_B^2\right), \quad (\text{B.5})$$

wobei B der ermittelte Untergrund des Spektrums, I das Ionensignal für den entsprechenden Peak, U das dazugehörige UV-Signal und $\sigma_B, \sigma_I, \sigma_U$ die entsprechenden Unsicherheiten darstellen. $\tilde{S}_{J'', J'}$ sind die normierten Hönl-London-Faktoren zum Übergang $J'' \rightarrow J'$.

Ein sehr wichtiger Punkt ist die Berechnung von Unsicherheiten bei der gewichteten Regression. In der Literatur (siehe z. B. [134]) findet man üblicherweise die einfache lineare Regression für N Wertepaare (x_i, y_i)

$$y = a + b x$$

mit

$$a = \frac{(\sum x_i^2)(\sum y_i) - (\sum x_i)(\sum x_i y_i)}{\Delta} \quad (\text{B.6})$$

$$b = \frac{N(\sum x_i y_i) - (\sum x_i)(\sum y_i)}{\Delta} \quad (\text{B.7})$$

$$\Delta = N(\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2$$

und für die Unsicherheiten der Regressionsgrößen a und b

$$\sigma_a^2 = \frac{\sigma_y^2 \sum x_i^2}{\Delta} \quad (\text{B.8})$$

$$\sigma_b^2 = \frac{N\sigma_y^2}{\Delta} \quad \text{mit} \quad (\text{B.9})$$

$$\sigma_y^2 = \frac{1}{N-2} \sum (y_i - a - b x_i)^2. \quad (\text{B.10})$$

Wichtig ist an dieser Stelle, daß es sich nur um die Unsicherheiten von a und b bezüglich der Anpassung der Wertepaare an eine Gerade handelt. Sind die Werte sehr gut linear korreliert, dann werden σ_a und σ_b klein, unabhängig von den Unsicherheiten der y_i . Man betrachte den Grenzfall $N = 2$, bei dem sich immer eine eindeutige Gerade finden läßt mit dem Ergebnis $\sigma_a = \sigma_b = 0$, was angesichts der oben gemachten Aussagen über inhärente Unsicherheiten unrealistisch erscheint. Weiterhin trägt jedes Wertepaar gleichermaßen zur Bestimmung von a und b bei, ungeachtet der Verlässlichkeit der einzelnen Werte.

In diesen Fällen liefert die gewichtete lineare Regression genauere Abschätzungen für a, b, σ_a und σ_b . Hierzu sind die statistischen Gewichte w_i der Wertepaare (x_i, y_i) zu berücksichtigen [135]. Diese berechnen sich aus den Unsicherheiten σ_{y_i} gemäß

$$w_i = \frac{1}{\sigma_{y_i}^2}. \quad (\text{B.11})$$

Dann sind die Regressionsgrößen a und b gegeben durch

$$a = \frac{(\sum w_i x_i^2)(\sum w_i y_i) - (\sum w_i x_i)(\sum w_i x_i y_i)}{\Delta} \quad (\text{B.12})$$

$$b = \frac{(\sum w_i)(\sum w_i x_i y_i) - (\sum w_i x_i)(\sum w_i y_i)}{\Delta}, \quad (\text{B.13})$$

wobei

$$\Delta = \left(\sum w_i \right) \left(\sum w_i x_i^2 \right) - \left(\sum w_i x_i \right)^2 .$$

Für die Auswertung der REMPI-Testspektren während der Einführung und Erprobung der Meßmethode wurden die Gleichungen B.12 und B.13 verwendet [26]. Die Bestimmung der σ_a und σ_b erfolgte nur unter Berücksichtigung der σ_{y_i} , da diese wegen des ausgeprägten Linearzusammenhangs der Wertepaare (x_i, y_i) die Größe von σ_b wesentlich bestimmten.

Im allgemeinen Fall muß sowohl σ_y (siehe Gleichung B.10) als auch die individuellen σ_{y_i} berücksichtigt werden. Das Auswerteprogramm führt auch Regressionen höherer Ordnung durch, daher folgt hier die verallgemeinerte Darstellung¹:

$$y = a + b x + c x^2 + d x^3 + \dots \quad (\text{B.14})$$

Die Lösung für die Regressionskoeffizienten ist leicht in Matrixschreibweise darstellbar. Man setzt

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \sum w_i & \sum w_i x_i & \sum w_i x_i^2 & \dots \\ \sum w_i x_i & \sum w_i x_i^2 & \sum w_i x_i^3 & \dots \\ \sum w_i x_i^2 & \sum w_i x_i^3 & \sum w_i x_i^4 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad \mathbf{k} = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad \mathbf{r} = \begin{pmatrix} \sum w_i y_i \\ \sum w_i x_i y_i \\ \sum w_i x_i^2 y_i \\ \vdots \end{pmatrix}$$

und löst die Gleichung

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{k} = \mathbf{r} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{k} = \mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{r} . \quad (\text{B.15})$$

\mathbf{A} ist invertierbar, wenn mindestens $\dim(\mathbf{A})$ paarweise verschiedene Werte (x_i, y_i) existieren. Definiert man den Regressionsfehler σ_y analog Gleichung B.10 als

$$\sigma_y^2 = \frac{\sum w_i (y_i - a - b x_i - c x_i^2 - d x_i^3 - \dots)^2}{\sum w_i}, \quad (\text{B.16})$$

dann ist

$$\sigma_{\mathbf{k}}^2 = \sum_i \left(\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial y_i} \right)^2 (\sigma_y^2 + \sigma_{y_i}^2) = \sum_i \left(\mathbf{A}^{-1} \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial y_i} \right)^2 (\sigma_y^2 + \sigma_{y_i}^2), \quad (\text{B.17})$$

denn $\partial A_{mn} / \partial y_i = 0$ für alle m, n . Dies kann umgeformt und aufgelöst werden, um Summen über die Gesamtheit der Wertepaare ausschließlich in innersten Klammer- bzw. Schleifenausdrücken verwenden zu können². Mit $l = \dim(\mathbf{A})$ und

$$\mathbf{r}' = \begin{pmatrix} \sum w_i \\ \sum w_i x_i \\ \sum w_i x_i^2 \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad \mathbf{r}'' = \begin{pmatrix} \sum w_i \sigma_{y_i} \\ \sum w_i x_i \sigma_{y_i} \\ \sum w_i x_i^2 \sigma_{y_i} \\ \vdots \end{pmatrix}$$

¹Die Herleitung der Verallgemeinerung soll nicht näher betrachtet werden. Der Ansatz hierzu ist in [136] nachzulesen.

²Dies ist in der Numerik üblich und verhindert, daß Einzelwerte für die Berechnung zwischengespeichert werden müssen.

ergibt sich die Unsicherheit des Regressionsparameters k_j zu

$$\sigma_{k_j}^2 = \sigma_y^2 \left(\sum_{m=1}^l \sum_{n=1}^l (\mathbf{A}^{-1})_{jm} (\mathbf{A}^{-1})_{jn} r'_m r'_n \right) + \left(\sum_{m=1}^l \sum_{n=1}^l (\mathbf{A}^{-1})_{jm} (\mathbf{A}^{-1})_{jn} r''_m r''_n \right) \quad (\text{B.18})$$

Bei der numerischen Lösung von Gleichungssystemen (beispielsweise Gleichung B.15) muß mit Rundungsfehlern bei der Subtraktion von zwei dicht beieinander liegenden Zahlen und nachfolgend mit erheblichen Rechenfehlern gerechnet werden [137]. Durch Auswahl optimierter Algorithmen (z. B. Gauß–Jordan mit Total–Pivotisierung) lassen sich diese Fehler minimieren. Für das Auswerteprogramm wurden Tests zur Bestimmung dieser Rechenfehler durchgeführt. Abweichungen betragen dabei nie mehr als 10^{-9} relativ zum Sollwert.

Anhang C

Schaltung des Integrators

Der für den Ionen-Nachweis verwendete gegatete Integrator ist diskret aufgebaut, um die nötige Geschwindigkeit und Robustheit zu erreichen. Der Kern der Schaltung ist folgende Anordnung von Hochgeschwindigkeits-MOSFET-Transistoren:

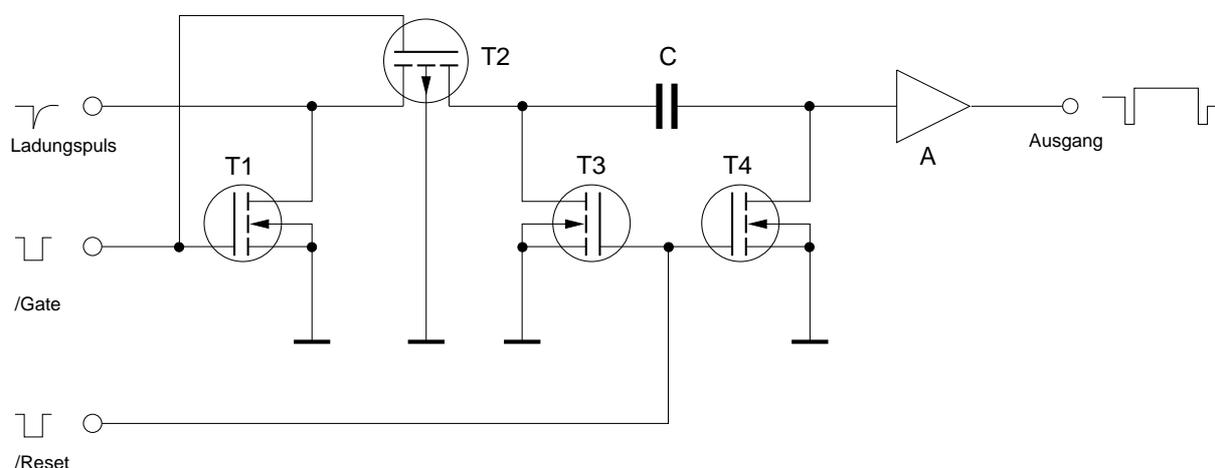


Abbildung C.1: Prinzipschaltbild des gegateten Integrators

Bei dieser Darstellung handelt es sich nur um das Prinzipschaltbild. Um diese Transistor-Anordnung herum ist noch etwas Logik- und Signalbeschaltung gesetzt. Das Prinzip der Ladungsmessung läßt sich aber mit Hilfe von Abbildung C.1 darlegen.

Neben dem Eingang für den Ladungspuls und dem analogen Ausgang des integrierten Signals besitzt die Schaltung noch zwei digitale Steuerleitungen: /Gate und /Reset. Im Normalzustand liegen beide Eingänge auf einem “high”-Pegel und der Integrator hält seinen letzten Meßwert. In diesem Falle leitet Transistor T1 und führt ankommende Ladungspulse gegen Masse ab. Alle anderen Transistoren sperren und halten die auf dem Kondensator C gespeicherte Ladung, die über den Verstärker A als proportionale Spannung gemäß $Q = CU$ an den Ausgang gegeben wird.

Kurz vor einer neuen Messung wird der Kondensator durch einen kurzen Puls auf dem /Reset-Eingang entladen. Dabei leiten T3, T4 und führen die Ladung ab. Für eine Ladungsintegration wird für die gewünschte Dauer der Integration ein negativer Puls auf den /Gate-Eingang gegeben. Damit sperrt T1 und T2 leitet die über den Analog-Eingang kommende Ladung auf den Kondensator.

Die verwendeten Transistoren haben eine typische Durchlaufverzögerung von unter 20 ns. Damit lassen sich Torzeiten ab 50 ns Dauer relativ zuverlässig schalten. Bei Verwendung einer Kapazität von 100 pF für C ergibt sich mit einer Auflösung von 10 mV für den nachgeschalteten Analog-Digital-Wandler eine effektive Nachweisempfindlichkeit

von $1 \cdot 10^{-12}$ C. Nimmt man an, daß ein Ion einen Ladungspuls von etwa $2 \cdot 10^{-13}$ C erzeugt (Verstärkungsfaktor 10^6), dann lassen sich bereits 5 Ionen nachweisen.

In der Praxis können die Modellwerte noch so weit verbessert werden, daß wirklich Einzelionen detektiert werden können. Dies setzt voraus, daß keine Ladung über den Kondensator oder auf dem Weg dorthin verloren geht. Aus diesem Grunde werden auch extrem hochohmige MOSFET-Transistoren eingesetzt. Tests haben jedoch gezeigt, daß bereits die Bestrahlung der Platinenregion um den gemeinsamen Kontakt von T2, T3 und C mit einer Glühlampe Ladungsverschiebungen von 10^{-10} C innerhalb einer Sekunde induzieren kann! Die Abschirmung der Platine gegen jede elektromagnetische Strahlung ist also zwingend für die Messung solch kleiner Ladungsmengen.

Literaturverzeichnis

- [1] U.Heinzmann, S.Holloway, A.W.Kleyn, R.E.Palmer und K.J.Snowdon. Orientation in molecule–surface interactions. *J.Phys.: Condens.Matter* **8** (1996) 3245.
- [2] G.H.Fecher. *Die Orientierungsabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit freier orientierter Stickstoffmonoxid–Moleküle auf Nickel(100)*. Doktorarbeit, Universität Bielefeld, 1990.
- [3] H.P.Bonzel und G.Pirug. Photoelectron Spectroscopy of NO Adsorbed on Pt(100). *Surf.Sci.* **62** (1977) 45.
- [4] R.E.Hendershot und R.S.Hansen. Reduction of Nitric Oxide with Carbon Monoxides on the Rh(100) Single-Crystal Surface. *J.Catal.* **98** (1986) 150.
- [5] E.W.Kuipers, M.G.Tenner, A.W.Kleyn und S.Stolte. Observation of steric effects in gas–surface scattering. *Nature* **334** (1988) 420.
- [6] G.H.Fecher, N.Böwering, M.Volkmer, B.Pawlitzy und U.Heinzmann. Dependence of the sticking probability on initial molecular orientation: NO on Ni(100). *Surf.Sci.Lett.* **230** (1990) L169.
- [7] G.H.Fecher, M.Volkmer, B.Pawlitzy, N.Böwering und U.Heinzmann. Orientation dependence of the sticking probability of NO at Ni(100). *Vacuum* **41** (1990) 265.
- [8] F.Hamza. *Untersuchung der Streuung freier orientierter Moleküle an Ni(100) mit Hilfe der Flugzeitmessungen*. Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 1992.
- [9] H.Müller, B.Dierks, F.Hamza, G.Zagatta, G.H.Fecher, N.Böwering und U.Heinzmann. Collision of oriented NO with Ni(100) and with oriented CO on Ni(100). *Surf.Sci.* **269/270** (1992) 207.
- [10] B.Dierks. *Die Wechselwirkung von Sauerstoff und Stickstoffoxid, sowie freier orientierter Stickstoffmonoxidmoleküle mit einer mit Kohlenmonoxid vorbedeckten Ni(100)–Oberfläche*. Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 1991.
- [11] H.Müller, B.Dierks, G.H.Fecher, N.Böwering und U.Heinzmann. Influence of orientation on coadsorption dynamics: CO displacement from a c(2×2) precovered Ni(100) surface by free oriented NO. *J.Chem.Phys.* **101** (1994) 7154.
- [12] H.Müller, G.Zagatta, N.Böwering und U.Heinzmann. Orientation Dependence of NO Sticking and Scattering at Pt(100). *Chem.Phys.Lett.* **223** (1994) 197.
- [13] M.Brandt, H.Müller, G.Zagatta, O.Wehmeyer, N.Böwering und U.Heinzmann. Sticking and scattering of gas–phase oriented NO at Pt(100) as a function of the translational energy and of molecular orientation. *Surf.Sci.* **331** (1995) 30.

- [14] M.Brandt, H.Müller, G.Zagatta, N.Böwering und U.Heinzmann. Reaction of NO and CO on a Rh(100) surface studied with gas-phase oriented NO. *Surf.Sci.* **290** (1996) 352.
- [15] M.W.Lesley und L.D.Schmidt. The NO + CO Reaction on Pt(100). *Surf.Sci.* **155** (1985) 215.
- [16] H.Müller. *Experimentelle Untersuchung des Haftens, des Streuens und der katalytischen Reaktion von gasphasenorientierten NO-Molekülen mit orientiert CO-bedeckten Rh(100)- und Pt(100)-Oberflächen.* Doktorarbeit, Universität Bielefeld, 1995.
- [17] G.Zagatta. *Untersuchungen zur Adsorption und Reaktion von NO und CO auf Pt(100).* Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 1992.
- [18] G.Zagatta, H.Müller, O.Wehmeyer, M.Brandt, N.Böwering und U.Heinzmann. Quantitative mass analysis of N₂, CO₂ and N₂O reaction Products in the NO-CO reaction at Pt(100). *Surf.Sci.* **307-309** (1994) 199.
- [19] H.Müller, G.Zagatta, M.Brandt, O.Wehmeyer, N.Böwering und U.Heinzmann. Orientation Dependence CO₂ Production by Exposing a CO Precovered Pt(100) Surface to Gas Phase Oriented NO. *Surf.Sci.* **307-309** (1994) 159.
- [20] M.Brandt. *Variation der Translationsenergie von orientierten NO-Molekülen und Anwendung bei der Untersuchung der Haftung von NO auf einer Pt(100)-Oberfläche.* Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 1994.
- [21] J.Segner, H.Robota, W.Vielhaber, G.Ertl, F.Frenkel, J.Häger, W.Krieger und H.Walther. Rotational State Population of NO Molecules Scattered from Clean and Adsorbate-Covered Pt(111) Surface. *Surf.Sci.* **131** (1983) 273.
- [22] D.C.Jacobs, K.W.Kolasinski, S.F.Shane und R.N.Zare. Rotational Population and Alignment Distribution for Inelastic Scattering and Trapping/Desorption of NO on Pt(111). *J.Chem.Phys.* **91** (1989) 3182.
- [23] M.G.Tenner, F.H.Geuzebroek, E.W.Kuipers, A.E.Wiskerke, A.W.Kleyn, S.Stolte und A.Namiki. Orientation Dependence of Rotational Excitation in NO Scattering from Ag(111). *Chem.Phys.Lett.* **168** (1990) 45.
- [24] P.M.Johnson, M.R.Bermann und D.Zakheim. Nonresonant multiphoton ionization spectroscopy: The four-photon ionization spectrum of nitric oxide. *J.Chem.Phys.* **62** (1975) 2500.
- [25] P.M.Johnson. Molecular multiphoton ionization spectroscopy. *Appl.Optics* **19** (1980) 3920.
- [26] O.Wehmeyer. *Aufbau und Inbetriebnahme eines REMPI-Systems zur Bestimmung der Rotationstemperaturen von NO-Molekülen.* Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 1994.

- [27] G.Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules*, S. 343. Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1950.
- [28] R.Freedman und R.W.Nicholls. Molecular Constants for the $v'' = 0$ ($X^2\Pi$) and $v' = 0, 1$ ($A^2\Sigma^+$) Levels of the NO Molecule and Its Isotopes. *J.Mol.Spectrosc.* **83** (1980) 223.
- [29] K.Wrede. *Laserspektroskopische Untersuchungen der Ionisationsschwelle von NO*. Doktorarbeit, Universität Hannover, 1993.
- [30] K.P.Huber und G.Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure, IV. Constants of Diatomic Molecules*, S. 558. Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1979.
- [31] G.Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules*, Kapitel 4, S. 146–211. Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1950.
- [32] G.Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules*, S. 107. Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1950.
- [33] J.R.Reisel, C.D.Carter und N.M.Laurendeau. Einstein Coefficients for Rotational Lines of the (0,0)Band of the NO $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ System. *J.Quant.Spec.Rad.Trans.* **47** (1992) 43.
- [34] G.Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules*, S. 218. Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1950.
- [35] I.S.McDermid und J.B.Laudenslager. Radiative Livetimes and Electronic Quenching Rate Constants for Single-Photon-Excited Rotational Levels of NO ($A^2\Sigma^+, v'=0$). *J. Quant.Spec.Rad.Trans.* **27** (1982) 483.
- [36] G.Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules*, S. 226f. Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1950.
- [37] D.H.Parker. Laser Ionization Spectroscopy and Mass Spectroscopy. In D.S.Kliger, Hrsg., *Ultrasensitive Laser Spectroscopy*, Kapitel 4, S. 233. Academic Press, New York, 1983.
- [38] G.Petty, C.Tai und F.W.Dalby. Nonlinear Resonant Photoionization in Molecular Iodine. *Phys.Rev.Lett.* **34** (1975) 1207.
- [39] G.C.Bjorklund, C.P.Ausschnitt, R.R.Freeman und R.H.Storz. Detection of Atomic Hydrogen and Deuterium by Resonant Three-Photon Ionization. *Appl.Phys.Lett.* **33** (1978) 54.
- [40] B.Abel. *Experimentelle Untersuchungen zur Dynamik von CF_3I nach IR-Multiphotonenanregung mit Hilfe der REMPI-Spektroskopie*. Doktorarbeit, Universität Göttingen, 1990.

- [41] K.Aron und P.M.Johnson. The Multiphoton Ionization Spectrum of Xenon: Interatomic Effects in Multiphoton Transitions. *J.Chem.Phys.* **67** (1977) 5099.
- [42] E.Conaway, R.J.S.Morrison und R.N.Zare. Vibrational State Selection of Ammonia Ions Using Resonant 2+1 Multiphoton Ionization. *Chem.Phys.Lett.* **113** (1985) 429.
- [43] S.V.Andreyev, V.S.Antonov, I.N.Knyazev und V.S.Letokhov. Two-Step Photoionization of H₂CO by Radiation of N₂- and H₂-Lasers and Measurements of the Lifetime of its ¹A₂ State. *Chem.Phys.Lett.* **45** (1977) 166.
- [44] G.van den Hoek, J.W.Thoman (Jr.), D.W.Chandler und S.Stolte. REMPI Spectroscopy of CF₃I in the Bulk and in a Molecular Beam. *Chem.Phys.Lett.* **188** (1992) 413.
- [45] D.P.Taylor und P.M.Johnson. Resonance enhanced multiphoton ionization photoelectron spectra of CO₂. III. Autoionization dominates direct ionization. *J.Chem.Phys.* **98** (1993) 1810.
- [46] S.W.Allendorf, D.J.Leahy, D.C.Jacobs und R.N.Zare. High-Resolution Angle- and Energy-Resolved Photoelectron Spectroscopy of NO: Partial Wave Decomposition of the Ionization Continuum. *J.Chem.Phys.* **91** (1989) 2216.
- [47] K.L.Reid, D.J.Leahy und R.N.Zare. Effect of Breaking Cylindrical Symmetry on Photoelectron Angular Distributions Resulting from Resonance-Enhanced Two-Photon Ionization. *J.Chem.Phys.* **95** (1991) 1746.
- [48] F.Frenkel, J.Häger, W.Krieger, H.Walther, C.T.Campbell, G.Ertl, H.Kuipers und J.Segner. Rotationally Inelastic Gas-Surface Scattering Investigated by Laser-Induced Fluorescence. *Phys.Rev.Lett.* **46** (1981) 152.
- [49] A.Mödl, H.Robota, J.Segner, W.Vielhaber, M.C.Lin und G.Ertl. Rotational State Distributions of NO Molecules after Interaction with Germanium Surfaces. *J.Chem.Phys.* **9** (1983) 4800.
- [50] V.S.Letokhov, V.I.Mishin und A.A.Puretzky. Selective Photoionization of Atoms by Laser Radiation and its Applications. *Prog.Quant.Electr.* **5** (1977) 139.
- [51] D.C.Jacobs und R.N.Zare. Reduction of 1+1 Resonance Enhanced MPI Spectra to Populations and Alignment Factors. *J.Chem.Phys.* **85** (1986) 5457.
- [52] H.Zacharias, R.Schmiedel und K.H.Welge. State Selective Step-Wise Photoionization of NO with Mass Spectroscopic Ion Detection. *Appl.Phys.* **21** (1980) 127.
- [53] G.Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules*, S. 240. Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1950.
- [54] R.J.M.Bennett. Hönl-London Factors for Doublet Transitions in Diatomic Molecules. *Mon.Not.R.astr.Soc.* **147** (1970) 35.

- [55] R.Engleman (Jr.), P.E.Rouse, H.M.PEEK und V.D.Baiamonte. Beta and Gamma Band Systems of Nitric Oxide. *Los Alamos Scientific Laboratory Report LA-4364* (1970) 1.
- [56] J.E.Lennard-Jones. Processes of Adsorption and Diffusion on Solid Surfaces. *Trans.Far.Soc.* **28** (1932) 333.
- [57] A.Cassuto und D.A.King. Rate Expressions for Adsorption and Desorption Kinetics with Precursor States and Lateral Interactions. *Surf.Sci.* **102** (1981) 388.
- [58] J.B.Taylor und I.Langmuir. The Evaporation of Atoms, Ions and Electrons from Caesium Films on Tungsten. *Phys.Rev.* **44** (1933) 423.
- [59] K.D.Rendulic. Sticking and desorption: a review. *Surf.Sci.* **272** (1992) 34.
- [60] A.Zangwill. *Physics at surfaces*. Cambridge University Press, New York, 1988.
- [61] P.W.Atkins. *Physical Chemistry*, S. 895. Oxford University Press, New York, 1990.
- [62] J.Harris und B.Kasemo. On Precursor Mechanisms for Surface Reaction. *Surf.Sci.Lett.* **105** (1981) L281.
- [63] M.Henzler und W.Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*, S. 643. Teubner, Stuttgart, 1991.
- [64] E.Lang. *Zur Struktur und Stabilität der rekonstruierten Oberflächen von Ir, Pt und Au*. Doktorarbeit, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 1982.
- [65] P.Heilmann, K.Heinz und K.Müller. The Superstructures of Clean Pt(100) and Ir(100) Surfaces. *Surf.Sci.* **83** (1979) 487.
- [66] S.B.Schwartz und L.D.Schmidt. The NO + CO Reaction on clean Pt(100): Multiple steady states and oscillations. *Surf.Sci.* **206** (1988) 169.
- [67] K.Mase und Y.Murata. LEED study of NO adsorption-induced restructuring of a single-domain Pt(001)-(20x5) surface at 80-410K. *Surf.Sci.* **277** (1992) 97.
- [68] P.Gardner, M.Tüshaus, R.Martin und A.M.Bradshaw. The Adsorbate-induced Removal of the Pt{100} Surface Reconstruction. Part I: NO. *Surf.Sci.* **240** (1990) 112.
- [69] R.W.McCabe und L.D.Schmidt. Binding States of CO on Single Crystal Planes of Pt. *Surf.Sci.* **66** (1977) 101.
- [70] P.A.Thiel, R.J.Behm, P.R.Norton und G.Ertl. Mechanism of an adsorbate-induced surface phase transformation: CO on Pt(100). *Surf.Sci.Lett.* **121** (1982) 553.
- [71] P.Hofmann, S.R.Bare und D.A.King. Surface Phase Transitions in CO Chemisorption on Pt(110). *Surf.Sci.* **117** (1982) 245.

- [72] H.P.Bonzel, C.R.Helms und S.Kelemen. Observation of a Change in the Surface Electronic Structure of Pt(100) Induced by Reconstruction. *Phys.Rev.Lett.* **35** (1975) 1237.
- [73] H.P.Bonzel, G.Brodén und G.Pirug. Structure Sensitivity of NO Adsorption on a Smooth and Stepped Pt(100) Surface. *J.Catal.* **53** (1978) 96.
- [74] P.R.Norton, J.A.Davies, D.K.Creber, C.W.Sitter und T.E.Jackman. The Pt(100) (5×20) \rightleftharpoons (1×1) Phase Transition: A Study by Rutherford Backscattering, Nuclear Microanalysis, LEED and Thermal Desorption Spectroscopy. *Surf.Sci.* **108** (1981) 205.
- [75] R.Imbihl. Oscillatory Reactions on Single Crystal Surfaces. In S.G.Davison, Hrsg., *Progress in Surface Science*, Band 44, S. 185. Pergamon Press, New York, 1993.
- [76] E.-G.Schlosser. *Heterogene Katalyse*, S. 3f. Verlag Chemie, Weinheim, 1972.
- [77] W.Schröter, K.-H.Lautenschläger und H.Bibrack. *Taschenbuch der Chemie*, S. 454. Harri Deutsch, 1986.
- [78] E.-G.Schlosser. *Heterogene Katalyse*, S. 2. Verlag Chemie, Weinheim, 1972.
- [79] R.M.Lambert und C.M.Comrie. The Oxidation of CO by NO on Pt(111) and Pt(110). *Surf.Sci.* **46** (1974) 61.
- [80] W.F.Banholzer, Y.O.Park, K.M.Mak und R.I.Masel. A Model for the Plane of Plane Variations in Catalytic Activity Seen During Nitric Oxide Decomposition on Platinum. *Surf.Sci.* **128** (1983) 176.
- [81] G.Veser und R.Imbihl. Spatial pattern formation in the catalytic NO+CO reaction on a cylindrical Pt single crystal. *Surf.Sci.* **269/270** (1992) 465.
- [82] Th.Fink, J.-P.Dath, M.R.Basset, R.Imbihl und G.Ertl. The Mechanism of the “explosive” NO + CO Reaction on Pt(100): Experiments and mathematical Modeling. *Surf.Sci.* **245** (1991) 96.
- [83] Th.Fink, J.-P.Dath, M.R.Basset, R.Imbihl und G.Ertl. A new Model for the ‘explosive’ NO + CO Reaction on Pt(100). *Vacuum* **41** (1990) 301.
- [84] J.W.Evans, H.H.Madden und R.Imbihl. Modeling spatiotemporal behavior of the NO+CO reaction on Pt. *J.Chem.Phys.* **96** (1992) 4805.
- [85] J.-P.Dath, Th.Fink, R.Imbihl und G.Ertl. Periodic and random perturbation of a system exhibiting damped kinetic oscillations — Pt(100)/NO+CO. *J.Chem.Phys.* **96** (1992) 1582.
- [86] Th.Fink, J.-P.Dath, R.Imbihl und G.Ertl. Kinetic oscillations in the NO+CO reaction on Pt(100): Experiments and mathematical modeling. *J.Chem.Phys.* **95** (1991) 2109.

- [87] Th.Fink, J.-P.Dath, R.Imbihl und G.Ertl. The Mechanism of kinetic Oscillations in the NO + CO Reaction on Pt(100). *Surf.Sci.* **251/252** (1991) 985.
- [88] R.Imbihl, M.P.Cox, G.Ertl, H.Müller und W.Brenig. Kinetic Oscillations in the Catalytic CO Oxidation on Pt(100): Theory. *J.Chem.Phys.* **83** (1985) 1578.
- [89] R.Imbihl, M.P.Cox und G.Ertl. Kinetic Oscillations in the Catalytic CO Oxidation on Pt(100): Experiments. *J.Chem.Phys.* **84** (1986) 3519.
- [90] M.Eiswirth, R.Schwankner und G.Ertl. Conditions for the Occurrence of Kinetic Oscillations in the Catalytic Oxidation of CO on a Pt(100) Surface. *Z.Phys.Chem.* **144** (1985) 59.
- [91] M.Volkmer. *Strukturuntersuchungen von Sauerstoff- und Stickstoffmonoxidadsorbaten auf Ni(100)*. Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 1990.
- [92] Gepulste Düse, Serie 9. Hersteller: General Valve Corp., N.J. Fairfield, USA.
- [93] J.B.Anderson. Molecular beams from nozzle sources. In P.P.Wegener, Hrsg., *Molecular Beams and Low density Gasdynamics*, Kapitel 1, S. 3. Marcel Dekker, Inc., New York, 1974.
- [94] Ionenkanone, Modell 981-2043. Hersteller: Varian SpA, Torino, Italien.
- [95] 4-Gitter-LEED-Optik, Modell 981-0127. Hersteller: Varian SpA, Torino, Italien.
- [96] Lock-In-Amplifier SR510. Hersteller: Stanford Research Systems, Inc., Palo Alto, USA.
- [97] Quadrupol-Massen-Spektrometer, Typ Masstor DX. Hersteller: VG Instruments, Hastings, UK.
- [98] D.A.King und M.G.Wells. Molecular Beam Investigations of Adsorption Kinetics on bulk metal targets: Nitrogen on Tungsten. *Surf.Sci.* **29** (1972) 454.
- [99] Hochspannungs-Netzteil, Typ MCN 650-300. Hersteller: FuG, Rosenheim, Deutschland.
- [100] Niederspannungs-Netzteil, Typ LNG 50-10. Hersteller: Heinzinger, Rosenheim, Deutschland.
- [101] AD/DA-Wandler, Typ PCI 6380. Hersteller: CIL Group, Lancing, Sussex, UK.
- [102] Gepulster Nd:YAG-Laser, Quanta-RayTM. Hersteller: Spectra-Physics, Mountain View, USA.
- [103] KD*P-Kristall des Harmonic Generators im Quanta-RayTM Nd:YAG-Laser. Hersteller: Spectra-Physics, Mountain View, USA.
- [104] Gepulster Farbstofflaser, Quanta-RayTM PDL-2. Hersteller: Spectra-Physics, Mountain View, USA.

- [105] Laserdye, Coumarin 47. Hersteller: Radiant Dyes Laser & Acc. GmbH, Wermelskirchen, Deutschland.
- [106] BBO-Kristall. Hersteller: Gsänger Optoelektronik GmbH, Planegg, Deutschland.
- [107] Computer, Modell Atari MEGA STE. Hersteller: Atari Computer GmbH, Raunheim, Deutschland.
- [108] Saphirfenster, Typs VP 25 S. Hersteller: Fisons Instruments, Wiesbaden, Deutschland.
- [109] Coumarin 47 Datenblatt der Firma Radiant Dyes Laser & Acc. GmbH. Wermelskirchen, Deutschland.
- [110] Vielkanalplatte, Modell 3025. Hersteller: Galileo, Sturbridge, USA.
- [111] F.H.Geuzebroek, A.E.Wiskerke, M.G.Tenner, A.W.Kleyn, S.Stolte und A.Namiki. Rotational Excitation of Oriented Molecules as a Probe of Molecule-Surface Interaction. *J.Phys.Chem.* **95** (1991) 8409.
- [112] M.G.Tenner, E.W.Kuipers, W.Y.Langhout, A.W.Kleyn, G.Nicolasen und S.Stolte. Molecular beam apparatus to study interactions of oriented NO and surfaces. *Surf.Sci.* **236** (1990) 151.
- [113] Datenblatt Nr.: 7000 der Firma Galileo Electro-Optics Corporation. Sturbridge, USA.
- [114] Gated Integrator, Model 1823. Hersteller: Evans Electronics, USA.
- [115] PC Timer-Karte, Modell A-1210. Hersteller: Messcomp Datentechnik GmbH, Deutschland.
- [116] I.Langmuir. *J.Am.Chem.Soc.* **40** (1918) 1361.
- [117] P.Kisliuk. The sticking probabilities of gases chemisorbed on the surfaces of solids. *J.Phys.Chem.Solids* **5** (1958) 78.
- [118] F.H.Geuzebroek, M.G.Tenner, A.W.Kleyn, H.Zacharias und S.Stolte. Parity assignment of Λ -doublets in NO $X^2\Pi_{1/2}$. *Chem.Phys.Lett.* **187** (1991) 520.
- [119] E.W.Kuipers, M.G.Tenner, A.W.Kleyn und S.Stolte. Steric effects for NO/Pt(111) Adsorption and Scattering. *Phys.Rev.Lett.* **62** (1989) 2152.
- [120] C.E.Borroni-Bird und D.A.King. An ultrahigh vacuum single crystal adsorption microcalorimeter. *Rev.Sci.Instrum.* **62** (1991) 2177.
- [121] J.K.Brown und A.C.Luntz. NO sticking on a Pt(111) surface. *Chem.Phys.Lett.* **204** (1993) 451.
- [122] P.Gardner, M.Tüshaus, R.Martin und A.M.Bradshaw. The Lifting of the Pt{100} Surface Reconstruction by NO Adsorption. *Vacuum* **41** (1990) 304.

- [123] D.C.Jacobs und R.N.Zare. Simplified trajectory method for modeling gas–surface scattering: The NO/Pt(111) system. *J.Chem.Phys.* **91** (1989) 3196.
- [124] G.Zagatta, H.Müller, N.Böwering und U.Heinzmann. Multimass thermal desorption spectroscopy as a monitoring device for chemical reaction products. *Rev.Sci.Instrum.* **65** (1994) 359.
- [125] R.J.W.E.Lahaye, S.Stolte, S.Holloway und A.W.Kleyn. Orientation and energy dependence of NO scattering from Pt(111). *J.Chem.Phys.* **104** (1996) 8301.
- [126] A.E.Wiskerke, C.A.Taatjes, A.W.Kleyn, R.J.W.E.Lahaye, S.Stolte, D.K.Bronnikov und B.E.Hayden. Survival mechanism for rotational rainbows in highly attractive molecule–surface systems: NO scattering from Pt(111). *Chem.Phys.Lett.* **216** (1993) 93.
- [127] A.Wiskerke. *Direct scattering and chemisorption*. Doktorarbeit, FOM Institute, Amsterdam, 1994.
- [128] A.E.Wiskerke, C.A.Taatjes, A.W.Kleyn, R.J.W.E.Lahaye, S.Stolte, D.K.Bronnikov und B.E.Hayden. Rotational excitation in scattering of hyperthermal NO from Pt(111). *J.Chem.Phys.* **102** (1995) 3835.
- [129] M.Brandt, G.Zagatta, N.Böwering und U.Heinzmann. Reaction of NO and CO on a Pt(100) surface as a function of the NO translational energy and of molecular Orientation. *Surf.Sci.* im Druck.
- [130] I.N.Bronstein und K.A.Semendjajew. *Taschenbuch der Mathematik*, S. 620. Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/M, 53. Auflage, 1987.
- [131] W.Oevel. *Einführung in die Numerische Mathematik*, S. 55ff. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1996.
- [132] J.R.Taylor. *Fehleranalyse*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1. Auflage, 1988.
- [133] H.Kuchling. *Taschenbuch der Physik*, S. 557. Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/M, 10. Auflage, 1988.
- [134] J.R.Taylor. *Fehleranalyse*, S. 136. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1. Auflage, 1988.
- [135] J.R.Taylor. *Fehleranalyse*, S. 150. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1. Auflage, 1988.
- [136] J.R.Taylor. *Fehleranalyse*, S. 145. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1. Auflage, 1988.
- [137] W.Oevel. *Einführung in die Numerische Mathematik*, S. 148ff. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1996.

Danksagung und eidesstattliche Erklärung

Diese Arbeit wurde am Lehrstuhl für Molekül- und Oberflächenphysik der Universität Bielefeld angefertigt und im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 216 der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziell gefördert. An dieser Stelle bedanke ich mich bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. U. Heinzmann gilt mein Dank für die Überlassung des Themas, sein förderndes Interesse und die großzügige finanzielle Unterstützung des Experimentes.

Für die außerordentlich gute Zusammenarbeit am Experiment danke ich den Herren Dipl. Phys. M. Brandt, Dr. H. Müller und Dipl. Phys. O. Wehmeyer. Ihrem tatkräftigen Einsatz, ihrer Diskussionsbereitschaft und nicht zuletzt ihrer Kollegialität verdanke ich eine wunderbare und erfolgreiche Zeit.

Herrn Dr. R. Bennett sei für die sehr fruchtbare und angenehme Zusammenarbeit in Bielefeld sowie in Cambridge gedankt.

Für wertvolle Anregungen und Diskussionen danke ich Herrn Dr. Böwering.

Den Herren Dipl. Phys. R. Irrgang und Dipl. Phys. M. Spieweck bin ich für die bereitwillige Teilung der Nutzungszeit des Lasersystems und ihre Hilfestellung am Laserexperiment zu Dank verpflichtet.

Unter den Mitarbeitern des Lehrstuhls für Molekül- und Oberflächenphysik, deren Gesprächs- und Hilfsbereitschaft für ein stets angenehmes Arbeitsklima sorgten, verdient Frau Lofthouse für ihren Einsatz besonderen Dank.

Den Mitarbeitern der Werkstätten sei für ihre bereitwillige und kompetente Hilfe bei der Entwicklung und Realisierung apparativer Komponenten gedankt. Insbesondere schulde ich den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt unter Leitung von Herrn Brezina für die Anfertigung des drehbaren Detektors Dank und Anerkennung.

Mein Dank gebührt natürlich auch all jenen Mitarbeitern der Universität, die mit kleineren Einsätzen an dieser Arbeit Anteil hatten und dafür nicht namentlich erwähnt werden.

Ich versichere hiermit an Eides statt, die vorliegende Arbeit bis auf die dem Aufgabensteller bekannten Hilfen selbständig angefertigt und die benutzten Hilfsmittel unter Angabe der Literaturstellen kenntlich gemacht zu haben.

Schaffhausen, im Juli 1997

Lebenslauf

Name	Gunther Zagatta
Geburtsdatum	15.12.1964
Geburtsort	Bielefeld
Schulabschluß	Juni 1984 Abitur am Bodelschwingh–Gymnasium Bielefeld
Wehrdienst	Juli 1984 – September 1985 beim Bundesheer in Munster
Studium	Oktober 1985 – Oktober 1990 Grund– und Hauptstudium an der Fakultät für Physik der Universität Bielefeld
Diplomarbeit	November 1990 – Juni 1992 bei Prof. Heinzmann am Lehrstuhl für Molekül– und Oberflächenphysik der Universität Bielefeld. Thema: <i>Untersuchungen zur Adsorption und Reaktion von NO und CO auf Pt(100)</i>
Promotion	Beginn Juli 1992. Seither wissenschaftlicher Angestellter der Universität Bielefeld
Auslandsaufenthalt	Mai – Oktober 1994 Mitarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Richard Palmer an der Universität Cambridge (England) mit dem Ziel der Weiterentwicklung eines EELS–Systems

Index

- Adsorption, 3, 11, 15
 - dissoziative, 12f.
 - molekulare, 12
- Adsorptionspfade, 13, 48
- AES, 22, 44
- Aktivierungsenergie, 13
- Analog–Digital–Wandler, 77
- Anfangshaftkoeffizient, 27, 41, 45, 65
 - Formel, 45
- Anregungszweig, 9, 38, 42
- Asymmetrie
 - der Reaktionsrate, 27, 41
 - des Haftkoeffizienten, 27, 41
- Ausgangszustand
 - des Systems, 2f.
 - eines Moleküls, 13
 - eines Targets, 11
- Auswahlregeln
 - Dipol–, 9
 - Paritäts–, 9
- Auswertalgorithmus, 35, 67
- Auswertprogramm, 11, 35ff., 39, 67, 71, 75
- Autotracker, 25f.
- Bandenkopf, 10
- BBO–Kristall, 25f.
- Bedeckung, 27
 - relative, 41
- Besetzungszahl, 6, 9, 35, 42
 - relative, 36
 - Unsicherheit der, 69
- Bindungsenergie, 11
- Boltzmann
 - plot, 36, 67, 69
 - verteilung, 36
 - Anpassung an, 36, 67, 69
- Channelplate, 6, 28, 32
- Chemisorption, 11, 13
- Desorption, 3, 11, 13
 - Feld–, 22
 - thermische, 13, 49
- Diffusion, 27, 41
- Digital–Analog–Wandler, 24
- Dipolmoment, 21
- Dissoziation, 17
- drehbarer Detektor, 28
- Drehteller, 28
- Drifteffekte, 25, 27
- Düsensteuerung, 33
- Elektronenkanone, 22
- Elektronenstoßheizung, *siehe* Kristallheizung
- Eley–Rideal–Mechanismus, 14
- Endzustand
 - eines Moleküls, 2, 13
 - eines Targets, 11
- fcc–Gitter, 15
- Fehlerquellen, 39
- Fehlerrechnung, *siehe* Unsicherheiten
- Flugzeit, 33
 - anordnung, 1
 - messungen, 2
 - verteilung, 32f., 42
 - winkelaufgelöste, 49
- Fokussierung, 20
- Fokussierungsspannung, *siehe* Hexapolspannung
- Fortrat–Diagramm, 10
- Fouriertransformation, 67f.
 - FFT, 68
- Freiheitsgrade
 - des Drehtellers, 28
 - eines Moleküls, 3
- Frequenzverdopplung, 25
- F_{sat} –Funktion, 7
- Führungsfeld, 20
- Gasmischsystem, 2, 22
- Gauß–Jordan–Verfahren, 75
- gegateter Integrator, 32
 - Schaltplan, 77

- gepulste Düse, 2, 19
 Glättung von Meßkurven, 67
 Grundzustand
 des NO-Moleküls, 3f.
 rotatorischer, 2, 6, 43
 Haftkoeffizient, 23, 41
 Haftungsmessung, 45
 Harris-Kasemo-Mechanismus, 14, 66
 Heizvorrichtung, *siehe* Kristallheizung
 Hexapol
 -feld, 1, 20
 -spannung, 22
 Hochspannungsrelais, 27
 Hönl-London-Faktor, 9, 69, 72
 Hundsche Kopplungsfälle, 4
 Ionen-Nachweis, 32, 77
 Ionenkanone, 22
 Katalysator, 1, 17
 Katalyse, 14
 katalytische Aktivität, 65
 kinetische Energie
 der gestreuten Moleküle, 2
 der Ionen, 32
 der NO-Moleküle, 2, 20f., 42
 Variation, 41
 Verlust, 11
 kinetische Oszillationen, 17
 King & Wells Methode, 23, 41
 Koadsorption, 1
 Konfiguration
 elektronische von NO, 3
 Kontaminationen, 22, 44
 Kristallhalter, 23
 Kristallheizung, 24
 Kristalltemperatur, *siehe* Temperatur
 Kühlung, 23
 Ladungspuls, 31f., 77
 Λ -Doubling, 5
 Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus,
 14, 66
 Laser
 -experiment, 19
 -induzierte Fluoreszenz, 7
 -spektroskopie, 2f., 5
 -system, 25, 33
 LEED-Optik, 23
 Lennard-Jones Potential, 11
 Linienposition
 theoretische, 36, 67f.
 Lock-In-Verstärker, 23
 Massenspektrometer, 22f., 41
 Matrixschreibweise, 74
 "missing row"-Struktur, 15
 Molekülorientierung, 13, 27
 Molekularstrahl, 1, 69
 -apparatur, *siehe* -experiment
 -experiment, 19
 Newton-Verfahren, 69
 Normierung
 der Peakintensität, 67
 Oberflächen
 -experiment, 19f.
 -modell, 15
 Orientierungs-
 asymmetrie, 21
 blende, 20, 22
 feld, 26
 feld, geschaltetes, 41, 66
 grad, 21f., 42
 spannung, 22, 42
 Phasenanpassung, 25
 Physisorption, 11
 Polarisierung
 Licht-, 6
 Präparation, 19, 22, 24, 41, 44
 von unrekonstruiertem Pt(100), 15
 Precursor, 11, 13f., 65f.
 extrinsischer, 13
 intrinsischer, 13
 Quadrupol-Massenspektrometer, *siehe*
 Massenspektrometer
 Quanteneffizienz, 32
 Ratengleichung, 7
 Ratenkonstante, 6

- Reaktion, 14, 27
Reaktionsmechanismus, 14f.
Referenzspektren, 37
Regression
 gewichtete, lineare, 36, 67, 69, 73
 höherer Ordnung, 67, 74
Regressionsfehler, 36
Rekonstruktion, 15
REMPI-Detektor, 28
Retarding Field Analyser, 23
Rotationsenergie, 4
Rotationsstemperatur, 36, 69
 Abschätzung der, 42
 Bestimmung der, 67
 Unsicherheit der, 69
 Vorgabe, 68
Rotationsverteilung, 20, 28
 im Molekularstrahl, 42
Rundungsfehler, 75

Skimmer, 19, 28
Speed Ratio, 20
Spin-Bahn-Aufspaltung, 3f.
Spin-Doublett-Splitting, 5, 9
Sputtern, 25
Standardabweichung, 45, 72
Stark-Effekt, 20
sterischer Effekt, 1, 45
Stickstoffkühlung, *siehe* Kühlung
Streuasymmetrie, 45
Streuung, 3, 11, 13
Streuwinkel, 2, 41
 -Verteilung, 65

Temperatur
 -bestimmung, 36, 38
 des Kristalls, 23f.
 Variation, 41
Totalreflexion, 28
Translationsenergie, *siehe* kinetische
 Energie
Trapping, 13
Trapping-Desorption, 13
Triggerung, 26

Übergangsenergie, 5, 10
Übergangswahrscheinlichkeit, *siehe*
 Hönl-London-Faktor
Überschallstrahl, 19, 21
Überstruktur, 15
UHV-Kammer, 22
Unsicherheit
 der Peakintensität, 72
 der Regressionsgrößen, 73
 des Untergrundes, 68
Unsicherheiten
 Arten von, 71
 Bestimmung von, 67
 Fortpflanzung von, 36, 45, 68f., 72
Untergrundbestimmung, 36, 67f.

Vakuum-Photodiode, 31
Verunreinigungen, *siehe* Kontaminatio-
 nen

Winkelverteilung, 13
 \cos^2 -Charakteristik, 50

Zuordnung von Peaks, 36, 67ff.
Zustandsselektion, 20

