

2 Modelle und theoretische Grundlagen

Im Folgenden sollen die Modelle und theoretischen Grundlagen vermittelt werden, die für das Verständnis von laserinduzierten Reaktionen und Schwingungsspektroskopie an Metalloberflächen wesentlich sind. Es wird zunächst auf die Wechselwirkung von Laserpulsen mit Metalloberflächen und den nachfolgenden Energieaustausch mit dem Adsorbat eingegangen. Danach folgt eine Einführung in die nichtlineare Schwingungsspektroskopie und die Methode der Summenfrequenz-Erzeugung. Im Anschluß werden die für diese Arbeit relevanten Modelle zur Kopplung von Schwingungsmoden und der intermolekularen Wechselwirkung zwischen Adsorbatmolekülen beschrieben. Der letzte Abschnitt gibt am Beispiel der C–O-Streckschwingung auf Ru(001) einen Überblick über die verschiedenen Faktoren, die Schwingungsbanden an Metalloberflächen beeinflussen können.

2.1 Wechselwirkung von fs-Laserpulsen mit Metalloberflächen

Chemische Oberflächenreaktionen können durch eine direkte optische Anregung des Adsorbats oder durch eine indirekte, substratvermittelte Anregung ausgelöst werden. Bei der optischen Anregung von Metalloberflächen (mit fs-Laserpulsen) dominiert der substratvermittelte Anregungsmechanismus wegen der starken Absorption typischer Metalle. Dabei wird die Absorption einer Monolage adsorbierter Moleküle durch die Anzahl der „heißen“ Substratelektronen im Bereich der optischen Eindringtiefe des Festkörpers um Größenordnungen übertroffen. Unter Annahme eines typischen Absorptionsquerschnitts (10^{-18} cm²) absorbiert eine Monolage ($\sim 10^{15}$ Moleküle/cm²) nur einen Bruchteil von 10^{-3} der einfallenden Photonen, während das Substrat $\sim 50\%$ des Lichts absorbiert. Die zeitliche Entwicklung der Oberflächentemperaturen, der Substratelektronen und Phononen nach fs-Laseranregung kann im Rahmen des Zwei-Temperatur-Modells, die Ankopplung an das Adsorbat mittels des Reibungsmodells oder DIMET (“Desorption Induced by Multiple Electronic Transitions”) beschrieben werden.

2.1.1 Optische Anregung

Die Absorption der Photonen erfolgt durch Bildung von Elektron-Loch-Paaren, gefolgt von einer schnellen Thermalisierung der Elektronen (und Löcher) über Elektronen-Elektronen-Streuung. Die Thermalisierungszeit τ_{therm} der angeregten Elektronen für Ruthenium kann mit Hilfe von Phasenraumargumenten und experimentellen Ergebnissen¹ abgeschätzt werden. So wurde τ_{therm} für Gold bei einer Fluenz von 0.012 J/m^2 zu 1300 fs und bei 0.03 J/m^2 zu 670 fs bestimmt [Fan92]. Dabei nimmt τ_{therm} mit zunehmender Anregungsintensität ab, da die Anzahl der Streupartner und somit der Phasenraum zunimmt. Die im Rahmen dieser Arbeit typischen Anregungsbedingungen (Ru(001), 120 fs , 200 J/m^2) führen zu einer deutlich höheren Dichte angeregter Elektronen im Vergleich zu Gold. Des Weiteren besitzt Ruthenium d-Bänder mit einer deutlich höheren Zustandsdichte (0.9–2.5 Zustände pro eV und Atom) als Gold (0.25) [Pap86], welche eine weitere Abnahme von τ_{therm} für Ru zur Folge hat. Diese Argumente zusammenfassend, läßt sich die Thermalisierung der Elektronen in Ruthenium unter den verwendeten Anregungsbedingungen als quasi-instantan betrachten [Fun99]. Die thermalisierten Elektronen werden mittels einer Fermi-Dirac-Verteilung mit der Temperatur T beschrieben. Unter typischen Anregungsbedingungen (siehe oben) werden kurzzeitig Elektronen-Temperaturen von 6000 K erreicht. Die Fermi-Dirac-Verteilung bei 6000 K ist in Abb. 9.5 dargestellt.

2.1.2 Optische Eindringtiefe und Absorption

Die Absorption des Lichts mit der Ausbreitungsrichtung z (senkrecht zur Oberfläche) wird mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes beschrieben:

$$I \propto e^{-2z/k_i} = e^{-2n_i z/\lambda} = e^{-z/\delta} \quad (2.1)$$

wobei δ die optische Eindringtiefe darstellt. Das ist die Tiefe, bei der die Intensität der einfallenden Strahlung auf $1/e$ abgefallen ist. δ hängt mit dem Absorptionskoeffizienten α über $\delta=1/\alpha$ und mit dem Imaginärteil des Brechungsindex n_i über Gl. 2.2 zusammen:

$$\delta = \frac{\lambda}{4\pi n_i} \quad (2.2)$$

Die Ausbreitung noch nicht thermalisierter, „naszenter“ Elektronen kann zu einer Verteilung der absorbierten Energie über einen größeren Bereich δ_{ball} führen. Durch eine Modifikation der optischen Eindringtiefe wird dieser ballistische Transport näherungsweise berücksichtigt [Hoh98]:

$$\hat{\delta} = \delta + \delta_{\text{ball}} \quad (2.3)$$

Der ballistische Transport nichtthermalisierter Elektronen kann bei Ruthenium allerdings vernachlässigt werden [Fun99].

¹mit Hilfe von zeitaufgelöster Photoemission an Au-Filmen

Für die Absorption des Laserlichts ergibt sich zusammenfassend der Ausdruck

$$S(z, t) = (1 - R) I(t) \hat{\delta}^{-1} e^{-z/\delta} \quad (2.4)$$

Die Reflektivität R kann mit Hilfe der Fresnelschen Formeln bestimmt werden und ist mit anderen optischen Konstanten von Ru (bei 800 nm) in Tab. 2.1 aufgeführt. $I(t)$ entspricht dem zeitlichen Intensitäts-Verlauf eines gaußförmigen Laserpulses.

2.1.3 Zwei-Temperatur-Modell

Das Zwei-Temperatur-Modell erlaubt eine Beschreibung des zeitlichen Verlaufs der thermischen Verteilung von Elektronen und von Phononen in Metallen nach optischer Anregung. Die Energiedichten des Elektronen- und Phononenbades sind durch die folgenden gekoppelten Differentialgleichungen gegeben [Ani74a, Ani74b, Ani79]:

$$C_{\text{el}} \frac{\partial}{\partial t} T_{\text{el}} = \overset{\text{therm.}}{\nabla_{\mathbf{r}} \kappa \nabla_{\mathbf{r}}} T_{\text{el}} - \overset{\text{El.-Phon-}}{g_{\infty}} (T_{\text{el}} - T_{\text{ph}}) + \overset{\text{optische}}{S(\mathbf{r}, t)} \quad (2.5a)$$

$$C_{\text{ph}} \frac{\partial}{\partial t} T_{\text{ph}} = + g_{\infty} (T_{\text{el}} - T_{\text{ph}}) \quad (2.5b)$$

Hierbei ist g_{∞} die Elektronen–Phononen-Kopplungskonstante und κ die Wärmeleitfähigkeit. $C_{\text{el}} = \gamma T_{\text{el}}$ und C_{ph} sind die spezifischen Wärmekapazitäten der Elektronen und Phononen, γ die elektronische Wärmekapazität.

Die Wärmeleitfähigkeit κ beschreibt die Wärmeleitung durch thermische Diffusion der Elektronen,² ihre Temperaturabhängigkeit ist über

$$\kappa = \kappa_0 \frac{T_{\text{el}}}{T_{\text{ph}}} \quad (2.6)$$

gegeben, wobei κ_0 eine empirische Materialkonstante darstellt [Kan98].

Die physikalischen Konstanten, die bei den Berechnungen mit Hilfe der Differentialgleichungen verwendet wurden, sind in Tab. 2.1 angegeben. In der oberen Hälfte von Abb. 9.3 sind die berechneten Zeitverläufe von T_{el} und T_{ph} nach Anregung mit einem 800 nm-120 fs-Laserpuls dargestellt. Nach Absorption des Lichts unter Bildung von Elektron-Loch-Paaren wird durch Elektronen-Elektronen-Streuung eine „heiße“ Fermi-Dirac-Verteilung innerhalb der optischen Eindringtiefe gebildet. Auf Grund ihrer kleinen Wärmekapazität können die „heißen“ Elektronen dabei transient Temperaturen von 6000 K erreichen. Sie kühlen

²Der Beitrag der Phononen zur Wärmeleitung kann in Metallen in erster Näherung vernachlässigt werden.

Ruthenium			
elektronische Wärmekapazität	γ	400	$\text{Jm}^{-3}\text{K}^{-2}$
Wärmeleitfähigkeit (300 K)	κ_0	117	$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
Elektronen-Phononen-Kopplung	g_∞	185	$10^{16} \text{ Wm}^{-3}\text{K}^{-1}$
Atomdichte	n	7.4	10^{28} m^{-3}
Brechungsindex (800 nm)	n_r+in_i	5.04+i3.94	
Eindringtiefe (800 nm)	$\hat{\delta}$	16.2	nm
Reflektivität (800 nm)	R	61.3	%

Tabelle 2.1: Im Zwei-Temperatur-Modell verwendete Materialkonstanten von Ruthenium [Kit96], sowie optische Eigenschaften von Ruthenium bei 800 nm ($\hat{=}1.55 \text{ eV}$) [Wea81].

in den folgenden 1–2 ps wegen der Elektronen-Phononen-Kopplung ab. Elektronen und Phononen bleiben danach miteinander im Gleichgewicht und kühlen auf einer Zeitskala von $\tau \sim 55 \text{ ps}$ als Folge von Wärmediffusion in das Substratvolumen ab [Fun99].

2.2 Adsorbatankopplung

Der Energieaustausch zwischen Metallsubstrat und Adsorbat nach fs-Laseranregung kann im Wesentlichen im Rahmen zweier Modelle, des Reibungs- und DIMET- (“Desorption Induced by Multiple Electronic Transitions”) Modells, beschrieben werden. Diese sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde vor allem das Modell der elektronischen Reibung angewandt.

2.2.1 Reibungsmodell

Der Energieaustausch zwischen Substrat und Adsorbat nach optischer Anregung kann beschrieben werden, indem ein harmonischer Oszillator (zur Beschreibung der Schwingungsanregung und -relaxation) an zwei Wärmebäder angekoppelt wird. Die Temperatur der Substratelektronen T_{el} und Substratphononen T_{ph} wird mit Hilfe des oben beschriebenen Zwei-Temperatur-Modells berechnet. Der Energieaustausch der Adsorbatmode mit den beiden Substrat-Wärmebädern erfolgt dann entsprechend Gl. 2.7 [Str96]:

$$\frac{d}{dt}U_{\text{ad}} = \eta_{\text{el}}(U_{\text{el}} - U_{\text{ad}}) + \eta_{\text{ph}}(U_{\text{ph}} - U_{\text{ad}}) \quad (2.7)$$

mit

$$U_x = \frac{h\nu_{\text{ad}}}{e^{h\nu_{\text{ad}}/(k_{\text{B}}T_x)} - 1} \quad (2.8)$$

T_x ist die Temperatur des jeweiligen Wärmebades (T_{el} , T_{ph} bzw. T_{ad} für die Schwingungsmode). $1/\eta_{\text{el}}$ und $1/\eta_{\text{ph}}$ sind die Kopplungszeiten zwischen Oszillator und Elektronen bzw. Phononen. Das Modell wird für T_{ad} (mit T_{el} und T_{ph} als Energiequellterm) gelöst. Mit Hilfe des zeitlichen Verlaufs von T_{ad} wird, unter Annahme einer Reaktionsordnung n , die Reaktionsrate $R = k\theta^n$ berechnet und die Geschwindigkeitskonstante k mittels eines Arrhenius-Ausdrucks mit der Aktivierungsenergie E_a und dem präexponentiellem Faktor k_0 beschrieben [Str96]:

$$R = -\frac{d}{dt}\theta = \theta^n k_0 e^{-E_a/(k_B T_{\text{ad}})} \quad (2.9)$$

Zeitliche Integration über die Rate führt zur Desorptionswahrscheinlichkeit P_{des}

$$P_{\text{des}} = \int dt R \quad (2.10)$$

Das Reibungsmodell wurde zur Beschreibung der CO-Desorption von Ru(001) nach fs-Laseranregung verwendet (vgl. Abb. 9.4). Der Energieaustausch mit CO erfolgt über Ankopplung an die Ru-CO-Streckschwingung. Für die Berechnung der Reaktionsrate wurde eine Desorptionskinetik erster Ordnung ($n=1$) angenommen.

2.2.2 Modell der elektronischen Reibung

Das Modell der elektronischen Reibung (“electronic friction model”) beschreibt den Energieaustausch zwischen Substratelektronen und Adsorbatschwingungen. So können Adsorbatschwingungen ν , wie z.B. die C–O-Streckschwingung, an Metalloberflächen durch Anregung von Elektron-Loch-Paaren gedämpft werden und über diesen elektronischen Kanal Schwingungsenergie dissipieren (vgl. Abb. 2.1). Für substratvermittelte Reaktionen ist genau der umgekehrte Prozeß, d.h. der Energieaustausch zwischen „heißen“ Substratelektronen und Adsorbatfreiheitsgraden von Bedeutung. Der Verlust von elektronischer Energie an die Adsorbatfreiheitsgrade kann über Reibung beschrieben werden (vgl. Abb. 2.1). Es bietet sich der Vergleich mit der Brownschen Bewegung eines gelösten Moleküls an, welches nach dem Fluktuations-Dissipations-Theorem dem Einfluß einer fluktuierenden Kraft $f(t)$ unterliegt.³ Ihre Korrelationsfunktion ist über Gl. 2.11 mit dem Reibungskoeffizienten η und der Temperatur T verbunden:

$$\langle f(t) f(t') \rangle = K \delta(t - t') \quad \text{mit} \quad K = \frac{2\eta k_B T}{M} \quad (2.11)$$

Auf diese Weise wird vom elektronischen Bad auf das Adsorbat eine fluktuierende

³Diese verschwindet im zeitlichen Mittel, $\langle f(t) \rangle = 0$.

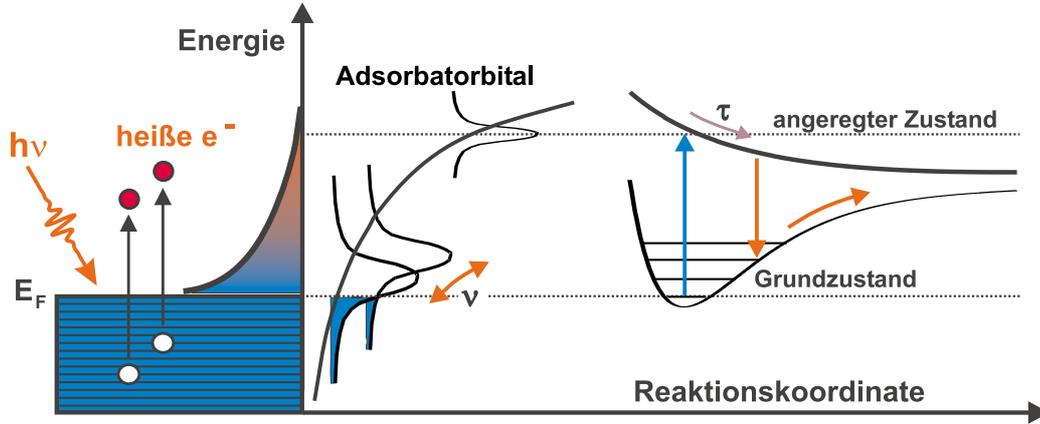


Abbildung 2.1: Elektronendynamik und elektronenvermittelte Anregung des Adsorbats. Bestrahlung des Metallsubstrats führt zur Bildung von Elektron-Loch-Paaren (links). Die resultierende „heiße“ Elektronenverteilung kann durch transiente Besetzung eines Adsorbatorbitals (LUMO) eine Kernbewegung auslösen. Der Energieaustausch zwischen Substrat und Adsorbat kann im Falle einer Adsorbatesonanz nahe E_F über elektronische Reibung (Mitte), im Falle einer Adsorbatesonanz weit oberhalb von E_F im Rahmen des MGR-Modells (rechts) beschrieben werden. Ist die Zeit zwischen aufeinanderfolgenden elektronischen Anregungen so kurz, daß der nächste Übergang von einem angeregten Schwingungszustand ausgeht, wird das Adsorbat bei einem solchen DIMET-Prozeß mit einer höheren Wahrscheinlichkeit als nach der ersten Anregung desorbieren (siehe Text).

Kraft ausgeübt. Die resultierende Adsorbattbewegung kann mit Hilfe einer Fokker-Planck-Gleichung in Abhängigkeit von der Adsorbatttemperatur T_{ad} beschrieben werden [Bra95]. Gehorcht T_{ad} Gl. 2.12,

$$\frac{d}{dt}T_{ad} = \eta_{el}(T_{el} - T_{ad}) \quad (2.12)$$

so ergibt sich als Lösung der Fokker-Planck-Gleichung für Temperaturen $T_{el} \ll E_a/k_B$ die Desorptionswahrscheinlichkeit

$$P_{des} = E_a \int_0^\infty dt \frac{\eta_{el}}{T_{ad}} e^{-E_a/(k_B T_{ad})} \quad (2.13)$$

Im Rahmen des elektronischen Reibungsmodells ist der Reibungskoeffizient von der Adsorbattmasse abhängig [Bra95]:

$$\eta_{el} \propto \frac{1}{M} \quad (2.14)$$

Diese Massenabhängigkeit von η_{el} ermöglicht es, Reaktionsausbeuten in Abhängigkeit von der Isotopenmasse zu analysieren. Der Isotopeneffekt ist eine Folge der unterschiedlichen Beschleunigungen, die Adsorbate verschiedener

(träger) Masse erfahren, wenn sie der fluktuierenden Kraft des Elektronenbades ausgesetzt sind.

Das Modell der elektronischen Reibung wird zur Beschreibung der fs-laserinduzierten CO₂- und H₂-Bildung verwendet. Es ermöglicht neben der Beschreibung der Fluenzabhängigkeit der Ausbeute und der Zwei-Puls-Korrelation den Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen Isotopeneffekten (vgl. Abschn. 9.2.3 und 10.2.2).

2.2.3 DIET und DIMET

Der Energieaustausch zwischen Substratelektronen und Adsorbat kann alternativ auf der Grundlage eines von Menzel, Gomer und Redhead vorgeschlagenen Modells (MGR-Modell) beschrieben werden [Men64, Red64]. Der Prozeß wird durch einen Franck-Condon-Übergang vom elektronischen Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand des Adsorbat-/Substratsystems ausgelöst (vgl. Abb. 2.1). Die anschließende Bewegung des Adsorbats auf der Potentialfläche des angeregten Zustandes führt zu einer Umwandlung von potentieller in kinetische Energie. Wird während der Aufenthaltsdauer τ im angeregten Zustand ausreichend Energie gewonnen, kann diese nach Rückkehr in den Grundzustand zur Desorption führen. Der Anteil der Adsorbatmoleküle, deren Energie nicht zur Desorption ausreicht, bleibt schwingungsangeregt im elektronischen Grundzustand zurück. Als Folge der endlichen Pulsbreite können während der Dauer eines Anregungspulses eine Vielzahl solcher Zyklen durchlaufen werden. Bei schwacher elektronischer Anregung (z.B. mit ns-Pulsen), d.h. der Erzeugung einer geringen Anregungsdichte „heißer“ Elektronen, sind aufeinanderfolgende elektronische Anregungen um mehr als die Lebensdauer der Adsorbat-/Substratschwingung voneinander entfernt. Für einen solchen DIET- (“Desorption Induced by Electronic Transitions”) Prozeß besteht daher ein linearer Zusammenhang zwischen Reaktionsausbeute und absorbiertem Laserfluenz. Andererseits kann die Anregung mit fs-Pulsen zu einer hohen Anregungsdichte „heißer“ Elektronen führen. Als typisches Merkmal eines solchen DIMET- (“Desorption Induced by Multiple Electronic Transitions”) Prozesses erhält man eine nichtlineare Abhängigkeit der Ausbeute von der Laserfluenz. Unter diesen Bedingungen ist die Zeit zwischen aufeinanderfolgenden elektronischen Anregungen so kurz, daß der nächste Übergang von einem angeregten Schwingungszustand ausgeht (vgl. Abb. 2.1). Die mit der Voranregung verbundene Überschußenergie führt dazu, daß das Adsorbat mit einer höheren Wahrscheinlichkeit als nach der ersten Anregung desorbieren kann. Typischerweise kann die Desortionsausbeute auf diese Weise um mehrere Größenordnungen erhöht werden [Mis92].

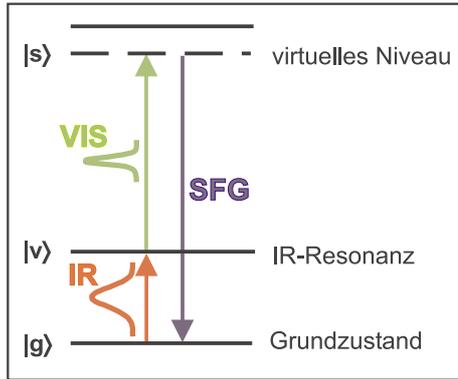


Abbildung 2.2: Drei-Niveau-System zur Beschreibung des SFG-Prozesses bestehend aus Grundzustand $|g\rangle$, IR-Resonanz $|v\rangle$ und elektronisch angeregtem Zustand $|s\rangle$. Ein (breitbandiger) IR-Puls erzeugt eine IR-Polarisation, die mit Hilfe eines (spektral schmalen) VIS-Pulses aufkonvertiert wird. Das erzeugte SFG-Signal besitzt die Frequenz $\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{IR}} + \omega_{\text{VIS}}$ (Energieerhaltung). Ist $|s\rangle$ ein virtuelles Niveau, wird das resultierende SFG-Spektrum durch die Eigenschaften der IR-Resonanz bestimmt.

2.3 Schwingungsspektroskopie

2.3.1 Grundlagen der Summenfrequenz-Erzeugung

Starke optische Felder führen bei der Wechselwirkung mit Materie zu einer Vielzahl von nichtlinearen Effekten. Eine eingehende Untersuchung dieser Phänomene wurde erst durch die Entwicklung intensiver Laserstrahlung möglich [Boy92]. Während die durch ein Lichtfeld induzierte Polarisation in der herkömmlichen (d.h. linearen) Optik linear von der elektrischen Feldstärke abhängt, läßt sich die nichtlineare optische Polarisation \mathbf{P} über eine Entwicklung nach der elektrischen Feldstärke \mathbf{E} ausdrücken:⁴

$$\mathbf{P} = \chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E} + \chi^{(3)} : \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots \quad (2.15)$$

$\chi^{(2)}$ und $\chi^{(3)}$ sind die Suszeptibilitäten zweiter Ordnung bzw. dritter Ordnung. Die Summenfrequenz-Erzeugung (“Sum-Frequency Generation”, SFG) ist ein nichtlinearer Prozeß zweiter Ordnung, für den Energie- und Impulserhaltung gilt ($\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{VIS}} + \omega_{\text{IR}}$). Im Rahmen der elektrischen Dipolnäherung ist die nichtlineare Polarisation zweiter Ordnung über Gl. 2.16 gegeben:

$$\mathbf{P}^{(2)}(\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{IR}} + \omega_{\text{VIS}}) = \chi^{(2)} : \mathbf{E}(\omega_{\text{IR}})\mathbf{E}(\omega_{\text{VIS}}) \quad (2.16)$$

$\chi^{(2)}$ ist ein Tensor dritter Stufe und beinhaltet die Materialeigenschaften. In Medien mit Inversionssymmetrie verschwindet die Suszeptibilität zweiter Ordnung wie sich durch Anwendung des Inversionsoperators \hat{I} auf \mathbf{E} zeigen läßt: $\hat{I}\mathbf{E}\mathbf{E} = \mathbf{E}\mathbf{E}$. $\hat{I}\mathbf{P} = -\mathbf{P}$ ist nur erfüllt, wenn $\chi^{(2)} = 0$. An der Oberfläche ist die Symmetrie jedoch gebrochen und die Suszeptibilität ist ungleich Null. Diese Überlegungen gelten nur im Rahmen der elektrischen Dipolnäherung. Eine vollständige Beschreibung schließt nichtlokale Wechselwirkungen ein, welche durch Terme der

⁴Die Bedeutung der Polarisation zur Beschreibung nichtlinearer optischer Phänomene begründet sich dadurch, daß eine zeitabhängige Polarisation als Quelle neuer elektrischer Feldkomponenten dienen kann.

Art $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ für den magnetischen Dipol- bzw. $\mathbf{E} [\nabla \mathbf{E}]$ für den elektrischen Quadrupolbeitrag beschrieben werden können [She84]. Sie tragen als nichtresonantes Oberflächen- bzw. Volumensignal zum Meßsignal bei. Im Gegensatz dazu können nichtlineare Wechselwirkungen dritter Ordnung (d.h. solche, die über $\chi^{(3)}$ beschrieben werden) auch im Rahmen der elektrischen Dipolnäherung in Medien mit Inversionssymmetrie auftreten.⁵

Die nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung läßt sich in einen resonanten und einen nichtresonanten Beitrag aufspalten [Hun87]:

$$\chi^{(2)} = \chi_{\text{R}}^{(2)} + \chi_{\text{NR}}^{(2)} \quad (2.17)$$

Im Falle einer Resonanz dominieren häufig die resonanten Beiträge. Die resonante Suszeptibilität $\chi_{\text{R}}^{(2)}$ einer Monolage von Molekülen auf einer Oberfläche ergibt sich im einfachsten Fall durch Summation der Hyperpolarisierbarkeiten $\alpha_{lmn}^{(2)}$ der adsorbierten Moleküle [Hun87].⁶

$$\alpha_{lmn}^{(2)} \propto \frac{\langle g | er_n | v \rangle}{\hbar(\omega_{\text{IR}} - \omega_{\text{vib}} + i\Gamma_{\text{vib}})} R_{lm} \quad (2.18)$$

$$\text{mit } R_{lm} = \sum_s \left(\frac{\langle v | er_m | s \rangle \langle s | er_l | g \rangle}{\hbar(\omega_{\text{SFG}} - \omega_{\text{sg}})} - \frac{\langle v | er_l | s \rangle \langle s | er_m | g \rangle}{\hbar(\omega_{\text{VIS}} + \omega_{\text{sg}})} \right) \quad (2.19)$$

Hierbei wird der Grundzustand mit $|g\rangle$ und die Schwingungsresonanz mit $|v\rangle$ charakterisiert. Gleichung 2.18 wird vom Nenner dominiert, der die Resonanz zwischen der IR-Frequenz ω_{vib} und dem mit Γ_{vib} gedämpften Schwingungsübergang ω_{vib} beschreibt. Anhand dieser Ausdrücke läßt sich ableiten, daß die Schwingungsmode sowohl IR-aktiv ($\langle g | er_n | v \rangle \neq 0$) als auch ramanaktiv ($R_{lm} \neq 0$) sein muß, um zu einem SFG-Prozeß beitragen zu können [Rei95].

In der IR-VIS-SFG-Spektroskopie wird die Resonanz hinsichtlich des Zwischenzustands $|v\rangle$ ausgenutzt, um schwingungsspektroskopische Informationen zu erhalten. Der Zustand $|s\rangle$ hingegen befindet sich nicht in Resonanz mit einem elektronischen Niveau. Er ist „virtuell“ und kann auf Grund der Unschärfe nur für eine kurze Zeit besetzt werden. Die Intensität des SFG-Signals kann über Gl. 2.20 ausgedrückt werden [Hun87]:

$$I_{\text{SFG}} \propto |\chi^{(2)}|^2 \quad \text{mit} \quad \chi^{(2)} = \chi_{\text{NR}}^{(2)} + \sum_{\text{vib}} \frac{A_{\text{vib}}}{(\omega_{\text{IR}} - \omega_{\text{vib}} + i\Gamma_{\text{vib}})}. \quad (2.20)$$

A_{vib} ist durch die Meßgeometrie, die Materialkonstanten (Fresnel-Koeffizienten), die Intensitäten der eingestrahlten Felder sowie die Oszillatordichte (Bedeckung der Oberfläche) gegeben. Die gemessenen IR-VIS-SFG-Spektren wurden anhand

⁵vgl. Abschn. 8.3.1 für eine Gegenüberstellung von $\chi^{(2)}$ - und $\chi^{(3)}$ -Prozessen

⁶d.h. unter der Annahme, daß die Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen vernachlässigbar sind

des in Gl. 2.20 angegebenen Ausdrucks analysiert (vgl. Abschn. 4.2.1). Die Beschreibung der SFG-Spektren, welche auf der Grundlage von $\chi^{(3)}$ -Prozessen erhalten wurden (vgl. Kap. 8), erfolgte unter Berücksichtigung von Gl. 8.1 über den Ausdruck $I(\omega) \propto |\chi_{\text{NR}}^{(3)} + \chi_{\text{RES}}^{(3)}|^2$.

2.3.2 Schwingungsdynamik

Ein elektromagnetisches Feld der Frequenz ω nahe der Resonanzfrequenz eines Schwingungsübergangs eines Zwei-Niveau-Systems kann ein Dipolmoment $\mu(t)$ in diesem Oszillator induzieren [Ber95]. Betrachtet man ein Ensemble von N Oszillatoren, ergibt sich daraus eine makroskopische IR-Polarisation $P_{\text{IR}}(t)$:

$$P_{\text{IR}}(t) = \sum_{i=1}^N \mu_i(t) \quad (2.21)$$

Ein solcher Übergang ist mit einem Absorptionsspektrum $I(\omega)$ verbunden. $I(\omega)$ ist über die Fouriertransformierte der Polarisations-Korrelationsfunktion gegeben:⁷

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle P_{\text{IR}}(0) P_{\text{IR}}(t) \rangle e^{i\omega t} \quad (2.22)$$

Die Breite der Absorptionslinie hängt somit vom Zerfall der makroskopischen Polarisations-Korrelationsfunktion $\langle P_{\text{IR}}(0) P_{\text{IR}}(t) \rangle$ ab. Je schneller der Zerfall der Korrelationsfunktion ist, desto breiter wird die Absorptionslinie. Der Zerfall der makroskopischen Polarisation kann durch (1) einen Amplitudenzerfall jedes einzelnen Oszillators oder (2) durch einen Verlust der Phasenbeziehung der oszillierenden mikroskopischen Dipolmomente verursacht werden. In diesem Fall ist die konstruktive Interferenz der verschiedenen Oszillatoren aufgehoben, d.h. die makroskopische Polarisation „dephasiert“.

Für ein Subensemble von Zwei-Niveau-Systemen mit derselben Übergangsfrequenz wird die von einem elektrischen Feld erzeugte Polarisation und ihr Zerfall durch die optischen Bloch-Gleichungen beschrieben [Lou92]. Sie können unter Verwendung des Dichtematrixformalismus dargestellt werden. Die Wellenfunktion Ψ , welche das Zwei-Niveau-System beschreibt, kann als Linearkombination von zwei Eigenfunktionen ausgedrückt werden:

$$\Psi(r, t) = C_1 \varphi_1(r) + C_2 \varphi_2(r) \quad (2.23)$$

Da die Erwartungswerte über die Produkte der Koeffizienten C_i gegeben sind, bietet es sich an, die Elemente der Dichtematrix über

⁷Es sei angemerkt, daß die Intensität eines SFG-Spektrums I_{SFG} hingegen über Gl. 7.2 gegeben ist.

$$\rho_{ij} \equiv \langle C_i C_j^* \rangle \quad (2.24)$$

zu definieren, wobei die Klammern Ensemblemittelwerte repräsentieren. Für ein Zwei-Niveau-System ist die Dichtematrix eine (2×2) -Matrix, bei der die Diagonalelemente die Besetzungen von Grundzustand (ρ_{11}) und angeregtem Zustand (ρ_{22}) repräsentieren ($\rho_{11} + \rho_{22} = 1$). Die Neben-Diagonalelemente ρ_{12} und ρ_{21} beschreiben die kohärente Polarisation, die durch das Lichtfeld erzeugt wird:

$$P_{\text{IR}} = N(\mu_{21}\rho_{12} + \mu_{12}\rho_{21}) \quad (2.25)$$

μ_{ij} sind die Matrixelemente des Übergangsdipol-Operators. Entsprechend der Bloch-Gleichungen zerfallen die Matrixelemente der Dichtematrix exponentiell, und zwar mit den Zeitkonstanten T_1 und T_2 für die Diagonal- und Neben-Diagonalelemente. Das führt zu einem exponentiellen Zerfall der makroskopischen Polarisation mit der Zeitkonstante T_2 :

$$\langle P_{\text{IR}}(0)P_{\text{IR}}(t) \rangle \propto e^{-t/T_2} \quad (2.26)$$

Die resultierende Absorptionslinie ist lorentzförmig und weist die volle Halbwertsbreite Γ_{hom} auf:⁸

$$\Gamma_{\text{hom}} = 2\hbar/T_2 \quad (2.28)$$

Die homogene Dephasierungszeit T_2 spiegelt die Dephasierung eines Ensembles von Oszillatoren mit derselben Zentralfrequenz wider und kann in zwei Beiträge aufgeteilt werden, welche auf elastische und inelastische Wechselwirkungen des Zwei-Niveau-Systems mit der Umgebung (Badmoden) zurückgehen. Die inelastischen Beiträge resultieren in einer endlichen Besetzungsdauer der Anregung. Die Besetzung des angeregten Zustands relaxiert in den Grundzustand. Dieser Prozeß des Besetzungszufalls bzw. Zerfalls von ρ_{22} ist durch T_1 charakterisiert. Die Besetzungs- bzw. Energierelaxation ist meist strahlungslos und verteilt die Energie an Moden mit niedrigerer Energie oder an das Substrat. Der elastische Prozeß führt zu reiner Dephasierung. Er hat den Verlust der gegenseitigen Phasenbeziehung von Oszillatoren derselben Frequenz zur Folge. Die reine Dephasierung wird im Gegensatz zum Populationszerfall als elastischer Prozeß angesehen, da keine Energie zwischen Mode und Bad ausgetauscht wird. Sie ist über die reine Dephasierungszeit T_2^* charakterisiert. Beide Prozesse tragen entsprechend

$$\Gamma_{\text{hom}} = 2\hbar/T_2 = \hbar/T_1 + 2\hbar/T_2^* \quad (2.29)$$

zur Linienverbreiterung bei. Dieser Ausdruck beschreibt die Linienbreite eines homogen verbreiterten Übergangs und bezieht sich auf ein Ensemble von Oszillatoren mit derselben Zentralfrequenz.

⁸Die volle Halbwertsbreite Γ_{hom} (in m^{-1}) steht mit der Dephasierungszeit T_2 in folgendem Zusammenhang:

$$\Gamma_{\text{hom}} = 1/(\pi c T_2). \quad (2.27)$$

2.3.3 Dipol-Dipol-Kopplung

Wie bekannt, können laterale Wechselwirkungen zwischen chemisorbierten CO-Molekülen auf Metalloberflächen zu einer starken Blauverschiebung der C–O-Streckschwingung führen. Mit Hilfe des Dipol-Dipol-Kopplungsmodells ist es möglich, Frequenzverschiebungen von etwa $50\text{--}60\text{ cm}^{-1}$ zu erklären [Sch79]. Ohne andere Mechanismen auszuschließen,⁹ können im Rahmen dieses Modells z.B. die für CO/Ru(001) beobachteten Frequenzverschiebungen bis zu $\theta_{\text{CO}}=0.33\text{ ML}$ beschrieben werden.

Im Falle der C–O-Streckschwingung (senkrecht zur Oberfläche) verursacht ein externes elektrisches Feld $E_0 \cos(\omega t)$ ein induziertes Dipolmoment p [Pfn80, Wil83]:

$$p = \alpha E = \alpha[E_0 \cos(\omega t) + \frac{p}{4d^3} - pS(\theta)], \quad p = \frac{\alpha E_0 \cos(\omega t)}{1 - (\alpha/4d^3) + \alpha S(\theta)} \quad (2.30)$$

wobei der zweite Term das Feld des induzierten Spiegeldipols und der dritte Term das Feld aller anderen Dipole und deren Bilddipole am Ort des Moleküls widerspiegeln. d ist der Abstand des C-Atoms von der Spiegelebene und $S = \sum (1/4d^3)$ die Dipolsumme aller benachbarten Dipole und die ihrer Bilddipole. α ist die dynamische Polarisierbarkeit des Moleküls. Sie hängt entsprechend

$$\alpha = \alpha_e + \frac{\alpha_v}{1 - \omega^2/\omega_0^2} \quad (2.31)$$

von der elektronischen und ionischen Polarisierbarkeit α_e bzw. α_v des Moleküls ab. Unter dem Einfluß der elektrischen Felder der anderen Dipole bzw. der ihrer Bilddipole wird die Resonanzfrequenz beeinflusst und ergibt sich unter Vernachlässigung von Schwingungsrelaxation zu

$$\omega = \omega_0 \left[1 + \frac{\alpha_v(S(\theta) - 1/(4d^3))}{1 + \alpha_e(S(\theta) - 1/(4d^3))} \right]^{1/2} \quad (2.32)$$

Für einen Vergleich berechneter und beobachteter Frequenzverschiebungen der C–O-Streckschwingung auf Ru(001) wird auf Abschn. 4.2.4 verwiesen.

2.3.4 Austauschmodell

Die Frequenzänderungen einer hochfrequenten Schwingungsmode als Folge anharmonischer Kopplung an niederfrequente, thermisch aktivierte Moden können im Rahmen des Austauschmodells (“exchange-mode model”) beschrieben werden (vgl. Abb. 2.3). Sind die Schwingungskordinaten der hochfrequenten Mode durch q und die der niederfrequenten Moden durch R charakterisiert, ergibt sich

⁹Die chemische Verschiebung führt im Falle von CO/Ru(001) zu einer Rotverschiebung von 1.3 cm^{-1} , wenn man die Bedeckung auf $\theta_{\text{CO}}=0.33\text{ ML}$ erhöht [Jak97].

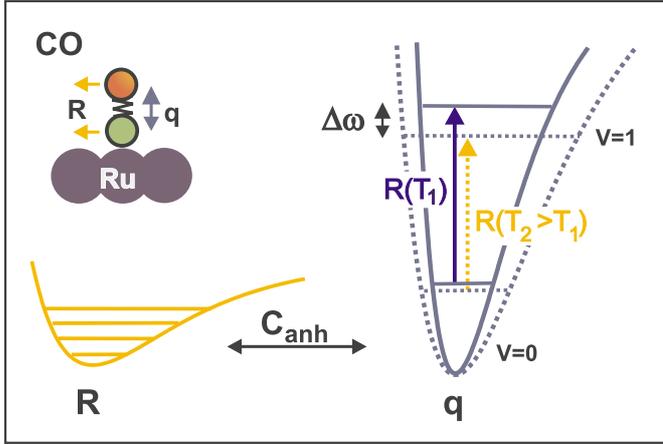


Abbildung 2.3: Austauschmodell zur Beschreibung der Frequenzverschiebung ($\Delta\omega$) eines hochfrequenten Oszillators (q) als Folge der thermischen Anregung (von T_1 auf T_2) einer niederfrequenten Schwingungs-mode (R). q ist anharmonisch an R gekoppelt (C_{anh}). Im Falle der C–O-Streckschwingung auf Ru(001) ist vor allem die Kopplung an die frustrierte Translation von Bedeutung.

für das Potential des gekoppelten Systems [Gad88]:

$$V(q, R) = V_{\text{quad}}(q, R) + q^2 F(R) + q^3 G(R) + \dots \quad (2.33)$$

wobei V_{quad} alle Kombinationen von q und R bis zu den quadratischen Termen beinhaltet. Spielt $R=R(t)$ die Rolle einer stochastischen Variablen, gilt ($\langle R \rangle = 0$ und $\langle R^2 \rangle = (\hbar/2M\omega)[1 + 2n(T)]$). Für die niedrigste Ordnung, die für eine reine Dephasierung verantwortlich sein kann, erhält man bei Entwicklung von $F(R)$ nach R :

$$V_4(q, R) = q^2 R^2 d^4 V / d^2 q d^2 R |_{q=q_0, R=R_0} = \frac{q^2 n(t, T) C_{\text{anh}}}{2} \quad (2.34)$$

wobei n die temperaturabhängige, fluktuierende Besetzung der niederfrequenten Mode und C_{anh} die Stärke der anharmonischen Kopplung beschreibt. Die resultierende (ungedämpfte) Schwingung des hochfrequenten Oszillators wird über Gl. 2.35 beschrieben:

$$\ddot{q} + \omega_0^2 q = -\frac{C_{\text{anh}} n(t, T) q}{m} \quad (2.35)$$

Für $\Delta\omega(t) \ll \omega_0$ kann Gl. 2.35 in

$$\ddot{q} + [\omega_0 + \Delta\omega(t)]^2 q \approx 0 \quad \text{mit} \quad \Delta\omega(t) \simeq \frac{C_{\text{anh}} n(t, T)}{2m\omega_0} \quad (2.36)$$

umgewandelt werden. Auf diese Weise verursacht die fluktuierende Besetzung $n(t, T)$ der niederfrequenten Mode, wobei die Energie eines Schwingungsquants E beträgt, eine Modulation der Frequenz des hochfrequenten Oszillators ω_0 . Sie führt zu einer Änderung der Linienbreite als Folge reiner Dephasierung. Dabei kann $n(t, T) \propto e^{-E/(k_B T)}$ als Kollisionsfrequenz und $C_{\text{anh}}/2m\omega_0$ als ein Maß für die Kollisionsstärke angesehen werden [Gad88]. Die Folge ist eine temperaturabhängige Änderung der Resonanzfrequenz und Linienbreite der hochfrequenten Schwingungs-mode. So erfährt die hochfrequente C–O-Streckschwingung, welche anharmonisch an die frustrierte Translationsmode ω_{trans} gekoppelt ist, eine Frequenzverschiebung, wenn die ω_{trans} -Mode durch thermische Aktivierung

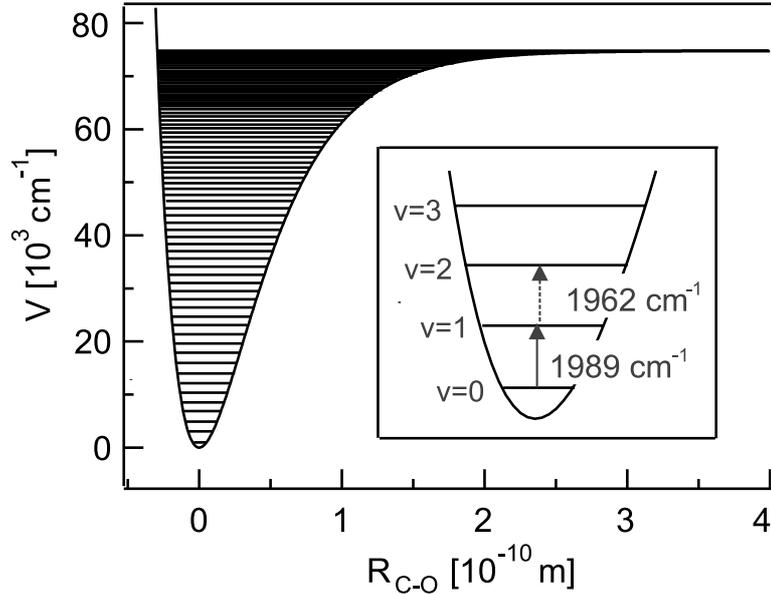


Abbildung 2.4: Potential der C–O-Streckschwingung auf Ru(001) bei $\theta_{\text{CO}}=0.01$ ML, angenähert durch ein Morse-Potential. Als Folge der Anharmonizität verringert sich der Abstand zwischen aufeinanderfolgenden Schwingungsenergiezuständen mit zunehmender Schwingungsquantenzahl v . Der für die Experimente relevante Bereich des Potentials ist nochmals vergrößert dargestellt.

von ihrem Schwingungsgrundzustand in den ersten angeregten Zustand angeregt wird (vgl. Abschn. 4.2.3). Ist die ω_{trans} -Mode an Oberflächenphononen oder Elektron-Loch-Paare gekoppelt, muß ein Dämpfungsterm $1/\tau_{\text{trans}}$ eingeführt werden (vgl. Abschn. 4.2.3). Im Allgemeinen wird angenommen, daß die niederfrequente Schwingungsmode keine intermolekularen Wechselwirkungen mit benachbarten Dipolen eingeht. Im Gegensatz dazu kann die hochfrequente Mode, wie im Falle der C–O-Streckschwingung auf Ru(001), sehr stark durch laterale Wechselwirkungen beeinflusst werden (vgl. Kap. 6).

2.3.5 C–O-Streckschwingung auf Ru(001)

Die potentielle Energie eines zweiatomigen Moleküls hängt vom Abstand der beiden Kerne ab. Als Beispiel ist in Abb. 2.4 das Potential des elektronischen Grundzustandes der C–O-Bindung von adsorbiertem CO auf Ru(001) dargestellt. Es wurde mit Hilfe eines einfachen anharmonischen Potentials, des Morse-Potentials, angenähert. Löst man die Schrödinger-Gleichung für dieses Potential, so erhält man folgende erlaubte Schwingungsenergiezustände:

$$E_v = \hbar\omega_e(v + 1/2) - \hbar\omega_e x_e(v + 1/2)^2 \quad (v = 0, 1, 2, \dots) \quad (2.37)$$

wobei ω_e die Resonanzfrequenz und $\omega_e x_e$ die zugehörige Anharmonizitätskonstante darstellen. Im Falle der C–O-Streckschwingung beträgt die Anharmoni-

Schwingungsmoden von CO(g) und CO/Ru(001)

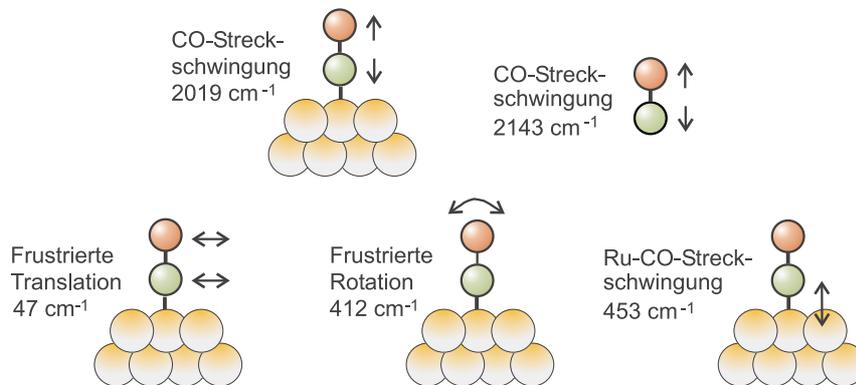


Abbildung 2.5: Schwingungsmoden von gasförmigem CO und CO adsorbiert auf Ru(001). Die angegebenen Frequenzen sind [Bra97] (47 cm⁻¹), [Jak97] (412 cm⁻¹), [Jak98a] (453 cm⁻¹) und [Sch89] (2143 cm⁻¹) entnommen. Der Wert 2019 cm⁻¹ entspricht der Resonanzfrequenz der C–O-Streckschwingung bei $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML und 200 K (vgl. Abb. 4.8).

zitätskonstante (in Einheiten von cm⁻¹)¹⁰ $\omega_e x_e = 13.6$ cm⁻¹ (vgl. Abschn. 5.2.4) und führt mit zunehmendem v zu einer Verringerung des Abstands zwischen den Schwingungszuständen. Die für die Experimente relevanten Schwingungsniveaus der C–O-Streckschwingung sind in Abb. 2.4 nochmals vergrößert dargestellt. Übergänge zwischen dem Grundzustand und E_1 bzw. E_1 und E_2 (in Einheiten von cm⁻¹) erfolgen bei $\nu_{\text{CO}} = \hbar\omega_e - 2\hbar\omega_e x_e$ ($v=0 \rightarrow 1$ -Übergang) und $\nu'_{\text{CO}} = \hbar\omega_e - 4\hbar\omega_e x_e$ ($v=1 \rightarrow 2$ -Übergang). Bei Raumtemperatur befinden sich praktisch alle Moleküle im Grundzustand ($v=0$), da die thermische Energie gegenüber der Energie der Schwingungsquanten sehr klein ist. Der erste angeregte Schwingungszustand ($v=1$) der C–O-Streckschwingung wird erst bei Temperaturen oberhalb von 600 K nennenswert besetzt (vgl. Abb. 7.14). Im Folgenden sind die Faktoren, die die Schwingungsbande der C–O-Streckschwingung auf Ru(001) in den Experimenten beeinflusst haben, aufgeführt und kurz erläutert. Die C–O-Streckschwingung wird durch die Kopplung mit anderen Schwingungsmoden des Systems beeinflusst, wie in Abb. 2.5 eine Übersicht über die Schwingungsmoden von CO/Ru(001) veranschaulicht.¹¹

Beeinflussende Faktoren:

- **Temperaturabhängigkeit:** Die anharmonische Kopplung an die frustrierte Translation und Rotation führt bei Temperaturerhöhung zu einer Linienverbreiterung und Rotverschiebung von ν_{CO} (vgl. Abschn. 4.2.3). Die frustrierte Rotation wird allerdings erst bei Temperaturen oberhalb von 350 K

¹⁰d.h. Multiplikation von Gl. 2.37 mit dem Faktor $1/hc$

¹¹Die thermische Besetzung des ersten angeregten Schwingungszustands ($v=1$) dieser Schwingungsmoden ist in Abb. 7.14 dargestellt.

nennenswert besetzt.

- **Bedeckungsabhängigkeit:** Die Änderungen von ν_{CO} mit der Bedeckung gehen auf chemische (“chemical shift”) und Dipoleffekte (“dipole shift”) zurück (vgl. Abschn. 4.2.4). Für Ru(001) dominiert die Dipolverschiebung als Folge starker intermolekularer Wechselwirkungen. Zunehmende CO-Bedeckung führt zu einer kontinuierlichen Blauverschiebung von ν_{CO} (vgl. Abschn. 4.2.4). Sie setzt bei CO-Bedeckungen von einigen Prozent einer Monolage ein.
- **Inhomogene Verbreiterung:** Wird innerhalb einer geordneten Adsorbatschicht Unordnung verursacht, kann diese eine Frequenzverschiebung bzw. Linienverbreiterung zur Folge haben. Ein solcher Übergang ist mit dem Übergang von einer lorentz- zu einer gaußförmigen Linienform verbunden [Sch89].
- **Sättigung:** Hohe Anregungsintensitäten führen zu einer Linienverbreiterung (“power broadening”) und Frequenzverschiebung von ν_{CO} (vgl. Abschn. 6.2.1). Mit steigender Intensität erfolgt eine kontinuierliche Rotverschiebung als Folge zunehmender Absorption aus höheren Schwingungszuständen (“excited-state absorption”).
- **Isotopenabhängigkeit:** Die Zunahme der Masse des CO-Adsorbats führt zu einer Rotverschiebung von ν_{CO} (vgl. Abschn. 5.2.5) und geht auf eine Vergrößerung der reduzierten Adsorbatsmasse zurück.
- **Instrumentelle Auflösung/Bandenform:** Die instrumentelle Auflösung führt zu einer Verbreiterung der Schwingungsbande. Im Vergleich zu herkömmlichen IR-Spektren weisen die erhaltenen SFG-Spektren (schwach) asymmetrische Bandenformen auf. Diese sind eine Folge der Interferenz zwischen resonantem und nichtresonantem SFG-Signal (siehe oben).