

5 Anregung heißer Banden der C–O-Streckschwingung

Der in dieser Arbeit verwendeten Breitband-IR-Summenfrequenz-Erzeugung liegen fs-IR-Pulse mit einer inhärent großen spektralen Bandbreite von typischerweise 100 cm^{-1} (FWHM) zugrunde. Damit ist es möglich, mehrere Schwingungsübergänge zu detektieren, die innerhalb des Frequenzbereichs liegen, der von den IR-Pulsen bedeckt wird. Innerhalb dieses „Frequenzfensters“ kann IR-Spektroskopie betrieben werden, ohne die IR-Frequenz durchstimmen zu müssen. Auf diese Weise wird, trotz Anharmonizität der C–O-Streckschwingung, die Beobachtung der Fundamentalen und der ersten beiden „heißen“ Banden, also der Übergänge vom ersten in den zweiten ($v=1 \rightarrow 2$) bzw. vom zweiten in den dritten Schwingungszustand ($v=2 \rightarrow 3$) der C–O-Streckschwingung von CO auf Ru(001) ermöglicht. Die simultane Detektion dieser Übergänge erlaubt, die Anharmonizität der C–O-Bindung und damit die Bindungsdissoziationsenergie direkt zu bestimmen.

5.1 Einführung und Stand der Forschung

Mittels Spektroskopie von Obertönen und Kombinationsbanden können Informationen über Bindungsanharmonizitäten, Bindungsenergien und die Form von Potentialkurven erhalten werden. Die Detektion von Übergängen höherer Ordnung, wie z.B. des ersten Obertons ($v=0 \rightarrow 2$) ist allerdings schwierig, da diese auf der Anharmonizität des Schwingungspotentials und den höheren Ordnungstermen des Dipolmoments beruhen, welche im Falle niedrigliegender Schwingungszustände klein sind [Jak96]. Die Obertonspektroskopie an Adsorbaten wurde daher erst in den letzten Jahren durch die Entwicklung von Geräten mit höherer Empfindlichkeit möglich [Cha85, Per90, Ryb91]. Dabei haben sich vor allem die Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR-Spektroskopie) [Jak96, Jak98b] und die Summenfrequenz-Erzeugung (SFG) [Guy91, Guy95, Chi95] als geeignete Methoden zur Bestimmung von Bindungsanharmonizitäten erwiesen. Frühere Obertonexperimente unter Verwendung von Elektronenenergieverlustspektroskopie (‘‘Electron Energy Loss Spectroscopy’’, EELS) lassen auf Grund der kleinen spektralen Auflösung keine klare Unterscheidung zwischen Obertönen und Mehr-

fachverlusten [Leh82, Ric88] zu.

Im Falle eines Morse-Ozillators ist der $v=1\rightarrow 2$ -Übergang gegenüber der Fundamentalen gerade um das Doppelte der Anharmonizitätskonstanten $x_e\omega_e$ verschoben (vgl. Abschn. 2.3.5). Bei größeren Molekülen wie z.B. Benzol führt die Kopplung zwischen äquivalenten Bindungen zu Schwingungen des gesamten Moleküls, den sogenannten „Normalmoden“. Es kommt zur Ausbildung eines Normalmoden-Spektrums. Bei mehrfacher Schwingungsanregung kann sich das Spektrum allerdings verändern, wenn der mit der Bindungsanharmonizität verbundene Energiegewinn groß genug ist. Es können dann Übergänge beobachtet werden, die auf der Schwingungsanregung isolierter anharmonischer Oszillatoren beruhen [Hal82]. Der Charakter des Spektrums wird daher durch die Konkurrenz zwischen Kopplungsstärke und Größe der Bindungsanharmonizität bestimmt.

In Analogie zu diesen Prozessen kann es auch an Oberflächen zur Konkurrenz zwischen Lokalisierung und Delokalisierung von Schwingungsenergie kommen. Je nach Bedeckungsgrad dominiert dabei die Lokalisierung (zweier Schwingungsquanten auf einem Oszillator) oder die Delokalisierung der Schwingungsenergie innerhalb der Adsorbatschicht [Bog84, Kim81, Hol83]. Da die Kopplungsstärke mit steigendem Bedeckungsgrad zunimmt, tritt die Lokalisierung von Schwingungsenergie bevorzugt bei großen Anharmonizitäten und kleinen Bedeckungen auf. Wie sich im Falle der C–O-Streckschwingung von CO/Ru(001) gezeigt hat [Jak96, Jak98b], können intermolekulare Wechselwirkungen eine präzise Bestimmung der Anharmonizität erschweren. So wurde die Anharmonizitätskonstante der C–O-Streckschwingung bei $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML zu 18.5 cm^{-1} , bei $\theta_{\text{CO}}=0.025$ ML hingegen zu 13.5 cm^{-1} bestimmt. Die Breitband-IR-SFG zeichnet sich jedoch durch eine hohe Empfindlichkeit aus (vgl. Abschn. 4.2.2). Sie kann daher verwendet werden, um die Anharmonizität der C–O-Streckschwingung unter Bedingungen vernachlässigbarer intermolekularer Wechselwirkungen zu bestimmen.

Die Summenfrequenz-Erzeugung, unter Verwendung von ps-IR-Pulsen, wurde in vorangegangenen Untersuchungen verwendet, um $v=1\rightarrow 2$ -Übergänge der wasserstoffterminierten Silizium- und Diamantoberflächen (H/Si(111) [Guy91], H/Si(100) [Guy95] und H/C(111) [Chi95]) zu untersuchen. Für diese Messungen mußten Zwei-Farben-SFG-Experimente durchgeführt werden, um nach Anregung der Fundamentalen den $v=1\rightarrow 2$ -Übergang detektieren zu können, welcher bei diesen Systemen um etwa 100 cm^{-1} gegenüber der Fundamentalen rotverschoben ist. Da in diesen Experimenten schmalbandige ps-IR-Pulse verwendet wurden, mußte die IR-Frequenz über die Schwingungsbande durchgestimmt werden. Der Vorteil der Breitband-IR-SFG ist, daß sie in einem stationären Experiment eine simultane Beobachtung der Fundamentalen und der „heißen“ Banden der C–O-Streckschwingung ermöglicht. In vorangegangenen Sättigungsexperimenten, bei höheren Bedeckungen von CO auf Pt(111), konnte auf Grund von intermolekularen Wechselwirkungen keine „heiße“ Bande detektiert werden [Bec91]. Erst kürzlich wurde die C–O-Streckschwingung bei CO-Sättigungsbedeckung auf Ni(111) und NiO(111) untersucht. Als Folge der UV-Anregung konnte eine breite Schul-

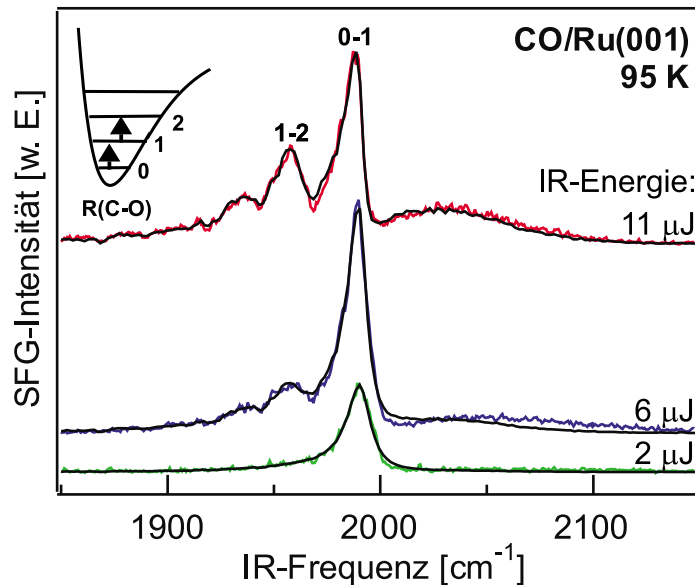


Abbildung 5.1: SFG-Spektren der C–O-Streckschwingung von CO adsorbiert auf Ru(001) als Funktion der IR-Pulsenergie bei 95 K zusammen mit einer Anpassung an die Daten. Ausgehend von einer IR-Pulsenergie von $11 \mu\text{J}$ und $\theta_{\text{CO}}=0.007 \text{ ML}$ wurde eine Serie von Spektren als Funktion abnehmender IR-Pulsenergie aufgenommen, während CO über den Hintergrund dosiert wurde. Bei Anregung mit $11 \mu\text{J}$ sind neben der Fundamentalen sowohl der $\nu=1\rightarrow 2$ -Übergang als auch der $\nu=2\rightarrow 3$ -Übergang zu sehen.

ter, rotverschoben zum “Peak” der Fundamentalen, beobachtet werden. Sie wurde dem $\nu=1\rightarrow 2$ -Übergang der C–O-Streckschwingung zugeordnet [Ban99]. Der der Entstehung des $\nu=1\rightarrow 2$ -Übergangs zugrunde liegende Mechanismus ist jedoch bis jetzt ungeklärt.

5.2 Ergebnisse und Diskussion

5.2.1 Abhängigkeit von der IR-Intensität

Abbildung 5.1 zeigt SFG-Spektren der C–O-Streckschwingung als Funktion der IR-Pulsenergie bei einer Probertemperatur von 95 K. Die SFG-Spektren wurden nach Mittelung für etwa 4 min erhalten. Ausgehend von einer IR-Pulsenergie von $11 \mu\text{J}$ ($\sim 155 \text{ J/m}^2$)¹ und einer CO-Bedeckung von 0.007 ML wurde eine Serie von Spektren als Funktion abnehmender IR-Pulsenergie aufgenommen, während CO über den Hintergrund dosiert wurde. Die angegebenen CO-Bedeckungen wurden durch TDS-Analyse bestimmt (vgl. Abschn. 4.2.2). Mit zunehmender IR-Intensität wird die erste „heiße“ Bande, der $\nu=1\rightarrow 2$ -Übergang der C–O-

¹auf der Grundlage des Durchmessers $d=300 \mu\text{m}$ des IR-Fokus ermittelt

Streckschwingung, deutlich sichtbar. Bei Anregung mit 11 μJ -IR-Pulsen ist außerdem eine dritte Resonanz bei Frequenzen um 1937 cm^{-1} zu erkennen. Sie geht auf den $\nu=2\rightarrow 3$ -Übergang der C–O-Streckschwingung zurück, enthält aber möglicherweise einen Beitrag der Fundamentalen von $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, des in $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ natürlich vorkommenden Isotops.

Die Energie der IR-Pulse wurde durch Änderung der zeitlichen Verzögerung zwischen Seed- und Pump-Puls im OPA-Prozeß des TOPAS variiert (vgl. Abschn. 3.1.3). Ein solches Vorgehen verhindert, im Gegensatz zu einer Abschwächung mit Hilfe von Glasplättchen, eine Veränderung des Strahlprofils. Andererseits kann es, wie unten beschrieben, zu einer Verschiebung des Spektrums der verwendeten IR-Pulse kommen.

Blauverschoben bzgl. der Fundamentalen ist im Falle des ersten Spektrums der Serie (Anregung mit 11 μJ) das nichtresonante SFG-Signal sichtbar. Für die Abnahme der Intensität dieses Beitrags während der Meßreihe ist, abgesehen von der abnehmenden IR-Intensität, folgender Umstand verantwortlich: Wie im nächsten Kapitel gezeigt wird, ist die Beobachtung des $\nu=1\rightarrow 2$ -Übergangs auf CO-Bedeckungen kleiner 2–3% einer Monolage beschränkt (vgl. Abschn. 6.2.1). Bei diesen kleinen Bedeckungen führt die Adsorption von CO-Molekülen über den Hintergrund bis zum Beginn einer neuen Messung (bei anderer IR-Pulsenergie) zu einer nennenswerten Änderung der CO-Bedeckung. Es konnten daher in diesem Bedeckungsbereich keine energieabhängigen Messungen bei konstanter CO-Bedeckung durchgeführt werden.² Die Bedeckungsänderungen, die sich im Zuge der Meßserie ergaben, betragen $\sim 0.006\text{ ML}$. Sie können, wie sich aus bedeckungsabhängigen Messungen ergeben hat (vgl. Abb. 6.4), nicht die Ursache für das Verschwinden des $\nu=1\rightarrow 2$ -Übergangs bei 2 μJ sein. Generell führt die CO-Adsorption über den Hintergrund zu einer Zunahme an CO-Oszillatoren und somit, entsprechend Gl. 4.1, zu einer Zunahme des resonanten gegenüber dem nichtresonanten SFG-Signal. Auch bei gleichbleibender IR-Intensität nimmt daher die relative Intensität des nichtresonanten Beitrags im Zuge der Meßreihe ab.

Die experimentellen Daten wurden mit Hilfe von Gl. 4.1 angepaßt. Dabei ist die Verwendung von zwei bzw. drei Resonanzen³ notwendig, um neben der Fundamentalen auch die „heißen“ Banden der C–O-Streckschwingung beschreiben zu können. Der nichtresonante Beitrag wurde berücksichtigt, indem vor Beginn der Meßreihe bei 530 K ein SFG-Spektrum der reinen Oberfläche aufgenommen und anschließend auf 95 K abgekühlt wurde. Während das SFG-Spektrum bei hoher Anregungsenergie gut durch die numerische Simulation beschrieben wird, gibt es beim anschließenden SFG-Spektrum (6 μJ) geringe Abweichungen hinsichtlich des nichtresonanten Hintergrundes. Diese Abweichungen gehen nicht auf einen Bedeckungseffekt, sondern auf eine Blauverschiebung des IR-Spektrums bei Va-

²Versuche, durch laserinduzierte CO-Desorption mit Hilfe eines frequenzverdoppelten Nd:YAG-Lasers eine reine Oberfläche zu erzeugen, schlugen fehl.

³wobei jede Resonanz über eine Resonanzfrequenz, Linienbreite und Amplitude charakterisiert ist

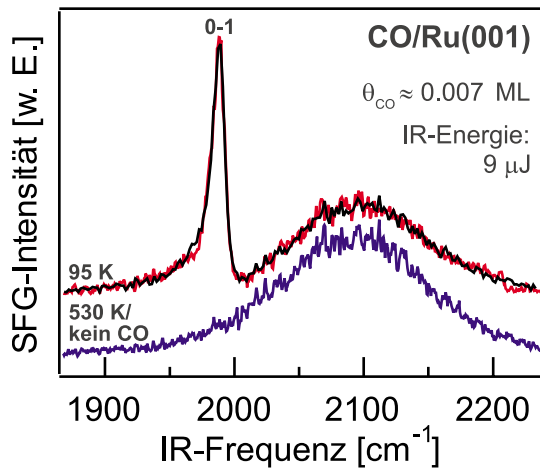


Abbildung 5.2: SFG-Spektrum der C–O-Streckschwingung von CO/Ru(001) bei 95 K zusammen mit einer Anpassung an die Daten. Zum Vergleich ist das SFG-Spektrum der reinen Oberfläche bei 530 K gezeigt. Bei einer IR-Pulsenergie von $9 \mu\text{J}$ und $\theta_{\text{CO}} \approx 0.007 \text{ ML}$ kann als Folge der geringen IR-Intensität im Frequenzbereich der Resonanz nur die Fundamentale ($\nu=0 \rightarrow 1$) beobachtet werden.

riation der IR-Intensität innerhalb des TOPAS zurück (siehe oben).

Diese Frequenzverschiebung des IR-Spektrums bewirkt eine Abweichung von den optimalen Anregungsbedingungen für Fundamentale und „heiße“ Banden. Während die Fundamentale trotz der Blauverschiebung weiterhin im Bereich max. Anregungsintensität liegt, erfährt der $\nu=1 \rightarrow 2$ -Übergang eine geringere IR-Intensität. Dies hat, zusammen mit Abnahme der IR-Intensität innerhalb der Meßreihe, zur Folge, daß das relative Intensitätsverhältnis der Fundamentalen und des $\nu=1 \rightarrow 2$ -Übergangs zunimmt. Wie in Abb. 5.1 für die ersten beiden Spektren der Meßreihe zu sehen, nimmt neben dem Intensitätsverhältnis auch die absolute Intensität der Fundamentalen zu. Dieses Verhalten wird möglicherweise durch die Zunahme der CO-Bedeckung verursacht.

5.2.2 Abhängigkeit von der Zentralfrequenz der IR-Pulse

Um den $\nu=1 \rightarrow 2$ -Übergang beobachten zu können, ist es notwendig, die Fundamentale optimal zu pumpen. Für die in Abb. 5.1 dargestellten SFG-Spektren wurde daher das Intensitätsmaximum des IR-Spektrums auf den „Peak“ der Fundamentalen abgestimmt. In Messungen unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen (95 K, IR-Pulsenergie: $9 \mu\text{J}$), bei denen das Intensitätsmaximum gegenüber der Fundamentalen verstimmt wurde, konnte der $\nu=1 \rightarrow 2$ -Übergang nicht beobachtet werden. Das Ergebnis eines solchen Experiments ist in Abb. 5.2 dargestellt. Als Folge der geringen IR-Intensität im Frequenzbereich der Resonanz wird neben dem nichtresonanten SFG-Signal nur der $\nu=0 \rightarrow 1$ -Übergang beobachtet. Zum Vergleich ist das SFG-Spektrum der reinen Oberfläche bei 530 K gezeigt. Anhand dieses Spektrums wird die spektrale Lage des IR-Intensitätsmaximums und der Beitrag des nichtresonanten SFG-Signals bei der Messung mit CO-Bedeckung unmittelbar deutlich.

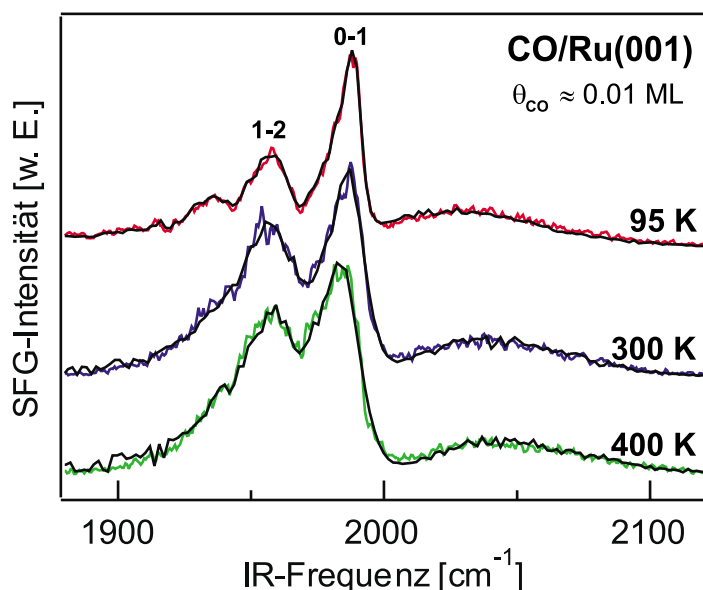


Abbildung 5.3: SFG-Spektren der C–O-Streckschwingung von CO/Ru(001) in Abhängigkeit von der Temperatur bei $\theta_{\text{CO}} \approx 0.01 \text{ ML}$ zusammen mit einer Anpassung an die Daten. Bei Anregung mit einer IR-Pulsenergie von $10 \mu\text{J}$ ist neben der Fundamentalen auch der $\nu=1 \rightarrow 2$ -Übergang bis zu 400 K deutlich sichtbar. Die SFG-Spektren wurden bedeckungsabhängigen Meßserien bei konstanter Proben temperatur entnommen (vgl. Abschn. 6.2.4).

5.2.3 Abhängigkeit von der Temperatur

Für ausreichend kleine CO-Bedeckungen (bei 95 K $\theta_{\text{CO}} < 0.25 \text{ ML}$, vgl. Abschn. 6.2.1) konnten mit Hilfe der Breitband-IR-SFG $\nu=1 \rightarrow 2$ -Übergänge der C–O-Streckschwingung bei Proben temperaturen bis zu 400 K beobachtet werden. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis nahm allerdings mit zunehmender Temperatur ab. In Abb. 5.3 sind SFG-Spektren bei $\theta_{\text{CO}} \approx 0.01 \text{ ML}$ in Abhängigkeit von der Proben temperatur zusammen mit einer Anpassung an die Daten entsprechend Gl. 4.1 dargestellt. Die Energie der verwendeten IR-Pulse betrug etwa $10 \mu\text{J}$. Die SFG-Spektren entstammen verschiedenen bedeckungsabhängigen Meßserien (vgl. Abschn. 6.2.4), denen die Spektren mit vergleichbarer nichtresonanter SFG-Intensität (und vergleichbarer CO-Bedeckung) entnommen wurden. Neben der Fundamentalen sind die $\nu=1 \rightarrow 2$ -Übergänge deutlich sichtbar. Mit zunehmender Temperatur erfolgt eine Rotverschiebung und Linienverbreiterung der Fundamentalen. Vergleicht man die SFG-Spektren bzgl. ihres $\nu=1 \rightarrow 2$ -Übergangs, so ergibt sich nur eine kleine Änderung hinsichtlich der Resonanzfrequenz, jedoch eine deutliche Zunahme der Linienbreite mit zunehmender Temperatur. Die aus der numerischen Simulation der SFG-Spektren erhaltenen Resonanzfrequenzen und Linienbreiten der Fundamentalen und $\nu=1 \rightarrow 2$ -Übergänge der C–O-Streckschwingung sind in Tab. 5.1 zusammengefaßt. Die angegebenen Werte für

die Linienbreiten wurden hinsichtlich der experimentellen Auflösung nicht weiter korrigiert.

Die Temperaturabhängigkeit der Fundamentalen wurde in Abschn. 4.2.3 für $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML und $\theta_{\text{CO}}=0.4$ ML diskutiert. Die hier dargestellten Ergebnisse bei niedrigerer Bedeckung und höherer IR-Anregungsenergie zeigen Abweichungen von diesem Verhalten und sollen daher im Folgenden diskutiert werden. Bei Zunahme der Temperatur unterliegt die Resonanzfrequenz einer Rotverschiebung und zwar als Folge der anharmonischen Kopplung an die frustrierte Translationsmode (vgl. Abschn. 4.2.3). Während die relative Rotverschiebung (innerhalb des Temperaturbereichs von 100 K bis 400 K) bei 0.4 ML ungefähr 12 cm^{-1} beträgt,⁴ beläuft sie sich bei 0.01 ML nur auf etwa 4 cm^{-1} . Mittels FTIR wurde bei $\theta_{\text{CO}}=0.02$ ML eine Rotverschiebung von 6.2 cm^{-1} gemessen (Temperaturbereich: 81 K–393 K) [Jak97]. In derselben Studie wurde auch das Temperaturverhalten der C–O-Streckschwingung von ^{13}CO , welches zu etwa 1% in ^{12}CO enthalten ist, innerhalb einer ^{12}CO -Schicht bei $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML⁵ untersucht, wobei für die verdünnte ^{13}CO -Spezies im Rahmen des Austauschmodells eine Rotverschiebung von 5.5 cm^{-1} erhalten wurde [Jak97].

Deutlich größere Unterschiede zwischen den Messungen bei hoher und niedriger Bedeckung ergeben sich hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite. Während Γ_{0-1} bei 0.4 ML innerhalb des Temperaturbereichs von 100 bis 400 K nur um etwa $1\text{--}2\text{ cm}^{-1}$ zunimmt,⁶ steigt sie bei $\theta_{\text{CO}}=0.01$ ML von 9 cm^{-1} auf 22 cm^{-1} an. Diese Zunahme um 13 cm^{-1} steht allerdings in guter Übereinstimmung mit der Zunahme (14 cm^{-1}), die im Rahmen des Austauschmodells bei $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML für die Änderung der Linienbreite von ^{13}CO innerhalb einer ^{12}CO -Schicht erhalten wurde [Jak97].

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Temperaturabhängigkeit der Fundamentaln bei $\theta_{\text{CO}}=0.01$ ML prinzipiell mit dem Verhalten der verdünnten ^{13}CO -Spezies innerhalb einer ^{12}CO -Schicht bei $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML im Einklang steht. Es sei allerdings angemerkt, daß sich die IR-Anregungsbedingungen in den FTIR- und SFG-Untersuchungen erheblich voneinander unterscheiden. So wurde der $\nu=0\rightarrow 1$ -Übergang in den SFG-Experimenten gesättigt, um eine Beobachtung des $\nu=1\rightarrow 2$ -Übergangs zu ermöglichen. Die gegenüber FTIR-Daten vergrößerte Linienbreite der Fundamentaln scheint zumindest teilweise auf diese Anregungsbedingungen zurückzuführen zu sein.⁷ Betrachtet man allerdings die mit der Temperaturerhöhung verbundenen Änderungen hinsichtlich der Linienbreite und Resonanzfrequenz der Fundamentaln, so scheint das Ausmaß der Sättigung nicht von der Temperatur beeinflusst zu werden.

⁴Für $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML würde man im Rahmen des Austauschmodells eine Verschiebung von 9 cm^{-1} erwarten.

⁵Bei $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML liegt daher eine ^{13}CO -Bedeckung von etwa 0.033 ML vor.

⁶Bei $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML zeigt sich ein ähnliches Verhalten.

⁷Einen größeren Beitrag zur Linienverbreiterung leistet allerdings die eingeschränkte instrumentelle Auflösung (vgl. Abschn. 3.3.2).

Temperatur [K]	ν_{0-1} [cm^{-1}]	ν_{1-2} [cm^{-1}]	Γ_{0-1} [cm^{-1}]	Γ_{1-2} [cm^{-1}]
95 K	1990	1963.1	8.6	12.4
300 K	1989.9	1963	17.6	25.4
400 K	1986.6	1963	22	25.8

Tabelle 5.1: Resonanzfrequenzen und Linienbreiten (FWHM) des $v=0\rightarrow 1$ - und $v=1\rightarrow 2$ -Übergangs der C–O-Streckschwingung von CO/Ru(001) in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Genauigkeit bzgl. der Resonanzfrequenzen beträgt $\pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$, die bzgl. der Linienbreiten $\pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ für Γ_{0-1} bzw. $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ für Γ_{1-2} .

Wie in Abb. 5.3 zu sehen ist, erfolgt mit zunehmender Temperatur eine Änderung des Intensitätsverhältnisses zwischen der Fundamentalen und dem $v=1\rightarrow 2$ -Übergang zugunsten des $v=1\rightarrow 2$ -Übergangs. Da sich die thermische Besetzung des ersten angeregten Schwingungszustands ($v=1$) der C–O-Streckschwingung (1990 cm^{-1}) bei Erhöhung der Temperatur von 100 K auf 400 K um weniger als 0.1% ändert, scheint ein anderer Grund für die relative Intensitätszunahme des $v=1\rightarrow 2$ -Übergangs verantwortlich zu sein. Dieser geht möglicherweise auf die Temperaturabhängigkeit der Zerfallsrate $1/T_2^*$ von $v=1$ über reine Dephasierungsprozesse zurück. So wird durch IR-Anregung zunächst eine makroskopische IR-Polarisation in $v=1$ aufgebaut, d.h. es erfolgt eine kohärente Anregung der CO-Oszillatoren. In der Folge kann, von dieser Polarisation ausgehend, eine Besetzung in $v=1$ aufgebaut und darüber der Übergang in $v=2$ ermöglicht werden. Dies wird begünstigt, wenn der der stimulierten Absorption ($v=0\rightarrow 1$) entgegengerichtete Prozeß der stimulierten Emission ($v=1\rightarrow 0$) aussetzt, d.h. die durch kohärente IR-Anregung induzierte Polarisation zerfallen ist. Für die Intensität des $v=1\rightarrow 2$ -Übergangs ist letztlich die Besetzung in $v=1$ entscheidend. Sie wird aber erst als Folge von Dephasierungsprozessen, deren Geschwindigkeit mit zunehmender Temperatur ansteigt (vgl. Abschn. 2.3.4), aufgebaut.⁸ Eine höhere Temperatur bedeutet somit eine schnellere Dephasierung, einen schnelleren Besetzungsaufbau in $v=1$ und eine größere relative Intensität des $v=1\rightarrow 2$ -Übergangs.

Die Diskussion der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite des $v=1\rightarrow 2$ -Übergangs wird im nächsten Abschnitt im Anschluß an die Analyse der Übergangsfrequenzen und Linienbreiten der C–O-Streckschwingung bei $\theta_{\text{CO}}=0.006 \text{ ML}$ geführt.

5.2.4 Abhängigkeit von der chemischen Umgebung

In Abb. 5.4 sind SFG-Spektren der C–O-Streckschwingung von CO in unterschiedlicher chemischer Umgebung, d.h. mit (rechts) und ohne (links) koadsorbierten Sauerstoff zusammen mit einer Anpassung an die experimentellen

⁸Hierbei ist zu beachten, daß der gesamte Anregungsprozeß innerhalb des ultrakurzen IR-Pulses erfolgt.

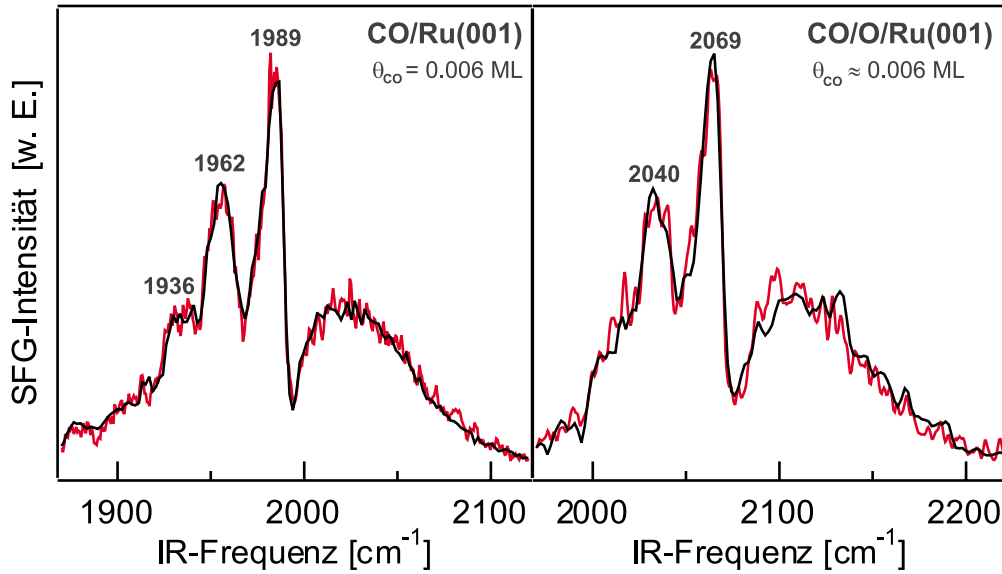


Abbildung 5.4: SFG-Spektren der C–O-Streckschwingung von CO/Ru(001) (links) und CO/O/Ru(001) mit $\theta_{CO} \approx 0.6$ ML (rechts) bei 95 K und $\theta_{CO} = 0.006$ ML. Die angegebenen Frequenzen ergeben sich aus einer Simulation der Daten entsprechend Gl. 4.1. Die Anharmonizitätskonstanten der C–O-Streckschwingung für CO/Ru(001) und CO/O/Ru(001) ergeben sich zu 13.6 cm^{-1} bzw. 14.6 cm^{-1} (siehe Text).

Daten dargestellt. Die Spektren wurden bei 95 K, einer CO-Bedeckung von 0.006 ML und bei Anregung mit einer IR-Pulsenergie von $11 \mu\text{J}$ erhalten. Die CO-Bedeckung wurde über die TDS-Analyse ermittelt (vgl. Abschn. 4.2.2). Bei der numerischen Simulation der Spektren müssen bei CO/Ru(001) drei, bei CO/O/Ru(001) zwei Resonanzen berücksichtigt werden. Dabei ist jede der Resonanzen durch eine Resonanzfrequenz, eine Linienbreite und eine Amplitude charakterisiert (vgl. Gl. 4.1). Die Resonanzfrequenz der Fundamentalen für CO/Ru(001) liegt bei $1988.5 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert steht im Einklang mit FTIR-Daten, die bei 30 K und $\theta_{CO} = 0.0025$ ML gemessen wurden [Jak97]. Die Frequenz des $v=1 \rightarrow 2$ -Übergangs beträgt $1961.4 \pm 0.4 \text{ cm}^{-1}$. Unter Verwendung dieser beiden Übergangsfrequenzen läßt sich die Anharmonizitätskonstante $x_e \omega_e$ der C–O-Streckschwingung nach $x_e \omega_e = (\omega_{0 \rightarrow 1} - \omega_{1 \rightarrow 2})/2$ zu 13.6 cm^{-1} bestimmen. Für einen Morse-Oszillator kann damit die Dissoziationsenergie D_0 der C–O-Bindung (über die Berechnung der Muldentiefe D_e des Morse-Potentials nach $D_e = \hbar \omega_e / (4x_e)$ und Abzug der Nullpunktsenergie) zu $9.1 \pm 0.1 \text{ eV}$ ermittelt werden. Dieser Wert ist kleiner als der Gasphasenwert von 11.09 eV [Rat80], was die Tatsache widerspiegelt, daß die Adsorption von CO an Metalloberflächen zu einer Schwächung der C–O-Bindung führt. Dieser Effekt folgt aus der Rückbindung des Metalls an das Adsorbat, bei deren Ausbildung Elektronendichte vom Metall in das antibindende $2\pi^*$ -Orbital von CO transferiert wird. Der hier für einen Morse-Oszillator ermittelte Wert für die Anharmonizitätskonstante von $x_e \omega_e = 13.6 \text{ cm}^{-1}$ steht in

guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis früherer Untersuchungen [Jak98b].

Das für die Experimente verwendete $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ -Gas war nicht isotonenrein. Es enthielt etwa 1% $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ -Isotop. Für die Resonanzfrequenz von $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ wurde bei 30 K ein Wert von 1945 cm^{-1} erhalten [Jak97]. Für eine Proben temperatur von 90 K würde man eine Rotverschiebung dieses Werts auf $1943\text{--}1944\text{ cm}^{-1}$ erwarten.⁹ Da die Linienbreite des $v=2\rightarrow 3$ -Übergangs bei den Messungen bei 95 K typischerweise 11 cm^{-1} (FWHM) beträgt, kann ein Beitrag der Fundamentalen des $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ -Isotops zum beobachteten $v=2\rightarrow 3$ -Übergang bei 1936 cm^{-1} nicht ausgeschlossen werden.

Berücksichtigt man allerdings sowohl den $v=1\rightarrow 2$ - als auch den $v=2\rightarrow 3$ -Übergang bei $1935.7\pm 0.6\text{ cm}^{-1}$, läßt sich neben der ersten Anharmonizitätskonstanten $x_e\omega_e$ auch die zweite Anharmonizitätskonstante $y_e\omega_e$ der C–O-Streckschwingung bestimmen. Für $x_e\omega_e$ erhält man dann einen Wert von 15 cm^{-1} , für $y_e\omega_e$ 0.17 cm^{-1} . Die Dissoziationsenergie D_0 läßt sich nun graphisch ermitteln, indem man die Übergangsfrequenzen für $v\rightarrow v+1$ als Funktion der Schwingungsquantenzahl v aufträgt („Birge-Sponer-Auftragung“) und die Fläche unter der Kurve bestimmt. Auf diese Weise ergibt sich die Bindungsdissoziationsenergie D_0 der C–O-Bindung zu $9.4\pm 0.1\text{ eV}$.

Die FWHM der Fundamentalen beträgt $\Gamma_{01}=8.4\pm 0.2\text{ cm}^{-1}$, die des $v=1\rightarrow 2$ -Übergangs $\Gamma_{12}=14.5\pm 0.6\text{ cm}^{-1}$. Beim Vergleich dieser beiden Linienbreiten muß die Linienverbreiterung der Fundamentalen als Folge der hohen IR-Intensität („power broadening“) und der eingeschränkten instrumentellen Auflösung berücksichtigt werden. Die Linienbreite des $v=1\rightarrow 2$ -Übergangs sollte daher nicht mit der hier ermittelten Linienbreite der Fundamentalen, sondern mit der Linienbreite des ungesättigten $v=0\rightarrow 1$ -Übergangs verglichen werden. Diese wurde in FTIR-Experimenten bei 100 K zu 5 cm^{-1} (FWHM) bestimmt [Jak98b]. Im Limit von $T=0\text{ K}$ trägt nur die Energierelaxationszeit T_1 zur Linienbreite bei. In diesem Fall ist $\Gamma_{01}=1/T_1^{01}$ und $\Gamma_{12}=1/T_1^{01}+1/T_1^{12}+1/T_1^{02}$. Nimmt man für die Relaxation der angeregten C–O-Streckschwingung einen Zerfall über die Anregung von Elektron-Loch-Paaren im Metall an [Jak98b], würde man auf Grund der unterschiedlichen Größe des verfügbaren Phasenraums erwarten, daß $1/T_1^{02}\sim 2\times 1/T_1^{01}$ beträgt, da zweimal soviel Energie dissipiert wird. Entsprechend ergibt sich $1/T_1^{12}\sim 1/T_1^{01}$, so daß $\Gamma_{12}\sim 4/T_1^{01}$. Durch Messungen der Linienbreite bei niedriger Temperatur kann für $1/T_1$ eine obere Grenze von 2.5 cm^{-1} abgeschätzt werden [Jak98b]. Für den Beitrag der Besetzungsdauer zur Linienbreite des $v=1\rightarrow 2$ -Übergangs erhält man damit $\Gamma_{12}\leq 10\text{ cm}^{-1}$.

Bei Temperaturen von $T\geq 100\text{ K}$ wird als Folge reiner Dephasierungsprozesse ein temperaturabhängiger Beitrag $\Gamma_{12}^*(T)$ zur Linienbreite beobachtet. Er ist, wie im Folgenden näher ausgeführt, größer als der von Γ_{01}^* , jedoch kleiner als der von Γ_{02}^* . Der letztere Beitrag ergibt sich auf der Grundlage der Störungstheo-

⁹auf der Grundlage des Austauschmodells bei niedrigen Bedeckungen ($\theta_{\text{CO}}\approx 0.003\text{ ML}$), vgl. [Jak97]

rie zu $\Gamma_{02}^* = 4\Gamma_{01}^*$ [Jak98b].¹⁰ Die beobachteten Linienbreiten von 14.5 cm^{-1} bzw. 12.4 cm^{-1} (vgl. Tab. 5.1) bei 95 K deuten somit auf $\Gamma_{01}^* < \Gamma_{12}^* < 2\Gamma_{01}^*$ hin.

Die temperaturabhängigen Ergebnisse hinsichtlich der Linienbreite des $v=1 \rightarrow 2$ -Übergangs lassen eine tiefergehende Diskussion zu. Wie aus Tab. 5.1 ersichtlich, nimmt die Linienbreite (FWHM) bei Erhöhung der Temperatur von 100 K auf 300 K um etwa das Doppelte auf einen Wert von 25.4 cm^{-1} zu. Für Γ_{02} würde man bei dieser Temperatur nach Jakob und Persson eine Linienbreite von $\Gamma_{02}(300 \text{ K}) = 2\Gamma_{01}(0 \text{ K}) + 4[\Gamma_{01}(300 \text{ K}) - \Gamma_{01}(0 \text{ K})] = 45 \text{ cm}^{-1}$ mit einem temperaturabhängigen Anteil $\Gamma_{02}^*(300 \text{ K})$ von 40 cm^{-1} erwarten [Jak98b]. Für den $v=1 \rightarrow 2$ -Übergang wurde bei dieser Temperatur allerdings ein temperaturabhängiger Anteil Γ_{12}^* von 15.4 cm^{-1} erhalten, welcher näher am FTIR-Wert von $\Gamma_{01}^*(300 \text{ K}) = 10 \text{ cm}^{-1}$ liegt [Jak98b]. Es zeigt sich, daß die Linienbreite des $v=1 \rightarrow 2$ -Übergangs (ähnlich der des $v=0 \rightarrow 2$ -Übergangs) bei höheren Temperaturen stärker durch Phasen- als Energierelaxationsprozesse bestimmt wird. Die experimentellen Daten für 95 K und 300 K deuten auf $\Gamma_{01}^* < \Gamma_{12}^* < 2\Gamma_{01}^*$ hin. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur auf 400 K erfolgt gegenüber der Linienbreite bei 300 K nur noch eine geringe Zunahme um $2\text{--}3 \text{ cm}^{-1}$.¹¹ Eine endgültige Erklärung für dieses Verhalten steht noch aus. Wie allerdings anhand von Abb. 5.3 zu sehen, führt die Rotverschiebung der Fundamentalen bei höherer Temperatur dazu, daß die Schwingungsbanden des $v=0 \rightarrow 1$ - und $v=1 \rightarrow 2$ -Übergangs überlappen. Als Folge davon wird möglicherweise eine (gegenüber der tatsächlichen Linienbreite) verringerte Linienbreite beobachtet.

Berechnungen im Rahmen von Drei-Niveau-Bloch-Gleichungen sollten es ermöglichen, weitere Erkenntnisse hinsichtlich der beteiligten Dephasierungs- und Energierelaxationsprozesse zu gewinnen. Mit Hilfe solcher Berechnungen kann möglicherweise auch die Änderung der Intensitätsverhältnisse von der Fundamentalen zum $v=1 \rightarrow 2$ -Übergang bei Erhöhung der Temperatur beschrieben werden.

Der Effekt einer veränderten chemischen Umgebung auf die Frequenz der C–O-Streckschwingung wurde untersucht, indem O und CO auf Ru(001) koadsorbiert wurden. Die Koadsorption von Sauerstoff führt als Folge der sich ändernden elektronischen Struktur des Systems zu einer Zunahme der Resonanzfrequenz der C–O-Streckschwingung [Hof91, Kos92]. Dies läßt sich über die hohe Elektronenaffinität von Sauerstoff erklären. Sie führt zu einer verringerten Elektronendichte an der Metalloberfläche und somit zu einer schwächeren Rückbindung zwischen Metall und dem $2\pi^*$ -Orbital von CO. Vor den SFG-Experimenten zur C–O-Streckschwingung wurde zunächst ein Spektrum des nichtresonanten Hintergrundes von O/Ru(001) bei 400 K aufgenommen und anschließend auf 95 K abgekühlt. Auf der rechten Seite von Abb. 5.4 ist ein typisches SFG-Spektrum des Koadsorbatsystems dargestellt. Es wurde, ausgehend von einer Sättigungsbedeckung von

¹⁰Dieser Zusammenhang ergibt sich durch Anwendung der Störungstheorie erster Ordnung [Jak98b]. Für die Dephasierung spielen möglicherweise auch höhere Ordnungen eine Rolle.

¹¹Hierbei wurden mehrere Messungen berücksichtigt.

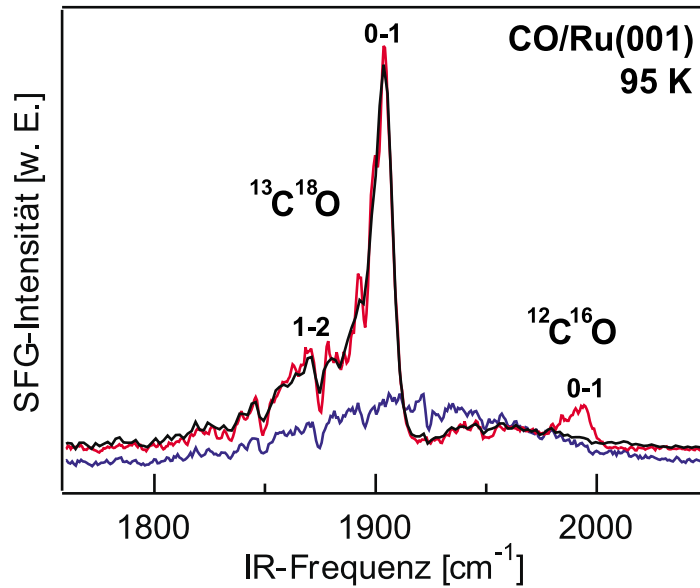


Abbildung 5.5: SFG-Spektrum der C–O-Streckschwingung von $^{13}\text{C}^{18}\text{O}/\text{Ru}(001)$ bei 95 K und $\theta_{\text{CO}} \approx 0.01$ ML. Für die Anpassung an die Daten wurde das SFG-Spektrum einer reinen Oberfläche bei 530 K berücksichtigt. Der $\nu=1 \rightarrow 2$ -Übergang der $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ -Streckschwingung ist wegen der schwankenden IR-Absorption im relevanten Frequenzbereich nur schwer zu erkennen. Unterhalb von 2000 cm^{-1} ist die Fundamentale des $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ -Isotops zu sehen.

Sauerstoff auf Ru(001), bei einer CO-Bedeckung von etwa 0.006 ML aufgenommen (vgl. Abb. 3.13). Die Resonanzfrequenzen des $\nu=0 \rightarrow 1$ - und $\nu=1 \rightarrow 2$ -Übergangs betragen $2068.8 \pm 0.3 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $2040 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$. Die Analyse verschiedener Spektren, die unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen aufgenommen wurden, ergibt eine Anharmonizitätskonstante von $14.6 \pm 0.7 \text{ cm}^{-1}$. Für einen Morse-Oszillator ergibt sich damit eine C–O-Bindungsdissoziationsenergie von $9.3 \pm 0.5 \text{ eV}$. Im Rahmen der Meßgenauigkeit entspricht dieser Wert dem für CO/Ru(001). Auf Grund der Elektronegativität des koadsorbierten Sauerstoffs hätte man eine stärkere C–O-Bindung (als Folge einer schwächeren Rückbindung des Metalls an das Adsorbat) erwarten können.

5.2.5 Abhängigkeit von dem CO-Isotop

Um den Einfluß einer Änderung der reduzierten Masse von CO auf die Stärke der Bindungsanharmonizität zu untersuchen, wurden SFG-Spektren der C–O-Streckschwingung von $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ auf Ru(001) aufgenommen. Dabei ist anzumerken, daß die Messungen im Falle des $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ -Isotops¹² durch IR-Absorption im Strahlengang außerhalb der UHV-Kammer erschwert werden. Wie das SFG-Spektrums

¹²und in gleicher Weise beim $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ -Isotop

Isotop	ν_{0-1} [cm ⁻¹]	ν_{1-2} [cm ⁻¹]	Γ_{0-1} [cm ⁻¹]	Γ_{1-2} [cm ⁻¹]
¹² C ¹⁶ O	1990.5±0.2	1961.5±0.2	7.9±0.2	11.7±0.5
¹³ C ¹⁸ O	1905.7±0.1	1887.6±0.6	12.8±0.1	15.5±1.6

Tabelle 5.2: Resonanzfrequenzen und Linienbreiten des $v=0\rightarrow 1$ - und $v=1\rightarrow 2$ -Übergangs der C–O-Streckschwingung von ¹²C¹⁶O/Ru(001) und ¹³C¹⁸O/Ru(001) bei 95 K und $\theta_{\text{CO}}\approx 0.01$ ML.

der reinen Oberfläche in Abb. 5.5 zeigt, gibt es neben kleineren Schwankungen auch größere „Einbrüche“ in der Intensität, die zum Teil mit der Lage des $v=1\rightarrow 2$ -Übergangs interferieren. Es mußte daher ein SFG-Spektrum der reinen Oberfläche aufgenommen und bei der numerischen Simulation der Spektren nach Gl. 4.1 zur Beschreibung des nichtresonanten SFG-Signals verwendet werden. Auf diese Weise kann, wie anhand der Anpassung an das SFG-Spektrum zu sehen ist, die frequenzabhängige Änderung der IR-Intensität größtenteils beschrieben werden.

Der $v=1\rightarrow 2$ -Übergang der ¹³C–¹⁸O-Streckschwingung liegt bei etwa 1880 cm⁻¹. Das gezeigte Spektrum ist Teil einer Serie von SFG-Spektren, in denen die Abhängigkeit von der Bedeckung untersucht wurde. Ein Vergleich dieser Spektren ermöglicht es, den $v=1\rightarrow 2$ -Übergang durch sein Verschwinden bei CO-Bedeckungen von 2–3% einer Monolage eindeutig zu identifizieren. In Tab. 5.2 sind die Resonanzfrequenzen und Linienbreiten der Fundamentalen und des $v=1\rightarrow 2$ -Übergangs der ¹³C–¹⁸O- und ¹²C–¹⁶O-Streckschwingung gegenübergestellt.

Wie aus Tab. 5.2 ersichtlich, erhält man bei $\theta_{\text{CO}}\approx 0.01$ ML eine größere Anharmonizitätskonstante $x_e\omega_e=14.5$ cm⁻¹ für ¹²C¹⁶O als zuvor bei $\theta_{\text{CO}}\approx 0.006$ ML (vgl. Abschn. 5.2.4).¹³ Der Einfluß der intermolekularen Wechselwirkungen macht sich also schon bei sehr niedrigen CO-Bedeckungen bemerkbar. Für ¹³C¹⁸O erhält man eine Anharmonizitätskonstante $x_e\omega_e$ von 13.5 cm⁻¹. Für einen Morse-Oszillator ergeben sich damit C–O-Dissoziationsenergien von 8.5±0.5 eV (¹³C¹⁸O) und 8.6±0.1 eV (¹²C¹⁶O).

5.3 Zusammenfassung und Ausblick

Die hohe IR-Intensität und die Verwendung von Breitband-IR-Pulsen führt zu einer starken Anregung (Sättigung) der Fundamentalen der C–O-Streckschwingung und ermöglicht die simultane Beobachtung der Fundamentalen und der nachfolgenden $v=1\rightarrow 2$ - und $v=2\rightarrow 3$ -Übergänge. Da intermolekulare Wechselwirkungen die Frequenzen dieser Übergänge beeinflussen, ist eine eindeutige Bestimmung der Bindungsanharmonizität nur bei sehr kleinen Bedeckungen, bei denen die intermolekularen Wechselwirkungen vernachlässigbar sind, möglich. Un-

¹³Mit zunehmender CO-Bedeckung wurden unter diesen Anregungsbedingungen $x_e\omega_e$ -Werte bis zu 15 cm⁻¹ bei $\theta_{\text{CO}}=0.02$ ML erhalten (vgl. Abb. 6.8).

ter solchen Bedingungen wurde die Anharmonizitätskonstante der C–O-Bindung von CO/Ru(001) zu $x_e\omega_e=13.6\text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Für die C–O-Bindung von CO/O/Ru(001) erhält man eine Anharmonizitätskonstante von 14.6 cm^{-1} . Aus der Temperaturabhängigkeit des $v=1\rightarrow 2$ -Übergangs lassen sich wertvolle Rückschlüsse bzgl. der Relaxation der Schwingungsenergie gewinnen. So zeigt sich, daß die Linienbreite bei höheren Temperaturen stärker durch Phasen- als durch Energierelaxationsprozesse bestimmt wird. Die experimentellen Daten bis 300 K deuten auf $\Gamma_{01}^* < \Gamma_{12}^* < 2\Gamma_{01}^*$ hin.

Wie im nachfolgenden Kapitel gezeigt wird, können durch Untersuchungen des $v=1\rightarrow 2$ -Übergangs in Abhängigkeit von der Bedeckung Informationen über die Energieübertragung zwischen adsorbierten Molekülen erhalten werden. Dabei stellte sich heraus, daß sich der $v=1\rightarrow 2$ -Übergang der C–O-Streckschwingung als ein empfindlicher Indikator für die Lokalisierung von Schwingungsenergie auswies.

Durch die Verwendung von Breitband-IR-SFG-Spektroskopie sollte es außerdem in Zukunft möglich sein, zeit- und frequenz aufgelöste Untersuchungen zur Schwingungsenergielaxation nach IR-Anregung durchzuführen.