

3. Infrarotspektroskopie an Oberflächen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der eigentlichen Meßgröße, der IR-Absorption. Es werden mögliche prinzipielle Geometrien zu ihrer Messung vorgestellt. Der Schwerpunkt wird dabei auf der Transmissionsgeometrie bei senkrechtem Lichteinfall liegen, da diese in den durchgeführten Experimenten hauptsächlich verwendet wurde. Der Zusammenhang zwischen IR-Transmissionsspektren und den mikroskopischen Parametern des untersuchten Adsorbats wird erläutert und die Effekte, welche Frequenz, Breite, Form und Intensität einer IR-Absorptionslinie beeinflussen können, vorgestellt.

3.1 Meßgeometrien

Zur Untersuchung der IR-Absorption von Adsorbatschichten (oder dünnen Filmen) an Festkörpersoberflächen sind prinzipiell sowohl Transmissions- als auch Reflexionsmessungen möglich, letztere als externe Reflexion oder als interne Reflexion (siehe Abb. 3.1). Bei der gewählten Meßgeometrie sollte zum einen die Intensität der elektromagnetischen Strahlung in der untersuchten Schicht maximal werden und zum anderen zur Erreichung eines günstigen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses eine möglichst hohe Intensität auf den Detektor gelangen. Bei welcher speziellen Geometrie (Einfallswinkel, *s*- oder *p*-Polarisation^{3.1} des IR-Strahlungsfeldes) dies erreicht werden kann, hängt von den IR-optischen Eigenschaften, beschrieben durch die i.a. frequenzabhängigen und komplexen dielektrische Funktionen $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ ($\text{Re } \varepsilon = \varepsilon'$, $\text{Im } \varepsilon = \varepsilon''$) der im untersuchten System vorhandenen Materialien ab. Häufig stellt die Herstellung einer Probe gewisse Anforderungen an die Substratgeometrie und schließt dadurch bestimmte Meßanordnungen von vornherein aus.

Im folgenden wird zur Kennzeichnung der dielektrischen Funktionen der verschiedenen Materialien für das Substrat der Index 's' und für das die Probe umgebende Medium der Index 'v' verwendet. Für beide Medien werden isotrope dielektrische Eigenschaften angenommen. Für die untersuchte dünne Schicht müssen anisotrope dielektrische Eigenschaften, d.h. für elektrische Felder parallel und senkrecht zur Oberfläche unterschiedliche dielektrische Funktionen, gekennzeichnet durch '||' bzw. '⊥', in Betracht gezogen werden.

• Externe Reflexion

Externe Reflexion (Abb. 3.1a) kann zur Untersuchung dünner Schichten auf stark absorbierenden Substraten ($|\varepsilon_s| \gg 1$), z.B. auf Metallen, auf Halbleitern oberhalb der Bandlücke oder auf Ionenkristallen im Reststrahlenbereich, verwendet werden. Bei Metallen ist die externe Reflexion die einzige Möglichkeit. Hierfür wird oft der Begriff Infrarotreflexionsabsorptionsspektroskopie (IRAS, *Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy*

^{3.1} Das Feld ist *s*(*p*)-polarisiert, wenn der Vektor der elektrischen Feldstärke senkrecht (parallel) zur Einfallsebene, welche von der Einfallrichtung und der Grenzflächennormale aufgespannt wird, orientiert ist.

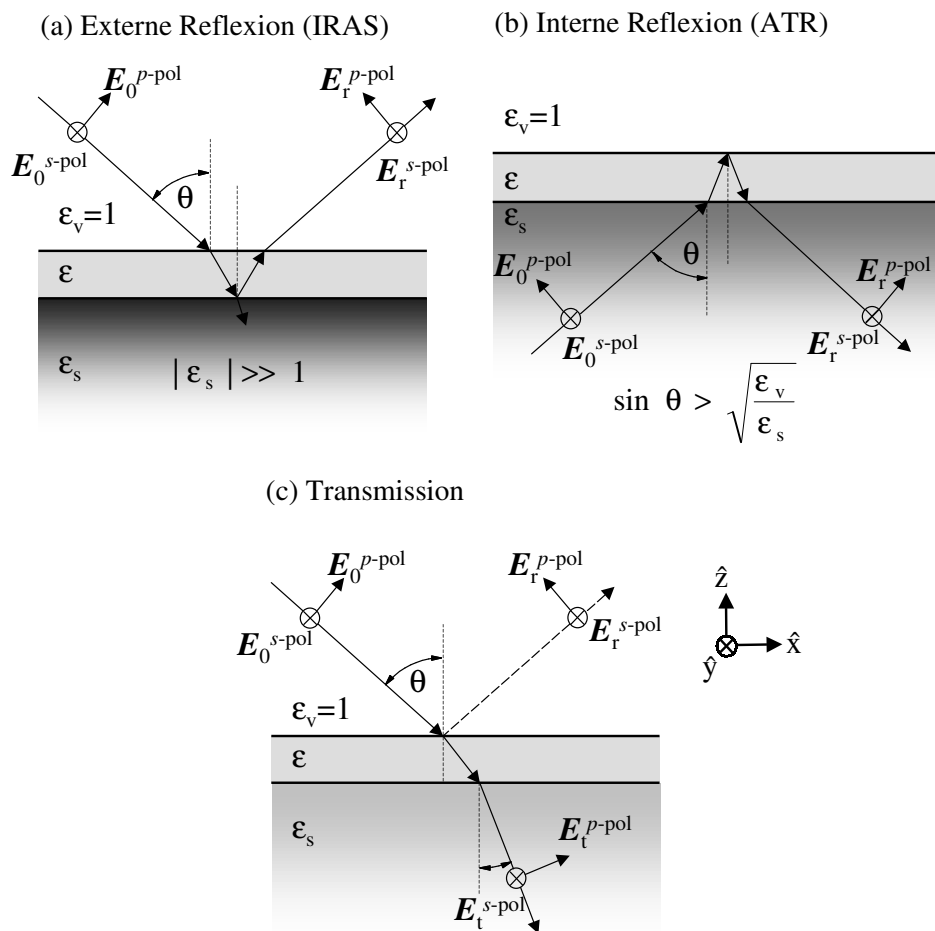


Abb. 3.1: Mögliche Meßgeometrien zur Spektroskopie von Adsorbaten an Festkörperoberflächen, **(a)** externe Reflexion, **(b)** interne Reflexion **(c)** Transmission. Das umgebende Medium, beschrieben durch ϵ_v , ist gewöhnlich Vakuum oder Luft, das Substrat wird durch ϵ_s charakterisiert und der untersuchte Film (z.B. eine Adsorbatschicht) durch ϵ . Die Indizes 'p-pol' und 's-pol' unterscheiden nach dem Polarisationszustand des Feldes.

[Hof83][Cha88][Bra88]) verwendet. An einer idealen Metalloberfläche wird die Komponente des elektrischen Feldes parallel zur Oberfläche aufgrund der Abschirmung durch die Metallelektronen fast vollständig ausgelöscht [Gre66] und nur die Komponente senkrecht zur Oberfläche bleibt erhalten. Im Falle nahezu streifenden Einfalls (80° - 85°) wird sie etwa um den Faktor zwei verstärkt. Als Folge können nur Adsorbatschwingungen senkrecht zur Oberfläche angeregt werden [Cha88]. Diese Tatsache wird häufig als Oberflächenauswahlregel für Metalloberflächen bezeichnet. IRAS wird meist unter nahezu streifendem Einfall mit p -polarisierter IR-Strahlung durchgeführt, da dann die zur Oberfläche senkrechte elektrische Feldkomponente maximal wird. Neben HREELS (*High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy*) ist IRAS die wichtigste Methode zur Untersuchung von Adsorbatschwingungszuständen an Metalloberflächen.

• Interne Reflexion

Bei der internen Reflexion (Abb. 3.1b) darf das Substrat nicht oder nur sehr schwach absorbieren ($\text{Re } \varepsilon_s > 1$, $\text{Im } \varepsilon_s \approx 0$). Oberhalb eines bestimmten kritischen Einfallswinkels $\sin \theta > \sin \theta_c = 1/\sqrt{\varepsilon_s}$ [Cha88] wird die IR-Strahlung an der Substratvorderseite totalreflektiert (ATR, *Attenuated Total Reflection* [Har67]). Für $\text{Re } \varepsilon_s \gg 1$ haben senkrechte und parallele Komponente des elektrischen Feldes, anders als bei externer Reflexion, an der Substratoberfläche (also in der Adsorbatschicht) etwa die gleichen Amplituden. Alle Komponenten der Adsorbatschwingung werden daher mit etwa der gleichen Empfindlichkeit gemessen [Cha87][Cha88]. Für niedrigbrechende Substrate ($1 < \text{Re } \varepsilon_s < 3$) besteht zwischen interner und externer Reflexion kaum ein Unterschied. Bei geeigneter Substratgeometrie kann durch mehrfache Totalreflexion an der Substratoberfläche eine Verstärkung des IR-Absorptionssignals und damit eine Erhöhung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses erreicht werden (*Multiple Reflection-ATR*, z.B. [Suë95]).

Die frühen Untersuchungen der oberflächenverstärkten IR-Absorption (SEIRA) von Adsorbaten an rauhen Metallfilmen und Metallinseln in den 80er Jahren [Hat82][Hat85][Bad88][Wad88] wurden in ATR-Meßgeometrie durchgeführt.

• Transmission

In Transmission (Abb. 3.1c) können Adsorbate auf schwach oder nicht absorbierenden Substraten ($\text{Re } \varepsilon_s > 1$, $\text{Im } \varepsilon_s \approx 0$), z.B. auf Ionenkristallen im mittleren IR, untersucht werden. Dabei wird das IR-Strahlungsfeld häufig senkrecht oder unter dem Brewster-Winkel eingestrahlt [Cha93]. In senkrechter Transmission wird nur die dielektrische Funktion ε_{\parallel} für Felder parallel zur Oberfläche gemessen. Wenn bei schrägem Einfall p -polarisierte IR-Strahlung verwendet wird, gehen sowohl ε_{\parallel} als auch ε_{\perp} in das Transmissionsspektrum ein. Bei s -Polarisation wird nur ε_{\parallel} gemessen [Leh88]^{3.2}[Cha93].

Die IR-Transmissionsspektroskopie als Methode zur Adsorbatspektroskopie erfordert eine besonders hohe photometrische Genauigkeit [Hei90][Hei92], weil im Normalfall, anders als bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen, keine feldverstärkenden Effekte zum Adsorbatnachweis ausgenutzt werden können.

3.2 Theoretische Beschreibung des Transmissionsspektrums

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen an CO auf dünnen aufgedampften Eisenfilmen schloß die Substratform (kleiner, relativ dicker Substratkristall), welche sich aufgrund der Herstellung im UHV ergab, Transmissionmessungen unter schrägem Lichteinfall und interne Reflexion von vornherein aus. Messungen der externen Reflexion waren zwar möglich (siehe Reflexionsspektren in Anhang B) aber aufgrund der geringen Reflektivität der dünnen Eisenfilme im Hinblick auf ein möglichst hohes Signal-zu-Rausch-Verhältnis problematisch. In Kapitel 5 werden IR-Transmissionmessungen unter senkrechtem Lichteinfall vorgestellt und besprochen. Im folgenden wird daher nur diese Meßgeometrie betrachtet.

^{3.2} In [Leh88] werden die Indizes ' \parallel ' und ' \perp ' mit etwas anderer Bedeutung verwendet. Sie unterscheiden dort Felder parallel bzw. senkrecht zur *Einfallsebene*, wohingegen hier zwischen Feldern parallel bzw. senkrecht zur *Oberfläche* unterschieden wird.

3.2.1 Transmission eines dünnen Films auf transparentem Substrat

Die Form der Proben, welche in dieser Arbeit untersucht wurden, ist schematisch in Abb. 3.2 dargestellt. Die Proben bestehen aus einem dünnen, absorbierenden Metallfilm, gegebenenfalls mit einer zusätzlichen Adsorbatschicht (in Abb. 3.2 nicht berücksichtigt), auf einem dicken, im untersuchten Spektralbereich im Idealfall nicht absorbierenden Substratkristall ($\text{Im } \varepsilon_s = 0$).

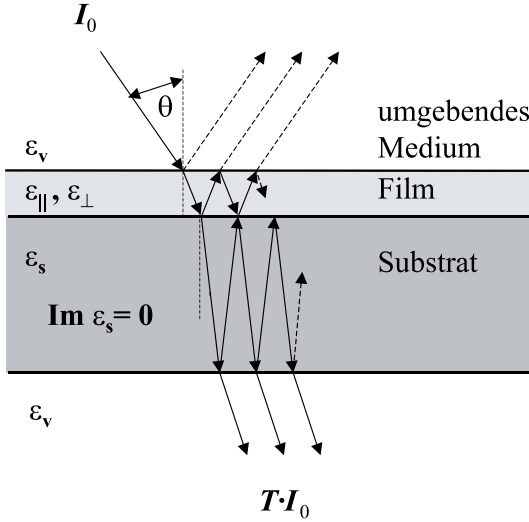


Abb. 3.2: Transmission einer Schicht auf dickem Substrat. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben war der Film nur wenige Nanometer, das Substrat einige Millimeter dick.

Die Transmission dieses Systems, gemeint ist das Verhältnis der transmittierten zur einfallenden Intensität, gemessen unter senkrechtem Lichteinfall ($\theta = 0^\circ$ in Abb. 3.2), wird beschrieben durch [Ste96]:

$$T_{fs} = \frac{|t_{vfs}|^2 |t_{sv}|^2}{1 - |r_{sfv}|^2 |r_{sv}|^2}, \quad (3.1)$$

mit den Amplitudentransmissions- und reflexionskoeffizienten

$$t_{vfs} = \frac{t_{vf} t_{fs} e^{i\frac{\omega}{c} d \sqrt{\varepsilon_{\parallel}}}}{1 + r_{vf} r_{fs} e^{i2\frac{\omega}{c} d \sqrt{\varepsilon_{\parallel}}}} \quad \text{und} \quad r_{sfv} = \frac{r_{sf} + r_{fv} e^{i2\frac{\omega}{c} d \sqrt{\varepsilon_{\parallel}}}}{1 + r_{sf} r_{fv} e^{i2\frac{\omega}{c} d \sqrt{\varepsilon_{\parallel}}}}, \quad (3.2)(3.3)$$

und mit den Fresnel-Koeffizienten [Jac83][Ste96] für senkrechten Lichteinfall:

$$t_{sv} = \frac{2\sqrt{\varepsilon_s}}{\sqrt{\varepsilon_s} + \sqrt{\varepsilon_v}}, \quad t_{vf} = \frac{2\sqrt{\varepsilon_v}}{\sqrt{\varepsilon_v} + \sqrt{\varepsilon_{\parallel}}}, \quad t_{fs} = \frac{2\sqrt{\varepsilon_{\parallel}}}{\sqrt{\varepsilon_{\parallel}} + \sqrt{\varepsilon_s}},$$

$$r_{sv} = \frac{\sqrt{\varepsilon_s} - \sqrt{\varepsilon_v}}{\sqrt{\varepsilon_s} + \sqrt{\varepsilon_v}}, \quad r_{vf} = -r_{fv} = \frac{\sqrt{\varepsilon_v} - \sqrt{\varepsilon_{\parallel}}}{\sqrt{\varepsilon_v} + \sqrt{\varepsilon_{\parallel}}}, \quad r_{fs} = -r_{sf} = \frac{\sqrt{\varepsilon_{\parallel}} - \sqrt{\varepsilon_s}}{\sqrt{\varepsilon_{\parallel}} + \sqrt{\varepsilon_s}}.$$

In den Gleichungen (3.2) und (3.3) ist d die Dicke des untersuchten Films, ω die Kreisfrequenz der IR-Strahlung und c die Vakuumlichtgeschwindigkeit. Die Ausdrücke (3.2) und (3.3) ergeben sich durch Aufsummieren der Amplituden aller an den Grenzflächen zwischen umgebenden Medium und Film sowie zwischen Film und Substrat mehrfach reflektierter Teilstrahlen (siehe Abb. 3.2). Weil Amplituden aufsummiert werden, wird

der Phasenunterschied zwischen den einzelnen Teilstrahlen berücksichtigt, also kohärente Überlagerung angenommen. Analytisch ergeben sich geometrische Reihen, die letztendlich zu den Ausdrücken (3.2) und (3.3) führen. Für das Substrat wird inkohärente Überlagerung angenommen, d.h. statt der Amplituden werden hier die Intensitäten aufsummiert. Zur detaillierten Ableitung auch allgemeinerer Ausdrücke für die Transmission (absorbierendes Substrat, beliebige Einfallswinkel) und entsprechender Ausdrücke für die Reflexion sei an dieser Stelle auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen [Ste96][Azz96][Roe90].

Wenn ein Transmissionsspektrum als Relativspektrum, d.h. als Verhältnis der Transmissionen des Substrats mit und ohne Film, vorliegt, muß Gl. (3.1) zur Beschreibung dieses Spektrums durch die Transmission T_s des Substrats geteilt werden:

$$\frac{T_{fs}}{T_s} = \frac{|t_{vfs}|^2 |t_{sv}|^2}{|t_{vsv}|^2 (1 - |r_{sfv}|^2 |r_{sv}|^2)}, \quad (3.4)$$

mit

$$t_{vsv} = \sqrt{\frac{\varepsilon_v}{\varepsilon_s}} \frac{|t_{sv}|^2}{(1 - |r_{sv}|^2)}.$$

Gl. (3.4) ist der exakte Ausdruck zur Beschreibung des relativen Transmissionsspektrums einer Schicht auf dickem, transparentem Substrat. Der Ausdruck gilt für beliebige Schichtdicken d der untersuchten Schicht.

Mit Gl. (3.4) kann das Transmissionsspektrum bei Kenntnis der dielektrischen Funktion $\varepsilon_{||} = \varepsilon'_{||} + i\varepsilon''_{||}$ für elektrische Felder parallel zur Substratoberfläche (bei bekannten ε_v und ε_s) vorausberechnet werden. Der umgekehrte Fall, d.h. die Bestimmung von $\varepsilon_{||}$ aus einem gemessenen Transmissionsspektrum ist nicht ohne weiteres möglich, da durch Gl. (3.4) die zwei unbekanntenen Größen, Real- und Imaginärteil von $\varepsilon_{||}$, nicht eindeutig bestimmt werden. Meist können jedoch für $\varepsilon_{||}$ realistische Modelle aufgestellt werden, daraus ein theoretisches Transmissionsspektrum berechnet und diese mit experimentellen Daten verglichen werden. Gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist ein starkes Argument für die Gültigkeit des Modells (jedoch noch kein Beweis).

Unter bestimmten Bedingungen kann Gl. (3.4) stark vereinfacht werden. Wenn die Substratrückseite etwas aufgeraut oder das Substrat hinreichend dick ist (letzteres trifft auf die untersuchten Proben zu), kann die Reflexion an der Substratrückseite vernachlässigt werden [Leh88][Tes90]. Ist außerdem die Dicke d des Films klein gegen die Wellenlänge der IR-Strahlung im Schichtmaterial, so kann Gl. (3.4) näherungsweise beschrieben werden durch [Leh88][Cha93]:

$$\frac{T_{fs}}{T_s} \approx 1 - \frac{2\omega d}{c(n_s + 1)} \text{Im} \varepsilon_{||}(\omega), \quad (3.5)$$

wobei $n_s = \sqrt{\varepsilon_s}$ der Brechungsindex des Substrats ist. Als umgebendes Medium wird Vakuum mit $\varepsilon_v = 1$ angenommen. Wird ein dünner Eisenfilm mit der dielektrischen Funktion von *bulk*-Material angenommen, so eignet sich der Ausdruck (3.5) für Schichtdicken $d \ll 10$ nm und für $\omega/2\pi c \approx 2000$ cm⁻¹ gut zur näherungsweisen Beschreibung. Bei weniger

stark absorbierendem Filmmaterial, z.B. SiO₂ im Reststrahlenbereich, kann die Näherung (3.5) sogar bei Schichtdicken $\ll 100$ nm verwendet werden. Der dickste der in dieser Arbeit in senkrechter Transmission untersuchten Eisenfilme hatte eine Schichtdicke von 5,9 nm. Hier kann Gl. (3.5) nur eine grobe Näherung sein.

3.2.2 Berücksichtigung der Adsorbatschicht

Übertragen auf das in dieser Arbeit untersuchte System ist der dünne Film der Metallfilm (Fe) inklusive der Adsorbatschicht (CO) und das Substrat der Ionenkristall (MgO, KBr). Sämtliche IR-Spektren liegen in Form von Relativspektren vor, d.h. die Transmission des CO/Fe/Substrat-System wurde relativ zur Transmission des Fe/Substrat-Systems vor der Adsorption von CO gemessen. Der die Gesamtaborption des CO/Fe-Films beschreibende Term $d \operatorname{Im} \varepsilon_{\parallel}$ in Gl. (3.5) kann im Rahmen der klassischen Vorstellung (d.h. in adiabatischer Näherung) in einen Metallfilm- und in einen Adsorbatbeitrag aufgeteilt werden:

$$d \operatorname{Im} \varepsilon_{\parallel} \approx d_a \operatorname{Im} \varepsilon_{a\parallel} + d_f \operatorname{Im} \varepsilon_{f\parallel}. \quad (3.6)$$

In Gl. (3.6) beschreibt der erste Term auf der rechten Seite die Absorption durch die Adsorbatschicht, der zweite Term die Absorption durch den Metallfilm, wobei beide Beiträge hier als sehr klein angenommen werden. Bei Kombination von Gl. (3.6) und Gl. (3.5) kann für das Verhältnis der Transmissionen des Fe/Substrat-Systems mit und ohne Adsorbat, T_{afs} bzw. T_{fs} , geschrieben werden:

$$\begin{aligned} \frac{T_{\text{afs}}}{T_{\text{fs}}} &= \frac{T_{\text{afs}}}{T_{\text{s}}} : \frac{T_{\text{fs}}}{T_{\text{s}}} \\ &\approx \frac{1 - \frac{2\omega}{c(n_s+1)} (d_a \operatorname{Im} \varepsilon_{a\parallel} + d_f \operatorname{Im} \varepsilon_{f\parallel})}{1 - \frac{2\omega}{c(n_s+1)} d_f \operatorname{Im} \varepsilon_{f\parallel}} \\ &\approx \left(1 - \frac{2\omega}{c(n_s+1)} d_a \operatorname{Im} \varepsilon_{a\parallel} - \frac{2\omega}{c(n_s+1)} d_f \operatorname{Im} \varepsilon_{f\parallel} \right) \left(1 + \frac{2\omega}{c(n_s+1)} d_f \operatorname{Im} \varepsilon_{f\parallel} \right) \\ &\approx 1 - \frac{2\omega}{c(n_s+1)} d_a \operatorname{Im} \varepsilon_{a\parallel}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Gl. (3.7) beschreibt die Änderung der Transmission des Metallfilm/Substrat-Systems durch das Aufbringen einer Adsorbatschicht und stellt den Zusammenhang zwischen der Meßgröße Transmission (als Relativspektrum gemessen) und der dielektrischen Funktion der Adsorbatschicht her. Im nächsten Schritt wird die Beziehung zwischen der makroskopischen Größe $\varepsilon(\omega)$ und der mikroskopischen Polarisierbarkeit $\alpha(\omega)$ eines einzelnen Adsorbatmoleküls dargestellt.

3.2.3 Das Modell der dielektrische Funktion einer Adsorbatschicht

Im klassischen Modell wird das Molekül als gedämpfter harmonischer Oszillator aufgefaßt [Jac83][Ste96]. Unter dem Einfluß eines periodischen elektrischen Feldes wird dieser zu einer erzwungenen Schwingung angeregt. Die Lösung der Bewegungsgleichung liefert den Schwingungsbeitrag $\alpha_v(\omega)$ zur Polarisierbarkeit des Moleküls. Die verallgemeinerte Polarisierbarkeit berücksichtigt zusätzlich den elektronischen Beitrag α_e :

$$\alpha(\omega) = \alpha_e + \alpha_v(\omega) = \alpha_e + \frac{2\mu^2\omega_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}, \quad (3.8)$$

wobei μ das dynamische Dipolmoment, ω_0 die Resonanzfrequenz und γ die Dämpfung sind. Das dynamische Dipolmoment ist gegeben durch [Cha88][Zha89]^{3.3}

$$\mu = \frac{e^*}{\sqrt{2m^*\omega_0}}, \quad (3.9)$$

mit der effektiven dynamischen Ladung e^* und der dynamischen Masse m^* . Der elektronische Anteil α_e beinhaltet alle Beiträge von Valenz- und Rumpfelektronen, welche im IR meist als konstant betrachtet werden können.

Im Falle einer nicht-adiabatischen Kopplung (Abschnitt 3.3.3) zwischen Adsorbatschwingung und elektronischen Übergängen wird α_e jedoch frequenzabhängig und sogar komplex [Lan85][Lan87].

Der Zusammenhang zwischen der mikroskopischen Polarisierbarkeit $\alpha(\omega)$ eines jeden Moleküls in einer Adsorbatschicht und der makroskopischen dielektrischen Funktion $\varepsilon_a(\omega)$ wird im Ein-Oszillator-Modell (d.h. nur eine Resonanzstelle ω_0) beschrieben durch [Cha88][Bra88]:

$$\varepsilon_a(\omega) = 1 + \frac{N_s}{\varepsilon_0 d_a} \left[\alpha_e + \frac{2\mu^2\omega_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \right], \quad (3.10)$$

wobei N_s für die Anzahl der Moleküle pro Flächeneinheit steht, d_a ist die 'Dicke' der Adsorbatschicht. Eine Interpretation als Schichtdicke ist allerdings aufgrund des eher zweidimensionalen Charakters einer Adsorbatschicht eher fragwürdig. Vielmehr kann d_a als die Länge verstanden werden, über die die Adsorbatschicht, beschrieben durch $\varepsilon_a(\omega)$, mit dem elektromagnetischen Feld wechselwirkt [Cha88]. Gl. (3.10) behandelt die Adsorbatschicht als Ensemble isolierter Oszillatoren, d.h. Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Molekülen werden nicht berücksichtigt. Mit Gl. (3.10) kann dann Gl. (3.5) geschrieben werden als:

$$\frac{T_{\text{afs}}}{T_{\text{fs}}} = 1 - \frac{2\omega N_s}{\varepsilon_0 c (n_s + 1)} \text{Im} \alpha_{\parallel}(\omega), \quad (3.11)$$

wobei $\alpha_{\parallel}(\omega)$ die Polarisierbarkeit des Moleküls parallel zur Substratoberfläche ist. Das Modell für die Polarisierbarkeit, welches in dieser Arbeit zur Auswertung der IR-Transmissionsspektren von CO/Fe/MgO(001) und CO/Fe/KBr(001) (Kapitel 5) verwendet wurde, wird in Abschnitt 3.3.3 vorgestellt. In Verbindung mit diesem Modell liefert Gl. (3.11) die zur Auswertung der Spektren benutzte Näherungsformel.

Im nächsten Abschnitt werden die Effekte, welche die Frequenz, die Breite, die Form und die Intensität einer IR-Absorptionslinie beeinflussen können, vorgestellt.

^{3.3} Eigentlich müßte auf der rechten Seite von Gl. (3.9) $e^* \sqrt{\hbar}/\sqrt{2m^*\omega_0}$ stehen, da für das mittlere Auslenkungsquadrat gilt: $\langle u^2 \rangle = (\hbar/2m^*\omega_0)$ (für $\hbar\omega_0 \ll k_B T$). Die in dieser Arbeit als dynamisches Dipolmoment bezeichnete Größe μ ist eigentlich '(dynamisches Dipolmoment)/ $\sqrt{\hbar}$ '. In der theoretisch orientierten Literatur [Cha88][Zha89], nach der sich der Autor hier richtet, wird $\hbar=1$ gesetzt.

3.3 Infrarotspektren adsorbierter Moleküle

IR-Spektren adsorbierter Moleküle unterscheiden sich erheblich von denen freier Moleküle. Frequenzen, Breite, Form und Intensität der Absorptionslinien sind durch die Art der Wechselwirkung zwischen Adsorbatschwingungsmoden und Substrat bestimmt. In dieser Arbeit wurden IR-Spektren von Kohlenmonoxid (CO), adsorbiert an dünnen Metallfilmen, untersucht. Es ist daher zweckmäßig diese Wechselwirkungen anhand dieses einfachen Moleküls zu diskutieren.

3.3.1 Frequenzen interner Schwingungsmoden

Das freie CO-Molekül hat einen Schwingungsfreiheitsgrad, zwei Rotations- und drei Translationsfreiheitsgrade. Unterhalb von Raumtemperatur sind in der Regel nur Übergänge zwischen dem Schwingungsgrundzustand und dem ersten angeregten Zustand wahrscheinlich. Im IR-Absorptionsspektrum des freien CO-Moleküls findet man aufgrund der Rotationsfreiheitsgrade eine Vielzahl von Absorptionslinien, wobei jede einem Übergang von einem Rotationsniveau des Schwingungsgrundzustands in ein Rotationsniveau des ersten angeregten Schwingungszustands entspricht. Abb. 3.3(a) zeigt die Rotationsschwingungsbande des freien CO-Moleküls mit dem Zentrum bei $\tilde{\nu}=2143,28\text{ cm}^{-1}$.

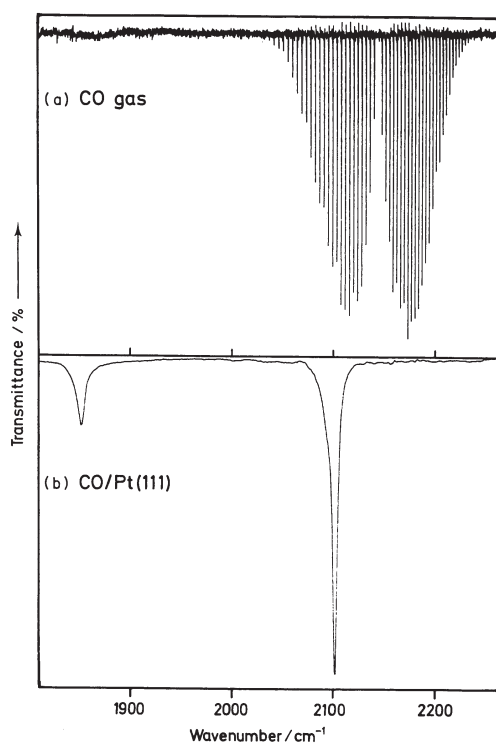


Abb. 3.3: (a) Rotationsschwingungsspektrum des freien Kohlenmonoxids mit dem Zentrum bei $\tilde{\nu}=2143,28\text{ cm}^{-1}$, (b) IR-Absorptionsspektrum von CO/Pt(111). Die Abbildung ist aus [Tüs87] entnommen.

Bei der Adsorption des Moleküls an einer Oberfläche kommen zu der internen Streck-schwingung eine Reihe sog. externer Schwingungsmoden. Aus den drei Translations- und den zwei Rotationsfreiheitsgraden des CO werden Schwingungsfreiheitsgrade ('gehemmte' oder 'frustrierte' Translation bzw. Rotation) und die Rotationsfeinstruktur verschwindet. Abb. 3.4 zeigt schematisch die möglichen Eigenschwingungen eines in

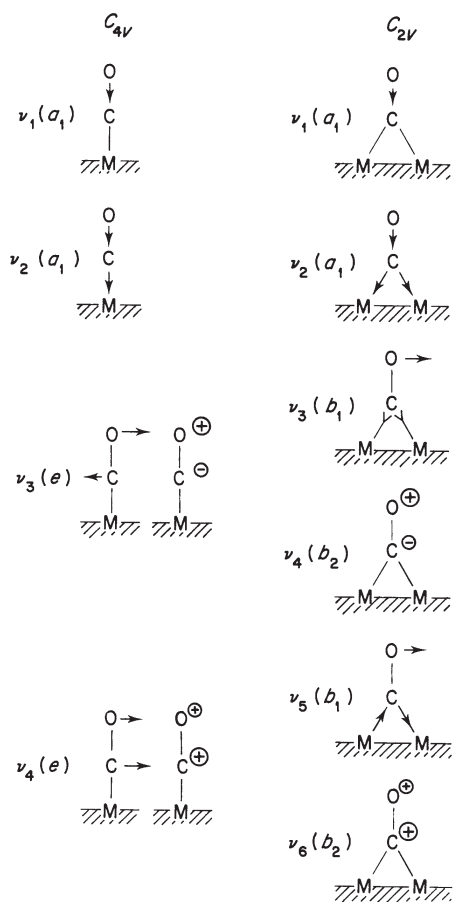


Abb. 3.4: Eigenschwingungen eines an einer Oberfläche adsorbierten CO-Moleküls für unterschiedliche Adsorptionsplatzgeometrien. **Links:** einfach koordiniert (*on-top*), **rechts:** zweifach koordiniert (Brückenplatz). Die Abbildung stammt aus [Ric79].

unterschiedlicher Adsorptionsplatzgeometrie (einfach und zweifach koordiniert) an einer Oberfläche adsorbierten CO-Moleküls. Die interne Schwingung ν_1 und die gehemmte Translation ν_2 senkrecht zur Oberfläche haben die gleiche Symmetrie und können deshalb mischen. Demnach ist weder ν_1 eine reine C-O-, noch ν_2 eine reine Metall(M)-CO-Streckschwingung. Die Bindung an die Oberfläche ist für unterschiedliche Adsorptionsplatzgeometrien verschieden und damit auch ihr Einfluß auf die Frequenz der internen Mode. Die Wellenzahl der internen Mode erlaubt daher Rückschlüsse auf den Charakter des Adsorptionsplatzes und infolgedessen morphologische Aussagen über die Substratoberfläche. Abb. 3.3(b) zeigt das Absorptionsspektrum von CO adsorbiert an Pt(111). Die Linien entsprechen der internen Mode von CO auf zweifach ($\sim 1850 \text{ cm}^{-1}$) und auf einfach ($\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$) koordiniertem Adsorptionsplatz.

Zur Verschiebung der Frequenz der internen Mode (relativ zum Gasphasenwert) tragen verschiedene Effekte bei: Für ein isoliertes, adsorbiertes Molekül bestimmen die mechanische Verschiebung aufgrund der Bindung des Moleküls an die Oberfläche, die Wechselwirkung des molekularen schwingenden Dipols mit seinem Spiegelbild in der Metalloberfläche (*Self-image*-Effekt) und chemische Effekte die Schwingungsfrequenz ω_s (*Singleton*-Frequenz). Bei endlicher Bedeckung führen laterale Wechselwirkungen zwischen benachbarten Molekülen zu einer zusätzlichen Verschiebung.

- *Mechanische Verschiebung*

Im rein mechanischen Bild kann die Bindung eines CO-Moleküls an ein starres Substrat als Feder zwischen dem Substrat und dem Kohlenstoffatom mit der Kraftkonstante k_{MC} aufgefaßt werden. Wenn angenommen wird, daß die Kraftkonstante k_{CO} der C-O-Schwingung durch die Adsorption unbeeinflußt bleibt, ergeben sich im Modell gekoppelter Massen zwei neue Frequenzen für das 'MCO'-Molekül [Bra88], eine für die M-C- und eine für die C-O-Streckschwingung, wobei letztere relativ zum Gasphasenwert ω_{g} blauverschoben ist. Näherungsweise wird diese Verschiebung beschrieben durch [Hof83]:

$$\left(\frac{\omega_{\text{s}}}{\omega_{\text{g}}}\right)^2 \approx 1 + \frac{k_{\text{MC}} \mu_{\text{red}}^2}{k_{\text{CO}} m_{\text{C}}^2}, \quad (3.12)$$

wobei μ_{red} für die reduzierte Masse des CO-Moleküles und m_{C} für die Masse des Kohlenstoffatoms stehen. Bei realistischen Annahmen für die Kraftkonstanten k_{CO} und k_{MC} erhält man eine mechanische Verschiebung von typischerweise $\sim +50 \text{ cm}^{-1}$ zu höheren Wellenzahlen [Bra88].

- *Self-image-Effekt*

Aufgrund des Abschirmeffekts der Metallelektronen induziert das dynamische Dipolmoment eines adsorbierten Moleküls sein Spiegelbild in der Metalloberfläche. Die Wechselwirkung des Dipols mit diesem Bilddipol führt im Falle einer perfekt leitenden Substratoberfläche zu einer Rotverschiebung der C-O-Streckschwingungsfrequenz [Hof83]:

$$\left(\frac{\omega_{\text{s}}}{\omega_{\text{g}}}\right)^2 = 1 - \frac{\alpha_{\text{v}}(0)}{4z^3 - \alpha_{\text{e}}}, \quad (3.13)$$

wobei z der Dipol-Bilddipol-Abstand ist. Bei CO auf Übergangsmetallen ist dieser Effekt in der Größenordnung von $\sim -50 \text{ cm}^{-1}$ [Bra88], hebt also die mechanische Blauverschiebung in etwa auf.

- *Chemische Verschiebung*

Experimentell werden meist deutlich gegen den Gasphasenwert rotverschobene *Singleton*-Frequenzen beobachtet. So liegen diese z.B. für CO auf einfach koordinierten Adsorptionsplätzen der Fe(011)-Oberfläche bei $\sim 1890 \text{ cm}^{-1}$ [Erl81], der Ir(111)-Oberfläche bei 2028 cm^{-1} [Lau96] und der Pt(111)-Oberfläche bei $\sim 2070 \text{ cm}^{-1}$ [Klü96]. Da die mechanische Verschiebung und der *Self-image*-Effekt von gleicher Größenordnung sind, aber unterschiedliches Vorzeichen haben, wird angenommen, daß die beobachtete Rotverschiebung ihre Ursache hauptsächlich in chemischen Effekten aufgrund des Überlapps und des Mischens von Adsorbat- und Substratorbitalen hat.

Das CO-Molekül hat vier Valenzorbitale: mit abnehmender Bindungsenergie sind dies das 3σ -, das 4σ -, das 1π und das 5σ -Orbital. 3σ und 1π sind die C-O-Bindungsorbitale, 4σ und 5σ sind die Elektronenpaare des Sauerstoffs bzw. des Kohlenstoffs. 3σ , 4σ und

1π werden durch die Adsorption des Moleküls an einer Metalloberfläche nur wenig beeinflusst [Jen83]. Im weithin anerkannten 'donation-backdonation'-Modell von Blyholder [Bly64] wird die Metall-CO-Bindung durch die Wechselwirkung des besetzten 5σ - und des beim freien Molekül unbesetzten $2\pi^*$ -Niveaus mit Zuständen des Metalls entsprechender Symmetrie hergestellt. Zunächst bildet das CO 5σ -Orbital zu Metall-Orbitalen gleicher Symmetrie eine schwache σ -Donor-Bindung aus. In das neue Metall-CO- σ -Molekülorbital wird das Elektronenpaar des CO eingebaut. Dieser Ladungstransfer vom CO zum Metall (σ -donation) wird über die Bildung einer π -Akzeptor-Bindung zwischen dem CO $2\pi^*$ -Orbital und d -Orbitalen des Metalls ausgeglichen (π -backdonation, Rückbindung), wodurch wiederum die Fähigkeit des CO eine σ -Donor-Bindung auszubilden verstärkt und die Elektronendichte im Metall erhöht wird. Infolgedessen verstärken sich beide Bindungsanteile gegenseitig. Die teilweise Besetzung des $2\pi^*$ -Orbitals stärkt die M-CO- und schwächt die intramolekulare C-O-Bindung, was zu einer niedrigeren C-O-Schwingungsfrequenz, verglichen mit dem Gasphasenwert, und damit zu einer Rotverschiebung der IR-Absorptionslinie führt. Schematisch ist der *donation-backdonation*-Mechanismus in Abb. 3.5 dargestellt.

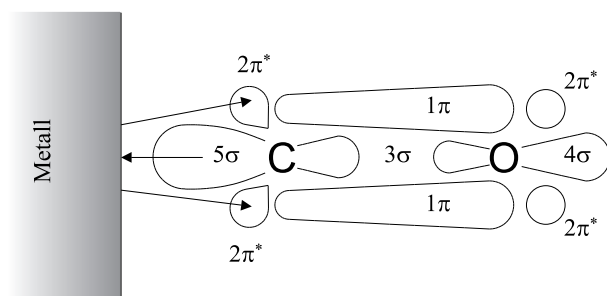


Abb. 3.5: Der *donation-backdonation*-Mechanismus für chemisorbiertes CO, in Anlehnung an eine Darstellung in [Hof83].

- *Bedeckungsabhängige Verschiebung*

Bisher wurden nur die verschiedenen Beiträge, die die Frequenz eines einzelnen, isolierten, an einer Metalloberfläche adsorbierten CO-Moleküls (*Singleton*-Frequenz) bestimmen, angesprochen. In der Summe wirken sich diese in einer Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen aus. Bei zunehmender Bedeckung wird meist eine deutliche Verschiebung zu höheren Frequenzen hin, verglichen zur *Singleton*-Frequenz, beobachtet. So fanden z.B. Lauterbach *et.al.* [Lau96] am System CO/Ir(111) eine Gesamtverschiebung um $+62 \text{ cm}^{-1}$ zwischen dem Grenzfall verschwindender Bedeckung (*zero-coverage limit*) und maximaler Bedeckung für CO auf einfach koordinierten Plätzen. Verantwortlich für die bedeckungsabhängige Verschiebung sind in der Regel zwei verschiedene Mechanismen: chemische Effekte und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen benachbarten Adsorbatmolekülen.

Die chemische Verschiebung kann wieder im *donation-backdonation*-Bild erklärt werden [Bly64][Bly75]. Bei einem isolierten, adsorbierten CO-Molekül verursacht die π -Rückbindung in das $2\pi^*$ -MO eine Absenkung der Frequenz der C-O-Streckschwingung,

ausgehend vom Gasphasenwert. Mit zunehmender Bedeckung treten die adsorbierten Moleküle in einen 'Wettbewerb' um die rückbindenden Elektronen. Als Folge wird der Ladungsrücktransfer in das antibindende CO $2\pi^*$ -Orbital geschwächt. Verglichen mit dem isolierten Molekül führt daher eine zunehmende Bedeckung zu einer Schwächung der M-CO- und zu einer Stärkung der C-O-Bindung und folglich zu einer Blauverschiebung der C-O-Schwingungsfrequenz.

Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung kann ähnlich dem *Self-image*-Effekt behandelt werden. Zusätzlich zur Wechselwirkung mit dem eigenen Bilddipol müssen hier jedoch auch die Wechselwirkungen mit benachbarten Dipolen und deren Bilddipolen berücksichtigt werden. Das lokale Dipolfeld am Ort eines jeden Dipols (d.h. CO-Moleküls) wird für zufällig auf einem zweidimensionalen Oberflächengitter angeordnete parallele Punktdipole bei Berücksichtigung der Dipol-Dipol-, Dipol-Bilddipol- und Dipol-andere Bilddipol-Wechselwirkungen mit steigender Bedeckung zunehmend geschwächt. Dies führt für senkrecht zur Oberfläche orientierte Dipole zu einer Verschiebung zu höheren Frequenzen relativ zur *Singleton*-Frequenz [Per81][Lau96]:

$$\left(\frac{\omega}{\omega_s}\right)^2 = 1 + \frac{\alpha_v(0)\Theta\Sigma_0}{1 + \alpha_e\Theta\Sigma_0}, \quad (3.14)$$

mit der Gittersumme

$$\Sigma_0 = \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^3} + \frac{1}{(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^2 + 4z^2)^{3/2}} - \frac{12z^2}{(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^2 + 4z^2)^{5/2}}, \quad (3.15)$$

wobei die \mathbf{r}_i die Orte aller möglichen Adsorptionsplätze sind, z ist der Dipol-Bilddipol-Abstand und Θ die Bedeckung ($\Theta=1$ bei kompletter Bedeckung). Z.B. berechneten B. N. J. Persson und R. Ryberg [Per81] für senkrecht zur Oberfläche orientierte und in $c(2 \times 2)$ -Struktur angeordnete CO-Moleküle auf Cu(100) eine Gittersumme von $\Sigma_0 \approx 0,3 \text{ \AA}^{-3}$. Für parallel zur Oberfläche orientierte Dipole kann sich die Verschiebung sowohl zu höheren als auch zu niedrigeren Frequenzen hin auswirken [Hay83].

Beide Beiträge zur bedeckungsabhängigen Frequenzverschiebung können experimentell relativ leicht durch die Verwendung von Isotopengemischen voneinander getrennt werden [Hof83]. Bindungseffekte, d.h. chemische Effekte sind unempfindlich auf die Isotopzusammensetzung des Moleküls, wohingegen die Dipol-Dipol-Kopplung von den Schwingungsfrequenzen, d.h. von den schwingenden Massen, der wechselwirkenden Oszillatoren abhängt.

3.3.2 Linienbreiten

Neben der Verschiebung der Schwingungsfrequenz ist der am deutlichsten zu Tage tretende Effekt bei der Adsorption eines Moleküls an einer Oberfläche die drastische Verbreiterung der Absorptionslinie. Die Absorptionslinien der Rotationsschwingungsbande des freien CO-Moleküls haben bei geringem Druck in Folge der Doppler-Verbreiterung eine Breite von etwa 10^{-3} cm^{-1} , wohingegen typische Linienbreiten von adsorbiertem CO auf

Metalloberflächen bei 10 cm^{-1} oder mehr liegen. Einem zur Schwingung angeregten Molekül in der Gasphase stehen als einzige Zerfallskanäle die Reemission eines Photons oder intramolekulare Relaxation zur Verfügung. Die Adsorption an einer Metalloberfläche eröffnet durch die Möglichkeit der Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren (e^- - h^+ -Paare) oder der Kopplung an Substratphononen neue dissipative und somit die Lebensdauer des Zustandes herabsetzende Zerfallskanäle. Mögliche, *nicht*-dissipative Verbreiterungseffekte sind die inhomogene Linienverbreiterung aufgrund unterschiedlicher molekularer Umgebung und das sog. *Dephasing* aufgrund eines Zerfalls der zeitlichen Phasenkorrelation. Einen ausführlichen Überblick geben J. W. Gadzuk und A. C. Luntz in [Gad84]. In realen System können alle diese Mechanismen zur beobachteten Linienbreite mehr oder weniger stark beitragen. Eine Trennung ist nicht trivial oder gar unmöglich. Möglichkeiten zur experimentellen Trennung der einzelnen Prozesse werden z.B. von R. G. Tobin in [Tob87] beschrieben.

- *Dämpfungsmechanismen*

Als wichtigster dissipativer Prozeß für die Dämpfung einer Adsorbatschwingung an einer Metalloberfläche gilt die Erzeugung von e^- - h^+ -Paaren. Da die Anzahl zugänglicher elektronischer Zustände linear mit der Schwingungsenergie wächst, steigt die Übergangsrate für diesen Prozeß mit der Schwingungsenergie. Es gilt als wahrscheinlich, daß dies zumindest für hochfrequente Moden (z.B. interne Schwingungsmoden eines chemisorbierten CO-Moleküls) oberhalb der maximalen Substratphononenfrequenz, der die Linienbreite bestimmende Prozeß ist [Tob87][Bra88]. D. C. Langreth [Lan85] sagte voraus, daß der e^- - h^+ -Paar-Dämpfungsmechanismus zwingend zu einer charakteristischen Fano-artigen [Fan61] asymmetrischen Linienform führen muß. Das wohl prominenteste und gerne zitierte Beispiel für diesen Effekt ist Y. J. Chabals Beobachtung einer asymmetrischen Absorptionslinie für den ersten Oberton der 'Wackel' (*wagging*)-Mode von H/W(100) [Cha85] (Abb. 3.6).

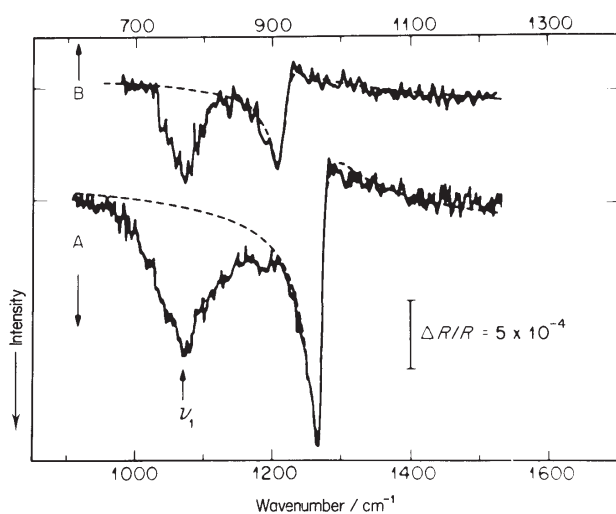


Abb. 3.6: IR-Spektrum (IRAS) von D und H auf W(100) bei Sättigungsbedeckung. Die gestrichelten Kurven sind Anpassungen von D. C. Langreths Linienformfunktion [Lan85] für e^- - h^+ -Paar-Dämpfung an die gemessenen Spektren. Der breitbandige elektronische Beitrag zur Absorption wurde durch Subtraktion eines linearen Untergrundes entfernt, aus [Cha85].

Ein anderer denkbarer Dämpfungsprozeß ist die Kopplung der Adsorbatschwingung an Phononenanregungen. Eine Dämpfung durch Phononenanregungen wird nur dann erwartet, wenn die Frequenz der Mode kleiner als etwa das Doppelte der maximalen Phononenfrequenz des Substrats ist [Per84][Ari83]. Aufgrund der temperaturabhängigen Besetzung der Substratmoden ist anders als beim e^-h^+ -Paar-Dämpfungsmechanismus und im Gegensatz zu experimentellen Beobachtungen eine starke Temperaturabhängigkeit zu erwarten. A. M. Bradshaw und E. Schweizer kommen in [Bra88] nach Diskussion der bis dahin als Nachweis für Phonondämpfung aufgeführten Beispiele zu dem Schluß, daß in diesen Fällen inhomogene Verbreiterung für die beobachtete Linienbreite verantwortlich und der Beitrag der Dämpfung durch Phononenanregung von untergeordneter Bedeutung ist.

- *Dephasing*

Abhängigkeiten der Linienform, der Linienbreite und der Schwingungsfrequenz von der Substrattemperatur werden in der Regel durch sog. *Dephasing* [Gad84] erklärt. *Dephasing* ist nicht mit einer Dämpfung verbunden, führt aber dennoch zu einer endlichen Linienbreite. Bei freien Molekülen wird sog. *reines Dephasing* durch einen plötzlichen Verlust an Phasenkorrelation aufgrund eines elastischen Stoßes verursacht. Folge ist eine symmetrische Verbreiterung der Linie. Im Adsorbatfall spricht man von Phasenrelaxation (*relaxation dephasing*). Die thermische Besetzung einer niederfrequenten, an das Wärmebad des Substrats gekoppelten *Dephasing*-Mode ω_d (z.B. einer frustrierte Translation oder Rotation) verursacht bei einer anharmonisch gekoppelten, höherfrequenten internen Mode eine Änderung der Schwingungsfrequenz um $\delta\omega$. Schnelle statistische Fluktuationen in der Besetzung der *Dephasing*-Mode führen zu einer Linienverbreiterung und abhängig vom Vorzeichen von $\delta\omega$ zu einer Rot- oder Blauverschiebung. A. I. Volokitin [Vol89] zeigte in theoretischen Berechnungen, daß der *Dephasing*-Beitrag zur Linienbreite bei Vorhandensein einer e^-h^+ -Paar-Dämpfung vernachlässigbar ist.

- *Inhomogene Linienverbreiterung*

Im Idealfall perfekt reiner, atomar flacher Oberflächen, vollständig bedeckt mit einer defektfreien geordneten Adsorbatschicht, ist keine inhomogene Verbreiterung zu erwarten. Reale Oberflächen sind jedoch niemals vollständig defektfrei und absolut rein. Die lokale chemische Umgebung eines Adsorbatmoleküls kann daher variieren und infolgedessen die Schwingungsfrequenz des Adsorbatzustandes. Oft existieren verschiedene Domänen und Moleküle an oder nahe den Domänengrenzen unterliegen anderen Dipol- und statischen lateralen Wechselwirkungen als solche fernab von den Domänengrenzen. Folge dieses inhomogenen Effekts ist eine häufig leicht asymmetrisch verbreiterte Absorptionslinie [Tob87][Gad84].

3.3.3 Asymmetrische Linienform bei Elektron-Loch-Paar-Dämpfung

Wie in Kapitel 5 gezeigt wird, haben die beobachteten Absorptionslinien von CO auf ultradünnen Eisenfilmen (zumindest einige) eine stark asymmetrische Linienform, welche auf keinen Fall mit inhomogener Linienverbreiterung erklärt werden kann. Eine der Theorien, die zu einer solch asymmetrischen Linienform führt, beruht auf einer nicht-adiabatischen Kopplung der Adsorbatschwingung an ein breitbandiges Kontinuum elektronischer Anregungen. Wenn durch ein eingestrahletes elektromagnetisches Feld sowohl die Schwingungsmode selbst als auch das breitbandige Kontinuum direkt angeregt werden, kann ähnliches erwartet werden wie beim sog. Fano-Effekt [Fan61] in der Atomphysik. Fano-artige Linienformen für Absorptionslinien von Adsorbaten wurden erstmals 1985 theoretisch von D. C. Langreth vorausgesagt [Lan85]. Eine andere Theorie erklärt asymmetrische Linienformen (in Reflexionsspektren) auf der Grundlage des Konzepts des Oberflächenwiderstandes [Per91][Per94], bei welchem die Adsorbatschwingung indirekt durch die 'Reibung' an Substratelektronen, d.h. auch ohne direkte Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld angeregt werden kann.

In dieser Arbeit wurde zur Auswertung der Linienform der CO-Absorptionslinien in den IR-Transmissionsspektren die von D. C. Langreth abgeleitete Linienformfunktion verwendet.

In der Theorie von D. C. Langreth steuert ein einzelnes isoliertes Adsorbatmolekül im idealisierten Fall ein unbesetztes Niveau direkt über dem Fermi-Niveau zum Adsorbat-Substrat-System bei. Wenn das Molekül schwingt, oszilliert dieses Niveau infolge der Reaktion der abschirmenden Metallelektronen um das Fermi-Niveau herum. Die wechselnde Besetzung dieses adsorbat-induzierten resonanten Zustandes führt zur Erzeugung realer e^-h^+ -Paare im Substrat und somit zu einer Dämpfung γ der Adsorbatschwingung.

Im allgemeinen Fall hat das dynamische Dipolmoment zwei Komponenten $\mu = \mu_i + \mu_e$, zum einen den Beitrag μ_i von den Ionenrümpfen und zum anderen den elektronischen Beitrag μ_e . Ein von Null verschiedenes γ hat notwendigerweise zur Folge, daß μ_e einen Imaginärteil hat [Lan85], da die Elektronen eine gewisse Zeit für den Übergang in das Metallsubstrat benötigen und damit zwischen den Oszillationen von μ_e und μ_i als Reaktion auf das antreibende elektrische Feld ein Phasenunterschied besteht. Dies ist einem Zusammenbruch der adiabatischen Näherung gleichbedeutend. In adiabatischer Näherung gäbe es infolge von e^-h^+ -Paar-Anregungen keinen Beitrag zur Linienbreite [Lan87]. Explizit hat das dynamische Dipolmoment die Form [Lan85][Zha89][Cr187]:

$$\mu = \mu'(1 + i\omega\tau),$$

wobei μ' der Realteil und $\omega\tau\mu'$ der Imaginärteil des dynamischen Dipolmoments sind. Die Größe $\omega\tau$ kann als Maß für den Phasenunterschied zwischen der Reaktion der Elektronen und der Ionenrümpfe auf das elektrische Feld interpretiert werden. Die Intensität der Mode, bestimmt durch das Quadrat μ'^2 des Realteils des dynamischen Dipolmoments, ist gegenüber dem rein adiabatischen Wert $\mu_i'^2$ erhöht. Explizit ist die verallgemeinerte Polarisierbarkeit im Falle einer nicht-adiabatischen Kopplung zwischen Adsorbatschwin-

gung und elektronischen Übergängen gegeben durch [Lan85]:

$$\alpha(\omega) = \alpha_c + \underbrace{\left(\frac{\mu'_e}{\mu'} + i\omega\tau\right) \frac{2\mu'^2\omega_0\tau}{\gamma}}_{\alpha_r(\omega)} + \underbrace{2\mu'^2\omega_0 \frac{(1+i\omega\tau)^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}}_{\alpha_v(\omega)}. \quad (3.16)$$

Die ersten beiden Terme auf der rechten Seite von Gl. (3.16) sind elektronische Beiträge. Der erste Term α_c berücksichtigt die Beiträge der Rumpf- und Valenzelektronen des Moleküls (näherungsweise konstant im IR), der zweite komplexe und frequenzabhängige Term $\alpha_r(\omega)$ beschreibt die Polarisierbarkeit des induzierten resonanten Zustands. Der dritte Term $\alpha_v(\omega)$ berücksichtigt den Schwingungsbeitrag.

Wie in Abschnitt 3.2.3 gezeigt wurde, bestimmt der Imaginärteil der Polarisierbarkeit bei senkrechtem Lichteinfall die Linienform einer Absorptionslinie im Transmissionsspektrum:

$$\text{Im } \alpha(\omega) = 2\mu'^2\omega_0 \left[\frac{\omega\tau^2}{\gamma} + \frac{\omega\gamma(1 - \omega^2\tau^2) - 2\omega\tau(\omega^2 - \omega_0^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \right]. \quad (3.17)$$

Als Maß für die Asymmetrie der resultierenden Linienform wird üblicherweise der Asymmetrieparameter $\omega_0\tau$ angegeben. Abb. 3.7 veranschaulicht den Einfluß von $\omega_0\tau$ auf die Linienform. Die die Linienform beschreibenden Parameter sind die Oszillatorstärke μ'^2 , die Resonanzfrequenz ω_0 , die Linienbreite γ und der Asymmetrieparameter $\omega_0\tau$, welcher das charakteristische Fano-artige Linienformprofil verursacht. Für $\omega_0\tau \rightarrow 0$ geht $\text{Im } \alpha(\omega)$ in eine symmetrische Lorentz-Linienform über.

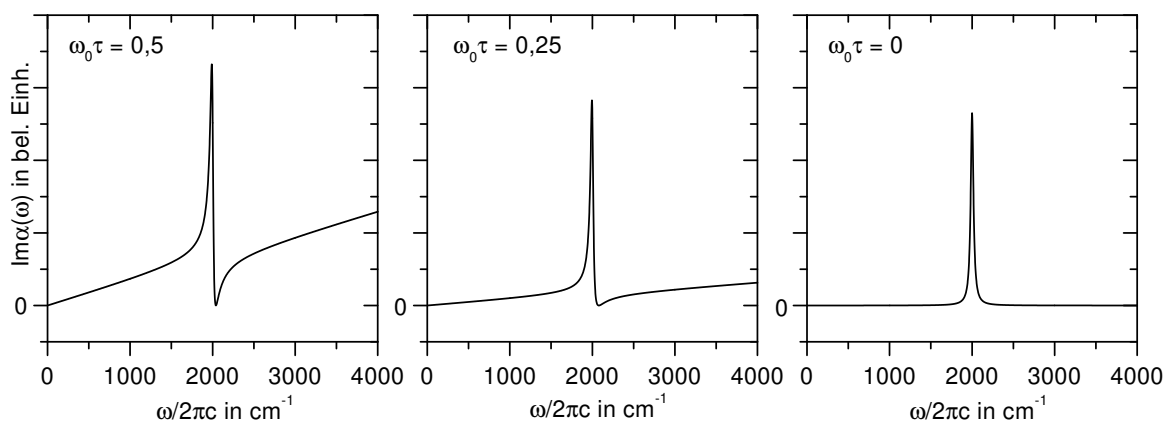


Abb. 3.7: Linienform $\text{Im } \alpha(\omega)$ entsprechend Gl. (3.17) in beliebigen Einheiten (es wurde $\mu'^2=1$ gesetzt). Die sonstigen Linienformparameter sind $\omega_0/2\pi c=2000 \text{ cm}^{-1}$ und $\gamma/2\pi c=50 \text{ cm}^{-1}$. Die gewählten Werte für den Asymmetrieparameter sind im jeweiligen Bild angegeben.

3.3.4 Verstärkte Infrarotabsorption an rauen Metallfilmen

Wie in der Einleitung bereits angesprochen, wird bei Adsorbaten an rauen Metalloberflächen oder an Metallinselfilmen häufig oberflächenverstärkte Infrarotabsorption (SEIRA, *Surface Enhanced Infrared Absorption*) beobachtet. Für ein bestimmtes Adsorbat/Metallfilm/Substrat-System hängt die Verstärkung stark von der Morphologie des Metallfilms, d.h. von dessen Schichtdicke und von den Präparationsbedingungen ab [Nis93][Osa91]. Z.B. fanden Y. Niskawa *et.al.* [Nis93] bei ihren experimentellen Untersuchungen des SEIRA-Effekts am System *p*-Nitrobenzoesäure/Ag/BaF₂ eine maximale Verstärkung (Verhältnis aus den Absorptionsintensitäten mit und ohne Ag-Film) um einen Faktor von etwa 1000 bei einer optimalen Ag-Filmdicke von 20 nm (Aufdampftrate 0,6 nm/min, Substrattemperatur 27°C). Aus SEM-Aufnahmen (*Scanning Electron Microscopy*) wurde geschlußfolgert, daß die Ag-Filme bei dieser optimalen Schichtdicke aus dicht gepackten, voneinander getrennten Inseln bestanden.

Für den SEIRA-Verstärkungseffekt werden ähnliche Mechanismen verantwortlich gemacht wie beim verwandten SERS-Effekt (*Surface Enhanced Raman Scattering*)[Ott92][Suë95]. Es wird angenommen, daß zum SEIRA-Effekt wenigstens zwei Mechanismen, ein elektromagnetischer und ein chemischer, beitragen [Osa91][Osa97]. Für ersteren wurden Modelle auf Grundlage einfacher 3D-Effektiv-Medium-Theorien vorgeschlagen [Osa92][Osa93a]. Der chemische Beitrag zur Verstärkung bleibt bis heute unverstanden [Osa97].

Die derzeit existierenden Modelle zur Erklärung des elektromagnetischen Beitrags zur SEIRA-Verstärkung sind zur Beschreibung der in dieser Arbeit untersuchten Systeme (CO/Fe/MgO(001) und CO/Fe/KBr(001)) ungeeignet. Die meisten der hergestellten Fe-Filme waren geschlossen und rauh (Kap. 4). Die einfachen, auf die Effektiv-Medium-Theorien von Maxwell und Garnett und von Bruggemann [Nik84] aufbauenden Modelle setzen dagegen einen aus getrennten Metallinseln bestehenden Film voraus. Die zum Teil stark Fano-artig asymmetrische Absorptionslinienform, wie sie in den hier durchgeführten Experimenten (Kap. 5) beobachtet wurde, kann mit ihnen nicht erklärt werden.

