

# Kapitel 2

## Theorie

In diesem Abschnitt sollen einige für das Verständnis der durchgeführten Messungen notwendigen theoretischen Grundlagen erläutert werden. Zunächst wird die Theorie der Summenfrequenzerzeugung vorgestellt, danach wird ein Modell für das Verhalten von CO-Molekülen an metallischen Oberflächen vorgestellt.

### 2.1 Die Theorie der Summenfrequenzerzeugung

Innerhalb der Abteilung Chemische Physik haben bisher nichtlinear-optische Methoden noch keine Anwendung gefunden. Daher sollen an dieser Stelle die physikalischen Grundlagen der Summenfrequenzerzeugung erläutert werden. Zur Interpretation der gemessenen SFG-Spektren wird zwar ein recht einfaches, in Abschnitt 2.1.8 vorgestelltes Modell verwendet, um dieses Modell rechtfertigen zu können, sind die Grundlagen der nichtlinearen Optik und der quantenmechanischen Herleitung des Suszeptibilitätstensors jedoch unabdingbar und werden daher in den folgenden Abschnitten dargestellt.

### 2.1.1 Die Grundlagen der nichtlinearen Optik

Grundlage der Beschreibung aller optischen Phänomene, also auch der Propagation von elektromagnetischen Wellen, sind die Maxwell'schen Gleichungen:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{B}(t) \quad (2.1)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}(t) = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{E}(t) + \frac{4\pi}{c} \vec{J}(t). \quad (2.2)$$

Dabei beschreibt  $\vec{E}$  das elektrische Feld,  $\vec{B}$  die magnetische Induktion und  $\vec{J}(t)$  die Volumenstromdichte, welche eine Summe ist, die sich aus zwei Anteilen zusammensetzt: der Polarisationsstromdichte  $\frac{\partial}{\partial t} \vec{P}(t)$  und der Leitungsstromdichte  $\vec{J}_l(t)$ . Bei der Betrachtung optischer Eigenschaften spielt  $\vec{J}_l(t)$  im Allgemeinen keine Rolle, daher wird dieser Anteil im Folgenden vernachlässigt. Alle weiteren Herleitungen haben die elektrische Dipolnäherung zur Grundlage (siehe z.B. [2]), was eine erhebliche Vereinfachung der Theorie zur Folge hat. Auf die aus dieser Näherung hervorgehenden Ungenauigkeiten wird in Abschnitt 2.1.8 eingegangen. Auf Grund der elektrischen Dipolnäherung ergibt sich  $\vec{B}(t) = \vec{H}(t)$ <sup>1</sup> mit dem magnetischen Feld  $\vec{H}$ . Die Anwendung der Operatoren  $\vec{\nabla} \times$  auf Gleichung 2.1 und  $\frac{\partial}{\partial t}$  auf Gleichung 2.2 und die Subtraktion beider Gleichungen voneinander ergibt die Wellengleichung

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E}(t) = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E}(t) - \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{P}(t) \quad (2.3)$$

wobei  $c = (\epsilon_0 \mu_0)^{-1/2}$  die Vakuumlichtgeschwindigkeit ist. Zur weiteren Herleitung ist ein Übergang vom Zeit- in den Frequenzraum notwendig, welcher sich durch Fouriertransformation von  $\vec{E}(t)$  und  $\vec{P}(t)$  bewerkstelligen lässt<sup>2</sup>. Aus Gleichung 2.3 ergibt sich so

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E}(\omega) = \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}(\omega) + \frac{4\pi\omega^2}{c^2} \vec{P}(\omega). \quad (2.4)$$

$\vec{P}(\omega)$  lässt sich in Potenzen von  $\vec{E}$  wie folgt entwickeln:

$$\vec{P}(\omega) = \vec{P}^{(0)}(\omega) + \vec{P}^{(1)}(\omega) + \vec{P}^{(2)}(\omega) + \dots \quad (2.5)$$

mit

$$\begin{aligned} \vec{P}^{(1)}(\omega) &= \chi^{(1)}(\omega) \vec{E}(\omega) \\ \vec{P}^{(2)}(\omega) &= \chi^{(2)}(\omega = \omega_1 + \omega_2) : \vec{E}(\omega_1) \vec{E}(\omega_2). \end{aligned}$$

<sup>1</sup>In der elektrischen Dipolnäherung ist die Magnetisierung  $\vec{M} = 0$ .

<sup>2</sup>Dieser Übergang findet sich z.B. in [1].

Der Term der statischen Polarisation  $\vec{P}^{(0)}$  trägt nicht zur Erzeugung von Lichtwellen bei und wird daher vernachlässigt. Terme höherer als zweiter Ordnung beschreiben zwar auch nichtlinear-optische Phänomene, die Summenfrequenzerzeugung ist aber ein Effekt zweiter Ordnung und wird durch  $\vec{P}^{(2)}$  bzw.  $\chi^{(2)}$  beschrieben. Daher wird im Folgenden nur auf Terme bis zur Ordnung zwei eingegangen.

### 2.1.2 Der Dichtematrix-Formalismus

Zur Beschreibung der Erzeugung eines Summenfrequenzsignals ist es notwendig, die nichtlineare Suszeptibilität  $\chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$  zu bestimmen. Dies ist nur im Rahmen einer quantenmechanischen Beschreibung möglich. Die zum Verständnis der hier angewandten Formalismen notwendigen Grundlagen finden sich in [1, 3, 4]. Der gebräuchlichste Zugang zu einer quantenmechanischen Beschreibung der nichtlinearen Optik ist der Dichtematrix-Formalismus. Man definiert den Dichtematrixoperator

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi|, \quad (2.6)$$

mit dessen Hilfe sich der Erwartungswert einer physikalischen Größe  $\mathbf{P}$  berechnen lässt, zu

$$\langle \mathbf{P} \rangle = Sp\{\rho\mathbf{P}\}. \quad (2.7)$$

Die Bewegungsgleichung für  $\rho$  lautet

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(t) = \frac{1}{i\hbar}[H, \rho(t)] \quad (2.8)$$

mit dem Hamiltonoperator  $H$ . Dieser Hamiltonoperator lässt sich zerlegen in zwei Anteile, den ungestörten Hamiltonoperator  $H_0$  und den Störoperator  $H_S(t)$ . Es ergibt sich also

$$H = H_0 + H_S(t). \quad (2.9)$$

Die Definition von  $\rho$  und die Gleichung 2.8 bilden die Grundlage aller weiteren Herleitungen.  $\rho(t)$  lässt sich nun im Rahmen einer Störungsrechnung in eine Reihe (in Potenzen von  $H_S(t)$ ) entwickeln:

$$\rho(t) = \rho_0 + \rho_1(t) + \rho_2(t) + \dots \quad (2.10)$$

Um Gleichung 2.8 lösen zu können, muss die Gestalt von  $\rho_0$ , dem Dichtematrixoperator im thermischen Gleichgewicht, bekannt sein. Diese ergibt sich aus der Boltzmannverteilung und lautet<sup>3</sup>

$$\rho_0 = \eta e^{(-H_0/kT)} \quad (2.11)$$

mit der Boltzmannkonstante  $k$ , der Temperatur  $T$  und dem Normierungsfaktor  $\eta = Sp\{e^{(-H_0/kT)}\}^{-1}$ . Zu beachten ist, dass  $\rho_0$  nicht von der Zeit abhängt. Durch Einsetzen der Gleichungen 2.9 und 2.10 in Gleichung 2.8 und dem Ordnen nach Potenzen von  $H_S(t)$  ergeben sich (bis zur 2. Ordnung) die folgenden Gleichungen:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_0 = [H_0, \rho_0] \quad (2.12)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_1(t) = [H_0, \rho_1(t)] + [H_S(t), \rho_0] \quad (2.13)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_2(t) = [H_0, \rho_2(t)] + [H_S(t), \rho_1]. \quad (2.14)$$

Dieses System von Operator-Differentialgleichungen lässt sich nun sukzessive lösen. Das Lösungsverfahren ist ausführlich in [1] beschrieben, hier soll nur das Ergebnis dargestellt werden. Es ergibt sich

$$\rho_0 = \eta e^{(-H_0/kT)} \quad (2.15)$$

$$\rho_1(t) = \frac{1}{i\hbar} U_0(t) \int_{-\infty}^t d\tau_1 [H'_S(\tau_1), \rho_0] U_0(-t) \quad (2.16)$$

$$\rho_2(t) = \frac{-1}{\hbar^2} U_0(t) \int_{-\infty}^t d\tau_1 \int_{-\infty}^t d\tau_2 [H'_S(\tau_1), [H'_S(\tau_2), \rho_0]] U_0(-t) \quad (2.17)$$

mit dem ungestörten Zeitentwicklungsoperator<sup>4</sup>

$$U_0(t) = e^{(-iH_0t/\hbar)} \quad (2.18)$$

und der Abkürzung

$$H'_S(t) = U_0(-t) H_S(t) U_0(t). \quad (2.19)$$

Durch den Zeitentwicklungsoperator werden alle Operatoren gemäß Gleichung 2.19 in das Wechselwirkungsbild überführt und so eine explizite Zeitabhängigkeit der Operatoren eingeführt<sup>5</sup>.

---

<sup>3</sup>Zur Herleitung siehe [1]

<sup>4</sup>Dieser Operator kommt bei der Integration der Differentialgleichungen als integrierender Faktor in die Gleichungen und hat die Form des aus der Quantenmechanik bekannten Zeitentwicklungsoperators (siehe [4]).

<sup>5</sup>Dies ist ein in der Quantenmechanik übliches Vorgehen [3, 4].

### 2.1.3 Die Berechnung des Suszeptibilitätstensors

Der Suszeptibilitätstensor zweiter Stufe  $\chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$  soll in diesem Abschnitt modellhaft für ein Ensemble  $M$  unabhängiger, unterscheidbarer, aber in ihren Eigenschaften identischer Moleküle berechnet werden. Die in den SFG-Experimenten untersuchten CO-Belegungen entsprechen diesem Modell zwar nur im Falle geringer Belegungen, wie sich an der bei hohen CO-Bedeckungen auftretenden Dipol-Dipol-Kopplung der CO-Moleküle untereinander erkennen lässt, trotzdem enthält dieses Modell die zum Verständnis der Eigenschaften des Suszeptibilitätstensors notwendigen Voraussetzungen. Eine Verallgemeinerung dieses Modells findet sich in [1]. Das makroskopische Dipolmoment  $\mathbf{Q}$  eines Ensembles, das die oben genannten Bedingungen erfüllt, ist

$$\mathbf{Q} = \sum_m e\vec{r}_m \quad (2.20)$$

wobei  $e\vec{r}_m$  das Dipolmoment des  $m$ -ten Moleküls ist. Der ungestörte Hamiltonoperator  $H_0$  des Ensembles ist auf Grund der Unabhängigkeit der Moleküle voneinander die Summe der ungestörten Hamiltonoperatoren der Moleküle

$$H_0 = \sum_m H_m . \quad (2.21)$$

Der Dichtematrixoperator des Ensembles im thermischen Equilibrium setzt sich ebenfalls aus den Grundzustandsdichtematrixoperatoren der einzelnen Moleküle zusammen

$$\rho_0 = \eta e^{(-H_0/kT)} = \rho_{01} \cdot \rho_{02} \cdot \dots \cdot \rho_{0M} \quad (2.22)$$

mit

$$\rho_{0m} = \eta^{1/M} e^{(-H_m/kT)} . \quad (2.23)$$

Entsprechendes gilt auch für den Zeitentwicklungsoperator  $U_0(t)$  (Gleichung 2.18), der sich multiplikativ aus den Zeitentwicklungsoperatoren der Moleküle

$$U_m(t) = e^{(-iH_m t/\hbar)} \quad (2.24)$$

zusammensetzt. Berücksichtigt man, dass  $[U_l(t), \vec{r}_m] = 0$  für  $l \neq m$  ist, so ergibt sich analog zu Gleichung 2.19 für die Dynamik des Dipolmoments im Wechselwirkungsbild

$$\mathbf{Q}(t) = U_0(-t) \sum_m e\vec{r}_m U_0(t) = \sum_m e\vec{r}_m(t) . \quad (2.25)$$

Die makroskopische Polarisation  $\vec{P}(t)$  berechnet sich aus dem Erwartungswert des Dipolmoments pro Volumen

$$\vec{P}(t) = V^{-1} \langle \mathbf{Q} \rangle \quad (2.26)$$

bzw. mit Gleichung 2.7

$$\vec{P}(t) = V^{-1} Sp\{\rho(t)\mathbf{Q}\}. \quad (2.27)$$

Die Energie des Dipolmoments  $\mathbf{Q}$  im elektrischen Feld  $\vec{E}$  ist

$$H_S(t) = \mathbf{Q} \cdot \vec{E}(t) = \sum_m Q_m \cdot \vec{E}(t). \quad (2.28)$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung 2.10 ergibt sich (bis zur 2. Ordnung)

$$\vec{P}^{(0)}(t) = V^{-1} Sp\{\rho_0 \mathbf{Q}\} \quad (2.29)$$

$$\vec{P}^{(1)}(t) = V^{-1} Sp\{\rho_1(t)\mathbf{Q}\} \quad (2.30)$$

$$\vec{P}^{(2)}(t) = V^{-1} Sp\{\rho_2(t)\mathbf{Q}\}. \quad (2.31)$$

$\chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$  hängt mit  $\vec{P}^{(2)}(t)$  über die Fouriertransformation

$$\vec{P}^{(2)}(t) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_1 d\omega_2 \chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2) \vec{E}(\omega_1) \vec{E}(\omega_2) e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} \quad (2.32)$$

zusammen und kann nun bestimmt werden. Das Einsetzen von Gleichung 2.17 in Gleichung 2.31, die Berücksichtigung von Gleichung 2.28 und das Ausnutzen von Kommutatorrelationen (ausführlich beschrieben in [1]) führt zu der Gleichung

$$P_i^{(2)}(t) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_1 d\omega_2 \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} \quad (2.33)$$

mit

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) &= \frac{1}{2} \mathbf{S} (\epsilon_0 V)^{-1} (i\hbar)^{-2} \\ &\times \int_{-\infty}^0 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_1 d\tau_2 Sp\{\rho_0[[Q_i, Q_j(\tau_1)], Q_k(\tau_2)]\} e^{-i(\omega_1 \tau_1 + \omega_2 \tau_2)} \end{aligned} \quad (2.34)$$

wobei die Indizes  $i, j$  und  $k$  jeweils die kartesischen Koordinaten  $x, y$  und  $z$  durchlaufen. Der Symmetrisierungsoperator  $\mathbf{S}$  zeigt an, dass im gesamten Ausdruck über die beiden möglichen Permutationen der Paare  $(i, \omega_1)$  und  $(j, \omega_2)$  summiert werden muss<sup>6</sup>. Um

---

<sup>6</sup>Siehe dazu [1].

die im Integral vorhandene Spur auszurechnen, wird benutzt, dass die Operatoren unterschiedlicher Moleküle vertauschen, also nur die Kommutatoren

$$\begin{aligned} [[Q_i, Q_j(\tau_1)], Q_k(\tau_2)] &= \left[ \sum_m [er_{mi}, er_{mj}(\tau_1)], \sum_m er_{mk}(\tau_2) \right] \\ &= \sum_m [[er_{mi}, er_{mj}(\tau_1)], er_{mk}(\tau_2)] \end{aligned} \quad (2.35)$$

übrigbleiben. Berücksichtigt man die sich in Gleichung 2.22 widerspiegelnde Definition der Unabhängigkeit der einzelnen Moleküle voneinander, lässt sich die Spur der Summe der Kommutatoren aller Moleküle überführen in eine Summe der Kommutatoren der einzelnen Moleküle

$$Sp\{\rho_0 \sum_m [\dots]\} \longrightarrow \sum_m Sp\{\rho_m [\dots]\}. \quad (2.36)$$

Haben alle Moleküle darüber hinaus die gleichen physikalischen Eigenschaften, sind alle Terme der Summe gleich und die Summe kann ersetzt werden durch

$$MSp\{\rho_m [\dots]\} \quad (2.37)$$

wobei M die Zahl der Moleküle ist und der Index m auf Grund der Gleichheit der Moleküle beliebig ist, also weggelassen werden kann.

Die Eigenwertgleichung des Hamiltonoperators (Gleichung 2.21) stellt sich mit einem Satz von Molekülenergieeigenfunktionen  $\psi_m$  wie folgt dar

$$H_0\psi_m = E_m\psi_m. \quad (2.38)$$

Dabei ist wieder zu beachten, dass die Moleküle unabhängig voneinander sind. Der Dichtematrixoperator im thermischen Gleichgewicht  $\rho_0$ , der eine Funktion von  $H_0$  ist, ist in dieser Darstellung diagonal, d.h.

$$(\rho_0)_{ai} = \rho_0(a)\delta_{ai} \quad (2.39)$$

mit  $\rho_0(a)$  als dem zum Zustand mit der Energie  $E_a$  gehörenden Matrixelement des Dichtematrixoperators, welches nach Gleichung 2.22 und Gleichung 2.38

$$\rho_0(a) = \eta e^{(-E_a/kT)} \quad (2.40)$$

lautet. Der ungestörte Zeitentwicklungsoperator  $U_0(t)$  ist in der Energiedarstellung gegeben durch

$$[U_0(t)]_{ab} = e^{(-iE_a t/\hbar)} \delta_{ab} \quad (2.41)$$

woraus sich für den Ausdruck  $e\vec{r}(t)$  nach Gleichung 2.25 die Matrixelemente

$$[er_i(t)]_{ab} = [U_0(-t)er_iU_0(t)]_{ab} = e^{i\Omega_{ab}t}er_{ab}^i \quad (2.42)$$

mit  $r_{ab}^i$  als dem Matrixelement  $(ab)$  von  $r_i$  und der molekularen Übergangsfrequenz zwischen zwei energetischen Niveaus  $\Omega_{ab} = (E_b - E_a)/\hbar$ , ergeben. Durch Einsetzen der erhaltenen Ausdrücke in Gleichung 2.34 erhält man

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = \frac{N}{\epsilon} \frac{e^3}{2(i\hbar)^2} \mathbf{S} \int_{-\infty}^0 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_1 d\tau_2 \text{Sp}\{\rho_0[[r_i, r_j(\tau_1)], r_k(\tau_2)]\} e^{-i(\omega_1\tau_1 + \omega_2\tau_2)} \quad (2.43)$$

mit

$$\begin{aligned} \text{Sp}\{\rho_0[[r_i, r_j(\tau_1)], r_k(\tau_2)]\} &= \sum_m \rho_0(a) \sum_{bc} \left( r_{ab}^i r_{bc}^j r_{ca}^k e^{i(\Omega_{bc}\tau_1 + \Omega_{ca}\tau_2)} \right. \\ &\left. - r_{ab}^i r_{bc}^j r_{ca}^k e^{i(\Omega_{ab}\tau_1 + \Omega_{ca}\tau_2)} - r_{ab}^k r_{bc}^j r_{ca}^i e^{i(\Omega_{ca}\tau_1 + \Omega_{ab}\tau_2)} + r_{ab}^k r_{bc}^j r_{ca}^i e^{i(\Omega_{bc}\tau_1 + \Omega_{ab}\tau_2)} \right). \quad (2.44) \end{aligned}$$

Sind die Frequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  beide reell, so konvergiert das Integral in Gleichung 2.43 nicht. Dieses unphysikalische Verhalten lässt sich auf das Fehlen von Termen anderer Ordnung in  $\vec{E}$ , also auf die Störentwicklung, zurückführen. Neben der fehlenden Integralkonvergenz führt Gleichung 2.43 zu Lösungen, die ebenfalls unphysikalisch sind. Integriert man Gleichung 2.43 (unter der Annahme komplexer Frequenzen), so erhält man in der Lösung Terme der Form

$$\frac{1}{\Omega_{ab} \pm \omega}.$$

Diese Terme divergieren für den für die SFG-Spektroskopie relevanten Fall einer Abstimmung der Frequenz  $\omega$  auf einen molekularen Übergang. Um beide genannten Effekte zu kompensieren, werden empirische Dämpfungsterme  $\Gamma_{ab}$  in die Gleichungen eingeführt. Diese lassen sich auch durch die Erweiterung von Gleichung 2.9 um einen Term  $H_{relax}$ , welcher die statistische Relaxation einer Molekülanregung beschreibt, und Annahmen bezüglich des zeitlichen Verhaltens dieses Terms herleiten<sup>7</sup>. Diese Annahmen führen letztlich aber sowohl zur selben Interpretation als auch zum selben Ergebnis wie die phänomenologische Einführung der Terme  $\Gamma_{ab}$ . Als Folge werden die in den Integralen vorkommenden Terme der Form

$$e^{i(\Omega_{ab} - \omega)\tau}$$

---

<sup>7</sup>Siehe dazu [2].



ersetzt durch

$$e^{i(\Omega_{ab} - \omega \pm i\Gamma_{ab})\tau}.$$

Das jeweilige Vorzeichen von  $\Gamma_{ab}$  ergibt sich dabei aus Kausalitätsbetrachtungen. In der Praxis lautet die diesbezügliche Regel einfach: das jeweilige Integral muss konvergieren. Integriert man nun das modifizierte Integral, ergibt sich für den Suszeptibilitätstensor zweiter Stufe  $\chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$  der Summenfrequenzerzeugung, d.h.  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  der Ausdruck

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) &= -N \frac{e^3}{\epsilon_0 \hbar^2} \sum_{abc} \rho_0(a) \\ &\times \left( \frac{r_{ab}^i r_{bc}^j r_{ca}^k}{(\omega_3 - \Omega_{ba} + i\Gamma_{ba})(\omega_2 - \Omega_{ca} + i\Gamma_{ca})} \right. \\ &+ \frac{r_{ab}^i r_{bc}^j r_{ca}^k}{(\omega_3 - \Omega_{ba} + i\Gamma_{ba})(\omega_1 - \Omega_{ca} + i\Gamma_{ca})} \\ &+ \frac{r_{ac}^i r_{cb}^j r_{ba}^k}{(\omega_3 - \Omega_{ba} + i\Gamma_{ba})(\omega_2 - \Omega_{ca} + i\Gamma_{ca})} \\ &+ \frac{r_{ac}^i r_{cb}^j r_{ba}^k}{(\omega_3 - \Omega_{ba} + i\Gamma_{ba})(\omega_1 - \Omega_{ca} + i\Gamma_{ca})} \\ &- \frac{r_{ba}^i r_{cb}^j r_{ac}^k}{(\omega_3 - \Omega_{bc} + i\Gamma_{bc})} \left( \frac{1}{\omega_2 + \Omega_{ca} + i\Gamma_{ca}} + \frac{1}{\omega_1 - \Omega_{ba} + i\Gamma_{ba}} \right) \\ &\left. - \frac{r_{ba}^i r_{cb}^j r_{ac}^k}{(\omega_3 - \Omega_{bc} + i\Gamma_{bc})} \left( \frac{1}{\omega_2 - \Omega_{ba} + i\Gamma_{ba}} + \frac{1}{\omega_1 + \Omega_{ca} + i\Gamma_{ca}} \right) \right). \end{aligned} \quad (2.45)$$

Der mit Gleichung 2.45 gegebene Ausdruck erlaubt es unter Ausnutzung der weiter unten beschriebenen Symmetrieeigenschaften von  $\chi^{(2)}$  prinzipiell, mit Hilfe von Messungen des SFG-Signals bei unterschiedlichen Eintritts- und Austrittspolarisationen der benutzten Laserstrahlen, alle Elemente des Tensors  $\chi^{(2)}$  zu bestimmen. Da im Rahmen dieser Arbeit nur eine Kombination von Eintrittspolarisationen benutzt und das entstandene SFG-Signal nicht polarisationsabhängig gemessen wurde, ist diese Bestimmung hier nicht möglich. Dies ist allerdings auch nicht Ziel dieser Arbeit. Für die Auswertung der in dieser Arbeit gezeigten SFG-Spektren ist die sich aus Gleichung 2.45 ergebende Linienform der erhaltenen Spektren wichtig. Die relevanten Terme sind dabei diejenigen, in denen das elektrische Feld mit der Frequenz  $\omega_2$ , also das infrarote Licht, eine molekulare Resonanz durchläuft. Diese Terme haben die Form

$$\frac{1}{(\omega_2 - \Omega_{ca} + i\Gamma_{ca})}, \quad (2.46)$$

welche einer komplexen Lorentzfunktion entspricht.

### 2.1.4 Die Symmetrie des Suszeptibilitätstensors

Als eine Eigenschaft eines Mediums muss der Suszeptibilitätstensor  $\chi^{(2)}$  die strukturellen Symmetrieeigenschaften dieses Mediums widerspiegeln. Dieses Prinzip lässt sich ausnutzen, um unabhängig von jeder Messung die Zahl der maximal 27 unabhängigen, in Gleichung 2.45 auftretenden, Terme von vornherein zu reduzieren. Um derartige Symmetrieüberlegungen anstellen zu können, muss allerdings die Annahme gemacht werden, dass sich keine der in Gleichung 2.45 auftretenden Frequenzen  $\omega_i$  nahe eines energetischen Übergangs  $\Omega_{ab}$  befindet, d.h., dass die Dämpfungsterme  $\Gamma_{ab}$  vernachlässigbar sind.

Nach den Regeln der Gruppentheorie besitzt jedes Medium eine Gruppe von Symmetrioperationen  $\{\mathbf{S}_i\}$ , unter deren Anwendung die Eigenschaften des Mediums invariant sind. Auch für die Suszeptibilität muss also gelten:

$$\mathbf{S} \chi^{(2)} = \chi^{(2)}. \quad (2.47)$$

Der Operator  $\mathbf{S}$  zur Transformation des Tensors dritter Stufe  $\chi^{(2)}$  ist in Matrixform

$$\mathbf{S} = R_{a\alpha} R_{b\beta} R_{c\gamma} \quad (2.48)$$

mit dem Tensor  $R_{\alpha a}$  einer beliebigen Koordinatentransformation in einem dreidimensionalen Raum verknüpft. Betrachtet man nun den Inversionsoperator  $R_{a\alpha} = -1 \cdot \delta_{a\alpha}$ , so ergibt sich sofort die Forderung

$$\chi_{abc}^{(2)} = \mathbf{S} \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} = \sum_{\alpha\beta\gamma} (-1)^3 \cdot \delta_{a\alpha} \delta_{b\beta} \delta_{c\gamma} \cdot \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} = -\chi_{abc}^{(2)} = 0. \quad (2.49)$$

Dies bedeutet, dass ein Medium mit Inversionssymmetrie keine Suszeptibilität zweiter Ordnung besitzen darf. Da die hier verwendeten Metalle eine solche Inversionssymmetrie besitzen, ist von den Probenkristallen im Rahmen der Dipolnäherung kein SFG-Signal zu erwarten. Der zu Referenzmessungen benutzte GaAs-Kristall besitzt dagegen eine Zinkblendestruktur. Diese ist nicht inversionssymmetrisch, was zu einem relativ großen SFG-Signal, etwa 10 mal größer als das Signal von der CO-Monolage im Resonanzfall, des GaAs-Kristalls führt. Das CO-Molekül und somit auch eine CO-Molekülbedeckung auf einer Oberfläche besitzt ebenfalls keine Inversionssymmetrie und ist daher mit der SFG-Spektroskopie prinzipiell nachweisbar. Da im Rahmen dieser Arbeit keine weiteren Materialien verwendet wurden und, wie bereits erwähnt, die genaue Bestimmung aller Komponenten des Tensors  $\chi^{(2)}$  nicht Ziel dieser Arbeit war, sollen hier keine weiteren Überlegungen zur Symmetrie angestellt werden.

### 2.1.5 Summenfrequenzerzeugung in ausgedehnten Medien

Nachdem die Suszeptibilität zweiter Ordnung  $\chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$  prinzipiell bekannt ist, soll ihre Wirkung auf die Propagation von Lichtwellen in nichtlinearen Medien beschrieben werden. Setzt man die Entwicklung von Gleichung 2.5 in Gleichung 2.4 ein, erhält man den Ausdruck

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E}(\omega) = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon \vec{E}(\omega) + \frac{4\pi\omega^2}{c^2} \vec{P}^{(2)}(\omega) \quad (2.50)$$

mit  $\epsilon = 1 + 4\pi\chi^{(1)}$ . Dies ist die Propagation beschreibende Wellengleichung. Für drei in einem nichtlinearen Medium wechselwirkende elektrische Felder  $\vec{E}(\omega_1)$ ,  $\vec{E}(\omega_2)$  und  $\vec{E}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2)$  entsteht aus Gleichung 2.50 das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} \left( \vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times -\frac{\omega_1^2}{c^2} \epsilon_1 \right) \vec{E}(\omega_1) &= \frac{4\pi\omega_1^2}{c^2} \vec{P}(\omega_1) \\ &= \frac{4\pi\omega_1^2}{c^2} \chi^{(2)}(\omega_1 = -\omega_2 + \omega_3) : \vec{E}_2^*(\omega_2) \cdot \vec{E}(\omega_3) \\ \left( \vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times -\frac{\omega_2^2}{c^2} \epsilon_2 \right) \vec{E}(\omega_2) &= \frac{4\pi\omega_2^2}{c^2} \vec{P}(\omega_2) \\ &= \frac{4\pi\omega_2^2}{c^2} \chi^{(2)}(\omega_2 = \omega_3 - \omega_1) : \vec{E}_2(\omega) \cdot \vec{E}^*(\omega_1) \quad (2.51) \\ \left( \vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times -\frac{\omega_3^2}{c^2} \epsilon \right) \vec{E}(\omega_3) &= \frac{4\pi\omega_3^2}{c^2} \vec{P}(\omega_3) \\ &= \frac{4\pi\omega_3^2}{c^2} \chi^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) : \vec{E}_1(\omega_1) \cdot \vec{E}_2(\omega_2) \end{aligned}$$

in dem  $\chi^{(2)}$  als Kopplungskoeffizient wirkt. Jedes elektrische Feld lässt sich in einen longitudinalen und einen transversalen Anteil zerlegen, so dass

$$\vec{E}(\omega_i) = \vec{E}_{\parallel}(\omega_i) + \vec{E}_{\perp}(\omega_i) \quad (2.52)$$

und daraus für jede der Gleichungen 2.51 folgt

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}^2 \vec{E}_{\perp}(\omega_i) + [\epsilon(\omega_i) \cdot \frac{\omega_i^2}{c^2} \vec{E}]_{\perp}(\omega_i) &= -\frac{4\pi\omega_i^2}{c^2} \vec{P}_{\perp}^{(2)}(\omega_i) \\ \vec{\nabla} \cdot [\vec{E}_{\parallel}(\omega_i) + 4\pi\vec{P}_{\parallel}^{(1)}(\omega_i) + 4\pi\vec{P}_{\parallel}^{(2)}(\omega_i)] &= 0 \end{aligned} \quad (2.53)$$

mit  $\vec{P}(\omega_i) = \vec{P}_{\parallel}(\omega_i) + \vec{P}_{\perp}(\omega_i)$ . Dieses Gleichungssystem muss nun für die jeweils relevante Form der Summenfrequenzerzeugung in einem ausgedehnten Medium oder in einer dünnen Schicht gelöst werden. Die Struktur der entstehenden Lösung lässt sich am Besten anhand der Summenfrequenzerzeugung innerhalb eines ausgedehnten

Mediums zeigen, daher wird diese Lösung zunächst hergeleitet. Die Lösung des Gleichungssystems 2.53 für die Summenfrequenzerzeugung in dünnen Schichten wird dann im nächsten Abschnitt diskutiert. Zur Vereinfachung der Herleitung werden die folgenden Annahmen gemacht: (1) Alle Wellen sind ebene Wellen; (2) Die Abnahme der Energie der Pumpwellen kann vernachlässigt werden; (3) Das nichtlineare Medium ist halb-unendlich mit einer ebenen Oberfläche; (4) Die Strahlen propagieren entlang einer Symmetrieachse des nichtlinearen Mediums. Annahme (2) führt dazu, dass der nichtlineare Term der Polarisation in den Gleichungen für  $\vec{E}(\omega_1)$  und  $\vec{E}(\omega_2)$  vernachlässigbar ist und die Propagation dieser Pumpwellen aus der linearen Wellengleichung folgt, so dass sich für die transmittierten Felder

$$\begin{aligned}\vec{E}_T(\omega_1) &= E_{1T} e^{i(\vec{k}_{1T} \cdot \vec{r} - \omega_1 t)} \\ \vec{E}_T(\omega_2) &= E_{2T} e^{i(\vec{k}_{2T} \cdot \vec{r} - \omega_2 t)}\end{aligned}\quad (2.54)$$

ergibt. Die Wellenvektoren  $\vec{k}_{1T}$  und  $\vec{k}_{2T}$  der transmittierten Wellen hängen mit den Wellenvektoren  $\vec{k}_{1E}$  und  $\vec{k}_{2E}$  der einfallenden Wellen über das Snellsche Gesetz<sup>8</sup>, die Amplituden der transmittierten Wellen  $E_{1T}$  und  $E_{2T}$  mit den Amplituden der einfallenden Wellen  $E_{1E}$  und  $E_{2E}$  über die Fresnelkoeffizienten zusammen. Die noch verbleibenden Gleichungen für  $\vec{E}(\omega_3)$  ergeben mit den Definitionen  $\vec{k}_{3s} = \vec{k}_{1T} + \vec{k}_{2T}$  und  $\vec{P}^{(2)}(\omega_3) = P_3^{(2)} e^{i(\vec{k}_{3s} \cdot \vec{r} - \omega_3 t)}$  den sich aus einer Lösung der homogenen Differentialgleichungen (mit dem Wellenvektor  $\vec{k}_{3T}$  der freien Propagation) und einer Partikularlösung (mit dem Wellenvektor  $\vec{k}_{3s}$ ) zusammensetzenden Ausdruck

$$\vec{E}_T(\omega_3) = \left( A e^{i\vec{k}_{3T} \cdot \vec{r}} + \left[ \frac{4\pi\omega_3^2}{c^2(k_{3s}^2 - k_{3T}^2)} P_{3\perp}^{(2)} - \frac{4\pi P_{3\parallel}^{(2)}}{\epsilon_{\parallel}(\omega_3)} \right] e^{i\vec{k}_{3s} \cdot \vec{r}} \right) e^{-i\omega_3 t} \quad (2.55)$$

wobei  $\epsilon_{\parallel}(\omega_3) = 1 + 4\pi\vec{P}_{\parallel}^{(1)}(\omega_3)$  ist, und die Amplitude der homogenen Lösung  $A$  noch durch die Randbedingungen bestimmt werden muss. Abbildung 2.1 verdeutlicht die Geometrie. In Gleichung 2.55 ist  $P_3^{(2)} = \chi^{(2)} : E_{1T} E_{2T}$ . Für ein gegebenes Medium ist  $\chi^{(2)}$  bekannt. Die Amplituden  $E_{1T}$  und  $E_{2T}$  berechnen sich wie oben erwähnt aus den eingestrahnten Laserfeldern, die ebenfalls bekannt sind. Eine einfallende Welle mit der Summenfrequenz existiert in den hier beschriebenen Experimenten nicht, daher gilt  $E_{3T} = 0$  bzw.  $\vec{E}_{3T}(\omega_3) = 0$ . Eine reflektierte Welle mit der Summenfrequenz  $\vec{E}(\omega_3)_{1R}$  kann allerdings trotzdem existieren, wie weiter unten gezeigt wird. Gleichung 2.55 kann wieder in einen longitudinalen und einen transversalen Anteil aufgespalten

---

<sup>8</sup>Zum Snellschen Gesetz und zu den Fresnelkoeffizienten siehe z.B. [5].

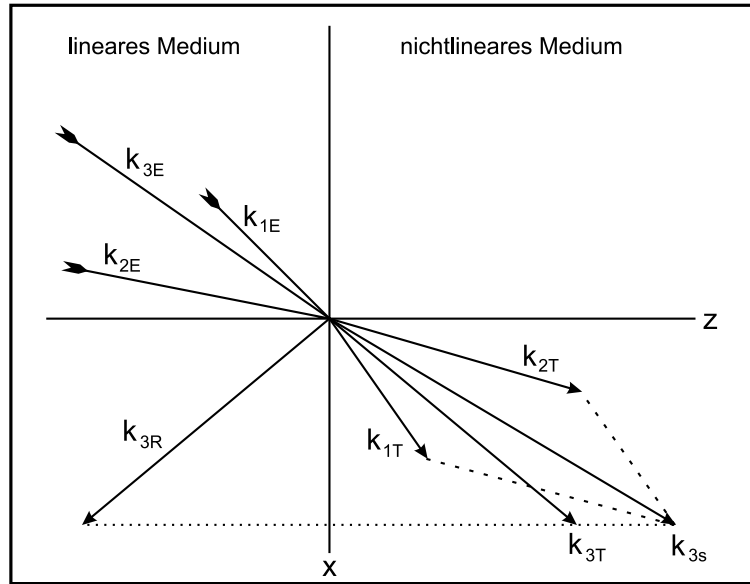


Abbildung 2.1: Geometrie der in Gleichung 2.55 verwendeten Größen.

werden. Für eine ideale Phasenanpassung  $\vec{k}_{3T} = \vec{k}_{2T} + \vec{k}_{1T}$  ergibt sich so

$$\begin{aligned} \vec{E}_T(\omega_3) &= E_{3T} e^{i(\vec{k}_{3T} \cdot \vec{r} - \omega_3 t)} \\ E_{3T\perp} &= A + \frac{4\pi\omega_3^2 P_{3\perp}^{(2)}}{c^2(k_{3s}^2 - k_{3T}^2)} \\ E_{3T\parallel} &= -\frac{4\pi P_{3\parallel}^{(2)}}{\epsilon_{\parallel}(\omega_3)}. \end{aligned} \quad (2.56)$$

Durch Betrachtung der Randbedingungen lassen sich die Gleichungen 2.56 explizit lösen, d.h. es lässt sich ein Ausdruck für  $\vec{E}_T(\omega_3)$  in Abhängigkeit von der Distanz zur Grenzfläche finden. Diese explizite Lösung, die in [2, 6] zu finden ist, wird hier nicht dargestellt, da sie für die Summenfrequenzerzeugung an Moleküllagen auf metallischen Unterlagen keine Rolle spielt.

### 2.1.6 Summenfrequenzerzeugung in dünnen dielektrischen Schichten

Um von der Summenfrequenzerzeugung in ausgedehnten Medien zum Fall der dünnen Schichten, die viel kleiner als eine Wellenlänge sind, überzugehen, gibt es unterschiedliche Ansätze, deren Ergebnis aber gleich ist. Hier soll der von Bloembergen et. al. in [6] beschriebene Weg für den Fall von p-polarisiertem sichtbarem und p-polarisiertem

infraroten einfallendem Licht dargestellt werden.

Ausgegangen wird in dieser Beschreibung von einer planparallelen dielektrischen Platte mit einer nichtlinearen Suszeptibilität. Abbildung 2.2 verdeutlicht die Geometrie. Zur Berechnung der Amplituden der entstehenden transmittierten und reflektierten

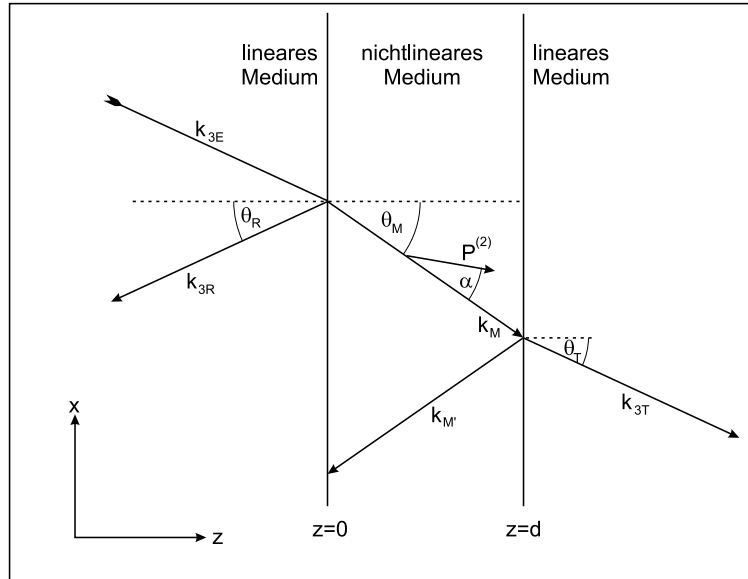


Abbildung 2.2: Geometrie des Modells der Summenfrequenzerzeugung in einer dielektrischen planparallelen Platte.

Felder  $\vec{E}_{3s}(\omega_3) = E_{3s} \cdot e^{i\vec{k}_{3s}\vec{r} - \omega_3 t}$  und  $\vec{E}_{3R} = E_{3R} \cdot e^{i\vec{k}_{3R}\vec{r} - \omega_3 t}$  werden die folgenden Annahmen und Definitionen gemacht: (1) Die Reflektivität der dielektrischen Schicht ist schwach, d.h. die von der Grenzfläche bei  $z = d$  reflektierten fundamentalen Wellen können vernachlässigt werden; (2) Die Polarisation der einfallenden Wellen ist in der Ebene der einfallenden und reflektierten Wellen (p-Polarisation); (3) Es wird der Fall der idealen Phasenanpassung  $\vec{k}_3 = \vec{k}_1 + \vec{k}_2$  betrachtet; (3)  $\alpha$  ist der Winkel zwischen der nichtlinearen Polarisation  $P_{\parallel}^{(2)}$  und dem Wellenvektor der entstehenden SFG-Welle  $\vec{k}_s$  (siehe Abbildung 2.2); (4)  $\epsilon_i = k_i^2 \cdot c^2 / \omega_i^2$  (in [6] benutzte Abkürzung). (5)  $P^{(2)} = P_{\parallel}^{(2)}$ ,  $P_{\perp}^{(2)} = 0$ ; (6) Die in positive z-Richtung im Medium laufende Welle wird mit  $M$  indiziert, die in negative z-Richtung laufende (reflektiert bei  $z = d$ ) mit  $M'$ , der Index  $T$  steht für die im linearen Bereich  $z > d$  laufende Welle; (7) Alle genannten Größen beziehen sich auf Lichtwellen mit der Frequenz  $\omega_3$ , daher werden im Folgenden diesbezügliche Indizes weggelassen. Mit diesen Definitionen ergeben sich die

Randbedingungen zu

$$\begin{aligned}
E_x(z=0) &= -E_R \cos \theta_R = (E_M - E_{M'}) \cos \theta_M - 4\pi P^{(2)} \cos \alpha \sin \theta_s \epsilon_M^{-1} \\
E_x(z=d) &= E_T \cos \theta_T = [E_M e^{i\phi_M} - E_{M'} e^{-i\phi_M}] \cos \phi_M \\
H_y(z=0) &= \sqrt{\epsilon_R} E_R = \sqrt{\epsilon_M} (E_M + E_{M'}) \\
H_y(z=d) &= \sqrt{\epsilon_T} [E_M e^{i\phi_M} - E_{M'} e^{-i\phi_M}]
\end{aligned} \tag{2.57}$$

mit dem Phasenfaktor  $\phi_M = \sqrt{\epsilon_M} \omega c^{-1} d \cos \theta_M$  der homogenen Welle. Alle in diesen Gleichungen benutzten Winkel und Wellenvektoren berechnen sich mit Hilfe der linearen Snellschen Gesetze [5]. Mit Hilfe dieser Randbedingungen und den Gleichungen 2.53 lässt sich eine Lösung für die Amplituden der transmittierten Welle  $E_{\parallel}^T$  und der, trotz des Fehlens einer Pumpwelle mit der Frequenz  $\omega_3$  auftretenden, reflektierten Welle  $E_{\parallel}^R$  berechnen. Dies ist explizit in [6] beschrieben, hier soll nur das Ergebnis für eine dielektrische Schicht viel dünner als eine Wellenlänge und eine ideale Phasenanpassung diskutiert werden. Es lautet

$$E_{\parallel}^R = -i4\pi P^{(2)} \frac{\omega d}{c} \frac{\sqrt{\epsilon_T/\epsilon_M} \sin \theta_M \cos(\theta_M + \alpha) + \cos \theta_T \sin(\theta_M + \alpha)}{\sqrt{\epsilon_T} \cos \theta_R + \sqrt{\epsilon_R} \cos \theta_T} \tag{2.58}$$

$$E_{\parallel}^T = -i4\pi P^{(2)} \frac{\omega d}{c} \frac{\sqrt{\epsilon_R/\epsilon_M} \sin \theta_M \cos(\theta_M + \alpha) - \cos \theta_R \sin(\theta_M + \alpha)}{\sqrt{\epsilon_R} \cos \theta_T + \sqrt{\epsilon_T} \cos \theta_R}. \tag{2.59}$$

Beide Amplituden besitzen eine lineare Abhängigkeit von der Dicke der dielektrischen Schicht  $d$ . Da in den Experimenten stets Intensitäten gemessen werden, ergibt sich sogar eine Abhängigkeit  $I_{SFG} \propto d^2$ . Bedenkt man, dass die Dicke einer CO-Monolage auf einem metallischen Probenkristall eine Dicke im Bereich von  $1 \text{ \AA}$  hat, lässt dies sehr geringe Signalintensitäten erwarten. Von Interesse für die durchgeführten Messungen ist die durch Gleichung 2.58 festgelegte Welle  $\vec{E}_{\parallel}^R(\omega_3) = E_{\parallel}^R \cdot e^{i(\vec{k}_3 \vec{r} - \omega_3 t)}$ . Da allerdings keine absoluten Intensitäten gemessen wurden, spielt nur die Richtung dieser Welle eine Rolle, welche sich mit  $\vec{k}_3 = \vec{k}_1 + \vec{k}_2$  einfach berechnen lässt.

### 2.1.7 Die SFG-Spektroskopie am GaAs-Kristall

Da der GaAs-Kristall keine Inversionssymmetrie besitzt, ist von diesem Kristall ein SFG-Signal nicht nur von der Oberfläche, sondern auch vom Festkörper zu erwarten. Als Halbleiter ist GaAs für infrarotes Licht zwar relativ transparent, sichtbares Licht wird dagegen unter einem hohen Maß von Absorption reflektiert. Daher kann ein vom GaAs-Kristall stammendes SFG-Signal nur von einem Oberflächenbereich

des Kristalls mit einer Dicke im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichts stammen. Dieses Signal lässt sich mit der oben erläuterten Theorie der SFG-Erzeugung an dünnen Schichten erklären, wenn auch nicht im Grenzfall der sehr dünnen Schicht. Die am GaAs-Kristall gemessenen Spektren waren über den durchfahrenen Energiebereich stets konstant, es traten also keinerlei Resonanzeffekte auf. Darüber hinaus wurden am GaAs keine, die Eigenschaften des GaAs selber betreffenden, quantitativen Messungen durchgeführt. Aus diesen Gründen soll auf eine explizite Darstellung der allgemeinen Theorie der Summenfrequenzerzeugung an dünnen Schichten, wie sie in [6] veröffentlicht ist, verzichtet werden.

### 2.1.8 Die SFG-Spektroskopie von Molekülmonolagen an metallischen Oberflächen

Das hier vorgestellte Modell der Interpretation von gemessenen SFG-Spektren wird in den meisten Veröffentlichungen, in denen SFG-Spektren dargestellt werden, zur Auswertung dieser Spektren verwendet<sup>9</sup>. Die Feldamplitude des von der CO-Molekülmonolage stammenden SFG-Signals  $E_M(\omega_3)$  ist nach Gleichung 2.56 und Gleichung 2.5 proportional zur nichtlinearen Suszeptibilität  $P^{(2)}$ . Die Form von  $P^{(2)}$  wiederum ist durch Gleichung 2.46 gegeben. Nimmt man an, dass sich die Photonenenergien des einfallenden sichtbaren Lichts und des erzeugten SFG-Lichts weit entfernt von Molekülresonanzen befinden, kann man  $E_{CO}(\omega_3)$  mit Hilfe eines nicht frequenzabhängigen Signalfaktors  $S_{CO}$  ausdrücken als

$$E_{CO}(\omega_3) = \frac{S_{CO}}{\Omega_{CO} - \omega_{ir} - i\Gamma} \cdot e^{i\phi} \quad (2.60)$$

mit der Molekülresonanz  $\Omega_{CO}$ , der Frequenz des infraroten Lichts  $\omega_{ir}$  und einem, sich aus Gleichung 2.58 ergebenden Phasenfaktor  $\phi$ . Der metallische Einkristall sollte auf Grund seiner Inversionssymmetrie im Rahmen der Dipolnäherung kein Volumen-SFG-Signal erzeugen. Dies gilt jedoch nicht für die Oberfläche des Metalls, an der die Inversionssymmetrie gebrochen wird. Daher kann auch das Metall einen Beitrag zum Gesamt-SFG-Signal leisten, der in derselben Größenordnung wie der von der Moleküllage herrührende Beitrag ist. Darüber hinaus sind aber auch Volumenbeiträge des Metalls zum SFG-Signal denkbar. Diese lassen sich erklären, indem man in der Entwicklung der Polarisation  $\vec{P}$  nach dem elektrischen Feld  $\vec{E}$  (vgl. Gleichung 2.5) nicht

---

<sup>9</sup>Alle in dieser Arbeit referenzierten SFG-Messungen werden mit diesem Modell beschrieben.



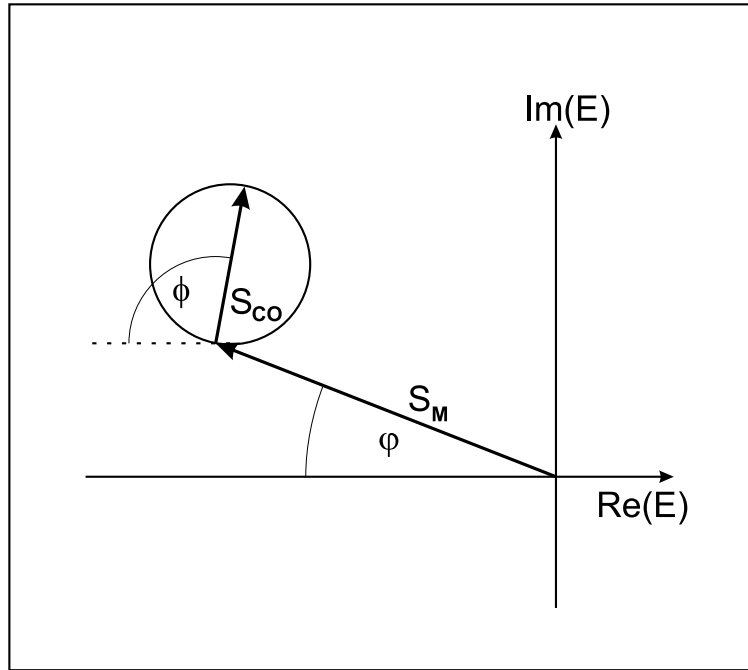


Abbildung 2.3: Graphische Darstellung des elektrischen Feldes, das sich aus den Anteilen  $\vec{S}_M$  und  $\vec{S}_{CO}(\omega_{ir})$  zusammensetzt. Der hier gezeigte Vektor  $\vec{S}_{CO} = \vec{S}_{CO}(\omega_{ir} = \Omega_M)$  hat die maximale Länge  $S_{CO}/\Gamma$ .

nur Dipolterme, welche nur von den lokalen elektrischen Feldern abhängen, sondern auch Terme mit Abhängigkeiten von den Feldgradienten berücksichtigt [2]. Die Summe dieser vom Metall stammenden Beiträge bilden ein Hintergrund-SFG-Signal, welches bei allen SFG-Messungen zu berücksichtigen ist. Da in den durchgeführten Experimenten die von den Probenkristallen stammenden SFG-Signale stets wellenlängenunabhängig, also konstant über den untersuchten Energiebereich, waren, reicht hier ein einfaches phänomenologisches Modell zur Einbeziehung dieses nichtresonanten Hintergrunds aus. Ein energieunabhängiges SFG-Signal  $E_M$  lässt sich darstellen als

$$E_M = S_M \cdot e^{i\varphi} \quad (2.61)$$

mit der reellen Signalamplitude  $S_M$  und der Phase  $\varphi$ . Die Gesamtfeldamplitude des SFG-Signals ergibt sich also zu

$$E_{SFG}(\omega_3) = \frac{S_{CO}}{\Omega_{CO} - \omega_{ir} - i\Gamma} \cdot e^{i\phi} + S_M \cdot e^{i\varphi} . \quad (2.62)$$

Die Interferenz der beiden komplexen Terme ergibt die Linienform des gemessenen SFG-Signals. Dies lässt sich mit Hilfe einer graphischen Darstellung, gezeigt in Abbildung 2.3, verdeutlichen. Der Vektor  $\vec{S}_M$  des SFG-Signals vom Metall mit der Länge

$S_M$  ist energieunabhängig und daher in der komplexen Ebene konstant in Phase und Betrag. Der Beitrag der Molekülmonolage zum SFG-Signal wird durch den Vektor  $\vec{S}_{CO}(\omega_{ir})$  repräsentiert, der die variable Länge  $S_{CO}/\sqrt{(\omega_{ir} - \Omega_{CO})^2 + \Gamma^2}$  und die variable Phase  $\phi$  besitzt. Um die Resonanzfrequenz  $\omega_{ir} = \Omega_{CO}$  ändern sich die Phase des Vektors um  $180^\circ$ , der Betrag von Null auf den Maximalwert  $S_{CO}/\Gamma$  und wieder auf Null, und seine Spitze bewegt sich auf einer, in Abbildung 2.3 eingezeichneten Kreisbahn mit dem Radius  $S_{CO}/2\Gamma$ . Die Addition der beiden Vektoren entspricht dann Gleichung 2.62. Die daraus resultierenden möglichen Linienformen der SFG-Spektren  $|E|^2(\omega_{ir})$  in Abhängigkeit von der Phasendifferenz  $\vartheta = \phi - \varphi$  sind in Abbildung 2.4 gezeigt. Da die Phasen und die Amplituden der beiden Beiträge von Gleichung 2.62 vor

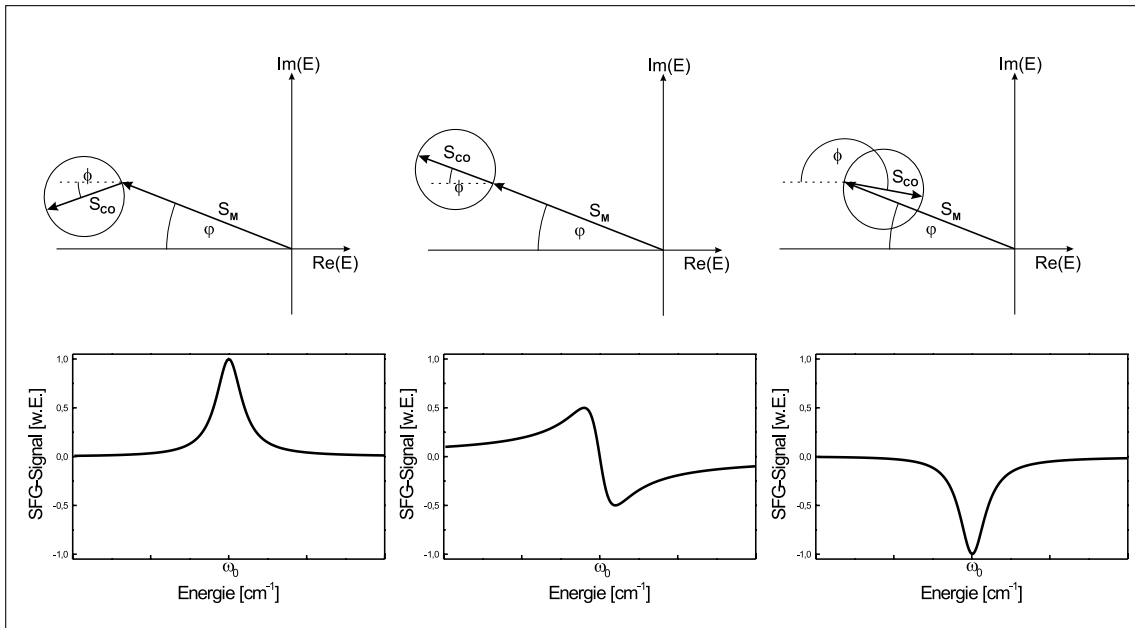


Abbildung 2.4: Abhängigkeit der Linienform der Intensität  $|E_{sfg}|^2$  eines SFG-Spektrums von der Phasendifferenz  $\vartheta$  für die Fälle  $\vartheta = 300^\circ$  (links),  $\vartheta = 0^\circ$  (mitte) und  $\vartheta = 120^\circ$  (rechts).

der Messung unbekannt sind und die resultierende Linienform nur eine Aussage über die Phasendifferenz zulässt, kann nur dieser Parameter  $\vartheta$ , neben den Größen  $S_M$ ,  $S_{CO}$ ,  $\omega_{CO}$  und  $\Gamma$ , zur Analyse des gemessenen Spektrums benutzt werden. Die Auswertung der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen SFG-Spektren anhand des hier vorgestellten Modells ist in Abschnitt 4.2 beschrieben.

## 2.2 CO-Moleküle auf metallischen Substraten

Da alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen sich mit der Adsorption von CO auf Übergangsmetallen beschäftigen, soll hier eine kurze Zusammenfassung des von G. Blyholder vorgeschlagenen Modells zur CO-Bindung an diesen Metallunterlagen [7] gegeben werden.

Die Bindung des isolierten CO-Moleküls wird als Kombination der aus einem  $sp_z$ -Hybridorbital des Kohlenstoffatoms und einem  $p_z$ -Orbital des Sauerstoffs gebildeten  $\sigma$ -Bindung sowie zwei aus den  $p_x$ - und  $p_y$ -Orbitalen von Kohlenstoff und Sauerstoff gebildeten  $\pi$ -Bindungen betrachtet. Als Folge dessen verbleibt ein ungebundenes Elektronenpaar im  $2s$ -Orbital des Sauerstoff und ein weiteres in einem Kohlenstoff- $sp_z$ -Hybridorbital. Letzteres kann mit geeigneten Elektronenakzeptoren, etwa einem  $d$ -Orbital eines Metalls Bindungen eingehen und auf diese Weise eine  $\sigma$ -Bindung zwischen dem Kohlenstoff und dem Metall aufbauen. Da die Entstehung dieser  $\sigma$ -Bindung zu einer stark negativen formalen Ladung des Metallatoms führt, wird diese Ladung durch eine Bindung des Metall- $d$ -Orbitals an das antibindende  $\pi^*$ -Molekülorbital des CO zurückgegeben und die Metall-CO-Bindung somit gestärkt. Dies ist möglich, da die antibindenden  $\pi^*$ -Orbitale energetisch tiefer als die  $d$ -Orbitale des Metalls liegen [7]. Diese Prozesse werden als  $\sigma$ -donation<sup>10</sup> und  $\pi$ -backdonation bezeichnet. Die Bindung, die durch den  $\pi$ -backdonation-Prozess entsteht, hat bindenden Charakter für die Kohlenstoff-Metallbindung aber antibindenden Charakter für die Kohlenstoff-Sauerstoffbindung, so dass diese geschwächt wird und damit die Energie der C-O-Schwingung ebenfalls geringer wird. Blyholder führt in [7] die Gültigkeit dieses Modells für die CO-Nickelbindung vor. Das dieses Modell auch für Platin und Palladium Gültigkeit besitzt, wird in Rechnungen [8, 9] und vibrationsaufgelöster Photoemissionspektrometriemessungen [10] gezeigt.

---

<sup>10</sup>Vom englischen „to donate“: spenden.

