

6 Delokalisierung von Schwingungsenergie der C–O-Streckschwingung

Die im vorangegangenen Kapitel beschriebene Beobachtung „heißer“ Banden ($v=n \rightarrow n+1$, $n=1,2$) der C–O-Streckschwingung macht weitergehende Untersuchungen zur Übertragung von Schwingungsenergie zwischen Adsorbatmolekülen möglich. Im Folgenden wird gezeigt, daß mit Hilfe der Breitband-IR-Summenfrequenz-Erzeugung das Verschwinden des $v=1 \rightarrow 2$ -Übergangs der C–O-Streckschwingung mit wachsender CO-Bedeckung direkt mitverfolgt werden kann. Dabei wandelt sich ein anharmonischer Oszillator (mit lokalisierter Schwingungsenergie) mit zunehmender Bedeckung in ein zweidimensionales, delokalisiertes Phonon um. Die experimentellen Daten können theoretisch im Rahmen eines Austauschmodells beschrieben werden, wobei das Ausmaß der Delokalisierung als Lebensdauer der $v=1 \rightarrow 2$ -Anregung an einem CO-Oszillator interpretiert wird.

6.1 Einführung und Stand der Forschung

Die Lokalisierung/Delokalisierung von Energie spielt in vielen Bereichen der Physik und Chemie eine wichtige Rolle. So ist zum Beispiel die Lokalisierung von Schwingungsenergie auf einzelne Bindungen eine wesentliche Voraussetzung für den selektiven Bindungsbruch [Zar00]. Diesem wirkt allerdings die Delokalisierung von Schwingungsenergie innerhalb eines Moleküls in Form der intramolekularen Umverteilung von Schwingungsenergie (“Intramolecular Vibrational energy Redistribution”, IVR) entgegen. Auf ähnliche Art und Weise kommt es auch an Oberflächen zur Konkurrenz zwischen Lokalisierung und Delokalisierung von Schwingungsenergie. So setzt z.B. eine Mehrfachanregung von Schwingungen voraus, daß innerhalb der Adsorbatschicht nur eine geringe Umverteilung der Energie erfolgt. Erst kürzlich ist es mit Hilfe eines Rastertunnelmikroskops (“Scanning Tunneling Microscope”, STM) gelungen, die Si–H-Bindung einer wasserstoffterminierten Siliziumoberfläche durch mehrfache Schwingungsanregung mit tunnelnden Elektronen zu brechen [She95]. Bei diesem System wird die Lokalisierung auf Grund der geringen lateralen Kopplung der Si–H-Bindungen

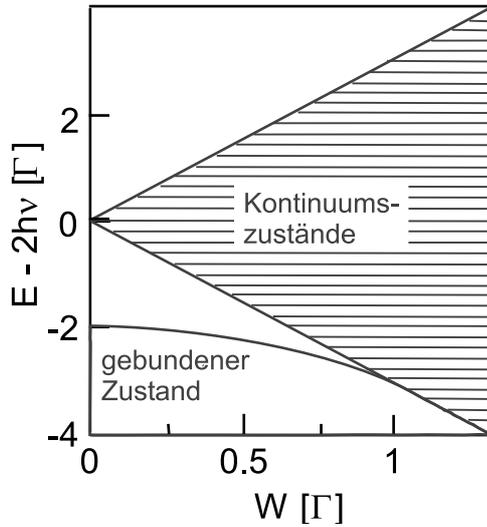


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Energiezustände eines Zwei-Phononen-Kontinuums in Abhängigkeit von der Dispersion W . Energie und Dispersion sind über die Anharmonizität Γ normiert. Für $\Gamma \geq W$ treten neben den delokalisierten Zuständen auch räumlich lokalisierte Zustände, sogenannte “two-phonon bound states”, außerhalb des Kontinuums auf. Für isolierte Oszillatoren ($W=0$) entspricht der Energiegewinn als Folge der Anharmonizität gerade 2Γ (nach [Kim81]).

begünstigt [Guy91]. Einen weiteren Konkurrenzkanal zur Energielokalisierung stellt die Relaxation von Energie ins Substrat dar. An Metalloberflächen können Adsorbatschwingungen, wie z.B. die C–O-Streckschwingung, durch Anregung von Elektron-Loch-Paaren gedämpft werden. Für die Energielaxationszeit der C–O-Streckschwingung (T_1) wurde in früheren Untersuchungen an CO/Pt(111) [Bec91] und CO/Cu(100) [Mor92] ein Wert von $T_1=2$ ps erhalten.

Bezüglich der Lokalisierung von Schwingungsenergie in Adsorbaten spielt die Anharmonizität eine wichtige Rolle. Sie konkurriert mit der Verteilung der Schwingungsenergie innerhalb der Adsorbatschicht. Die Energiedelokalisierung wird durch intermolekulare Wechselwirkungen der Adsorbatmoleküle verursacht und führt zu einem Kontinuum an delokalisierten Zuständen mit einer Dispersion W . Für eine Lokalisierung von Schwingungsenergie hingegen ist es erforderlich, daß die Stärke der Anharmonizität $\Gamma=x_e\omega_e$ die der Dispersion W übertrifft. Wie in Abb. 6.1 schematisch dargestellt ist, wird im Falle von $\Gamma \geq W$ ein räumlich lokalisierter Zustand (“Two-Phonon Bound State”, TPBS)¹ außerhalb des Kontinuums an delokalisierten Zuständen gebildet. Umgekehrt tritt für $\Gamma < W$ Resonanz mit dem Zwei-Phononen-Kontinuum auf. Eine Anregung am einzelnen Molekül zerfällt daher sofort in zwei delokalisierte Phononen der Adsorbatschicht. Dieser Prozeß entspricht dem Übergang von einer lokalisierten zu einer delokalisierten Anregung (“phonon-localization transition”), welcher in der Vergangenheit sowohl theoretisch [Kim81] als auch experimentell [Egg93, Cal94] untersucht wurde. So konnte für D_2 mit Hilfe von Ramanspektroskopie ein solcher Übergang von einem gebundenen zu einem ungebundenen TPBS durch Messung des $v=0 \rightarrow 2$ -Übergangs beobachtet werden, wobei die Dispersion durch Änderung des Druckes variiert wurde [Egg93]. Mittels linearer IR-Spektroskopie konnte der Übergang von delokalisierten zu lokalisierten Mehrfachanregungen ($v=0 \rightarrow n$) in

¹z.B. für $v=n \rightarrow 2$ -Übergänge mit $n=0,1$

festem CD_4 beobachtet werden. Das ist möglich, da die Anharmonizität und der mit ihr verbundene Energiegewinn mit steigender Anzahl an Schwingungsquanten n zunehmen [Cal94].

Breitband-IR-SFG ermöglicht es, einen solchen Übergang auch für ein zweidimensionales System direkt zu beobachten [Hes00c]. In den im Folgenden beschriebenen Experimenten wird durch Anregung der C–O-Streckschwingung die Besetzung im ersten angeregten Schwingungszustand ($v=1$) so stark erhöht, daß, für die Dauer der Anregung, der Übergang in den zweiten Schwingungszustand ($v=1 \rightarrow 2$) beobachtet werden kann. Dabei ist die Frequenz des $v=1 \rightarrow 2$ -Übergangs gegenüber der Fundamentalen um 2Γ rotverschoben. Wie oben erwähnt, kommt es bei ausreichend großer Dispersion ($W \geq \Gamma$) zur Delokalisierung der Anregung. Da die Bindungsanharmonizität Γ innerhalb eines Moleküls eine Konstante darstellt, kann obige Bedingung nur durch Variation der Dispersion W , d.h. der intermolekularen Kopplungsstärke, erfüllt werden. Experimentell wird die Variation von W durch eine Änderung der CO-Bedeckung erreicht. In vorangegangenen Arbeiten konnten durch Analyse der Linienformen und Anwendung theoretischer Modelle (zur Beschreibung der bedeckungsabhängigen Dipolkopplung) Informationen über die Delokalisierung der Schwingungsenergie von CO/Ru(001) erhalten werden [Per86, Jak97].

6.2 Ergebnisse und Diskussion

6.2.1 Abhängigkeit von der Bedeckung und IR-Intensität

Abbildung 6.2 zeigt SFG-Spektren der C–O-Streckschwingung in Abhängigkeit von der CO-Bedeckung für einen Bedeckungsbereich von etwa 0.007 ML bis 0.42 ML. Ziel dieser Meßreihe war, bedeckungsabhängige Änderungen der C–O-Streckschwingung bei Anregung mit intensiven IR-Breitband-Pulsen ($10 \mu\text{J}$) innerhalb eines möglichst großen Bedeckungsbereichs zu studieren. Beim Übergang von niedriger zu hoher Bedeckung kommt es zu einer deutlichen Änderung des Absorptionsverhaltens. Während bei $\theta_{\text{CO}} \approx 0.01$ ML neben der Fundamentalen auch der $v=1 \rightarrow 2$ - und $v=2 \rightarrow 3$ -Übergang beobachtet werden kann, verbleibt bei höherer Bedeckung nur eine asymmetrisch verbreiterte Schwingungsbande. Um einerseits empfindlich hinsichtlich „heißer“ Banden zu sein, aber andererseits einen großen Bedeckungsbereich abdecken zu können, wurde der CO-Hintergrunddruck während der Meßserie von 4.3×10^{-10} mbar auf 2.5×10^{-9} mbar erhöht. Als Folge des damit verbundenen Anstiegs des SFG-Signals wurde die Mittelungszeit pro Spektrum von etwa 4 min auf die Hälfte reduziert. Trotz der kürzeren Aufnahmezeit kann nicht ausgeschlossen werden, daß die Mittelung von Spektren mit unterschiedlicher Bedeckung zu einer „künstlichen“ Bandenverbreiterung geführt hat. Die kontinuierliche Blauverschiebung der Resonanzfrequenz der Fundamentalen beim Übergang von niedriger zu hoher Bedeckung ist auf intermolekulare

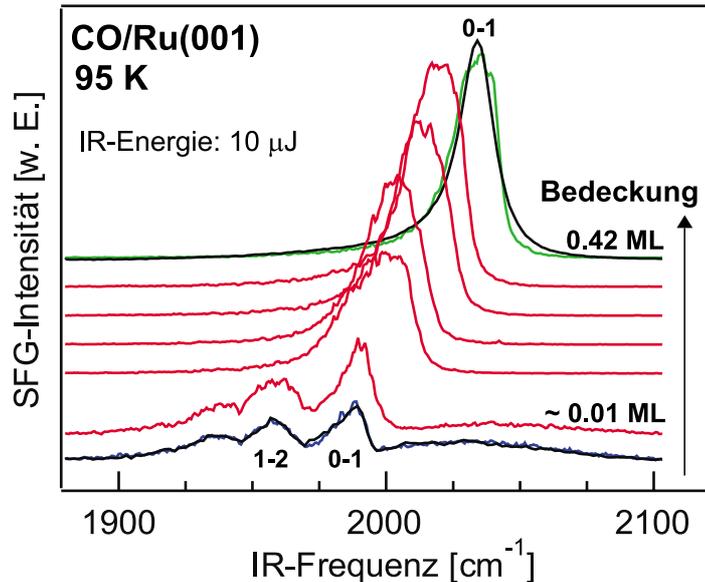


Abbildung 6.2: SFG-Spektren der C–O-Streckschwingung von CO/Ru(001) als Funktion der CO-Bedeckung bei 95 K und einer IR-Pulsenergie von $10 \mu\text{J}$. Ausgehend von etwa 0.007 ML wurde die Bedeckung innerhalb der Meßserie zunächst schrittweise bis auf 0.013 ML und nach einer Erhöhung des CO-Hintergrunddruckes bis auf 0.42 ML erhöht. Als Folge des damit verbundenen Signalanstiegs wurde die Mittelungszeit pro Spektrum auf die Hälfte reduziert. Die Spektren bei $\theta_{\text{CO}} \approx 0.007 \text{ ML}$ und $\theta_{\text{CO}} = 0.42 \text{ ML}$ sind zusammen mit einer Anpassung an die Daten entsprechend Gl. 4.1 dargestellt.

Wechselwirkungen, vor allem Dipol-Dipol-Kopplung, zurückzuführen (vgl. Abschn. 2.3.3).

Das unterschiedliche Absorptionsverhalten bei niedriger und hoher CO-Bedeckung wurde bei zwei Bedeckungen näher untersucht: Abbildung 6.3 stellt SFG-Spektren der C–O-Streckschwingung in Abhängigkeit von der IR-Pulsenergie bei $\theta_{\text{CO}} = 0.33 \text{ ML}$ und $\theta_{\text{CO}} \approx 0.01 \text{ ML}$ dar. Die in der unteren Hälfte gezeigten Daten entsprechen denen von Abb. 5.1. Bei dieser Bedeckung ist der mittlere Abstand zwischen den CO-Molekülen zu vernachlässigen (siehe unten). Die CO-Moleküle verhalten sich daher hinsichtlich der C–O-Streckschwingung wie isolierte anharmonische Oszillatoren, so daß das Absorptionsverhalten der Adsorbatschicht im Wesentlichen durch die Anharmonizität $\Gamma = x_e \omega_e$ der C–O-Streckschwingung bestimmt wird. Diese wurde, wie in Abschn. 5.2.4 beschrieben, zu 13.6 cm^{-1} bestimmt [Hes00a]. Wie schon aus Abb. 6.2 ersichtlich, ändert sich das Aussehen der SFG-Spektren mit zunehmender Bedeckung erheblich: Bei $\theta_{\text{CO}} \approx 0.33 \text{ ML}$ wird kein $v=1 \rightarrow 2$ -Übergang beobachtet. Stattdessen kommt es mit zunehmender IR-Intensität zu einer Verbreiterung und Rotverschiebung der Bande als Folge der Sättigung (“power broadening”). “Power broadening” führt zu einem symmetrischen Linienprofil. Die Spektren bei höherer IR-Pulsenergie zeigen aber eine verbreiterte Bande mit einer Asymmetrie zur Seite größerer Wel-

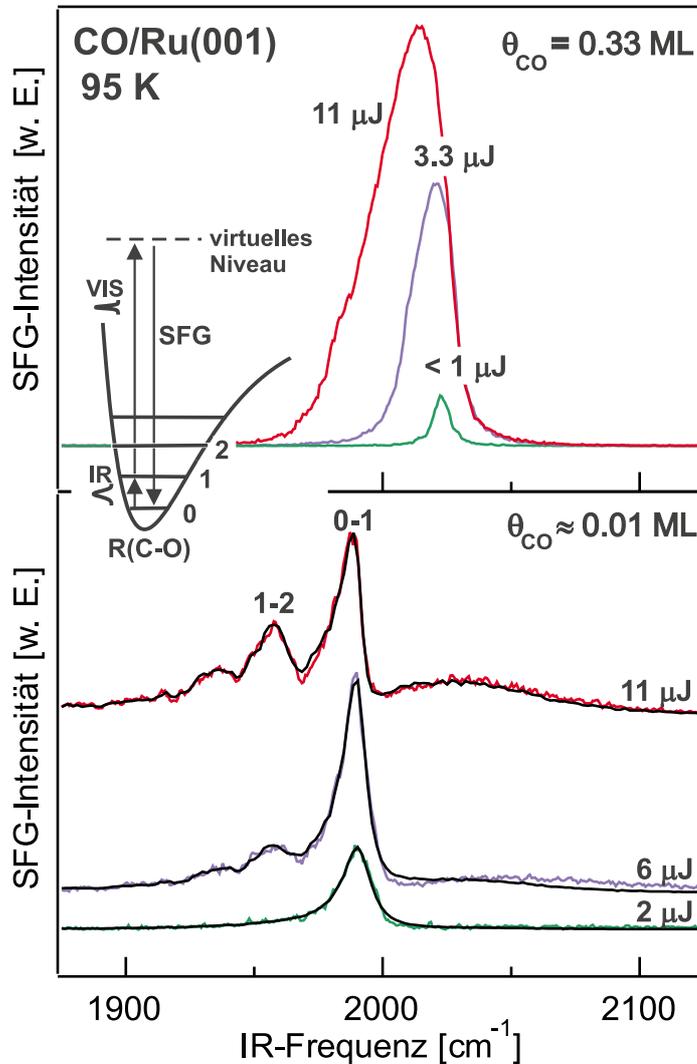


Abbildung 6.3: Obere Hälfte: SFG-Spektren der C–O-Streckschwingung von $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -CO/Ru(001) ($\theta_{\text{CO}} = 0.33 \text{ ML}$) als Funktion der IR-Pulsenergie bei 95 K. Untere Hälfte: SFG-Spektren bei einer Bedeckung von etwa 0.01 ML zusammen mit einer Anpassung an die Daten. Bei einer IR-Pulsenergie von $11 \mu\text{J}$ ist neben der Fundamentalen der $\nu = 1 \rightarrow 2$ - und $\nu = 2 \rightarrow 3$ -Übergang zu sehen. Der Unterschied hinsichtlich der Resonanzfrequenzen der Fundamentalen bei den beiden Bedeckungen ist auf intermolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen.

lenlängen und eine starke Abweichung von einer lorentzartigen Linienform. Diese Beobachtungen lassen sich erklären, wenn neben der Anharmonizität der CO-Oszillatoren auch CO–CO-Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Bei 0.33 ML führt die Dipol-Dipol-Kopplung zwischen den Adsorbatmolekülen innerhalb der Adsorbatschicht zu einer Delokalisierung der Schwingungsenergie. Mit Hilfe der Störungstheorie kann die intermolekulare Wechselwirkung einer Schicht gekoppelter Oszillatoren berechnet werden [Kim81]. Im Falle von $\Gamma < W$ ergibt sich für ein System mit C angeregten Phononen pro Oszillator eine Rotverschiebung der Absorptionsbande um $\omega - \omega_0 = -4C\Gamma$. Bei Anregung mit $3.3 \mu\text{J}$ erhält man eine Frequenzverschiebung von -3 cm^{-1} , und bei Anregung mit $11 \mu\text{J}$ eine von -9 cm^{-1} . Mit $\Gamma = 13.6 \text{ cm}^{-1}$ (siehe oben) ergibt sich damit für C ein Wert von 0.17 bei max. Anregungsfluenz ($\sim 155 \text{ J/m}^2$).² Die Theorie gibt die wesentlichen Charakteristika des Absorptionsverhaltens bei hoher Bedeckung wieder: (1) Sie erklärt die Beobachtung von nur einer Absorptionsbande im Gegensatz zu einer Summe an Übergängen, die aus der Fundamentalen und weiteren Übergängen entsprechend $v = n \rightarrow n+1$, $n \geq 1$ bestehen. (2) Sie erklärt zumindest qualitativ, daß eine zunehmende Besetzung des angeregten Zustandes (als Folge zunehmender Sättigung) zu einer kontinuierlichen Verschiebung des Absorptionsspektrums zu größeren Wellenlängen führt. Der Ausdruck $-4C\Gamma$ verdeutlicht, daß die im Rahmen der Theorie erwartete Frequenzverschiebung von der Dispersionsbreite W und somit der CO–CO-Wechselwirkungsstärke unabhängig ist. Diese Theorie ist daher nicht dazu geeignet, die spektralen Änderungen, die beim Übergang vom lokalisierten zum delokalisierten Phonon auftreten, zu beschreiben.

In Abb. 6.4 sind die Messungen des Übergangs vom lokalisierten zum delokalisierten Phonon (links) zusammen mit Berechnungen (rechts) im Rahmen des weiter unten diskutierten Austauschmodells dargestellt. Die SFG-Spektren wurden bei einer Temperatur von 95 K und bei Anregung mit einer IR-Pulsenergie von $10 \mu\text{J}$ aufgenommen. Die angegebenen Bedeckungen wurden mittels TDS-Analyse ermittelt (vgl. Abschn. 4.2.2). Während der Meßreihe wurde die CO-Bedeckung durch Adsorption von CO über den Hintergrund erhöht. Mit zunehmender Bedeckung kommt es zunächst zu einer kontinuierlichen Intensitätsabnahme und schließlich zum völligen Verschwinden des $v=1 \rightarrow 2$ -Übergangs bei einer Bedeckung von 0.025 ML. Diese Beobachtung entspricht dem Übergang eines Zustands mit lokalisierter Schwingungsenergie in ein Kontinuum von Zuständen (vgl. Abb. 6.1). Die Delokalisierung der Schwingungsenergie innerhalb der Adsorbatschicht kann somit direkt mitverfolgt werden. Die kontinuierliche Intensitätsabnahme deutet darauf hin, daß sich beim Übergang vom lokalisierten zum delokalisierten Phonon der Charakter der Schwingungsanregung kontinuierlich verändert. Es handelt sich bei der Delokalisierung der Schwingungsenergie also nicht um einen Phasenübergang im thermodynamischen Sinne. Ein solches Verhalten wurde von theoretischer Seite vorhergesagt [Kim81] und in vorangegan-

²Diese wurde mit dem Durchmesser $d=300 \mu\text{m}$ des IR-Fokus ermittelt.

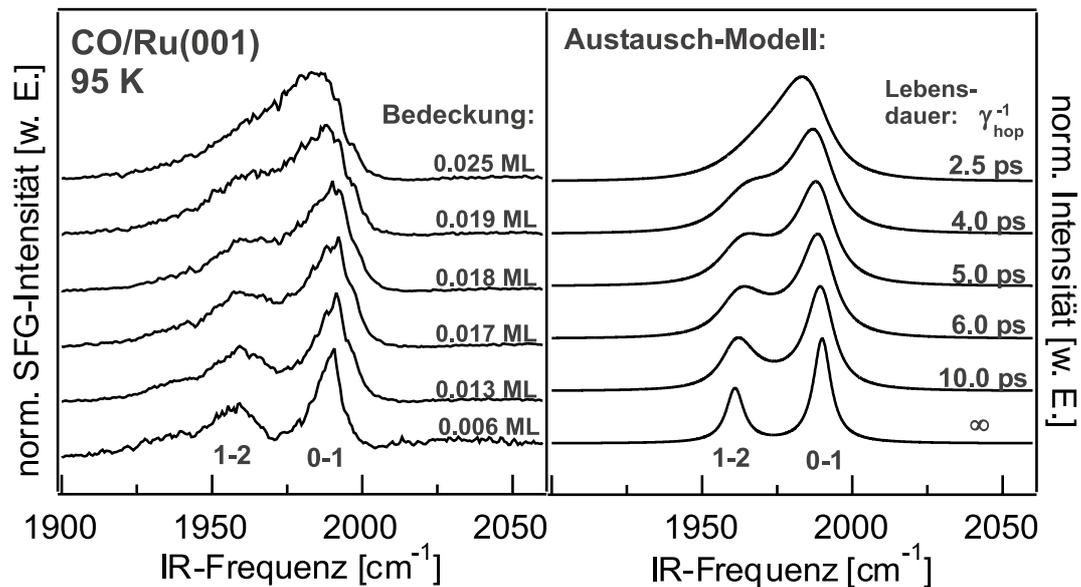


Abbildung 6.4: Linke Seite: SFG-Spektren der C–O-Streckschwingung als Funktion der CO-Bedeckung bei 95 K und einer IR-Pulsenergie von $10 \mu\text{J}$. Mit zunehmender Bedeckung nimmt die Intensität des $\nu=1\rightarrow 2$ -Übergangs ab und verschwindet bei einer Bedeckung von 0.025 ML. Rechte Seite: Vorhersage des Austauschmodells bei Variation der Lebensdauer der Anregung. Die Spektren sind hinsichtlich ihrer max. Intensität normiert (siehe Text).

genen Untersuchungen an dreidimensionalen Systemen bestätigt [Egg93, Cal94].

6.2.2 Modellierung der Bedeckungsabhängigkeit

Die berechneten Spektren auf der rechten Seite von Abb. 6.4 sind das Ergebnis eines modifizierten Austauschmodells, welches die Delokalisierung der Schwingungsenergie in Abhängigkeit von der Lebensdauer der $\nu=1\rightarrow 2$ -Anregung auf einem CO-Oszillator beschreibt. In seiner ursprünglichen Form wurde das Austauschmodell (“exchange-mode model”) [She79] auf kondensierte Systeme angewandt, um den Einfluß von Temperaturänderungen auf die Linienform von Schwingungsübergängen zu beschreiben. Die Frequenz einer hochfrequenten Schwingung wird dabei durch anharmonische Kopplung an eine Schwingung niedriger Frequenz, welche einem kontinuierlichen Austausch mit einem Wärmebad unterliegt, modifiziert. Auf ähnliche Weise kann auch an Oberflächen die Resonanzfrequenz eines hochfrequenten Oszillators (C–O-Streckschwingung) durch die thermische Anregung von niederfrequenten Moden (wie z.B. die frustrierte Translation) beeinflusst werden [Per86]. Im Rahmen des hier modifizierten Modells kann der Oszillator entweder die Frequenz der Fundamentalen oder des $\nu=1\rightarrow 2$ -Übergangs annehmen. Als Folge der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen

den CO-Oszillatoren wird die Anregung über die gesamte Asorbatschicht delokalisiert: Die Anregung kann von Molekül zu Molekül „hüpfen“. Die Geschwindigkeit der Frequenzänderung („Hüpftrate“) ist dabei von der intermolekularen Kopplungsstärke (Dispersion), welche mit der Bedeckung zunimmt, abhängig. Mit Hilfe dieses Modells können Spektren, in Abhängigkeit von der „Hüpftrate“, entsprechend dem folgenden Zusammenhang berechnet werden [She79]:

$$I(\omega) = \frac{\gamma_{\text{hop}} n_{\text{exc}} (2\Gamma)^2 / (1 + n_{\text{exc}})}{[\omega'^2 - \Gamma^2]^2 + [\gamma_{\text{hop}}(\omega' + \Gamma) + \gamma_{\text{hop}} n_{\text{exc}}(\omega' - \Gamma)]^2}$$

Dabei bedeutet $\omega' = \omega - \omega_0 - \Gamma$ mit der Anharmonizität Γ und der Frequenz der Fundamentalen ω_0 . γ_{hop}^{-1} der Kehrwert der „Hüpftrate“, die mittlere Lebensdauer der Anregung an einem Oszillator. n_{exc} beschreibt das Ausmaß der Anregung (Sättigung) der C–O-Streckschwingung.

Im Folgenden soll auf die gegenüber der ursprünglichen Formulierung veränderten Bezeichnungen und Eigenschaften eingegangen werden. Gegenüber Gl. 27 von Referenz [She79] wurden folgende Veränderungen vorgenommen: $W_+ = n_{\text{exc}} \gamma_{\text{hop}}$, $W_- = \gamma_{\text{hop}}$, $\delta\omega = 2\Gamma$. Die einzelnen Ausdrücke besitzen bzw. erhalten im modifizierten Austauschmodell somit folgende Bedeutung: Die „Hüpftrate“ γ_{hop} beschreibt die Geschwindigkeit der Frequenzänderung der hochfrequenten Mode. Sie hat die gleiche Bedeutung wie W_- . In beiden Formulierungen kann der Oszillator dabei zwei Frequenzen annehmen. Die Ursache für diese unterschiedlichen Frequenzen liegt bei der ursprünglichen Formulierung in der anharmonischen Kopplung an eine niederfrequente Schwingung, d.h. bei Anregung der niederfrequenten Mode verschiebt sich die Frequenz der hochfrequenten Mode. Im Rahmen des modifizierten Modells werden die beiden Frequenzen durch eine Frequenzverschiebung als Folge von Anharmonizität verursacht, d.h. durch eine Frequenzänderung beim Übergang von $v=0 \rightarrow 1$ zu $v=1 \rightarrow 2$. Ein Unterschied ergibt sich bzgl. der Bedeutung von $W_+/W_- = n_{\text{exc}}$ bzw. der Temperatur: In der ursprünglichen Formulierung ist die relative Intensität der beiden Banden über das Ausmaß der thermischen Anregung des niederfrequenten Oszillators und damit über die Temperatur des Wärmebades gegeben. In der modifizierten Formulierung ist eine Temperatur nur noch im Hinblick auf die C–O-Streckschwingung definiert. Diese bestimmt das Intensitätsverhältnis zwischen dem $v=0 \rightarrow 1$ - und $v=1 \rightarrow 2$ -Übergang und damit das Ausmaß der Sättigung n_{exc} . n_{exc} und Γ (siehe oben) können anhand der SFG-Spektren bei niedriger Bedeckung direkt ermittelt werden. Als einziger anzupassender Parameter bleibt damit die „Hüpftrate“ γ_{hop} . Die Ergebnisse des Modells sind auf der rechten Seite von Abb. 6.4 für unterschiedliche Aufenthaltsdauern γ_{hop}^{-1} dargestellt. Für die Berechnungen wurde $\omega_0 = 1990 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma = 14.5 \text{ cm}^{-1}$ und $n_{\text{exc}} = 0.6$ gesetzt. Die Lebensdauer verbreiterung und Instrumentenfunktion wurden durch Faltung der Spektren mit einer Lorentz-Funktion der Halbwertsbreite 7 cm^{-1} (FWHM) berücksichtigt. Mit zunehmender Bedeckung nimmt die intermolekulare Kopplungsstärke zu und die Lebensdauer

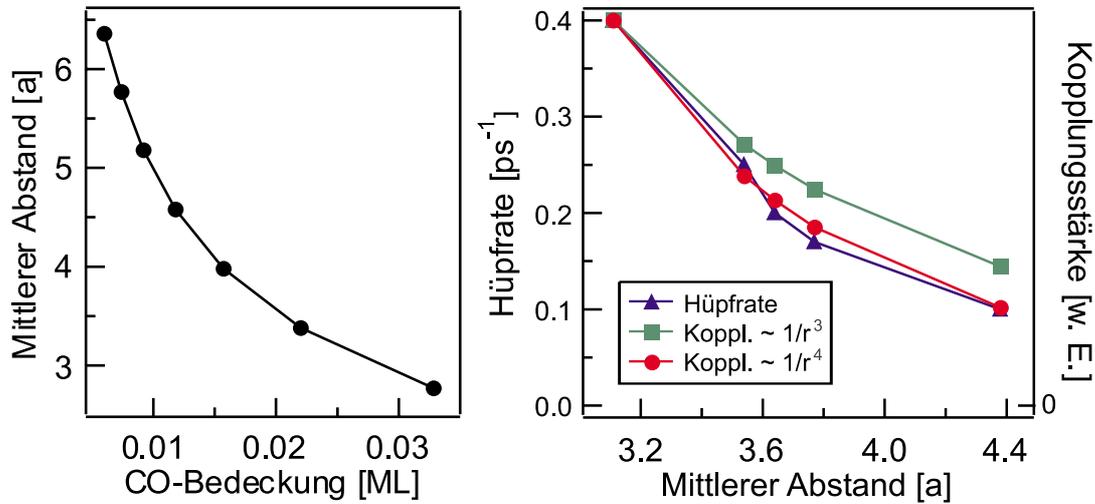


Abbildung 6.5: Linke Hälfte: Mittlerer Abstand der CO-Moleküle in Abhängigkeit von der Bedeckung bei Vernachlässigung intermolekularer Wechselwirkungen. Rechte Hälfte: „Hüpftrate“ γ_{hop}^{-1} und Kopplungsstärke als Funktion des mittleren Abstandes (siehe Text).

ab. Das modifizierte Austauschmodell beschreibt den Einfluß der Energiedelokalisierung auf die Linienform des $v=0 \rightarrow 1$ - und $v=1 \rightarrow 2$ -Übergangs dadurch, daß die „Hüpftrate“ durch die Kopplungsstärke bestimmt wird. Wie Abb. 6.4 zeigt, wird das kontinuierliche Auffüllen des Zwischenraums zwischen den beiden Resonanzen durch Variation der „Hüpftrate“ zwischen 0 und 0.4 ps^{-1} sehr gut wiedergegeben. Interessant ist der Vergleich der Zeitskala typischer Lebensdauern von einigen ps mit der der Schwingungsenergielaxation T_1 von $\sim 2 \text{ ps}$ für CO/Pt(111) [Bec91] und CO/Cu(100) [Mor92]. Es zeigt sich, daß die Zeitskalen der Energielaxation über das Substrat (via Anregung von Elektron-Loch-Paaren) und der intermolekularen Umverteilung von Energie vergleichbar sind. Im Hinblick auf mögliche Experimente zum selektiven Bindungsbruch an Oberflächen durch IR-Voranregung von Schwingungsmoden ist demnach neben der Energielaxation auch die Delokalisierung von Schwingungsenergie zu berücksichtigen. Dabei würde man im Falle der Energielaxation eine Abhängigkeit vom Übergangsmetall, im Falle der Schwingungsenergieloxalisierung hingegen eine Abhängigkeit von der Bedeckung und der Kopplungsstärke der Adsorbatmoleküle erwarten. Da letztere für die C–O-Streckschwingung auf Ru(001) auf Grund der starken Dipol-Dipol-Kopplung ungewöhnlich hoch ist, wäre es interessant, die Delokalisierung der Schwingungsenergie auch an anderen Adsorbatsystemen zu untersuchen.

Um Einblicke in den Mechanismus, der dem intermolekularen Energieaustausch zugrunde liegt, zu erhalten, ist es hilfreich, die CO-Bedeckungen in Abhängigkeit von mittleren Abständen zu diskutieren. Auf der linken Seite von

Abb. 6.5 sind die mittleren CO-Abstände (in Gittereinheiten a)³ in Abhängigkeit von der CO-Bedeckung (für den hier relevanten Bedeckungsbereich) dargestellt. Sie wurden unter der Annahme einer statistischen Verteilung von CO-Molekülen auf einer Ru(001)-Oberfläche berechnet.⁴ Auf der rechten Seite von Abb. 6.5 sind sie den entsprechenden „Hüpfraten“ gegenübergestellt. Bei $\theta_{\text{CO}}=0.017$ ML wird z.B. eine Lebensdauer von 6 ps beobachtet. Bei dieser Bedeckung beträgt der mittlere Abstand zwischen den CO-Molekülen 3.5–4 Gittereinheiten (~ 10 Å). Da dieser Abstand für einen direkten Überlapp von Wellenfunktionen zu groß ist, kann der Energieaustausch nur über langreichweitige Wechselwirkungen, wie z.B. Dipol-Dipol-Kopplung, erklärt werden. Auf der rechten Seite von Abb. 6.5 wird die Abstandsabhängigkeit der Hüpfrate der der Dipolkopplung zugrunde liegenden $1/r^3$ -Abhängigkeit bzw. einer $1/r^4$ -Abhängigkeit gegenübergestellt. Wieder erwarten zeigt sich, daß Wechselwirkungen auf der Grundlage einer $1/r^4$ -Abhängigkeit eine bessere Beschreibung der Abstandsabhängigkeit der Hüpfrate liefern. Eine Erklärung für dieses Verhalten steht noch aus.

6.2.3 Abhängigkeit von dem CO-Isotop

Im Folgenden soll die Delokalisierung von Schwingungsenergie in Abhängigkeit von der Natur der Adsorbatschicht, d.h. $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ in der Umgebung unterschiedlicher CO-Isotope, diskutiert werden. In Abb. 6.6 sind SFG-Spektren der C–O-Streckschwingung von $^{12}\text{C}^{16}\text{O}/\text{Ru}(001)$ bei 95 K vor und nach der Dosierung von 0.04 L $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ (links) und $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ (rechts) dargestellt. Es wurden IR-Pulse mit einer Energie von 10 μJ verwendet. Ausgangspunkt für beide Messungen ist eine $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ -Bedeckung von etwa 0.007 ML. Neben der Fundamentalen ($v=0\rightarrow 1$) ist der $v=1\rightarrow 2$ -Übergang deutlich sichtbar. Während die Zugabe des gleichen Isotops ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}$) zum vollständigen Verschwinden des $v=1\rightarrow 2$ -Übergangs führt (links), ist dieser bei einer Zugabe von $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ weiterhin zu sehen (rechts). Die Zugabe des $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ -Isotops kann dabei durch das Auftreten der Fundamentalen der $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ -Streckschwingung bei etwa 1900 cm^{-1} direkt mitverfolgt werden.

Wie in Abb. 6.2 gezeigt wurde, führt die Zugabe einer größeren Menge des gleichen Isotops zur Delokalisierung der Schwingungsenergie und somit zum Verschwinden des $v=1\rightarrow 2$ -Übergangs. Im Gegensatz dazu scheint der Energieaustausch zwischen den $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ - und $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ -Oszillatoren nur sehr schwach zu sein. Der Energieunterschied der Schwingungsquanten der beiden Isotope beträgt etwa $\sim 60\text{ cm}^{-1}$ und ist somit der thermischen Energie (66 cm^{-1}) und der Energie niederfrequenter Oberflächenphononen, wie z.B. der frustrierten Translation (47 cm^{-1}), vergleichbar. Es ist daher anzunehmen, daß der schwache Austausch von Schwingungsenergie weniger auf den Energieunterschied zwischen den beiden Schwingungsquanten als vielmehr auf die geringe Kopplung zwischen den beiden

³ $a=2.71$ Å

⁴Unter Zugrundelegung bedeckungsabhängiger Messungen scheint die Annahme einer statistischen Belegung bis zu einigen Prozent einer Monolage berechtigt zu sein (vgl. Abschn. 4.2.2).

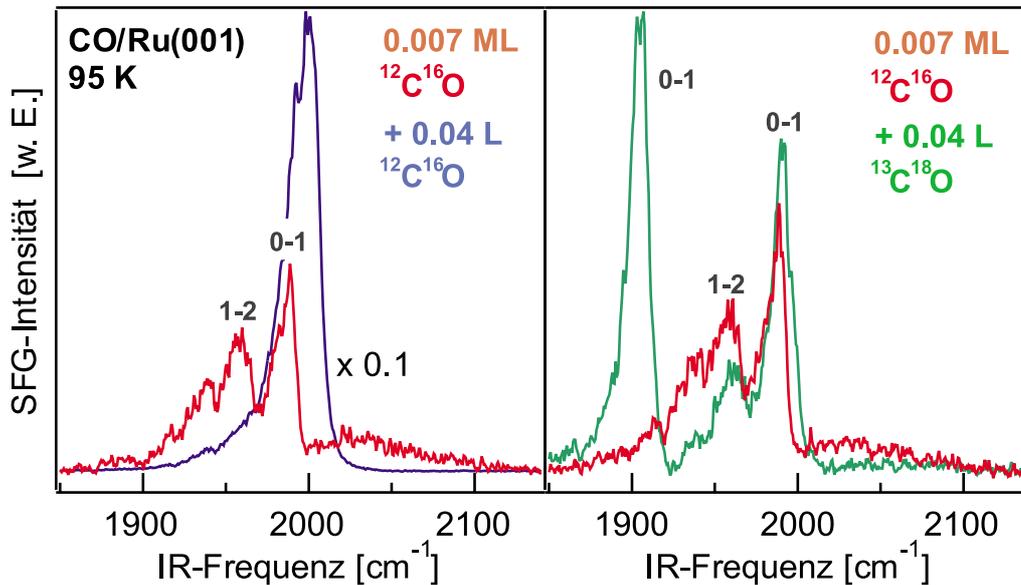


Abbildung 6.6: SFG-Spektren der C–O-Streckschwingung von $^{12}\text{C}^{16}\text{O}/\text{Ru}(001)$ bei 95 K vor und nach Dosierung von 0.04 L $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ (links) und $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ (rechts). Es wurden IR-Pulse mit einer Energie von $10 \mu\text{J}$ verwendet. Während die Zugabe des gleichen Isotops zum Verschwinden des $v=1\rightarrow 2$ -Übergangs führt, bleibt dieser bei Zugabe des anderen Isotops weiterhin sichtbar.

CO-Isotopen zurückzuführen ist. Eine endgültige Erklärung für diese Beobachtung steht allerdings bis jetzt noch aus.

In Abb. 6.6 deutet sich neben dem Energieaustausch ein weiterer interessanter Aspekt von Isotopenmischungen, nämlich die Abschirmung benachbarter CO-Dipole, an. So führt die Zugabe des $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ -Isotops nur zu einer schwachen Zunahme der Intensität der Fundamentalen des $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ -Isotops, während bei der Zugabe von $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ eine etwa zehnmal intensivere Bande als bei der $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ -Zugabe erscheint. Obwohl dieses Intensitätsverhältnis teilweise auf die unterschiedlichen IR-Anregungsintensitäten zurückzuführen ist, wird ein weiterer Effekt, nämlich die Abschirmung elektrischer Felder niederfrequenter Oszillatoren durch hochfrequente Oszillatoren, wirksam. Er hat eine erhöhte Absorption der $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ -Oszillatoren auf Kosten der $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ -Oszillatoren zur Folge [Per81, Jak97]. Ein solches Verhalten setzt allerdings eine Schicht von Oszillatoren, die über Dipol-Dipol-Kopplung wechselwirken, voraus. Diese Ergebnisse weisen daher darauf hin, daß zwischen den verschiedenen CO-Molekülen einer Isotopenmischung zwar intermolekulare Wechselwirkungen auftreten können, der Austausch von Schwingungsenergie aber unterdrückt bzw. reduziert werden kann.

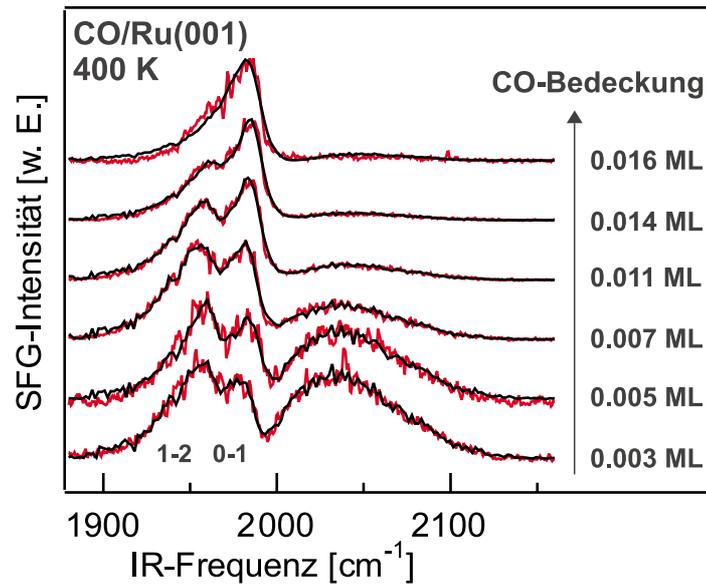


Abbildung 6.7: SFG-Spektren der C–O-Streckschwingung von CO/Ru(001) in Abhängigkeit von der CO-Bedeckung bei 400 K zusammen mit einer Simulation der Daten. Die Spektren wurden nach Anregung mit 10 μJ -IR-Pulsen erhalten. Mit zunehmender Bedeckung nimmt die Intensität des $\nu=1\rightarrow 2$ -Übergangs ab und verschwindet bei einer Bedeckung von etwa 0.016 ML. Die SFG-Spektren sind hinsichtlich ihrer max. Intensität normiert.

6.2.4 Temperaturabhängigkeit

Nach den in Abb. 6.4 dargestellten Ergebnissen zur Energiedelokalisierung bei 95 K sollen nun Messungen bei höherer Proben­temperatur diskutiert werden. Bei 300 K (nicht gezeigt) zeigt sich qualitativ das gleiche Verhalten wie bei 95 K. Unterschiede ergeben sich allerdings im Hinblick auf die Intensitätsverhältnisse der Fundamentalen und des $\nu=1\rightarrow 2$ -Übergangs bei niedrigen Bedeckungen (siehe unten). Des Weiteren verschwindet der $\nu=1\rightarrow 2$ -Übergang schon bei $\theta_{\text{CO}}=0.022$ ML. In Abb. 6.7 sind SFG-Spektren der C–O-Streckschwingung bei 400 K in Abhängigkeit von der CO-Bedeckung gezeigt. Die angegebenen Bedeckungen wurden durch TDS-Analyse ermittelt (vgl. Abschn. 4.2.2). Die SFG-Spektren wurden unter Berücksichtigung des nichtresonanten SFG-Signals, welches von der reinen Oberfläche bei 530 K erhalten worden war, entsprechend Gl. 4.1 angepaßt. Mit zunehmender Bedeckung erfolgt zunächst eine kontinuierliche Intensitätsabnahme, und, bei einer Bedeckung von 0.016 ML, schließlich das Verschwinden des $\nu=1\rightarrow 2$ -Übergangs. Eine Zunahme der Proben­temperatur führt somit zu einer Abnahme der CO-Bedeckung, die für das Verschwinden des $\nu=1\rightarrow 2$ -Übergangs und die Delokalisierung der Schwingungsenergie notwendig ist. Vorhergehende Untersuchungen zur Bedeckungsabhängigkeit der C–O-Streckschwingung auf Ru(001) innerhalb eines größeren Bedeckungsbereichs

haben gezeigt, daß die beobachtete Blauverschiebung mit zunehmender CO-Bedeckung von der Proben temperatur abhängt (vgl. Abschn. 4.2.4). Eine Erklärung dieser Temperaturabhängigkeit im Rahmen der Dipol-Dipol-Kopplung steht allerdings noch aus. Aus diesem Grund können die temperaturabhängigen Daten zur Delokalisierung der Schwingungsenergie nur bedingt interpretiert werden. Vergleicht man die Temperaturabhängigkeit von SFG-Spektren bei einer Bedeckung, z.B. $\theta_{\text{CO}}=0.014$ ML, zeigen sich deutliche Unterschiede hinsichtlich des Ausmaßes der Energiedelokalisierung. Schließt man aus, daß verschiedene Strukturen der Adsorbatschicht für die unterschiedliche Energieübertragung verantwortlich sind, so weist die Temperaturabhängigkeit auf den Einfluß thermisch aktivierter Prozesse, wie z.B. Diffusion, hin. Zunehmende Diffusion hätte eine Verringerung des mittleren CO-CO-Abstandes und somit entsprechend Gl. 2.32 eine Zunahme der Dipol-Kopplungsstärke zur Folge. Die Energie wäre also schon bei niedrigeren Bedeckungen delokalisiert. Es sei angemerkt, daß die Bedeckungen, bei denen die $\nu=1\rightarrow 2$ -Übergänge verschwinden, durch die temperaturabhängige Resonanzfrequenz der Fundamentalen beeinflusst werden können. So würde eine Temperaturerhöhung eine Rotverschiebung der Fundamentalen und daher ein „früheres“ Verschwinden des $\nu=1\rightarrow 2$ -Übergangs zur Folge haben (vgl. Abschn. 5.2.4).

Vergleicht man die durchgeführten Meßserien bei 95 K, 300 K und 400 K miteinander, zeigen sich im Wesentlichen die gleichen Charakteristika wie z.B. das kontinuierliche Auffüllen des Bereichs zwischen den beiden Resonanzen. Beim Vergleich der Intensitätsverhältnisse des $\nu=0\rightarrow 1$ - und $\nu=1\rightarrow 2$ -Übergangs im Bereich sehr niedriger CO-Bedeckungen, z.B. $\theta_{\text{CO}}=0.006$ ML, sind allerdings Unterschiede zu erkennen. So weist der $\nu=1\rightarrow 2$ -Übergang gegenüber der Fundamentalen bei höheren Temperaturen eine größere relative Intensität auf. Ein solches Verhalten zeigte sich auch in den in Abb. 5.3 dargestellten SFG-Spektren zur Temperaturabhängigkeit des $\nu=1\rightarrow 2$ -Übergangs bei $\theta_{\text{CO}}\approx 0.01$ ML. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung wurde in Abschn. 5.2.3 gegeben. Berechnungen im Rahmen von Drei-Niveau-Bloch-Gleichungen sollten es ermöglichen, neue Erkenntnisse hinsichtlich der Änderung der Intensitätsverhältnisse mit zunehmender Temperatur zu gewinnen.

6.2.5 Bestimmung der Dispersionsbreite

Wie oben erwähnt, können die CO-Oszillatoren auf Ru(001) miteinander über Dipol-Dipol-Kopplungskräfte wechselwirken. Die Kopplung führt zu einer Dispersion (abhängig vom Wellenvektor q) hinsichtlich der Frequenz der CO-Oszillatoren auf der Oberfläche. Für CO/Ru(001) besitzt das Phononenband positive Dispersion, d.h. das Maximum der Phononenfrequenz liegt im Zentrum der Brillouinzone ($q=0$, alle Oszillatoren in Phase) der Oberfläche und das Minimum am Zonenrand ($q=\pi/a$, benachbarte Oszillatoren sind 180° außer Phase). Die Stärke der Dipol-Dipol-Kopplung spiegelt sich in der Dispersionsbreite W , d.h.

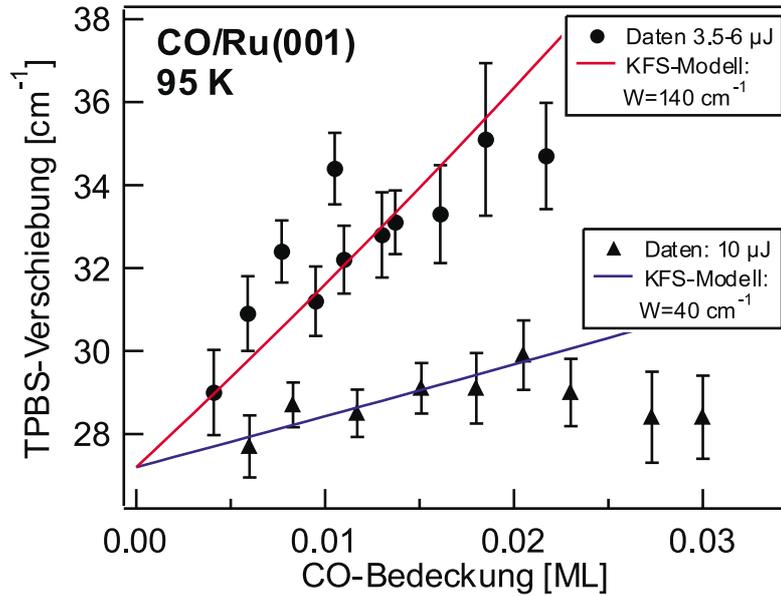


Abbildung 6.8: Frequenzunterschied zwischen $v=0 \rightarrow 1$ - und $v=1 \rightarrow 2$ -Anregung (TPBS-Verschiebung) als Funktion der CO-Bedeckung für IR-Anregung mit $3.5\text{--}6 \mu\text{J}$ und $10 \mu\text{J}$. Die Kurven durch die experimentellen Daten entsprechen der Vorhersage eines Modells nach Kimball, Fong und Shen (KFS-Modell) bei Verwendung der angegebenen Werte für die Dispersion W bei $\theta_{\text{CO}}=0.33 \text{ ML}$ (siehe Text).

der Differenzfrequenz zwischen $q=0$ und $q=\pi/a$, wider. Sie kann prinzipiell mittels EELS bestimmt werden. In der Praxis sind diese Experimente allerdings schwierig, da die beobachteten Frequenzänderungen, gemessen an der typischen spektralen Auflösung, klein sind. Für die C–O-Streckschwingung auf Cu(100) erhält man innerhalb des experimentell untersuchten Bereichs eine nahezu lineare Abnahme der Frequenz mit q [And80]. Bei der C–O-Streckschwingung auf Pt(111) wurde die Kopplungsstärke über Isotopenexperimente mittels FTIR bestimmt [Tüs87].⁵ Bei diesem System nimmt die Dispersion hinsichtlich der “on-top”-gebundenen CO-Moleküle bis zu $\theta_{\text{CO}}=0.35 \text{ ML}$ näherungsweise linear mit der Bedeckung zu und für $\theta_{\text{CO}}>0.35 \text{ ML}$ wieder ab.

Die experimentellen Daten aus Abb. 6.4 erlauben es, die Dispersion der C–O-Streckschwingung auf Ru(001) bei sehr niedrigen Bedeckungen zu bestimmen. In Abb. 6.8 ist der Frequenzunterschied zwischen dem $v=0 \rightarrow 1$ - und $v=1 \rightarrow 2$ -Übergang (TPBS-Verschiebung) als Funktion der Bedeckung dargestellt. Die Übergangsfrequenzen wurden durch Simulation der SFG-Spektren entsprechend Gl. 4.1 erhalten. Im Rahmen der Messungen wurden Spektren bei IR-Pulsenergien von $3.5, 6$ und $10 \mu\text{J}$ aufgenommen. Die bei einer Anregung mit 3.5 und $6 \mu\text{J}$ ermittelten Frequenzunterschiede wiesen im Rahmen der Meßgenauigkeit und im Hinblick auf die Anwendung des KFS-Modells (siehe unten) keine Unterschiede auf und

⁵Dabei wurde die Isotopenzusammensetzung bei konstanter Bedeckung variiert.

wurden daher zu einem Datensatz zusammengefaßt. Zusammen mit den experimentellen Daten sind die Vorhersagen eines Modells von Kimball, Fong und Shen (KFS-Modell) dargestellt [Kim81]. Dieses Modell geht von einem System gekoppelter anharmonischer Oszillatoren mit der Anharmonizität Γ und Dispersion W aus. Für die Anharmonizität wird der experimentell ermittelte Wert $\Gamma=13.6\text{ cm}^{-1}$ (vgl. Abschn. 5.2.4) verwendet. W wird als freier Parameter behandelt, unter der Annahme, daß die Dispersion mit zunehmender Bedeckung linear ansteigt.⁶ Obwohl in [Kim81] kein Ausdruck für ein zweidimensionales System hergeleitet wird, ergeben die Ausdrücke für das eindimensionale (1D) und dreidimensionale (3D) System ähnliche Werte für die Dispersion: Für die bestmögliche Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie im betrachteten Bedeckungsbe- reich muß W (für eine Anregung mit $3.5\text{--}6\ \mu\text{J}$) um $424\text{ cm}^{-1}/\text{ML}$ (3D-Modell) bzw. $405\text{ cm}^{-1}/\text{ML}$ (1D-Modell) zunehmen. Ausgehend vom Ergebnis des 3D-Modells läßt sich die Dispersion bei $\theta_{\text{CO}}=0.025\text{ ML}$, also bei der Bedeckung, bei der der Übergang vom lokalisierten zum delokalisierten Phonon erfolgt, bestimmen. Bei dieser Bedeckung gilt laut Theorie: $\Gamma=W$. Man erhält eine Dispersion von $(0.025\times 424)\text{ cm}^{-1}=10.6\text{ cm}^{-1}$, nahe dem Wert für die Anharmonizität von 13.6 cm^{-1} . Um den Effekt zunehmender Sättigung der Fundamentalen auf die Bestimmung der Dispersionsbreite zu untersuchen, wurden Spektren für die Anregung mit $10\ \mu\text{J}$ -IR-Pulsen analysiert. Für W ergibt sich im Rahmen des 3D-Modells eine Zunahme von $120\text{ cm}^{-1}/\text{ML}$. Ausgehend von diesem Wert erhält man bei $\theta_{\text{CO}}=0.025\text{ ML}$ eine Dispersion von $(0.025\times 120)\text{ cm}^{-1}=3\text{ cm}^{-1}$. Sie zeigt eine deutliche Abweichung von dem nach der Theorie erwarteten Wert der Anharmonizitätskonstanten Γ von 13.6 cm^{-1} .

Wie in Abb. 6.8 zu sehen ist, kommt es bei $\theta_{\text{CO}}>0.02\text{ ML}$ zu einer Abweichung der experimentellen Daten vom KFS-Modell. Die experimentellen Werte liegen dabei systematisch unterhalb der KFS-Vorhersage. Dies ist auf den zunehmenden Einfluß von Sättigungseffekten zurückzuführen. Mit dem Verschwinden des $\nu=1\rightarrow 2$ -Übergangs nimmt deren Einfluß zu. Dieser Effekt geht aus Abb. 6.9 hervor: Hier ist die Resonanzfrequenz der Fundamentalen der C–O-Streckschwingung in Abhängigkeit von der Bedeckung für Anregung mit 3.5 - und $10\ \mu\text{J}$ -IR-Pulsen dargestellt. Bei Anregung mit $10\ \mu\text{J}$ erfolgt, im Gegensatz zur $3.5\ \mu\text{J}$ -Anregung, oberhalb $\sim 0.02\text{ ML}$ eine ausgeprägte Rotverschiebung von etwa 10 cm^{-1} als Folge von Sättigung. Eine weitere Erhöhung der Bedeckung ($>0.06\text{ ML}$) führt bei beiden Anregungsenergien zu einer kontinuierlichen Blauverschiebung, die mit zunehmender CO-Bedeckung weiter ansteigt (vgl. Abschn. 4.2.4). Eine solche Blauverschiebung sollte allerdings schon bei kleineren CO-Bedeckungen, und zwar mit dem Verschwinden des $\nu=1\rightarrow 2$ -Übergangs einhergehend, auftreten. In früheren FTIR-Untersuchungen zur Bedeckungsabhängigkeit der C–O-Streckschwingung wurde eine Blauverschiebung schon bei wenigen Prozent einer Monolage beobach-

⁶Dies scheint in Anbetracht früherer experimenteller Ergebnisse bei kleinen Bedeckungen eine gute Näherung zu sein.

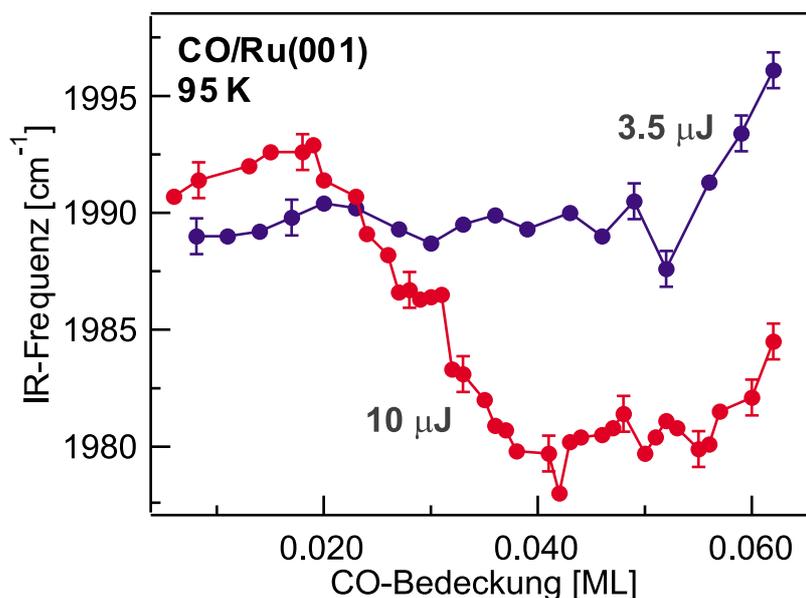


Abbildung 6.9: SFG-Spektren der C–O-Streckschwingung von CO/Ru(001) als Funktion der CO-Bedeckung bei 95 K für IR-Anregung mit 3.5 μJ und 10 μJ . Die Kurven durch die experimentellen Daten dienen der besseren Übersicht.

tet [Pfn80]. Andererseits zeigen SFG-Messungen für $\theta_{\text{CO}} < 0.015$ ML keine Änderung der Resonanzfrequenz der C–O-Streckschwingung [Hes00a] in Übereinstimmung mit neueren FTIR-Untersuchungen [Wan99]. Die hier beobachteten SFG-Spektren scheinen also erst bei höheren Anregungsenergien durch Sättigungseffekte beeinflusst werden. Unter solchen Anregungsbedingungen (10 μJ) dominieren im Bereich einiger Prozent einer Monolage (2–5%) zunächst Sättigungseffekte (Rotverschiebung), bevor sich bei höherer Bedeckung (ab $\sim 6\%$ einer Monolage) die Dipol-Dipol-Kopplung (Blauverschiebung) durchsetzt und zu einer kontinuierlichen Blauverschiebung bis zur Sättigungsbedeckung führt (vgl. Abschn. 4.2.4).

Eine detailliertere Diskussion der hier vorgestellten Methode zur Bestimmung der Dispersionsbreite setzt beim bedeckungsabhängigen Verhalten der Fundamentalen und des $v=1 \rightarrow 2$ -Übergangs an. Hinsichtlich der Fundamentalen wird bei Erhöhung der CO-Bedeckung auf etwa 0.02 ML und durch Anregung mit 11 μJ (vgl. Abb. 6.9) eine Blauverschiebung der Resonanzfrequenz von 1–2 cm^{-1} beobachtet. Andererseits führt die zunehmende Bedeckung hinsichtlich des $v=1 \rightarrow 2$ -Übergangs zu einer schwachen Rotverschiebung von 1–2 cm^{-1} .⁷

Die in Abb. 6.8 dargestellten Frequenzänderungen für $\theta_{\text{CO}} \leq 0.02$ ML stimmen qualitativ mit den berechneten Änderungen im Absorptionsverhalten eines Systems gekoppelter anharmonischer Oszillatoren überein [Kim81].

⁷In Anbetracht der kleinen Frequenzänderungen wird auf die Fehlerbetrachtung bzgl. der Bestimmung der Resonanzfrequenzen in Abschn. 3.5.1 hingewiesen.

So ergibt sich bei Zunahme der Bedeckung hinsichtlich der Fundamentalen (Photon \rightarrow delokalisiertes Phonon) eine Blauverschiebung mit zunehmender Intensität der Bande, hinsichtlich des $\nu=1\rightarrow 2$ -Übergangs (Photon+Phonon \rightarrow TPBS) eine Rotverschiebung mit abnehmender Intensität bis hin zum Verschwinden der Bande. Abweichungen von diesem Verhalten zeigen sich bzgl. der Fundamentalen. So wird auf Grund von Sättigung für $\theta_{\text{CO}} > 0.02$ ML eine Rotverschiebung und keine Blauverschiebung beobachtet. Sie führt auch zu den Abweichungen der experimentellen Daten vom KFS-Modell (vgl. Abb. 6.8). Analog zur Rotverschiebung des $\nu=1\rightarrow 2$ -Übergangs wurde mittels FTIR eine Rotverschiebung der Obertonbande ($\nu=0\rightarrow 2$) der C–O-Streckschwingung mit zunehmender Bedeckung beobachtet [Jak98b]. Eine Erhöhung der Bedeckung von 0.025 ML auf 0.04 ML hatte dabei eine Rotverschiebung von 2 cm^{-1} zur Folge. Es wird angenommen, daß die intermolekularen Wechselwirkungen in diesem Fall zu kurzzeitigen Fluktuationen hinsichtlich der räumlichen Lokalisierung der Schwingungsenergie und als Folge davon zu einer Absenkung der Energie der Obertonbande führen [Jak98b].

6.3 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es mit Hilfe der Breitband-IR-Summenfrequenz-Erzeugung möglich ist, den Übergang von einem lokalisierten zu einem delokalisierten Phonon der C–O-Streckschwingung von CO/Ru(001) direkt zu beobachten. Dabei fungiert der $\nu=1\rightarrow 2$ -Übergang als empfindlicher Indikator für die Lokalisierung von Schwingungsenergie. Mit zunehmender Bedeckung nehmen die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen und damit auch das Ausmaß der Energiedelokalisierung zu. Dies führt zum Verschwinden des $\nu=1\rightarrow 2$ -Übergangs bei $\theta_{\text{CO}}=0.025$ ML und 95 K. Mit zunehmender Proben temperatur verringert sich die CO-Bedeckung, die für eine vollständige Delokalisierung der Energie notwendig ist, beispielsweise von 0.025 ML auf 0.016 ML bei 400 K. In Verbindung mit einem modifizierten Austauschmodell können Einblicke in die Dynamik des Delokalisierungsprozesses gewonnen werden. So liegt die typische Lebensdauer der Anregung auf einem CO-Oszillator im Bereich einiger ps.

Diese Experimente ermöglichen es, die Konkurrenz zwischen intra- und intermolekularer Energierelaxation auf Oberflächen zu untersuchen. Das Verständnis dieser Prozesse ist eine wesentliche Voraussetzung für die Durchführung weitergehender Experimente zum selektiven Bindungsbruch an Oberflächen.