

7 Zeitaufgelöste Schwingungsspektroskopie von CO/Ru(001)

Wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt werden konnte, ist es mit Hilfe der Breitband-IR-Summenfrequenz-Erzeugung (SFG) möglich, Schwingungsspektroskopie mit hoher Empfindlichkeit und ohne Durchstimmen der IR-Frequenz zu betreiben. Im folgenden Kapitel wird die Verwendung von SFG als adsorbatspezifische Abfragemethode (Probe) nach Aufheizen der Oberfläche bzw. dem Auslösen einer Oberflächenreaktion mit Hilfe eines Anregungspulses (Pump) vorgestellt. Diese Technik erlaubt, die Schwingungsdynamik der C–O-Streckschwingung von CO/Ru(001) unter Bedingungen, unter denen CO-Desorption erfolgt, zu untersuchen.

7.1 Einleitung und Stand der Forschung

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, wurde zeitaufgelöste Schwingungsspektroskopie in früheren Untersuchungen verwendet, um Informationen über den Energieaustausch zwischen Adsorbat und Substrat zu erlangen [Dai95, Dum99]. Durch Verwendung von ps-Pulsen konnte der Energieaustausch zwischen CO und verschiedenen Metallsubstraten [Ger93a, Cul93, Ban99] nach optischer Anregung anhand transienter Frequenzverschiebungen der C–O-Streckschwingungsbande studiert werden. Außerdem wurde die Schwingungsrelaxation von CO [Mor92, Guy90] und die reversible chemische Umwandlung von Formate [Ban98] an Oberflächen untersucht. Diese Experimente waren allerdings auf Oberflächentemperaturen, bei denen keine Reaktion (Desorption) erfolgt, beschränkt. Durch intensive Pump-Pulse ist es jedoch möglich, Oberflächentemperaturen zu erzeugen, durch die höherfrequente Schwingungsmoden des Adsorbat/Substrat-Komplexes thermisch angeregt werden [Bon00, Hes00b].¹ Diese Schwingungsmoden spielen eine wichtige Rolle in der Oberflächenchemie.

¹vgl. Abb. 2.5 für eine Übersicht über die Schwingungsmoden von CO/Ru(001)

7.2 Zeitaufgelöste Summenfrequenz-Erzeugung

Es gibt prinzipiell zwei Typen zeitaufgelöster SFG-Experimente an Oberflächen. Der erste Typ ermöglicht die Messung der Dephasierungszeit T_2 einer Schwingungsresonanz. In diesem Experiment erzeugt ein ultrakurzer IR-Puls eine kohärente Anregung einer Schwingungspolarisation, welche im Anschluß als Folge von Dephasierung zerfällt. Das Ausmaß der Kohärenz kann mit Hilfe eines sichtbaren Aufkonversions-Pulses, der gegenüber dem Infrarot-Puls verzögert wird, abgefragt werden. Das abgestrahlte SFG-Signal wird (spektral) integriert und die auf diese Weise erhaltene SFG-Intensität als Funktion der Verzögerung zwischen IR- und VIS-Puls gemessen. Über den exponentiellen Zerfall der SFG-Intensität bei positiven Verzögerungen zwischen IR- und VIS-Puls² nach $e^{-t/\tau}$ kann die Dephasierungszeit $T_2=2\tau$ erhalten werden.³ Beispiele für diesen Typ sind in den Abb. 7.3 und 7.4 für die C–O-Streckschwingung auf Ru(001) dargestellt.

Beim zweiten Typ des SFG-Experiments wird ein intensiver Pump-Puls zur Photoanregung des Adsorbat-/Substratsystems und ein schwacher SFG-Probe-Puls zur Abfrage verwendet, wie in Abb. 1.2 schematisch dargestellt. Durch Variation der Verzögerung zwischen Pump- und Probe-Puls können auf diese Weise z.B. die transienten Änderungen der C–O-Streckschwingung nach Anregung mit 800 nm-Pulsen (vgl. Abb. 7.7) mitverfolgt werden.

7.3 Ergebnisse und Diskussion

7.3.1 SFG-Spektroskopie der C–O-Streckschwingung

Im Rahmen dieses Abschnitts soll zunächst auf die stationäre SFG-Spektroskopie der C–O-Streckschwingung bei 340 K eingegangen werden. Bei dieser Temperatur wurden die zeitaufgelösten SFG-Experimente unter Desorptionsbedingungen durchgeführt. Wie in Kap. 4 diskutiert wurde, hängt die Resonanzfrequenz der C–O-Streckschwingung ν_{C-O} von der Temperatur und Bedeckung ab. Auf der linken Seite von Abb. 7.1 ist ν_{C-O} in Abhängigkeit von der CO-Dosis dargestellt. Auffallend ist die starke Blauverschiebung von ungefähr 60 cm^{-1} . Sie geht auf eine Dipol-Dipol-Kopplung und chemische Effekte zurück⁴ und wurde schon in früheren Untersuchungen zur C–O-Streckschwingung CO/Ru(001) mittels IR-Spektroskopie beobachtet [Pfn80].

Die rechte Seite der Abb. 7.1 zeigt die volle Halbwertsbreite Γ_{C-O} der C–O-Streckschwingung in Abhängigkeit von der CO-Dosis. Mit zunehmender CO-Dosis durchläuft Γ_{C-O} ein ausgeprägtes Minimum. Dies ist die Folge der Ausbil-

²Dieser Zerfall der Kohärenz wird auch “Free-Induction Decay” (FID) genannt.

³Es sei angemerkt, daß die Zerfallszeit, die aus dem FID erhalten wird, nur in Abwesenheit inhomogener Verbreiterung gleich T_2 ist.

⁴vgl. Abschn. 4.2.4 für eine detaillierte Diskussion

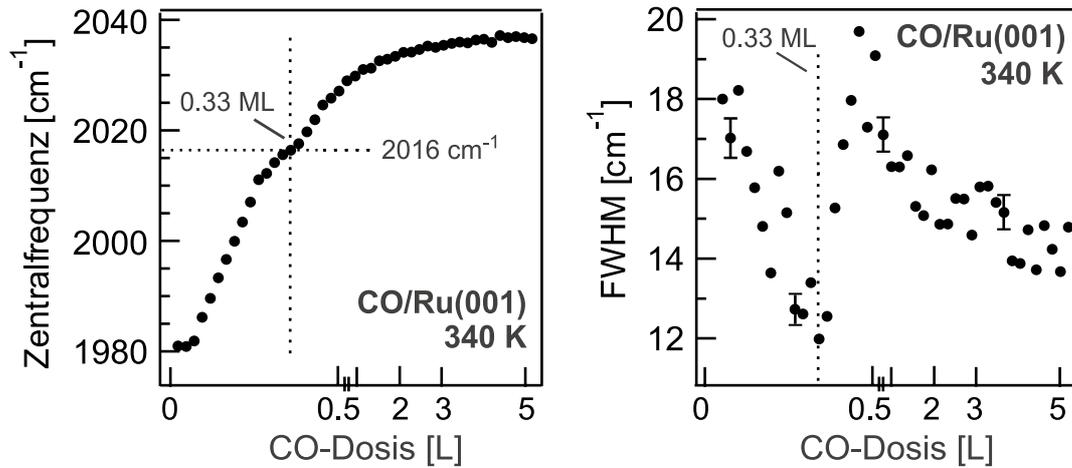


Abbildung 7.1: Resonanzfrequenz und Linienbreite der C–O-Streckschwingung von CO/Ru(001) als Funktion der CO-Dosis bei 340 K. Das Minimum der Linienbreite wird wie angedeutet bei $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML erreicht, die dieser Bedeckung entsprechende Resonanzfrequenz beträgt 2016 cm^{-1} (siehe Text).

dung einer CO-Adsorbatschicht mit langreichweitiger Ordnung ($(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -CO-Struktur) bei $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML, wie durch IR-Spektroskopie in Kombination mit LEED-Experimenten bestätigt wurde [Pfn80]. Das der minimalen Linienbreite entsprechende SFG-Spektrum ist in Abb. 7.2 zusammen mit einer Simulation der Daten dargestellt. Die Resonanzfrequenz der C–O-Streckschwingung beträgt bei dieser Temperatur $2015.5\pm 0.3\text{ cm}^{-1}$. Sie stellte die Grundlage für die Festlegung der Bedingungen in den zeitaufgelösten SFG-Experimenten unter Desorptionsbedingungen dar (vgl. Abschn. 7.3.4). Für diese Messungen wurden IR-Pulse mit einer Energie von $\sim 4\text{ }\mu\text{J}$ verwendet (vgl. Abschn. 3.1.5); ihr Spektrum ist in Abb. 7.2 gestrichelt dargestellt.

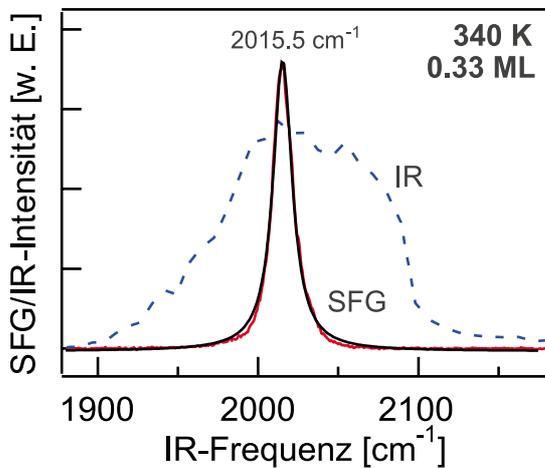


Abbildung 7.2: SFG-Spektrum der C–O-Streckschwingung von CO/Ru(001) zusammen mit einer Anpassung an die Daten entsprechend Gl. 4.1. Das SFG-Spektrum wurde bei 340 K und $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML erhalten, die Resonanzfrequenz beträgt 2015.5 cm^{-1} . Das Spektrum der verwendeten IR-Pulse ist gestrichelt dargestellt.

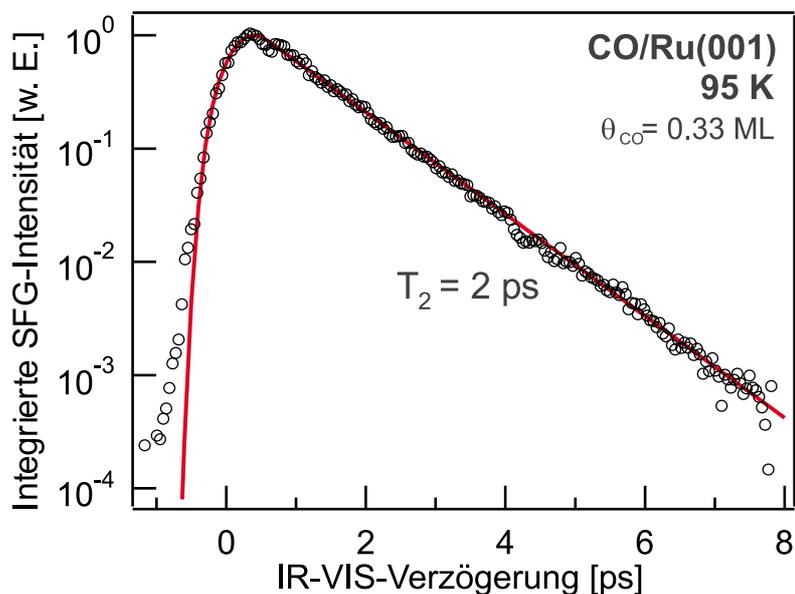


Abbildung 7.3: Freier Induktionszerfall (FID) der C–O-Streckschwingung von CO auf Ru(001) in einfachlogarithmischer Darstellung zusammen mit dem Ergebnis einer Berechnung nach einem 2-Niveau-System. Die Messung wurde bei 95 K und $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML durchgeführt. Die Dephasierungszeit T_2 der C–O-Streckschwingung ergibt sich zu $T_2=2\tau=2$ ps (siehe Text).

7.3.2 Freier Induktionszerfall der C–O-Streckschwingung

Der für die FID-Experimente verwendete Aufbau ist schematisch in Abb. 3.7 dargestellt. Wie bereits erwähnt, kann über die Messung des freien Induktionszerfalls die Dephasierungszeit T_2 ermittelt werden (vgl. Abschn. 7.2). Daneben bietet diese Messung die Möglichkeit, die Zeitauflösung des 800 nm-Pump/SFG-Probe-Experiments zu bestimmen. In Abb. 7.3 ist der freie Induktionszerfall der C–O-Streckschwingung bei 95 K und $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML dargestellt. Dieser wird durch das integrierte SFG-Signal in Abhängigkeit von der Verzögerung zwischen fs-IR- und fs-800 nm-Puls bestimmt. Um die FID-Experimente mit möglichst hoher Zeitauflösung durchführen zu können, wurden ultrakurze fs-800 nm-Pulse aus dem Verstärkersystem verwendet (vgl. Abschn. 3.3.1). Eine einfachlogarithmische Auftragung liefert die Dephasierungszeit T_2 der C–O-Streckschwingung über den linearen Abfall der SFG-Intensität bei positiven IR-VIS-Verzögerungen. Die Dephasierungszeit ist dabei für Verzögerungen, bei denen der zeitliche Überlapp zwischen IR- und VIS-Puls vernachlässigbar ist, von der Form der verwendeten Pulse unabhängig [Mii99]. In der FID-Messung wird, in Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen, eine Verschiebung t_0 des SFG-Intensitätsmaximums gegenüber dem Zeitnullpunkt von IR- und VIS-Puls beobachtet. Dabei nahm t_0 im Rahmen der in den Abb. 7.3 und 7.4 dargestellten FID-Messungen Werte von

~ 1 ps an.⁵ Zusammen mit den experimentellen Daten ist in den beiden Abbildungen das Ergebnis von Berechnungen auf der Grundlage eines Zwei-Niveau-Systems dargestellt (vgl. Abschn. 2.3.2). Es liefert eine gute Beschreibung des Signalverlaufs auch im Bereich des zeitlichen Überlapps zwischen IR- und VIS-Puls⁶ und ermöglicht es, die Verschiebung t_0 zu bestimmen. Die Genauigkeit, mit der der Zeitnullpunkt des 800 nm-Pump/SFG-Probe-Experiments bestimmt werden kann, wird daher durch die Verschiebung des SFG-Intensitätsmaximums gegenüber dem Zeitnullpunkt nicht eingeschränkt.⁷ Für den Zerfall der SFG-Intensität über $e^{-t/\tau}$ erhält man eine Zeitkonstante von $\tau=1$ ps. Für den Zerfall der IR-Polarisation ergibt sich somit eine Dephasierungszeit $T_2=2\tau=2$ ps.⁸ In einer früheren FID-Messung bei 93 K wurde für die Dephasierungszeit der C–O-Streckschwingung von CO/Cu(111) ein vergleichbarer Wert von $T_2=2\pm 0.3$ ps erhalten [Owr92]. Entsprechend Gl. 2.28 ist die Dephasierungszeit T_2 mit der Linienbreite Γ_{hom} eines homogen verbreiterten Übergangs verknüpft. Zur Linienverbreiterung tragen nach $1/T_2=1/2T_1+1/T_2^*$ die Energierelaxationszeit T_1 und die reine Dephasierungszeit T_2^* bei. Ausgehend von der bekannten Energierelaxationszeit $T_1\sim 2$ ps für CO/Cu(100) und CO/Pt(111) [Bec91, Mor92], wird entsprechend dieser Studie bei 93 K nur eine geringe Beteiligung der reinen Dephasierung ($1/T_2^*$) an der Dephasierungsrate ($1/T_2$) angenommen (vgl. Abschn. 2.3.2). Ein Vergleich der Dephasierungszeiten würde sich danach auf einen Vergleich der T_1 -Relaxationszeiten reduzieren. Die Messung der T_1 -Relaxation kann jedoch nur mit Pulsen τ_p durchgeführt werden, die kürzer als die Dephasierungszeit T_2 sind, d.h. die Experimente müßten unter Berücksichtigung des Ausmaßes an kohärenter Anregung interpretiert werden [Owr92]. In diesem Sinne ermöglichen herkömmliche Pump-Probe-Messungen keine „saubere“ Messung der T_1 -Relaxation, da die Transmission des Probe-Pulses sowohl durch T_1 als auch T_2 bestimmt wird.

Um den Einfluß der Temperatur zu untersuchen, wurde der freie Induktionszerfall der C–O-Streckschwingung bei 340 K (und $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML) untersucht. Er ist in Abb. 7.4 zusammen mit dem Ergebnis einer Zwei-Niveau-Rechnung dargestellt. Für die Dephasierungszeit T_2 erhält man einen Wert von 1.2 ps. Als wichtiges Ergebnis dieser Messung ist anzusehen, daß der freie Induktionszerfall über mehrere Größenordnungen durch einen exponentiellen Zerfall beschrieben werden kann. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß die Schwingungs-

⁵So erhält man für lorentzförmige Pulse mit der Pulsbreite T_{IR} und T_{VIS} und resonante IR-Anregung eine Verschiebung um t_0 [Mii99]:

$$t_0 = \frac{1}{T_2^{-1} - T_{\text{IR}}^{-1}} \ln \frac{T_2^{-1}}{T_2^{-1} + T_{\text{IR}}^{-1}} \quad (7.1)$$

⁶innerhalb dessen es als Folge kohärenter Effekte zu dem beobachteten, charakteristischen Signalverlauf kommt [Mii99]

⁷im Gegensatz zu den in Abschn. 3.3.1 beschriebenen experimentellen Einschränkungen bei der Nullpunktsbestimmung

⁸da die SFG-Intensität und IR-Polarisation über $I \propto |\mathbf{P}|^2$ miteinander verknüpft sind

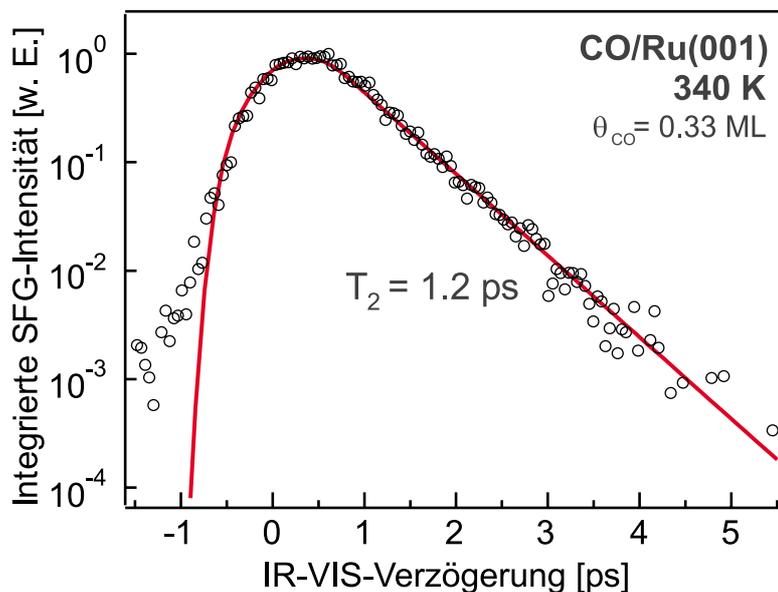


Abbildung 7.4: Freier Induktionszerfall (FID) der C–O-Streckschwingung von CO auf Ru(001) in einfachlogarithmischer Darstellung zusammen mit dem Ergebnis einer Berechnung für ein Zwei-Niveau-System. Die Messung wurde bei 340 K und $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML durchgeführt. Für die Dephasierungszeit T_2 der C–O-Streckschwingung erhält man einen Wert von $T_2=2\tau=1.2$ ps (siehe Text).

bande einer homogenen Linienverbreiterung unterliegt (vgl. Abschn. 7.2).

Der Vergleich von T_2 bei 95 K und 340 K zeigt, daß die durch den IR-Puls induzierte Phasenkohärenz der CO-Oszillatoren bei höherer Proben­temperatur schneller zerfällt, d.h. die C–O-Streckschwingung bei höherer Temperatur schneller dephasiert. Entsprechend Gl. 2.29 ist die Dephasierungszeit T_2 mit der Energierelaxationszeit T_1 und der reinen Dephasierungszeit T_2^* verknüpft (siehe oben). Es wird angenommen, daß die Besetzung in erster Linie über die Anregung von Elektron-Loch-Paaren im Metallsubstrat zerfällt [Jak98b]. Frühere Untersuchungen haben ergeben, daß ein solcher Zerfallsprozeß weitgehend temperaturunabhängig ist [Tob87, Per98]. Die reine Dephasierung wird gewöhnlich als ein Prozeß interpretiert, bei dem es als Folge anharmonischer Kopplung zwischen (hochfrequenten) Schwingungs­mode und niederfrequenten „Badmoden“ bzw. Phononen zu einem Verlust der Phasenkohärenz der hochfrequenten Oszillatoren kommen kann. Eine Erhöhung der Temperatur führt danach zu einer größeren Besetzung niederfrequenter Phononen und zu einer schnelleren Dephasierung als Folge einer höheren Kollisionsfrequenz (vgl. Abschn. 2.3.4). Die Temperaturabhängigkeit der Dephasierungszeit T_2 läßt sich also auf die Temperaturabhängigkeit reiner Dephasierungsprozesse zurückführen. Durch die Erhöhung der Proben­temperatur von 95 auf 340 K wird der Beitrag reiner Dephasierungsprozesse (T_2^*) an der Dephasierung dem der T_1 -Relaxation vergleichbar. Nimmt man an, daß bei 95 K $T_2^* \gg T_1$,

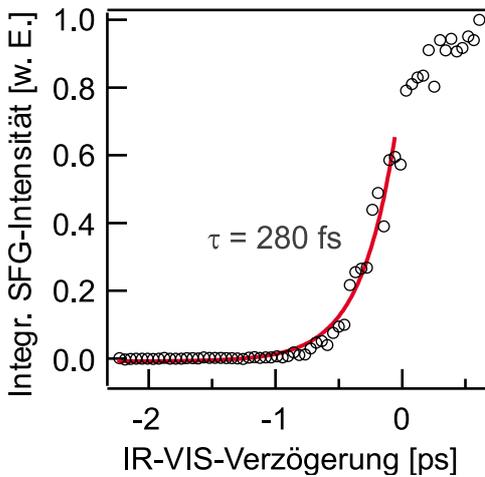


Abbildung 7.5: Kreuzkorrelation der Pump- und IR-Pulse, die im 800 nm-Pump/SFG-Probe-Experiment verwendet wurden. Die experimentellen Daten entsprechen den in Abb. 7.4 dargestellten Daten für negative Verzögerungen. Man erhält eine Kreuzkorrelationsbreite $T_{\text{IR/VIS}}=2\tau=560$ fs (siehe Text).

erhält man für T_1 einen Wert von 1 ps und damit für T_2 bei 340 K einen Wert von $T_2^*=3$ ps. Über die Verknüpfung der Dephasierungszeit mit der Linienbreite ist es, wie in Abschn. 3.3.2 gezeigt wird, außerdem möglich, die Linienbreite einer homogen verbreiterten Schwingungsbande direkt in der Zeitdomäne zu bestimmen.

Mißt man den Abfall der SFG-Intensität bei negativen IR-VIS-Verzögerungen, können Informationen über den zeitlichen Überlappbereich von IR- und VIS-Puls erhalten werden. Als Maß dient dabei die Kreuzkorrelationszeit $T_{\text{IR/VIS}}$ [Mii99]. $T_{\text{IR/VIS}}$ ist dabei über $T_{\text{IR/VIS}}=2\tau$ direkt mit der exponentiellen Zerfallskonstante τ der SFG-Intensität verknüpft. Wie in Abb. 7.5 dargestellt, liefert eine Anpassung an die Daten von Abb. 7.4 bei negativen Verzögerungen eine Zeitkonstante τ von 280 fs. Aus dieser läßt sich die Kreuzkorrelationszeit zu $T_{\text{IR/VIS}}=2\tau=560$ fs bestimmen.⁹

7.3.3 Schwingungsdynamik der C–O-Streckschwingung

Die Anregung der C–O-Streckschwingung wird durch die Absorption von 800 nm-110 fs-Laserpuls (Fokus-Durchmesser: 1.5 mm, Laserfluenz¹⁰: 19 J/m²) im Metallsubstrat ausgelöst. Auf diese Weise werden, wie in Abb. 7.6 dargestellt, zunächst nur die Ruthenium-Elektronen aufgeheizt (vgl. Abschn. 2.1.3). Als Folge der Elektronen-Phononen-Kopplung kommt es allerdings zur Gleichgewichtseinstellung von Elektronen und Phononen innerhalb von 1.5 ps [Fun00]. Vorangegangene Untersuchungen zu CO/Ru(001) haben gezeigt, daß der Energieaustausch zwischen Substrat und CO-Adsorbat vorrangig auf der Kopplung zwischen Phononen und CO mit einer Kopplungszeit von $\tau=1.0$ ps beruht [Fun00]. Wie aus

⁹Es sei angemerkt, daß das SFG-Signal bei negativen IR-VIS-Verzögerungen von der Form der verwendeten Pulse abhängt. Dem hier ermittelten Wert für $T_{\text{IR/VIS}}$ liegt die Annahme lorentzförmiger Pulse zugrunde [Mii99].

¹⁰vgl. Abschn. 7.3.5 hinsichtlich der angegebenen Laserfluenz

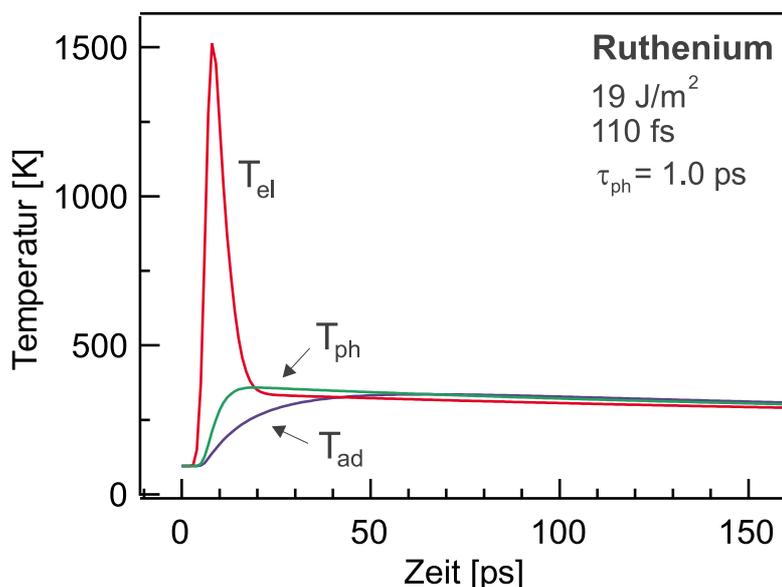


Abbildung 7.6: Zeitverlauf der Adsorbattemperatur als Folge der Ankopplung an die Wärmebäder der Elektronen und Phononen. Die Ankopplung des CO-Adsorbats wird im Rahmen des empirischen Reibungsmodells mit $\tau_{ph}=1.0$ ps und $\tau_{el}=\infty$ beschrieben (siehe Text).

Abb. 7.6 zu sehen ist, nimmt das Adsorbat die Temperatur des Phononenbades als Folge der schnellen Ankopplung schon nach ~ 4 ps an.

Die Ergebnisse der 800 nm-Pump/SFG-Probe-Experimente bei Anregung mit einer Laserfluenz von 19 J/m^2 sind in Abb. 7.7 dargestellt. Unter diesen Anregungsbedingungen erfolgt im Gegensatz zu den Messungen mit höherer Pumpfluenz (55 J/m^2), die im folgenden Abschnitt vorgestellt werden, keine Desorption von CO. Die Spektren der C–O-Streckschwingung wurden bei 95 K und einer CO-Bedeckung von 0.33 ML, entsprechend einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -CO-Struktur, aufgenommen. Die experimentellen Daten sind in Abb. 7.13 hinsichtlich der Resonanzfrequenz und Linienbreite, die durch Anpassung einer Lorentz-Funktion an die SFG-Spektren erhalten wurden, zusammengefasst. Auffällig ist die transiente Rotverschiebung der C–O-Streckschwingung von max. 6 cm^{-1} .

Um die Rotverschiebung von ν_{C-O} zu erklären, müssen einige der in Abschn. 2.3.5 aufgeführten Faktoren in Betracht gezogen werden: (1) Wie aus FTIR-Messungen an CO/Ru(001) bekannt ist [Jak97], führt eine Zunahme der Oberflächentemperatur zu einer Rotverschiebung von ν_{C-O} als Folge der anharmonischen Kopplung zwischen der (hochfrequenten) C–O-Streckschwingung und der (niederfrequenten) frustrierten Translation (vgl. Abschn. 4.2.3). Da die Oberfläche durch den Anregungspuls transient erwärmt wird, ist eine solche Rotverschiebung auch in den zeitaufgelösten SFG-Experimenten zu sehen. (2) Da für die Anregung intensive Laserpulse verwendet werden, könnte ein Phasenüber-

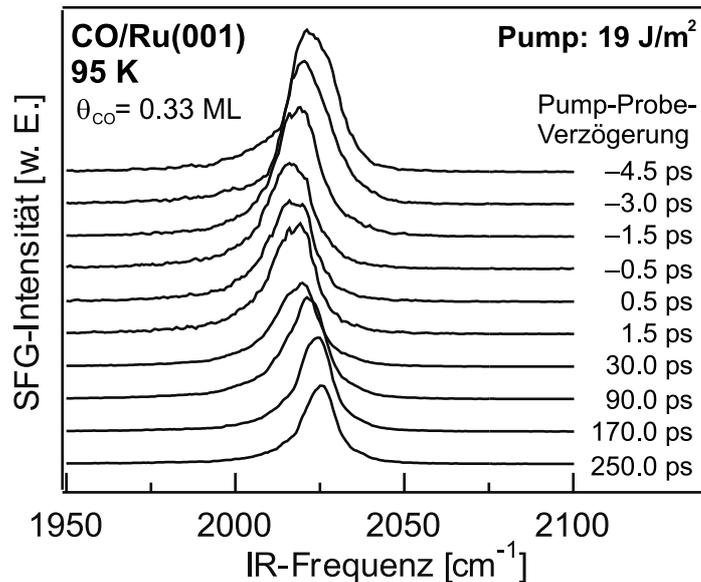


Abbildung 7.7: Transiente SFG-Spektren der C–O-Streckschwingung von CO/Ru(001) nach Anregung mit 800 nm-110 fs-Pump-Pulsen mit einer Fluenz von 19 J/m^2 , ausgehend von 95 K und $\theta_{\text{CO}}=0.33 \text{ ML}$ entsprechend einer $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -CO-Struktur.

gang von einem geordneten in einen ungeordneten Zustand der Adsorbatschicht verbunden mit Frequenzverschiebung und Linienverbreiterung eine Rolle spielen. Für eine ungeordnete Schicht würde man einen gaußförmigen Beitrag zur Linienbreite des Übergangs erwarten [Sch89]. Da die hier dargestellten SFG-Spektren sehr gut mit Hilfe von Lorentz-Funktionen beschrieben werden können, scheint ein solcher Phasenübergang nicht für die beobachtete Rotverschiebung verantwortlich zu sein. Um das Ausmaß der anharmonischen Kopplung von $\nu_{\text{C–O}}$ an die frustrierte Translation festlegen zu können, wurden die SFG-Spektren mit Hilfe des Austausch-Modells (vgl. Abschn. 4.2.3) simuliert. Einzelheiten bzw. Ergebnisse dieser Modellierung befinden sich in Abschn. 7.3.5.

Wie aus Abb. 7.7 ersichtlich, setzt die Frequenzverschiebung von $\nu_{\text{C–O}}$ schon bei negativen Verzögerungen zwischen Pump-Puls und SFG-Probe ein. Dieser Effekt ist eine Folge der endlichen Lebensdauer der durch den IR-Puls induzierten IR-Polarisation. Wie in Abschn. 7.3.2 detailliert dargestellt, zerfällt die IR-Polarisation bei 95 K mit $T_2=2 \text{ ps}$. Der Pump-Puls kann also auf der Zeitskala des Zerfalls der Polarisation eine Rotverschiebung von $\nu_{\text{C–O}}$ induzieren und auf diese Weise den freien Induktionszerfall der C–O-Streckschwingung „stören“ („perturbed free-induction decay“) [Ger94].

Im Zuge des zeitaufgelösten SFG-Experiments scheint die integrierte SFG-Intensität abzunehmen (z.B. beim Vergleich der SFG-Spektren bei Verzögerungen von -4.5 ps und 250 ps). Dieser Effekt ist nicht auf die Desorption von CO-Molekülen, sondern auf die Tatsache, daß zur Darstellung des gesamten Zeitver-

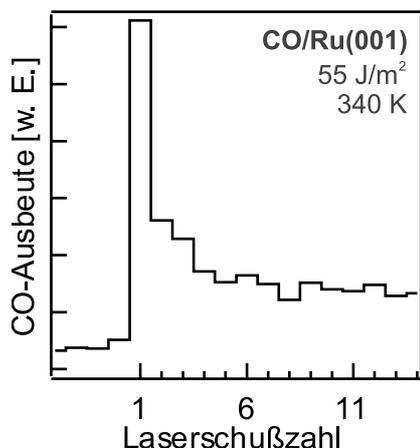


Abbildung 7.8: CO-Ausbeute in Abhängigkeit von der Laserschußzahl bei Anregung mit 800 nm-110 fs-Pulsen mit einer Fluenz von 55 J/m², ausgehend von 340 K und $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML. Durch den ersten Laserpuls werden $\sim 50\%$ der CO-Moleküle zur Desorption gebracht. Nach ~ 10 Laserpulsen erreicht die CO-Ausbeute einen konstanten Wert und beruht auf CO-Molekülen, die durch laserinduzierte Diffusion nachgeliefert werden (siehe Text).

laufs zwei Datensätze verwendet wurden, zurückzuführen.¹¹ Des Weiteren führt die (transiente) Erhöhung der Oberflächentemperatur zu einer Abnahme der integrierten SFG-Intensität (vgl. Abb. 4.4). Dieser Effekt trägt insbesondere zu dem in Abb. 7.10 sichtbaren Intensitätseinbruch im Bereich des Zeitnullpunkts bei.

7.3.4 Schwingungsdynamik unter Desorptionsbedingungen

Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse wurden bei Anregung mit Laserpulsen mit einer Fluenz von 55 J/m² erhalten. Unter diesen Anregungsbedingungen erfolgt Desorption von CO-Molekülen. Dies geht aus den in den Abb. 7.8 und 7.9 dargestellten Daten hervor: In beiden Experimenten wurde die CO-Ausbeute, ausgehend von einer Proben temperatur von 340 K und $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML, nach Anregung mit 800 nm-Laserpulsen mittels eines Massenspektrometers bestimmt (vgl. Abschn. 3.2). Die Laserpulse entsprachen dabei hinsichtlich Pulslänge und eingestrahelter Laserfluenz den im zeitaufgelösten SFG-Experiment verwendeten.

In Abb. 7.8 ist die CO-Ausbeute in Abhängigkeit von der Laserschußzahl dargestellt. Während durch den ersten Laserpuls $\sim 50\%$ der CO-Moleküle zur Desorption gebracht werden, nimmt die CO-Ausbeute beim Auftreffen weiterer Laserpulse ab. Nach Auftreffen von ~ 10 Laserpulsen erreicht sie einen fast konstanten Wert, da nur noch CO-Moleküle desorbiert werden, die durch laserinduzierte Diffusion (ausgelöst durch den vorangegangenen Laserpuls) in den vom Anregungspuls abgedeckten Bereich der Oberfläche gelangen.

In Abb. 7.9 ist das Flugzeitspektrum der photodesorbierten CO-Moleküle dargestellt. Durch Simulation der Daten wurde eine mittlere Translationsenergie von 700 K erhalten. Sie ist deutlich kleiner als die berechnete Adsorbattemperatur von etwa 900 K. Dieser Effekt der sogenannten Translationskühlung (“dynamical cooling”) wurde schon in vorangegangenen Untersuchungen zur Desorptionsdynamik

¹¹Sie wurden, wenngleich am selben Tag, nicht unmittelbar im Anschluß aneinander erhalten. Es wurde kein Versuch unternommen, die unterschiedlichen Intensitäten zu korrigieren.

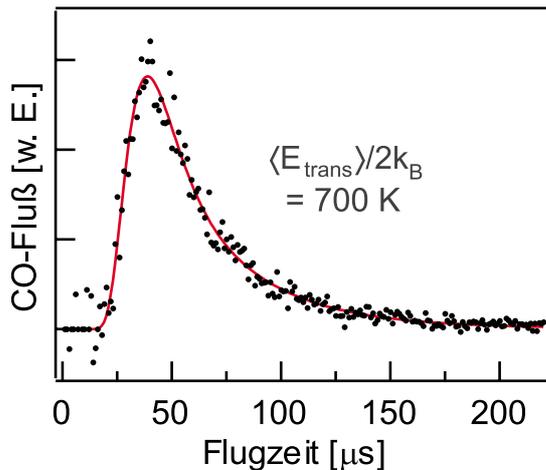


Abbildung 7.9: Flugzeitspektrum von CO nach Anregung mit 800 nm-110 fs-Laserpulsen ausgehend von 340 K und $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML. Durch Anpassung einer Verteilung an die experimentellen Daten erhält man eine mittlere Translationstemperatur von 700 K (siehe Text).

von CO/Ru(001) beobachtet. Er geht auf einen phononenvermittelten Desorptionsprozeß zurück, dessen Zeitskala zu schnell ist, um die Gleichgewichtseinstellung zwischen Adsorbat und Oberfläche zu ermöglichen [Fun00]. Die Ergebnisse der zeitaufgelösten SFG-Experimente für die Anregung mit einer Laserfluenz von 55 J/m^2 , ausgehend von 340 K und $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML, sind in Abb. 7.10 dargestellt.

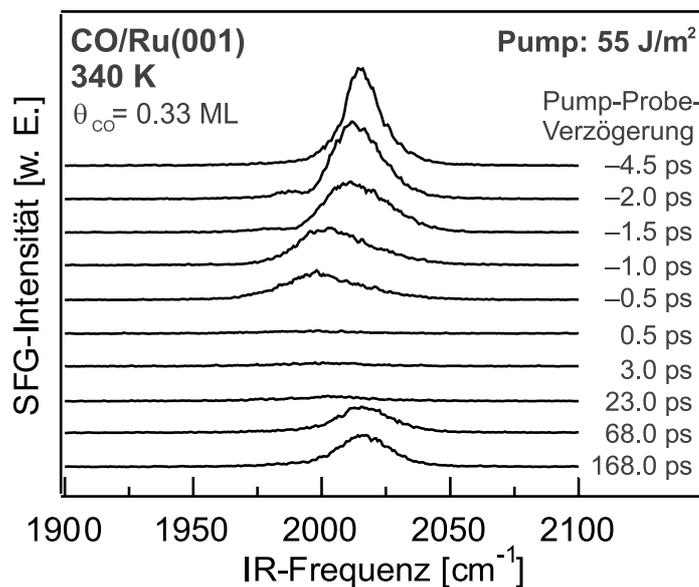


Abbildung 7.10: Transiente SFG-Spektren der C–O-Streckschwingung nach Anregung mit 800 nm-110 fs-Pump-Pulsen mit einer Fluenz von 55 J/m^2 , ausgehend von einer Probertemperatur von 340 K und einem Hintergrunddruck $p_{\text{CO}}=5 \times 10^{-6}$ mbar. Die CO-Bedeckung betrug 0.33 ML entsprechend einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -CO-Struktur auf Ru(001). Unter diesen Bedingungen erfolgt die Desorption von CO. Die SFG-Spektren geringer Intensität bei Verzögerungen von 0.5, 3 und 23 ps sind in Abb. 7.11 vergrößert dargestellt.

Da es bei diesen Anregungsbedingungen zur Desorption von CO kommt, muß vor jedem neuen Laserschuß¹² wieder die ursprüngliche CO-Bedeckung hergestellt werden. Diese Redosierung der Oberfläche erfolgte über den Hintergrund ($p_{\text{CO}}=5 \times 10^{-6}$ mbar) und durch laserinduzierte Diffusion der CO-Moleküle auf der Oberfläche. Die C–O-Streckschwingung unterliegt einer starken transienten Rotverschiebung, Linienverbreiterung und Intensitätsabnahme. Wie bereits bei der Anregung mit niedrigerer Laserfluenz beobachtet wurde, setzt die Frequenzverschiebung von $\nu_{\text{C-O}}$ schon bei negativen Verzögerungen zwischen Pump-Puls und SFG-Probe als Folge der Störung der IR-Polarisation durch den Pump-Puls ein (vgl. Abschn. 7.3.3). Die beobachtete Schwingungsdynamik kann nicht durch Desorption und nachfolgende Readsorption von CO bzw. Diffusion von CO erklärt werden, da diese Prozesse auf der betrachteten Zeitskala (\sim ps) und dem abgefragten Oberflächenbereich (IR-Durchmesser: \sim 0.3 mm) des Experiments vernachlässigbar sind. Die experimentellen Daten sind in Abb. 7.13 hinsichtlich der Resonanzfrequenz und Linienbreite, die durch Anpassung einer Lorentz-Funktion an die SFG-Spektren erhalten wurden, zusammengefaßt.

Um die transiente Rotverschiebung und Linienverbreiterung zu erklären, müssen neben den in Abschn. 7.3.3 angeführten Punkten (1) und (2) hinsichtlich der Beeinflussung von $\nu_{\text{C-O}}$ noch zwei weitere hinzugefügt werden: (3) Durch die Änderung der Bedeckung als Folge der CO-Desorption wird die spektrale Lage der C–O-Streckschwingung (durch die Änderung der Dipol-Dipol-Kopplungsstärke) beeinflusst (vgl. Abb. 7.1). Da die CO-Bedeckung allerdings mit zunehmender Zeit monoton abnimmt, kann dieser Mechanismus nicht die der Rotverschiebung nachfolgende Blauverschiebung erklären. (4) Als Folge der hohen Intensität der verwendeten Anregungspulse werden Oberflächentemperaturen erreicht, die prinzipiell die thermische Anregung auch anderer Moden (neben der frustrierten Translation) ermöglichen.¹³ Auf die Beteiligung der verschiedenen Schwingungsmoden von CO/Ru(001) an der Frequenzverschiebung von $\nu_{\text{C-O}}$ wird in Abschn. 7.3.5 detailliert eingegangen. Auf einige Aspekte hinsichtlich der SFG-Intensität und Frequenzverschiebung von $\nu_{\text{C-O}}$ soll jedoch schon an dieser Stelle eingegangen werden. Wie aus Abb. 7.10 ersichtlich, kommt es mit zunehmender Verzögerung zu einer starken Abnahme der SFG-Intensität; die integrierte SFG-Intensität (bezogen auf das SFG-Spektrum bei -4.5 ps) nimmt auf ein Minimum von 7% (bei 3 ps) ab. Der besseren Übersicht wegen sind die SFG-Spektren bei Verzögerungen von 0.5, 3 und 23 ps auf der linken Seite von Abb. 7.11 vergrößert dargestellt. Sie entsprechen den in Abb. 7.10 gezeigten SFG-Spektren. Ihre Intensität erstreckt sich über einen Spektralbereich von über 100 cm^{-1} . Exemplarisch für die Meßserie sind sie zusammen mit dem Ergebnis einer Anpassung dargestellt. Man erkennt, daß sich die SFG-Spektren auch unter diesen Anregungsbedingungen

¹²d.h., entsprechend der Repetitionsrate von 20 Hz, alle 50 ms

¹³Abbildung 2.5 gibt einen Überblick über die verschiedenen Schwingungsmoden von CO/Ru(001). In Abb. 7.14 ist ihre Besetzung in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

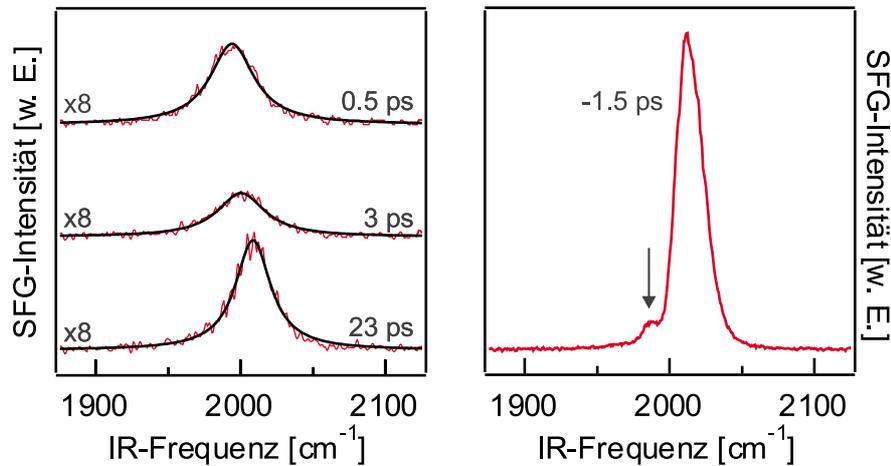


Abbildung 7.11: Transiente SFG-Spektren der C–O-Streckschwingung von CO auf Ru(001) nach Anregung mit 800 nm-110 fs-Pump-Pulsen mit einer Fluenz von 55 J/m^2 . Die SFG-Spektren sind Abb. 7.10 entnommen. Für Pump-Probe-Verzögerungen von 0.5 ps, 3 ps und 23 ps ist außerdem das Ergebnis einer Anpassung mittels einer Lorentz-Funktion dargestellt. Bei -1.5 ps wird, rotverschoben zur Resonanzfrequenz, ein zusätzlicher “Peak” beobachtet (siehe Text).

($T_{\text{ph}} \sim 900 \text{ K}$) gut mittels einer Lorentz-Funktion beschreiben lassen und daher nicht auf einen Ordnungs-Unordnungs-Übergang hinweisen (siehe oben).

Neben der geringen Intensität der SFG-Spektren im Bereich des Zeitnullpunkts ist ein weiterer Effekt im Hinblick auf die SFG-Intensität beobachtbar, nämlich die Abnahme der integrierten SFG-Intensität auf 45% der ursprünglichen Intensität (bei -4.5 ps) 168 ps nach Eintreffen des Pump-Pulses. Diese Intensitätsabnahme ist auf die Desorption von CO-Molekülen zurückzuführen. Nimmt man einen linearen Zusammenhang zwischen Bedeckung und SFG-Intensität an, was bei 200 K bis zu $\theta_{\text{CO}} = 0.33 \text{ ML}$ eine sehr gute Annahme darstellt (vgl. Abb. 4.11), entspricht die Abnahme der SFG-Intensität dem Anteil der desorbierten CO-Moleküle, also $\sim 50\%$. Dies entspricht etwa dem Anteil, der über die Abnahme der CO-Ausbeute mit zunehmender Laserschusszahl (vgl. Abb. 7.8) ermittelt wurde. Schwieriger ist es, die transiente Abnahme der SFG-Intensität zu erklären. Auf dieses Problem wird am Ende von Abschn. 7.3.5 eingegangen.

Wie bei der Diskussion möglicher Effekte hinsichtlich einer Verschiebung von $\nu_{\text{C-O}}$ unter Punkt (3) angedeutet wurde, ist es nicht möglich, die transiente Rotverschiebung als Folge einer Bedeckungsänderung¹⁴ zu erklären. Trotzdem spielt die Änderung der Bedeckung bei einer detaillierteren Betrachtung der transienten Frequenzverschiebung von $\nu_{\text{C-O}}$ eine Rolle. Wie aus Abb. 7.1 zu ersehen ist, geht eine Abnahme der CO-Bedeckung mit einer starken Rotverschiebung von $\nu_{\text{C-O}}$ einher. Für die C–O-Streckschwingung erhält man, ausgehend von

¹⁴welche durch die laserinduzierte CO-Desorption verursacht wird

$\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML, bei Verringerung der Bedeckung auf die Hälfte, eine Rotverschiebung um 20 cm^{-1} (vgl. Abb. 7.1). Ein solche Rotverschiebung würde man auch für das SFG-Spektrum bei 168 ps Verzögerung zumindest für eine Adsorbatschicht erwarten, die sich hinsichtlich der CO-Bedeckung im Gleichgewicht befindet. Gleichgewichtsbedingungen dürften sich aber nach 168 ps Verzögerung noch nicht eingestellt haben. So könnte z.B. die Desorption von CO dazu führen, daß ein gemitteltetes SFG-Signal mit Beiträgen von Oberflächenbereichen unterschiedlicher Bedeckung erhalten wird.¹⁵ Mit zunehmendem Anteil der Bereiche kleinerer Bedeckung an der SFG-Intensität würde $\nu_{\text{C-O}}$ eine stärkere Rotverschiebung erfahren. Die experimentellen Daten würden im Rahmen eines solchen Szenarios darauf hindeuten, daß nur ein kleiner Bereich innerhalb der insgesamt abgefragten Fläche nennenswerter CO-Desorption unterliegt. Die Beobachtung, daß die Linienbreite der C–O-Streckschwingung nach 168 ps um 7 cm^{-1} (FWHM) gegenüber dem anfänglichen Wert von $\sim 14 \text{ cm}^{-1}$ erhöht ist, steht mit einer Abnahme der CO-Bedeckung im Einklang. Für Desorption von 50% der CO-Moleküle würde man allerdings nur eine Zunahme der Linienbreite um $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$ erwarten (vgl. Abb. 7.1). Eine endgültige Erklärung für diese Diskrepanz steht noch aus. Da die Diffusion von Molekülen auf Metalloberflächen typischerweise auf einer μs -Zeitskala erfolgt, sollten Messungen bei größeren Verzögerungen zwischen Pump-Puls und SFG-Probe das beobachtete Verhalten erklären können.

Auf der rechten Seite von Abb. 7.11 ist das SFG-Spektrum bei -1.5 ps (aus der in Abb. 7.10 dargestellten Meßserie) vergrößert dargestellt. Etwa 10 cm^{-1} gegenüber der Resonanzfrequenz rotverschoben zeigt sich ein zusätzliches spektrales Merkmal. Es wurde nur für negative Verzögerungen von -1.5 und -2 ps beobachtet. Dieser "Peak" ist nicht auf chemische oder strukturelle Änderungen auf der Oberfläche, wie z.B. neue Adsorptionsplätze oder -geometrien, sondern auf die transiente „Störung“ der C–O-Streckschwingung zurückzuführen, welche durch den 800 nm-Anregungspuls induziert wird (vgl. Abb. 7.10). Eine analoge Beobachtung wurde schon in früheren VIS-Pump/IR-Probe-Messungen an CO/Pt(111) gemacht [Ger93b]. Entsprechend Berechnungen von SFG-Spektren der C–O-Streckschwingung auf Ru(001) sind die spektralen Änderungen in den Spektren und somit auch der zusätzliche "Peak" am stärksten ausgeprägt, wenn der Zerfall der IR-Polarisation (T_2) auf der Zeitskala der Änderungen der Resonanzfrequenz (τ) erfolgt und die Wechselwirkungszeit groß ist, d.h. das Verhältnis τ/T_2 klein ist [Rok00]. Nimmt man für die Berechnungen Bedingungen an ($\nu_{\text{C-O}}$ -Änderung: -20 cm^{-1} , $T_2=\tau=2$ ps), die mit den experimentellen Bedingungen vergleichbar sind, läßt sich der zusätzliche "Peak" bei Verzögerungen von -2 ps ohne die Annahme von chemischen oder strukturellen Änderungen auf der Oberfläche reproduzieren.

¹⁵Während die mittels SFG abgefragte Fläche über den IR-Fokus bestimmt werden kann (vgl. Abschn. 4.2.1), ist eine Abschätzung der Fläche, die nennenswerter CO-Desorption unterliegt, trotz Kenntnis des Pump-Fokus schwierig.

7.3.5 Modellierung und Interpretation

Der resonante Beitrag zum zeitaufgelösten SFG-Spektrum $I_{\text{SFG}}(\omega; \tau_d)$ bei der Verzögerung τ_d wird folgendermaßen berechnet:

$$I_{\text{SFG}}(\omega; \tau_d) \propto \left[\int dt e^{i\omega t} \int dz P_{\text{IR}}(z, t; \tau_d) E_{\text{VIS}}(z, t) \right]^2 \quad (7.2)$$

Dabei wird über das Strahlprofil integriert. $E_{\text{VIS}}(z, t)$ ist das elektrische Feld des sichtbaren Aufkonversions-Pulses und $P_{\text{IR}}(z, t; \tau_d)$ die IR-Polarisation des Schwingungsüberganges. Die IR-Polarisation ist proportional zum Nebendiagonalelement ρ_{12} der Dichtematrix ρ , deren Zeitentwicklung über die optischen Bloch-Gleichungen beschrieben wird (vgl. Abschn. 2.3.2). Um die zeitabhängige Linienbreite $\Gamma(t)$ und Zentralfrequenz $\omega_{\text{CO}}(t)$ der C–O-Streckschwingung zu bestimmen, wird zunächst mit Hilfe des Zwei-Temperatur-Modells (vgl. Abschn. 2.1.3) die transiente Phonontemperatur T_{ph} nach der Laseranregung berechnet. Das empirische Reibungsmodell erlaubt es, ausgehend von der transienten Elektronen- und Phonontemperatur, die zeitabhängige Besetzung der frustrierten Translationsmode, welche durch eine Adsorbattemperatur T_{ad} charakterisiert ist, zu berechnen (vgl. Abschn. 2.2.1). Aus früheren Experimenten ergab sich für die Beschreibung der Ankopplung an das Phononenbad eine Kopplungszeit von $\tau_{\text{ph}}=1$ ps [Fun00]. Das Ergebnis einer solchen Berechnung ist in Abb. 7.6 für eine Anregung mit 19 J/m^2 dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit von $\Gamma(T_{\text{ad}})$ und $\omega_{\text{CO}}(T_{\text{ad}})$ wird durch die anharmonische Kopplung ($\delta\omega=-3 \text{ cm}^{-1}$) an die frustrierte Translationsmode und durch die Dipol-Dipol-Kopplung bestimmt (vgl. Abschn. 4.2.3). Den von Bo Persson berechneten Temperaturverlauf zeigt Abb. 7.12 [Per86]. Durch Vergleich der experimentellen Daten (bei 19 J/m^2) mit den Werten, die nach dem Modell berechnet wurden, lassen sich die den Resonanzfrequenzen bzw. Linienbreiten entsprechenden Temperaturen bestimmen und auf diese Weise auch die (über das Zwei-Temperatur- und Reibungsmodell ermittelte) Laserfluenz eichen. Auf diese Weise erhält man $\Gamma(t)$ und $\omega_{\text{CO}}(t)$. Bei der Modellierung der SFG-Spektren mit Hilfe der optischen Bloch-Gleichungen (siehe oben) wurden zudem räumliche und kohärente Effekte, die sich als Folge der Störung des freien Induktionszerfalls ergeben, berücksichtigt. Änderungen der Bedeckung während des Experiments blieben hingegen unberücksichtigt. In Abb. 7.13 sind die berechnete Linienbreite und Zentralfrequenz in Abhängigkeit von der Verzögerung dargestellt. Der obere Teil von Abb. 7.13 zeigt den zeitlichen Verlauf der berechneten Phonontemperaturen an der Oberfläche für die Anregungsbedingungen, unter denen die Experimente durchgeführt wurden. Die Berechnungen der transienten Phonontemperaturen wurden auf der Grundlage des Zwei-Temperatur-Modells (vgl. Abschn. 2.1.3) durchgeführt. Wie in Abb. 7.6 zu sehen ist, nimmt die Adsorbattemperatur T_{ad} die Phonontemperatur als Folge der schnellen Kopplung schon nach ~ 4 ps an. Die Abkühlung des Adsorbats (T_{ad}) kann über eine exponentielle Zerfallsfunktion mit einer Zeitkonstanten $\tau=29$ ps (19 J/m^2) bzw.

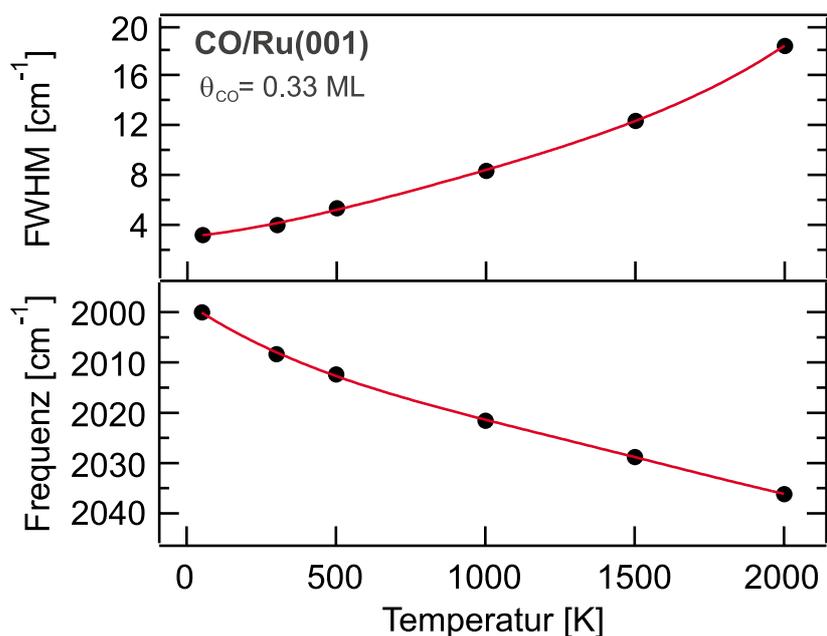


Abbildung 7.12: Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz und Linienbreite der C–O-Streckschwingung von CO/Ru(001) für $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML. Die dargestellten Daten wurden von Bo Persson nach dem Austauschmodell unter Berücksichtigung der Dipol-Dipol-Kopplung berechnet (siehe Text).

$\tau=39$ ps (55 J/m²) beschrieben werden.

Für die Anregung mit niedriger Laserfluenz (19 J/m²) werden die experimentellen Daten gut durch das theoretische Modell beschrieben (vgl. Abb. 7.13). Die beobachtete transiente Rotverschiebung der Resonanzfrequenz kann ausschließlich durch die anharmonische Kopplung der C–O-Streckschwingung an die frustrierte Translation erklärt werden (vgl. Abschn. 4.2.3). Als Folge der Temperaturerhöhung an der Oberfläche kommt es zu einer thermischen Anregung der Translationsmode (vgl. Abb. 7.14). Sie hat eine Zunahme der Schwingungsamplitude und eine Bewegung des CO-Moleküls von seiner “on-top”-Position in Richtung Brückenplatz zur Folge. Auf diese Weise wird die C–O-Bindung geschwächt und die Resonanzfrequenz der C–O-Streckschwingung erniedrigt. Eine ähnlich gute Übereinstimmung zwischen experimentellen Daten und Theorie wurde schon in früheren Untersuchungen zur transienten Frequenzverschiebung [Ger93a, Cul93, Ban99] und Temperaturabhängigkeit der C–O-Streckschwingung auf Ru(001) [Jak97] beobachtet. Die Relaxation der Resonanzfrequenz der C–O-Streckschwingung $\nu_{\text{C–O}}$ kann mit einer Zeitkonstante $\tau=12$ ps beschrieben werden und steht damit im Einklang mit der Zeitskala der Abkühlung der Phononen. Die Relaxation von $\nu_{\text{C–O}}$ nach Anregung mit 55 J/m² kann dahingegen nur mittels einer doppeltexponentiellen Zerfallsfunktion mit $\tau_1=8$ ps und $\tau_2=130$ ps gut wiedergegeben werden. Neben der Abkühlung der Phononen scheint demnach ein

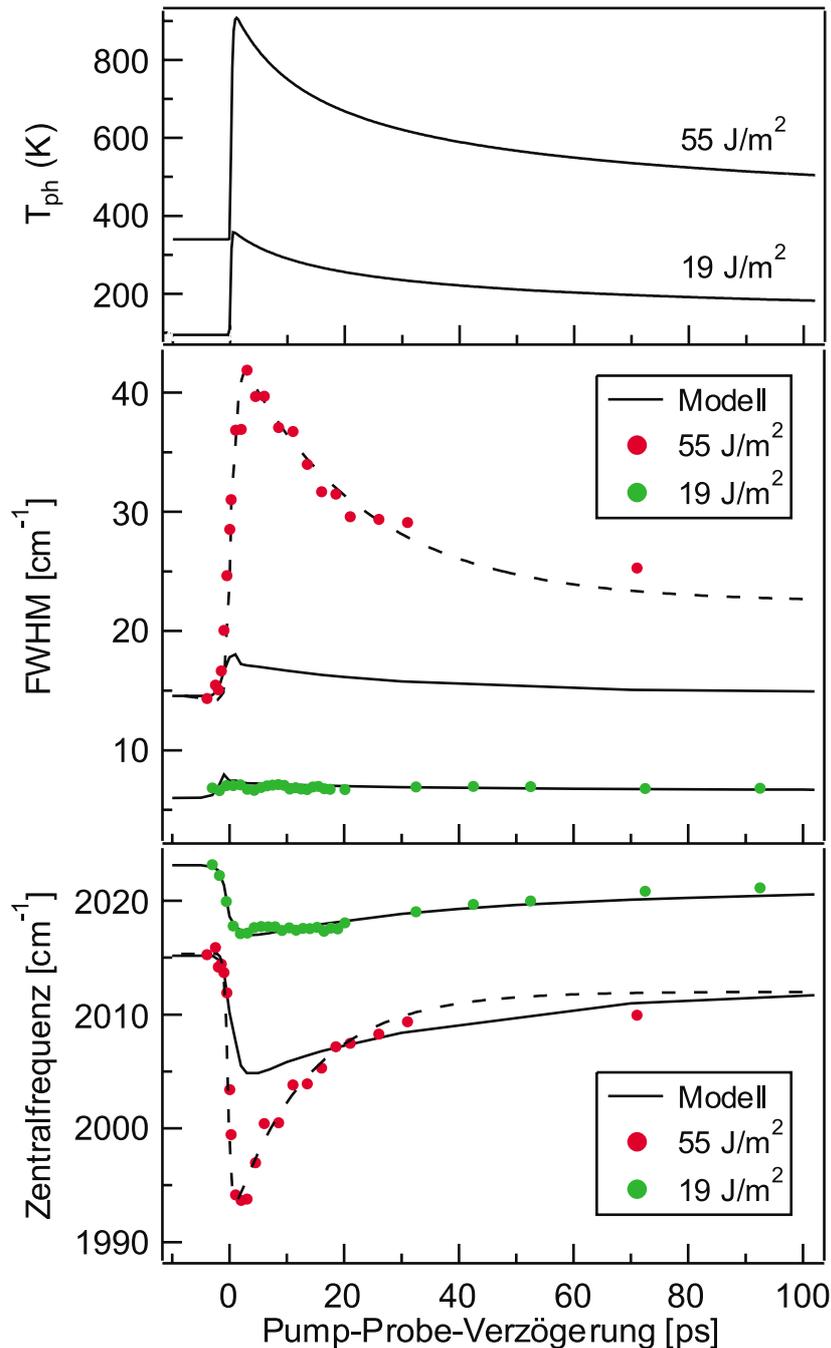


Abbildung 7.13: Zeitlicher Verlauf der berechneten Phononentemperatur (oben) und der gemessenen (Punkte) und berechneten (durchgezogene Linie) Halbwertsbreite und Zentralfrequenz der C–O-Streckschwingung. Für Anregung mit niedriger Laserfluenz (19 J/m^2 , vgl. Abb. 7.7) werden die Daten gut durch das Modell beschrieben, für Anregung mit höherer Laserfluenz (55 J/m^2 , vgl. Abb. 7.10) reicht die Ankopplung der C–O-Streckschwingung an die frustrierte Translation alleine für die Beschreibung der Daten nicht mehr aus. Die gestrichelten Linien dienen der besseren Übersicht über den Signalverlauf (siehe Text).

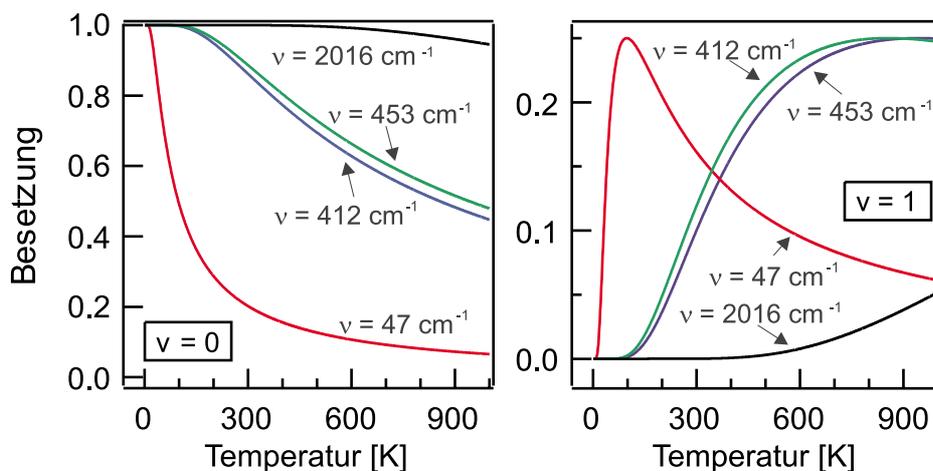


Abbildung 7.14: Besetzung der Schwingungsniveaus $v=0$ und $v=1$ der Schwingungsmoden von CO/Ru(001) in Abhängigkeit von der Temperatur. Den Berechnungen liegt das Modell des harmonischen Oszillators zugrunde. Die den Resonanzfrequenzen 47 cm^{-1} , 412 cm^{-1} , 453 cm^{-1} und 2016 cm^{-1} entsprechenden Schwingungsmoden sind die frustrierte Translation, die frustrierte Rotation, die CO–Ru-Streckschwingung und die C–O-Streckschwingung (siehe Text).

weiterer Prozeß zur Relaxation beizutragen.

Im Gegensatz zum Verhalten bei niedriger Anregungsintensität zeigt sich bei höherer Anregungsintensität (55 J/m^2) eine erhebliche Abweichung des experimentellen Signalverlaufs von der theoretischen Vorhersage. Offensichtlich ist unter diesen Anregungsbedingungen eine Beschreibung der Daten über die Ankopplung an nur eine Schwingungsmode nicht mehr ausreichend. Dies wird deutlich, wenn man die transienten Phonontemperaturen nach Anregung mit 55 J/m^2 (vgl. Abb. 7.13) mit den Besetzungswahrscheinlichkeiten der niederfrequenten Schwingungsmoden von CO/Ru(001) in Abb. 7.14 vergleicht. Die Besetzung P_v der Schwingungsmoden wurde auf der Grundlage des Modells des harmonischen Oszillators¹⁶ berechnet. Abbildung 7.14 macht deutlich, daß bei den Temperaturen, die bei den höheren Anregungsintensitäten erreicht werden, neben der frustrierten Translation auch die frustrierte Rotation ν_{rot} bei 412 cm^{-1} und die Ru–CO-Streckschwingung $\nu_{\text{Ru–CO}}$ bei 453 cm^{-1} thermisch angeregt sind.¹⁷

Bei der Interpretation der experimentellen Daten stellen sich somit vor allem folgende Fragen: Welche der niederfrequenten Schwingungsmoden sind an die C–O-Streckschwingung angekoppelt? Wie stark sind die Kopplungen? Welchen Effekt hat diese Kopplung hinsichtlich der Resonanzfrequenz der C–O-Streckschwingung?

Der Effekt der Ankopplung der Ru–CO-Streckschwingung ist vernachlässig-

¹⁶entsprechend $P_v = (1 - e^{-\beta\nu})e^{-v\beta\nu}$ mit $\beta = h/k_B T$

¹⁷Die verschiedenen Schwingungsmoden von CO/Ru(001) sind in Abb. 2.5 dargestellt.

bar, da für die Interpretation der transienten SFG-Spektren die anharmonische Kopplung (vgl. Abschn. 2.3.4) an die C–O-Streckschwingung nur $\delta\omega \simeq 2 \text{ cm}^{-1}$ be trägt [Jak97]. Laut Theorie wird für eine solche Kopplung eine Zunahme von $\nu_{\text{C–O}}$ um etwa 2 cm^{-1} vorausgesagt, wenn man die Temperatur von 0 auf 900 K erhöht. Die Zunahme der Linienbreite ist kleiner als 1 cm^{-1} . Unabhängig da von würde man für die Anregung von $\nu_{\text{Ru–CO}}$ eher eine Blauverschiebung als die (experimentell beobachtete) Rotverschiebung erwarten, da die Frequenz der C–O-Streckschwingung bei Schwächung der Ru–CO-Streckschwingung bis hin zum CO-Gasphasenwert (2143 cm^{-1}) zunehmen sollte. Es zeigt sich also, daß im Falle des zeitaufgelösten SFG-Experiments unter Desorptionsbedingungen nicht ausschließlich der Prozeß des Ru–CO-Bindungsbruches abgefragt wird.¹⁸ Das Signal rührt vielmehr von einer stark schwingungsangeregten CO-Adsorbatschicht her, wobei ein Teil der Moleküle genügend Energie besitzt, um zu desorbieren. Im Experiment werden also sowohl schwingungsangeregte, aber adsorbierte CO-Moleküle, als auch desorbierende CO-Moleküle erfaßt.

Andererseits ist der Beitrag der Ankopplung der frustrierten Rotation im Hinblick auf die Frequenzverschiebung und Linienbreite der C–O-Streckschwingung viel größer als der der Ru–CO-Mode. Die Linienbreite der frustrierten Rotation wurde mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie für $T < 200 \text{ K}$ untersucht und weist eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit auf [Jak98a]. Nimmt man an, daß dieser Effekt auf einer Zwei-Phononen-Emission beruht, so würde man eine lineare Abhängigkeit der Linienbreite bei hohen Temperaturen erwarten. Nimmt man dieses Ergebnis zu Hilfe, so ergeben weitere Berechnungen, daß die max. beobachtete Linienbreite der C–O-Streckschwingung für eine anharmonische Kopplung von $\delta\omega \simeq -30 \text{ cm}^{-1}$ reproduziert werden kann. Anharmonizitäten dieser Größenordnung wurden schon für andere CO-Übergangsmetallsysteme beobachtet [Per86]. Diese Betrachtungen weisen darauf hin, daß die Kopplung an die frustrierte Rotation eine entscheidende Rolle spielt, um das transiente Verhalten der C–O-Streckschwingung nach Anregung mit hoher Laserintensität (55 J/m^2) zu erklären. Wie oben diskutiert, läßt sich die Relaxation von $\nu_{\text{C–O}}$ unter diesen Bedingungen nur bei Beteiligung zweier Zerfallsprozesse mit $\tau_1 = 8 \text{ ps}$ und $\tau_2 = 130 \text{ ps}$ befriedigend beschreiben. Während der erstere auf der Zeitskala der Relaxation der 19 J/m^2 -Daten ($\tau = 12 \text{ ps}$) liegt, scheint der zweite Zerfallsprozeß mit der Anregung der frustrierten Rotation in Beziehung zu stehen. Eine endgültige Erklärung dieses Relaxationsprozesses steht jedoch noch aus. Der Einfluß der frustrierten Rotation auf die Rotverschiebung von $\nu_{\text{C–O}}$ bietet auch eine Möglichkeit, die transiente Abnahme der SFG-Intensität auf etwa 7% der Anfangsintensität (vgl. Abschn. 7.3.4) zu erklären.¹⁹ Starke Anregung der frustrierten Rotation führt zu einer Zunahme des mittleren Verkippungswinkels der CO-Moleküle ge-

¹⁸In diesem Fall würde man ausschließlich eine Blauverschiebung der C–O-Streckschwingung erwarten.

¹⁹Daneben führt auch die Erhöhung der Oberflächentemperatur zu einer Abnahme der integrierten SFG-Intensität (vgl. Abb. 4.4).

genüber der Oberflächennormalen. Die Folge ist eine geringere IR-Absorption und SFG-Intensität. Da man für höhere Oberflächentemperaturen eine größere Verkipfung der Moleküle erwartet, sollte die Abnahme der Intensität, wie experimentell beobachtet wurde, gerade im Bereich des Zeitnullpunkts zwischen Pump- und Probe-Puls am größten sein. Da das Abweichen der experimentellen Daten vom theoretischen Modell mit den Anregungsbedingungen, unter denen CO-Desorption erfolgt, einhergeht, liegt es nahe, die Beteiligung der frustrierten Rotation mit dem CO-Desorptions-Prozeß in Verbindung zu bringen. Hierbei sind insbesondere die Ergebnisse aus molekulardynamischen Simulationen zur CO-Desorption von CO/Cu(100) zu erwähnen, nach denen die frustrierte Rotation einen entscheidenden Beitrag zur CO-Desorption leistet [Spr94].

7.4 Zusammenfassung und Ausblick

Mit Hilfe zeitaufgelöster SFG-Spektroskopie ist es möglich, den Energieaustausch zwischen Adsorbat und Substrat sowie die Dynamik von Adsorbatschwingungen unter Reaktionsbedingungen direkt zu verfolgen. So konnten „Schnappschüsse“ der C–O-Streckschwingung von CO/Ru(001) unter Bedingungen, unter denen CO-Desorption erfolgt, aufgenommen werden. Es wurden eine transiente Rotverschiebung der Resonanzfrequenz, eine transiente Verbreiterung der Bande und eine starke Abnahme der SFG-Intensität beobachtet. Diese Ergebnisse haben ihren Ursprung in der anharmonischen Kopplung zwischen C–O-Streckschwingung und frustrierter Translations- bzw. Rotationsmode. Besonders der frustrierten Rotation scheint dabei eine entscheidende Rolle bei der CO-Desorption zuzukommen.

Diese Experimente zeigen das Potential der zeitaufgelösten SFG-Spektroskopie hinsichtlich der Identifizierung von Reaktionsintermediaten über ihr Schwingungsspektrum. Es sollte mit dieser Methode in Zukunft möglich sein, den Verlauf von Oberflächenreaktionen wie z.B. die Bildung von H₂O (aus H_{ad} und O_{ad}) oder NH₃ (aus H_{ad} und N_{ad}) direkt an der Oberfläche zu verfolgen. Neben der Produktbildung ist hierbei die Beobachtung transientscher Spezies, wie z.B. OH_{ad}, von Interesse. Des Weiteren könnte das Konzept des thermischen Gleichgewichts zwischen den Schwingungsmode, welches der Theorie des Übergangszustandes zugrunde liegt, überprüft werden. Dafür müßten die Zeitauflösung und die Genauigkeit, mit der der Zeitnullpunkt des Experiments bestimmt wird, noch erhöht werden.