

8 IR-IR-VIS-Summenfrequenz- Erzeugung von CO/Ru(001)

Im Rahmen dieses Kapitels soll eine neue Methode zur Schwingungsspektroskopie an Oberflächen auf der Grundlage der Summenfrequenz-Erzeugung vorgestellt werden. Die Methode der IR-IR-VIS-Summenfrequenz-Erzeugung (IIV-SFG) ermöglicht es, wie am Beispiel der C–O-Streckschwingung von CO/Ru(001) gezeigt wird, Informationen über die Kopplungsstärke von Molekülen auf Oberflächen zu gewinnen. Diese Methode wird zunächst der herkömmlichen IR-VIS-Summenfrequenz-Erzeugung (IV-SFG) gegenübergestellt. Anschließend werden IIV-SFG-Spektren der C–O-Streckschwingung als Funktion der Temperatur, Bedeckung und Zentralfrequenz der verwendeten IR-Pulse vorgestellt.

8.1 Einleitung und Motivation

Zweidimensionale NMR-Spektroskopie¹ hat sich zu einer aussagekräftigen Methode in der Strukturaufklärung organischer Moleküle entwickelt [Ern87, San94]. Mit ihrer Hilfe können z.B. Kopplungen von Protonen innerhalb eines Moleküls direkt untersucht werden. Erst in den letzten Jahren wurden optische Methoden zur Untersuchung der Kopplung von Schwingungsmoden innerhalb eines Moleküls entwickelt. Im Falle des Vierwellenmischens (“Four-Wave Mixing”, FWM), einer nichtlinearen optischen Methode dritter Ordnung ($\chi^{(3)}$), wird ausgehend von der Wechselwirkung, die beim Überlapp von drei Laserstrahlen entsteht, eine nichtlineare Polarisation induziert, welche die Quelle für die vierte abgestrahlte Welle ist [Oud80]. Sind die eingestrahelten Laserfrequenzen oder Kombinationen von diesen resonant hinsichtlich molekularer Übergänge, wie z.B. Schwingungsübergänge, kommt es zu einer selektiven Verstärkung dieser Prozesse. Durch die Verwendung zweier durchstimmbarer IR-Laser können auf diese Weise zwei Schwingungsresonanzen innerhalb eines Moleküls selektiv angeregt und mit Hilfe von DOVE-FWM (“DOubly resonant Vibrationally Enhanced”, DOVE) hinsichtlich ihrer Kopplung untersucht werden [Par98, Zha00]. So können Informationen erhalten werden, die mittels linearer oder nichtlinearer Spektroskopie zweiter Ordnung nicht zugäng-

¹“Nuclear Magnetic Resonance”, NMR

lich sind. Da es sich bei einer solchen Anregung um eine kohärente Anregung unter Beteiligung zweier Schwingungsmoden handelt, entspricht dieser Zugang dem Schwingungsanalogon zur zweidimensionalen NMR-Spektroskopie [Zha00]. Auf Grund ihrer hohen apparativen Anforderungen sind derartige Untersuchungen im Moment noch auf Lösungen beschränkt. Mit der hier vorgestellten Methode auf der Grundlage der Summenfrequenz-Erzeugung sollten sie jedoch in näherer Zukunft auch an Oberflächen möglich sein [Bon01]. So könnten wichtige Informationen über die intra- und intermolekulare Kopplung von Schwingungsmoden erhalten werden.

Wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben wurde, basiert die IR-VIS-Summenfrequenz-Erzeugung (IV-SFG) auf der Erzeugung einer nichtlinearen Polarisation zweiter Ordnung, ausgehend vom Überlapp zweier elektrischer Felder. Ist die Frequenz des eingestrahlteten IR-Lichts mit einem Schwingungsübergang resonant, so wird das Signal resonant verstärkt. Mischt man anstelle eines Photons zwei Photonen desselben IR-Pulses mit dem sichtbaren Photon, so kann eine nichtlineare Polarisation dritter Ordnung erzeugt werden. Sie stellt die Quelle für das in den folgenden Messungen detektierte IR-IR-VIS-(IIV)-Summenfrequenzsignal dar. Bei Resonanz des IR-Lichts mit einem Schwingungsübergang kann also ein doppelt-resonantes DOVE-FWM-Signal von einer Oberfläche erhalten werden.

Im Folgenden werden die IIV-SFG-Ergebnisse, die für die C–O-Streckschwingung von CO/Ru(001) erhalten wurden, vorgestellt und mit den IV-SFG-Ergebnissen verglichen.

8.2 Experimentelles

Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden mit Hilfe des in Abb. 3.7 dargestellten Aufbaus erhalten. Das Prinzip der Breitband-IR-SFG und die Meßgeometrie sind in Abb. 4.1 gezeigt und in Abschn. 4.2.1 erläutert. Für die im Folgenden dargestellten IIV-Spektren wurden die IR-Pulse mit 800 nm-Pulsen mit einer Pulsenergie von etwa $4 \mu\text{J}$ aufkonvertiert. Auf Grund der Beteiligung eines weiteren Photons kommt es allerdings zu einer Änderung der Phasenanpassung gegenüber dem IV-SFG-Prozeß entsprechend $k_{\parallel}^{\text{IIV-SFG}} = k_{\parallel}^{\text{VIS}} + k_{\parallel}^{\text{IR}} + k_{\parallel}^{\text{IR}}$. Dies führt dazu, daß das IIV-Signal die Oberfläche unter einem anderen Winkel als das IV-Signal verläßt. Als Folge der Energieerhaltung $\omega_{\text{IIV-SFG}} = \omega_{\text{VIS}} + \omega_{\text{IR}} + \omega_{\text{IR}}$ verschiebt sich die spektrale Lage des SFG-Signals der C–O-Streckschwingung von $\sim 690 \text{ nm}$ (IV-Signal) auf $\sim 606 \text{ nm}$ (IIV-Signal).

Die im Falle der IIV-SFG-Messungen angegebenen Schwingungsfrequenzen (IR+IR-Frequenzen) wurden auf der Grundlage der Position des nichtresonanten SFG-Signals von der reinen Oberfläche bestimmt. Wie in Abschn. 3.3.3 beschrieben, wurden die Schwingungsfrequenzen (IR-Frequenzen) der IV-SFG-Spektren über eine interne Referenz, die C–O-Streckschwingung von $\text{W}(\text{CO})_6$, erhalten. Die

spektrale Position des Intensitätsmaximums des nichtresonanten IV-Signals kann auf diese Weise sehr präzise bestimmt werden. Mit Hilfe dieser Frequenz-Eichung ist es möglich, auch die spektrale Lage des Intensitätsmaximums des nichtresonanten IIV-Signals über $\omega_{\text{IR}+\text{IR}}=2\times\omega_{\text{IR}}$ zu ermitteln. Änderungen der Pixelposition bzgl. der CCD-Kamera können auf der Grundlage der in Abschn. 3.3.3 beschriebenen Eichung in Frequenzänderungen umgewandelt werden. Von der spektralen Position des Intensitätsmaximums des nichtresonanten IIV-Spektrums ausgehend, ist es auf diese Weise möglich, die Schwingungsfrequenzen der IIV-Spektren zu ermitteln.

Für die Abtrennung der 5 μm -IR-Pulse von Signal und Idler wurde ein Filter mit einer Transparenz für Licht $>2.5 \mu\text{m}$ verwendet. Das Spektrum der verwendeten IR-Pulse wies allerdings keine IR-Intensität im Bereich um 2.5 μm (4000 cm^{-1}) auf. Ein IV-SFG-Beitrag am IIV-SFG-Signal, welches durch Aufkonversion von 2.5 μm -IR-Pulsen erzeugt wird, kann daher ausgeschlossen werden. Die angegebenen CO-Bedeckungen wurden mittels TDS-Analyse ermittelt (vgl. Abschn. 4.2.2).

8.3 Ergebnisse und Diskussion

8.3.1 Vergleich von IR-VIS-SFG und IR-IR-VIS-SFG

In der unteren Hälfte von Abb. 8.1 ist das IIV-SFG-Spektrum der C–O-Streckschwingung bei 95 K und $\theta_{\text{CO}}=0.4 \text{ ML}$ zusammen mit einer Simulation mit Gl. 8.1 dargestellt. Zum Vergleich ist das IIV-SFG-Spektrum der reinen Rutheniumoberfläche gezeigt. Als Folge der Beteiligung zweier IR-Photonen am SFG-Prozeß liegen die Schwingungsfrequenzen im Bereich um 4000 cm^{-1} . Die obere Hälfte von Abb. 8.1 zeigt IV-SFG-Spektren der C–O-Streckschwingung von der reinen Oberfläche und bei Bedeckung der Oberfläche mit 0.4 ML CO. Die Anpassungskurven wurden mittels Gl. 4.1 erhalten.

Die Linienbreite (FWHM) des nichtresonanten IIV-Signals ist um den Faktor 1.4 ± 0.1 größer als die des nichtresonanten IV-Signals und somit in guter Übereinstimmung mit dem Faktor $\sqrt{2}$, den man als Folge der Faltung des gaußförmigen IR-Spektrums mit sich selbst erwarten würde. Die, verglichen mit dem resonanten IIV-Signal, relativ große Intensität des nichtresonanten IIV-Signals läßt sich über den Beitrag von $\chi^{(3)}$ -Prozessen aus dem Metallvolumen erklären [She99]. Dieses Intensitätsverhältnis unterscheidet sich von dem der IV-Spektren. Sie beruhen auf $\chi^{(2)}$ -Prozessen, für die im Falle eines zentrosymmetrischen Materials der nichtresonante gegenüber dem resonanten Beitrag diskriminiert wird. Die Unterschiede in den relativen Intensitäten von nichtresonantem IV- und IIV-Signal folgen aus der Abnahme des Absolutwerts der Suszeptibilität bei Erhöhung der Ordnung des nichtlinearen Prozesses. Das resonante IIV-SFG-Signal weist eine schmale Resonanz auf einem breiten Hintergrundsignal auf. Das Hintergrundsignal geht auf

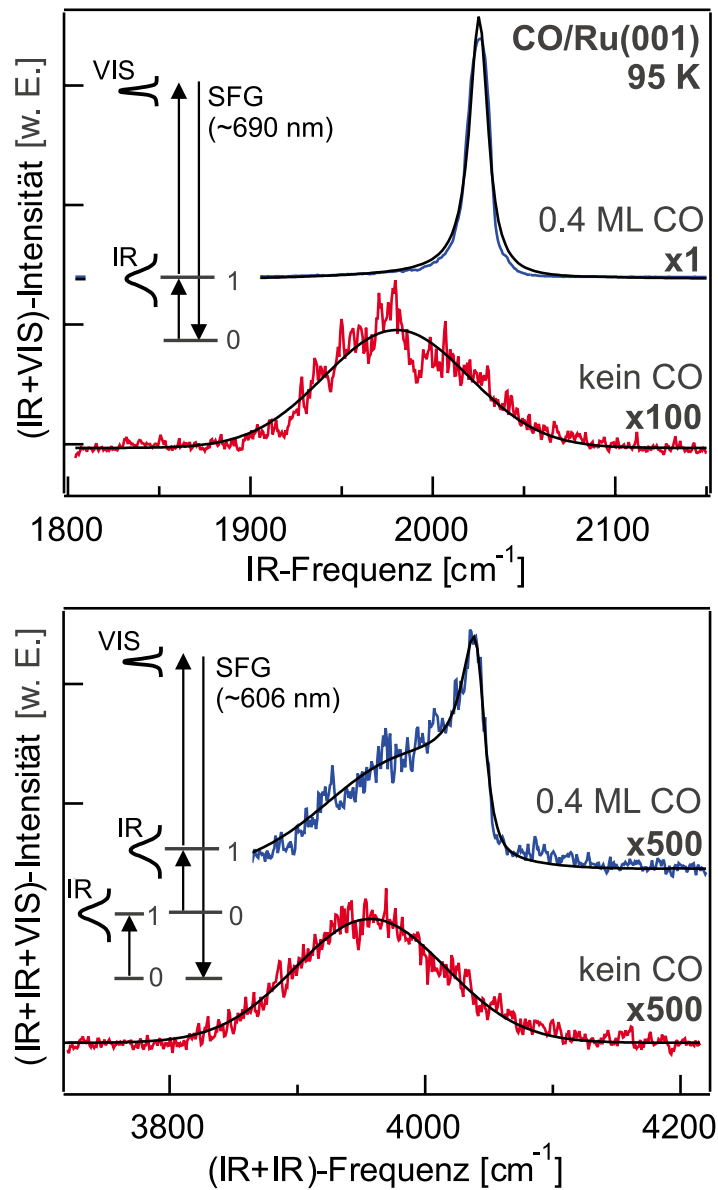


Abbildung 8.1: Obere Hälfte: IV-SFG-Spektrum der C–O-Streckschwingung von CO/Ru(001) bei 95 K und $\theta_{\text{CO}}=0.4$ ML zusammen mit dem nichtresonanten SFG-Spektrum von der reinen Oberfläche bei 530 K. Untere Hälfte: IIV-SFG-Spektrum von CO/Ru(001) zusammen mit dem SFG-Spektrum von der reinen Oberfläche. Wie schematisch angedeutet, geht das IIV-Signal auf einen doppelt-schwingungsresonanten Prozeß, an dem zwei CO-Oszillatoren beteiligt sind, zurück. Die Skalierungsfaktoren geben die relativen Intensitäten der Signale an. Die SFG-Spektren wurden entsprechend Gl. 4.1 bzw. Gl. 8.1 simuliert (siehe Text).

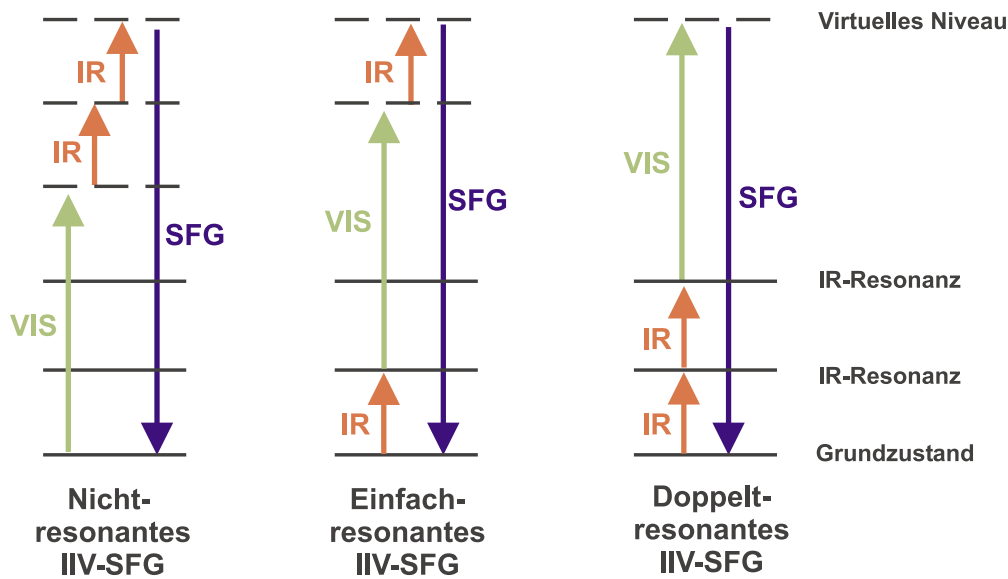


Abbildung 8.2: Energiediagramme des nichtresonanten, einfach-schwingungsresonanten und doppelt-schwingungsresonanten IIV-SFG-Prozesses. Die durchgezogenen Linien repräsentieren Schwingungszustände des elektronischen Grundzustandes, die gestrichelten Linien virtuelle Zustände (siehe Text).

den nichtresonanten Beitrag zum IIV-Signal zurück (vgl. Abb. 8.1). Die Resonanz ist das Ergebnis eines doppelt-schwingungsresonanten IIV-Prozesses, d.h. eines Prozesses mit selektiver Anregung zweier Schwingungsresonanzen. In Abb. 8.2 sind die Energiediagramme eines nichtresonanten, einfach-schwingungsresonanten und doppelt-schwingungsresonanten IIV-SFG-Prozesses dargestellt. Die durchgezogenen Linien repräsentieren Schwingungszustände des elektronischen Grundzustandes, die gestrichelten Linien virtuelle Zustände. Lange (kurze) nach oben gerichtete Pfeile entsprechen Übergängen, die auf Wechselwirkungen zwischen sichtbarem (infrarotem) Feld und Materie beruhen, nach unten gerichtete Pfeile repräsentieren das resultierende SFG-Feld. Das in Abb. 8.1 dargestellte nichtresonante IIV-Spektrum entspricht dem nichtresonanten IIV-SFG-Prozess und ist die Folge einer parametrischen Konversion im Metallsubstrat unter Beteiligung zweier Infrarot- und eines sichtbaren Photons. Das resonante IIV-Spektrum geht auf einen doppelt-schwingungsresonanten IIV-SFG-Prozess zurück. Ihm liegt eine doppelte Anregung der C–O-Streckschwingung zugrunde. Bei einem einfach-schwingungsresonanten Prozess, d.h. der Faltung eines einfach-resonanten mit einem nichtresonanten Prozess, würde man auf Grund der großen Bandbreite der verwendeten IR-Pulse eine erheblich breitere Resonanz erwarten.

Aus der Simulation der Daten ergibt sich für das resonante IIV-SFG-Signal bei 95 K und $\theta_{\text{CO}}=0.4$ ML eine Resonanzfrequenz von etwa $\nu_{\text{IIV}}=4050$ cm^{-1} , dem Doppelten der Resonanzfrequenz der Fundamentalen $\nu_{\text{IV}}=2025$ cm^{-1} (vgl. Abb. 4.5). Auf Grund der Frequenz von ν_{IIV} kann ein resonanter IIV-Prozess

als Folge einer Obertonanregung der C–O-Streckschwingung ausgeschlossen werden. So würde man für einen $v=0 \rightarrow 2$ -Übergang bei 100 K und $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML eine Frequenz von 3939 cm^{-1} erwarten [Jak96]. Andererseits könnte die Tatsache, daß $\nu_{\text{IIV}}=2 \times \nu_{\text{IV}}$ gilt, darauf hindeuten, daß das IIV-Signal nicht als Folge eines nichtlinearen Prozesses dritter Ordnung, sondern als Folge zweier aufeinander folgender IV-Prozesse, also nichtlinearer Prozesse zweiter Ordnung, entsteht. Ein solcher Kaskadenprozeß kann allerdings auf Grund der Bedeckungsabhängigkeit des IIV-SFG-Signals (siehe unten) ausgeschlossen werden. Für die Beobachtung ($\nu_{\text{IIV}}=2 \times \nu_{\text{IV}}$) ist also ein Prozeß verantwortlich, an dem zwei CO-Oszillatoren, die über die Dipol-Dipol-Kopplung miteinander wechselwirken, beteiligt sind. Das IIV-Signal enthält somit Informationen über die Stärke der Kopplung zwischen adsorbierten CO-Molekülen.

Das beobachtete IIV-SFG-Signal geht auf einen nichtlinearen Prozeß dritter Ordnung ($\chi^{(3)}$ -Prozeß) zurück. Theoretische Untersuchungen haben ergeben [Cho00], daß der resonante Teil von $\chi^{(3)}$ durch $\chi_{\text{RES}}^{(3)} = \chi_{\text{AN}}^{(3)} + \chi_{\text{NL}}^{(3)}$ gegeben ist. Dabei beruhen Beiträge zu $\chi_{\text{AN}}^{(3)}$ auf der Bindungsanharmonizität und Beiträge zu $\chi_{\text{NL}}^{(3)}$ auf höheren Ordnungstermen des Dipolmoments. Eine detaillierte Analyse der verschiedenen möglichen Beiträge zu $\chi_{\text{RES}}^{(3)}$ ergibt, daß für die hier dargestellten Daten $\chi_{\text{AN}}^{(3)} \ll \chi_{\text{NL}}^{(3)}$, so daß gilt [Cho00]: $\chi_{\text{RES}}^{(3)} = \chi_{\text{NL}}^{(3)}$ und

$$\chi_{\text{RES}}^{(3)} = \frac{\alpha''_{g_j,k} \mu'_{g_j} \mu'_{g_k} \langle 0, 0 | Q_j Q_k | 1, 1 \rangle \langle 1, 1 | Q_j | 0, 1 \rangle \langle 0, 1 | Q_j Q_k | 0, 0 \rangle}{(2\omega_{\text{IR}} - 2\omega_{01} + 2i\Gamma_{01})(\omega_{\text{IR}} - \omega_{01} + i\Gamma_{01})} \quad (8.1)$$

wobei Q_i die Schwingungskordinate des Molekül i , α_g die kollektive Polarisierbarkeit der Probe im elektronischen Grundzustand und μ_g das Dipolmoment im elektronischen Grundzustand der CO-Moleküle repräsentieren, $\mu'_{g_j} = (\partial \mu_g / \partial Q_j)_0$, $\mu'_{g_k} = (\partial \mu_g / \partial Q_k)_0$ und $\alpha''_{g_j,k} = (\partial^2 \alpha_g / \partial Q_j \partial Q_k)_0$. Die physikalische Interpretation dieses Ausdrucks lautet: Als Folge der Wechselwirkung mit dem IR-Feld kommt es zunächst zu einer Schwingungsanregung der j -ten C–O-Streckschwingungsmode von $\langle 0, 0 |$ zu $\langle 1, 0 |$. Anschließend führt die zweite Wechselwirkung zu einer Schwingungsanregung der k -ten C–O-Streckschwingungsmode von $\langle 1, 0 |$ zu $\langle 1, 1 |$. Die Energie von $\langle 1, 1 |$ ist dabei doppelt so groß wie die der Fundamentalen. Das detektierte IIV-SFG-Signal ergibt sich als Folge einer nichtlinearen Polarisation dritter Ordnung, die mit der Frequenz $2 \times \nu_{\text{IV}} + \nu_{\text{VIS}}$ oszilliert. Dafür ist erforderlich, daß $(\partial^2 \alpha_g / \partial Q_j \partial Q_k)_0 \neq 0$. Die Folge ist, daß die elektronische Polarisierbarkeit von den Schwingungskordinaten zweier verschiedener CO-Oszillatoren, die miteinander gekoppelt sind, abhängt. Auf diese Weise können aus $(\partial^2 \alpha_g / \partial Q_j \partial Q_k)_0$ Informationen über die intermolekulare Kopplung gewonnen werden. Die IIV-SFG-Daten können, wie in Abb. 8.1 dargestellt, durch $I(\omega) \propto |\chi_{\text{NR}}^{(3)} + \chi_{\text{RES}}^{(3)}|^2$ beschrieben werden, wobei $\chi_{\text{RES}}^{(3)}$ durch Gl. 8.1 und $\chi_{\text{NR}}^{(3)}$ über das IIV-Spektrum der reinen Oberfläche gegeben ist.

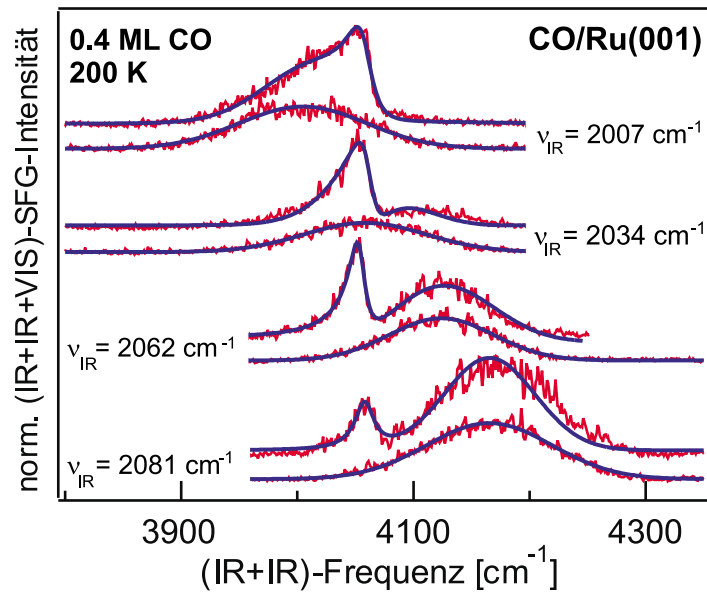


Abbildung 8.3: IIV-SFG-Spektren der C–O-Streckschwingung als Funktion der IR-Zentralfrequenz bei 200 K zusammen mit einer Simulation der Daten entsprechend Gl. 8.1. Es sind jeweils SFG-Spektren der reinen Oberfläche und für $\theta_{\text{CO}}=0.4$ ML dargestellt.

8.3.2 Abhängigkeit von der Zentralfrequenz der IR-Pulse

In Abb. 8.3 sind IIV-SFG-Spektren der C–O-Streckschwingung in Abhängigkeit von der Zentralfrequenz der IR-Pulse gezeigt. Es sind jeweils SFG-Spektren von der reinen Oberfläche und für $\theta_{\text{CO}}=0.4$ ML zusammen mit einer Simulation der Daten dargestellt. Die zugehörigen IR-Spektren der verwendeten IR-Pulse sind aus Abb. 8.4 ersichtlich.

Anhand der Spektren läßt sich die Änderung der relativen Intensität des resonanten und nichtresonanten IIV-Signals bei einer Änderung der IR-

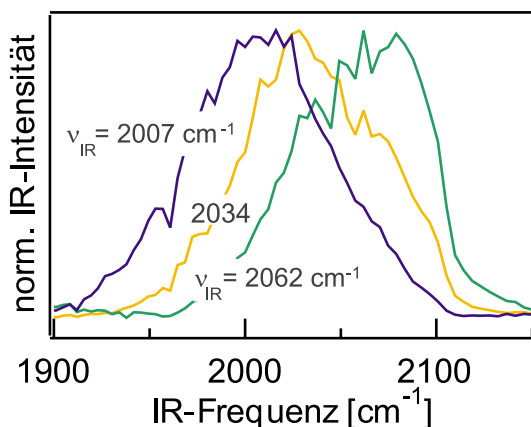


Abbildung 8.4: Spektren der IR-Pulse, die für die Messungen der in Abb. 6.3 dargestellten IIV-SFG-Spektren verwendet wurden. Die Halbwertsbreite (FWHM) der Spektren beträgt etwa 100 cm^{-1} , die jeweiligen Zentralfrequenzen sind angegeben.

Zentralfrequenz verfolgen. Wird das Intensitätsmaximum der IR-Pulse gegenüber der Resonanzfrequenz blauverschoben, nimmt die Intensität des resonanten IIV-Signals ab, die des nichtresonanten IIV-Signals zu. Die Position der IIV-Resonanzfrequenz bleibt jedoch erhalten. Die Simulation der experimentellen Daten erfolgte entsprechend Gl. 8.1, wobei die Spektren der reinen Oberfläche zur Beschreibung des nichtresonanten Beitrags zum IIV-SFG-Signal verwendet wurden.

8.3.3 Abhängigkeit von der Temperatur

Die Temperaturabhängigkeit des IIV-SFG-Signals der C–O-Streckschwingung bei $\theta_{\text{CO}}=0.4$ ML ist in den Abb. 8.5 und 8.6 dargestellt. Abbildung 8.5 zeigt die IIV-SFG-Spektren zusammen mit einer Simulation der Daten entsprechend Gl. 8.1. Als Vergleich dient das Spektrum der reinen Oberfläche bei 530 K. Abbildung 8.6 faßt die Ergebnisse der Simulation hinsichtlich der Resonanzfrequenz und Linienbreite (FWHM) zusammen. Auf der linken Seite der Abb. 8.6 ist die relative Verschiebung der (IR+IR)-Resonanzfrequenz dargestellt, die Gerade beschreibt die relative Frequenzverschiebung von $2 \times \nu_{\text{IV}}$ (vgl. Abb. 4.5). Die IIV-Daten können gut durch $\nu_{\text{IIV}}=2 \times \nu_{\text{IV}}$ beschrieben werden. Die experimentellen Ergebnisse von $2 \times \Gamma_{\text{IV}}$ sind als Dreiecke auf der rechten Seite der Abb. 8.6 eingezeichnet. Die Halbwertsbreite zeigt nur eine geringe Abhängigkeit von der Temperatur (vgl. Abschn. 4.2.3). Zudem können als Folge der limitierten spektralen Auflösung nur bedingt Aussagen zur Linienbreite gemacht werden. Eine Beschreibung der IIV-Daten durch $\Gamma_{\text{IIV}}=2 \times \Gamma_{\text{IV}}$ gibt zumindest die richtige Größenordnung der Halbwertsbreite bei Änderung der Temperatur wieder. Diese Beobachtungen unterstützen die Interpretation der IIV-SFG-Daten als eine doppelt-schwingungsresonante Anregung unter Beteiligung zweier $v=0 \rightarrow 1$ -Übergänge. Im Falle eines $v=0 \rightarrow 2$ -Übergangs würde man zumindest für $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML (1) eine viermal größere Temperaturabhängigkeit der Linienbreite als beim $v=0 \rightarrow 1$ -Übergang² und (2) eine Frequenzverschiebung von nur 5 cm^{-1} bei einer Erhöhung der Temperatur von 30 auf 265 K erwarten [Jak98b].

8.3.4 Abhängigkeit von der Bedeckung

Informationen über die intermolekulare Kopplung zwischen CO-Molekülen sind im Term $(\partial^2 \alpha_{\text{g}} / \partial Q_j \partial Q_k)_0$ von Gl. 8.1 enthalten. Er stellt eine Möglichkeit dar, die intermolekulare Kopplungsstärke zu bestimmen und kann für den Fall zweier CO-Moleküle, die über Dipol-Dipol-Kopplung miteinander wechselwirken, auf der Grundlage von Einzelmolekülpolarisierbarkeiten näherungsweise wie folgt be-

²Sie steigt bis auf Werte von etwa 40 cm^{-1} bei 300 K an.

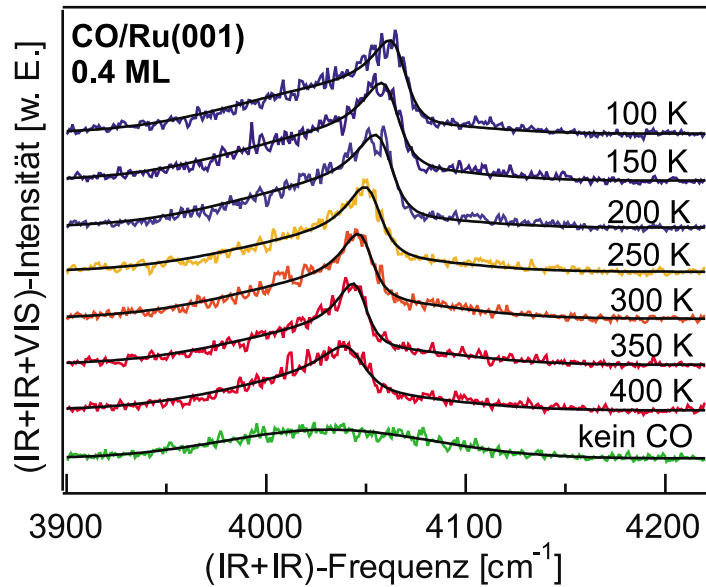


Abbildung 8.5: IIV-SFG-Spektren der C–O-Streckschwingung in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Bedeckung von 0.4 ML zusammen mit einer Simulation der Daten. Zum Vergleich ist das IIV-SFG-Spektrum von der reinen Oberfläche bei 530 K dargestellt. Die Ergebnisse der Anpassung sind in Abb. 8.6 zusammengefasst.

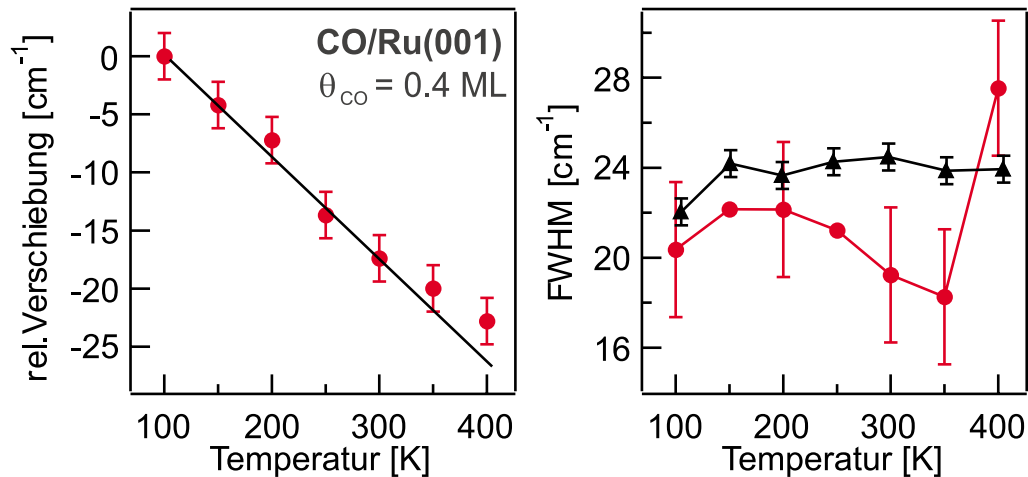


Abbildung 8.6: Ergebnisse der Simulation der experimentellen Daten von Abb. 8.5: Resonanzfrequenz und Linienbreite (FWHM) in Abhängigkeit von der Temperatur. Die durchgezogene Linie auf der linken Seite repräsentiert das Ergebnis von $2 \times \nu_{\text{IV}}$, die Dreiecke auf der rechten Seite das Ergebnis von $2 \times \Gamma_{\text{IV}}$ (vgl. Abschn. 4.2.3).

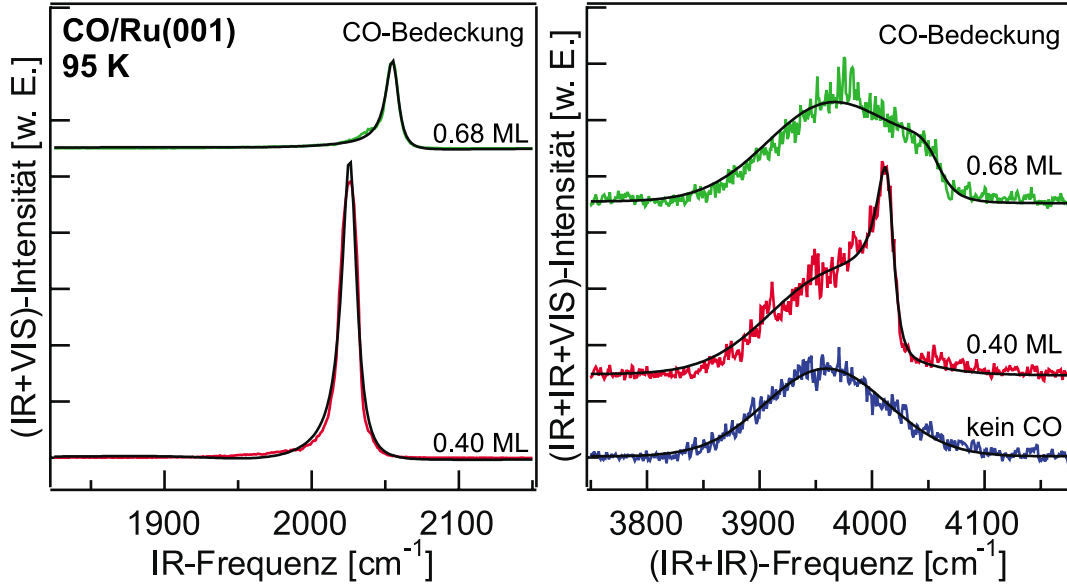


Abbildung 8.7: Bedeckungsabhängigkeit des IV-SFG-Spektrums (links) und IIV-SFG-Spektrums (rechts) der C–O-Streckschwingung bei 95 K zusammen mit einer Simulation der Daten.

geschrieben werden [Cho00]:

$$(\partial^2 \alpha_g / \partial Q_j \partial Q_k)_0 \cong \frac{1}{2\pi \epsilon_0 r^3} (\partial \alpha_j / \partial Q_j)_0 : \tilde{T}_{jk} : (\partial \alpha_k / \partial Q_k)_0 \quad (8.2)$$

wobei \tilde{T}_{jk} den Tensoranteil des Dipol-Dipol-Wechselwirkungstensors darstellt [Cho00]. Das IIV-SFG-Signal wird entsprechend Gl. 8.2 von benachbarten CO-Molekülen, die nur wenig voneinander entfernt sind, dominiert und enthält Informationen über deren intermolekularen Abstand r . Die Bestimmung von r über $(\partial^2 \alpha_g / \partial Q_j \partial Q_k)_0$ setzt allerdings voraus, daß $(\partial \alpha_j / \partial Q_j)_0$ und $(\partial \alpha_k / \partial Q_k)_0$ aus Gl. 8.2 bekannt sind, deren Absolutwerte nur schwer zugänglich sind. Unter Verwendung von FTIR- und SFG-Daten können jedoch die Verhältnisse dieser Faktoren für verschiedene Bedeckungen und damit relative Änderungen der Kopplungsstärke ermittelt werden: Für N Moleküle auf einer Oberfläche ist die IR-Intensität proportional zu $N(\partial \mu / \partial Q)^2$, die IV-SFG-Intensität proportional zu $N^2(\partial \mu / \partial Q)^2 (\partial \alpha / \partial Q)^2$ und die IIV-SFG-Intensität proportional zu $N^2(\partial^2 \alpha / \partial Q_j \partial Q_k)_0^2 (\partial \mu_g / \partial Q_j)^2 (\partial \mu_g / \partial Q_k)^2$. In Abb. 8.7 sind IV-SFG- und IIV-SFG-Spektren der C–O-Streckschwingung bei 95 K für Bedeckungen von 0.4 ML und 0.68 ML dargestellt. Die integrierte IV-SFG-Intensität nimmt bei Erhöhung der Bedeckung von 0.4 ML auf 0.68 ML um den Faktor 3.3 ± 0.2 (95 K) bzw. 2.9 ± 0.2 (300 K) ab.³ Die integrierten resonanten Beiträge zum IIV-SFG-Signal sind im Gegensatz dazu sehr ähnlich und verändern sich bei 95 K um

³Für eine Kaskade zweier aufeinanderfolgender IV-SFG-Prozesse würde man also eine Abnahme der integrierten SFG-Intensität um den Faktor 10.9 bzw. 8.4 erwarten.

den Faktor 0.77 ± 0.2 und bei 300 K um den Faktor 0.96 ± 0.2 . Aus früheren FTIR-Untersuchungen [Pfn80] ergibt sich der entsprechende Faktor für die Abnahme der IR-Intensität bei 80 K und 200 K zu 1.25 ± 0.05 . Daraus folgt, daß gilt: $(\partial\mu/\partial Q)_{0.40}/(\partial\mu/\partial Q)_{0.68}=1.61$ und $(\partial\alpha/\partial Q)_{0.40}/(\partial\alpha/\partial Q)_{0.68}=2.21$, wobei die jeweilige Bedeckung als Index angegeben ist. Die Kopplungsstärke $(\partial^2\alpha/\partial Q_j\partial Q_k)$ muß demnach bei 95 K um 1.42 ± 0.1 und bei 300 K um 1.28 ± 0.1 ansteigen, wenn man die Bedeckung von 0.40 ML auf 0.68 ML erhöht. Diese Zunahme ist eine Folge des kleineren intermolekularen Abstandes bei 0.68 ML. Da die Kopplungsstärke entsprechend Gl. 8.2 eine starke Abstandsabhängigkeit aufweist, wird der Beitrag benachbarter CO-Paare relativ groß sein. Bei höherer Temperatur wirkt der paarweisen Kopplung und somit der Kopplungsstärke $(\partial^2\alpha_g/\partial Q_j\partial Q_k)_0$ möglicherweise ein höheres Ausmaß an Diffusionsbewegungen entgegen.⁴

Mit Hilfe von Gl. 8.2 und Ergebnissen aus der Literatur [Pfn86] kann der intermolekulare Abstand r der CO-Moleküle bestimmt werden. Ausgehend von einem mittleren Abstand $r=3.33$ Å bei 0.66 ML, bestimmt durch Elektronenbeugung, und der Annahme, daß die relative Orientierung der CO-Moleküle mit Änderung der Bedeckung erhalten bleibt, d.h. daß \tilde{T}_{jk} konstant ist, ergibt sich bei 95 K für $r_{0.4}$ ein Wert von 6.2 Å. Dieser weicht erheblich von dem Wert $r_{0.33}=4.7$ Å, der mittels Elektronenbeugung [Pfn86] erhalten wurde, ab. Aus früheren Untersuchungen zur Struktur von CO/Ru(001) ist bekannt [Pfn86], daß die Erhöhung der CO-Bedeckung von 0.33 ML auf 0.4 ML nur zu einer lokalen Störung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -CO-Struktur führt. Der Unterschied in der Bedeckung dürfte daher nicht für eine solch große Abweichung der Abstände voneinander verantwortlich sein. Auch die Tatsache, daß mittels Elektronenbeugung ein mittlerer Abstand bestimmt wird, während das IIV-Signal auf eine Verteilung intermolekularer Abstände (vgl. Gl. 8.2) empfindlich ist, kann die Diskrepanz nicht erklären. Auf Grund dieses Sachverhalts würde man eher einen kleineren Abstand für $r_{0.4}$ erwarten. Eine endgültige Erklärung für die unterschiedlichen Abstände steht noch aus. Ein erster Schritt zur Lösung dieses Problems wäre sicherlich die Messung von IIV-SFG-Spektren bei $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML, um die Ergebnisse der beiden Methoden direkt miteinander vergleichen zu können.

8.4 Zusammenfassung und Ausblick

Unter Verwendung der Breitband-IR-Anregung ist es möglich, Summenfrequenz-Erzeugung unter Beteiligung von zwei IR-Photonen und eines VIS-Photons (IIV-SFG) zu betreiben. Diese Methode beruht auf einem nichtlinearen optischen Prozeß dritter Ordnung ($\chi^{(3)}$ -Prozeß). Analog zum Vierwellenmischen in Flüssigkeiten besitzt sie das Potential zur zweidimensionalen Spektroskopie an Oberflächen. Mit Hilfe solcher Experimente sollte es in Zukunft möglich sein, Informationen über die Natur und Stärke der intra- und intermolekularen Kopp-

⁴vgl. Abschn. 6.2.4 hinsichtlich dieser Annahme

lung von Adsorbatmoden zu gewinnen. Die Methode wurde hier anhand des Systems CO/Ru(001) vorgestellt. Die doppelte Anregung der Fundamentalenergie der C–O-Streckschwingung ermöglicht es dabei, Informationen über die bedeckungsabhängige Änderung der intermolekularen Kopplungsstärke dipolgekoppelter CO-Moleküle zu erhalten.

Ein erster Schritt in Richtung einer zweidimensionalen Spektroskopie könnte durch Untersuchungen an CO-Isotopenmischungen eingeleitet werden. So würde man für CO-Isotope, deren Resonanzfrequenzen im Bereich der Bandbreite der verwendeten IR-Pulse liegen, neben den beiden isotopenreinen IIV-SFG-Signalen ein gemischtes, d.h. von beiden Isotopen herrührendes, IIV-Signal erwarten.