

6 Summenfrequenz-Spektroskopie von CO/Ru(001)

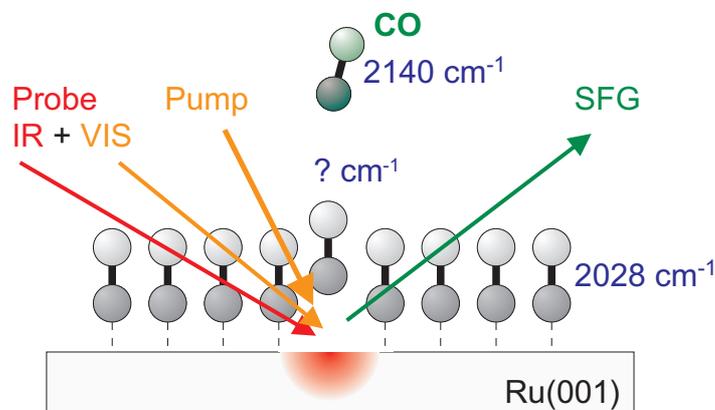


Abbildung 6.1: Pump/SFG-Probe-Schema zur zeitaufgelösten Schwingungsspektroskopie der CO-Desorption über die innermolekulare C–O-Streckschwingung.

Die Zwei-Puls-Korrelation der Reaktionsausbeute gibt Aufschluß darüber, auf welcher Zeitskala Energie in die Reaktionskoordinate fließt und wie lange die Anregung erhalten bleibt (vergl. Abbildung 2.13 und 5.6). Auf welcher Zeitskala die Reaktion jedoch tatsächlich stattfindet, ist mit Zwei-Puls-Korrelationsexperimenten nicht zugänglich. Die Modellierung mit dem Reibungsmodell erlaubt zwar eine Vorhersage für die Zeitentwicklung der Reaktionsrate, welche letztlich der Zeitskala der Reaktion entspricht, eine direkte experimentelle Überprüfung derartiger Vorhersagen steht jedoch aus.

Eine Möglichkeit dazu bietet die zeitaufgelöste Schwingungsspektroskopie, wobei der direkte Weg eine Verfolgung der Schwingungsanregung in der Reaktionskoordinate wäre. Die für die Desorption von CO von Ruthenium angenommene Reaktionskoordinate erfordert eine Betrachtung der CO–Ru-Streckschwingung ($452\text{ cm}^{-1} \cong 22\text{ }\mu\text{m}$, $\sqrt{3}$ -Bedeckung, $T_S=100\text{ K}$, [Jak98]), welche jedoch außerhalb des Bereichs der IR-Erzeugung des verwendeten fs-Lasersystems liegt¹.

¹Die Erzeugung von IR-fs-Laserpuls in diesem Bereich ist zwar möglich, jedoch extrem ineffizient. Eine alternative bieten Freie-Elektronen-Laser.

Der hier verfolgte Ansatz für die CO-Desorption ist etwas indirekter, siehe dazu Abbildung 6.1. Dabei findet die innermolekulare C–O-Streckschwingung als Maß für den Fortgang der Reaktion Verwendung. Diese entwickelt sich von einer schmalen Resonanz bei 2028 cm^{-1} adsorbiert auf der Oberfläche ($\sqrt{3}$ -Bedeckung, $T_S=100\text{ K}$, [Jak96]) zu einem breiten Spektrum um 2129 cm^{-1} in der Gasphase [Hak92]. Ziel der Experimente ist es, diese Blauverschiebung zu beobachten. Die Desorption wird dazu von einem Pump-Puls ausgelöst, bevor durch ein Probe-Schema das Schwingungsspektrum mit Hilfe von Summenfrequenzerzeugung (“sum frequency generation”, SFG) aufgenommen wird.

Nach einer kurzen Einführung in die nichtlineare Optik werden im Folgenden der experimentelle Aufbau und das SFG-Probe-Schema bei diesen Experimenten vorgestellt. Durch zeitaufgelöste SFG-Spektroskopie läßt sich die Dephasierung (Linienbreite) der Schwingung bestimmen und eine Aussage über Verbreiterungsmechanismen tätigen. Schließlich werden erste, vorläufige transiente IR-Spektren unter Desorptionsbedingungen vorgestellt und diskutiert. Eine abschließende Interpretation ist jedoch nicht Teil dieser Arbeit.²

6.1 Summenfrequenzerzeugung

Die Spektroskopie von Adsorbatschwingungen wird erschwert durch die geringen Anzahl von Molekülen (maximal eine Monolage) und durch die Insensitivität üblicher IR-Detektoren. Hinzu kommt ein unter Umständen starker Untergrund durch die umgebende Gasphase. Eine extrem oberflächensensitive Methode ist die Summenfrequenzerzeugung, bei der das IR-Spektrum durch ein zusätzliches optisches Feld mit sichtbarer Frequenz (“visible”, VIS) in einen Spektralbereich aufkonvertiert (“up-conversion”, UC) wird, in dem es leicht zu detektieren ist. Dieser Prozeß soll anhand des Drei-Niveau-Systems aus Abbildung 6.2 erläutert werden. Die Energien der absorbierten IR- und VIS-Photonen, $\hbar\omega_{\text{IR}}$ und $\hbar\omega_{\text{VIS}}$, werden zu der des emittierten Photon der Energie $\hbar\omega_{\text{SF}}$ aufaddiert.

Der Prozeß läßt sich mit Hilfe des Dichtematrixformalismus und der Störungstheorie in zweiter Ordnung beschreiben. [She84, Kap. 2] Zur Ankopplung des optischen Feldes wird der Hamilton-Operator des Gesamtsystems durch einen Wechselwirkungsoperator in elektrischer Dipolnäherung mit dem Dipolmoment $\boldsymbol{\mu} = e\mathbf{r}$ ergänzt:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{int}} \quad \text{mit} \quad \mathcal{H}_{\text{int}} = e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}. \quad (6.1)$$

Die Zeitentwicklung der Polarisation des Gesamtsystems ist an die Zeitentwicklung der Dichtematrix gekoppelt, welche am einfachsten im Wechselwirkungsbild zu berechnen ist:

$$\mathbf{P} = \text{Tr}(\boldsymbol{\mu}\rho) \quad (6.2)$$

²Teil dieser Arbeit war eher die Implementierung des Experimentes, während die Messungen in erster Linie von Mischa Bonn und Christian Hess durchgeführt wurden.

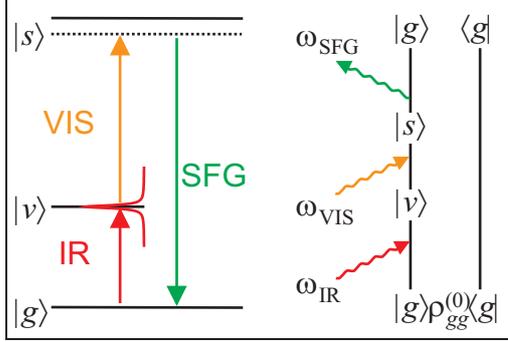


Abbildung 6.2: Das Drei-Niveau-System des SFG-Prozesses besteht aus dem Grundzustand $|g\rangle$, der Schwingungsresonanz $|v\rangle$, sowie einem (elektronisch) angeregten Zustand $|s\rangle$ (links). Die Energieerhaltung fordert $\omega_{\text{SF}} = \omega_{\text{IR}} + \omega_{\text{VIS}}$. Ein mögliches doppeltes Feynman-Diagramm mit 2 Absorptions-Vertizes und der Emission der Summenfrequenz beschreibt den Prozeß störungstheoretisch in zweiter Ordnung (rechts).

$$\frac{d\tilde{\rho}}{dt} = -i[\tilde{\mathcal{H}}_{\text{int}}, \tilde{\rho}] \quad \text{mit} \quad \tilde{O} = e^{i\mathcal{H}_0(t-t_0)} O e^{-i\mathcal{H}_0(t-t_0)}. \quad (6.3)$$

Die Polarisation kann in den Ordnungen der Störung entwickelt werden

$$\mathbf{P} = \chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E} + \dots, \quad (6.4)$$

die Summenfrequenzerzeugung hängt dabei von der Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi^{(2)}$ ab, welche durch einen Tensor dritter Stufe (27 Elemente) beschrieben wird:

$$\mathbf{P}^{(2)}(\omega_{\text{SF}} = \omega_{\text{IR}} + \omega_{\text{VIS}}) = \chi^{(2)} : \mathbf{E}(\omega_{\text{IR}}) \mathbf{E}(\omega_{\text{VIS}}). \quad (6.5)$$

Zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit eignen sich doppelte Feynman-Diagramme, von denen ein mögliches in Abbildung 6.2 dargestellt ist. Nach dem SFG-Prozeß befindet sich das System wieder im Ausgangszustand $|g\rangle$. Für jeden Vertize ist die Übergangswahrscheinlichkeit im Rahmen der Quantenelektrodynamik (QED) zu berechnen; es müssen alle für den Übergang möglichen Diagramme berücksichtigt werden. Das Ergebnis läßt sich in Beiträge aufspalten, welche durch resonante bzw. nichtresonante Übergänge charakterisiert sind: [Hun87]

$$\chi^{(2)} = \chi_{\text{R}}^{(2)} + \chi_{\text{NR}}^{(2)}. \quad (6.6)$$

Die im Falle einer Resonanz häufig dominanten resonanten Beiträge ergeben sich zu

$$(\chi_{\text{R}}^{(2)})_{lmn} = \frac{N \langle g | e r_n | v \rangle \Delta \rho}{\hbar(\omega_{\text{IR}} - \omega_{\text{vib}} + i\Gamma_{\text{vib}})} M_{lm} \quad (6.7)$$

$$\text{mit} \quad M_{lm} = \sum_s \left(\frac{\langle v | e r_m | s \rangle \langle s | e r_l | g \rangle}{\hbar(\omega_{\text{SF}} - \omega_{sg})} - \frac{\langle v | e r_l | s \rangle \langle s | e r_m | g \rangle}{\hbar(\omega_{\text{SF}} + \omega_{sg})} \right). \quad (6.8)$$

Gleichung (6.7) wird bestimmt von einem Resonanznenner, der die Resonanz zwischen der IR-Frequenz und der mit Γ_{vib} gedämpften Schwingung ω_{vib} beschreibt. Das Übergangsmatrixelement im Zähler legt die Auswahlregeln fest, es ergeben

sich die Dipolauswahlregeln der IR-Aktivität. Die Übergangsmatrixelemente in Gleichung (6.8) beschreiben den übrigen Prozeß, die Aufkonvertierung und die Emission mit der Summenfrequenz. Dieser Prozeß ist identisch der induzierten Raman-Streuung und folgt deren Auswahlregeln. Eine Resonanz zwischen Summenfrequenz und einem elektronischen Übergang verstärkt das Signal zusätzlich. Die Auswahlregeln des gesamten SFG-Prozesses sollen hier nicht diskutiert werden, sie folgen aus der spezifischen Form des $\chi^{(2)}$ -Tensors. Eine Auswahlregel der IR-Aktivität sei jedoch kurz erläutert. Aufgrund der niedrigen Frequenz werden die parallel zur Oberfläche liegenden Komponenten des eingestrahlten E -Feldes durch die Oberfläche kurzgeschlossen. Zu beobachten sind also nur Schwingungen mit einer Komponente senkrecht zu Oberfläche.

Eine einfache Symmetrieüberlegung verdeutlicht die Oberflächensensitivität optisch nichtlinearer Prozesse zweiter Ordnung. So besitzen \mathbf{P} und \mathbf{E} in Gleichung (6.5) Inversionssymmetrie (sie transformieren unter $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ wie Vektoren), woraus unter dieser Transformation folgt: $\mathbf{P} = -\mathbf{P}$, und damit $\chi^{(2)} = -\chi^{(2)}$. In zentrosymmetrischen Medien, in denen diese Inversionssymmetrie erfüllt ist, gibt es folglich keine Suszeptibilität zweiter Ordnung. An Oberflächen und Grenzschichten ist die Inversionssymmetrie jedoch nicht erfüllt, und die Suszeptibilität ist von Null verschieden. Diese Überlegungen gelten nur im Rahmen der Dipolnäherung. Eine Multipolentwicklung von \mathbf{P} bringt auch Terme hervor, die nicht inversionssymmetrisch sind (z. B. magnetische Dipol- oder elektrische Quadrupolstrahlung) und somit als nichtresonantes Volumensignal zum Meßsignal beitragen.

In der SFG-Spektroskopie wird häufig nur die Resonanz bezüglich des Zwischenzustands $|v\rangle$ ausgenutzt, um dessen spektrales Profil zu bestimmen. Der Zustand $|s\rangle$ liegt hingegen nicht in Resonanz zu einem elektronischen Niveau, er ist „virtuell“ und kann nur aufgrund der Unschärfe für eine kurze Zeit besetzt werden, die abhängig ist vom energetischen Abstand zu einem realen Niveau (vergl. Abbildung 6.2). Die Intensität des Signals mit Summenfrequenz kann dann vereinfacht durch

$$I_{\text{SFG}} \propto |\chi^{(2)}|^2 \quad \text{mit} \quad \chi^{(2)} = \chi_{\text{NR}}^{(2)} + \sum_{\text{vib}} \frac{A_{\text{vib}}}{(\omega_{\text{IR}} - \omega_{\text{vib}} + i\Gamma_{\text{vib}})} \quad (6.9)$$

ausgedrückt werden, [Klü96, Mii99] wobei A_{vib} die geometrischen Gegebenheiten, Materialkonstanten (Fresnel-Koeffizienten), die Intensitäten der eingestrahlten Wellen sowie die Dichte der Resonatoren (Bedeckung der Oberfläche) beinhaltet. [Hun87] Bei der Bildung des Betragsquadrates von $\chi^{(2)}$ entsteht ein Mischterm aus resonanten und nichtresonanten Beiträgen, welcher im Vergleich zum wirklichen Linienprofil der Resonanz eine asymmetrische Spektrallinie bewirken kann.

6.2 Experimentelles

An dieser Stelle soll knapp auf die Erzeugung ultrakurzer Pulse im mittleren infraroten Spektralbereich sowie den experimentellen Aufbau zur SFG-Spektroskopie eingegangen werden.

6.2.1 Erzeugung von fs-Laserpulsen im mittleren Infrarot

Die Erzeugung von IR-Pulsen im mittleren Infrarot basiert auf der optisch parametrischen Erzeugung (“optical parametrical generation”, OPG) und Verstärkung (“optical parametrical amplification”, OPA) ausgehend von einem fs-Pump-Puls. Bei hoher Verstärkung können diese Prozesse ohne Oszillator in einfacher Abfolge ablaufen (“traveling-wave optical parametrical generation”, TOPG).[\[Dan93\]](#)

Der OPG-Prozeß entspricht einer parametrischen Verstärkung von Superfluoreszenz. Diese entsteht in Folge einer fast vollständigen, kohärent angeregten Populationsinversion in einem optisch nichtlinearen Medium. Die gekoppelten Dipolmomente bilden einen „Riesendipol“, welcher durch Fluktuationen zur Präzession gebracht wird, was zu einer kohärenten Abstrahlung der gesamten Energie führt.[\[She84\]](#) Die Strahlung hat, verglichen mit dem Pump-Puls, einen großen Spektralumfang. Besitzt das gleiche Material ein hohes $\chi^{(2)}$, kann der zur Summenfrequenz inverse Prozeß, die optisch parametrische Verstärkung,³ einsetzen, welcher die Energie des eingestrahnten Photons auf zwei Photonen aufteilt. Dieser Prozeß ist besonders effektiv, wenn eins der erzeugten Felder bereit eine Besetzung aufweist, was durch die Superfluoreszenz gegeben ist. Die Phasenanpassung des Prozesses bestimmt das Verhältnis der Energieaufteilung, in doppelbrechenden Medien ist sie durch den Einfallswinkel gegen die optische Achse festgelegt.[\[Dem98\]](#) Das Feld mit der höheren Photonenenergie wird Signal genannt, und das mit der niedrigeren “Idler” (*engl.* Faulenzer).

In [Abbildung 6.3](#) ist der stark vereinfachte Aufbau des kommerziellen Systems (TOPAS, “traveling-wave optical parametrical amplifier of superfluorescence”, Light Conversion, 1996) dargestellt.[\[Dan93\]](#) Ein kleiner Teil der Pumpenergie wird für den OPG-Prozeß eingesetzt. Durch ein Teleskop läßt sich die Leistungsdichte im optisch nichtlinearen Kristall auf einen Wert einstellen, der oberhalb der Schwelle für die Erzeugung von Superfluoreszenz liegt, ohne jedoch die Zerstörschwelle zu überschreiten. Ein Beta-Bariumborat-Kristall (BBO, β -BaB₂O₄) kommt aufgrund einer hohen Suszeptibilität zweiter Ordnung und einer hohen Zerstörschwelle zu Einsatz. Er ist thermostatisiert und die Phasenanpassung (Typ II) geschieht durch Abstimmung des Einfallswinkels. Es folgen zwei OPA-Stufen, die jeweils durch „frische“ Pulse gepumpt werden. Der letzte Durchgang ist dabei stark gesättigt, was die Puls-zu-Puls-Schwankungen redu-

³entspricht formal DFG, jedoch unterschiedliche Photonenbilanzen

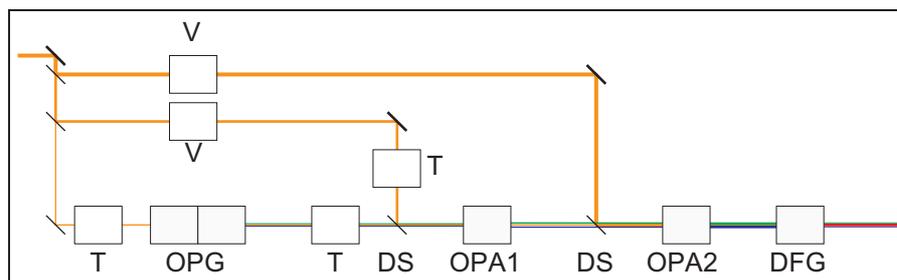


Abbildung 6.3: Die optisch parametrische Erzeugung von IR-fs-Pulsen geschieht in mehreren Schritten. Der OPG- und die OPA-Prozesse finden im selben BBO-Kristall statt, der Strahlengang ist dazu mehrfach gefaltet. Die Differenzfrequenzerzeugung aus Signal und Idler erfolgt in einem AgGaS_2 -Kristall, welcher eine Phasenanpassung bis ca. $10 \mu\text{m} \hat{=} 1000 \text{ cm}^{-1}$ erlaubt. Komponenten: Teleskop (T), Verzögerungsstrecke (V), dielektrisch beschichtete Spiegel (DS).

ziert. Die Konversionseffizienz beträgt 30%. Signal und Idler sind (unabhängig von den Pump-Pulsen) annähernd transformlimitiert und über einen Bereich von $1.1\text{--}1.6 \mu\text{m}$ abstimbar (bei 800 nm Pumpwellenlänge).

Um langwelligere Pulse zu erzeugen, wird ein weiterer optisch nichtlinearer Effekt, die Differenzfrequenzerzeugung (“difference frequency generation”, DFG) ausgenutzt. Dieser $\chi^{(2)}$ -Prozeß ist invers zum SFG-Prozeß, die neu erzeugte Welle ist durch die Differenz der einfallenden Photonenenergien gekennzeichnet. Werden Signal und Idler spektral dicht zueinander abgestimmt, so können niedere energetische Photonen erzeugt werden. Der verwendete AgGaS_2 -Kristall erlaubt eine effektive Phasenanpassung bis ca. $10 \mu\text{m} \hat{=} 1000 \text{ cm}^{-1}$. Bei 3 mJ Energie des Pump-Pulses (800 nm) werden so IR-Pulse von $2.4\text{--}10 \mu\text{m}$ Wellenlänge und $5\text{--}30 \mu\text{J}$ Pulsenergie erzeugt. Die Pulsdauer beträgt ca. 150 fs .⁴

6.2.2 Aufbau zur zeitaufgelösten SFG-Spektroskopie

Der Aufbau der SFG-Experimente ist in Abbildung 6.4 vereinfacht dargestellt. Ein schmalbandiger Aufkonvertierungspuls entsteht durch spektrale Beschneidung der 800 nm -Pulse mit Hilfe eines einfachen Pulsformers. Der IR- und der VIS-Puls werden zeitlich überlappt auf die Probe gestrahlt. Parallel dazu findet eine Referenzmessung durch SFG in einem optisch nichtlinearen Kristall (Lithium-Niobat, LiNbO_3) statt. Beide SFG-Signale werden räumlich und spektral gefiltert bevor sie in einem abbildenden Spektrographen (SPEX 270M, Ansteuerung über GPIB) in getrennten Ebenen dispergiert werden. Eine CCD-Kamera mit Bildverstärker nimmt beide Spektren auf, die Digitalisierung erfolgt mit einer Auflösung von 12 Bit (Princeton Instruments, ICCD 576 G/PE-E, Ansteuerung

⁴bestimmt durch nichtresonante SFG an einer GaAs-Oberfläche (Volumensignal, GaAs ist nicht zentrosymmetrisch)

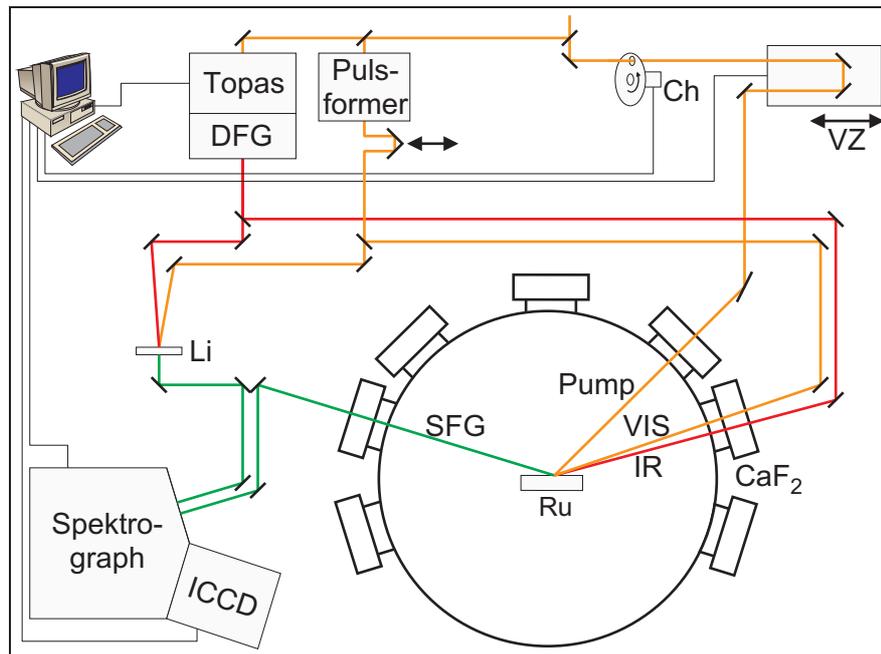


Abbildung 6.4: Die Kombination aus fs-Lasertechnik und UHV-Technik erlaubt in Verbindung mit hoch sensitiver Detektion die zeitaufgelöste Schwingungsspektroskopie von Adsorbatschichten: Verzögerungsstrecke (VZ), Chopper (Ch), intensivierte CCD-Kamera (ICCD).

und Auslesung über spezielle serielle Schnittstelle). Der Bildverstärker, ein sogenanntes “microchannel array”, arbeitet nach dem Prinzip der Sekundärelektronenverstärkung (SEV), bietet jedoch zusätzlich zu der Empfindlichkeit auch noch die Ortsauflösung, die zur optischen Vielkanaldetektion benötigt wird. Zur Optimierung des Signal-Rausch-Verhältnisses läßt sich die Kathodenspannung zusätzlich pulsen, so daß die Detektion mit hoher Empfindlichkeit nur in einem sehr schmalen Zeitfenster von >10 ns stattfindet. Des weiteren ist der CCD-Detektor Peltier-gekühlt, um den Dunkelstrom zu reduzieren. Der Pump-Puls ist durch eine computergesteuerte Verzögerungsstrecke gegen IR- und VIS-Puls verzögerbar. Seine Repetitionsrate läßt sich mit Hilfe eines “Choppers” (HMS 220A/221) bis auf 5 Hz reduzieren. Auf die Details der unterschiedlichen Messungen wird an gegebener Stelle eingegangen.

6.3 Das SFG-Probe-Schema

Die Verwendung ultrakurzer und damit breitbandiger IR-Pulse bietet zwei Vorteile. Zum einen erlauben kurze Pulse den Einsatz als Probe in einem Pump-Probe-Schema der ultraschnellen Detektion, hierauf wird in den folgenden Abschnitten eingegangen. Die große Bandbreite bietet zum anderen die Möglichkeit, einen

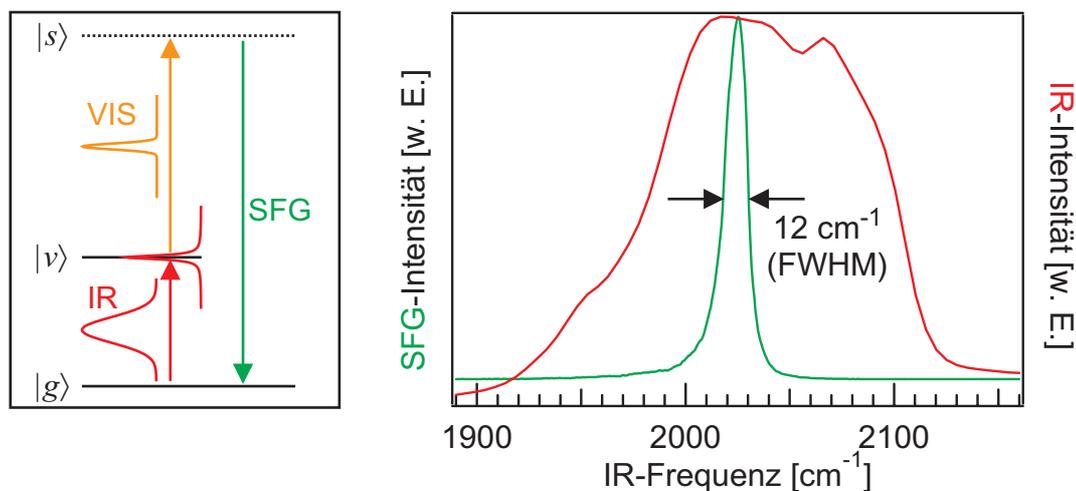


Abbildung 6.5: Bei Verwendung eines breitbandigen IR-Pulses und eines schmalbandigen VIS-Pulses kann mit Hilfe der Vielkanaldetektion ein breiter Spektralbereich mit einem Puls gemessen werden. Eine Mittelung führt zu einem sehr guten Signal-Rausch-Verhältnis. Dargestellt ist das stationäre Spektrum der innermolekularen C–O-Streckschwingung bei $\approx 2026 \text{ cm}^{-1}$. ($\sqrt{3}$ -CO-Bedeckung ($\approx 0.33 \text{ ML}$), $T_S=95 \text{ K}$)

weiten Spektralbereich synchron zu spektroskopieren. Voraussetzung hierfür ist jedoch ein schmalbandiger Aufkonvertierungspuls. [Ric98]

In Abbildung 6.5 ist das Ergebnis einer derartigen Messung für die $\sqrt{3}$ -CO-Bedeckung ($\approx 0.33 \text{ ML}$) bei einer Oberflächentemperatur von $T_S=95 \text{ K}$ dargestellt. Das Termschema links verdeutlicht die spektrale Breite der Pulse und des Schwingungsniveaus. Durch die Resonanzbedingung wird der Teil des IR-Spektrums besonders effektiv aufkonvertiert, welcher sich in Resonanz mit dem Schwingungsniveau befindet. Die Linienbreite des SFG-Signals wird von mehreren Faktoren bestimmt. Neben der Breite der Schwingungsresonanz selbst fließt die spektrale Breite des Aufkonvertierungspulses und das Auflösungsvermögen der Kombination aus Spektrometer und Vielkanaldetektion ein. Da keine Resonanz des angeregten Zustands $|s\rangle$ mit einem realen Niveau besteht, dessen Dephasierungszeit $T_2^{vs/gs}$ also sehr kurz ist, kann ein Beitrag zur SFG-Linienbreite vernachlässigt werden. Da sowohl der Aufkonvertierungspuls als auch der Detektor dem Detektionsschema zugehören, seien sie zusammen als Apparatfunktion bezeichnet. Die spektrale Form des SFG-Signals entspricht in erster Näherung einer Faltung der Apparatfunktion mit der Schwingungsresonanz. Dies verdeutlicht die Notwendigkeit spektral schmaler VIS-Pulse zur Aufkonvertierung. Das Ziel der in Abbildung 6.5 dargestellten Messung war die Bestimmung der Apparatfunktion. Bei Annahme einer IR-Linienbreite von ca. 5.5 cm^{-1} (siehe folgender Abschnitt) ergibt die Auswertung eine Apparatfunktion von $\Delta\omega \approx 6.5 \text{ cm}^{-1}$. Der Mischterm in Gleichung (6.9) bewirkt zusätzlich eine leichte Asymmetrie der Spektrallinie.

Die Linienbreite und -form der Schwingungsresonanz wird durch den Energie- und Kohärenzverlust bestimmt, aus der Linienbreite lassen also Aussagen darüber treffen. Die Messungen der Dephasierungszeit direkt in der Zeitdomäne kommt ohne Annahmen über die Dynamik aus, sie wird ausführlich im folgenden Kapitel diskutiert.

6.4 Zeitaufgelöste SFG-Spektroskopie

Die IR-Linienbreite ist durch die Dephasierung T_2 der Schwingungsanregung gegeben. In diese gehen die Energierelaxationszeit T_1 und die reinen Dephasierungszeit T_2^* (Kohärenzverlust) ein:[[Boy92](#)]

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^*}. \quad (6.10)$$

Dies gilt unter Vernachlässigung inhomogener Verbreiterungen z. B. durch Stöße der Adsorbate oder Defekte der Oberfläche.

Mit Hilfe der zeitaufgelösten SFG-Spektroskopie läßt sich der Zerfall der IR-Polarisation direkt in der Zeitdomäne verfolgen. Einem IR-Pump/VIS-Probe-Schema folgend ist das SFG-Signal ein Maß für die IR-Polarisation in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen den Pulsen. Eine entsprechende Messung ist in Abbildung 6.6 dargestellt ($\sqrt{3}$ -CO-Bedeckung (≈ 0.33 ML), $T_S=95$ K). Als Aufkonvertierungspuls (Probe-Puls) wird hierbei der nicht geformte (abgeschwächte) Pump-Puls eingesetzt (vergl. Abbildung 6.4). Aufgetragen ist das über die IR-Bande integrierte SFG-Signal, die spektrale Auflösung geht bei diesem Schema aufgrund der spektralen Breite des Aufkonvertierungspulses verloren. Für negative Verzögerungszeiten (VIS-Probe- vor IR-Pump-Puls) läßt sich der Aufbau der IR-Polarisation verfolgen. Der Zerfall der Polarisation bei positiven Verzögerungszeiten wird auch (Feld-)freier Zerfall der Induktion (“free induction decay”, FID) genannt, er ist monoexponentiell, was auf eine ausschließlich homogen verbreiterte, also Lorentz-förmige IR-Bande schließen läßt.[[Owr92](#)]

Im Folgenden sollen die Möglichkeiten der Modellierung dieses Prozesses diskutiert werden. Unter der Voraussetzung, daß die Dephasierungszeit $T_2^{vs/gs}$ des nichtresonanten angeregten Zustands $|s\rangle$ sehr viel kürzer ist als die Pulsdauer, folgt die SFG-Polarisation der IR-Polarisation. Das Drei-Niveau-System läßt sich dann durch das Zwei-Niveau-System aus Grund- und schwingungsangeregtem Zustand beschreiben ($|g\rangle$ und $|v\rangle$), vergl. Abbildung 6.2).

Die Kopplung eines solchen Zwei-Niveau-Systems an ein optisches Feld, wird durch die optischen Bloch-Gleichungen⁵ beschrieben. Die Anwendung des Dichtematrixformalismus bei Ankopplung an das optische Feld $E(t) = E(t)e^{-i\omega_{IR}t}$ ergibt das folgende gekoppelte Differentialgleichungssystem für die Besetzungsinversion $w = \rho_{vv} - \rho_{gg}$ (Differenz der Diagonalelemente) und die Amplitude der

⁵Jedes Zwei-Niveau-System kann als Pseudo-Spin- $\frac{1}{2}$ -System betrachtet werden.

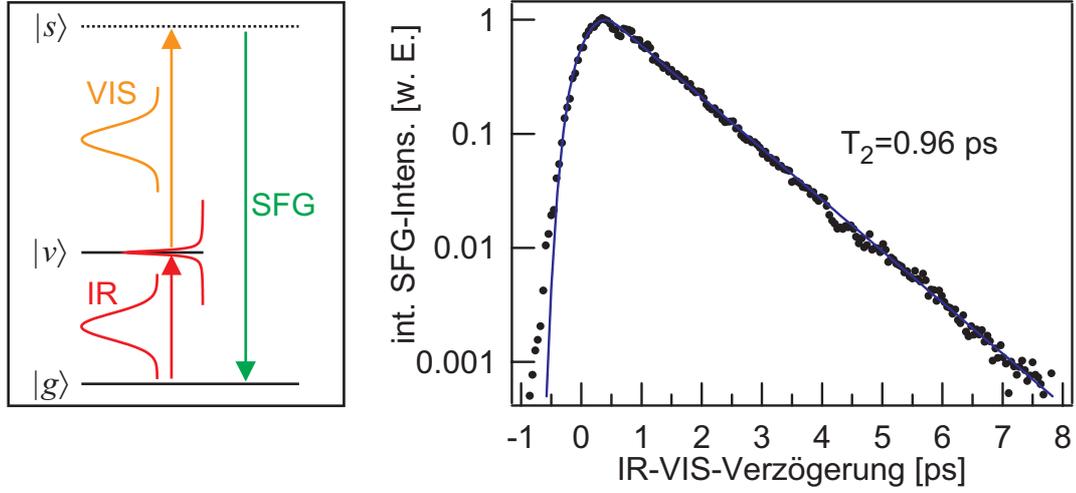


Abbildung 6.6: Zeitaufgelöste SFG-Spektroskopie (IR-Pump/VIS-Probe) erlaubt es, den Zerfall der IR-Polarisation der Schwingungsbande direkt in der Zeitdomäne zu beobachten. Der Anstieg bei negativen Verzögerungszeiten (VIS-Probe vor IR-Pump) entspricht dem Aufbau der Polarisation und ist daher (in diesem Fall) durch die Pulsdauer bestimmt. Der monoexponentielle Zerfall mit einer Zeitkonstante (T_2) von 0.96 ps läßt auf eine Lorentz-Profil der IR-Bande mit einer Linienbreite von 5.5 cm^{-1} schließen. ($\sqrt{3}$ -CO-Bedeckung ($\approx 0.33 \text{ ML}$), $T_S=95 \text{ K}$)

Übergangsrates $\rho_{vg} = \frac{1}{2}(u - iv)e^{-i\omega_{\text{IR}}t}$ (Nebendiagonalelemente): [She84, Boy92]

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt}u &= \Delta v - \frac{u}{T_2} \\
 \frac{d}{dt}v &= -\Delta u - \frac{v}{T_2} + \kappa E w \\
 \frac{d}{dt}w &= \frac{w - w^{\text{eq}}}{T_1} - \kappa E v
 \end{aligned} \tag{6.11}$$

mit der Verstimmung zwischen Feld und Schwingungsübergang $\Delta = \omega_{\text{IR}} - \omega_{vg}$ und der Kopplung zwischen Feld und Atom $\kappa = 2\mu_{vg}/\hbar$.

Mit Hilfe dieser Gleichungen sind die Daten in Abbildung 6.6 modelliert. Aus der berechneten Übergangsrates wird zusammen mit dem Feld des Aufkonvertierungspulses das SFG-Signal berechnet. Insgesamt gehen folgende Parameter in die Berechnung ein: Pulsenergie und -dauer, Fokus, Einfallswinkel und Wellenlänge von IR und Aufkonvertierungspuls, Frequenz, T_1 und T_2 (IR-Linienbreite) der Adsorbatschwingung sowie deren Übergangsdipolmoment und die Oszillatordichte (Bedeckung).

Das Ergebnis dieser Analyse ergibt für T_2 einen Wert von 0.96 ps, was einer IR-Linienbreite von 5.5 cm^{-1} entspricht, und in guter Übereinstimmung mit den IRAS-Werten liegt (ca. 4.1 cm^{-1} bei 0.33 ML , $T_S=100 \text{ K}$, [Jak96]). Die Ursache des Unterschieds kann in der nicht exakt bestimmten, tatsächlichen Be-

deckung liegen; die Linienbreite ist für die $\sqrt{3}$ -Bedeckung aufgrund der Dipol-Dipol-Kopplung innerhalb der Adsorbatschicht minimal.⁶ Die geringfügige Abweichung des Modells von den Daten im Anstiegsverhalten des SFG-Signals deutet auf eine nicht ganz korrekte Beschreibung des zeitlichen Pulsprofils hin. Die Zeitauflösung, welche durch die Pulsdauer der IR- und VIS-Pulse bestimmt ist,⁷ läßt sich jedoch hinreichend genau bestimmen, sie beträgt ca. 400 fs.

Eine alternative Beschreibung des FID, welche auf dem Dichtematrixformalismus für das Drei-Niveau-System beruht und zusätzlich das Spektrum der Pulse berücksichtigt, wird in [Mii99] eingeführt.

Die beobachtete Verschiebung des Intensitätsmaximums gegen den Nullpunkt der zeitlichen Verzögerung zwischen IR- und VIS-Puls ist einerseits vom Verhältnis der Pulsdauern zur Dephasierungszeit T_2^{vs} bestimmt und andererseits von der Verstimmung gegen die resonante IR-Anregung.⁸

Abschließend sein nochmals die Bedeutung der Nicht-Resonanz des angeregten Zustands $|s\rangle$ mit einem realen Niveau veranschaulicht. Kann $T_2^{vs/gs}$ nicht gegen die Pulsdauer vernachlässigt werden, und sind die Pulse so kurz, daß die Energie-Zeit-Unschärfe auch den Übergang ω_{sg} durch den IR-Puls erlaubt, so kann ein weiterer kohärenter Effekt zum Tragen kommen: Die unter diesen Bedingungen mögliche Differenzfrequenzerzeugung (DFG) schwächt das entstandene SFG-Feld.[Mii99]

Die zeitaufgelöste SFG-Spektroskopie zur Messung des FID erlaubt also die Bestimmung der Dephasierungszeit T_2 (und der Energierelaxationszeit T_1), sie bietet aber auch die Möglichkeit der Bestimmung der Zeitauflösung des im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten SFG-Probe-Schemas.⁹

6.5 Transiente Schwingungsspektroskopie mittels SFG

Zielsetzung der im Folgenden diskutierten Experimente ist die in der Einleitung zu diesem Kapitel beschriebene zeitliche Verfolgung der Dynamik der C–O-Streckschwingung unter Desorptionsbedingungen um mit Hilfe dieser adsorbatspezifischen Spektroskopie Einblicke in die Energietransferprozesse zu gewinnen.

Das Pump-Probe-Schema umfaßt dabei einen Pump-Puls, welcher die Reak-

⁶Eine weitere Ursache wäre eine schlechte Oberflächenqualität, was jedoch aufgrund der guten Übereinstimmung der CO-TD-Spektren mit Referenzspektren unwahrscheinlich ist.

⁷Auch der räumliche Überlapp zwischen den Pulsen kann die Zeitauflösung beeinflussen.

⁸Für den Fall Lorentz-förmiger Pulse der Dauer T_{IR} bzw. T_{VIS} und resonanter Schwingungsanregung gilt nach [Mii99]

$$t^{\max} = \frac{1}{(T_2^{vg})^{-1} - (T_{\text{IR}})^{-1}} \ln \frac{(T_2^{vg})^{-1}}{(T_2^{vg})^{-1} + (T_{\text{IR}})^{-1}}.$$

⁹Die Pulsdauer des VIS-Pulses muß dabei unabhängig bestimmt werden.

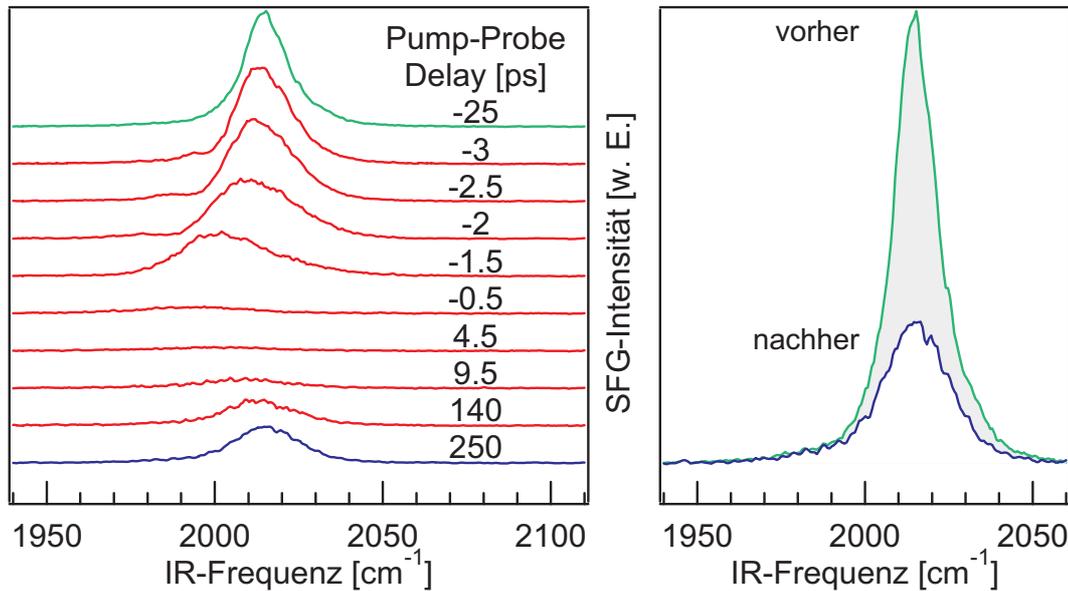


Abbildung 6.7: Ausgehend von immer gleichen Anfangsbedingungen (ungefähr $\sqrt{3}$ -Bedeckung) sind transienten Schwingungsspektren unter Anregungsbedingungen dargestellt, die zur CO-Desorption führen (110 fs, $\langle F \rangle \approx 170 \text{ J/m}^2$, $T_S = 336 \text{ K}$).

tion initiiert. Das vorgestellte SFG-Probe-Schema liefert transiente Schwingungsspektren als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probe-Pulsen. Der schmalbandige, und dadurch zeitlich lange Aufkonvertierungspuls beeinflusst die Zeitauflösung dabei nicht, falls keine Resonanz zu einem realen Niveau besteht, d. h. falls die Dephasierungszeit $T_2^{vs/gs}$ gegen die Pulsdauer vernachlässigt werden kann. Der virtuelle Zustand spielt dann nicht die Rolle eines Zwischenzustands. [Mii99] Die Zeitauflösung dieses Schemas ist allein durch die Pulsdauer des Pump- und des IR-Pulses bestimmt. Die spektrale Auflösung ist hingegen durch die spektrale Breite des VIS-Pulses bestimmt. Kombiniert mit optischer Vielkanaldetektion können auf diese Weise recht einfach transiente Schwingungsspektren gemessen werden, ohne das irgend eine Wellenlänge (sei es die des Laser oder des Spektrographen) abgestimmt werden muß.¹⁰

In Abbildung 6.7 sind erstmalig Ergebnisse dieses Pump/SFG-Probe-Schemas dargestellt, und zwar für die Zeitentwicklung der C–O-Streckschwingung unter Desorptionsbedingungen. Die Rutheniumoberfläche wird mit einer Repetitionsrate von 5 Hz (Chopper) durch den Pump-Puls angeregt. Die Proben temperatur und der Hintergrunddruck sind so eingestellt, daß die Probe vor jedem Schuß wieder ungefähr die $\sqrt{3}$ -Bedeckung aufweist. Diese Einstellungen werden mit Hilfe des SFG-Spektrums vorgenommen, wobei der Probe-Puls vor dem Pump-Puls eingestrahlt wird. Als Referenz dienen dabei die Ergebnisse aus IRAS-Messungen. [Jak96] Die Proben temperatur beträgt $T_S = 336 \text{ K}$ und der Druck des

¹⁰Dies gilt, falls die spektrale Dynamik auf die spektrale Breite des IR-Pulses beschränkt ist.

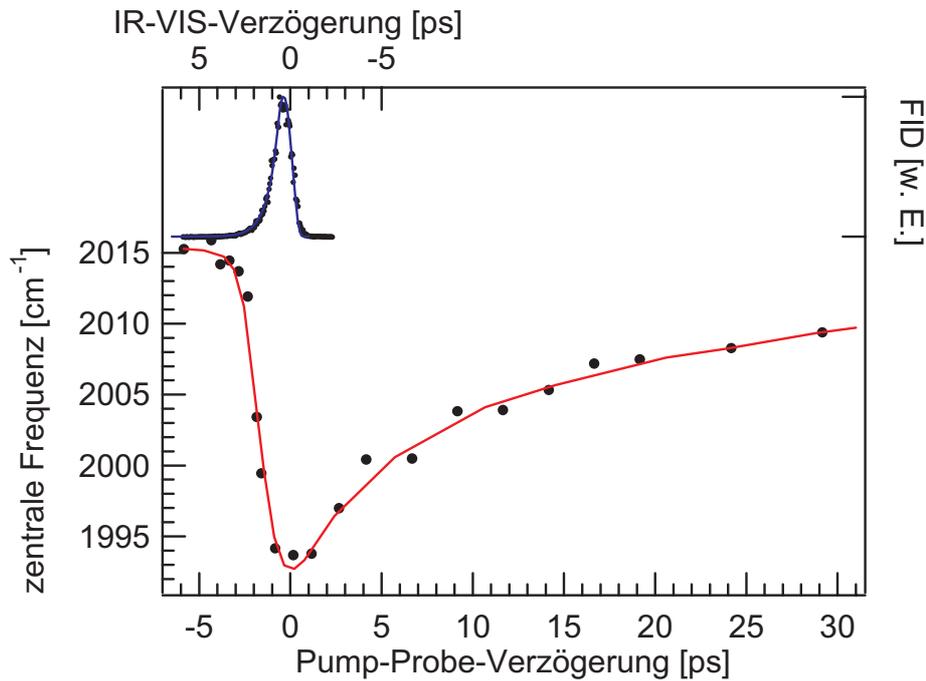


Abbildung 6.8: Die Spektralverschiebung der C–O-Bande unter Desorptionsbedingungen ist korreliert mit der Oberflächentemperatur (Die Linie durch die Daten ist eine Ausgleichskurve). Die zunächst langsame, lange vor dem Zeitnullpunkt beginnende Rotverschiebung ist auf den gestörten FID zurückzuführen (oben).

CO-Hintergrundgases 5×10^{-6} mbar. Der IR-Puls ist um 2043 cm^{-1} zentriert und hat eine Breite von 114 cm^{-1} .

Aus der Differenz der integrierten SFG-Intensität vor und lange nach dem Pump-Puls läßt sich die Desorptionswahrscheinlichkeit unter Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen Bedeckung und SFG-Intensität bestimmen, sie beträgt danach $P_{\text{des}} \approx 0.5$ (Abbildung 6.7, rechts). Bei einer derart starken Änderung der Bedeckung wäre jedoch aufgrund von Dipol–Dipol-Kopplung innerhalb der Adsorbatschicht eine Rotverschiebung der Spektrallinien von ca. 10 cm^{-1} zu erwarten,^[Pfn80] welche nicht beobachtet wird. Die absorbierte Fluenz von $\langle F \rangle \approx 170 \text{ J/m}^2$ sollte nach Abbildung 4.1 (S. 66) zudem nur eine Desorptionswahrscheinlichkeit von $P_{\text{des}} < 5\%$ bewirken.¹¹ Es ist demnach darauf zu schließen, daß die Oberfläche bezüglich der Temperatur¹² und Bedeckung¹³ nach 250 ps noch nicht vollständig relaxiert ist, worauf auch die verbreiterte Linie nach 250 ps hindeutet (24 cm^{-1} volle Halbwertsbreite im Gegensatz zu 13 cm^{-1} vor dem Pump-Puls).

¹¹für Sättigungsbedeckung, näherungsweise auch für $\sqrt{3}$ -Bedeckung gültig

¹²Nach dem Zwei-Temperatur-Modell beträgt die Oberflächentemperatur nach 250 ps noch $T_{\text{ph}}(250 \text{ ps}) = 550 \text{ K}$ ($T_{\text{ph}}^{\text{max}} = 1800 \text{ K}$).

¹³Reorganisation, Bildung von $\sqrt{3}$ -Inseln

Die Verschiebung der zentralen Frequenz der C–O-Streckschwingung als Funktion der Verzögerungszeit ist in Abbildung 6.8 dargestellt. Die beobachtete Rotverschiebung ist durch die hohen Oberflächentemperaturen zu erklären ($T_{\text{ph}}^{\text{max}}=1800$ K, nach dem Zwei-Temperatur-Modell). Die Verschiebung zurück zur Ausgangsposition verläuft auf der Zeitskala der Abkühlung der Oberfläche (vergl. auch Abbildung 2.5, S. 20). Es sei angemerkt, daß die dargestellten Spektren bei Oberflächentemperaturen weit über der Desorptionstemperatur im thermischen Gleichgewicht gemessen sind, was auf andere Art und Weise nicht zu bewerkstelligen ist. Aufgrund einer Verbreiterung durch Stöße (inhomogene Verbreiterung) korreliert auch die Linienbreite mit der Oberflächentemperatur (Abbildung 6.7), sie nimmt beachtliche Werte von bis zu 40 cm^{-1} an.

Auf den ersten Blick verwundert die Tatsache, daß die Rotverschiebung einzusetzen scheint, bevor der Pump-Puls die Oberfläche überhaupt erst anregt. Dies ist natürlich nicht der Fall. Der Pump-Puls verändert durch die Temperaturerhöhung vielmehr die Frequenz der IR-Polarisation, die durch den IR-Puls aufgebaut wurde, und die auf einer deutlich längeren Zeitskala zerfällt (hier 2 ps, vergl. vorangegangener Abschnitt). Die langsame, lange vor dem Zeitnullpunkt beginnende Rotverschiebung ist demnach auf den durch den Pump-Puls gestörten Induktionszerfall (FID) zurückzuführen. In Abbildung 6.8 ist dieser zum Vergleich aufgetragen, er wurde jedoch aus experimentellen Gründen bei etwas niedrigerer Fluenz zum Zwecke der Zeitnullpunktsbestimmung gemessen.

Eine weitergehende Interpretation der Daten bedarf einer umfassenden Modellierung und ist nicht mehr Teil dieser Arbeit.

6.6 Zusammenfassung und Ausblick

Durch die Implementierung eines Pump/SFG-Probe-Schemas wird die Möglichkeit der Durchführung von zeitaufgelöster Schwingungsspektroskopie an Oberflächen gezeigt. Die stationäre SFG-Spektroskopie liefert Daten mit sehr gutem Signal-Rausch-Verhältnis, die Apparatfunktion vorausgesetzt eignet sie sich sehr gut zur Charakterisierung von Schwingungen an Oberflächen. Zeitaufgelöste SFG-Experimente erlauben durch Messung des Zerfalls der IR-Polarisation (FID) die Bestimmung der Dephasierungszeit (T_2) direkt in der Zeitdomäne. Ferner ermöglichen sie die Bestimmung des Zeitnullpunkts und der Zeitauflösung.

Unter Desorptionsbedingungen deuten die bislang gemessenen transienten Schwingungsspektren auf eine durch Phononen getriebenen Anregung der C–O-Streckschwingung hin. Es wird keine Spektralverschiebung auf einer wenige ps umfassenden Zeitskala beobachtet, welche bei einem auf heiße Elektronen zurückzuführenden Mechanismus zu erwarten wäre. Der gestörte FID mindert jedoch die Aussagekraft dazu. Eine Blauverschiebung, welche auf den Übergang einzelner CO-Moleküle in die Gasphase schließen ließe, wurde bisher nicht beobachtet. Falls die Blauverschiebung erst in einem größeren Abstand zur Oberfläche ein-

setzt, könnte die Oberflächensensitivität des SFG-Prozesses hier zum Nachteil werden. Die zeitliche Verteilung der Desorptionereignisse aufgrund des phononischen Anregungsprozesses vermindert zusätzlich das zu erwartenden Signals.

Die Spektroskopie des Übergangszustands bei der CO-Oxidation (vergl. Kapitel 5) wäre eine interessante Herausforderung. Da in Dipolnäherung jedoch nur (IR-aktive) Schwingungen mit Komponenten senkrecht zur Oberfläche beobachtet werden können, ist dies nur mit Einschränkungen möglich.

