

# Kapitel 2

## Theorie der SFG an Oberflächen

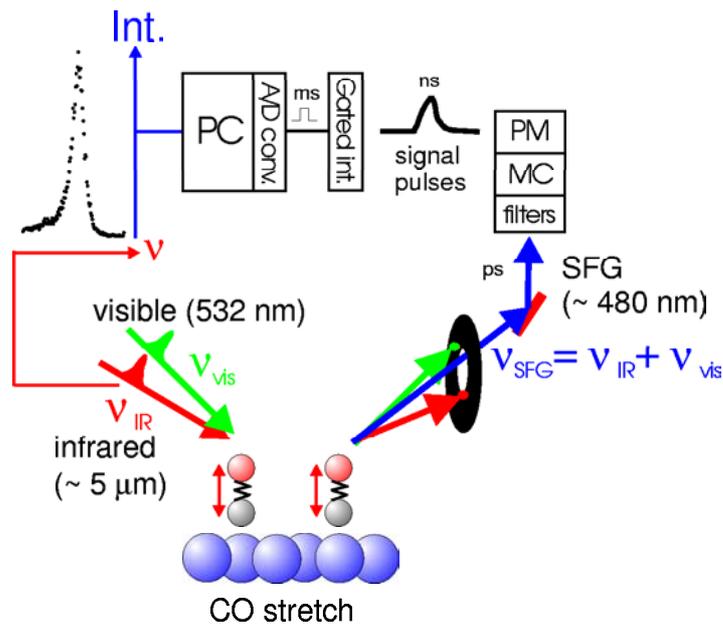
### 2.1 Einleitung

*Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy*, Summenfrequenzerzeugungsspektroskopie von Schwingungen [6, 7] beruht auf dem nichtlinearen optischen Effekt der Summenfrequenzerzeugung.<sup>1</sup> Hierbei wechselwirken zwei Lichtwellen unterschiedlicher Frequenz in einem nichtlinearen optischen Medium, das durch eine nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung,  $\chi^{(2)}$  charakterisiert ist, und erzeugen eine Welle mit einer Frequenz, welche die Summe der Frequenzen der einfallenden Wellen ist. Da Summenfrequenzerzeugung in Medien mit Inversionssymmetrie nicht erlaubt ist ( $\chi^{(2)} = 0$  in der elektrischen Dipolnäherung), ist sie auf Grenzflächen zwischen solchen Medien empfindlich, wo diese Symmetrie gebrochen ist. Die Oberfläche eines inversionssymmetrischen Festkörpers, der einer isotropen Hochdruckgasphase ausgesetzt ist, kann daher mit ausgezeichneter Sensitivität spektroskopiert werden, wenn die Frequenz einer der einfallenden Wellen über Resonanzen der Oberfläche, bspw. eine Adsorbatschwingung, durchgestimmt wird. Im Experiment – in Abbildung 2.1 ist eine schematische Darstellung gezeigt – werden dazu die Pulse eines durchstimmbaren Infrarotlasers mit denen eines festfrequenten sichtbaren Lasers auf der Oberfläche zeitlich und räumlich überlappt und das erzeugte schwache Signal bei der Summenfrequenz mittels eines Photomultipliers detektiert. Adsorbiert man auf der Oberfläche z.B. Kohlenmonoxid und stimmt die Frequenz des infraroten Lichts über dessen Streckschwingung durch, detektiert man in der Nähe der Resonanzstelle eine Signaländerung, im einfachsten Fall in Form einer Lorentzkurve.

In Abschnitt 2.2 wird zunächst die Summenfrequenzerzeugung an einer Oberfläche mit gegebener Suszeptibilität  $\chi^{(2)}$  beschrieben. Die Signalstärke des SFG-Signals ist proportional zum Produkt der Intensitäten der einfallenden Strahlen, wobei der Proportionalitätsfaktor von der experimentellen Geometrie und den linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften der Oberflächenregion abhängt (Gl. 2.36). Die Form des  $\chi^{(2)}$  einer Molekülschicht wird in Abschnitt 2.3 beschrieben. Es wird gezeigt, daß nur solche Schwingungsmoden zu  $\chi^{(2)}$  und daher zum SFG-Signal beitragen, die gleichzeitig infrarot- und

---

<sup>1</sup>Effekt und Spektroskopie werden beide mit SFG abgekürzt, die Bedeutung ist meist aus dem Zusammenhang zu erschließen.

Abbildung 2.1: *Schema des SFG-Experiments.*

ramanaktiv sind (Gl. 2.47 und Abbildung 2.3). Außerdem gilt die von IRAS bekannte Metalloberflächenauswahlregel [8]. Im Falle isolierter Moleküle hängt die Suszeptibilität linear von deren Oberflächenkonzentration ab, das SFG-Signal quadratisch. Asymmetrische, von Lorentzkurven abweichende SFG-Linienformen ergeben sich – auch bei Abwesenheit inhomogener Linienverbreiterungen –, wenn der immer vorhandene Beitrag der Oberflächenregion zu  $\chi^{(2)}$ , der sogenannte nichtresonante Hintergrund, gegenüber dem resonanten Signal nicht zu vernachlässigen ist und mit ihm interferiert (Gl. 2.53 und Abbildung 2.4). Wie in Abschnitt 2.4 gezeigt wird, enthält das SFG-Signal nicht nur Informationen über die Frequenz von Schwingungsmoden, sondern auch über deren Orientierung relativ zur Oberfläche. In polarisationsabhängigen Messungen kann versucht werden, diese Informationen zu extrahieren und beispielsweise für eine Molekülschicht den mittleren Neigungswinkel zur Oberflächennormalen zu bestimmen (Gl. 2.64).

Es ist für das Verständnis der folgenden Abschnitte hilfreich, sich die Summenfrequenzerzeugung als aus zwei Schritten bestehend vorzustellen. Im ersten Schritt wirken die einfallenden elektromagnetischen Felder auf die Materie ein und erzeugen in ihr über die (lineare und nichtlineare) Suszeptibilität eine Polarisation. Diese strahlt dann neue Felder ab, deren Ausbreitung wie die der angelegten durch die makroskopischen Maxwellgleichungen beschrieben wird. Die mikroskopische, quantenmechanische Beschreibung des Prozesses geht dann nur in die Berechnung der Suszeptibilität der mit dem Wellenfeld wechselwirkenden Materie ein.

## 2.2 Makroskopische Beschreibung

Schon die frühen Arbeiten auf dem Gebiet der SHG (*Second Harmonic Generation*) und SFG befaßten sich nicht nur mit dem Volumenmaterial (Bulk) nichtlinearer optischer

Kristalle, sondern auch mit ihren Oberflächen, da die an diesen auftretenden *linearen* optischen Phänomene Reflexion und Brechung natürlich die weitere Ausbreitung der fundamentalen und nichtlinear erzeugten Strahlung im Bulk bestimmen [9, 10]. Im Falle der SFG-Spektroskopie ist man im wesentlichen am Oberflächensignal von im allgemeinen inversionssymmetrischen Kristallen interessiert, die in elektrischer Dipolnäherung kein Bulksignal liefern sollten.

Zur Beschreibung der SFG an Grenzflächen verwendet man das sogenannte phänomenologische Modell [11, 12, 13, 14, 15]. Dieses beinhaltet zwei Medien 1,2 mit den dielektrischen Konstanten  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$ . Ihre Grenzfläche, d.h. die Übergangsregion, deren Eigenschaften von denen der angrenzenden Materialien abweicht, wird als Schicht der Dicke  $D$  mit der dielektrischen Konstanten  $\varepsilon_3$  modelliert.<sup>2</sup> Nur sie hat in diesem Modell auch eine nichtlineare Antwort, gegeben durch  $\chi^{(2)}$ . Die aus Medium 1 einfallenden Felder  $\mathbf{E}_1^{vis}$  und  $\mathbf{E}_1^{IR}$ , beschrieben als ebene Wellen, werden bei jedem Kontakt mit den Grenzflächen 1 | 3 und 3 | 2 in gebrochene und reflektierte Partialwellen aufgespalten, die ihrerseits wieder mit den Grenzflächen wechselwirken. Die Felder in der Schicht 3 ergeben sich als Überlagerung aller dort anzutreffenden Partialwellen [16], durch Multiplikation mit  $\chi^{(2)}(-\omega_{SF}; \omega_{vis}, \omega_{IR})$  erhält man die nichtlineare Polarisation  $\mathbf{P}_3^{SF}$  bei der Summenfrequenz. Diese strahlt in Medium 3 ihrerseits Wellen gleicher Frequenz in Richtung der Medien 1 und 2 aus, detektiert wird in Medium 1 als reflektierter SFG-Strahl die Überlagerung  $\mathbf{E}_1^{SF}$  aller durch die Grenzfläche 3 | 1 transmittierten (gebrochenen) Partialwellen. Das Modell behandelt dann den Grenzfall  $D \rightarrow 0$ ,  $\chi^{(2)}$  der Schicht enthält nur einen elektrischen Dipolanteil. Da eine optische Wellenlänge groß gegenüber der Dicke der Übergangsregion von Medium 1 zu Medium 2 ist, die sich über wenige Atomlagen, d.h.  $\sim 10 \text{ \AA}$  erstreckt, ist diese Annahme sehr gut gerechtfertigt [17]. Der Beitrag höherer Multipolmomente des Bulks von Medium 2 wird dann im Nachhinein behandelt.

Im folgenden soll die in Abbildung 2.2 verwendete Koordinatensystemdefinition von Heinz [12] benutzt werden, da ein Großteil der SHG/SFG-Literatur auf seiner Herleitung des Modells aufbaut und auf diese verweist. Hier zeigt die  $z$ -Achse zum Medium 2, d.h. in Richtung der einfallenden und transmittierten, entgegengesetzt den reflektierten Wellen. Alle Wellen fallen entlang der positiven  $x$ -Achse ein bzw. aus. In Medium 1 zeigen die Einheitsvektoren  $\hat{\mathbf{e}}_p$  für  $p$ -Polarisation<sup>3</sup> zum Medium 2 hin, die für  $s$ -Polarisation  $\hat{\mathbf{e}}_s$  sind identisch mit  $\hat{\mathbf{e}}_y$ .<sup>4</sup> Der Konvention von Butcher und Cotter [19] folgend, seien die elektrischen Felder und die erzeugte Polarisation durch ebene Wellen in der komplexen

<sup>2</sup>In der Praxis ist  $\varepsilon_3$ , im Gegensatz zu  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$ , meist unbekannt, siehe unten.

<sup>3</sup>Bei  $p$ -Polarisation liegt der Feldvektor in der Einfallsebene, bei  $s$ -Polarisation senkrecht dazu.

<sup>4</sup>Mit dem Einheitsvektor in  $\mathbf{k}$ -Richtung  $\hat{\mathbf{e}}_k = \mathbf{k}/k$  bildet das Tripel  $(\hat{\mathbf{e}}_k, \hat{\mathbf{e}}_s, \hat{\mathbf{e}}_p)$  dann ein rechtshändiges Dreiein. Diese Konvention ist nicht die gleiche wie die von Sipe [18].

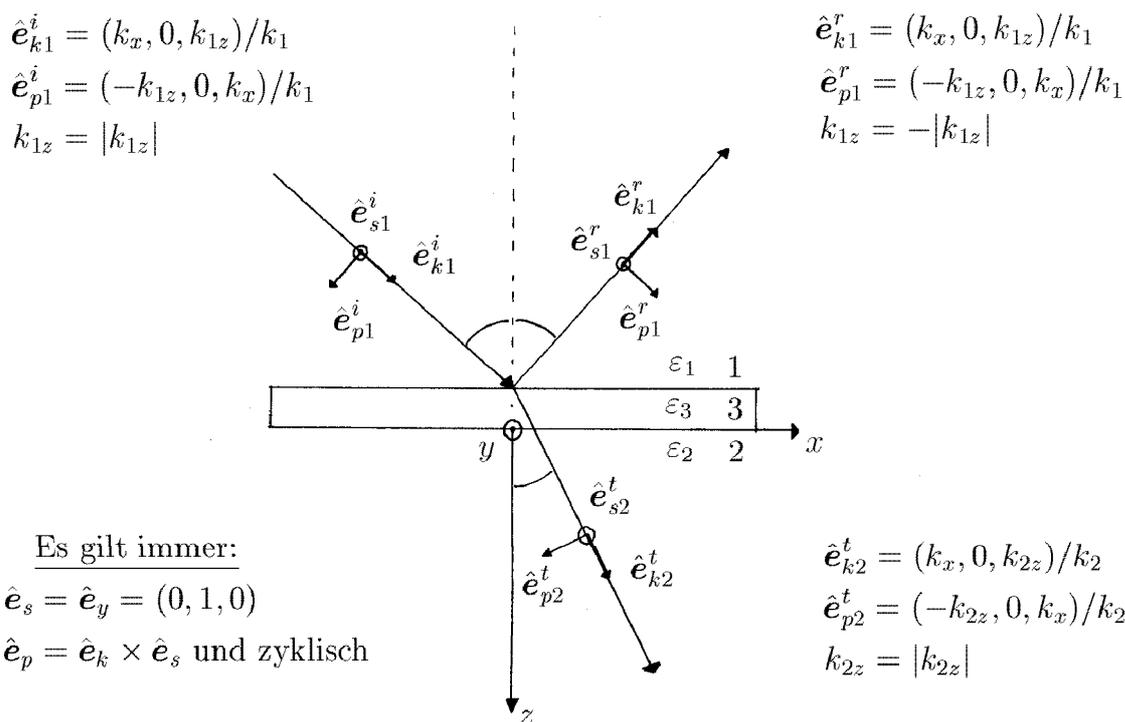


Abbildung 2.2: Konvention der Koordinatensystemausrichtung nach Heinz [12] und Vorzeichen der Komponenten der Polarisationsvektoren, hier  $k_{1z} \leq 0$  für den reflektierten Strahl.

Darstellung beschrieben:<sup>5</sup>

$$\mathbf{E}_1^\omega(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_1^\omega \exp(-i\omega t + i\mathbf{k}_1^\omega \cdot \mathbf{r}), \quad (2.1)$$

der Index  $\omega$  steht hier für alle drei Felder SFG, vis, IR.

Die meßbaren reellen elektrischen Felder erhält man dann durch Bildung des Realteils. Besonderer Vorsicht bedürfen die in der Literatur unterschiedlich behandelten  $z$ -Komponenten der Wellenvektoren  $k_{mz}^{SF,vis,IR}$  in den Medien  $m$ . Hier soll eine entlang der  $z$ -Achse laufende Welle ein positives  $k_{mz}$  haben, eine entgegen der  $z$ -Achse laufende ein negatives. Die  $k_{mz}^{SF,vis,IR}$  sind für absorbierende Medien mit komplexem  $\varepsilon_m$  oder für  $k_{mz}^2 > (\varepsilon_m \omega^2 / c^2)$  (s. Gl. 2.13) komplex, für die physikalisch korrekt exponentiell verschwindenden Wellen muß der Imaginärteil  $\Im(k_z^{SF,vis,IR})$  das gleiche Vorzeichen haben wie der entsprechende Realteil (siehe [18, 20]). Nach dieser Konvention ist die  $z$ -Komponente des Wellenvektors der (entgegen der  $z$ -Achse laufenden) SFG-Welle in Medium 1  $k_{1z}^{SF} \leq 0$ , falls reell. Damit:<sup>6</sup>

$$\mathbf{k}_1^{SF} = (k_{1x}^{SF}, k_{1y}^{SF}, k_{1z}^{SF}). \quad (2.2)$$

<sup>5</sup>In Wirklichkeit hat man es natürlich mit räumlich und zeitlich begrenzten Laserpulsen zu tun, für die Behandlung eines Gaußschen Laserstrahlprofils siehe [17]. Sind die Pulse kürzer als die Relaxationszeit der nichtlinearen Polarisation, muß auf andere Beschreibungen zurückgegriffen werden (s. [19], Kap. 2.4.).

<sup>6</sup>Heinz [12] gibt die Ausrichtung bzgl. der  $z$ -Achse immer durch ein Vorzeichen, z.B. ist die  $z$ -Komponente des Wellenvektors der SFG-Welle in Medium 1 dort  $-k_z^{(1)}$  mit  $k_z^{(1)} \geq 0$ , falls reell. Diese Notation ist verwirrend, daher wird hier das Vorzeichen in der Komponenten belassen.

$$\begin{array}{l}
r_{ij}^s = \frac{q_i - q_j}{q_i + q_j} \\
r_{ij}^p = \frac{\varepsilon_j q_i - \varepsilon_i q_j}{\varepsilon_j q_i + \varepsilon_i q_j} \\
t_{ij}^s = \frac{2q_i}{q_i + q_j} \\
t_{ij}^p = \frac{2q_i [\varepsilon_i \varepsilon_j]^{\frac{1}{2}}}{\varepsilon_j q_i + \varepsilon_i q_j}
\end{array}$$

Tabelle 2.1: Nach [13]: Die Fresnelkoeffizienten für Reflexion und Transmission für den Übergang von Medium  $i$  nach Medium  $j$ . Die  $q_{i,j}$  geben die dortigen positiven  $z$ -Komponenten der Wellenvektoren. Alle Größen hängen von den Eigenschaften der Welle ab.

Ferner soll, wie üblich, von nichtmagnetischen Medien ausgegangen werden ( $\mu_m = 1$ , bzw.  $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$ ). Zur allgemeinen Rechtfertigung dieser Annahme bei optischen Frequenzen siehe § 60 in [21]. Ferner seien die Medien isotrop.

### 2.2.1 Die Pumpfelder

Wie oben beschrieben, greifen an der nichtlinearen Schicht 3 die aus der Wechselwirkung der einlaufenden Wellen von IR und vis mit den Grenzflächen resultierenden Felder an. Sie lassen sich unter Verwendung des Transfermatrixformalismus berechnen [18, 22]. Im Grenzfall  $D \rightarrow 0$  ergeben sich die Komponenten des elektrischen Feldes  $\mathbf{E}_1^\omega|_{z=0+}$  in Medium 1, an der Grenzfläche zur Schicht, aus den  $p$ - bzw.  $s$ -polarisierten Komponenten  $E_{1p}^\omega$  und  $E_{1s}^\omega$  der einfallenden Pumpwellen zu:<sup>7</sup>

$$\begin{aligned}
E_{1x}^\omega|_{z=0+} &= (1 - r_{12}^p(\omega)) E_{1p}^\omega (-k_{1z}^\omega/k_1^\omega) \\
E_{1y}^\omega|_{z=0+} &= (1 + r_{12}^s(\omega)) E_{1s}^\omega \\
E_{1z}^\omega|_{z=0+} &= (1 + r_{12}^p(\omega)) E_{1p}^\omega (k_{1x}^\omega/k_1^\omega),
\end{aligned} \tag{2.3}$$

der Index  $\omega$  steht hier für vis und IR.

Hierbei sind die  $r_{12}^p(\omega)$  und  $r_{12}^s(\omega)$  die Fresnelkoeffizienten für die Reflexion von  $p$ - bzw.  $s$ -polarisiertem Licht an einer Grenzfläche  $1 \rightarrow 2$  mit direktem Kontakt zwischen Medien 1 und 2, s. Tabelle 2.1 [18, 13]. Die Felder in der Schicht selber ergeben sich aus den Maxwellgleichungen durch Anwendung der bekannten Randbedingungen [23, 22]. Die Tangentialkomponenten  $E_{1x}^\omega$  und  $E_{1y}^\omega$  sind stetig, die Normalkomponente  $E_z^\omega$  springt:

$$\begin{aligned}
E_{3x}^\omega &= E_{1x}^\omega|_{z=0+} \\
E_{3y}^\omega &= E_{1y}^\omega|_{z=0+} \\
E_{3z}^\omega &= (\varepsilon_1(\omega)/\varepsilon_3(\omega)) E_{1z}^\omega|_{z=0+}.
\end{aligned} \tag{2.4}$$

<sup>7</sup>Beachte: Hier ist  $\mathbf{E}_1^\omega$ , die Amplitude der einfallenden Pumpwelle, physikalisch verschieden von  $\mathbf{E}_1^\omega|_{z=0+}$ , das die Überlagerung zwischen einfallender und reflektierter Pumpwelle, ausgewertet an der Grenzfläche, angibt. Die volle Zeit- und Ortsabhängigkeit beider Felder ist durch die Exponentialterme in Gl. 2.1 gegeben. Sie ist aufgrund der Randbedingungen bei der Reflexion [23], bis auf die wegen  $z \rightarrow 0$  hier unwichtigen,  $k_{1z}$ -Komponenten, für alle Felder in diesem Abschnitt identisch. Diese Gleichungen gelten dann auch, wie alle folgenden, für die konstanten Amplituden, und man muß nicht  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  schreiben.

Diese Beziehung zwischen den einfallenden Feldern  $\mathbf{E}_1^\omega$  und den Feldern in der Schicht läßt sich als Multiplikation mit der sog. Fresneltransformationsmatrix  $F^\omega$  schreiben.

$$\begin{aligned} E_{3j}^{vis} &= F_{jj}^{vis} E_{1j}^{vis} \\ E_{3k}^{IR} &= F_{kk}^{IR} E_{1k}^{IR}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Für isotrope Medien, wie hier angenommen, ist die Matrix diagonal [20]. Setzt man für  $r_{12}^p(\omega)$  und  $r_{12}^s(\omega)$  ein, ergeben sich die Matrixelemente zu:

$$\begin{aligned} F_{xx}^\omega &= \frac{2\varepsilon_1 q_2^\omega}{\varepsilon_2 q_1^\omega + \varepsilon_1 q_2^\omega} \\ F_{yy}^\omega &= \frac{2q_1^\omega}{q_1^\omega + q_2^\omega} \\ F_{zz}^\omega &= \left( \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_3} \right) \frac{2 q_1^\omega}{\varepsilon_2 q_1^\omega + \varepsilon_1 q_2^\omega}, \end{aligned} \quad (2.6)$$

der Index  $\omega$  steht hier für IR, vis und SFG.

Diese Faktoren, ausgewertet bei der Summenfrequenz, treten auch in der Formel für das SFG-Signal auf (siehe unten), wenn man die Konvention beachtet, für  $q$  wegen der Vorzeichendefinition in Gleichung 2.2 immer die positiven  $z$ -Komponenten der Wellenvektoren einzusetzen, d.h. z.B.

$$\begin{aligned} q_1 &= k_{1z} \text{ für IR und vis,} \\ q_1 &= [-k_{1z}] \text{ für SFG.} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Anhand von Gleichung 2.6 soll die Problematik diskutiert werden, daß die dielektrische Funktion der Grenzregion zwischen den Medien mit gut bekannten dielektrischen Konstanten  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  im allgemeinen unbekannt ist und damit auch das in das Modell eingehende  $\varepsilon_3$  [24]. In vielen Fällen muß die Fresnelmatrix  $F$  gar nicht explizit berechnet werden, da ihre Kenntnis i.a. nur für die Bestimmung über das SFG-Spektrum hinausgehender Größen, v.a. der Orientierung von Molekülen (s. Kapitel 2.4) wichtig ist. Dort können jedoch je nach angenommenem  $\varepsilon_3$  sehr unterschiedliche Orientierungswinkel errechnet werden [25]. Selbst wenn  $\varepsilon_3$  nicht bekannt ist, sollte der verwendete Wert, häufig  $\varepsilon_3 = 1$  [26, 11], angegeben werden.<sup>8</sup> In einem Zwei-Schichten-Modell kommen Mizrahi und Sipe [13] nach ihren Angaben ohne die Zwischenschicht und damit ohne Kenntnis von  $\varepsilon_3$  aus. Zhang et al. [28] weisen jedoch darauf hin, daß dieses Modell mit seiner Form der Eliminierung von  $\varepsilon_3$  für dieses unplausible implizite Annahmen macht. Dies läßt sich an der damit erhaltenen Formel für die Fresnelmatrix leicht zeigen. Eisert et al. [25] finden für einen Self-Assembled Monolayer (SAM) von NAT [O<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NH(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>SH] auf polykristallinem Gold, daß ein „Zwei-Schichten-Modell“<sup>9</sup> für ihre phasensensitiven

<sup>8</sup>Für das System Thiophenol auf Silber erhalten [11] und [27] beispielsweise unter Verwendung *derselben* Meßdaten sehr unterschiedliche Werte für die Fresnelmatrix, da in [11] mit  $\varepsilon_3 = 1$ , in [27] jedoch mit  $\varepsilon_3 = 2$  gerechnet wurde.

<sup>9</sup>Tatsächlich ein Drei-Schichten-Modell mit Vakuum als Zwischenschicht.

SHG–Orientierungsmessungen die beste Übereinstimmung mit orientierungsbestimmenden NEXAFS– und IRAS–Daten [29] ergibt. In seinem Kommentar zu [25] entwickelt Roy [30] ein drei Schichten umfassendes, auch in den linearen optischen Eigenschaften anisotropes Modell für SHG von SAMs und zweifelt aufgrund seiner noch größeren Zahl unbekannter Parameter die Eignung von SHG–Messungen zur Routinebestimmung von Orientierungen von SAMs an (s. auch Abschnitt 2.4).

Hier wurden nur die makroskopischen (gemittelten) Felder an der Grenzregion zwischen den Medien 1 und 2 behandelt. In der Realität wirkt auf eine mikroskopische Einheit jedoch das auf atomarer Skala örtlich stark variierende mikroskopische, „lokale“ Feld [31, 32, 33]. In einer umfassenden Beschreibung müßten entsprechende Faktoren berücksichtigt werden, wie z.B. in den Referenzen [25, 34, 35, 36] diskutiert. Dieses gilt insbesondere für Verstärkungen des lokalen Feldes an korrigierten Oberflächen oder an Nanopartikeln, Ansätze hierzu finden sich z.B. in den Referenzen [12, 37, 38].

### 2.2.2 Die SFG–Polarisation

Die zeit– und ortsabhängige Polarisation ergibt sich aus den elektrischen Feldern in der im allgemeinen Fall endlich dicken Schicht (Medium 3) als:

$$\mathbf{P}_3^{SF}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(-\omega_{SF}; \omega_{vis}, \omega_{IR}) : \mathbf{E}_3^{vis}(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}_3^{IR}(\mathbf{r}, t) \quad (2.8)$$

Bei Annahme einer konstanten, homogenen Suszeptibilität folgt durch Einsetzen aus Gl. 2.1, daß die Polarisation eine ebene Welle mit Frequenz und Wellenvektor

$$\begin{aligned} \omega_{P_{SF}} &= \omega_{vis} + \omega_{IR}, \\ \mathbf{k}_3^{P_{SF}} &= \mathbf{k}_3^{vis} + \mathbf{k}_3^{IR} \end{aligned} \quad (2.9)$$

ist. Für die hier betrachtete infinitesimal dünne Schicht kann sich die Polarisationswelle nur entlang  $z = 0$  ausbreiten, daher hat  $\mathbf{k}_3^{P_{SF}}$  bei in der  $xz$ –Ebene einfallenden Pumpwellen jetzt nur eine  $x$ –Komponente, die sich als Summe der  $x$ –Komponenten der Pumpwellen ergibt:

$$\mathbf{P}_3^{SF}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}_3^{SF} \delta(z) \exp(-i\omega_{SF}t + ik_{3x}^{P_{SF}}x). \quad (2.10)$$

$\delta(z)$  ist die Diracsche Deltafunktion. Die nach Wechselwirkung mit der Oberfläche tatsächlich in der Schicht herrschenden fundamentalen Felder ergeben sich nach dem vorigen Abschnitt durch Multiplikation mit den Fresneltransformationsmatrizen, die Polarisation schreibt sich dann:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_3^{SF} &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} : (F^{vis} \mathbf{E}_1^{vis}) (F^{IR} \mathbf{E}_1^{IR}) \\ &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} : (F^{vis} \hat{\mathbf{e}}_1^{vis}) (F^{IR} \hat{\mathbf{e}}_1^{IR}) E_1^{vis} E_1^{IR}, \text{ bzw.} \\ P_{3i}^{SF} &= \varepsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} (F_{jj}^{vis} E_{1j}^{vis}) (F_{kk}^{IR} E_{1k}^{IR}). \end{aligned} \quad (2.11)$$

In der zweiten Zeile wurden die Einheitsvektoren in Feldrichtung  $\hat{\mathbf{e}}_1^{vis}$  und  $\hat{\mathbf{e}}_1^{IR}$  verwendet, in der dritten die Komponentenschreibweise.

### 2.2.3 Das SFG–Feld

Für die Ermittlung der hier interessierenden SFG–Welle in Medium 1 aus der Polarisation finden sich in der Literatur im wesentlichen zwei Ansätze. Sipe et al. [18, 13] verwenden dem Randwertproblem angepaßte Greensfunktionen, Heinz [12] benutzt die aus den Maxwellgleichungen für  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{H}$  erhaltenen Randbedingungen. Es soll der formal schnellere zweite Weg gegangen werden, der auch von van der Ham [11] aufgeschrieben wurde. Die entsprechenden Randbedingungen, die sich im Grenzfall einer infinitesimal dünnen Polarisationsschicht ergeben, finden sich in Anhang I von [12] und wurden nochmals im Anhang von [39] hergeleitet. Nach Umwandlung in das hier verwendete SI–System schreiben sie sich als:

$$\begin{aligned}\Delta H_x^{SF} &= \partial_t P_{3y}^{SF}, & \Delta E_x^{SF} &= -\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_3} \partial_x P_{3z}^{SF}, \\ \Delta H_y^{SF} &= -\partial_t P_{3x}^{SF}, & \Delta E_y^{SF} &= -\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_3} \partial_y P_{3z}^{SF}, \\ \Delta B_z^{SF} &= 0, & \Delta D_z^{SF} &= -(\partial_x P_{3x}^{SF} + \partial_y P_{3y}^{SF}).\end{aligned}\tag{2.12}$$

$\Delta$  bedeutet den Sprung beim Übergang von Medium 1 in Medium 2, d.h.  $\Delta f = f_2 - f_1 = f|_{z=0^+} - f|_{z=0^-}$ . Für den linearen Fall  $\mathbf{P}^{SF} = 0$  ergibt sich natürlich die bekannte Stetigkeit aller angegebenen Komponenten [23]. Die Gleichungen enthalten noch immer die volle Zeit– und Ortsabhängigkeit der Größen. Da sie für alle Zeiten und die gesamte Grenzfläche gelten müssen, folgt, daß das SFG–Feld dieselbe Frequenz  $\omega_{SF}$  und dieselbe Wellenvektorkomponente parallel zur Oberfläche  $k_{1x}^{SF} = k_{3x}^{PSF}$ ,  $k_{1y}^{SF} = k_{3y}^{PSF} = 0$  wie die Polarisation haben muß.<sup>10</sup> Seine Wellenvektorkomponente  $k_{1z}$  senkrecht zur Oberfläche in Medium 1 und damit sein Abstrahlwinkel  $\theta_{SF}$  folgt dann aus der Dispersionsbeziehung:

$$[k_{1z}^{SF}]^2 = \varepsilon_{1,SF} \frac{\omega_{SF}^2}{c^2} - [k_{1x}^{SF}]^2.\tag{2.13}$$

Die volle Zeit– und Ortsabhängigkeit von  $\mathbf{E}_1^{SF}(\mathbf{r}, t)$  in Gl. 2.1 ist im Exponentialterm enthalten, die dortigen Amplituden sind konstant. Daher beziehen sich die folgenden Gleichungen auf diese, auch müssen die expliziten Auswertungen bei  $z = 0^+$  und  $z = 0^-$  nicht geschrieben werden.

Es ist es günstig, die Komponenten von  $\mathbf{E}_1^{SF}$  bzw.  $\mathbf{B}_1^{SF}$  entlang der oben definierten Einheitsvektoren für  $p$ – und  $s$ –Polarisation,

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{e}}_{p1}^{SF} &= (-k_{1z}, 0, k_{1x})/k_1, & \hat{\mathbf{e}}_{p2}^{SF} &= (-k_{2z}, 0, k_{2x})/k_2, \\ \hat{\mathbf{e}}_{s1}^{SF} &= \hat{\mathbf{e}}_{s2}^{SF} = \hat{\mathbf{e}}_y = (0, 1, 0),\end{aligned}\tag{2.14}$$

zu bestimmen. Die Beziehungen zwischen  $\mathbf{E}$ – und  $\mathbf{B}$ –Feld einer ebenen Welle sind [23, 40]

$$\mathbf{B}_m = \frac{\varepsilon_m^{1/2}}{c} (\hat{\mathbf{e}}_{km} \times \mathbf{E}_m), \mathbf{E}_m = -\frac{c}{\varepsilon_m^{1/2}} (\hat{\mathbf{e}}_{km} \times \mathbf{B}_m),\tag{2.15}$$

<sup>10</sup>Dieser Sachverhalt entspricht der Wellenvektor– oder Impulserhaltung parallel zur Oberfläche und wird auch als Oberflächen–„*phasematching*“ bezeichnet.

( $\hat{\mathbf{e}}_{km} = \mathbf{k}_m/k_m, \mathbf{E}, \mathbf{B}$ ) bilden ein rechtshändiges Dreibein. Der Index  $m$  steht hier und im folgenden für das Medium, in dem sich die Welle ausbreitet. Wie oben gesagt, ist  $k_{my} = 0$  für alle beteiligten Wellen, verwendet man  $k_m = \varepsilon_m^{1/2} \omega/c$ , ergeben sich die Gleichungen zwischen den Komponenten der Felder zu:

$$\begin{pmatrix} B_{mx} \\ B_{my} \\ B_{mz} \end{pmatrix} = \frac{1}{\omega} \begin{pmatrix} -E_{my}k_{mz} \\ k_{mz}E_{mx} - E_{mz}k_{mx} \\ k_{mx}E_{my} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} E_{mx} \\ E_{my} \\ E_{mz} \end{pmatrix} = -\frac{c^2}{\varepsilon_m \omega} \begin{pmatrix} -B_{my}k_{mz} \\ k_{mz}B_{mx} - B_{mz}k_{mx} \\ k_{mx}B_{my} \end{pmatrix}. \quad (2.16)$$

Über Gl. 2.12 errechnet man nun zuerst die  $p$ -Komponente des elektrischen Feldes der SFG-Welle in Medium 1,  $E_{1p}^{SF}$ . Die hierfür benötigten Randbedingungen sind:<sup>11</sup>

$$B_{2y} - B_{1y} = \frac{i\omega}{\varepsilon_0 c^2} P_x \quad (2.17)$$

$$E_{2x} - E_{1x} = -\frac{ik_x}{\varepsilon_0 \varepsilon_3} P_z. \quad (2.18)$$

Aus Gl. 2.16 setzt man für  $E_{2x}$  und  $E_{1x}$  ein:

$$\frac{k_{2z}}{\varepsilon_2} B_{2y} + \frac{[-k_{1z}]}{\varepsilon_1} B_{1y} = -\frac{\omega}{c^2} \frac{ik_x}{\varepsilon_0 \varepsilon_3} P_z. \quad (2.19)$$

Hier sind, wie in Abbildung 2.2 auf S. 8 zu sehen,  $k_{2z}$  und  $[-k_{1z}]$  größer null, falls reell. Ausnutzen von Gl. 2.17 ergibt:

$$B_{1s} = B_{1y} = -\frac{i\omega}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_2 [-k_{1z}] + \varepsilon_1 k_{2z}} \left( \frac{k_{2z}}{\varepsilon_2} P_x + \frac{k_x}{\varepsilon_3} P_z \right). \quad (2.20)$$

Durch Ablesen aus Gl. 2.16 oder Gl. 2.15:

$$E_{1p} = -\left( \frac{c}{\varepsilon_1^{1/2}} \right) B_{1s} \quad (2.21)$$

und damit

$$E_{1p} = \frac{i}{\varepsilon_0} \left[ \frac{\omega \varepsilon_1^{1/2}}{c} \right] \frac{\left( k_{2z} P_x + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_3} k_x P_z \right)}{\varepsilon_2 [-k_{1z}] + \varepsilon_1 k_{2z}}. \quad (2.22)$$

Diese Gleichung gibt die  $p$ -Komponente des SFG-Feldes als Funktion der SFG-Polarisation der Schicht. Für die Herleitung der  $s$ -Komponenten des elektrischen Feldes,  $E_{1s}^{SF}$ , verwendet man die Randbedingung:

$$B_{2x} - B_{1x} = -\frac{i\omega}{\varepsilon_0 c^2} P_y. \quad (2.23)$$

<sup>11</sup>Hier und im folgenden beziehen sich alle Welleneigenschaften und die dielektrischen Funktionen auf die SFG-Welle. Der Index  $_{SF}$  wurde daher weggelassen, außerdem der Index  $_3$  der Polarisation.

Aus Gl. 2.16 setzt man für  $B_{2x}$  und  $B_{1x}$  ein:

$$-\frac{k_{2z}}{\omega}E_{2y} - \frac{[-k_{1z}]}{\omega}E_{1y} = -\frac{i\omega}{\varepsilon_0 c^2}P_y. \quad (2.24)$$

Da der Wellenvektor von  $P_z$  keine  $y$ -Komponente hat, gilt:

$$E_{2y} - E_{1y} = -\frac{1}{\varepsilon_0 c^2}ik_y P_y = 0. \quad (2.25)$$

Mit  $E_{1s} = E_{1y}$  erhält man dann für die  $s$ -Komponente des SFG-Feldes:

$$E_{1s} = \frac{i}{\varepsilon_0 \varepsilon_1} \left[ \frac{\omega^2 \varepsilon_1}{c^2} \right] \frac{P_y}{[-k_{1z}] + k_{2z}}. \quad (2.26)$$

Durch weiteres Umformen bringt man die Gleichungen 2.22 und 2.26 in eine Form, die explizit die Fresnelmatrix Gl. 2.6 auf S. 10 enthält, diesmal für die auslaufende SFG-Welle. Hierzu klammert man  $(2[-k_{1z}])^{-1}$  und  $k_1$  aus, so daß sich die Gleichungen schreiben:

$$\begin{aligned} E_{1p} &= \frac{i}{2\varepsilon_0} \frac{\omega^2}{c^2[-k_{1z}]} \left( \frac{2\varepsilon_1 k_{2z}}{\varepsilon_2[-k_{1z}] + \varepsilon_1 k_{2z}} \frac{[-k_{1z}]}{k_1} P_x + \left( \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_3} \right) \frac{2[-k_{1z}]}{\varepsilon_2[-k_{1z}] + \varepsilon_1 k_{2z}} \frac{k_x}{k_1} P_z \right) \\ &= \frac{i}{2\varepsilon_0} \frac{\omega^2}{c^2[-k_{1z}]} (F_{xx}[\hat{e}_{p1}]_x P_x + F_{zz}[\hat{e}_{p1}]_z P_z) \end{aligned}$$

bzw.

$$\begin{aligned} E_{1s} &= \frac{i\omega^2}{2\varepsilon_0 c^2[-k_{1z}]} \frac{2[-k_{1z}]}{[-k_{1z}] + k_{2z}} P_y \\ &= \frac{i\omega^2}{2\varepsilon_0 c^2[-k_{1z}]} F_{yy}[\hat{e}_{p1}]_y P_y. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Im Experiment interessiert v.a. die Intensität, die man entlang einer - durch einen Analysator vorgegebenen - Polarisationsrichtung mißt. Diese wird durch ihren Richtungseinheitsvektor, wiederum in  $p$ - und  $s$ -Komponenten zerlegt, beschrieben:

$$\hat{e}_1 = a_p \hat{e}_{p1} + a_s \hat{e}_{s1}. \quad (2.28)$$

Bildet man die Projektion des erzeugten SFG-Feldes auf diesen Vektor, erhält man:

$$\begin{aligned} \hat{e}_1 \cdot \mathbf{E}_1 &= a_p E_{1p} + a_s E_{1s} \\ &= \frac{i\omega^2}{2\varepsilon_0 c^2[-k_{1z}]} (F_{xx} a_p [\hat{e}_{p1}]_x P_x + F_{yy} a_s [\hat{e}_{p1}]_y P_y + F_{zz} a_p [\hat{e}_{p1}]_z P_z) \\ &= \frac{i\omega^2}{2\varepsilon_0 c^2[-k_{1z}]} (F_{xx} [\hat{e}_1]_x P_x + F_{yy} [\hat{e}_1]_y P_y + F_{zz} [\hat{e}_1]_z P_z) \\ &= \frac{i\omega^2}{2\varepsilon_0 c^2[-k_{1z}]} (F \hat{e}_1) \cdot \mathbf{P} \end{aligned} \quad (2.29)$$

Setzt man für die Polarisation bei der Summenfrequenz nach Gleichung Gl. 2.6 auf S. 10 ein, ergibt sich, jetzt mit der vollständigen Kennzeichnung der Größen:

$$\hat{\mathbf{e}}_1^{SF} \cdot \mathbf{E}_1^{SF} = \frac{i\omega_{SF}^2}{2c^2[-k_{1z}^{SF}]} (F^{SF} \hat{\mathbf{e}}_1^{SF}) \cdot \chi^{(2)} : (F^{vis} \hat{\mathbf{e}}_1^{vis}) (F^{IR} \hat{\mathbf{e}}_1^{IR}) E_1^{vis} E_1^{IR}. \quad (2.30)$$

Definiert man die (skalare) effektive Suszeptibilität:

$$\chi_{eff}^{(2)} = (F^{SF} \hat{\mathbf{e}}_1^{SF}) \cdot \chi^{(2)} : (F^{vis} \hat{\mathbf{e}}_1^{vis}) (F^{IR} \hat{\mathbf{e}}_1^{IR}), \quad (2.31)$$

kann man schreiben:

$$\hat{\mathbf{e}}_1^{SF} \cdot \mathbf{E}_1^{SF} = \frac{i\omega_{SF}^2}{2c^2[-k_{1z}^{SF}]} \chi_{eff}^{(2)} E_1^{vis} E_1^{IR}. \quad (2.32)$$

### 2.2.4 Die Signalstärke

Im Experiment wird nur die Intensität der durch den Analysator transmittierten Komponente des SFG-Signals gemessen. Bei vorgegebener Feldstärke ist die Intensität einer ebenen Welle gegeben durch [41]:<sup>12</sup>

$$I = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 \Re(\varepsilon_m^{1/2}) |E|^2. \quad (2.33)$$

Bildet man das Absolutquadrat von Gl. 2.32 und setzt für die detektierte SFG-Intensität und die einfallenden Intensitäten ein, erhält man:

$$I_{SF} = \frac{\omega_{SF}^2}{2c^3 \varepsilon_0} \frac{\Re(\varepsilon_{1,SF}^{1/2})}{\Re(\varepsilon_{1,vis}^{1/2}) \Re(\varepsilon_{1,IR}^{1/2})} \left[ \frac{\omega_{SF}^2}{c^2 |k_{1z}^{SF}|^2} \right] |\chi_{eff}^{(2)}|^2 I_1^{vis} I_1^{IR}. \quad (2.34)$$

Diese Gleichung gilt für ein i.a. absorbierendes Medium 1. In den meisten Arbeiten (z.B. [20, 11]) wurde ein transparentes Medium mit rein reellem  $\varepsilon_1$  angenommen, wodurch die explizite Realteilbildung aus Gl. 2.33 entfällt. Schließt man sich dieser Konvention an, so ergibt sich für die Intensität:

$$I_{SF} = \frac{\omega_{SF}^2}{2c^3 \varepsilon_0 (\varepsilon_{1,SF} \varepsilon_{1,vis} \varepsilon_{1,IR})^{1/2}} \left( \frac{k_1^{SF}}{k_{1z}^{SF}} \right)^2 |\chi_{eff}^{(2)}|^2 I_1^{vis} I_1^{IR}. \quad (2.35)$$

Was man letztendlich schreibt als:<sup>13</sup>

$$I_{SF} = \frac{\omega_{SF}^2 \sec^2(\theta_{SF})}{2c^3 \varepsilon_0 (\varepsilon_{1,SF} \varepsilon_{1,vis} \varepsilon_{1,IR})^{1/2}} |\chi_{eff}^{(2)}|^2 I_1^{vis} I_1^{IR}. \quad (2.36)$$

<sup>12</sup>In manchen Veröffentlichungen steht statt  $\Re(\varepsilon^{1/2})$  einfach  $n$ . Dort wird unter  $n$  nicht der *komplexe* Brechungsindex verstanden, sondern sein Realteil, oder es handelt sich um ein transparentes Medium [40]. Definierte man als reelles elektrisches Feld nicht den Realteil von Gl. 2.1, sondern das Doppelte, müßte man in Gl. 2.33 den Faktor  $\frac{1}{2}$  durch 2 ersetzen.

<sup>13</sup>Diese Gleichung findet sich in [26], jedoch mit einem Faktor 8 im Nenner. Dieses folgt wahrscheinlich aus der unterschiedlichen, dort nicht angegebenen Definition für das reelle Feld, siehe Fußnote zu Gl. 2.33.

Die Größe  $\chi_{eff}^{(2)}$  beinhaltet neben der mikroskopischen nichtlinearen Suszeptibilität auch die lineare Optik und die Geometrie des Experiments. In Komponenten ausgeschrieben ergibt sich für diese Größe:

$$\chi_{eff}^{(2)} = \sum_{ijk} (F_{ii}^{SF} [\hat{\mathbf{e}}_1^{SF}]_i) (F_{jj}^{vis} [\hat{\mathbf{e}}_1^{vis}]_j) (F_{kk}^{IR} [\hat{\mathbf{e}}_1^{IR}]_k) \chi_{ijk}^{(2)} \quad (2.37)$$

Ob ein gegebenes Element von  $\chi^{(2)}$  stärker zum Signal beiträgt als ein anderes, wird demnach nicht allein durch seine Größe, sondern durch sein Produkt mit den Fresneffaktoren und Polarisationsvektorkomponenten gegeben. Auch wenn bspw.  $\chi_{zzz}^{(2)}$  beliebig groß ist, wird es nicht zum Signal beitragen, wenn nur ein Strahl, einfallend oder detektiert,  $s$ - und damit entlang  $y$  polarisiert ist. Als letztes soll eine alternative Form der Formel Gl. 2.34, mit der SFG-Intensität, ausgedrückt als Funktion der einfallenden Feld-Komponenten, geschrieben werden:

$$I_{SF} = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 \Re(\varepsilon_{1,SF}^{1/2}) \left| \frac{i\omega_{SF}}{2c\varepsilon_{1,SF}^{1/2}} \sum_{ijk} [[\hat{\mathbf{e}}_1^{SF}]_i / [\hat{\mathbf{e}}_1^{SF}]_x F_{ii}^{SF} F_{jj}^{vis} F_{kk}^{IR}] \chi_{ijk}^{(2)} E_{1j}^{vis} E_{1k}^{IR} \right|^2. \quad (2.38)$$

Hierbei wurde ausgenutzt, daß  $[-k_{1z}^{SF}] / k_1^{SF} = [\hat{\mathbf{e}}_1^{SF}]_x$  ist. Diese Form wird in [11] verwendet, der Term in den eckigen Klammern entspricht dem dortigen *coupling factor*  $\mathcal{F}$ .

Da hier nur die Anregung mit ebenen Wellen behandelt wurde, soll kurz auf die entsprechende Signalstärke für gepulste Laser eingegangen werden; eine ausführliche Behandlung findet sich in [17]. Die zeit- und ortsabhängige Intensität eines Laserpulses auf einer Fläche hängt von seiner Energie  $W_{puls}$ , seiner zeitlichen Pulsform und seinem räumlichen Pulsprofil ab. Für diese qualitative Betrachtung seien die Pulse als Rechteckpulse mit zylinderförmigem Intensitätsverlauf angenommen. Damit ist ihre Intensität im Pulsprofil mit der Querschnittsfläche  $A$  während der „Pulsdauer“  $\tau_p$  räumlich und zeitlich konstant und skaliert nach

$$I \propto \frac{W_{puls}}{\tau_p A}. \quad (2.39)$$

Überlappen die einfallenden Strahlen räumlich und zeitlich perfekt, ist die SFG-Intensität nach Gl. 2.36 also proportional zu:

$$I_{SF} \propto \frac{W_{puls}^{IR} W_{puls}^{vis}}{\tau_p^2 A^2} \quad (2.40)$$

Sammelt die Detektion von der gesamten Querschnittsfläche und während der gesamten Pulsdauer Photonen ein, wächst die Ausbeute an Photonen bei gleichbleibenden einfallenden Intensitäten proportional zur Querschnittsfläche und Pulsdauer. Demnach ist das detektierte Signal

$$S^{SF} \propto \frac{W_{puls}^{IR} W_{puls}^{vis}}{\tau_p A}. \quad (2.41)$$

Wäre das Signal von anderen Parametern unabhängig bzw. gäbe es keine experimentellen Beschränkungen, müßten also möglichst kurze Pulse auf eine möglichst kleine Fläche fokussiert werden, um ein maximales Signal zu erhalten.

## 2.3 Mikroskopische Beschreibung

Die mikroskopische Beschreibung leistet die Aufstellung der Formeln für die linearen und nichtlinearen Polarisierbarkeiten einfacher quantenmechanischer Systeme. In diesem Zusammenhang interessiert primär die Hyperpolarisierbarkeit  $\beta_{ijk}$  (auch  $\alpha_{ijk}^{(2)}$ ), da diese in die makroskopische Suszeptibilität 2. Ordnung,  $\chi^{(2)}$ , eingeht.  $\beta_{ijk}$  resultiert aus der quantenmechanischen Störungstheorie [42]. Diese geht im Ansatz davon aus, daß beim Anlegen eines äußeren Feldes, in unserem Fall der Überlagerung der beiden Laserfelder vis und IR, das System nur wenig aus dem ursprünglichen Zustand „ausgelenkt“ wird. Es tritt generell das Problem auf, daß dieser Ansatz bei hohen, insbesondere resonanten Anregungen des Systems nicht mehr gerechtfertigt ist. Hier müßte man über die Lösung der optischen Blochgleichungen gehen [19]. In der üblichen Beschreibung der SFG, insbesondere von Oberflächen, wird trotzdem mit den störungstheoretischen Formeln gearbeitet, auftretende Singularitäten werden durch das Einfügen phänomenologischer Dämpfungskonstanten beseitigt. In der Literatur wurden die Formeln für die linearen und nichtlinearen Suszeptibilitäten vielfach hergeleitet [33, 43, 44, 19, 45]. Es lassen sich Feynmandiagramme verwenden [46, 47, 48, 33].

### Die Suszeptibilitäten

Boyd [45] bestimmt die Hyperpolarisierbarkeiten und Suszeptibilitäten sowohl über die Wellenfunktionen (gewöhnliche Störungstheorie) als auch über die Dichtematrix. Dieses Verfahren ist einfacher auf beliebig hohe Ordnungen anwendbar. Auf eine Wiedergabe der Herleitung soll verzichtet und lediglich das Endresultat angegeben werden. Die nichtlineare Suszeptibilität  $\chi^{(2)}$  der Summenfrequenzerzeugung für ein Ensemble unabhängiger

Moleküle mit der Dichte  $N$  in der Dipolnäherung ist [19, 45]:<sup>14</sup>

$$\begin{aligned}
\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_{SF}; \omega_{vis}, \omega_{IR}) &= \frac{N}{2\varepsilon_0 \hbar^2} \sum_{lmn} \rho_{ll}^0 \\
&\times \left\{ \frac{\mu_{ln}^i \mu_{nm}^j \mu_{ml}^k}{[(\omega_{nl} - \omega_{SF}) - i\gamma_{nl}][(\omega_{ml} - \omega_{IR}) - i\gamma_{ml}]} \right. & (a_1) \\
&+ \frac{\mu_{ln}^i \mu_{nm}^k \mu_{ml}^j}{[(\omega_{nl} - \omega_{SF}) - i\gamma_{nl}][(\omega_{ml} - \omega_{vis}) - i\gamma_{ml}]} & (a_2) \\
&+ \frac{\mu_{ln}^k \mu_{nm}^i \mu_{ml}^j}{[(\omega_{mn} - \omega_{SF}) - i\gamma_{mn}][(\omega_{nl} + \omega_{IR}) + i\gamma_{nl}]} & (a'_1) \\
&+ \frac{\mu_{ln}^j \mu_{nm}^i \mu_{ml}^k}{[(\omega_{mn} - \omega_{SF}) - i\gamma_{mn}][(\omega_{nl} + \omega_{vis}) + i\gamma_{nl}]} & (a'_2) \quad (2.42) \\
&+ \frac{\mu_{ln}^j \mu_{nm}^i \mu_{ml}^k}{[(\omega_{nm} + \omega_{SF}) + i\gamma_{nm}][(\omega_{ml} - \omega_{IR}) - i\gamma_{ml}]} & (b_1) \\
&+ \frac{\mu_{ln}^k \mu_{nm}^i \mu_{ml}^j}{[(\omega_{nm} + \omega_{SF}) + i\gamma_{nm}][(\omega_{ml} - \omega_{vis}) - i\gamma_{ml}]} & (b_2) \\
&+ \frac{\mu_{ln}^k \mu_{nm}^j \mu_{ml}^i}{[(\omega_{ml} + \omega_{SF}) + i\gamma_{ml}][(\omega_{nl} + \omega_{IR}) + i\gamma_{nl}]} & (b'_1) \\
&+ \left. \frac{\mu_{ln}^j \mu_{nm}^k \mu_{ml}^i}{[(\omega_{ml} + \omega_{SF}) + i\gamma_{ml}][(\omega_{nl} + \omega_{vis}) + i\gamma_{nl}]} \right\} & (b'_2).
\end{aligned}$$

Hierbei wird eine Summation über alle Zustände durchgeführt,  $\rho_{ll}^0$  ist die Besetzungszahl des Zustandes  $l$ ,  $\mu_{ml}^k$  das Matrixelement der  $k$ -ten Komponenten des Dipoloperators zwischen den Zuständen  $l$  und  $m$ , die einen energetischen Abstand von  $\hbar\omega_{ml} = (E_m - E_l)$  haben. Die Kohärenz zwischen den beiden Zuständen zerfällt mit der phänomenologischen Dämpfungskonstanten  $\gamma_{ml}$ . Eine alternative Schreibweise, ausgedrückt in Besetzungszahldifferenzen ist:

$$\begin{aligned}
\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_{SF}; \omega_{vis}, \omega_{IR}) &= \frac{N}{2\varepsilon_0 \hbar^2} \sum_{lmn} (\rho_{ll}^0 - \rho_{mm}^0) \\
&\times \left\{ \frac{\mu_{ln}^i \mu_{nm}^j \mu_{ml}^k}{[(\omega_{nl} - \omega_{SF}) - i\gamma_{nl}][(\omega_{ml} - \omega_{IR}) - i\gamma_{ml}]} \right. & (a_1) \\
&+ \frac{\mu_{ln}^i \mu_{nm}^k \mu_{ml}^j}{[(\omega_{nl} - \omega_{SF}) - i\gamma_{nl}][(\omega_{ml} - \omega_{vis}) - i\gamma_{ml}]} & (a_2) \quad (2.43) \\
&+ \frac{\mu_{ln}^j \mu_{nm}^i \mu_{ml}^k}{[(\omega_{nm} + \omega_{SF}) + i\gamma_{nm}][(\omega_{ml} - \omega_{IR}) - i\gamma_{ml}]} & (b_1) \\
&+ \left. \frac{\mu_{ln}^k \mu_{nm}^i \mu_{ml}^j}{[(\omega_{nm} + \omega_{SF}) + i\gamma_{nm}][(\omega_{ml} - \omega_{vis}) - i\gamma_{ml}]} \right\} & (b_2).
\end{aligned}$$

Bei Vernachlässigung der Dämpfungskonstanten kann die Anzahl der Summanden auf 6 reduziert werden [19, 33].

<sup>14</sup>Diese Formel entspricht Gleichung (3.6.18) in [45], jedoch wurden die Vorfaktoren und die auftretenden Frequenzen der hier verwendeten Konvention angepaßt.

### Beitrag der Molekülschwingungen

Während SHG-Messungen an Oberflächen v.a. zur Untersuchung elektronischer Resonanzen eingesetzt werden (s. z.B. [49, 50, 51, 52]) oder bei Verwendung nichtresonanter fundamentaler und SHG-Wellen i.a. gar keine spektroskopische Information liefern, wird die SFG-Spektroskopie seit ihren Anfängen speziell für die Untersuchung von Schwingungen verwendet [53, 7]. Hierbei nutzt man die in Gleichung 2.42 beschriebene Signalüberhöhung aus, die auftritt, wenn die IR-Frequenz  $\omega_{IR}$  eine Übergangsfrequenz des untersuchten Systems, hier die einer Schwingungsmode  $q$  des Adsorbats, trifft. Betrachtet man den für das SFG-Experiment interessanten Fall, daß nur der Grundzustand  $g$  des Moleküls signifikant besetzt ist,  $\omega_{IR}$  mit dem Übergang zum ersten angeregten Vibrationszustand  $\nu$  in Resonanz steht und die entsprechenden Summanden in der Suszeptibilität die anderen dominieren, so reduziert sich die Formel für diese infrarotresonante Suszeptibilität auf:

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_{SF}; \omega_{vis}, \omega_{IR}) &= \frac{N}{2\varepsilon_0\hbar^2} \sum_n \rho_{gg}^0 \\ &\times \left\{ \frac{\mu_{gn}^i \mu_{n\nu}^j \mu_{\nu g}^k}{[(\omega_{ng} - \omega_{SF}) - i\gamma_{ng}][(\omega_{\nu g} - \omega_{IR}) - i\gamma_{\nu g}]} \quad (a_1) \right. \\ &\left. + \frac{\mu_{gn}^j \mu_{n\nu}^i \mu_{\nu g}^k}{[(\omega_{n\nu} + \omega_{SF}) + i\gamma_{n\nu}][(\omega_{\nu g} - \omega_{IR}) - i\gamma_{\nu g}]} \right\} \quad (b_1). \end{aligned} \quad (2.44)$$

Es tragen nur die resonanten Terme (a<sub>1</sub>) und (b<sub>1</sub>) aus Gl. 2.42 bei. Jetzt lassen sich Resonanznenner und Dipolmatrixelement des Infraroten ausklammern:

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_{SF}; \omega_{vis}, \omega_{IR}) &= \frac{N\rho_{gg}^0}{2\varepsilon_0\hbar^2} \frac{\mu_{\nu g}^k}{[(\omega_{\nu g} - \omega_{IR}) - i\gamma_{\nu g}]} \\ &\times \sum_n \left\{ \frac{\mu_{gn}^i \mu_{n\nu}^j}{[(\omega_{ng} - \omega_{SF}) - i\gamma_{ng}]} + \frac{\mu_{gn}^j \mu_{n\nu}^i}{[(\omega_{n\nu} + \omega_{SF}) + i\gamma_{n\nu}]} \right\}. \end{aligned} \quad (2.45)$$

Da angenommen wurde, daß nur das Infrarot-Licht in einer Einphotonenresonanz mit der Schwingung ist, sind die imaginären Dämpfungsterme in den anderen Resonanzennern klein gegenüber der jeweiligen reellen Frequenzdifferenz, da außerdem  $\omega_{\nu g} \approx \omega_{IR}$  ist, gilt  $\omega_{n\nu} + \omega_{SF} \approx \omega_{ng} + \omega_{vis}$ . Damit schreibt sich Gl. 2.45 als:

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_{SF}; \omega_{vis}, \omega_{IR}) &= \frac{N\rho_{gg}^0}{2\varepsilon_0\hbar} \frac{\mu_{\nu g}^k}{[(\omega_{\nu g} - \omega_{IR}) - i\gamma_{\nu g}]} \alpha_{g\nu}^{ij}(-\omega_{SF}; \omega_{vis}) \quad \text{mit} \\ \alpha_{g\nu}^{ij}(-\omega_{SF}; \omega_{vis}) &= \frac{1}{\hbar} \sum_n \left\{ \frac{\mu_{gn}^i \mu_{n\nu}^j}{(\omega_{ng} - \omega_{SF})} + \frac{\mu_{gn}^j \mu_{n\nu}^i}{(\omega_{ng} + \omega_{vis})} \right\}. \end{aligned} \quad (2.46)$$

Die Größe  $\alpha_{g\nu}^{ij}(-\omega_{SF}; \omega_{vis})$  ist die Übergangshyperpolarisierbarkeit 1. Ordnung, die einen Anti-Stokes-Ramanübergang von  $\nu$  nach  $g$  mit der Pumpfrequenz  $\omega_{vis}$  und der Anti-Stokes-Frequenz  $\omega_{SF}$  beschreibt [19]. Sie geht in den zugehörigen Ramanwirkungsquerschnitt ein und entspricht dem Ausdruck  $(\partial\alpha/\partial q)_0$  der klassischen Ramantheorie [19, 54],

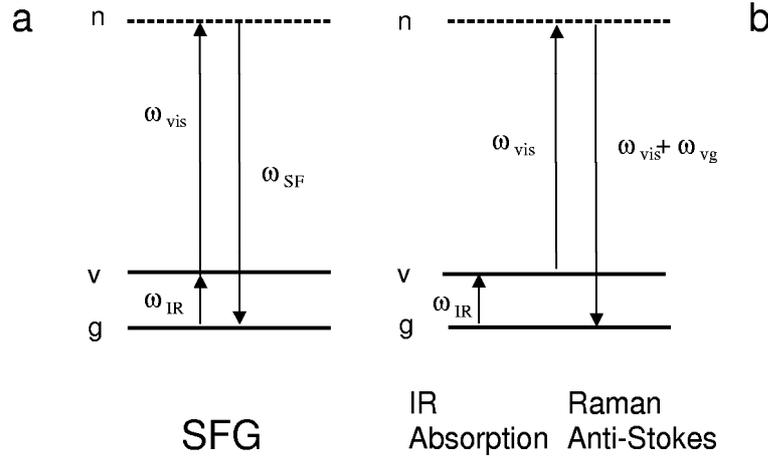


Abbildung 2.3: Diagramm des SFG-Prozesses, das Gl. 2.46 verdeutlicht. (a) Die Frequenz des IR-Photons  $\omega_{IR}$  ist mit dem Vibrationsübergang  $g \rightarrow \nu$  in Resonanz, die Erzeugung des SFG-Photons  $\omega_{SF}$  erfolgt über den virtuellen Zwischenzustand  $n$ , der SFG-Prozess stellt sich somit als Kombination von simultaner IR-Absorption und Anti-Stokes-Ramanübergang dar (b).

der die Änderung der Polarisierbarkeit mit der Normalkoordinate  $q$  beschreibt. Da das Übergangsmatrixelement  $\mu_{\nu g}$  der Größe  $(\partial\mu/\partial q)_0$  der klassischen IR-Theorie entspricht, die die Änderung des Dipolmoments mit der Normalkoordinate angibt, schreibt man mit  $\omega_q = \omega_{\nu g}$ :

$$\chi^{(2)}(-\omega_{SF}; \omega_{vis}, \omega_{IR}) \propto \frac{(\partial\mu/\partial q)_0 (\partial\alpha/\partial q)_0}{[(\omega_q - \omega_{IR}) - i\gamma_{\nu g}]} \quad (2.47)$$

Diese Form verdeutlicht, daß man durch Anregung einer gleichzeitig infrarot- und ramanaktiven Schwingung eine Resonanzüberhöhung im SFG-Signal erhalten kann. Eine graphische Darstellung des Gesagten findet sich in Abbildung 2.3.

Der Vollständigkeit halber sollen noch die Formeln für die Differenzfrequenzzeugung (DFG) angegeben werden. Hier müssen in Gleichung 2.42  $\omega_{IR}$  durch  $-\omega_{IR}$  und  $\omega_{SF}$  durch  $\omega_{DF}$  ersetzt werden. Die IR-resonanten Terme sind dann ( $a'_1$ ) und ( $b'_1$ ), die durch Umformung

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_{DF}; \omega_{vis}, -\omega_{IR}) &= \frac{N\rho_{gg}^0}{2\epsilon_0\hbar^2} \frac{\mu_{g\nu}^k}{[(\omega_{\nu g} - \omega_{IR}) + i\gamma_{\nu g}]} \\ &\times \sum_n \left\{ \frac{\mu_{\nu n}^i \mu_{ng}^j}{[(\omega_{n\nu} - \omega_{DF}) - i\gamma_{n\nu}]} + \frac{\mu_{\nu n}^j \mu_{ng}^i}{[(\omega_{ng} + \omega_{DF}) + i\gamma_{ng}]} \right\} \end{aligned} \quad (2.48)$$

und

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_{DF}; \omega_{vis}, -\omega_{IR}) &= \frac{N\rho_{gg}^0}{2\epsilon_0\hbar} \frac{\mu_{g\nu}^k}{[(\omega_{\nu g} - \omega_{IR}) + i\gamma_{\nu g}]} \alpha_{\nu g}^{ij}(-\omega_{DF}; \omega_{vis}) \text{ mit} \\ \alpha_{\nu g}^{ij}(-\omega_{DF}; \omega_{vis}) &= \frac{1}{\hbar} \sum_n \left\{ \frac{\mu_{\nu n}^i \mu_{ng}^j}{(\omega_{ng} - \omega_{vis})} + \frac{\mu_{\nu n}^j \mu_{ng}^i}{(\omega_{ng} + \omega_{DF})} \right\} \end{aligned} \quad (2.49)$$

für die DFG–Suszeptibilität ergeben [55]. Während sich die SFG–Antwort von Molekülen auf Oberflächen demnach prinzipiell aufschreiben läßt, liegen Daten über die Größen Dipolmatrixelement und Ramanhyperpolarisierbarkeit selten vor, zudem wurde keine Kopplung der als isoliert betrachteten Moleküle berücksichtigt, was sich in der linearen Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Teilchendichte  $N$  äußert. Die Kenntnis dieser Größen ist jedoch für eine quantitative Auswertung, d.h. die Bestimmung der (relativen) Konzentrationen verschiedener Spezies aus den Spektren, notwendig. Ein Teil der Problematik existiert auch für IRAS, dort geht das IR–Dipolmatrixelement ebenfalls in die Signalstärke ein. Für eine quantitative Auswertung müssen Annahmen, wie die eines vom Adsorptionsplatz unabhängigen Dipolmoments, gemacht werden [56]. Unterschiede in den relativen Intensitäten mehrerer Schwingungsmoden zwischen SFG– und IRAS–Spektren des gleichen Systems werden dann häufig der unterschiedlichen Ramanhyperpolarisierbarkeit der Moden zugeschrieben [1].

Rechnungen der Bindungslängen, Schwingungsfrequenzen und *statischer* IR– und Ramanintensitäten, u.a. der Molekülen  $\text{AuCN}^-$  und  $\text{AuNC}^-$  als einfachen Modellsystemen für  $\text{CN}^-$  auf Gold, wurden von Tadjeddine et al. [57] durchgeführt und im Zusammenhang mit gemessenen SFG–Spektren diskutiert. Pouthier et al. [58] präsentierten  $\text{NH}_3/\text{MgO}(100)$  aufgrund theoretischer Überlegungen, in denen sie auch errechnete Werte für Dipolmatrixelement und Ramanhyperpolarisierbarkeit angeben, als sehr gut geeignetes Modellsystem für die quantitative Anwendung der SFG–Spektroskopie.

### Beitrag des Substrats und Gesamtsignal

Die in Abschnitt 2.3 beschriebenen IR–resonanten Beiträge der Molekülschwingungen zur Suszeptibilität sind nicht die einzigen, die ein SFG–Signal erzeugen. Im Experiment detektiert man immer – auch auf dem reinen Substrat – ein Signal, das häufig auf der Skala des üblicherweise wenige hundert Wellenzahlen umfassenden Frequenzausschnitts eines SFG–Spektrums kaum variiert, den sog. nichtresonanten Hintergrund [6]. In der Suszeptibilität tritt der Hintergrund demnach als konstanter, komplexer Beitrag  $\chi^{(2)NR}$  auf. Damit kann nun die Suszeptibilität des Gesamtsystems  $\chi_{ijk}^{(2)}$  und die mathematische Form des gemessenen SFG–Spektrums aufgeschrieben werden. Betrachtet man ein Adsorbatsystem mit verschiedenen SFG–aktiven, einander nicht beeinflussenden Schwingungen der Frequenzen  $\omega_q$ , die resonant angeregt werden können, ergibt sich seine Suszeptibilität als Summe über Terme der Art von Gl. 2.45. Unter Hinzufügen des nichtresonanten Beitrags schreibt sich die Gesamtsuszeptibilität als:

$$\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_{SF}; \omega_{vis}, \omega_{IR}) = \chi_{ijk}^{(2)NR} + \sum_q \frac{a_{ijk}^q}{[(\omega_q - \omega_{IR}) - i\gamma_q]}. \quad (2.50)$$

In den  $a_{ijk}^q$  sind sämtliche Konstanten, das Dipolmatrixelement und die Ramanhyperpolarisierbarkeit enthalten. Nach Abschnitt 2.2.4 ist die gemessene SFG–Intensität proportional zum Absolutquadrat der effektiven Suszeptibilität  $\chi_{eff}^{(2)}$ , die neben der SFG–Suszeptibilität die lineare Optik und die experimentellen Parameter Einfallswinkel und

Polarisation der Strahlen enthält.

$$\begin{aligned}\chi_{eff}^{(2)}(-\omega_{SF}; \omega_{vis}, \omega_{IR}) &= \chi_{eff}^{(2)NR} + \sum_q \frac{a_{eff}^q}{[(\omega_q - \omega_{IR}) - i\gamma_q]} \text{ mit} \\ \chi_{eff}^{(2)NR} &= \mathbf{e}_2^{SF} \cdot \chi^{(2)NR} : \mathbf{e}_2^{vis} \mathbf{e}_2^{IR} \text{ und} \\ a_{eff}^q &= \mathbf{e}_3^{SF} \cdot \mathbf{a}^q : \mathbf{e}_3^{vis} \mathbf{e}_3^{IR}.\end{aligned}\tag{2.51}$$

Es wurden bereits die an der jeweiligen Schicht angreifenden fresneltransformierten Feldvektoren verwendet, da der Bulk, von dem der nichtresonante Hintergrund stammen sollte, dem Medium 2, die Molekülschicht jedoch der dielektrischen Schicht 3 des Drei-Schichten-Modells entspricht.<sup>15</sup> Man kann erkennen, daß das  $\chi_{eff}^{(2)NR}$  des nichtresonanten Hintergrundes i.a. komplex ist, da zum einen  $\chi^{(2)NR}$  selbst komplex ist, zum anderen aber auch die Fresneffaktoren, falls es sich um ein absorbierendes Substrat, insbesondere ein Metall, handelt. Gleiches gilt für die Amplituden  $a_{eff}^q$  der Schwingungen. Da die in Gl. 2.45 in den Übergangsmatrixelementen vorkommenden Wellenfunktionen reell gewählt werden können,<sup>16</sup> sind die  $a_{ijk}^q$  reell, falls in der Ramanhyperpolarisierbarkeit keine Resonanz auftritt, die in ihr über die Dämpfungskonstanten einen Imaginärteil erzeugen könnte. Die  $a_{eff}^q$  können aber auch über die Fresnelkoeffizienten komplex werden. Insgesamt schreibt sich die Suszeptibilität als

$$\chi_{eff}^{(2)}(-\omega_{SF}; \omega_{vis}, \omega_{IR}) = |\chi_{eff}^{(2)NR}| e^{i\phi_{NR}} + \sum_q \frac{|a_{eff}^q| e^{i\phi_q}}{[(\omega_q - \omega_{IR}) - i\gamma_q]},\tag{2.52}$$

wobei die Phasen  $\phi_q$  und  $\phi_{NR}$  herausgezogen wurden. Die Gesamtsuszeptibilität ist also die Summe eines hier konstant angenommenen nichtresonanten Terms und der Suszeptibilität einer Anzahl von gewöhnlichen Lorentzoszillatoren, jedoch mit komplexen Amplituden. Das SFG-Signal in Medium 1 schreibt sich demzufolge nach Einsetzen in Gl. 2.36 auf S. 15 als:

$$I_{SF}(-\omega_{SF}; \omega_{vis}, \omega_{IR}) = |A^{NR}| e^{i\phi_{NR}} + \sum_q \frac{|A^q| e^{i\phi_q}}{[(\omega_q - \omega_{IR}) - i\gamma_q]} |^2 I_1^{vis} I_1^{IR}.\tag{2.53}$$

In  $A^{NR}$  bzw. die  $A^q$  wurden wiederum alle Vorfaktoren gezogen. Da sich das SFG-Signal in Medium 1 aus der Suszeptibilität durch Bildung des Absolutquadrats einer Summe komplexer Größen ergibt, ist es nicht einfach die Summe der Absolutquadrate der einzelnen Beiträge, sondern es kann zwischen ihnen im Spektrum zu „Interferenzen“ kommen. Für den einfachsten Modellfall, daß nur ein Oszillator und kein nichtresonanter Beitrag vorhanden und die einzige Wellenlängenabhängigkeit durch den Resonanznenner gegeben

<sup>15</sup>Diese Unterscheidung ist – abgesehen von der generellen Frage nach der Gültigkeit des einfachen Modells – problematisch, da der größte Beitrag zum nichtresonanten Hintergrund der dipolartige der Grenzschicht sein sollte, mit mglw. gleich großen Beiträgen höherer Multipole des Bulks. Jedoch werden die Suszeptibilitäten des Bulks üblicherweise relativ zu dessen linearen optischen Konstanten definiert [13, 20, 59, 17].

<sup>16</sup>Private Kommunikation mit T. Klüner.

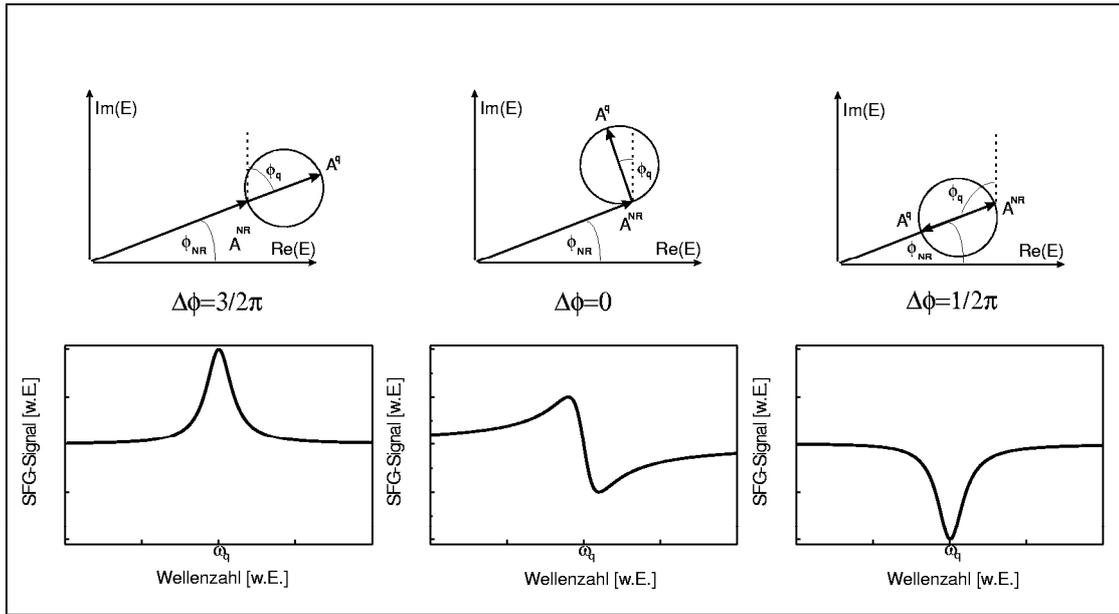


Abbildung 2.4: Mögliche Linienformen im SFG-Spektrum. Angenommen wurde eine Resonanz und ein nichtresonanter Hintergrund vergleichbarer Größe. Die Richtung des eingezeichneten komplexen Pfeils des resonanten Beitrags ist die für  $\omega = \omega_q$ .

ist, zeigt das SFG-Spektrum einen einzigen Peak in Form einer Lorentzkurve, dessen Halbwertsbreite (FWHM) gerade die doppelte Dämpfungskonstante  $2\gamma$  ist. Bei kleinem nichtresonantem Hintergrund kommt es i.a. zu leichten Verzerrungen in Richtung einer Dispersionskurve; ist er von ähnlicher Größe wie das resonante Signal, treten, je nach relativer Phase, die „normale“ lorentzförmige Signalüberhöhung (Peak), lorentzförmige Signaleinbrüche (Dips), Dispersionskurven und Mischformen auf (s. Abbildung 2.4). Bei einer größeren Anzahl von Oszillatoren ergeben sich entsprechend komplexere Spektren. Die Problematik der ungewöhnlichen Linienformen ist in der SFG-Spektroskopie wohlbekannt und wohlverstanden [6] und tritt in ähnlicher Form in der CARS-Spektroskopie auf [60]. Während demnach selbst für den einzelnen Lorentzoszillator mit nichtresonantem Hintergrund eine von der Lorentzkurve abweichende Linienform im SFG-Spektrum inhärent ist, können weitere Asymmetrien in den Linien auftreten, die auch in den linearen Spektroskopien, insbesondere IRAS, bekannt sind, etwa inhomogene Verbreiterungen [61, 62, 63] oder Asymmetrien, die auf Variationen der linearen optischen Konstanten in Resonanznähe beruhen [8]. Diese Effekte gehen jedoch wiederum in nichtlinearer Weise in das SFG-Spektrum ein.

Um ein gegebenes SFG-Spektrum zu modellieren, geht man für gewöhnlich von Gl. 2.53 aus und versucht, durch Kurvenanpassung des Spektrums mit nichtresonantem Hintergrund und der notwendigen Anzahl Oszillatoren, im Bedarfsfall unter Berücksichtigung inhomogener Verbreiterungen durch Faltung mit geeigneten Verteilungsfunktionen, die relevanten Parameter zu erhalten. Hierbei ist es hilfreich, sämtliche Informationen zu verwenden, um die Zahl der freier Parameter zu reduzieren. Beispielsweise sollten die Fresnelkoeffizienten dicht benachbarter Resonanzen gleich sein usw. Eine intensive Anwendung dieses „Standard“-Modells und Hinweise zu seiner Unzulänglichkeit für das

System Thiophenol auf Silber finden sich in Braun et al. [27].

Für die quantitative Auswertung der SFG-Spektren wäre es hilfreich, einen Zusammenhang zwischen der SFG-Signalstärke und der Oberflächenkonzentration einer Spezies zu haben. Wie schon im letzten Abschnitt erläutert, wird dieser durch die Unkenntnis über Dipolmatrixelemente und Ramanhyperpolarisierbarkeiten und die Kopplung der Moleküle erschwert. Eine quantitative Bestimmung der Abhängigkeit der SFG-Signalstärke von der mit TPD (*Temperature Programmed Desorption*, temperaturprogrammierte Desorptionsspektroskopie) bestimmten Oberflächenbedeckung im Falle des on-top-Peaks von CO auf Platinfolie, der dort die einzige Resonanz darstellt, wurde von Härle et al. [64] vorgenommen. Die Autoren stellten empirisch fest, daß für dieses System nicht die Amplitude  $A^q$  aus Gl. 2.53 proportional zur relativen Oberflächenbedeckung der CO-Spezies ist, sondern die resonante Signalintensität am Peakmaximum.

### Der nichtresonante Hintergrund

Falls der nichtresonante Hintergrund über den Frequenzausschnitt eines SFG-Spektrums konstant sein sollte, kann er nichtsdestotrotz von den sichtbaren Frequenzen  $\omega_{vis}$  und  $\omega_{SF}$  abhängen, ja diese können ihrerseits in Resonanz mit elektronischen Anregungen, z.B. einem Interbandübergang [65, 66] des Substrats, treten.<sup>17</sup> Bei Verwendung stark unterschiedlicher Wellenlängen für den vis-Laserstrahl kann demnach der jeweilige nichtresonante<sup>18</sup> Hintergrund unterschiedlich sein. Neben der durch  $|\chi_{eff}^{(2)NR}|$  gegebenen Größe dieses Beitrags ändert sich dann auch seine Phase  $\phi_{NR}$  relativ zu der des resonanten Beitrags. Da das SFG-Signal proportional zum Absolutbetrag der gesamten Suszeptibilität  $\chi_{eff}^{(2)}$  ist, ergeben sich je nach relativer Phase der Beiträge für unterschiedliche vis-Wellenlängen unterschiedliche Linienformen.

Bekanntere Beispiele für Metalle mit Interbandübergängen im oder nahe dem sichtbaren Spektralbereich sind Gold [67, 68, 69] und Silber [70]. Die eben beschriebenen Änderungen im nichtresonanten Hintergrund mit der fundamentalen vis-Wellenlänge sind bei beiden Substraten zu erwarten und wurden von Potterton et al. [71] bei der Untersuchung von Oktadekanthiol (ODT) als Adsorbat und 532 nm bzw. 1064 nm als vis-Wellenlängen experimentell nachgewiesen. Humbert et al. [72] nahmen Serien von SFG-Spektren von Self-assembled monolayers (SAMs) von Biphenyl-3-thiol auf beiden Substraten als Funktion der mittels eines OPO (optical parametric oscillator) durchstimmbaren vis-Wellenlänge (450 nm bis 700 nm) auf und bestimmten damit Betrag und Phase des sich in der Nähe des Interbandübergangs stark ändernden Hintergrundes wellenlängenabhängig.

Resonanzen in  $\chi_{eff}^{(2)NR}$  kann man auch beim Vergleich von SFG- mit DFG-Spektren desselben Systems ausmachen, da in ihren Resonanznennern jeweils  $\omega_{SF}$  bzw.  $\omega_{DF}$  auftreten (s. Gl. 2.42). Tadjeddine et al. [55, 73] beobachteten einen Unterschied in Betrag und Pha-

<sup>17</sup>Es ist natürlich auch denkbar, im Adsorbat neben der Schwingungsresonanz elektronische Resonanzen anzuregen, was sogar zu einer weiteren Signalverstärkung führen würde. Davon soll hier aber nicht ausgegangen werden.

<sup>18</sup>Der Begriff „nichtresonant“ ist damit als „nicht in Resonanz mit der IR-Frequenz“ zu verstehen, er ist im SFG-Spektrum i.a. nicht als Resonanz zu sehen.

se des Hintergrundes relativ zu Adsorbatschwingungen in SFG- und DFG-Spektren von  $\text{CN}^-$  (Cyanid) auf Gold in Elektrolyten. Das SFG-Signal für die  $\text{CN}^-$ -Schwingung zeigt sich als Dip im Hintergrund, das DFG-Signal als Peak. Die Wellenlänge des eingesetzten, frequenzverdoppelten Nd:YAG-Lasersystems von 532 nm ergibt für eine IR-Frequenz von ca.  $2000 \text{ cm}^{-1}$  SFG-Wellenlängen, die mit dem Interbandübergang von Gold bei einer Wellenlänge von etwa 480 nm (ca. 2.6 eV) resonant sind, während die entsprechenden DFG-Frequenzen unterhalb des Interbandübergangs liegen. Das beschriebene Verhalten zeigt sich bspw. nicht für Silber, dessen Interbandübergang bei 3.9 eV ( $\sim 315$  nm) liegt, weit von einer Resonanz mit SFG, DFG oder vis. Für die in Kapitel 6 besprochenen Messungen an CO auf Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /NiAl(110) wurde beim Vergleich der mit dem Ti:Sa-Lasersystem und dem Nd:YAG-Lasersystem aufgenommenen SFG-Spektren ebenfalls eine Abhängigkeit der Signalform von der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes gefunden, die mit einem Interbandübergang des NiAl(110)-Substrats im Zusammenhang stehen kann.

Bisher wurde von elektronischen Resonanzen der effektiven nichtlinearen Suszeptibilität  $\chi_{eff}^{(2)NR}$  gesprochen. Diese beinhaltet nicht nur die nichtlineare Suszeptibilität 2. Ordnung  $\chi^{(2)NR}$ , sondern auch die *lineare* Suszeptibilität des Substrats in Form seiner dielektrischen Funktion  $\varepsilon_2$ , die in den Fresnelkoeffizienten auftritt. Elektronische Resonanzen können in beiden zutage treten, so daß es a priori nicht klar ist, ob eine gegebene Resonanz des nichtresonanten Hintergrundes in der vis-Wellenlänge von  $\chi^{(2)NR}$  oder  $\varepsilon_2$  verursacht wird. Die Behandlung des analogen Problems in der SHG-Spektroskopie für die Ag(111)-Oberfläche findet sich in Ref. [50].

Eine Ergänzung der Formel für die SFG- bzw. die DFG-Suszeptibilität um den Beitrag eines Interbandübergangs ist nicht trivial. In einer einfachen phänomenologischen Annäherung versuchen Tadjeddine et al. [55] durch die Anwendung des Kramers-Heisenberg-Modells<sup>19</sup> der linearen Optik auf  $\chi^{(2)}$ , das Herausgreifen nur eines Oszillators und durch eine Vielzahl weiterer Näherungen, den Unterschied zwischen SFG- und DFG-Signalform für  $\text{CN}^-$  auf Gold zu erklären. Diesen Ansatz auf andere Probleme anzuwenden, scheint schwierig. Konzeptionell befriedigender erscheint die Errechnung eines  $\chi_{eff}^{(2)}$  aus der gesamten linearen Suszeptibilität<sup>20</sup>. Mendoza et al. geben für SHG [76] und SFG [77, 78, 79] aus diesem Ansatz resultierende Formeln an, unter Verwendung verschiedener Modellierungen der Antwort des Substrats. Speziell für den Fall  $\text{CN}^-$  auf Gold kann diese aufwendigere Betrachtung Modellspektren für SFG und DFG liefern, die mit den experimentellen gut übereinstimmen [80, 79]. Weitere theoretische Behandlungen der SFG von Metalloberflächen finden sich in [59, 81].

Während bisher eher die spektralen Eigenschaften des vom Substrat herrührenden nichtresonanten Hintergrundes behandelt wurden, soll kurz auf seine weiteren Eigenschaften eingegangen werden. Wie mehrfach erwähnt, hat  $\chi^{(2)}$  eines inversionssymmetrischen

<sup>19</sup>Dieses schreibt die lineare Suszeptibilität eines Materials als Summe über gedämpfte, harmonische Oszillatoren, für Metalle kommt der freie Elektronenanteil, beschrieben als Oszillator mit  $\omega_0 = 0$  und einer mit der elektronischen Stoßzeit verknüpften Dämpfung, hinzu, s. z.B. Kapitel 9 von Ref. [74].

<sup>20</sup>Diese ist in Form der optischen Konstanten z.B. in Palik *Handbook of Optical Constants of Solids* [66, 75], für viele Materialien aufgelistet.

Bulks keinen elektrischen Dipolbeitrag. Für das auftretende SFG–Signal eines solchen Mediums sind demnach neben der nicht inversionssymmetrischen Oberflächenschicht von einigen Ångström Dicke im wesentlichen die nächsthöheren, sog. nichtlokalen Multipolbeiträge (magnetischer Dipol, elektrischer Quadrupol) des Bulks verantwortlich. Sie werden durch einen Tensor 4. Stufe beschrieben, dessen Eigenschaften in der Literatur v.a. für SHG ausführlich diskutiert sind. Insbesondere wird auf seine experimentelle Unterscheidbarkeit von dem elektrischen Dipolbeitrag eingegangen. Einen umfassenden Überblick liefern Kapitel 2.2 von [17], Kapitel 2.2 von [82] und die dort angegebenen Referenzen.

## 2.4 Polarisationsabhängige SFG–Messungen, Orientierungsbestimmung

Wie in Abschnitt 2.2 gezeigt wurde, kann man durch Wahl der Polarisierungen und Richtungen der einfallenden Pumpwellen und der detektierten bzw. analysierten Polarisation der SFG–Welle Informationen über unterschiedliche Elemente des  $\chi^{(2)}$ –Tensors erhalten. Geht es bei der Messung eines SFG–Spektrums nur um die Resonanzfrequenzen der Adsorbatschwingungen, kann man diese in einem pragmatischen Ansatz aus dem Spektrum entnehmen und die effektive Suszeptibilität als gegeben hinnehmen. Interessiert man sich dagegen für die Bestimmung der Orientierung von Molekülgruppen an einer Oberfläche oder enthält das gemessene SFG–Signal weitere Beiträge, v.a. vom unterliegenden Substrat (s. Abschnitt 2.3), so ist die Betrachtung der Tensorstruktur der Suszeptibilität notwendig.

### 2.4.1 Die Symmetrien von $\chi^{(2)}$

Für die makroskopische Suszeptibilität  $\chi^{(2)}$ , einen Tensor 3.Stufe mit 27 Elementen, gilt das von–Neumann–Prinzip [83]:

The symmetry elements of any physical property of a crystal must include the symmetry elements of the point group of the crystal.

Für *crystal* läßt sich jedes System mit einer räumlichen Symmetrie einsetzen, z.B. Gas, Flüssigkeit oder einzelnes Molekül [19]. Einflüsse weiterer Symmetrien auf  $\chi^{(2)}$  werden ebenfalls in Ref. [19] behandelt. Je höher die Symmetrie des Systems, desto kleiner die Zahl der unabhängigen, nichtverschwindenden Tensorelemente von  $\chi^{(2)}$ . Die Auswirkung einer eigentlichen oder uneigentlichen Rotation  $\hat{T}$  auf Tensoren ist durch eine symmetrische Transformationsmatrix  $T_{ab}$  gegeben.<sup>21</sup> Die Tensorelemente eines Tensors dritter Stufe (hier  $\chi^{(2)}$ ) nach Anwendung der Symmetrioperation ergeben sich aus den ursprünglichen

<sup>21</sup>Für eigentliche Rotationen sind das die gewöhnlichen Rotationsmatrizen. Wie üblich kann man diese Transformation als (*aktive*) Rotation des physikalischen Systems oder als (*passive*) Rotation des Koordinatensystems auffassen [42]. Entsprechend sind die Matrixelemente zu definieren.

zu [17]:

$$\begin{aligned}\chi^{(2)I} &= \hat{T}\chi^{(2)}, & \text{in Komponenten:} \\ \chi_{ijk}^{(2)I} &= \sum_{lmn} T_{il}T_{jm}T_{kn}\chi_{lmn}^{(2)}.\end{aligned}\tag{2.54}$$

Das von-Neumann-Prinzip fordert:

$$\begin{aligned}\chi^{(2)I} &= \chi^{(2)}, & \text{in Komponenten:} \\ \chi_{ijk}^{(2)I} &= \sum_{lmn} \delta_{il}\delta_{jm}\delta_{kn}\chi_{lmn}^{(2)}, \\ \delta_{ab} &= 1 \text{ nur für } a = b, \text{ sonst } = 0 \text{ (Kroneckerdelta)}.\end{aligned}\tag{2.55}$$

Dies führt zu einem System von 27 nicht notwendigerweise voneinander unabhängigen Gleichungen für die Komponenten von  $\chi^{(2)}$ :

$$\sum_{lmn} (T_{il}T_{jm}T_{kn} - \delta_{il}\delta_{jm}\delta_{kn})\chi_{lmn}^{(2)} = 0\tag{2.56}$$

Durch Lösung des Gleichungssystems für alle Elemente der gegebenen Symmetriegruppe (oder nur der *erzeugenden* Gruppenelemente, s. Ref. [11]<sup>22</sup>), etwa unter Zuhilfenahme eines Algebraprogramms, findet man dann verschwindende oder als einfache Linearkombination aus anderen Elementen hervorgehende, d.h. *abhängige* Elemente, von  $\chi^{(2)}$ .<sup>23</sup>

Einfachstes und wichtigstes Beispiel für eine Transformation ist hier die räumliche Inversion, deren Transformationsmatrix durch  $T_{ab} = -\delta_{ab}$  gegeben ist. Einsetzen in Gl. 2.56 zeigt unmittelbar, daß in einem inversionssymmetrischen System alle durch einen Tensor dritter Stufe gegebenen Größen, insbesondere  $\chi^{(2)}$  in elektrischer Dipolnäherung, verschwinden müssen.

## 2.4.2 Die Hyperpolarisierbarkeit

Wollte man mittels SFG oder SHG eine saubere oder nur mit Atomen belegte Kristalloberfläche auf ihre Symmetrie hin untersuchen, käme man mit der eben behandelten makroskopischen Symmetrie im Laborsystem ( $xyz$ ) aus. Komplizierter ist der Sachverhalt, wenn man ein molekulares Adsorbat mit inneren Symmetrien behandelt, die im Laborsystem nicht einfach ersichtlich sind, jedoch in einem „molekülfesten“ Koordinatensystem ( $abc$ ) zutage treten. Hat man für eine Molekülsorte gegebener Punktsymmetrie analog dem vorigen Abschnitt die unabhängigen Komponenten  $\beta_{ijk}$  der Hyperpolarisierbarkeit bestimmt, kann man für ein Ensemble von Molekülen dieses Typs nach Transformation ins Laborkoordinatensystem unter Annahme einer molekularen Verteilungsfunktion  $f(\xi, \theta, \phi)$  ihr Eingehen in die Suszeptibilitätskomponenten ermitteln und

<sup>22</sup>In Ref. [11] findet sich eine hervorragende Präsentation der gesamten Thematik.

<sup>23</sup>Für alle Kristallklassen finden sich eine Aufstellung dieser Elemente u.a. in *Table 1.5.1.* von Ref. [45], speziell für eine in der  $xy$ -Ebene orientierte Oberfläche in *Table 1* von Ref. [20], dort für SFG den zugehörigen Text beachten.

gegebenenfalls die Suszeptibilität berechnen.<sup>24</sup> Wünschenswert wäre die Lösung des inversen Problems, d.h. die Bestimmung der Verteilungsfunktionen des Ensembles und der molekularen Polarisierbarkeit aus der im Laborsystem gemessenen Suszeptibilität. Eine eingehende Behandlung der Möglichkeit der Bestimmung von Ensembleparametern bzw. der Verteilungsfunktion, unter Zuhilfenahme verschiedener Schwingungsmoden gleicher Symmetrie, findet sich in Ref. [11]. Der einfache Fall der Bestimmung des Neigungswinkels des linearen CO-Moleküls wird in Abschnitt 2.4.3 behandelt.

Zur Konkretisierung sei ein Ensemble unabhängiger Moleküle mit der Flächendichte  $N$  auf einer Oberfläche betrachtet. Seine resultierende Suszeptibilität geschrieben als Funktion der molekularen Hyperpolarisierbarkeiten *im Laborsystem* ist [19]:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \sum_{\text{alle Moleküle}} \beta_{ijk} = N \langle \beta_{ijk} \rangle. \quad (2.57)$$

Die Hyperpolarisierbarkeit eines Moleküls im Laborsystem  $xyz$  ergibt sich aus der im molekülfesten Koordinatensystem  $abc$  nach:

$$\beta_{ijk}(\xi, \theta, \phi) = \sum_{\alpha\beta\gamma} u_{ijk:\alpha\beta\gamma}(\xi, \theta, \phi) \beta_{\alpha\beta\gamma} \quad (2.58)$$

mit:  $i, j, k = x, y, z; \alpha, \beta, \gamma = a, b, c$

mit nur von den Eulerwinkeln abhängigen Transformationsmatrizen  $u_{ijk:\alpha\beta\gamma}$ . Sie gehen aus der Multiplikation der drei zu den Eulerwinkeln gehörigen Rotationsmatrizen hervor. Hirose et al. [39] haben diese Matrixelemente vollständig tabelliert. Damit ergibt sich die mit der Verteilungsfunktion  $f(\xi, \theta, \phi)$  über das molekulare Ensemble gemittelte Hyperpolarisierbarkeit zu:

$$\begin{aligned} \langle \beta_{ijk} \rangle &= \frac{\int f(\xi, \theta, \phi) \beta_{ijk}(\xi, \theta, \phi)}{\int f(\xi, \theta, \phi)} \\ &= \sum_{\alpha\beta\gamma} \frac{\int f(\xi, \theta, \phi) u_{ijk:\alpha\beta\gamma}(\xi, \theta, \phi) \beta_{\alpha\beta\gamma}}{\int f(\xi, \theta, \phi)} \\ &= \sum_{\alpha\beta\gamma} \langle u_{ijk:\alpha\beta\gamma} \rangle \beta_{\alpha\beta\gamma} \end{aligned} \quad (2.59)$$

Integriert wird jeweils über die drei Eulerwinkel. Demnach erhält man nach Gl. 2.57 die Suszeptibilität  $\chi_{ijk}^{(2)}$  im Laborsystem durch Summation über die mit  $\langle u_{ijk:\alpha\beta\gamma} \rangle$  gewichtete Hyperpolarisierbarkeit  $\beta_{\alpha\beta\gamma}$  im molekülfesten System.

Die nichtverschwindenden Hyperpolarisierbarkeitskomponenten von CO, welches der Symmetriegruppe  $C_{\infty v}$  angehört, finden sich in Tabelle 2.2. Die totalsymmetrische CO-Streckschwingung trägt nur die beiden unabhängigen Hyperpolarisierbarkeitselemente  $\beta_{ccc}$  und  $\beta_{aac} = \beta_{bbc}$  bei. Aus *Table II* in [39] ergibt sich hieraus die makroskopische Suszeptibilität  $\chi_{ijk}^{(2)}$  im Laborsystem bei beliebiger Orientierung.

<sup>24</sup> $(\xi, \theta, \phi)$  sind hier die Eulerwinkel. Die Verteilungsfunktion gibt den Anteil der Moleküle an, die eine gegebene Orientierung  $(\xi, \theta, \phi)$  der untersuchten Molekülgruppe haben [39].

<b>ccc</b> <b>aac = bbc</b> <b>aca = bcb</b> <b>caa = cbb</b>
--

Tabelle 2.2: Nichtverschwindende Hyperpolarisierbarkeitskomponenten für  $C_{\infty v}(\infty m)$  nach [20]. Für die zur totalsymmetrischen irreduziblen Darstellung  $A_1$  gehörige CO–Streckschwingung verschwinden nur die fettgedruckten Elemente nicht [11].

### 2.4.3 Bestimmung der Orientierung

Wie im folgenden gezeigt werden soll, kann man unter verschiedenen Annahmen und Näherungen eine Formel erhalten, die einen gemittelten Neigungswinkel eines Ensembles von Molekülen auf einer Oberfläche durch Messung der SFG–Intensität in den Polarisationskombinationen  $ppp$  und  $ssp$  bestimmen läßt.<sup>25</sup> Orientierungsbestimmungen dieser Art sind in der SHG– und SFG–Literatur vielfach zu finden (Ref. [84, 28, 85] bzw. Ref. [86, 87]). Zur Herleitung betrachte man zuerst die zum SFG–Signal in der jeweiligen Polarisationskombination beitragenden Suszeptibilitätselemente. Nach Gleichung 2.36 gilt:

$$I_{SF} = \frac{\omega_{SF}^2 \sec^2(\theta_{SF})}{2c^3 \varepsilon_0 (\varepsilon_{1,SF} \varepsilon_{1,vis} \varepsilon_{1,IR})^{1/2}} |\chi_{eff}^{(2)}|^2 I_1^{vis} I_1^{IR}. \quad (2.60)$$

Hält man alle anderen Parameter fest, verwendet man insbesondere die gleichen einfallenden Pumpintensitäten für  $s$ – und  $p$ –Polarisation, unterscheiden sich die SFG–Intensitäten  $I_{ssp}$  und  $I_{ppp}$  für  $ssp$ – und  $ppp$ –Polarisation der Strahlen nur durch ihre zugehörigen effektiven Suszeptibilitäten nach Gl. 2.37:

$$\chi_{eff}^{(2)} = \sum_{ijk} (F_{ii}^{SF} [\hat{e}_1^{SF}]_i) (F_{jj}^{vis} [\hat{e}_1^{vis}]_j) (F_{kk}^{IR} [\hat{e}_1^{IR}]_k) \chi_{ijk}^{(2)}. \quad (2.61)$$

Für die  $ssp$ –Polarisationskombination ergibt sich im allgemeinen Fall

$$\begin{aligned} (\chi_{eff}^{(2)})_{ssp} = & (F_{yy}^{SF} [\hat{e}_{s1}^{SF}]_y) (F_{yy}^{vis} [\hat{e}_{s1}^{vis}]_y) (F_{xx}^{IR} [\hat{e}_{p1}^{IR}]_x) \chi_{yyx}^{(2)} \\ & + (F_{yy}^{SF} [\hat{e}_{s1}^{SF}]_y) (F_{yy}^{vis} [\hat{e}_{s1}^{vis}]_y) (F_{zz}^{IR} [\hat{e}_{p1}^{IR}]_z) \chi_{yyz}^{(2)}, \end{aligned} \quad (2.62)$$

d.h. es gehen nur  $\chi_{yyx}^{(2)}$  und  $\chi_{yyz}^{(2)}$  in  $(\chi_{eff}^{(2)})_{ssp}$  ein. Zu  $(\chi_{eff}^{(2)})_{ppp}$  für die  $ppp$ –Polarisationskombination tragen im allgemeinen Fall in einer analogen Summation die Elemente  $\chi_{xxx}^{(2)}$ ,  $\chi_{zxx}^{(2)}$ ,  $\chi_{xxz}^{(2)}$ ,  $\chi_{xxz}^{(2)}$ ,  $\chi_{zzx}^{(2)}$ ,  $\chi_{zzx}^{(2)}$ ,  $\chi_{xzz}^{(2)}$  und  $\chi_{zzz}^{(2)}$  bei.<sup>26</sup> Bei Ausnutzung der Symmetrie des Problems reduziert sich die Anzahl der nichtverschwindenden  $\chi_{ijk}^{(2)}$ .

<sup>25</sup>In der  $ppp$ –Polarisation sind SFG, vis, IR  $p$ –polarisiert, in der  $ssp$ –Polarisation sind SFG und vis  $s$ –, IR  $p$ –polarisiert.

<sup>26</sup>Für die Beiträge zu den beiden anderen mit  $p$ –polarisiertem IR durchführbaren Polarisationskombinationen ergibt sich (sie verschwinden jedoch bei der Mittelung des nächsten Absatzes):

$spp$  :  $yxx, yzx, yxz, yzz,$   
 $psp$  :  $xyx, zyx, xyz, zyz.$

Es wird folgendes Modellsystem behandelt: Untersucht werde die Streckschwingung eines Ensembles unabhängiger auf einer isotropen Metalloberfläche einfach koordiniert adsorbierter  $C_{\infty v}$ -Moleküle mit den nichtverschwindenden Hyperpolarisierbarkeitskomponenten  $\beta_{ccc}$  und  $\beta_{aac} = \beta_{bbc}$ , die Symmetrie des freien Moleküls sei also erhalten. Die Moleküle seien im Mittel um einen Polarwinkel  $\theta$  zur Oberflächennormalen ( $z$ -Achse) geneigt, mögen aber um sie eine isotrope Verteilung im Azimutwinkel  $\xi$  haben.<sup>27</sup>

Mathematisch wird dieses Ensemble beschrieben durch eine Verteilungsfunktion, die nicht vom Azimut abhängt. Da außerdem wegen der  $C_{\infty v}$ -Symmetrie die Annahme einer Winkelabhängigkeit bzgl. der Molekülachse keinen Sinn macht, ist  $f(\xi, \theta, \phi) = f(\theta)$ , d.h. nur Funktion des Neigungswinkels. Die zur Berechnung der gemittelten Hyperpolarisierbarkeit im Laborsystem durchzuführenden Integrationen der  $u_{ijk:\alpha\beta\gamma}$  in Gleichung 2.59 über Winkel  $\xi$  und  $\phi$  sind daher trivial. Sie ergeben, daß die  $x$ - und  $y$ -Indizes der  $\langle\beta_{ijk}\rangle$  – die Mittelung erfolgt nur noch über  $\theta$  – bzw. der aus ihr hervorgehenden Suszeptibilität  $\chi^{(2)}$  ununterscheidbar werden, d.h. der Index  $y$  überall durch  $x$  ersetzt werden kann, zudem werden etliche  $\chi_{ijk}^{(2)}$  gleich null. Zu  $(\chi_{eff}^{(2)})_{ssp}$  trägt dann nur noch  $\chi_{xxz}^{(2)}$  bei, in  $(\chi_{eff}^{(2)})_{ppp}$  gehen zusätzlich noch die Elemente  $\chi_{zxx}^{(2)}, \chi_{xzx}^{(2)}, \chi_{zzz}^{(2)}$  ein. Unter der Annahme, daß die Fresnelkoeffizienten  $F_{xx}^{IR}$  und  $F_{yy}^{IR}$  für das Infrarotlicht so klein sind, daß alle  $\chi_{ijx}^{(2)}$  nicht meßbar zum Signal beitragen, kann man sich auf  $\chi_{xxz}^{(2)}$  und  $\chi_{zzz}^{(2)}$  beschränken. Diese Annahme kann für ein konkretes System nachgeprüft werden. Der relativ kleine Fresnelkoeffizient für die Tangentialkomponenten des auf eine Metalloberfläche einfallenden Infrarotlichts, der aus der destruktiven Überlagerung der direkten und der reflektierten Pumpwelle resultiert, ist mathematischer Ausdruck der *metal-surface selection rule (MSSR)* von Greenler [8, 88] bzw. Pearce et al. [89], nach der zur Anregung von Schwingungen auf einer Metalloberfläche nur die senkrechte  $z$ -Komponente des Infrarotlichts beiträgt.

Für die übriggebliebenen  $\chi_{ijk}^{(2)}$  erhält man:

$$\begin{aligned} (\chi_{eff}^{(2)})_{zzz}/N &= \langle \cos^3 \theta \rangle \beta_{ccc} + \langle \sin^2 \theta \cos \theta \rangle \beta_{aac} \\ (\chi_{eff}^{(2)})_{xxz}/N &= \frac{1}{2} \langle \sin^2 \theta \cos \theta \rangle \beta_{ccc} - \left( \frac{1}{2} \langle \sin^2 \theta \cos \theta \rangle - \langle \cos \theta \rangle \right) \beta_{aac}. \end{aligned} \quad (2.63)$$

Bisher waren über die Hyperpolarisierbarkeitskomponenten  $\beta_{ccc}$  und  $\beta_{aac} = \beta_{bbc}$  keine Annahmen gemacht worden. Brevet [41] und Heinz et al. [84] sprechen davon, daß für axiale Moleküle mit Ladungstransfer entlang der  $c$ -Achse  $\beta_{ccc}$  fern von Resonanzen über  $\beta_{aac}$  dominieren sollte. Vernachlässigt man  $\beta_{aac}$  unter dieser Annahme ganz, ergibt sich als Verhältnis der mit beiden Polarisationskombinationen gemessenen Intensitäten:

$$\frac{I_{ssp}}{I_{ppp}} = \frac{|(\chi_{eff}^{(2)})_{ssp}|^2}{|(\chi_{eff}^{(2)})_{ppp}|^2} = \frac{|[\mathbf{e}_{1s}^{SF}]_y \frac{1}{2} \langle \sin^2 \theta \cos \theta \rangle [\mathbf{e}_{1s}^{vis}]_y [\mathbf{e}_{1p}^{IR}]_z|^2}{|[\mathbf{e}_{1p}^{SF}]_x \frac{1}{2} \langle \sin^2 \theta \cos \theta \rangle [\mathbf{e}_{1p}^{vis}]_x [\mathbf{e}_{1p}^{IR}]_z + [\mathbf{e}_{1p}^{SF}]_z \langle \cos^3 \theta \rangle [\mathbf{e}_{1p}^{vis}]_z [\mathbf{e}_{1p}^{IR}]_z|^2}. \quad (2.64)$$

<sup>27</sup>Die Anwendbarkeit dieses Modells auf reale Oberflächen, die die Symmetrien des CO selber, aber auch der Verteilungsfunktion reduzieren sollten, wird später diskutiert.

Hier wurden die fresneltransformierten Komponenten  $[e_{(s,p)1}^\omega]_i = F_{ii}^\omega[\hat{e}_{(s,p)1}^\omega]_i$  verwendet. Im Experiment mißt man die Intensitäten des SFG-Signals für beide Polarisationskombinationen und bildet das Verhältnis. Bei Kenntnis der experimentellen Geometrie und der linearen optischen Eigenschaften des Systems und damit der Fresnelkoeffizienten versucht man dann, durch Ansetzen einer Verteilungsfunktion für  $\theta$  mit Formel 2.64 das experimentelle Resultat zu erhalten. Beispielsweise würde unter der Annahme, daß alle Moleküle den gleichen Neigungswinkel  $\theta$  haben, nach Integration über  $\theta$  die gleiche Formel *ohne* Mittelungskammern resultieren. Der einzige freie Parameter wäre  $\theta$  und könnte bei gegebenem  $\frac{I_{ssp}}{I_{ppp}}$  z.B. numerisch ermittelt werden.

Nachdem in die Formel weitere Annahmen eingeflossen sind, soll kurz auf die anfängliche Betrachtung der Symmetrie des Systems eingegangen werden. Da  $\beta_{ccc}$  als dominierende Komponente der Hyperpolarisierbarkeit angesetzt wurde, ist die oben angenommene  $C_{\infty v}$ -Symmetrie des Moleküls impliziert. Bei Vernachlässigung der zweiten Atomlage hat ein on-top-Platz auf einer fcc(111)-Oberfläche  $C_{6v}$ - statt  $C_{3v}$ -Symmetrie [90]. In diesem Fall ergeben sich die gleichen nichtverschwindenden  $\chi_{ijk}^{(2)}$  wie für die isotrope Oberfläche bzw. Verteilungsfunktion. Da außerdem die MSSR angenommen wurde, bleiben auch für die  $C_{3v}$ -Symmetrie nur das  $\chi_{xxz}^{(2)}$ - und  $\chi_{zzz}^{(2)}$ -Element übrig, so daß die Formel auch hier gilt. Insgesamt beschreibt sie die Neigung der Streckschwingung eines isolierten Moleküls mit dominierender  $\beta_{ccc}$ -Komponente auf einem Adsorptionsplatz mit  $C_{3v}, C_{4v}, C_{6v}$  oder  $C_{\infty v}$ -Symmetrie.

Abgesehen von der Einfachheit des Modells folgt ein weiteres bereits in Abschnitt 2.2.1 diskutiertes Problem aus der eingeschränkten Kenntnis der linearen optischen Eigenschaften, insbesondere der Grenzschicht des Drei-Schichten-Modells mit ihrer dielektrischen Funktion  $\varepsilon_3$ . Ungeachtet dessen ist es offensichtlich, daß polarisationsabhängige SFG-Messungen Informationen über die Orientierung von Molekülen auf Oberflächen liefern. Es muß jedoch für jedes untersuchte System einzeln bedacht werden, ob es die vorhandenen Daten über die linearen optischen Eigenschaften erlauben, Vorhersagen über Neigungswinkel zu machen, die einer Überprüfung mit anderen Methoden standhalten.

Eisert et al. [25] konnten je nach Ansatz von  $\varepsilon_3$  aus ihren SHG-Messungen für NAT auf Gold verschiedene Neigungswinkel errechnen; die am besten mit NEXAFS-Messungen übereinstimmenden Werte erhielten sie für ein Drei-Schichten-Modell mit  $\varepsilon_3 = 1$ . Bandara et al. [87] nahmen  $sp$ - ( $s$ :vis,  $p$ :IR) und  $pp$ -Spektren<sup>28</sup> von CO/NiO(111), NO/NiO(111) und von CO/Ni(111) auf und fanden nur für das erste System ein  $sp$ -Signal. Sie schlossen daraus, daß nur dort eine beträchtliche Neigung des Moleküls zur Oberflächennormalen besteht; für die Schätzung des Winkels wird auf eine nachfolgende Publikation verwiesen. Metka et al. [86] nahmen  $ssp$ - und  $ppp$ -Spektren von NO/Pt(111) temperaturabhängig auf und errechneten mittels Formel 2.64 Neigungswinkel mit einer geschätzten Genauigkeit kleiner  $4^\circ$ . Die Autoren verweisen auf die Verträglichkeit ihrer Ergebnisse mit NEXAFS-Messungen, geben jedoch nicht die bei der Winkelbestimmung

<sup>28</sup>Der SFG-Strahl wurde nicht auf seine Polarisation analysiert, die  $ssp$ - und  $ppp$ - Spektren sollten jedoch jeweils identisch sein, da es, wie oben geschrieben, weder ein  $spp$ - noch ein  $psp$ -Signal geben sollte.

verwendeten Fresneffaktoren an, vermutlich wurde das in Abschnitt 2.2.1 diskutierte Zwei-Schichten-Modell aus [13] verwendet.<sup>29</sup>

---

<sup>29</sup>Es war uns möglich, ihr Resultat mit dem Zwei-Schichten-Modell zu reproduzieren.