

4 SFG-Spektroskopie der C–O-Streckschwingung

In diesem Kapitel wird die Breitband-IR-Summenfrequenz-Erzeugung als eine Methode eingeführt, mit der Schwingungsspektroskopie an Oberflächen betrieben werden kann. Dabei soll zunächst auf die Empfindlichkeit der Methode eingegangen werden. Anhand der Bedeckungs- und Temperaturabhängigkeit der C–O-Streckschwingung von CO/Ru(001) werden einige der Prozesse, die die Resonanzfrequenz und Linienbreite beeinflussen können, vorgestellt. Diese werden in den nachfolgenden Kapiteln zur SFG-Spektroskopie eine wichtige Rolle spielen. Insofern stellt dieses Kapitel nicht nur eine Einführung in die Methodik dar, sondern legt vielmehr den Grundstein für das Verständnis der im weiteren Verlauf der Arbeit vorgestellten Ergebnisse.

4.1 Einleitung

Die Chemisorption von CO auf Übergangsmetallen stellt ein häufig gewähltes Modellsystem zur Untersuchung der Struktur und Bindung adsorbierter Moleküle an Metalloberflächen dar. Neben Methoden wie Elektronenenergieverlustspektroskopie (“Electron Energy Loss Spectroscopy”, EELS) und IR-Absorptionsspektroskopie (“Infrared Reflection Absorption Spectroscopy”, IRAS) wird seit einigen Jahren auch die IR-VIS-Summenfrequenz-Erzeugung (IR-VIS-SFG) als schwingungsspektroskopische Methode verwendet [Dum99]. Dabei wird ein durchstimmbarer Infrarotlaser mit einer Schwingungsbande in Resonanz gebracht [She89]. SFG kombiniert die Grenzflächenselektivität eines nichtlinearen optischen Prozesses mit der Adsorbatspezifität einer schwingungsspektroskopischen Methode (vgl. Abschn. 2.3.1). So wurden an wohldefinierten Metalloberflächen mittels SFG bis jetzt die Systeme CO/Cu(100) [Mor92], CO/Cu(111) [Owr92], CO/Ni(100) [Mir90], CO/Pt(111) bzw. CO/Pt(110) [Klü96] und CO/Ru(001) bzw. CO/O/Ru(001) (vgl. Kap. 5) untersucht. Neben der C–O-Streckschwingung konnten aber auch andere Schwingungen, wie z.B. die C–H-Streckschwingung von CH₃S/Ag(111) [Har90] und die Si–H-Streckschwingung von H/Si(111) [Guy91], beobachtet werden.

Im Folgenden sollen die mittels IR-VIS-SFG erhaltenen Ergebnisse zur

Bedeckungs- und Temperaturabhängigkeit der C–O-Streckschwingung von CO auf Ru(001) vorgestellt werden. CO/Ru(001) wurde schon früher mittels EELS [Tho79, He96], IR-Spektroskopie [Pfn80, Per86, Jak97, Jak98a, Jak98b], LEED [Wil79, Mic83, Ove93] und TDS [Pfn83b] untersucht (vgl. Abschn. 3.4.3). Für CO-Bedeckungen von $\theta_{\text{CO}} \leq 0.33$ ML ist CO auf “on-top”-Plätzen adsorbiert. Bei größeren Bedeckungen nimmt die Frequenz der C–O-Streckschwingung ν_{CO} auf Ru(001) im Gegensatz zu anderen hexagonal dichtgepackten Metalloberflächen, wie z.B. Pt(111) [Hog88, Mal89], monoton zu. Dabei wird keine weitere Schwingungsbande beobachtet [Pfn80, Tho79, He96]. Diese Blauverschiebung von ν_{CO} für $\theta_{\text{CO}} \leq 0.33$ ML kann mit Dipol-Dipol-Kopplung erklärt werden. Dies steht im Einklang mit FTIR- (“Fourier Transform Infra-Red”) Messungen, in denen eine vernachlässigbar kleine chemische Verschiebung (“chemical shift”, vgl. Abschn. 2.3.3) von 1.3 cm^{-1} beobachtet wurde [Jak97]. Für $\theta_{\text{CO}} > 0.33$ ML scheint die beobachtete Blauverschiebung allerdings zu groß zu sein, um ausschließlich über Dipol-Dipol-Kopplung erklärt zu werden. Es wird angenommen, daß in diesem Bedeckungsbereich eine chemische Verschiebung an der Blauverschiebung beteiligt ist [Pfn80]. Diese Annahme wird durch die Abnahme der Bindungsenergie mit zunehmender Bedeckung [Pfn83b] und die Abnahme der Frequenz der Ru–CO-Streckschwingung für $\theta_{\text{CO}} > 0.33$ ML bestätigt [He96]. Zu diesen Fragen und zum Verhalten der C–O-Streckschwingung bei niedrigen CO-Bedeckungen soll im Folgenden mittels SFG-Spektroskopie ein Beitrag geliefert werden [Hes00a].

4.2 Ergebnisse und Diskussion

4.2.1 Prinzip der Breitband-IR-SFG-Spektroskopie

Für die SFG-Experimente wurde das in Kap. 3 beschriebene fs-Lasersystem verwendet. Die Energie der IR-Pulse betrug am Ort der Probe max. $11 \mu\text{J}$ entsprechend einer eingestrahlten Laserfluenz von $\sim 155 \text{ J/m}^2$.¹ Die Frequenz der IR-Pulse wurde auf die C–O-Streckschwingung von CO/Ru(001) abgestimmt. Sie wurden, wie auf der linken Seite von Abb. 4.1 dargestellt, mit Hilfe von 800 nm-Pulsen mit einer Pulsenergie von typischerweise $4 \mu\text{J}$ aufkonvertiert. Zur Erzeugung des SFG-Signals wurden die IR- und Aufkonversionspulse nahezu kollinear auf die Probe fokussiert (vgl. Abschn. 3.3.1). Die Größe des IR-Fokus betrug $300 \mu\text{m}$ und lag innerhalb der des Aufkonversions-Pulses. Der IR-Strahl war p-polarisiert und nahm zur Oberflächennormalen einen Winkel von $\theta = 75^\circ$ ein (vgl. Abschn. 3.3.1).

Abbildung 4.1 illustriert das Prinzip der SFG-Spektroskopie: SFG ist ein nichtlinearer optischer Prozeß zweiter Ordnung, bei dem zwei einfallende elektrische Felder mit den Frequenzen ω_{VIS} und ω_{IR} ein elektrisches Feld mit $\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{VIS}} + \omega_{\text{IR}}$ erzeugen, wobei Energie und Impuls erhalten bleiben [She89].

¹Die Fluenz wurde aus dem Durchmesser $d = 300 \mu\text{m}$ des IR-Fokus ermittelt.

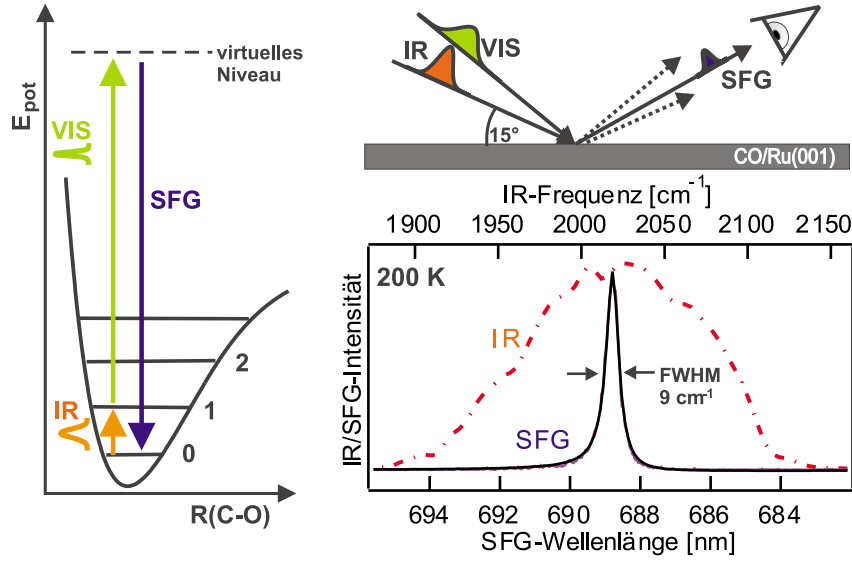


Abbildung 4.1: Linke Seite: Prinzip der IR-VIS-SFG-Spektroskopie (siehe Text). Rechts oben: Schematischer Aufbau der Breitband-IR-SFG-Spektroskopie. Rechts unten: SFG-Spektrum der C–O-Streckschwingung von CO adsorbiert auf Ru(001) zusammen mit einer Anpassung an die Daten entsprechend Gl. 4.1. Das Spektrum wurde bei 200 K und einer Bedeckung von 0.33 ML aufgenommen. Das Spektrum der verwendeten IR-Pulse ist gestrichelt dargestellt.

Im Rahmen der elektrischen Dipolnäherung verschwindet die nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi^{(2)}$ in einem Medium mit Inversionsymmetrie (vgl. Abschn. 2.3.1). An der Grenzfläche ist die Symmetrie allerdings gebrochen und führt zur Erzeugung des SFG-Signals. Verwendet man Breitband-IR-SFG-Spektroskopie, erfahren nur die Frequenzen ω_{IR} , welche resonant mit einem Schwingungsübergang sind, eine resonante Verstärkung. Die SFG-Spektren wurden auf der Grundlage des in Gl. 4.1 angegebenen Ausdrucks für die nichtlineare optische Suszeptibilität zweiter Ordnung analysiert. Das Signal setzt sich aus einem nichtresonanten Beitrag $\chi_{\text{NR}}^{(2)}$ aus dem Oberflächenbereich des Metalls und einem resonanten Beitrag $\chi_{\text{R}}^{(2)}$, der sich als Folge des Schwingungsübergangs ergibt, zusammen [Hun87]:

$$I_{\text{SFG}} = |\chi^{(2)}|^2; \quad \chi^{(2)} = \chi_{\text{NR}}^{(2)} + \chi_{\text{R}}^{(2)} = A_0 e^{i\phi} + \sum_n \frac{A_n}{\omega_{\text{IR}} - \omega_n + i\Gamma_n} \quad (4.1)$$

Hierbei wird die Schwingungsresonanz über ihre Resonanzfrequenz ω_n , ihre Linienbreite $2\Gamma_n$ (FWHM) und ihre Amplitude A_n beschrieben. A_0 ist die Amplitude der nichtresonanten Suszeptibilität und ϕ die Phase gegenüber der Schwingungsresonanz. Ein typisches SFG-Spektrum der C–O-Streckschwingung auf Ru(001) bei $\theta_{\text{CO}}=0.33 \text{ ML}$ ist auf der rechten Seite von Abb. 4.1 zusammen mit dem Spektrum der verwendeten IR-Pulse dargestellt. Die gemessenen SFG-Frequenzen lie-

gen im sichtbaren Wellenlängenbereich und werden mit Hilfe einer Referenz in IR-Frequenzen umgerechnet (vgl. Abschn. 3.3.3). Das Spektrum der fs-IR-Pulse weist typischerweise eine Bandbreite von $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ auf. Diese Breitband-IR-Anregung ermöglicht es in Kombination mit Mehrkanaldetektion, den gesamten spektralen Bereich der IR-Schwingungsbande mit einem Laserschuss abzudecken. Es kann somit Schwingungsspektroskopie betrieben werden, ohne den IR-Laser durchstimmen zu müssen [Ric98]. Das in Abb. 4.1 dargestellte SFG-Spektrum der C–O-Streckschwingung wurde durch Verwendung von $10 \mu\text{J}$ -IR-Pulsen und nach Mittelung über 10 s erhalten. Dieses Beispiel zeigt die hohe Empfindlichkeit der Methode im Vergleich zu früheren SFG-Untersuchungen, für die schmalbandige IR-Pulse verwendet wurden. Eine alternative Anwendung von Breitband-IR-Pulsen bietet die Kombination von SFG-Spektroskopie mit Fourier-Transform-Techniken [McG99].

Als Folge der Interferenz zwischen den resonanten und nichtresonanten Beiträgen zum SFG-Signal weist die Linienform der IR-Resonanz in Abb. 4.1 eine leichte Asymmetrie auf. Um die Resonanzfrequenz und Linienbreite des Schwingungsübergangs zu ermitteln, wurde das gemessene SFG-Spektrum entsprechend Gl. 4.1 simuliert.

4.2.2 Empfindlichkeit der Breitband-IR-SFG-Spektroskopie

Als Beispiel für die Empfindlichkeit der Breitband-IR-SFG ist in Abb. 4.2 eine Serie von SFG-Spektren der C–O-Streckschwingung in Abhängigkeit von der CO-Bedeckung dargestellt. Die Spektren wurden nach Mittelung für etwa 2 min bei einer Temperatur von 390 K und einem konstanten Hintergrunddruck von $p_{\text{CO}} = 2.5 \times 10^{-10}$ mbar nach Abkühlen der Probe von 530 K auf 390 K erhalten. Bei 530 K liegt die reine Ru(001)-Oberfläche vor, CO-Adsorption ist nicht möglich (vgl. Abb. 3.12). Abbildung 4.2 zeigt, daß auch von der reinen Oberfläche ein SFG-Spektrum erhalten wird, das als Folge eines SFG-Prozesses auf der Grundlage der nichtresonanten Suszeptibilität $\chi_{\text{NR}}^{(2)}$ entsteht und auf die nicht-lineare Polarisierbarkeit der freien Elektronen im oberflächennahen Bereich des Metallsubstrats zurückgeht. Die schwarzen Linien in Abb. 4.2 repräsentieren das Ergebnis einer Anpassung an die experimentellen Daten, wobei der in Gl. 4.1 beschriebene Ausdruck für die SFG-Intensität verwendet wurde. Sowohl die Frequenz $\nu_{\text{C-O}}$, die Linienbreite Γ (FWHM) und die Amplitude A^2 der Resonanz als auch die Amplitude A_0^2 und Phase ϕ des nichtresonanten Anteils wurden als anpaßbare Parameter behandelt. Die als Folge der Anpassung erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 4.1 aufgeführt.

Analysiert man die in Tab. 4.1 angegebenen Parameterwerte hinsichtlich ihrer Bedeckungsabhängigkeit, ergeben sich folgende Zusammenhänge: (1) Wie unten diskutiert wird, bleibt die Resonanzfrequenz mit zunehmender CO-Bedeckung konstant und weist auf eine statistische Belegung der Oberfläche hin. (2) Für die Linienbreite ergeben sich Werte von $14.5\text{--}29 \text{ cm}^{-1}$. Es ist allerdings kein eindeuti-

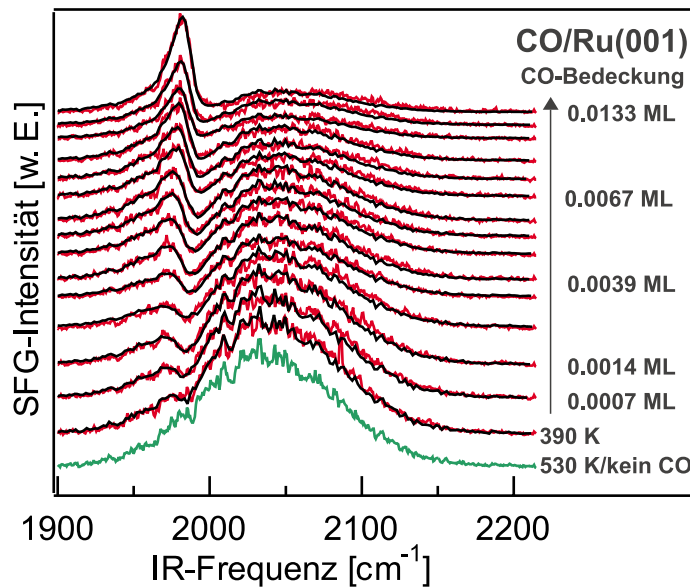


Abbildung 4.2: SFG-Spektren der C–O-Streckschwingung von CO/Ru(001) bei 390 K in Abhängigkeit von der CO-Bedeckung zusammen mit einer Anpassung an die Daten. Als Folge der hohen Empfindlichkeit der Methode können CO-Bedeckungen kleiner als 0.001 ML nachgewiesen werden. Die SFG-Spektren wurden aus Gründen der besseren Übersicht reskaliert (siehe Text).

ger Trend im Hinblick auf eine Bedeckungsabhängigkeit erkennbar. (3) Die Phasenverschiebung des nichtresonanten gegenüber dem resonanten Beitrag nimmt Werte von 1.5° – 2.6° an. Mit zunehmender CO-Bedeckung kommt es dabei zu einem Anstieg der Werte von 1.5° auf 2.2° . Trotz des systematischen Anstiegs sind die Änderungen gering, so daß eine Bedeckungsabhängigkeit der Phasenverschiebung fraglich ist. (4) Als Folge der Reskalierung der SFG-Spektren nimmt die Amplitude des nichtresonanten SFG-Signals mit zunehmender CO-Bedeckung ab. Bei gleicher Skalierung der SFG-Spektren bleibt sie im Rahmen der Meßgenauigkeit erhalten.

Um für die IR-Absorption in der Gasphase zu korrigieren, wurde das SFG-Signal von der reinen Oberfläche über eine “Spline”-Funktion beschrieben und bei der Simulation der Daten zur Beschreibung des nichtresonanten SFG-Signals verwendet. Ein solches Vorgehen geht von der Annahme aus, daß das nichtresonante SFG-Signal durch die Änderung der Proben­temperatur und die Adsorption von CO nicht verändert wird. Da unterhalb von 530 K CO-Adsorption erfolgt, kann der Einfluß der Proben­temperatur auf das nichtresonante SFG-Signal nur bei höheren Temperaturen untersucht werden. Für den Temperaturbereich von 530–700 K wurde keine signifikante Änderung des nichtresonanten SFG-Signals bzgl. spektraler Position und Breite festgestellt. Abbildung 4.2 zeigt, daß die Korrektur für die Gasphasenabsorption unter Verwendung des SFG-Spektrums der

Bedeckung [ML]	$\nu_{\text{C-O}}$ [cm^{-1}]	Γ [cm^{-1}]	ϕ [$^\circ$]	A_0^2
0.0007	1984.9±0.8	16.1±1.0	1.52±0.01	1.02
0.0014	1984.2±0.6	20.1±1.0	1.52±0.01	0.92
0.0021	1984.2±0.6	22.6±1.0	1.57±0.02	0.86
0.0032	1985.0±0.7	29.0±1.1	1.56±0.02	0.71
0.0039	1984.7±0.4	21.4±0.8	1.73±0.02	0.58
0.0046	1983.2±0.3	21.0±0.8	1.87±0.02	0.64
0.0053	1983.4±0.3	20.8±0.8	1.93±0.02	0.58
0.0060	1983.6±0.2	19.3±0.7	2.03±0.02	0.57
0.0067	1984.0±0.2	19.8±0.7	2.01±0.02	0.59
0.0074	1985.3±0.2	19.6±0.8	2.58±0.03	0.49
0.0081	1984.4±0.2	17.3±0.6	2.17±0.02	0.43
0.0088	1984.7±0.2	16.0±0.6	2.20±0.02	0.40
0.0100	1984.0±0.2	14.8±0.6	2.19±0.02	0.27
0.0133	1984.6±0.2	14.5±0.6	2.22±0.02	0.29

Tabelle 4.1: Resonanzfrequenz $\nu_{\text{C-O}}$, Linienbreite Γ (FWHM), Phase ϕ und Amplitude des nichtresonanten Beitrags A_0^2 in Abhängigkeit von der CO-Bedeckung. Die Werte wurden als Ergebnis einer Anpassung an die in Abb. 4.2 dargestellten Daten erhalten. Die angegebenen Fehler entsprechen Standardabweichungen; die Genauigkeit bzgl. der Werte von A_0^2 ist besser 0.01.

reinen Oberfläche zu leicht verrauschten Anpassungskurven führt. In Kap. 5 wird jedoch gezeigt, daß sich mit Hilfe dieser Prozedur auch Resonanzen sehr geringer Intensität² identifizieren lassen.

Die in Abb. 4.2 angegebenen CO-Bedeckungen wurden durch Analyse eines thermischen Desorptionsspektrums (“Thermal Desorption Spectrum”, TDS) unmittelbar nach Aufnahme des letzten SFG-Spektrums ermittelt. Das erhaltene CO-TDS ist in Abb. 4.3 zusammen mit einem Referenz-TDS von einer CO-Sättigungsbedeckung ($\theta_{\text{CO}}=0.68$ ML) dargestellt. Die CO-Bedeckungen wurden durch Vergleich der beiden TDS-Flächen und unter Annahme einer konstanten CO-Haftwahrscheinlichkeit für $\theta_{\text{CO}} < 0.015$ ML³ bestimmt. Der Fehler hinsichtlich der in Abb. 4.2 angegebenen CO-Bedeckungen wird zu 10% abgeschätzt. Er beruht in erster Linie auf dem Fehler, der sich bei der Flächenbestimmung des Referenz-TDS ergibt. Vergleicht man die in Abb. 3.12 und Abb. 4.3 dargestellten TDS-Spektren von einer mit CO gesättigten Oberfläche, so zeigen sich Unterschiede hinsichtlich der Form der Spektren bei Temperaturen um 420 K. Das letztere Spektrum wurde nach der SFG-Meßreihe⁴ und nach CO-Dosierung über den Hintergrund, das in Abb. 3.12 gezeigte TDS hingegen nach gezielter Dosie-

²gemessen an der frequenzabhängigen Änderung der Gasphasenabsorption

³Selbst für eine Haftwahrscheinlichkeit s proportional zu $(1-\theta)$ würde man eine max. Änderung von s um weniger als 1.5% erwarten.

⁴Dauer: ~ 40 min

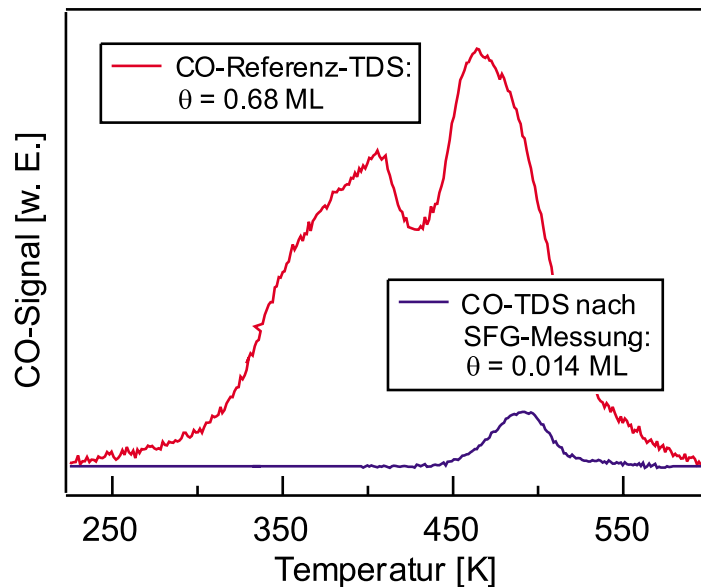


Abbildung 4.3: CO-TDS unmittelbar nach dem letzten SFG-Spektrum der in Abb. 4.2 dargestellten Meßreihe. Im Anschluß wurde ein Referenz-TDS von einer mit CO gesättigten Oberfläche ($\theta_{\text{CO}}=0.68$ ML) aufgenommen.

rung über ein Nadelloch aufgenommen. Die Unterschiede gehen möglicherweise auf Sauerstoffverunreinigungen auf der Oberfläche zurück, die während der Meßreihe (vgl. Abschn. 3.5.2) oder als Folge der CO-Dosierung über den Hintergrund adsorbiert wurden.⁵

Mit ansteigender CO-Bedeckung nimmt die Amplitude des resonanten Anteils stark zu.⁶ Als Folge der großen IR-Aktivität der chemisorbierten CO-Moleküle dominiert das resonante SFG-Signal schon bei CO-Bedeckungen von 0.01 ML gegenüber dem nichtresonanten Beitrag. Die Resonanzfrequenz der C–O-Streckschwingung zeigt innerhalb des untersuchten Bedeckungsbereiches keine signifikante Änderung: Sie beträgt $1984.6 \pm 0.8 \text{ cm}^{-1}$ bei $\theta_{\text{CO}}=0.0007$ ML und $1984.6 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ bei $\theta_{\text{CO}}=0.0133$ ML [Hes00a]. Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit dem mittels FTIR bei 393 K und $\theta_{\text{CO}}=0.02$ ML ermittelten Wert von 1984.3 cm^{-1} [Jak97].⁷ Messungen bei höheren CO-Bedeckungen zeigen mit zunehmender Bedeckung dagegen eine Blauverschiebung der Resonanzfrequenz (vgl. Abb. 4.8). Es bleibt festzuhalten, daß in dem hier untersuchten Bedeckungsbereich $\theta_{\text{CO}} \leq 0.014$ ML kein Hinweis auf eine Änderung der Resonanzfrequenz gefunden wurde. Untersuchungen bei 95 K und innerhalb eines

⁵Das CO-TDS ist ein empfindlicher Indikator für Sauerstoff-Verunreinigungen, die sich durch ein „Auffüllen“ des Zwischenraums zwischen den beiden „Peaks“ des CO-TDS bemerkbar machen.

⁶Die Zunahme ist aber auf Grund der Reskalierung nur relativ.

⁷Es sei angemerkt, daß sich trotz dieser guten Übereinstimmung bei höheren Bedeckungen, z.B. $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML, Abweichungen von $4\text{--}5 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber der Referenz [Jak97] ergaben.

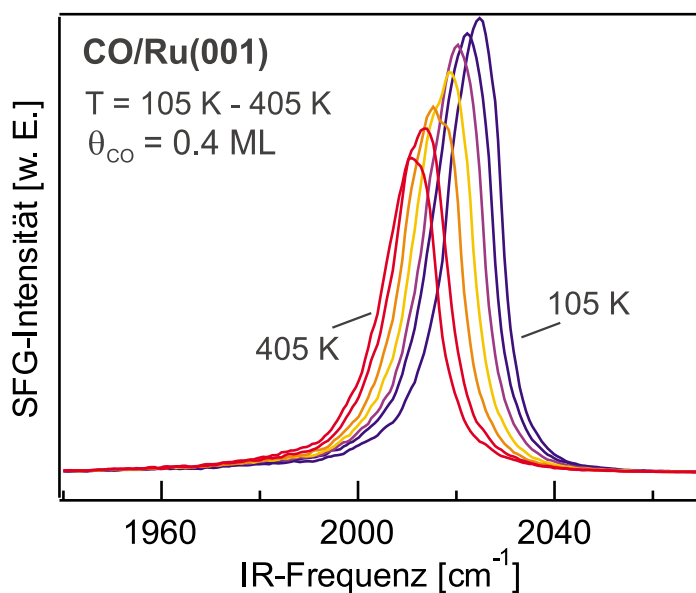


Abbildung 4.4: SFG-Spektren der C–O-Streckschwingung in Abhängigkeit von der Temperatur bei $\theta_{\text{CO}}=0.4 \text{ ML}$. Die Temperaturen betragen 105 K, 151 K, 199 K, 247 K, 298 K, 352 K und 405 K. Mit steigender Temperatur kommt es als Folge der anharmonischen Kopplung an die frustrierte Translation zu einer Rotverschiebung von $\nu_{\text{C–O}}$.

größerem Bedeckungsbereichs von 0.01–0.06 ML (vgl. Abb. 6.9) bestätigen dieses Verhalten für Bedeckungen bis zu 0.05 ML. Beginnend mit dieser Bedeckung setzt auf Grund von Dipol-Kopplung eine kontinuierliche Blauverschiebung ein, die sich bis zur Sättigungsbedeckung fortsetzt. Das Auftreten einer konstanten Resonanzfrequenz bei Bedeckungen bis zu einigen Prozent einer Monolage deutet darauf hin, daß die Belegung der Oberfläche mit CO bei niedrigen Bedeckungen in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen statistisch erfolgt [Wan99]. Entgegen früherer Annahmen geben diese Ergebnisse keinen Hinweis auf Clusterbildung bei Bedeckungen von einigen Prozent einer Monolage [Pfn80]. Für die Linienbreite (FWHM) der C–O-Streckschwingung ergeben sich Werte von $16.1 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ ($\theta_{\text{CO}}=0.0007 \text{ ML}$) und $14.5 \pm 0.6 \text{ cm}^{-1}$ ($\theta_{\text{CO}}=0.0133 \text{ ML}$). Bei einer Temperatur von 390 K werden solche Werte im Rahmen des Austauschmodells (vgl. Abschn. 4.2.3) erwartet [Jak97].

Wie anhand von CO/Ru(001) gezeigt wurde, stellt die SFG-Spektroskopie in Kombination mit Breitband-IR-Anregung eine sehr empfindliche schwingungsspektroskopische Methode dar. In dieser Hinsicht ist sie mit “state-of-the-art”-FTIR-Spektroskopie vergleichbar. Sie eignet sich daher als Abfragemethode in zeitaufgelösten Pump-Probe-Experimenten, um (transiente) Spezies, die nur in geringer Konzentration vorliegen, nachweisen zu können (vgl. Kap. 7).

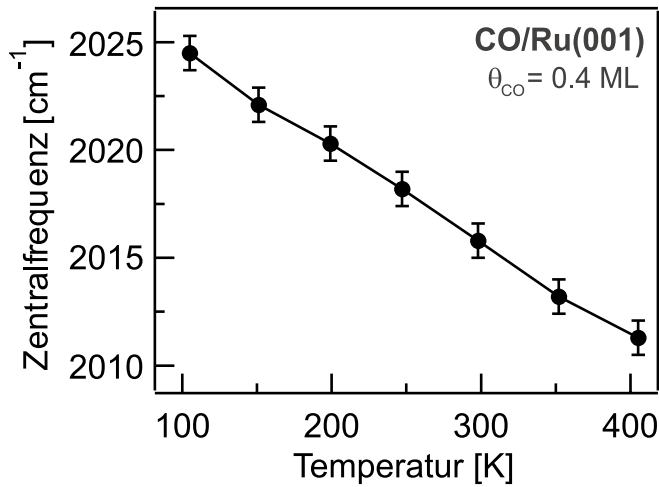


Abbildung 4.5: Zentralfrequenz der C–O-Streckschwingung in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Bedeckung von 0.4 ML. Die dargestellten Ergebnisse beruhen auf einer Anpassung an die experimentellen Daten von Abb. 4.4.

4.2.3 Temperaturabhängigkeit der C–O-Streckschwingung

Abbildung 4.4 zeigt SFG-Spektren der C–O-Streckschwingung in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Bedeckung von 0.4 ML. Werden die SFG-Spektren entsprechend Gl. 4.1 angepaßt, erhält man die in Abb. 4.5 dargestellten Resonanzfrequenzen $\nu_{\text{C-O}}$. Eine Erhöhung der Temperatur von 105 auf 405 K führt zu einer monotonen Rotverschiebung um 13 cm^{-1} . Dagegen zeigt die Linienbreite der C–O-Streckschwingung, in Übereinstimmung mit FTIR-Daten [Jak97], nur eine geringe Abhängigkeit von der Temperatur, die innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs um etwa 1 cm^{-1} zunimmt.⁸

In Abb. 4.6 ist die temperaturabhängige Frequenzverschiebung von $\nu_{\text{C-O}}$ für $\theta_{\text{CO}}=0.33 \text{ ML}$ zusammen mit dem Ergebnis des Austauschmodells (vgl. Abschn. 2.3.4) dargestellt. Eine Temperaturerhöhung von 100 auf 350 K führt zu einer Rotverschiebung um $8\text{--}9 \text{ cm}^{-1}$, die in guter Übereinstimmung mit früheren FTIR-Untersuchungen ist [Jak97]. Die Rotverschiebung ist eine Folge der anharmonischen Kopplung zwischen C–O-Streckschwingung und frustrierter Translation. Die anharmonische Kopplung einer hochfrequenten Schwingungsmode an eine thermisch angeregte niederfrequente Mode kann im Rahmen des Austauschmodells mit Hilfe von drei Parametern beschrieben werden [Jak97]: Der Resonanzfrequenz ν_0 der hochfrequenten Mode, der Lebensdauer τ_{trans} der niederfrequenten Mode und dem Parameter $\delta\omega$, welcher die anharmonische Kopplung zwischen hoch- und niederfrequenter Schwingungsmode charakterisiert. Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, daß vor allem frustrierte Translationen und Rotationen für die Dephasierung der C–O-Streckschwingung verantwortlich sind [Jak97]. Für CO/Ru(001) beträgt die Resonanzfrequenz der frustrierten Rotation 412 cm^{-1} . Die Frequenzverschiebungen der C–O-Streckschwingung unterhalb von 150 K deuten allerdings darauf hin, daß der Beitrag der parallelen frustrier-

⁸Die temperaturabhängigen Resonanzfrequenzen und Linienbreiten bei $\theta_{\text{CO}}=0.4 \text{ ML}$ wurden zur Beschreibung der IR-IR-VIS-SFG-Daten in Kap. 8 verwendet (vgl. Abb. 8.6).

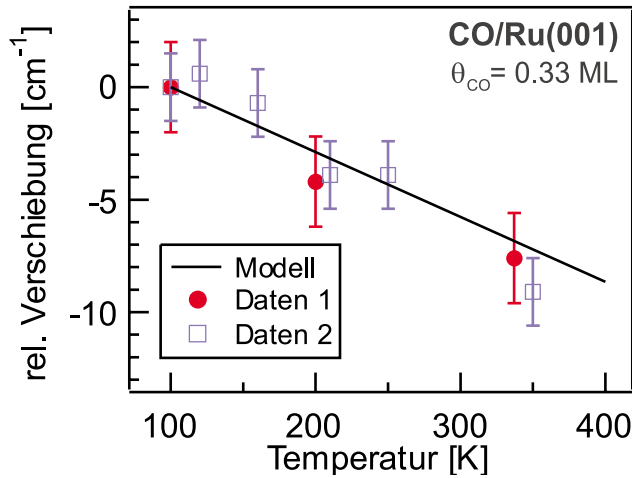


Abbildung 4.6: Frequenzverschiebung der C–O-Streckschwingung von CO/Ru(001) in Abhängigkeit von der Probestemperatur bei einer Bedeckung von 0.33 ML. Die experimentellen Daten entstammen zwei unabhängigen Meßreihen. Sie können gut mit Hilfe des Austauschmodells unter Berücksichtigung der Dipol-Dipol-Kopplung beschrieben werden (siehe Text).

ten Translationsschwingung (47 cm^{-1}) [Bra97] an der Dephasierung der C–O-Streckschwingung erheblich größer ist.

Abbildung 4.7 zeigt die berechnete Besetzung der frustrierten Translationsmode in Abhängigkeit von Temperatur und Schwingungszustand v . Der erste angeregte Schwingungszustand ($v=1$) ist schon bei Temperaturen unterhalb von 100 K erheblich besetzt. Im Gegensatz dazu erfolgt eine nennenswerte Besetzung von $v=1$ im Falle der frustrierten Rotation erst bei Temperaturen oberhalb von 300 K.⁹ Bei niedrigeren Temperaturen ist der Beitrag der niederfrequenten Translation an der Linienverschiebung von $\nu_{\text{C–O}}$ daher deutlich größer. Die Linienbreite Γ der frustrierten Translation wurde zu $\Gamma=5 \text{ cm}^{-1}$ [Bra97] bestimmt und ermöglicht eine Einschränkung der Populationslebensdauer T_1 entsprechend Gl. 2.29: $1/\tau_{\text{trans}}=1/T_1=\Gamma-2/T_2^*<5 \text{ cm}^{-1}$.

Im Falle intermolekularer Wechselwirkungen (Dipol-Dipol-Kopplung) muß

⁹Eine Übersicht über die verschiedenen Schwingungsmoden von CO/Ru(001) und ihre temperaturabhängige Besetzung wird in Abb. 2.5 bzw. Abb. 7.14 gegeben.

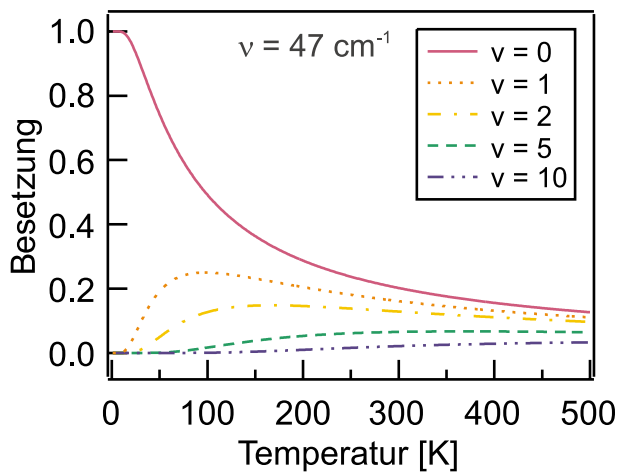


Abbildung 4.7: Besetzung der frustrierten Translationsschwingung in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Schwingungszustand v . Der Berechnung liegt das Modell eines harmonischen Oszillators unter Verwendung einer Resonanzfrequenz von 47 cm^{-1} zugrunde. Schon bei Temperaturen unterhalb von 100 K sind die ersten angeregten Schwingungszustände der Mode nennenswert besetzt.

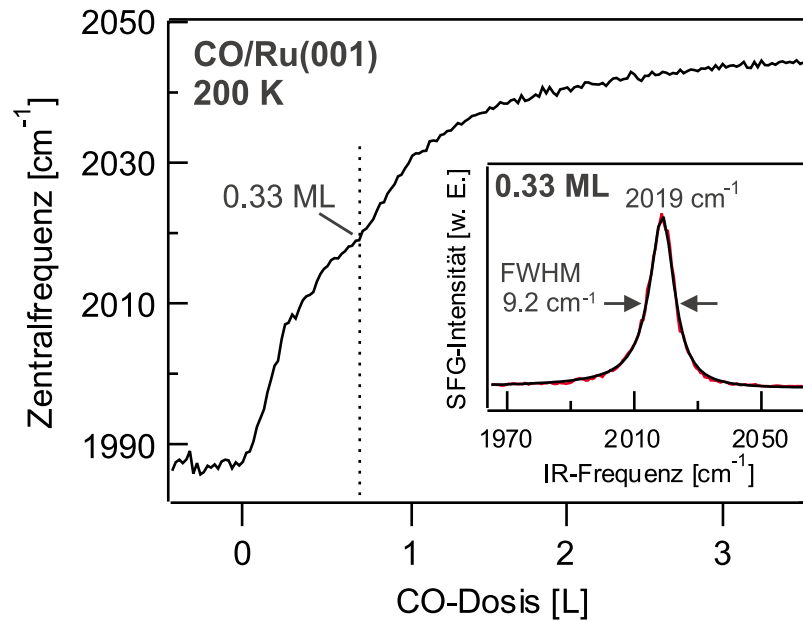


Abbildung 4.8: Resonanzfrequenz der C–O-Streckschwingung von CO/Ru(001) in Abhängigkeit von der CO-Dosis bei 200 K. Das einer CO-Bedeckung von 0.33 ML entsprechende SFG-Spektrum ist zusammen mit einer Anpassung separat dargestellt. Die Resonanzfrequenz beträgt bei dieser Bedeckung $2019 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$.

das Modell noch um einen weiteren Parameter, die dynamische Dipolverschiebung $\Delta\Omega$, die ein Maß für die Kopplungsstärke darstellt, erweitert werden. Für $\delta\omega = -3 \text{ cm}^{-1}$, $1/\tau_{\text{trans}} = 4.5 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta\Omega = 42 \text{ cm}^{-1}$ erhält man die in Abb. 4.6 dargestellte Linie [Jak97]. Sie stellt eine gute Beschreibung der experimentellen Daten dar. Für Temperaturen oberhalb von 300 K scheint die Theorie etwas zu hohe Werte vorherzusagen. Diese Abweichungen könnten von einer Beteiligung der nicht berücksichtigten frustrierten Rotation herrühren (vgl. Abb. 7.14).

4.2.4 Bedeckungsabhängigkeit der C–O-Streckschwingung

Die Abhängigkeit der Resonanzfrequenz der C–O-Streckschwingung von der CO-Dosis bei 200 K ist in Abb. 4.8 dargestellt. Mit zunehmender CO-Bedeckung erfolgt eine kontinuierliche Blauverschiebung von $\nu_{\text{C–O}}$. In Abb. 4.9 ist eine Auswahl der SFG-Spektren, denen die Frequenzen von Abb. 4.8 zugrunde liegen, als Funktion der CO-Bedeckung gezeigt. Durch Anpassung der Spektren ergeben sich die in Abb. 4.10 dargestellten Resonanzfrequenzen und Linienbreiten. Die angegebenen CO-Bedeckungen wurden in zwei Schritten erhalten: Zunächst wurde, ausgehend von der Bedeckungsabhängigkeit der Linienbreite (vgl. Abb. 4.10), das der minimalen Linienbreite entsprechende SFG-Spektrum ermittelt. Es entspricht der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -CO-Struktur bei $\theta_{\text{CO}} = 0.33 \text{ ML}$ und ist als eingefügtes Bild in Abb. 4.8 dargestellt. Die weiteren CO-Bedeckungen wurden bestimmt, indem

die im Rahmen dieser Arbeit und die in früheren Untersuchungen [Pfn80] erhaltenen bedeckungsabhängigen Werte von $\nu_{\text{C-O}}$ bei 200 K einander zugeordnet wurden.¹⁰ Man könnte erwarten, daß dieses Vorgehen auf Grund der unterschiedlichen Blauverschiebungen von 3–4 cm^{-1} bis zu $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML zu einer falschen Zuordnung der Bedeckungen führt. Ein Teil dieser Diskrepanz könnte aber von einer fehlerbehafteten Bestimmung der IR-Resonanzfrequenz bei sehr niedrigen CO-Bedeckungen ($\theta_{\text{CO}}=0.02$ ML) herrühren. So ergibt der Vergleich mit den Ergebnissen neuerer IR-Untersuchungen mittels FTIR eine um 1–2 cm^{-1} kleinere Blauverschiebung [Jak97]. Außerdem weisen die nach dem oben beschriebenen Verfahren erhaltenen $\nu_{\text{C-O}}$ -Werte auch bei niedrigen CO-Bedeckungen ($\theta_{\text{CO}}=0.02$ ML: 1987 cm^{-1}) nur geringe Abweichungen von Werten auf, welche in einer unabhängigen Meßreihe in Kombination mit den jeweiligen CO-Bedeckungen erhalten wurden ($\theta_{\text{CO}}=0.02$ ML: 1988 cm^{-1}).

Nach Abb. 4.8 nimmt $\nu_{\text{C-O}}$, ausgehend von 1987 cm^{-1} , mit zunehmender CO-Dosis nahezu monoton zu. Für $0.2 \text{ ML} < \theta_{\text{CO}} < 0.33 \text{ ML}$ ist eine Änderung der Steigung zu erkennen. Ein solches Verhalten zeigt sich auch bei der in Abb. 7.1 dargestellten Bedeckungsabhängigkeit von $\nu_{\text{C-O}}$ bei 340 K. Es steht in Übereinstimmung mit früheren IRAS-Untersuchungen bei 200 K und 300 K und deutet auf Inselbildung bei der Ausbildung der geordneten ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-CO-Struktur hin [Pfn80]. Im Gegensatz dazu zeigen neuere EELS-Ergebnisse bei 300 K zwar eine Änderung der Steigung bei $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML, aber keine geringere Steigung für $\theta_{\text{CO}} < 0.33 \text{ M}$ [He96]. Die Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten ist noch nicht geklärt.

Die Blauverschiebung $\Delta\omega$ der Resonanzfrequenz beträgt 33 cm^{-1} , wenn man die Bedeckung bis zu $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML erhöht. Sie ist eine Folge intermolekularer Wechselwirkungen der CO-Moleküle und kann über Dipol-Dipol-Kopplung erklärt werden [Sch79, Pfn80]. Die im Rahmen des Dipol-Dipol-Kopplungsmodells (vgl. Abschn. 2.3.3) berechnete Frequenzverschiebung ist stark vom Abstand d des C-Atoms von der Spiegelebene zwischen Dipol und Bildipol abhängig. So erhält man für $d=0.99$ Å eine Verschiebung um 38 cm^{-1} , für $d=1.05$ Å aber nur eine Verschiebung um 25 cm^{-1} [Pfn80]. Die LEED-Analyse ergibt für den C–Ru-Abstand einen Wert von 1.93 Å und eine Verschiebung des Ru-Atoms um 0.07 Å aus der Ebene [Ove93]. Für $d=1$ Å würde man daher eine Blauverschiebung von $\Delta\omega < 38$ cm^{-1} erwarten. Dies ist konsistent mit dem gemessenen Wert von 33 cm^{-1} . Bei 340 K wurde eine Blauverschiebung von 31 cm^{-1} bis zu $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML beobachtet. Die Temperaturabhängigkeit von $\Delta\omega$ steht im Einklang mit der Temperaturabhängigkeit von $\nu_{\text{C-O}}$. So führt die Temperaturerhöhung von 90 K auf 340 K bei hohen Bedeckungen zu einer größeren Rotverschiebung (~ 8 cm^{-1} bei $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML) als bei niedrigen Bedeckungen

¹⁰Da für $\nu_{\text{C-O}}$ bei $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML im Rahmen dieser Arbeit ein Wert von 2019 cm^{-1} , in der früheren Studie jedoch ein Wert von 2023 cm^{-1} erhalten wurde, wurden nur die relativen Änderungen von $\nu_{\text{C-O}}$ berücksichtigt [Pfn80].

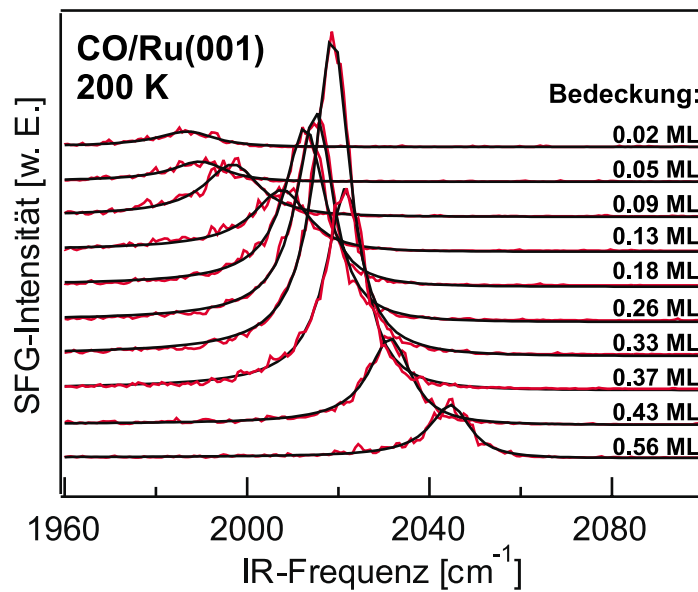


Abbildung 4.9: SFG-Spektren der C–O-Streckschwingung in Abhängigkeit von der Bedeckung bei 200 K zusammen mit einer Anpassung an die Daten entsprechend Gl. 4.1. Die Bedeckungen wurden durch Vergleich mit IR-Messungen von Referenz [Pfn80] ermittelt (siehe Text).

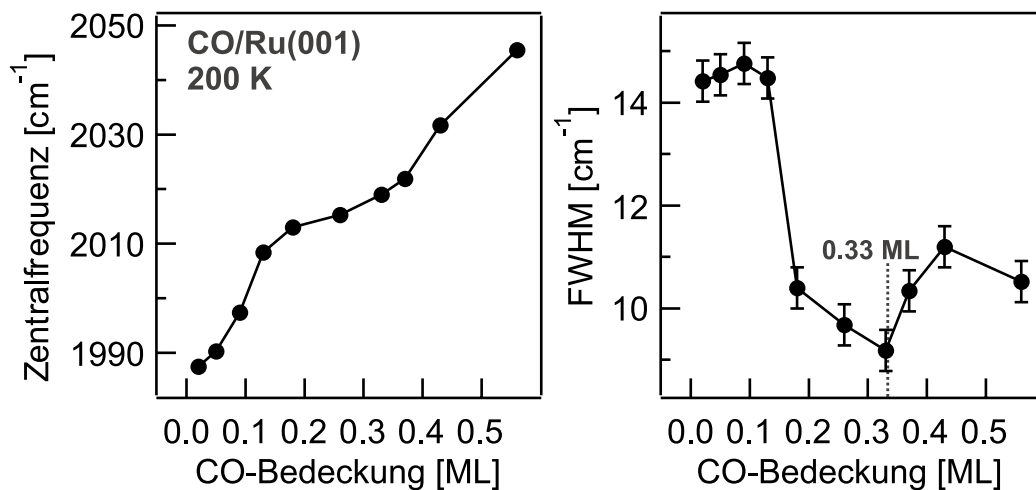


Abbildung 4.10: Resonanzfrequenz und Linienbreite der C–O-Streckschwingung in Abhängigkeit von der Bedeckung bei 200 K. Die dargestellten Ergebnisse beruhen auf einer Anpassung an die experimentellen Daten von Abb. 4.9. Die Änderung der Steigung von $\nu_{\text{C-O}}$ und die Linienbreite deuten auf die Ausbildung einer geordneten Struktur, der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -CO-Struktur, bei $\theta_{\text{CO}} = 0.33$ ML hin (siehe Text).

($\sim 5 \text{ cm}^{-1}$ bei $\theta_{\text{CO}}=0.01 \text{ ML}$). Eine Erklärung der Temperaturabhängigkeit im Rahmen des Dipol-Dipol-Kopplungsmodells ist allerdings schwierig. Sie sollte temperaturabhängige Änderungen des Abstandes d , der elektronischen (α_e) und Schwingungspolarisierbarkeit (α_v) berücksichtigen. In früheren IRAS-Messungen wurde bei 200 K bis $\theta_{\text{CO}}=0.33 \text{ ML}$ eine Blauverschiebung von 37 cm^{-1} und bei 300 K eine Blauverschiebung von $\sim 35 \text{ cm}^{-1}$ erhalten [Pfn80]. Obwohl die absoluten $\Delta\omega$ -Werte von den hier erhaltenen um $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$ abweichen, zeigen sie qualitativ eine ähnliche Frequenz- und Temperaturabhängigkeit. Der Vergleich von Modell und Experiment deutet darauf hin, daß die Blauverschiebung von $\nu_{\text{C-O}}$ für $\theta_{\text{CO}} < 0.33 \text{ ML}$ durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen dominiert wird.

Für eine Erhöhung der Bedeckung von $\theta_{\text{CO}}=0.33 \text{ ML}$ auf $\theta_{\text{CO}}=0.68 \text{ ML}$ wird entsprechend der Theorie der Dipol-Dipol-Kopplung für $d=0.99 \text{ \AA}$ eine Verschiebung von 12 cm^{-1} erwartet. Die Bedeckungsabhängigkeit von $\nu_{\text{C-O}}$ wurde hier nur bis zu einer Bedeckung von 0.56 ML untersucht. Entsprechend Abb. 4.8 verschiebt sich $\nu_{\text{C-O}}$ bis zu dieser Bedeckung, ausgehend von $\theta_{\text{CO}}=0.33 \text{ ML}$, um 22 cm^{-1} , in guter Übereinstimmung mit der in früheren IR-Untersuchungen gemessenen Verschiebung um $\sim 23 \text{ cm}^{-1}$ [Pfn80]. Die Dipol-Dipol-Kopplung reicht daher alleine nicht aus, um die beobachtete Blauverschiebung für $\theta_{\text{CO}} > 0.33 \text{ ML}$ zu erklären. Wie auf Grund von TDS-Untersuchungen angenommen [Pfn83b] und durch EELS-Untersuchungen zur Ru–CO-Streckschwingung bestätigt wurde [He96], müssen zusätzlich chemische Effekte berücksichtigt werden. So führt eine Zunahme der CO-Bedeckung bei $\theta_{\text{CO}}=0.33 \text{ ML}$ zu einer Änderung der Steigung bzgl. der Frequenz der Ru–CO-Streckschwingung als Funktion der Bedeckung. Die positive Steigung (Blauverschiebung) wird durch eine negative Steigung abgelöst (Rotverschiebung) [He96]. Diese Rotverschiebung weist auf eine Schwächung der Ru–CO-Bindung hin (negative chemische Verschiebung). Sie kann im Rahmen des Blyholder-Modells [Bly64, Bly75] durch eine verringerte Hinbindung ($5\sigma \rightarrow \text{Metall}$) oder Rückbindung ($\text{Metall} \rightarrow 2\pi^*$) verursacht werden. Eine verringerte Rückbindung hätte auf Grund der geringeren Besetzung des bzgl. der C–O-Bindung antibindenden $2\pi^*$ -Orbitals eine Stärkung der C–O-Bindung und damit eine Zunahme von $\nu_{\text{C-O}}$ zur Folge. Da die Anzahl der CO-Moleküle mit zunehmender Bedeckung ansteigt, die für die Rückbindung des Metalls zur Verfügung stehende Elektronendichte aber konstant ist, würde man mit zunehmender Bedeckung eine weitere Schwächung der C–O-Bindung erwarten. Die beobachtete Blauverschiebung für $\theta_{\text{CO}} > 0.33 \text{ ML}$ läßt sich also durch das Zusammenwirken von Dipol-Dipol-Kopplung und einer Änderung der chemischen Bindungsverhältnisse erklären.

Die Abhängigkeit der integrierten SFG-Intensität von der Bedeckung ist in Abb. 4.11 dargestellt. Die Intensitäten wurden auf der Grundlage der in Abb. 4.9 gezeigten SFG-Spektren ermittelt und bzgl. der max. Intensität bei $\theta_{\text{CO}}=0.33 \text{ ML}$ normiert. Auf Grund der konstanten Intensität der verwendeten IR-Pulse im Frequenzbereich von $2000\text{--}2060 \text{ cm}^{-1}$ wurde kein Versuch unternommen, die integrierten Intensitäten zu korrigieren. Nach einem nahezu linea-

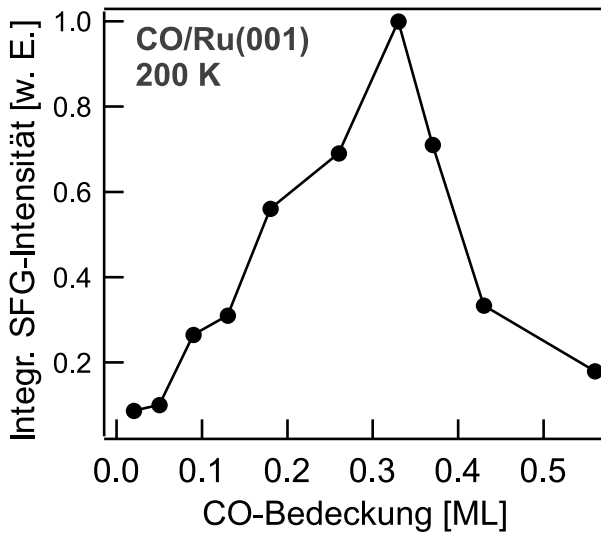


Abbildung 4.11: Integrierte SFG-Intensität in Abhängigkeit von der Bedeckung bei 200 K. Den Intensitäten liegen die in Abb. 4.9 dargestellten SFG-Spektren zugrunde. Die Intensitäten sind bzgl. der max. Intensität bei $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML normiert. Die Frequenzabhängigkeit der Intensität der verwendeten IR-Pulse wurde nicht korrigiert.

ren Anstieg bis zur max. Intensität nimmt die Intensität bei Erhöhung der Bedeckung auf 0.43 ML auf 33% und bei Erhöhung auf $\theta_{\text{CO}}=0.56$ ML auf 18% der Maximalintensität ab. Während das Verhalten für $\theta_{\text{CO}} \leq 0.33$ ML qualitativ mit dem früherer IR-Untersuchungen übereinstimmt [Pfn80], zeigen sich oberhalb von $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML Unterschiede. So nimmt die integrierte Intensität bei der SFG-Messung deutlich schneller ab. Die Erhöhung der Bedeckung auf 0.43 ML führt z.B. zu einer Abnahme der SFG-Intensität auf 33% und der IRAS-Intensität auf 90% der Maximalintensität. Die Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten läßt sich anhand der unterschiedlichen Ausdrücke für die IRAS-Intensität (proportional zu $N(\partial\mu/\partial Q)^2$) bzw. für die SFG-Intensität (proportional zu $N^2(\partial\mu/\partial Q)^2 (\partial\alpha/\partial Q)^2$) erklären. Wie in Kap. 8 gezeigt wird, ist es auf der Grundlage der IR-IR-VIS-SFG-Spektroskopie möglich, die relative Änderung von $(\partial\alpha/\partial Q)$ für zwei Bedeckungen zu bestimmen. So führt die Erhöhung der CO-Bedeckung von 0.4 auf 0.68 ML bei 300 K zu einer relativen Änderung der Polarisierbarkeit mit der Schwingungsbewegung $(\partial\alpha/\partial Q)$ um 0.5, d.h. zu einer Abnahme der SFG-Intensität auf 25%. Die Bedeckungsabhängigkeit von $\partial\alpha/\partial Q$ verursacht somit eine schnellere Abnahme der SFG- gegenüber der IRAS-Intensität. Der unterschiedliche Bedeckungsfaktor N wirkt diesem Verhalten dabei nur geringfügig entgegen.

4.3 Zusammenfassung

Die C–O-Streckschwingung von CO/Ru(001) wurde mittels IR-VIS-Summenfrequenz-Erzeugung untersucht. Sie weist innerhalb des untersuchten Frequenz- und Bedeckungsbereichs nur eine Bande auf. Auf Grund der hohen Empfindlichkeit der Breitband-IR-SFG war es möglich, die C–O-Streckschwingung bei Bedeckungen kleiner 0.001 ML nachzuweisen. Bedeckungsabhängige Untersuchungen bei

390 K zeigen eine konstante Resonanzfrequenz bis zu $\theta_{\text{CO}}=0.014$ ML und deuten auf eine statistische Belegung der Oberfläche hin. Untersuchungen bei höheren CO-Bedeckungen bestätigen die in früheren IRAS- und EELS-Untersuchungen beobachtete Blauverschiebung von $\nu_{\text{C-O}}$ mit zunehmender Bedeckung. Dabei weisen sowohl die Linienbreite als auch der Signalverlauf von $\nu_{\text{C-O}}$ auf die Ausbildung einer geordneten Struktur, der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -CO-Struktur, hin.

Die Temperaturabhängigkeit der C–O-Streckschwingung wird durch die anharmonische Kopplung an die frustrierte Translationsschwingung bestimmt. Diese kann gut mit Hilfe eines Modells, welches neben der anharmonischen Kopplung an die niederfrequente Translationsmode auch die Dipol-Dipol-Kopplung berücksichtigt, beschrieben werden.

Die integrierte SFG-Intensität steigt mit zunehmender Bedeckung nahezu linear an, weist bei $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML ein Maximum auf, und nimmt daraufhin wieder ab. Die relativen Intensitätsunterschiede der IR- und SFG-Spektren, die sich hinsichtlich dieser Abnahme ergeben, können erklärt werden, wenn man berücksichtigt, daß die Änderung der Polarisierbarkeit mit der Schwingungsbewegung $(\partial\alpha/\partial Q)$ von der Bedeckung abhängig ist.