

Technische Universität München

Fakultät für Physik

Physik Department E11

**Summenfrequenz-Spektroskopie
im mittleren Infrarotbereich
an in situ Grenzflächen und Oberflächen
unter UHV-Bedingungen**

Ulrich Bauer

Vollständiger Abdruck der von der
Fakultät für Physik der Technischen Universität München
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ-Prof. Dr. M. Kleber

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h. c. A. Laubereau
2. Univ.-Prof. Dr. F. G. Parak

Die Dissertation wurde am 17.05.2005 bei der
Technischen Universität München eingereicht und durch die
Fakultät für Physik am 16.06.2005 angenommen.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	5
1 Theoretische Grundlagen der Summenfrequenz-Spektroskopie	9
1.1 Nichtlineare Optik und Grenzflächen	9
1.2 Nichtlineare Polarisationschicht und Abstrahlung des Summenfrequenz-Feldes	12
1.3 Molekulare Eigenschaften	18
1.3.1 Frequenzabhängigkeit von $\chi^{(2)}$	18
1.3.2 Molekülorientierung	20
1.4 Volumenbeiträge zum Summenfrequenzsignal	22
1.5 Zeitaufgelöste Summenfrequenz-Spektroskopie	23
2 Der experimentelle Aufbau	27
2.1 Überblick über das Lasersystem	28
2.1.1 Der Pumplaser	30
2.1.2 Erzeugung durchstimmbarer Infrarotimpulse	33
2.1.3 Erzeugung und Detektion des Summenfrequenzsignals	36
2.2 Aufbau der Ultrahochvakuum-Anlage	39
2.3 Probenpräparation	40
2.3.1 Totalreflexionsgeometrie	40
2.3.2 Methanolfilme für FTIR-Untersuchungen	42
2.3.3 Methanol:Pt(111) unter UHV-Bedingungen	43
3 In situ Summenfrequenzmessungen	45
3.1 n-Octadecyltrichlorsilan:Quarzglas	45
3.2 Organische Flüssigkeiten:Quarzglas	49
3.2.1 Das System Aceton:Quarzglas	49
3.2.2 Das System Ethanol:Quarzglas	54
3.2.3 Diskussion	59

3.3	Wasser:Quarzglas	64
3.3.1	Messungen an H ₂ O:Quarzglas	64
3.3.2	Messungen an D ₂ O:Quarzglas	68
3.3.3	Diskussion	69
4	Summenfrequenz-Spektroskopie im UHV	75
4.1	FTIR-Spektren von Methanol bei unterschiedlichen Temperaturen	75
4.2	Makroskopische Schichten von CH ₃ OH auf Pt(111)	82
4.3	Geringe Bedeckungen von CH ₃ OH auf Pt(111)	84
4.4	Diskussion der Ergebnisse	86
	Zusammenfassung	91
	Literaturverzeichnis	95

Einleitung

Grenzflächen spielen in vielen in der Natur vorkommenden Prozessen eine ganz entscheidende Rolle. Ihre Bedeutung für biologische Systeme ist von großer Relevanz, man denke nur an Transportprozesse z.B. in Zellen und durch Membranen [1]. Auch für Umweltphänomene, z.B. in der Troposphäre, sind Oberflächen eminent wichtig. So wurde beispielsweise festgestellt, dass es Unterschiede in der relativen Häufigkeit von Methanol und Aceton in diesem Bereich der Atmosphäre [2] gegenüber anderen Schichten gibt. Dies lässt den Schluss auf unterschiedliche Reaktionspartner und -wege zu. In Frage kommen hierfür die Oberflächen von Aerosolen und Eiskristallen in Zirruswolken [3].

Weiterhin haben Prozesse an Oberflächen auch in der technischen Anwendung eine große Wichtigkeit. Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (Direct Methanol Fuel Cells) besitzen meist Platin bzw. Platin-Legierungen als Anodenkatalysatoren. Problematisch ist allerdings die unvollständige Oxidation von Methanol, welche zu einer „Vergiftung“ (engl. poisoning) der Elektrode mit adsorbiertem Kohlenmonoxid führt [4].

Um Informationen über Strukturen und Reaktionen an Grenzflächen bzw. an Oberflächen zu gewinnen sind grenzflächensensitive Messtechniken notwendig. Etablierte Untersuchungsmethoden der Oberflächenphysik [5] [6] sind beispielsweise die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) oder Elektronenstreuverfahren (EELS [7]). Ein weitere Untersuchungsmöglichkeit bietet die Spektroskopie von Photoelektronen [8] mittels Röntgenstrahlen (XPS) bzw. Helium (UPS). Bei den optischen Verfahren [9] sind die Fluoreszenzspektroskopie sowie die Infrarot-Absorptions-Spektroskopie (IRAS) zu nennen.

In der vorliegenden Arbeit wurden sowohl Messungen an fest:flüssig Grenzflächen wie auch Messungen von adsorbierten Molekülen an Oberflächen unter Ultrahochvakuum-Bedingungen durchgeführt. Als Untersuchungsmethode wurde die optische Summenfrequenz-Spektroskopie [10] eingesetzt. Diese Methode bietet mehrere Vorteile. Zum einen

ist die Summenfrequenz-Spektroskopie unter gewissen Bedingungen inhärent grenzflächensensitiv, zum anderen lassen sich Proben in unterschiedlichen Probengeometrien und Umgebungen untersuchen. Ziel der Untersuchungen war es, eine Strukturanalyse der beteiligten Molekülesysteme vorzunehmen, sowie Hinweise auf den Einfluss der jeweiligen Grenz- bzw. Oberfläche auf die untersuchten Moleküle zu erhalten.

Hierfür wurde das in Kapitel 2 beschriebene Lasersystem aufgebaut. Ein in einem Vierfachdurchlauf verstärkter Nd:YLF Oszillator liefert einen Impulszug mit etwa 350 Impulsen bei einer Repetitionsrate von 40 Hz. Die Impulsdauer beträgt ca. 3 ps. Zwei unabhängig voneinander abstimmbare Infrarot-Impulse werden mittels optisch parametrischer Oszillatoren und optisch parametrischer Verstärker erzeugt, um eine spektral duschstimmbare und zeitaufgelöste Spektroskopie an Oberflächen zu ermöglichen. Des Weiteren steht ein Laserimpuls bei 523,5 nm für die Summenfrequenzgeneration mit Detektion im sichtbaren Spektralbereich zur Verfügung.

Zwei Messplätze sind nutzbar: Zum einen kann in situ z.B. in Totalreflexionsgeometrie gemessen werden, zum anderen wurde im Rahmen einer Diplomarbeit [11] eine UHV-Anlage aufgebaut, welche für einen Teil der Messungen verwendet wurde. D.h. Proben können sowohl in situ wie auch unter Vakuumbedingungen vermessen werden.

Die Theorie der Summenfrequenzerzeugung wird in Kapitel 1 dargelegt. Die Erzeugung von Summenfrequenzsignalen an Grenzflächen inklusive der makroskopischen und mikroskopischen Grundlagen für diesen Prozess werden erläutert. Des Weiteren wird auch der Einfluss von Volumenbeiträgen zum Gesamtsignal diskutiert.

Die experimentellen Ergebnisse der in situ Untersuchungen werden in Kapitel 3 vorgestellt. Als Referenzsystem wird n-Octadecyltrichlorsilan (OTS) chemisorbiert auf Quarzglas gewählt. Dieses System wurde bereits eingehend untersucht [12] und dient daher als Kalibrierungssystem für die später vorgestellten Messungen.

Aceton hat eine sehr hohe Oberflächenspannung und wurde bereits gegen die Grenzfläche zu Luft untersucht [13]. Die Ergebnisse der Messungen an der Grenzfläche Ace-

ton:Quarzglas und Ethanol:Quarzglas sind Gegenstand der Diskussion in Kapitel 3. Nachdem das System Methanol:Quarzglas bereits eingehend mit Hilfe der Summenfrequenz-Spektroskopie [14] untersucht wurde, bietet sich Ethanol als nächst höherer Alkohol und wasserstoffverbrücktes Stoffsystem an, um den sterischen Einfluss des Molekülrests auf das Wasserstoff-Brückennetzwerk an der Grenzfläche zu untersuchen. Die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse werden mit denen von Methanol verglichen und diskutiert. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels ist die Grenzfläche Wasser:Quarzglas ob der herausragenden Bedeutung von Wasser für biologisch relevante Prozesse Gegenstand der Untersuchungen. Die erhaltenen SF-Spektren werden denen von Wasser an Quarz (0001) [15] [16] bzw. anderen Flüssigkeiten [17] gegenübergestellt.

Aufgrund der nach wie vor nicht ganz klaren Struktur von festen Methanol wurden Infrarotabsorptionsspektren mittels eines FTIR-Spektrometers mit einer Probenhalterung unter Vakuumbedingungen an einer Methanoleis-Schicht aufgenommen. Mit der vorhandenen UHV-Anlage bestand die Möglichkeit, Methanol unter Vakuumbedingungen in unterschiedlichen Schichtdicken auf einen Platin(111)-Kristall aufzubringen und mit Summenfrequenz-Spektroskopie zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Messungen unter Vakuumbedingungen werden in Kapitel 4 vorgestellt und verglichen.

Eine Zusammenfassung und ein Verzeichnis der verwendeten Sekundärliteratur beschließen diese Arbeit.

Kapitel 1

Theoretische Grundlagen der Summenfrequenz-Spektroskopie

Im Gegensatz zu vielen anderen spektroskopischen Verfahren zur Charakterisierung von Oberflächen beruht die Summenfrequenz-Spektroskopie (SFS) auf den Prinzipien der nichtlinearen Optik. Es handelt sich hierbei um einen Prozess, der einen Spezialfall einer Drei-Photonen-Wechselwirkung darstellt.

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen dieser Wechselwirkung zusammengefasst. Ausgehend von einer makroskopischen Beschreibung der nichtlinearen Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi^{(2)}$ wird über die mikroskopischen Eigenschaften der Zusammenhang mit den behandelten Molekülen hergestellt. Der Volumenbeitrag zum Summenfrequenzsignal (SF-Signal) wird in einem Absatz genauer untersucht. Schließlich wird die Anrege-Abfrage-Spektroskopie zur Untersuchung dynamischer Prozesse von Molekülen an Oberflächen diskutiert.

1.1 Nichtlineare Optik und Grenzflächen

Ausgangspunkt der theoretischen Überlegungen bilden die Maxwell-Gleichungen; diese gelten sowohl für die lineare wie auch nichtlineare Optik. Die hieraus abgeleiteten Wellengleichungen [18] beschreiben die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen unter Berücksichtigung einer Wechselwirkung mit dem Medium sowie entsprechender Polarisationskomponenten. Die Relation zwischen elektrischer Feldstärke \vec{E} und Polarisation \vec{P} sind im Wesentlichen durch die Struktur und Zusammensetzung des Mediums, in dem

sich die elektromagnetische Welle ausbreitet, gegeben.

Die Abhängigkeit der induzierten Polarisation von der Feldstärke kann im Frequenzraum durch eine Potenzreihenentwicklung angegeben werden [19] [20]:

$$\begin{aligned} P_i &= \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j + \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \sum_{j,k,l} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \\ &= P_i^{(1)} + P_i^{(2)} + P_i^{(3)} + \dots \quad i = x, y, z \end{aligned} \quad (1.1)$$

Die lineare Optik stellt den Grenzfall geringer Feldstärken dar und in diesem Fall genügt es, den linearen Term $P_i^{(1)}$ zu betrachten und die Terme höherer Ordnung zu vernachlässigen. Diese Näherung ist für hohe Feldstärken, wie sie z.B. von Lasern erzeugt werden können, nicht mehr zulässig.

Für das Verständnis von Drei-Photonen-Prozessen, wie z.B. Summen- oder Differenzfrequenzerzeugung benötigt man die nichtlineare Polarisation zweiter Ordnung:

$$P_i^{(2)} = \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k \quad (1.2)$$

Werden zwei Felder mit den Frequenzen ω_1 und ω_2 eingestrahlt, so nimmt das Gesamtfeld die folgende Form an:

$$E_j = \frac{1}{2} (E_j(\omega_1) e^{i\omega_1 t} + E_j(\omega_2) e^{i\omega_2 t}) + c.c. \quad (1.3)$$

Damit ergeben sich aus der Gleichung 1.2 für die nichtlineare Polarisation Beiträge bei folgenden Frequenzen:

$$\omega = 0; \quad \omega = 2 \cdot \omega_1; \quad \omega = 2 \cdot \omega_2; \quad \omega = |\omega_1 \pm \omega_2| \quad (1.4)$$

Bei letzterem Term handelt es sich um die Summen- bzw. Differenzfrequenzanteile. Drei-Photonen-Prozesse werden zum Beispiel (vgl. Kapitel 2) zur Konversion von Laserimpulsen in andere Frequenzbereiche benutzt. Explizit genannt sei hier die Frequenzverdopplung bzw. die Differenzfrequenzerzeugung (Abschnitt 2.1.2) zur Erzeugung von Laserimpulsen im sichtbaren und mittleren infraroten Spektralbereich.

Im Folgenden soll der Spezialfall der Summenfrequenzerzeugung an einer Grenzfläche genauer betrachtet werden. Eines der auf die Grenzfläche auftreffenden Laserbündel hat seine Frequenz im sichtbaren Spektralbereich ω_{vis} , das zweite im Infraroten ω_{IR} . Gleichung 1.2 ergibt für die Schwingung des Anteils der Polarisation mit der Summenfrequenz $\omega_{\text{SF}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}}$:

$$P_i^{(2)}(\omega_{\text{SF}}) = \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega_{\text{vis}}) E_k(\omega_{\text{IR}}). \quad (1.5)$$

$\chi^{(2)}$ ist ein Tensor dritter Stufe und besteht aus 27 Elementen. Diese sind je nach Symmetrie des betrachteten Systems teilweise voneinander abhängig bzw. sie verschwinden. Insbesondere gilt in inversionssymmetrischen Medien: $\chi^{(2)} \equiv 0$, d.h. Prozesse wie Summen- oder Differenzfrequenzerzeugung können in Dipolnäherung nicht auftreten. Diese Prozesse sind nur dann möglich, wenn ein Symmetriebruch vorliegt. Dieser Fall ist an einer Grenzfläche gegeben. Hieraus folgt die inhärente Sensitivität für Grenzflächen zwischen isotropen Medien bei Untersuchungen mit Frequenzverdopplung (SHG) oder Summenfrequenz-Spektroskopie. Zusätzliche Beiträge zum Summenfrequenzsignal von der Grenzfläche werden in Abschnitt 1.4 genauer betrachtet.

Die Grenzfläche zweier makroskopisch isotroper, inversionssymmetrischer Medien liege in der xy -Ebene (vgl. hierzu Abbildung 1.1). Es bleibt also lediglich eine Rotationssymmetrie bezüglich der Normalen (z -Achse) bestehen. Die Elemente von $\chi^{(2)}$ reduzieren sich auf sieben nichtverschwindende. Hiervon sind vier voneinander unabhängig, wenn man die Beteiligung von chiralen Molekülen ausschließt [20] [21]:

$$\chi_{zzz}^{(2)}; \quad \chi_{yyz}^{(2)} = \chi_{xxz}^{(2)}; \quad \chi_{yzy}^{(2)} = \chi_{xzx}^{(2)}; \quad \chi_{zyy}^{(2)} = \chi_{zxx}^{(2)} \quad (1.6)$$

In der hier vorgelegten Arbeit werden Systeme untersucht, bei denen nur das Infrarotfeld resonant an Molekülschwingungen ankoppeln kann. Des Weiteren liegen ω_{vis} und ω_{SF} außerhalb jeglicher Resonanzen, insbesondere elektronischer. Durch diesen Umstand erhält man die so genannte Kleinman-Symmetrie [22]:

$$\chi_{yzy}^{(2)} = \chi_{zyy}^{(2)} \quad (1.7)$$

Weder das sichtbare Feld noch das Summenfrequenzfeld sind physikalisch voneinander ausgezeichnet. D.h. diese Symmetrie ist aus dem Experiment heraus begründet. Für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme trifft das zu.

1.2 Nichtlineare Polarisationschicht und Abstrahlung des Summenfrequenz-Feldes

Um die experimentelle Situation beschreiben zu können, wird die Eigenschaft einer nichtlinearen Polarisationschicht [23] in einem makroskopischen Modell behandelt. Nachdem $\chi^{(2)}$ an der Grenzfläche von Null verschieden ist, stellt sich die Frage nach der Dicke dieses Übergangsbereiches: Diese hängt sehr stark vom betrachteten Medium ab; bei stark wasserstoffverbrückten Flüssigkeiten wurde sie mit einigen Ångström angegeben [24] [25]. Eine theoretische Modellierung für die Grenzfläche Aceton:Luft [13] ergab einen Hauptbeitrag zum SF-Signal aus einer Schichttiefe von etwa 30 Å. Die Dicke der nichtlinearen Polarisationschicht sollte jedenfalls deutlich geringer sein als die Wellenlänge der eingestrahlten elektromagnetischen Wellen.

In Abb. 1.1 ist ein System aus zwei Dielektrika A und B gezeigt. Das Medium A besitzt den Brechungsindex $n_A(\omega)$ und befindet sich bei positiven z -Werten und ist dadurch gekennzeichnet, dass der sichtbare und der infrarote Laserimpuls mit einem definierten Winkel gegen die Oberflächennormale z einfallen.

Die NL-Grenzschicht liegt bei $z = 0$, wird aber dem Medium B zugerechnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die k -Vektoren der einfallenden Impulse gezeigt, die reflektierten bzw. transmittierten sind weggelassen.

Aus Gründen der Impulserhaltung gilt:

$$k_{\text{SF},x} = k'_{\text{SF},x} = k_{\text{vis},x} + k_{\text{IR},x} \quad (1.8)$$

In der vorliegenden Arbeit wird bei den gezeigten Experimenten nur in Reflexionsgeometrie gearbeitet, deswegen wird bei dieser Ableitung im Weiteren nur das reflektierte Signal, d.h. die in das Medium A ausgesendete Welle betrachtet. Für die in das Medium

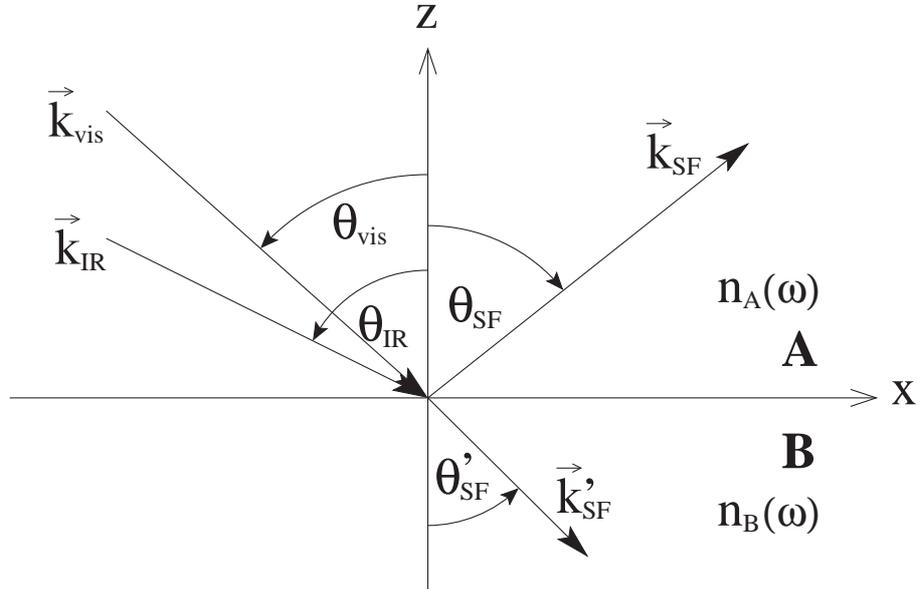


Abbildung 1.1: Summenfrequenzerzeugung an einer Grenzschicht zwischen zwei isotropen Dielektrika A und B. Die in der xz -Ebene einfallenden Wellen (vis und IR) mit den Wellenvektoren \vec{k}_{vis} und \vec{k}_{IR} induzieren in der Grenzschicht eine Polarisation bei der Summenfrequenz $\omega_{\text{SF}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}}$. Diese strahlt wiederum Wellen mit den Wellenvektoren \vec{k}_{SF} und \vec{k}'_{SF} unter den Winkeln θ_{SF} bzw. θ'_{SF} zur Oberflächennormalen ab.

B transmittierte Welle (k'_{SF}) erfolgt die Herleitung analog.

Benutzt man die Beziehung zwischen den Wellenvektoren und der Frequenz $k = |\vec{k}| = n\omega/c$, so erhält man aus Gleichung 1.8 für den Winkel θ_{sf} des abgestrahlten Summenfrequenzlichtes zur Grenzflächennormalen:

$$\sin \theta_{\text{SF}} = \frac{1}{\omega_{\text{SF}} n_A(\omega_{\text{SF}})} (\omega_{\text{vis}} n_A(\omega_{\text{vis}}) \sin \theta_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}} n_A(\omega_{\text{IR}}) \sin \theta_{\text{IR}}) \quad (1.9)$$

Die einfallenden Wellen sollen nun linear polarisiert sein, und zwar entweder senkrecht (s-polarisiert) oder parallel (p-polarisiert) zur Einfallsebene (xz -Ebene). Mit den nicht verschwindenden Elementen von $\chi^{(2)}$ erhält man aus Gleichung 1.6 die Komponenten der nichtlinearen Polarisation. Bei einer s-polarisierten Welle schwingt das elektrische Feld in y -Richtung, d.h. $E_y = E_s$. Bei einer p-polarisierten Welle hat das Feld Komponenten

in x- und z-Richtung:

$$E_x = E_p \cos \theta \quad ; \quad E_z = E_p \sin \theta$$

E_s und E_p sind die Feldamplituden der s- bzw. p-polarisierten Felder.

Die Nomenklatur für die Polarisationsverhältnisse hat sich derart etabliert, dass die Buchstaben für die Polarisierungen (s oder p) in der Reihenfolge abnehmender Frequenzen angegeben werden. D.h. der erste Buchstabe steht für die Polarisation des SF-Signals, dann folgt derjenige für die Polarisation des sichtbaren und schließlich der für die des infraroten Laserimpulses. Es ergeben sich vier Kombinationsmöglichkeiten, bei denen drei nur von einer $\chi^{(2)}$ Komponente abhängig sind:

$$\text{ssp} : \quad P_y^{(2)}(\omega_{\text{SF}}) = \chi_{yyz}^{(2)} E_y(\omega_{\text{vis}}) E_z(\omega_{\text{IR}}) \quad (1.10)$$

$$\text{sps} : \quad P_y^{(2)}(\omega_{\text{SF}}) = \chi_{yzy}^{(2)} E_z(\omega_{\text{vis}}) E_y(\omega_{\text{IR}}) \quad (1.11)$$

$$\text{pss} : \quad P_z^{(2)}(\omega_{\text{SF}}) = \chi_{zyy}^{(2)} E_y(\omega_{\text{vis}}) E_y(\omega_{\text{IR}}) \quad (1.12)$$

Mit Gleichung 1.7 findet man, dass bei den Kombinationen sps und pss die gleiche Information enthalten ist. Im Weiteren wird deshalb nur die sps Komponente betrachtet.

Bei der ppp-Kombination treten mehrere Komponenten des $\chi^{(2)}$ -Tensors auf:

$$\begin{aligned} P_x^{(2)}(\omega_{\text{SF}}) &= \chi_{xxz}^{(2)} E_x(\omega_{\text{vis}}) E_z(\omega_{\text{IR}}) + \chi_{xzz}^{(2)} E_z(\omega_{\text{vis}}) E_x(\omega_{\text{IR}}) \\ P_z^{(2)}(\omega_{\text{SF}}) &= \chi_{zzz}^{(2)} E_z(\omega_{\text{vis}}) E_z(\omega_{\text{IR}}) + \chi_{zxx}^{(2)} E_x(\omega_{\text{vis}}) E_x(\omega_{\text{IR}}) \end{aligned} \quad (1.13)$$

Die Stärke des abgestrahlten SF-Signals hängt von den in der nichtlinearen Grenzschicht wirksamen Feldern bzw. Feldstärken ab. Um diese zu ermitteln, werden zuerst die linearen Fresneffaktoren f , die den Übergang der einfallenden Felder von Medium A nach Medium B beschreiben, berechnet. Wichtig hierfür sind die Brechungsindices und die jeweiligen Einfallswinkel:

$$\begin{aligned}
 f_x^i &= \frac{2 n_A(\omega_i) \cos \theta'_i}{n_B(\omega_i) \cos \theta_i + n_A(\omega_i) \cos \theta'_i} \\
 f_y^i &= \frac{2 n_A(\omega_i) \cos \theta_i}{n_B(\omega_i) \cos \theta'_i + n_A(\omega_i) \cos \theta_i} \\
 f_z^i &= \frac{2 \frac{n_A^2(\omega_i)}{n_B(\omega_i)} \cos \theta_i}{n_B(\omega_i) \cos \theta_i + n_A(\omega_i) \cos \theta'_i}
 \end{aligned} \tag{1.14}$$

mit $i = \text{vis, IR}$. Ungestrichene Größen beziehen sich auf Medium A, gestrichene auf B.

Für die effektiv wirkenden Felder in der nichtlinearen Grenzschicht erhält man damit:

$$E'_k(\omega_i) = f_k^i E_k(\omega_i) \quad i = \text{vis, IR.} \tag{1.15}$$

Des Weiteren müssen für die Berechnung der von der Polarisation $P^{(2)}$ abgestrahlten Wellen auch die nichtlinearen Fresneffaktoren [26] berücksichtigt werden. F_x , F_y und F_z beschreiben den Übergang aus der nichtlinearen Grenzschicht in das Medium A:

$$\begin{aligned}
 F_x &= \frac{\cos \theta'_{\text{SF}}}{n_A(\omega_{\text{SF}}) \cos \theta'_{\text{SF}} + n_A(\omega_{\text{SF}}) n_B(\omega_{\text{SF}}) \cos \theta_{\text{SF}}} \\
 F_y &= \frac{1}{n_A(\omega_{\text{SF}}) \cos \theta_{\text{SF}} + n_B(\omega_{\text{SF}}) \cos \theta'_{\text{SF}}} \\
 F_z &= \frac{\sin \theta_{\text{SF}}}{n_A(\omega_{\text{SF}}) n_B(\omega_{\text{SF}}) \cos \theta'_{\text{SF}} + n_B^2(\omega_{\text{SF}}) \cos \theta_{\text{SF}}}
 \end{aligned} \tag{1.16}$$

Die Summenfrequenz-Intensität für die s- bzw. p-polarisierte Komponente ergibt sich zu:

$$\begin{aligned}
 I_s(\omega_{\text{SF}}) &= \frac{2\pi \omega_{\text{SF}}^2}{c} n_A \left| F_y P_y^{(2)}(\omega_{\text{SF}}) \right|^2 \\
 I_p(\omega_{\text{SF}}) &= \frac{2\pi \omega_{\text{SF}}^2}{c} n_A^3 \left| \frac{n_B \cos \theta'_{\text{SF}}}{n_A \cos \theta_{\text{SF}}} F_x P_x^{(2)}(\omega_{\text{SF}}) - F_z P_z^{(2)}(\omega_{\text{SF}}) \right|^2
 \end{aligned} \tag{1.17}$$

Bei ultrakurzen Laserimpulsen im Bereich einiger Pikosekunden und darunter ist die Bestimmung des zeitlichen Intensitätsverlaufes nicht mehr trivial möglich. Man verwendet alternativ die integrale Energie U eines Lichtimpulses als Messgröße. Diese setzt sich in guter Näherung zusammen aus dem Produkt von mittlerer Intensität I , Bündelquerschnitt A und Impulsdauer τ_p :

$$U = I A \tau_p \quad (1.18)$$

Für die folgenden Gleichungen werden noch einige Annahmen gemacht, welche in den durchgeführten Experimenten gut erfüllt waren. Die Impulse solle die gleiche Impulsdauer τ_p besitzen und zeitlich überlappen. Die Fläche, von der das SF-Signal generiert wird, sei durch die Projektion des Bündels auf die Probe mit $A/\cos\theta_{SF}$ gegeben. Des Weiteren soll die Projektion der p-polarisierten Felder auf die x - und z -Richtung berücksichtigt werden. Für die Energie des emittierten SF-Signals in den drei relevanten Polarisierungen ergibt sich:

$$\begin{aligned} U_{\text{ssp}}(\omega_{\text{SF}}) &= \frac{U_{\text{vis}} U_{\text{IR}}}{A \tau_p} \cos\theta_{\text{SF}} \left| \chi_{yyz}^{(2)} F_y f_y^{\text{vis}} f_z^{\text{IR}} \right|^2 \sin^2\theta_{\text{IR}} \\ U_{\text{sps}}(\omega_{\text{SF}}) &= \frac{U_{\text{vis}} U_{\text{IR}}}{A \tau_p} \cos\theta_{\text{SF}} \left| \chi_{yzy}^{(2)} F_y f_z^{\text{vis}} f_y^{\text{IR}} \right|^2 \sin^2\theta_{\text{vis}} \\ U_{\text{ppp}}(\omega_{\text{SF}}) &= \frac{U_{\text{vis}} U_{\text{IR}}}{A \tau_p} \cos\theta_{\text{SF}} \cdot \left| \frac{n_A \cos\theta_{\text{SF}}}{n_B \cos\theta'_{\text{SF}}} \cdot \right. \\ &\quad \left. F_x \left(\chi_{yyz}^{(2)} f_x^{\text{vis}} f_z^{\text{IR}} \cos\theta_{\text{vis}} \sin\theta_{\text{IR}} + \chi_{yzy}^{(2)} f_z^{\text{vis}} f_x^{\text{IR}} \sin\theta_{\text{vis}} \cos\theta_{\text{IR}} \right) - \right. \\ &\quad \left. - F_z \left(\chi_{zzz}^{(2)} f_z^{\text{vis}} f_z^{\text{IR}} \sin\theta_{\text{vis}} \sin\theta_{\text{IR}} + \chi_{zyy}^{(2)} f_x^{\text{vis}} f_x^{\text{IR}} \cos\theta_{\text{vis}} \cos\theta_{\text{IR}} \right) \right|^2 \end{aligned} \quad (1.19)$$

Aufgrund von Gleichung 1.19 wird deutlich, dass für hohe Summenfrequenzsignale sowohl hohe Intensitäten als auch Energien (hohe Photonenzahlen) benötigt werden. Dies lässt sich durch kurze Impulsdauern τ_p und gut fokussierbare Bündel, d.h. einen geringen

Bündelquerschnitt A erreichen.

Je nach Betrag der Brechungsindices von Medium A und Medium B unterscheidet man zwei Fälle. Ist $n_A < n_B$, so spricht man von externer Reflexionsgeometrie. Für den Fall, dass $n_A > n_B$ ist, tritt an der Grenzfläche Totalreflexion auf, falls die jeweiligen Einfallswinkel über dem Grenzwinkel der Totalreflexion liegen. Anstelle des transmittierten Feldes entsteht im Medium B eine inhomogen evaneszente Welle, welche sich parallel zur Grenzfläche ausbreitet. Liegt der Austrittswinkel des SF-Feldes über dem Totalreflexionswinkel, so wird das Summenfrequenz-Signal nur in das Medium A abgestrahlt. Der Totalreflexionswinkel für das SF-Signal liegt in aller Regel wegen des geringen Frequenzunterschiedes nahe dem Winkel für die Totalreflexion des sichtbaren Bündels. Das Summenfrequenzsignal wird nunmehr lediglich in das Medium A abgestrahlt. Durch diese Beschränkung der Feldausbreitung auf das Eintrittsmedium und die Konzentration der Felder in der nichtlinearen Polarisationschicht ergibt sich eine deutliche Feldüberhöhung an der Grenzfläche. Hieraus folgt eine mögliche Signalerhöhung des SF-Signals um mehrere Größenordnungen [27], da die Feldüberhöhungen in sechster Potenz in das Signal eingehen.

Obige Gleichungen gelten auch für den Fall der Totalreflexion; die Fresnelgleichungen beinhalten diesen Fall, die linearen und nichtlinearen Fresneleffektoren werden jedoch komplexwertig.

Des Weiteren gilt, dass das evaneszente Feld einer am Totalreflexionswinkel eingestrahlteten Welle, welche p-polarisiert ist, nur eine Komponente in z-Richtung hat. Für Winkel in der Nähe des Totalreflexionswinkel ergibt sich somit eine Vereinfachung für die Auswertung des Signals in ppp-Polarisation. In Gleichung 1.19 wird der Beitrag von $\chi_{zzz}^{(2)}$ dominant.

Neben den Feldüberhöhungen durch die Totalreflexion muss noch ein weiterer Punkt berücksichtigt werden: Die am Ort eines Moleküls tatsächlich wirkenden E-Felder unterliegen einer Wechselwirkung mit der Umgebung. Genannt sei hier z.B. die Dipol-Dipol-Wechselwirkung [28]. Diesem Umstand wird mit der Einführung eines lokalen Feldfaktors L Rechnung getragen:

$$\vec{E}_{loc} = \mathbf{L} \vec{E}_0, \quad (1.20)$$

\vec{E}_{loc} bezeichnet das lokal wirkende und \vec{E}_0 das eingestrahlte Feld. Bei den vorher hergeleiteten Formeln müssen die linearen und nichtlinearen Fresneffaktoren durch das Produkt mit den lokalen Feldfaktoren ersetzt werden:

$$\begin{aligned} f_i &\longrightarrow L_i f_i \\ F_i &\longrightarrow L_i F_i \end{aligned} \quad (1.21)$$

mit $i = \text{vis}, \text{IR}$

Die lokalen Feldfaktoren gehen wie auch die Fresneffaktoren in sechster Potenz in das Signal ein. Diese Faktoren sind teilweise aus theoretischen Berechnung bekannt, jedoch a priori schwer zu bestimmen. SF-Messungen in den verschiedenen Polarisationsgeometrien ermöglichen die Bestimmung der Verhältnisse der lokalen Feldfaktoren untereinander [12].

1.3 Molekulare Eigenschaften

Bei den vorangegangenen Überlegungen zur Theorie der Summenfrequenzerzeugung an Grenzflächen spielten nur Annahmen über die Symmetrieeigenschaften der Grenzfläche bzw. deren makroskopische Struktur eine Rolle. Die mikroskopische Struktur der Grenzfläche, d.h. deren molekulare Eigenschaften ist jedoch ebenfalls von entscheidender Bedeutung für spektroskopische Untersuchungen. Die Grenzfläche wird nun als zweidimensionales Molekülensemble betrachtet und zwischen diesem Ensemble und der makroskopischen Größe $\chi^{(2)}$ wird im folgenden Abschnitt ein Zusammenhang hergestellt.

1.3.1 Frequenzabhängigkeit von $\chi^{(2)}$

Man definiert nun analog zum Tensor der linearen Polarisierbarkeit α_{ij} eine mittlere nicht-lineare Polarisierbarkeit β_{ijk} im Laborsystem. Mit Hilfe der Hyperpolarisierbarkeit $\beta_{i'j'k'}$ im Molekülsystem lässt sich diese Größe über eine Koordinatentransformation mit dem Laborsystem verbinden:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = N_S \beta_{ijk} = N_S \sum_{i'j'k'} \langle T_{ii'} T_{jj'} T_{kk'} \rangle \beta_{i'j'k'} \quad (1.22)$$

N_S bezeichnet die Flächendichte der Moleküle an der Grenzfläche; die Tensoren $T_{ii'}$, $T_{jj'}$ und $T_{kk'}$ stehen für die Drehung um die Euler-Winkel, die Orientierungsmittelung um die Winkel im Ensemble wird durch die spitzen Klammern symbolisiert.

Geht man von der Annahme aus, dass nur resonante Wechselwirkungen mit den Kernschwingungen möglich sind, d.h. insbesondere elektronische Resonanzen keine Rolle spielen, gilt die Born-Oppenheimer Näherung. Diese besagt, dass die dielektrischen Eigenschaften von Molekülen nur von den Kernkoordinaten abhängen. Diese Kernbewegungen können als klassische harmonische Schwingungen um die Gleichgewichtslage beschrieben werden. Dies geschieht durch die Normalkoordinate q_ν der ν -ten Schwingungsmode mit der Eigenfrequenz ω_ν und der Dämpfungskonstante Γ_ν [29]. Für die Hyperpolarisierbarkeit $\beta_{i'j'k'}$ erhält man einen nichtresonanten und einen resonanten Anteil [30]:

$$\beta_{i'j'k'} = \beta_{i'j'k'}^{\text{nr}} + \frac{1}{2} \sum_{\nu} \frac{\alpha_{i'j',\nu} \mu_{k',\nu}}{\omega_\nu^2 - \omega_{\text{IR}}^2 - i \omega_{\text{IR}} \Gamma_\nu} \quad (1.23)$$

$$\begin{aligned} \text{mit} \quad \alpha_{i'j',\nu} &= \frac{\partial \alpha_{i'j'}}{\partial q_\nu} && \text{Ramanpolarisierbarkeit} \\ \mu_{k',\nu} &= \frac{\partial \mu_k}{\partial q_\nu} && \text{Übergangsdipolmoment} \end{aligned}$$

Eingesetzt in Gleichung 1.22 ergibt sich eine Aufteilung der nichtlinearen Suszeptibilität in einen nichtresonanten und einen resonanten Anteil:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ijk}^{\text{nr}} + \sum_{\nu} \chi_{ijk,\nu}^{(2)} \quad (1.24)$$

Für Frequenzen in der Nähe der Resonanz lässt sich der Nenner im resonanten Beitrag entwickeln [31]:

$$(\omega_\nu^2 - \omega_{\text{IR}}^2) \approx 2 \omega_{\text{IR}} (\omega_\nu - \omega_{\text{IR}}) \quad (1.25)$$

Führt man zusätzlich die Schwingungsamplitude A_{ijk} ein,

$$\begin{aligned} A_{ijk,\nu} &= \frac{1}{2} N_S \sum_{i'j'k'} \langle T_{i'i'} T_{j'j'} T_{k'k'} \rangle \alpha_{i'j',\nu} \mu_{k',\nu} \\ &= \frac{1}{2} N_S \langle \alpha_{ij,\nu} \mu_{k,\nu} \rangle \end{aligned} \quad (1.26)$$

ergibt sich für den resonanten Beitrag einer Schwingung ν zur nichtlinearen Suszeptibilität:

$$\chi_{ijk,\nu}^{(2)} = \frac{A_{ijk,\nu}}{\omega_\nu - \omega_{\text{IR}} - i\Gamma_\nu/2} \quad (1.27)$$

Um als Signal im Summenfrequenzspektrum sichtbar zu werden, muss die Schwingungs-mode sowohl Raman- wie auch Infrarot-aktiv sein. Ein weiterer Punkt wird im nachfolgenden Abschnitt beschrieben: es muss eine Vorzugsorientierung der Moleküle geben, d.h. die Mittelung über die Winkel muss von Null verschieden sein.

1.3.2 Molekülorientierung

In der vorliegenden Arbeit werden Ergebnisse von Untersuchungen an Methanol, Ethanol und Aceton an einer Grenzfläche vorgestellt. Alle drei Moleküle besitzen mindestens eine Methylgruppe (CH_3). Aus diesem Grund wird der Einfluss der Winkelverteilung auf das generierte SF-Signal anhand dieser Methylgruppe diskutiert. Die Rotationssymmetrie der Methylgruppe ist dreizählig, außerdem existiert eine vertikale Spiegelebene; die Bezeichnung hierfür lautet C_{3v} . Bezüglich einer Achse z' ergibt sich aus der Rotationssymmetrie ein elliptisches Polarisierbarkeitsellipsoid. Aufgrund der Tatsache, dass es keine Vorzugsorientierung bezüglich der Rotation um diese Achse gibt und außerdem Rotationsinvarianz für die betrachtete Grenzfläche angenommen wurde, kann über den zweiten Winkel bei der Transformation vom Molekül in das Laborsystem isotrop gemittelt werden (vergleiche hierzu Gleichung 1.22). Aufgrund dieser Überlegungen existiert zwischen der Molekülachse z' und der Grenzflächennormale z eine Vorzugsorientierung mit einem

Winkel ϑ . Es sei darauf hingewiesen, dass man bei der Bestimmung der Molekülorientierung auch die SF-Signale der CH_2 -Gruppe verwenden kann [32], allerdings gestaltet sich die Ermittlung eines Orientierungswinkels wesentlich komplexer, da die C_{2v} -Symmetrie dieser Gruppe niedriger ist als die der Methylgruppe.

Die Methylgruppe besitzt drei fundamentale Streckschwingungen: die symmetrische s-Mode und zwei antisymmetrische d-Moden. Bei der s-Mode befindet sich das Dipolmoment μ_s in Richtung z' ; bei den d-Moden senkrecht dazu in x' - und y' -Richtung [33]. Die antisymmetrischen Streckschwingungen sind bei vielen Molekülen entartet (d=degenerated).

Für die symmetrische Streckschwingung erhält man aus den nichtverschwindenden Elementen der Ramanpolarisierbarkeit für die nichtlinearen Polarisierbarkeiten: $\beta_{x'x'z'} = \beta_{y'y'z'} = \gamma \beta_{z'z'z'}$. Hierbei bezeichnet γ den so genannten Anisotropieparameter. Er ist ein Maß für das Verhältnis der Ramanpolarisierbarkeit parallel und senkrecht zur Molekülachse. Für die Winkelmittelung ausgehend von Gleichung 1.22 erhält man für eine Winkelverteilung $w(\vartheta)$ die Abhängigkeit der nichtlinearen Suszeptibilität vom Winkel ϑ [34] [35] [36] zu:

$$\begin{aligned}\chi_{yyz,s}^{(2)} &= \pi N_S \frac{\beta_{z'z'z'}}{2} ((\gamma + 1) \langle \cos \vartheta \rangle + (\gamma - 1) \langle \cos^3 \vartheta \rangle) \\ \chi_{yzy,s}^{(2)} &= \pi N_S \frac{\beta_{z'z'z'}}{2} (1 - \gamma) (\langle \cos \vartheta \rangle - \langle \cos^3 \vartheta \rangle) \\ \chi_{zzz,s}^{(2)} &= \pi N_S \beta_{z'z'z'} (\gamma \langle \cos \vartheta \rangle - (\gamma - 1) \langle \cos^3 \vartheta \rangle)\end{aligned}\quad (1.28)$$

$$\text{mit} \quad \langle \cos^n \vartheta \rangle = \frac{\int_0^\pi w(\vartheta) \cos^n \vartheta (\sin \vartheta d\vartheta)}{\int_0^\pi w(\vartheta) (\sin \vartheta d\vartheta)} \quad (1.29)$$

Die entsprechenden Gleichung für die entartete Streckschwingung lauten:

$$\chi_{yyz,d}^{(2)} = -\pi N_S \frac{\beta_{z'x'x'}}{2} (\langle \cos \vartheta \rangle - \langle \cos^3 \vartheta \rangle)$$

$$\chi_{yzy,d}^{(2)} = \pi N_S \frac{\beta_{z'x'x'}}{2} \langle \cos^3 \vartheta \rangle \quad (1.30)$$

$$\chi_{zzz,d}^{(2)} = \pi N_S \beta_{z'x'x'} (\langle \cos \vartheta \rangle - \langle \cos^3 \vartheta \rangle)$$

Es sei darauf hingewiesen, dass der Anisotropieparameter γ hier nicht eingeht.

Aus den Gleichungen 1.28 und 1.30 geht hervor, dass alle Komponenten von $\chi^{(2)}$ verschwinden, wenn die Verteilung unabhängig vom Winkel ist. In diesen Gleichung wird jeweils nur über ungerade Potenzen von $\cos \vartheta$ gemittelt.

In einem geordneten Molekülensemble wird die Winkelverteilung näherungsweise durch eine δ -Funktion beschrieben. Die Mittelung über die Winkel wird durch die Funktion selber ersetzt ($w(\vartheta) = \delta(\vartheta)$). Für den Fall $\vartheta = \pi/2$, d.h. die Molekülachse liegt in der Grenzfläche, verschwinden alle Komponenten von $\chi^{(2)}$. Eine anschauliche Darstellung dieses Sachverhaltes ist in Referenz [37] gegeben: es handelt sich um destruktive Interferenz zwischen den Elementarwellen, die von den isotrop verteilten Molekülen abgestrahlt werden.

Bei einer Ausrichtung der Molekülachse senkrecht zur Grenzfläche ($\vartheta = 0$) ergibt sich nur $\chi_{yzy,s}^2$ zu Null; das in y-Richtung orientierte Infrarotfeld kann nicht an das in z-Richtung liegende Dipolmoment ankoppeln. Die Komponenten der antisymmetrischen Streckschwingung $\chi_{zzz,d}^2$ und $\chi_{yyz,d}^2$ verschwinden ebenfalls; das Infrarotfeld schwingt in z-Richtung und das Dipolmoment ist senkrecht dazu orientiert.

1.4 Volumenbeiträge zum Summenfrequenzsignal

Auf das Vorhandensein von nichtresonanten Beiträgen zum SF-Signal wurde bereits hingewiesen. Betrachtet man nun jedoch Systeme, bei denen z.B. unter UHV-Bedingungen mehrere Moleküllagen eines Stoffes auf ein Substrat physisorbiert sind, so stellt man fest, dass die bisherige Theorie einer infinitesimal dünnen nichtlinearen Polarisationschicht nicht mehr ausreichend ist. Die theoretische Beschreibung von Volumenbeiträgen und das Anwachsen des SF-Signals entlang der Ausbreitungsrichtung im Volumen ist in der Literatur bereits diskutiert worden [38].

Befindet sich eine Schicht, deren Dicke wesentlich größer als die einer Monolage ist, adsorbiert auf einem Substrat, so addiert sich zusätzlich zum SF-Signal der Grenzfläche ein weiterer Beitrag. Die theoretische Beschreibung dieses Beitrags wurde anhand experimenteller Daten vorgenommen [39]. Ameisensäure wurde unter Hochvakuum-Bedingungen auf eine Pt(110)-(1x2) Grenzfläche bei 158 K aufgebracht. Der zusätzliche Beitrag zum SF-Signal stammt dieser Rechnung zufolge aus zwei Ursachen. Zum einen existiert eine nichtlineare Polarisation in der aufgetragenen, kristallinen (Volumen-) Schicht, zum zweiten entsteht ein Interferenzeffekt des generierten SF-Signals durch Mehrfachreflexionen in der Schicht. Diese Betrachtungen hängen stark von der verwendeten Substanz sowie von der verwendeten Geometrie ab. Anhand des SF-Signals bei einer Frequenzposition konnte in dieser Arbeit das Wachsen eines Films auf dem Substrat beobachtet werden. Mit Hilfe der entwickelten Theorie konnte eine Wachstumsrate der Schichtdicke angegeben werden.

Interferenzeffekte des erzeugten SF-Signals von Polymer-Filmen auf goldbeschichteten Substraten [40] wurden ebenfalls in der Literatur durch den Vergleich experimenteller Daten mit einem Modell vorgenommen. Das entwickelte Modell der Mehrfachreflexion der verschiedenen Bündel hängt wiederum stark von der verwendeten Geometrie ab.

1.5 Zeitaufgelöste Summenfrequenz-Spektroskopie

Bisher wurde von einem stationären Zustand ausgegangen. Das Molekülsystem war keinen zeitlichen Schwankungen unterworfen. Im folgenden Abschnitt soll nun die zeitaufgelöste Anrege- Abfrage-Summenfrequenz-Spektroskopie behandelt werden.

Ein Ensemble von Molekülen besitze einen angeregten Zustand $|1\rangle$ mit der Energie $\hbar\omega$ über dem Grundzustand $|0\rangle$. Koppelt das Strahlungsfeld resonant an den Übergang an, so erfolgt ein Übergang vom Grundzustand $|0\rangle$ in den angeregten Zustand $|1\rangle$. Das einstrahlte Feld wird absorbiert, die Stärke der Absorption hängt von der Besetzungsdifferenz $N_0 - N_1$ ab. Das Verhältnis zwischen angeregten Molekülen und solchen im Grundzustand

ist im thermischen Gleichgewicht durch die Boltzmann-Statistik gegeben:

$$\frac{n_1}{n_0} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}. \quad (1.31)$$

Die relativen Besetzungen n_i sind dabei als der Quotient der Anzahl der Moleküle im Zustand $|i\rangle$ und der Gesamtzahl der Moleküle N definiert.

$$n_i = \frac{N_i}{N}; \quad N = \sum N_i \quad (1.32)$$

Das Produkt aus Boltzmannkonstante k_B und absoluter Temperatur T entspricht bei Zimmertemperatur ca. 200 cm^{-1} . Die Frequenzen im CH-Streckschwingungsbereich liegen jedoch bei $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, d.h., bei Raumtemperatur (300 K) befinden sich nur eine geringe Anzahl von weniger als 10^{-6} Molekülen im angeregten Zustand.

Die Anregung der Moleküle in den Zustand $|1\rangle$ erfolgt mit einem intensiven Laserimpuls. Die Absorption des Mediums bei der Frequenz ω nimmt ab; parallel dazu kommt es zu einer Absorption bei der Übergangsfrequenz ω' in den zweiten angeregten Zustand $|2\rangle$. ω' ist nun aufgrund der Anharmonizität des Potentials zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Ein schwacher Abfrageimpuls fragt nun mit einer variablen Verzögerungszeit t_D zwischen den beiden Lichtimpulsen die Absorption des Molekülensembles ab. Lassen sich sowohl der Anrege- wie auch der Abfrageimpuls spektral durchstimmen, so kann man z.B. den Energieübertrag zwischen verschiedenen Schwingungen untersuchen.

Der Unterschied zwischen der hier diskutierten Anrege- Abfrage-Technik an Oberflächen zu derjenigen bei Transmission besteht darin, dass beim Experiment in Transmission eine Abnahme der Absorption eine Erhöhung des gemessenen Signals zur Folge hat. Bei der Summenfrequenz-Spektroskopie ist das Gegenteil der Fall, d.h. ein geringeres Signal ist die Folge.

Zur Beschreibung eines zeitabhängigen Experiments werden die bisher abgeleiteten Gleichungen wie folgt modifiziert: die Amplitude $A_{ijk,\nu}$ einer Resonanz in der nichtlinearen Suszeptibilität (vgl. Gl. 1.26) wird um den Term der Besetzungsdifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand erweitert. Man erhält nun:

$$A_{ijk,\nu} = \frac{1}{2} N_S \langle (n_{0,\nu}(t_D) - n_{1,\nu}(t_D)) \alpha_{ij,\nu} \mu_{k,\nu} \rangle \quad (1.33)$$

Die spitzen Klammern bezeichnen die Winkelmittelung und die Transformation vom Molekül- in das Laborsystem.

Das abgestrahlte Summenfrequenzsignal ist proportional zum Betragsquadrat der nicht-linearen Suszeptibilität $\chi_{ijk}^{(2)}$ (vergleiche Gl. 1.19). Diese hängt über Gleichung 1.27 von der Linienstärke $A_{ijk,\nu}$ der ν -ten Mode ab. Im Anrege-Abfrage-Experiment wird eine Mode ν_{Pu} mit der Anregungsfrequenz ω_{Pu} angeregt. Der erste angeregte Zustand wird besetzt und der Grundzustand dementsprechend entleert. Nach einer variablen Verzögerungszeit t_D wird das Abfrageimpulspaar aus sichtbarem und infrarotem Impuls der Frequenz ω_{Pr} eingestrahlt. $|\chi_{ijk}^{(2)}|^2$ und darausfolgend das erzeugte SF-Signal $U(t_d)$ ist nach den Gleichungen 1.33 und 1.27 proportional zu $(n_{0,\nu_{Pr}} - n_{1,\nu_{Pr}})^2$.

Für die anregungsinduzierte Änderung der Besetzungsdifferenz der abgefragten Schwingungsmode wird ein Differenzsignal definiert [41] [42]:

$$\begin{aligned} D(t_D) &:= 1 - \sqrt{\frac{U(t_D)}{U_0}} = 1 - (n_{0,\nu_{Pr}}(t_D) - n_{1,\nu_{Pr}}(t_D)) + g_{nr}(t_D) \\ &= \Delta n_{1,\nu_{Pr}}(t_D) - \Delta n_{1,\nu_{Pr}}(t_D) + g_{nr}(t_D) \end{aligned} \quad (1.34)$$

U_0 steht für das SF-Signal ohne Anregung. $g_{nr}(t_D)$ enthält die Terme, die aus der Mischung von resonantem und nichtresonantem Summenfrequenzanteil entstehen. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten zeitabhängigen Messungen ist der nichtresonante Anteil für die Auswertung zu vernachlässigen. In Gleichung 1.34 wurde angenommen, dass die Gesamtzahl der beobachteten Moleküle sich nach der Anregung nicht ändert.

Kapitel 2

Der experimentelle Aufbau

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass für auswertbare Summenfrequenzsignale intensive Laserimpulse hoher Energie benötigt werden. Dies gilt sowohl für den infraroten wie auch für den sichtbaren Spektralbereich. Das abgestrahlte SF-Signal ist proportional zum Produkt der Impulsenergien $U_{\text{vis}} \cdot U_{\text{IR}}$ und indirekt proportional zur Impulsdauer τ_p (siehe Gleichung 1.17). Weiterhin ist das abgestrahlte SF-Signal umgekehrt proportional zur Querschnittsfläche A_0 der Bündel, d.h. es sind hohe Anforderungen an die räumliche Bündelqualität zu stellen um eine gute Fokussierbarkeit zu erreichen. Die in dieser Arbeit untersuchten CH-Streckschwingungen erfordern außerdem eine hohe Frequenzauflösung; die Infrarotimpulse müssen eine möglichst geringe spektrale Breite aufweisen. Um die oben genannten Bedingung erfüllen zu können, eignen sich bandbreitebegrenzte, durchstimmbare Infrarotimpulse, deren Bandbreiteprodukt $\tau_p \cdot \Delta\nu$ nahe am Fouriertransformationslimit liegt.

Um Anregungs-Abfrage-Experimente ausführen zu können, wird ein zweiter, unabhängig durchstimmbarer, intensiver Infrarotimpuls benötigt. Außerdem müssen sowohl der Anregeimpuls wie auch die beiden Abfrageimpulse zeitlich kurz hinsichtlich einer gewünschten hohen Zeitauflösung sein.

Der Aufbau eines mit Blitzlampen gepumpten Neodym-dotierten Yttrium-Lithium-Fluorid ($\text{LiYF}_4:\text{Nd}^{3+}$, Kurzform Nd:YLF) Lasers, welcher im Rahmen dieser Arbeit vollzogen wurde, wird im nächsten Absatz beschrieben. Parametrische Prozesse erzeugen die beiden unabhängig voneinander durchstimmbaren Infrarotimpulse [43] [44]. Diese IR-Impulse besitzen eine Impulsdauer von etwa 3 ps.

Die SFS kann sowohl an flüssig:flüssig, flüssig:gasförmig bzw. fest:flüssig Grenzflächen wie auch unter UHV-Bedingungen eingesetzt werden. In dieser Arbeit werden fest:flüssig Grenzflächen und adsorbierte Moleküle an Einkristallen unter UHV-Bedingungen untersucht. Die für die folgenden Experimente verwendeten Messanordnungen werden in den Absätzen 2.3.1 und 2.3.3 erläutert. Außerdem wird in Absatz 2.3.2 auch der Aufbau zur Untersuchung von Methanolfilmen vorgestellt.

2.1 Überblick über das Lasersystem

In Abbildung 2.1 ist das für die Summenfrequenzmessungen aufgebaute Lasersystem schematisch dargestellt. Die Anlage gliedert sich im Wesentlichen in drei Teile:

- Der Nd:YLF Pumplaser mit einer Verstärkerstufe: Der Laser (Nd:YLF OSC) emittiert bei einer Wellenlänge von 1047 nm mit einer Wiederholrate von 40 Hz Impulszüge bestehend aus etwa 350 Einzelimpulsen mit einer Impulsdauer von ca. 2,7 ps. Der Impulszug wird dann durch einen im Vierfachdurchlauf betriebenen Verstärker (PTA) verstärkt, so dass man Einzelimpulsenergien von etwa 40 μJ erreicht.
- Die Erzeugung der durchstimmbaren Infrarotimpulse: Über einen zweistufigen Prozess bestehend aus jeweils einem optisch parametrischen Oszillator (OPO) und einem optisch parametrischen Verstärker (OPA) wird jeweils ein durchstimmbarer Infrarotimpuls erzeugt. Der Wellenlängenbereich erstreckt sich von 2,5 μm bis 5,0 μm für den Abfragezweig und von 2,5 μm bis 4,0 μm für den Anregezweig. Die Frequenzeinstellung kann für den Anregungs- (PUMP) und Abfrageimpuls (PROBE) unabhängig voneinander vorgenommen werden.

Durch die Frequenzverdopplung eines verstärkten Lasereinzelpulses wird außerdem der nichtresonante, sichtbare Impuls (VIS) bei einer Wellenlänge von 523,5 nm für die Summenfrequenzabfrage erzeugt.

- Der Messaufbau: Am Ort der Probe werden der sichtbare Impuls sowie die beiden Infrarotimpulse räumlich und zeitlich überlagert. Die beiden Infrarotimpulse durchlaufen vorher zur zeitlichen Synchronisation variable Verzögerungsstrecken

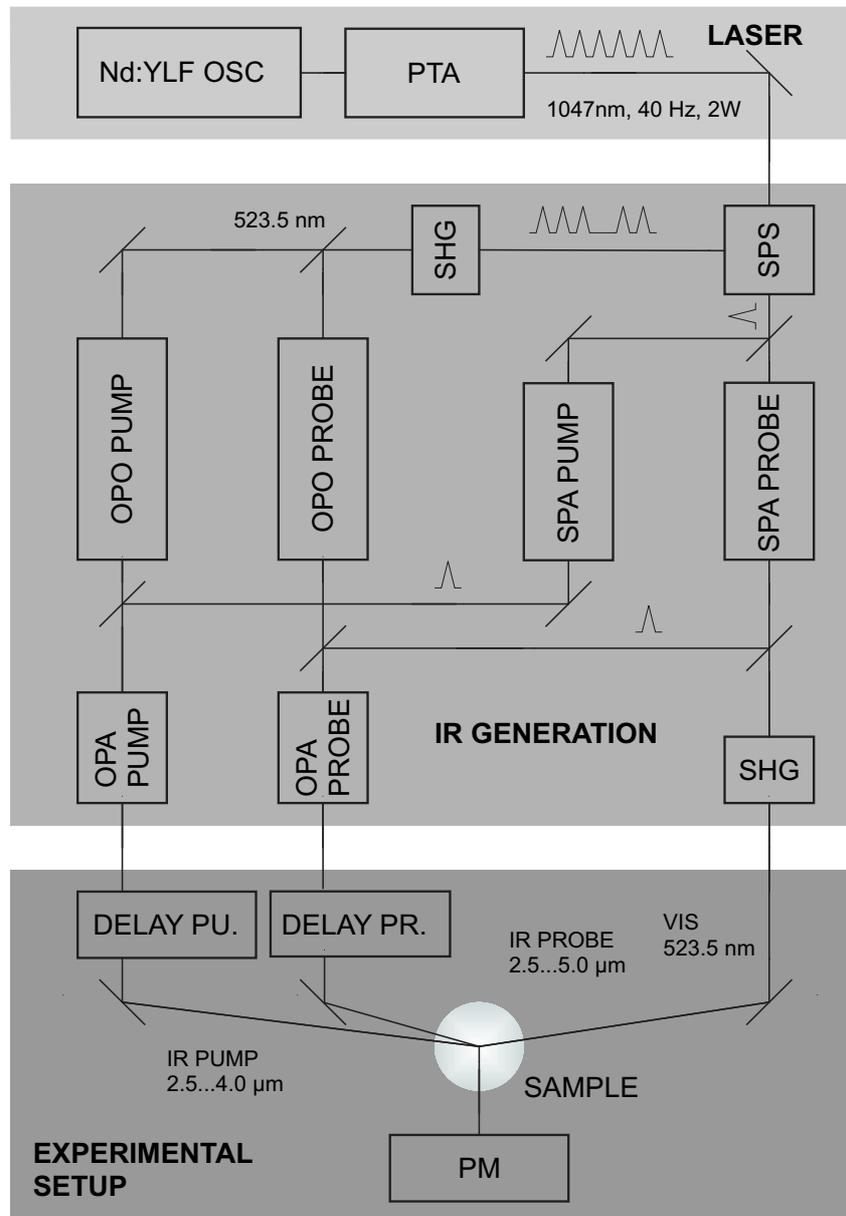


Abbildung 2.1: Überblick über das Experiment. Erklärung siehe Text.

Laser: Laser-Oszillator (Nd:YLF OSC) und Impulszugverstärker (PTA); *IR-Erzeugung:* Einzelimpulsselektor (SPS), Frequenzverdopplung (SHG), Einzelimpulsverstärker (SPA PUMP, SPA PROBE), optische parametrische Oszillatoren (OPO PUMP, OPO PROBE), optische parametrische Verstärker (OPA PUMP, OPA PROBE); *Experiment:* Verzögerungsstrecken (DELAY PU, DELAY PR), Probe (SAMPLE), Photomultiplier (PM) zur SF-Detektion

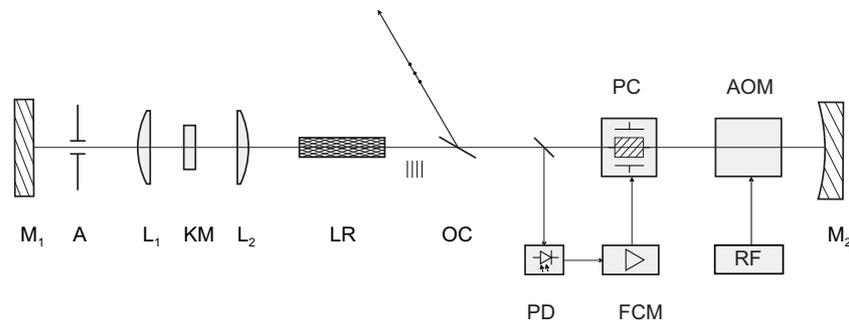


Abbildung 2.2: Komponenten des Laser-Oszillators, Erklärung siehe Text. M1, M2: hochreflektierende Spiegel; A: Blende; L1, L2: Linsen; KM: Kerr-Medium; LR: Pumpkammer mit Laserstab und Blitzlampe; OC: Dünnschichtpolarisator; PC: Doppelpockelszelle; AOM: Akustooptischer Modulator; PD: Photodetektor; FCM: Regelungselektronik; RF: Hochfrequenzgenerator. Polarisationen sind angedeutet.

(DELAY PROBE, DELAY PUMP). Das an der Grenz- bzw. Oberfläche erzeugte SF-Licht wird nach räumlicher und spektraler Selektion von einem Photomultiplier (PM) nachgewiesen.

2.1.1 Der Pumplaser

Die Erzeugung ultrakurzer Lichtimpulse startet mit einem blitzlampengepumpter Nd:YLF-Oszillator [45]. Der Oszillator ist aktiv-passiv modengekoppelt und in Abbildung 2.2 schematisch abgebildet.

Nd:YLF kann sowohl bei einer Wellenlänge von 1047 nm (π -Linie) wie auch bei 1053 nm (σ -Linie) im Lasermodus betrieben werden. Diese Aufspaltung des laseraktiven Übergangs des Nd^{3+} -Ions geschieht durch die Anisotropie des Wirtskristalles. Im vorliegenden Fall wird der Laser auf der π -Linie (@1047 nm) betrieben, d.h. das elektrische Feld im Resonator schwingt parallel zur optischen Achse des Kristalls. Die Dotierung mit Nd^{3+} -Ionen liegt bei ca. einem Prozent. Laseraktiv ist der ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ Übergang [46]. Dieser Betriebsmodus hat sich bei bisher durchgeführten SF-Experimenten bewährt [12] [14].

Die zwei hochreflektierenden Spiegel M1 ($r = \infty$) und M2 ($r = 2 \text{ m}$) begrenzen den

Laserresonator. Der Laserstab befindet sich in einer Pumpkammer und wird durch die Entladung einer Blitzlampe mit einer Repetitionsrate von 40 Hz angeregt. Zur aktiven Modenkopplung treibt ein Hochfrequenzgenerator (RF) einen akustooptischen Modulator (AOM). Im Quarzglas des AOM bildet sich eine stehende Welle aus. Durch den periodisch variierenden Brechungsindex entsteht ein zeitlich moduliertes Beugungsgitter, welches einen Teil der im Resonator umlaufenden Strahlung herausbeugt. Die Hochfrequenz wird nun auf die Resonatorlänge abgestimmt, d.h. ein stabiler Laserimpuls kann sich nur während eines kurzen Zeitfensters ausbilden. Die optische Länge des Resonators von 1,5 m gibt den Abstand der einzelnen Impulse von 10 ns vor. Die Impulsdauer bei rein aktiver Modenkoppelung beträgt einige zehn Pikosekunden. Diese aktive Modenkopplung ist im gepulsten Betrieb unabdingbar als Startbedingung für die passive Modenkopplung, welche durch das sog. „Kerr-lens-modelocking“ (KLM) erreicht wird.

Beim KLM wird die Abhängigkeit des Brechungsindex in einem nichtlinearen Medium (Kerrmedium, KM) von der Intensität ausgenutzt. Innerhalb eines Teleskops mit den Linsen L1 ($f = 75$ mm) und L2 ($f = 50$ mm) befindet sich eine Küvette mit Kohlenstoffdisulfid (CS_2) als Kerrmedium [45]. Die räumlich gaußförmige Lasermode führt zu einem gaußförmigen Brechungsindexprofil im nichtlinearen Medium. Das Medium wirkt als Linse („Kerr-lens“), deren Brennweite von der Intensität des transmittierten Impulses abhängt. Für genügend hohe Intensitäten führt dies zu einem Einschnüren des Laserbündels zum Spiegel M1 hin. Eine Irisblende (A) wird so in den Einschnürungsbereich im Resonator eingefügt, dass die Resonatorverluste mit steigender Intensität des umlaufenden Impulses abnehmen. Dies bedeutet, dass das Zentrum des Impulses effizienter verstärkt wird als die Flanken; der Impuls verkürzt sich zeitlich.

Für einen stabilen Betrieb des modengekoppelten Lasers wird die Energie des im Resonator umlaufenden Impulses möglichst konstant gehalten. Ein kleiner Teil des im Oszillator umlaufenden Impulses wird auf eine Photodiode ausgekoppelt und die Regelungselektronik vergleicht diesen Wert mit einem vorher eingestellten Sollwert. Die Regelelektronik (FCM) schaltet im Fall zu hoher umlaufender Energien im Resonator über eine Hochspannung an der Pockelszelle (PC) welche eine Drehung der Polarisation des umlaufenden Laserimpulses bewirkt. An einem Dünnschichtpolarisator (OC) wird ein Teil des Impuls-

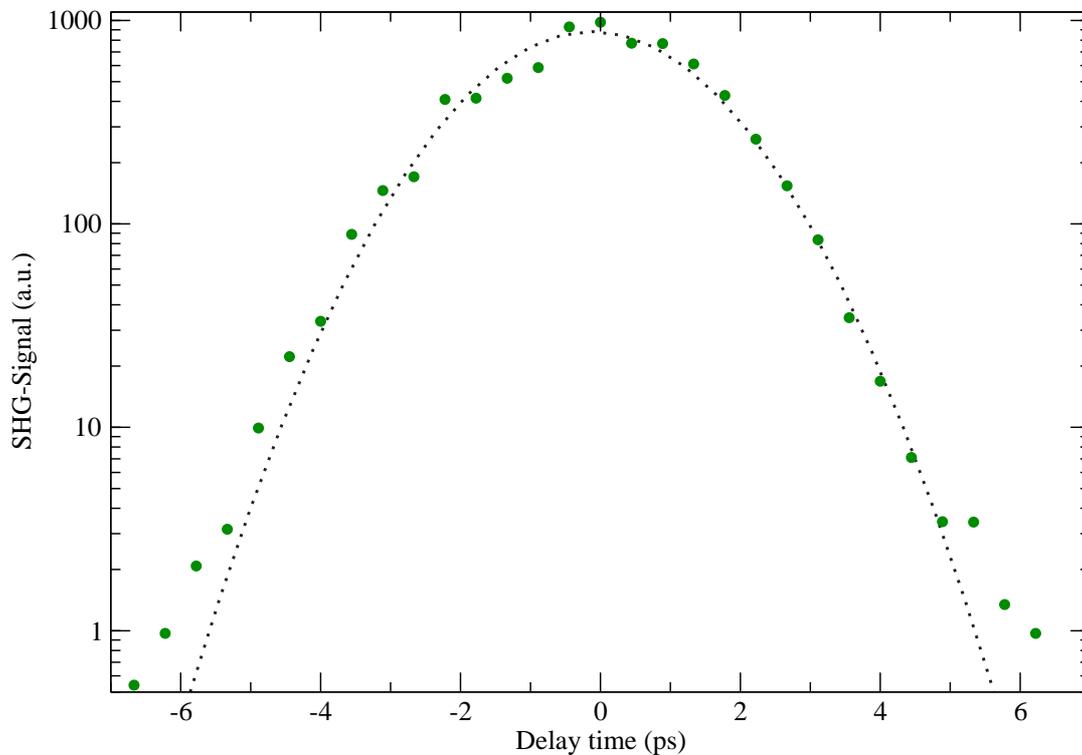


Abbildung 2.3: Autokorrelation der Laserimpulse aus dem Oszillator. Die Fehlerbalken sind weggelassen, die Anpassung erfolgte mit einer Gaußkurve (punktierte Linie).

zuges mit der entsprechenden Polarisation ausgekoppelt.

Der Laseroszillator emittiert Impulszüge bestehend aus etwa 350 Einzelimpulsen bei einer Wellenlänge von $1,047 \mu\text{m}$ mit einer Wiederholfrequenz von 40 Hz.

In Abbildung 2.3 ist eine Autokorrelation der Laserimpulse aus dem Resonator gezeigt. Die punktierte Kurve stellt eine Anpassung der Laserimpulse mit einer Gaußkurve dar, welche auf eine Impulsdauer von etwa 2,7 ps der Einzelimpulse schließen lässt.

Die Energie der Laserimpulse aus dem Resonator reicht für die nachfolgende Erzeugung durchstimmbarer Impulse im Infraroten mit ausreichender Energie und Intensität nicht aus, deswegen wird der Impulszug durch einen im Vierfachdurchlauf betriebenen Verstärker (PTA) verstärkt.

2.1.2 Erzeugung durchstimmbarer Infrarotimpulse

Zur Erzeugung der Infrarotimpulse werden parametrischen Drei-Photonen-Wechselwirkungen, wie bereits in Abschnitt 1.1 eingeführt, angewendet. Die Infrarotimpulse werden durch Differenzfrequenzerzeugung zwischen einem verstärkten Laserimpuls bei der festen Wellenlänge $1,047 \mu\text{m}$ und einem durchstimmbaren Impuls im Bereich von $1,2 \mu\text{m}$ - $1,9 \mu\text{m}$ erzeugt [47].

Aus dem verstärkten Impulszug wird ein einzelner Impuls selektiert (SPS), aufgeteilt und nachverstärkt (SPA PUMP, SPA PROBE). Der verbleibende Impulszug wird in einem $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ -Kristall (BBO) mit einer Konversionseffizienz von etwa 10 % frequenzverdoppelt (SHG). Mit den so erzeugten Impulszügen der Frequenz $2\omega_{\text{Laser}}$ werden als erste Stufe der Infraroterzeugung zwei optische parametrische Oszillatoren (OPO PUMP, OPO PROBE) synchron zum Laseroszillator gepumpt.

Der optische parametrische Oszillator

Der schematische Aufbau der OPOs ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Sie dienen zur Erzeugung kontinuierlich durchstimmbarer Impulse im Bereich von $1,2 \mu\text{m}$ - $1,9 \mu\text{m}$ [43]. KTP wurde als nichtlinearer Kristall gewählt, da dieser Kristall eine große effektive Nichtlinearität mit einer hohen Schadenschwelle [48] verbindet. KTP ist ein optisch zweiachsiger, doppelbrechender Kristall, wobei das Brechungsindexellipsoid rotationssymmetrisch ist. Beschränkt man die Ausbreitungsrichtungen im Kristall auf die Hauptebenen des Ellipsoids, so kann er wie ein einachsiger doppelbrechender Kristall behandelt werden. Um die erforderliche Phasenanpassung für die parametrische Drei-Photonen-Wechselwirkung zu erreichen, genügt die Einstellung nur eines Winkels. Ist das Bündel senkrecht zur Ebene polarisiert, so breitet es sich „quasi-ordentlich“ aus, der Brechungsindex ist dann unabhängig vom Phasenanpassungswinkel. Der Kristall muss um etwa $\pm 12^\circ$ für den gewünschten Durchstimmbereich aus der Mittenlage herausrotiert werden. Beim Drehen des Kristalls kommt es neben der Änderung der Phasenanpassung und damit der Änderung der Frequenzen der Signal- und Idlerwelle allerdings auch zu einem Parallelversatz des Idlerbündels und durch die Veränderung des optischen Weges im Kristall zu einer Laufzeitänderung der Impulse im Resonator. Um den Parallelversatz auszugleichen, ist der

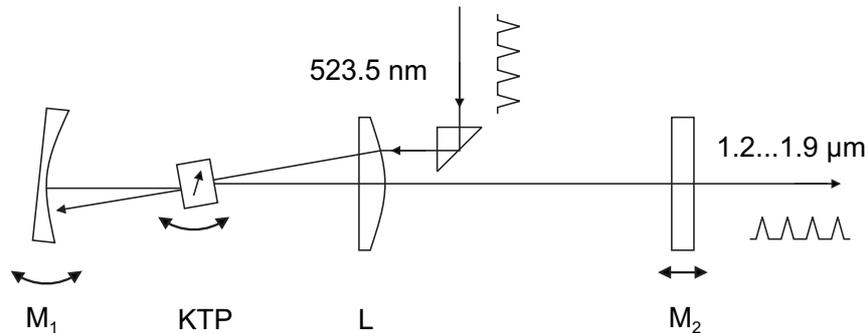


Abbildung 2.4: KTP-OPO mit adaptiven Resonator. Der Kristall ist drehbar gelagert und befindet sich im Fokus des Resonators. Dieser besteht aus einem gekrümmten Goldspiegel (M_1), der Linse L, welche auch den frequenzverdoppelten Impulszug in den Kristall fokussiert und einem dielektrischen Auskoppelspiegel (M_2). Den entstehenden Bündelversatz beim Drehen des Kristalls kompensiert der Spiegel M_1 , die dadurch hervorgerufene Längenänderung der fahrbar gelagerte Auskoppelspiegel M_2 .

Spiegel M_1 kardanisch gelagert. Er kann so verstellt werden, dass das Idlerbündel wieder in sich selbst zurückreflektiert wird, und die Resonatorjustage erhalten bleibt. Durch die daraus bedingte Laufzeitänderung geht die Synchronisation zwischen den Pumpimpulsen mit festen zeitlichen Abstand und den im OPO-Resonator umlaufenden Impulsen verloren. Um diese wiederherzustellen, wird der Auskoppelspiegel entlang der Resonatorachse mit einem Translationstisch rechnergesteuert verfahren.

Der optische parametrische Verstärker

Zur weiteren Frequenzkonversion ins mittlere Infrarot kommt ein optischer parametrischer Verstärker zum Einsatz. Dabei werden im Abfragezweig Silberthiogalat-(AgGaS_2) und im Anregezweig Lithiumniobat-(LiNbO_3) Kristalle verwendet. Die Verstärker sind in Abbildung 2.5 bzw. 2.6 dargestellt:

Der aus dem OPO kommende Impulszug mit der Frequenz ω_{OPO} wird am dichroitischen Spiegel DM mit dem verstärkten Laserimpuls mit der Frequenz ω_L in einer kollinearen Geometrie überlagert. Für die Differenzfrequenzerzeugung ist ein zeitgleiches Eintreffen eines OPO-Impulses mit dem Laserimpuls notwendig. Diese Bedingung wird über eine variable Verzögerungsstrecke eingestellt. Der AgGaS_2 -Verstärker im Abfragezweig be-

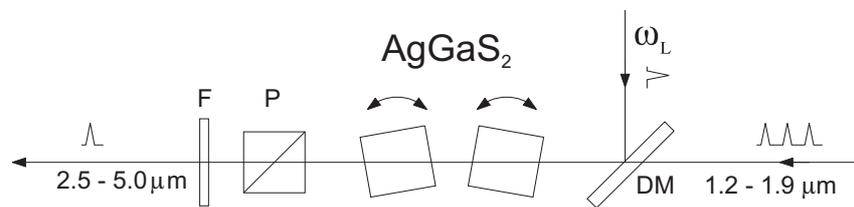


Abbildung 2.5: Anordnung des aus zwei AgGaS_2 -Kristallen bestehenden parametrischen Verstärkers (OPA) im Abfragezweig. Über den dichroitischen Spiegel DM werden der verstärkte Einzelimpuls bei der Laserfrequenz ω_L und der OPO-Impuls eingekoppelt. Der Polarisator P und der Langpassfilter F dienen zur Unterdrückung der Laser- und OPO-Impulse.

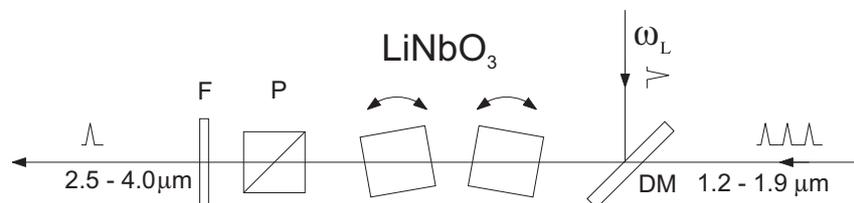


Abbildung 2.6: Die Anordnung des aus zwei LiNbO_3 -Kristallen bestehenden parametrischen Verstärkers (OPA) im Anregeszweig. Komponenten analog Abb. 2.5.

steht aus zwei jeweils ca. 6 mm kurzen Kristallen, die zur Phasenanpassung gegenseitig gedreht werden. Dadurch wird der Parallelversatz, der bei der Drehung der Kristalle entsteht, für die zu verstärkende Komponente kompensiert. Durch den Polarisator P wird der zu den beiden anderen Komponenten senkrecht polarisierte Laserimpuls abgetrennt. Die OPO-Impulse werden von der als Langpassfilter wirkenden beschichteten Germaniumplatte F absorbiert. Der spektrale Durchstimmbereich beträgt im Abfragezweig etwa 1900 cm^{-1} bis 3700 cm^{-1} .

Der LiNbO_3 -Verstärker im Anregeszweig besteht aus zwei 15 mm langen Kristallen, die zur Phasenanpassung ebenfalls gegenseitig gedreht werden. Die weiteren Komponenten sind analog zum Abfragezweig. Der Durchstimmbereich beträgt im Anregeszweig 2300 cm^{-1} bis 3700 cm^{-1} .

Werden die beiden AgGaS_2 - bzw. LiNbO_3 -Kristalle so gedreht, dass für die OPO-Frequenz Phasenanpassung herrscht, so wird der OPO-Impuls parametrisch verstärkt wobei

gleichzeitig ein Idlerimpuls der Frequenz $\omega_{\text{IR}} = \omega_{\text{L}} - \omega_{\text{OPO}}$ erzeugt wird. Der Durchstimmbereich der OPA wird auf der langwelligen Seite durch den Transmissionsbereich der jeweils verwendeten Kristalle, und auf der kurzwelligen Seite durch den Frequenzbereich des OPOs bestimmt.

Im Abfragezweig wird der verstärkte Lasereinzelpuls vor der Einkopplung in den OPA mit einer $\lambda/2$ -Platte und einem Dünnschichtpolarisator variabel aufgeteilt. Typischerweise 70 %-85 % der Einzelimpulsenergie wird dazu verwendet, den parametrischen Verstärker zu pumpen und den Abfrage-Infrarotimpuls zu erzeugen. Die verbleibende Energie wird frequenzverdoppelt (SHG) und als sichtbarer, nichtresonanter Impuls (VIS) für die Summenfrequenzzeugung verwendet. Je nach untersuchter Probe kann das optimale Verhältnis zwischen dem sichtbaren Impuls und dem Infrarotimpuls über die $\lambda/2$ -Platte eingestellt werden.

Um bei der Frequenzverdopplung eine Impulsverkürzung gegenüber dem Laserimpuls zu erzielen, wird auch hier eine Konversionseffizienz von etwa 10 % eingestellt. Dadurch kann eine Verkürzung um nahezu einem Faktor $\sqrt{2}$ gegenüber dem Impuls bei ω_{L} erzielt werden, wodurch sich typische Impulsdauern von etwa 3,1 ps bei einer Energie von bis zu 30 μJ ergeben.

In Abbildung 2.7 ist eine Autokorrelationsmessung der verstärkten fundamentalen Lasereinzelpulse vor der Frequenzverdopplung dargestellt. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung mittels einer Gaußkurve, aus welcher eine Impulsdauer von $(4,4 \pm 0,2)$ ps resultiert.

2.1.3 Erzeugung und Detektion des Summenfrequenzsignals

Am Ort der Probe werden die zwei bzw. drei Laserimpulse räumlich und zeitlich überlagert. Um die notwendigen hohen Intensitäten zu erreichen (vergleiche Abschnitt 1.2) werden die eingestrahnten Laserbündel fokussiert. Es hat sich herausgestellt, dass Bündeldurchmesser im Bereich von ca. 200 μm für die in dieser Arbeit untersuchten Proben am geeignetsten sind. Zum einen ist es möglich, die Infrarotbündel mit Hilfe hochbrechender ZnSe-Linsen auf diesen Durchmesser problemlos zu fokussieren. Zum anderen wur-

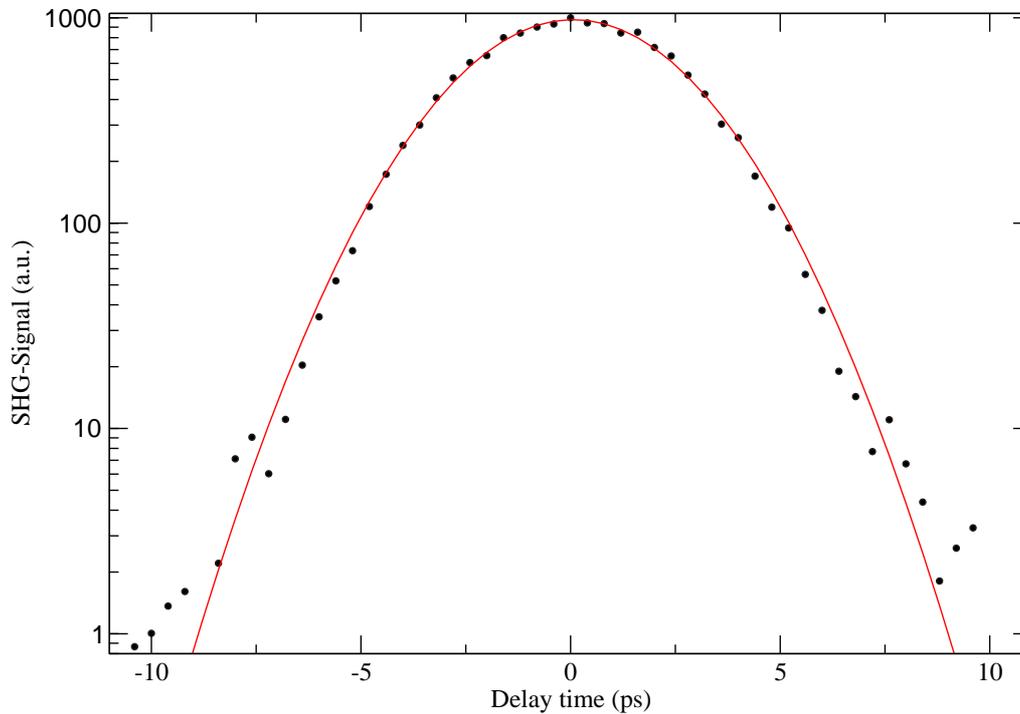


Abbildung 2.7: Autokorrelation der verstärkten Laserimpulse. Die durchgezogene Linie stellt eine Anpassung mittels einer Gaußkurve dar, die Fehlerbalken sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.

den keine nichtlinearen Effekte höherer Ordnung wie beispielsweise stimulierte Raman-Streuung ($\propto |\chi^{(3)}|^2$) beobachtet.

Die zeitliche Überlagerung kann über die variablen Verzögerungsstrecken für den Abfrage-(DELAY PROBE) und Anrege-Impuls (DELAY PUMP) eingestellt werden. Die Realisierung aller relevanten Polarisationskombinationen (vgl. Abschnitt 1.2) erfolgt durch geeignete $\lambda/2$ -Platten.

Für in situ Messungen wird eine Totalreflexionsgeometrie verwendet. Diese Anordnung hat den Vorteil einer Signalerhöhung von etwa zwei Größenordnungen. Die Proben unter Vakuumbedingungen wurden mit externer Reflexionsgeometrie vermessen.

Die Infrarotbündel schließen mit dem sichtbaren Bündel einen Winkel von etwa 12° ein. Dadurch ist das erzeugte Summenfrequenzsignal räumlich von den einfallenden Bündeln ausreichend getrennt und kann gut diskriminiert werden. Zusätzlich werden mit geeigneten Interferenzfiltern die noch verbleibende Anteile des sichtbaren Laserimpulses, die in die Richtung des Summenfrequenzsignals gestreut werden, vor dem Photomultiplier (PM) abgeblockt. Ein Polarisator filtert fehpolarisierte Anteil aus dem Summenfrequenz-Signal heraus.

Bei den zeitabhängigen Messungen wird der Anregungsimpuls einige Grad aus der Ebene der Abfrageimpulse herausgedreht. Dies erlaubt eine geometrische Trennung der erzeugten Summenfrequenzsignale. Das Signal wird mit einem Photomultiplier (PM) detektiert und über einen getakteten Integrator einem Computer mit Analog-Digital-Wandler zugeführt. Die Energie der Eingangsimpulse wird von geeigneten Detektoren gemessen und ebenfalls im Computer verarbeitet. Um nur über statistisch vergleichbare Ereignisse zu mitteln wird die Messung nur dann berücksichtigt, wenn die an der Messung beteiligten Impulse innerhalb eines gewählten Bereiches liegen. Zum Ausgleich von Energieschwankungen des Lasers, wird das gemessene SF-Signal schließlich auf die Eingangssignale der beiden Abfrageimpulse normiert.

Jeder zwanzigste IR-Abfrageimpuls wird abgeblockt. Das dann ohne IR-Impuls gemessene Signal wird gemittelt und zur Untergrundkorrektur verwendet, um so ein besseres Signal-Untergrundverhältnis zu erzielen. Für die Anrege-Abfrage-Messungen wird jeder zweite Laserimpuls im Pumpimpuls geblockt. Durch diese quasi-gleichzeitige Messung mit und ohne Anregung werden Fehler durch Drifteffekte im Laser und Frequenzverschiebungen zwischen den Messungen weitgehend ausgeschlossen.

Im Experiment wird typischerweise bei jeder Frequenzposition bzw. Verzögerungszeit über 80-100 Einzelschüsse jeweils mit und ohne Anregung gemittelt. Danach wird über 3-5 solche Messungen (Spektren bzw. Transienten) gemittelt.

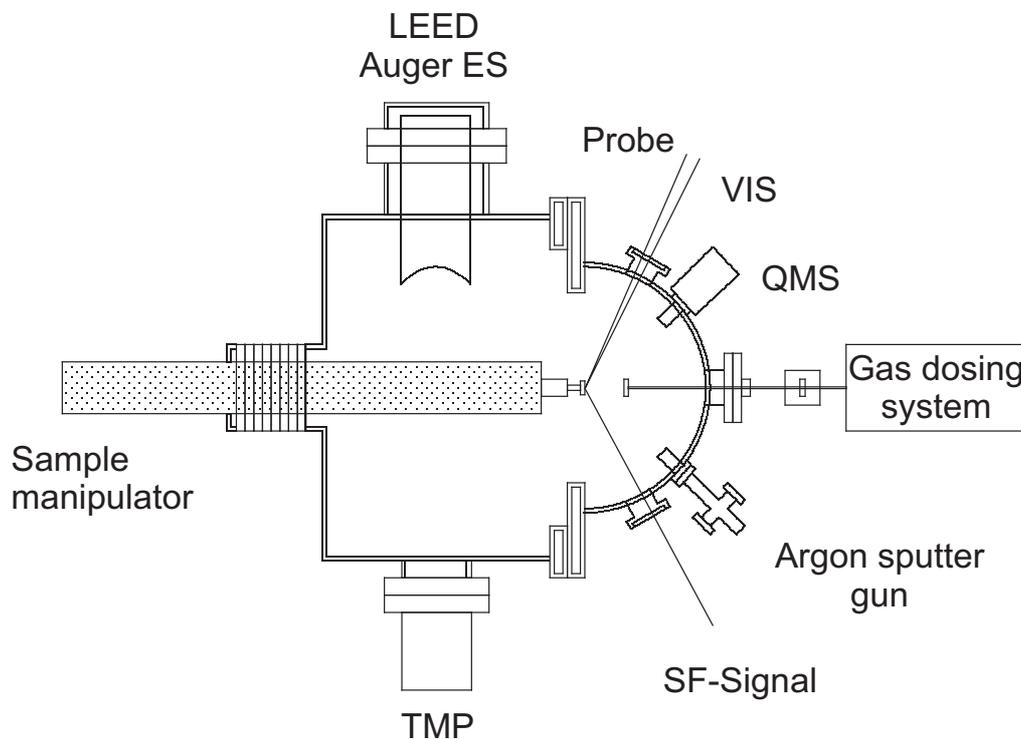


Abbildung 2.8: Aufbau der UHV-Anlage: Schematische Draufsicht auf den Rezipient mit Probenmanipulator. LEED, AES und QMS sind als Diagnosevorrichtungen vorhanden. Die mit Probe, VIS bzw. SF-Signal bezeichneten Linien sollen die Bündelführung veranschaulichen. Erläuterungen im Text.

2.2 Aufbau der Ultrahochvakuum-Anlage

In Referenz [11] wird die in dieser Arbeit verwendete Ultrahochvakuum(UHV)-Anlage detailliert beschrieben. Der Leser erhält nachfolgend deswegen nur einen kurzen Überblick über den prinzipiellen Aufbau der UHV-Anlage.

In Abbildung 2.8 ist eine schematische Darstellung der Anlage gegeben. Ein Rezipient mit einem Volumen von ca. 20 l enthält einen Probenmanipulator, welcher es erlaubt, die Probe bezüglich fünf Freiheitsgraden zu bewegen. Unter den fünf Freiheitsgraden befinden sich die drei Translations- (x, y, z) sowie zwei Rotationsfreiheitsgrade. Dies sind die Drehung um die Manipulatorachse φ sowie die Verkipfung ϑ .

Die Evakuierung des Rezipienten erfolgt mit einer Kombination aus Drehschieber-, Turbomolekular- und Titansublimationspumpen. Nach dem Ausheizen erreicht man Drücke von wenigen 10^{-10} mbar. Verschiedene Probengase können durch ein Ventil zwischen dem Gasdosiersystem und dem Rezipienten in die UHV-Kammer eingeführt werden.

Es besteht die Möglichkeit, die Probe mit einer Strahlungsheizung bis auf eine Temperatur von ca. 1000 K zu erhitzen und mittels flüssigem Stickstoff auf eine Temperatur von ca. 110 K abzukühlen.

Die Charakterisierung der Probe geschieht mittels Beugung von niederenergetischen Elektronen (LEED: Low Energy Electron Diffraction). Außerdem können Auger-Elektronenspektren mit Hilfe eines Spektrometers (AES) aufgenommen werden. Für die Restgasanalyse steht ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS) zur Verfügung.

Der sichtbare Laserimpuls VIS und der infrarote Laserimpuls Probe treten durch ein CaF_2 Eintrittsfenster in den Probenraum ein. Das an der Probenoberfläche generierte SF-Signal wird mit einem externen Detektor (Photomultiplier) nachgewiesen.

2.3 Probenpräparation

Im folgenden Abschnitt wird ein Überblick über die unterschiedlichen Proben und deren Aufbereitung gegeben. Dabei wird sowohl auf die Präparation von Proben für die SF-Spektroskopie in situ (Abschnitt 2.3.1) als auch unter UHV-Bedingungen (2.3.3) eingegangen.

2.3.1 Totalreflexionsgeometrie

Für die in Abschnitt 3.1 gezeigten Messergebnisse an n-Octadecyltrichlorsilan (OTS) wurde die in Abbildung 2.9 gezeigte Geometrie verwendet.

Ein mit OTS beschichtetes Glasplättchen wird mit Immersionsöl (Uvasol Polychlortrifluorethylen-Öl für die Spektroskopie, Fa. Merck) an der Unterseite eines CaF_2 -Prismas

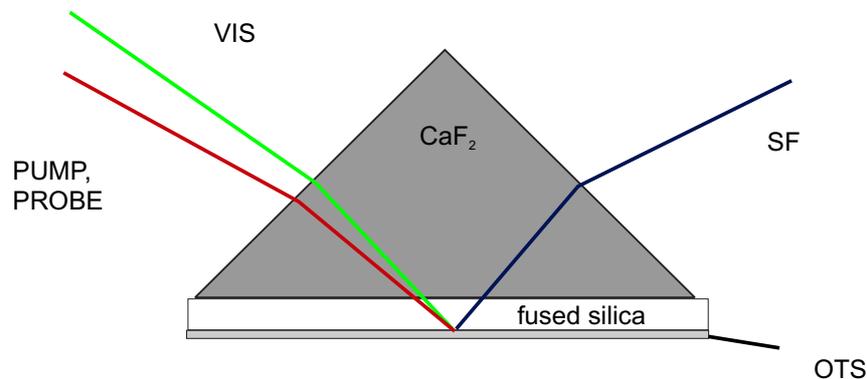


Abbildung 2.9: Verwendete Probengeometrie: Die beiden Infrarot- und das sichtbare Laserbündel gelangen durch ein CaF_2 -Prisma und die Quarzglasplatte zum Ort der Probe. Der OTS-Film ist am Quarzglas chemisorbiert.

geklebt. Calciumfluorid wird einerseits wegen seiner spektralen Eigenschaften d.h. Transparenz für die verwendeten Frequenzen und andererseits wegen seiner Symmetrieeigenschaften verwendet. Letzteres führt dazu, dass keine Drei-Photonen-Wechselwirkungen zu erwarten sind. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung von langkettigen Silanen auf Glas bzw. CaF_2 ist in [12] [49] gegeben.

Für die Messung an Aceton, Ethanol und Wasser fanden Quarzglassubstrate (SUPRASIL 300, Heraeus Quarzglas GmbH) mit einer Dicke von 0,5 mm Verwendung. Die Glasplättchen werden sorgfältig mit Aceton und Ethanol gereinigt und anschließend für etwa eine Stunde in eine Natriumhydroxid-Lösung getaucht. Dadurch werden organische Rückstände von der Oberfläche entfernt. Die Substrate werden mit Reinstwasser gespült und mit Argongas getrocknet. Im Zuge dieser Reinigungsmethode wurde die Oberfläche aktiviert, d.h. die Anzahl der OH-Gruppen dort erhöht.

Abbildung 2.10 zeigt die verwendete Probenanordnung: Die Probe ist drehbar gehalten, dadurch ist es möglich, den Einfallswinkel an den jeweiligen Totalreflexionswinkel anzupassen. Die Richtung des erzeugten Summenfrequenzsignals ändert sich durch die spezielle Geometrie nur geringfügig.

Die gereinigten Substrate werden auf einer Seite mit Immersionsöl an ein CaF_2 -Prisma

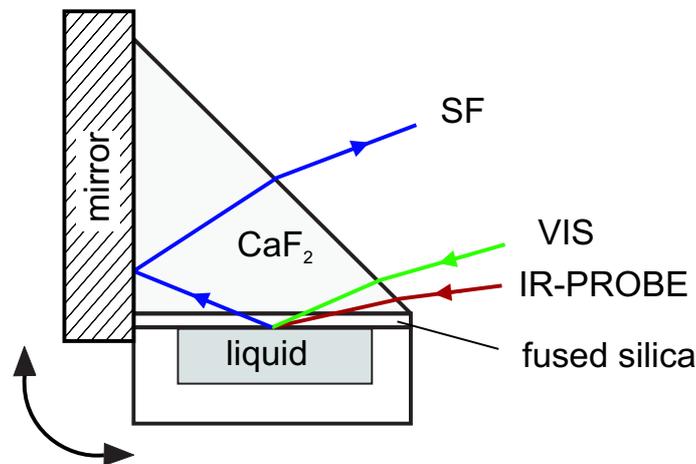


Abbildung 2.10: Verwendete Totalreflexionsgeometrie: Der Infrarotimpuls und das sichtbare Laserbündel fallen durch die Hypotenuse eines CaF₂-Prismas ein und treffen auf die Probe an einer Kathete. Die Probenflüssigkeit befindet sich in einem abgeschlossenen Teflontrog. Das SF-Signal wird an einem Spiegel reflektiert und tritt über die Hypotenuse wieder aus.

und auf der anderen Seite auf einen Teflontrog gepresst. In diesem Teflontrog befindet sich die zu spektroskopierende Flüssigkeit. Aceton, schweres Wasser sowie Ethanol sind von der Fa. Merck für die Spektroskopie ausgewiesen und haben einen Reinheitsgrad von 99,9%. Mehrfach destilliertes Wasser mit einer Restleitfähigkeit $\leq 0,05 \mu\text{S}/\text{cm}$ wird als Wasserprobe verwendet. Die Herstellung der wässrigen Lösungen verschiedener pH-Werte erfolgte durch Zugabe von Natriumchlorid (NaCl) bzw. Natriumhydroxid (NaOH) zu mehrfach destilliertem Wasser. Gemessen wurden die pH-Werte der Lösungen mit einem pH-Meter (pHep3) der Firma Hanna instruments.

2.3.2 Methanolfilme für FTIR-Untersuchungen

In einer speziell entwickelten Küvette wird zwischen zwei CaF₂-Plättchen ein Methanolfilm mit einer Schichtdicke von ca. $1 \mu\text{m}$ präpariert. Die CaF₂-Plättchen sind in einer Metallhalterung fest eingepresst und von einer Kühlschlange umgeben. Die richtig dosierte Durchleitung von flüssigen Stickstoff erlaubt eine definiert Einstellung der Umgebungstemperatur für die Methanolschicht. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem an der Küvette angebrachten Pt100 Thermoelement. Extrem wichtig für die Durchführung die-

ses Experiments ist der Ausschluss von Wasserdampf welcher auf den CaF_2 -Scheiben bei tiefen Temperaturen kondensieren würde. Die Küvette befindet sich deswegen im Vakuum, wobei ein Druck von einigen 10^{-6} mbar erreicht werden muss. Versuchsreihen haben gezeigt, dass Drücke von 10^{-4} mbar nicht ausreichen. Das Vorkommen von Wassereisbeiträgen im Bereich der OH-Streckschwingungen kann für die in Kapitel 4.1 gezeigten Spektren somit ausgeschlossen werden. Die Kleinsignal-Spektren wurden mit einem FTIR (Fourier Transform Infrared)-Spektrometer der Fa. Bruker, Vector 22 aufgenommen.

2.3.3 Methanol:Pt(111) unter UHV-Bedingungen

Wie bereits in Abschnitt 2.2 erwähnt, erlaubt die UHV-Anlage ein definiertes Abkühlen bzw. Erhitzen der Probe. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem NiCr-Ni-Thermoelement (Chromel-Alumel, Typ K); dies ist am Rand der Probe befestigt und besitzt eine Genauigkeit von $\pm 0,5$ K.

Die Schichten werden wie folgt präpariert: das bei Laborbedingungen flüssige Methanol wird in einem Behälter vor dem Gasdosiersystem vorgehalten. Die Zuleitungen zum Gasdosiersystem sind evakuiert und mit einem Feindosierventil vom Vorratsbehälter getrennt. Werden die Ventile geöffnet, so gelangt Methanoldampf in das Gasdosiersystem. Dies besteht aus einem ca. 1 mm dicken mikrokapillaren Plättchen aus porösem Keramikmaterial und einem Feindosierventil. Durch die Kapillaren kann ein auf die Probe (hier Pt(111)) gerichteter Gasstrom erzeugt werden und somit die gewünschte Bedeckung hergestellt werden. Der Druckanstieg in der UHV-Kammer wird angezeigt und kann protokolliert werden.

Kapitel 3

In situ Summenfrequenzmessungen

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Summenfrequenzmessungen an Quarzglasgrenzflächen vorgestellt. Um die Funktionsfähigkeit des Lasersystems zu prüfen, wurde zuerst das bereits vermessene System n-Octadecyltrichlorsilan (OTS) auf Quarzglas [12] untersucht. An dieser Probe wurden sowohl zeit- wie auch frequenzabhängige Messungen durchgeführt. Im darauf folgenden Abschnitt stehen die Untersuchungen an Aceton:Quarzglas und Ethanol:Quarzglas im Mittelpunkt. Anschließend werden die gewonnenen Ergebnisse mit bereits früher erzielten Ergebnissen der Grenzfläche Methanol:Quarzglas verglichen und diskutiert. Abschließend werden die Ergebnisse der in situ Untersuchungen an Wasser:Quarzglasgrenzflächen präsentiert und analysiert.

3.1 n-Octadecyltrichlorsilan:Quarzglas

Chemisorbiertes n-Octadecyltrichlorsilan (OTS, $\text{CH}_{18}\text{H}_{37}\text{SiCl}_3$) bildet z.B. auf Calciumfluorid- oder Quarzglas-Substrate wohlgeordnete Filme; die Alkylkette steht nahezu senkrecht auf der Oberfläche [50]. Die Entstehung der Filme wurde detailliert auf einer Zeitskala von einer Minute bis hin zu sechs Stunden mit Hilfe von SF-Spektroskopie und „lateral force microscopy“ (LFM) untersucht [51].

Nachdem dieses System bereits mit Hilfe der Summenfrequenz-Spektroskopie [12] [51] [52] [53] [54] untersucht worden ist, eignet es sich als Referenz- und damit als Kalibrierungssystem für die später gezeigten Messungen. In Abbildung 3.1 sind alle drei relevanten Polarisationskombinationen dargestellt. Aufgetragen sind die SF-Signale in willkürlichen Einheiten gegenüber der spektralen Verstimmung des IR-Abfrageimpulses.

Deutlich zu erkennen sind drei charakteristische Maxima: die symmetrische CH_3 -Streckschwingung der Methylgruppe bei 2875 cm^{-1} , die entartete, antisymmetrische CH_3 -Streckschwingung bei 2964 cm^{-1} und die so genannte Fermi-Resonanz bei 2937 cm^{-1} . Hierbei handelt es sich um den Oberton einer Biegeschwingung, welcher durch Fermi-Resonanz mit der symmetrischen CH_3 -Streckschwingung verstärkt wird.

Um eine konsistente Anpassung der erhaltenen SF-Signale zu erreichen, müssen auch die symmetrische CH_2 - und die antisymmetrische CH_2 -Streckschwingung bei 2850 cm^{-1} bzw. 2909 cm^{-1} im SF-Spektrum berücksichtigt werden. Allerdings sind die Amplituden dieser beiden Schwingungen im Vergleich zu den CH_3 -Beiträgen wesentlich geringer. Die erhaltenen Linienbreiten von z.B. $\Gamma = 15 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ für die symmetrische CH_3 -Streckschwingung stimmen ebenfalls mit bisherigen Messungen [14] überein.

Zur weiteren Überprüfung der Laseranlage auf ihre Funktionsfähigkeit hin wurden zeitabhängige Anrege- Abfrage-Experimente durchgeführt. Führt man eine Anregung und Abfrage der auf dem Glas chemisorbierten OTS-Moleküle bei der symmetrischen CH_3 -Streckschwingung (2875 cm^{-1}) durch, so ergibt sich die in Abbildung 3.2 dargestellte Abhängigkeit. Das differentielle SF-Signal steigt mit der Flanke des Anregungsimpulses an und erreicht nach etwas mehr als einer Pikosekunde sein Maximum. Es folgt ein biexponentieller Abfall mit zwei unterschiedlich schnellen Komponenten.

Die numerische Anpassung erfolgte in diesem Fall mit einem Drei-Niveau-Modell: die Anregung erfolgt vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand der symmetrischen Streckschwingung; dieser Zustand zerfällt mit einer Zeit $T_1 = 2,8 \pm 1,0 \text{ ps}$ in ein langlebiges Zwischenniveau. Die Wiederbesetzung des Grundzustandes geschieht mit einer Zeit $T_G = 60 \pm 30 \text{ ps}$. Die zur numerischen Berechnung des differentiellen SF-Signals verwendeten Parameter sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Eine detaillierte Analyse zeitabhängiger Messungen bei unterschiedlichen Anrege- und Abfragefrequenzen ergibt ein deutlich komplexeres Bild als hier dargestellt. Es stellt sich heraus, dass zwischen der symmetrischen und antisymmetrischen CH_3 -Streckschwingung ein schneller Austausch erfolgt. Das oben angegebene Drei-Niveau-Modell muss erweitert werden. Für den Fall von Ethyltrichlorsilan (ETS) auf Quarzglas und Acetonitril auf YAG ist dies in Referenz [55] respektive [56] geschehen. Die in diesen Arbeiten erhaltenen Ergebnisse sind mit den hier betrachteten Teilaspekten und -ergebnissen vollständig kompatibel. Die Frage nach der Natur des langlebigen Zwischenzustandes ist bisher allerdings noch offen.

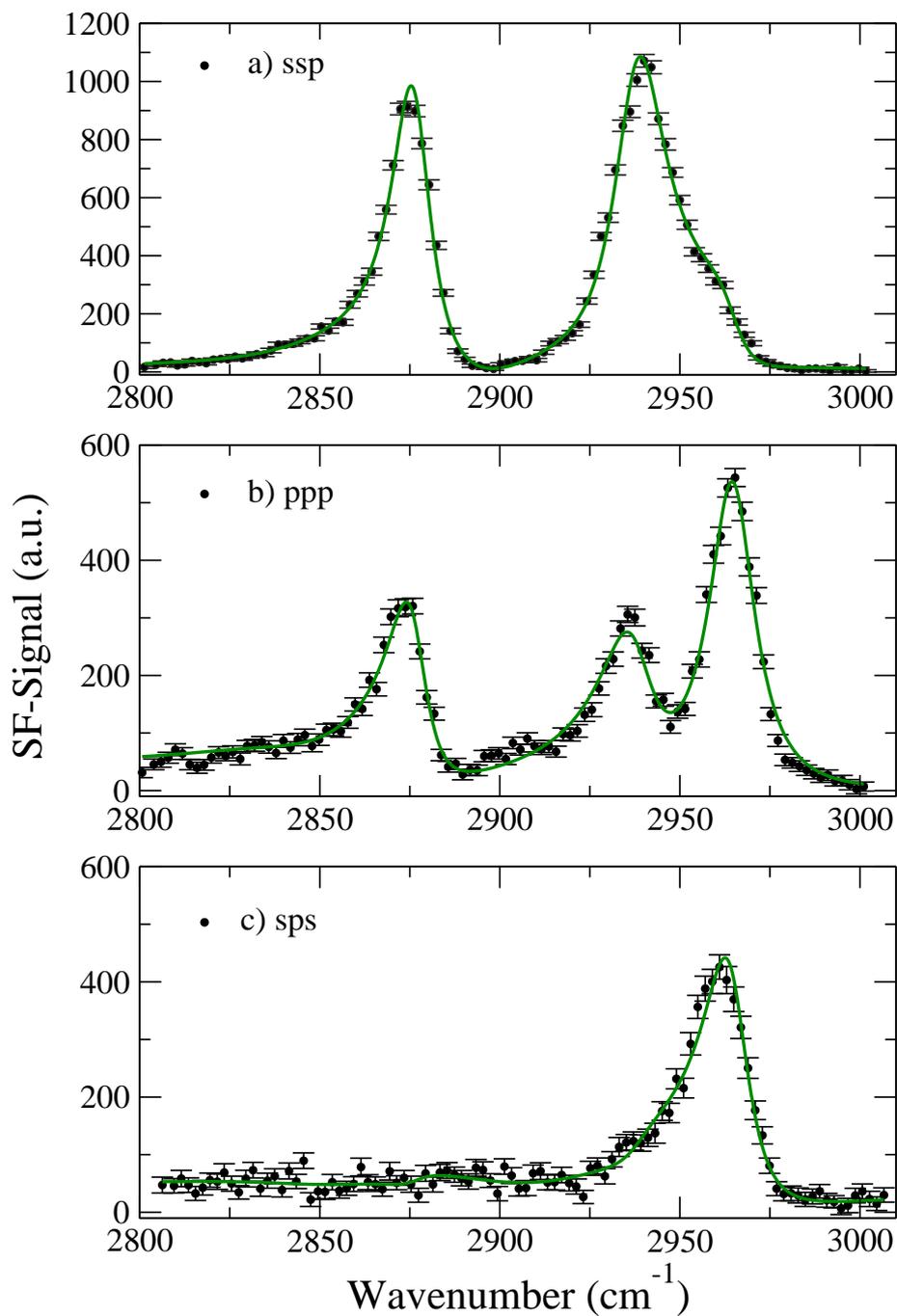


Abbildung 3.1: Summenfrequenzspektren von OTS an der Grenzfläche zu Quarzglas für die Polarisationskombinationen ssp (a), ppp (b) und sps (c). Die durchgezogenen Linien stellen den numerisch angepassten Frequenzverlauf dar. Man beachte die unterschiedliche Skalierung der Ordinaten.

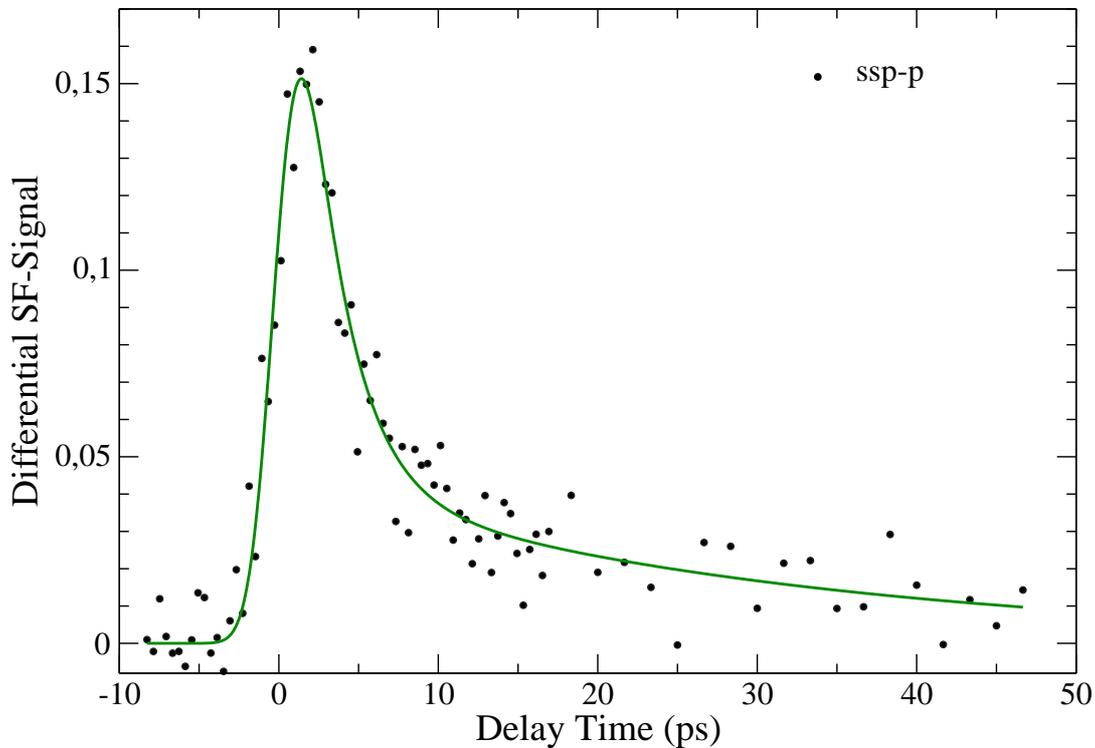


Abbildung 3.2: Zeitlicher Verlauf des Differenz SF-Signals nach Anregung der symmetrischen CH_3 -Streckschwingung. Sowohl Anrege- wie auch IR-Abfrageimpuls waren p-polarisiert. Die durchgezogene Linie stellt die numerische Anpassung mit einem Drei-Niveau-Modell dar. Die Fehlerbalken sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Relaxation der Streckschwingung	T_1	$2.8 \text{ ps} \pm 1.0 \text{ ps}$
Grundzustandwiederbesetzung	T_G	$60 \text{ ps} \pm 30 \text{ ps}$
Impulsdauer	t_d	$3.0 \text{ ps} \pm 0.3 \text{ ps}$

Tabelle 3.1: Relaxationszeiten der symmetrischen CH_3 -Streckschwingung von chemisorbiertem OTS im verwendeten Drei-Niveau-Modell.

Die Funktionsfähigkeit der Messanordnung konnte mit den Messungen an chemisorbiertem OTS exemplarisch nachgewiesen werden. Des Weiteren diente dieses Stoffsystem für die nachfolgend gezeigten Experimente als Referenz- und damit als Kalibrierungssystem. Die in Abbildung 3.1 stark auftretende symmetrische CH_3 -Streckschwingung in

ssp-Polarisation bei 2875 cm^{-1} fungierte als „Frequenznormal“ für die IR-Impulse im Bereich der CH-Streckschwingungen. Es sei darauf hingewiesen, dass im weiteren Verlauf dieser Arbeit keine zeitaufgelösten Messungen mehr gezeigt werden.

3.2 Organische Flüssigkeiten:Quarzglas

Es existiert bisher nur eine detaillierte Untersuchung [14] der zeitaufgelösten Dynamik und strukturellen Ordnung von Methanolmolekülen an der Grenzfläche Methanol:Quarzglas. Um die Struktur von wasserstoffverbrückten Systemen an festen Grenzflächen noch detaillierter zu untersuchen, werden Messungen an zwei weiteren Stoffsystemen vorgestellt. Im Abschnitt 3.2.1 wird das System Aceton:Quarzglas analysiert. Die Vorstellung der Messungen an der Grenzfläche Ethanol:Quarzglas geschieht in Abschnitt 3.2.2. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden anschließend diskutiert und mit dem wasserstoffverbrückten System Methanol:Quarzglas verglichen.

3.2.1 Das System Aceton:Quarzglas

Das FTIR-Spektrum von reinem Aceton ist in Abbildung 3.3 zu sehen. Die Aufbereitung der Probe und die Messung erfolgte wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben.

Deutlich zu erkennen sind im CH-Streckschwingungsbereich drei ausgeprägte Maxima. Die Zuordnung ist wie folgt: die symmetrische CH_3 -Streckschwingung hat ihr Maximum bei 2925 cm^{-1} , die Entartung der antisymmetrischen CH_3 -Streckschwingung ist im Gegensatz zu OTS aufgehoben, die Werte liegen bei 2968 cm^{-1} und 3005 cm^{-1} [13] [57]. Ein Oberton der Streckschwingung der C=O Doppelbindung ist bei etwas mehr als 3400 cm^{-1} zu erkennen. Stark Raman-aktiv ist die Mode bei 2925 cm^{-1} , weniger stark sind die Moden bei 2968 cm^{-1} und 3005 cm^{-1} [58] [59] [60]. Theoretische Betrachtungen [61] [62] stellen das Acetonmolekül wie folgt dar: die drei C-Atome bilden die Hauptebene des Moleküls, der Abstand zwischen der Methylgruppe und dem „mittleren“ Kohlenstoffatom beträgt etwa $1,5\text{ \AA}$. Der Winkel zwischen der einen Methylgruppe, dem „mittleren“ Kohlenstoffatom und der anderen Methylgruppe wird mit $117,3^\circ$ angegeben. Der Abstand zwischen dem Kohlenstoff und dem Sauerstoffatom beläuft sich auf $1,2\text{ \AA}$. In Abbildung 3.5 ist der strukturelle Aufbau eines sich an der Quarzglasgrenzfläche be-

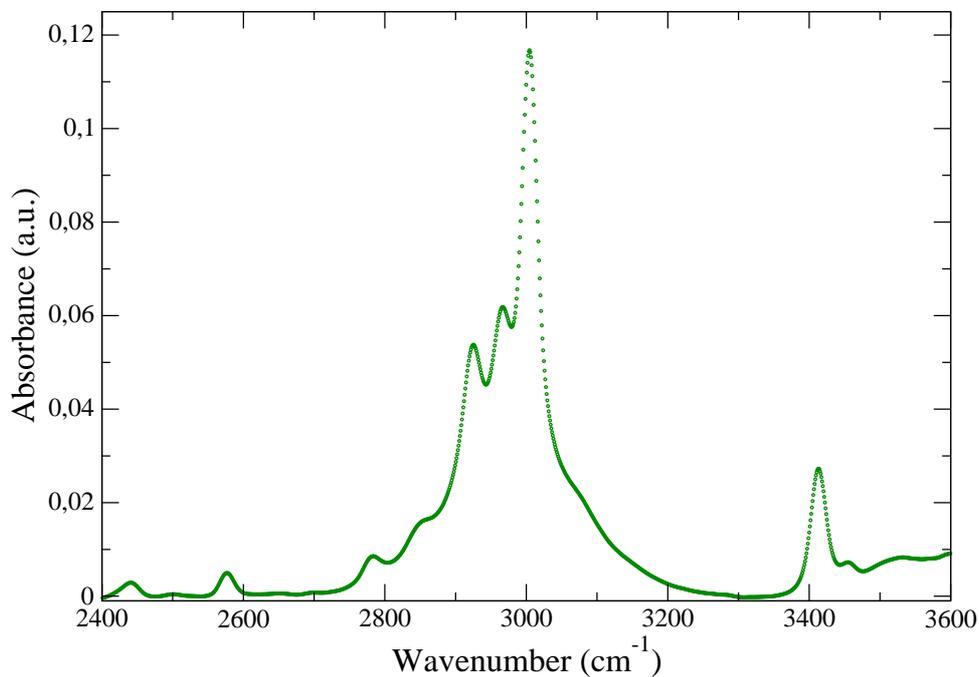


Abbildung 3.3: FTIR-Spektrum von Aceton. Schichtdicke ca. 2 μm .

findlichen Acetonmoleküls dargestellt.

Die an der Grenzfläche Aceton:Quarzglas aufgenommenen Summenfrequenzspektren sind in Abbildung 3.4 veranschaulicht. Das Spektrum zeigt in ssp-Polarisation ein deutlich ausgeprägtes Maximum bei 2926 cm^{-1} . Diese Absorption ist ebenfalls in ppp-Polarisation und wesentlich geringer auch in der sps-Polarisation zu erkennen, die Stärke des SF-Signals ist in beiden Fällen jedoch deutlich geringer. Bei 3005 cm^{-1} kann in ppp-Polarisation ein weiterer Beitrag ausgemacht werden.

Die zur numerischen Anpassung der gemessenen SF-Spektren verwendeten Frequenzpositionen und deren Zuordnung ist in der Tabelle 3.2 angegeben. Bei der Auswertung der Spektren zeigt sich, dass eine sinnvolle Anpassung der Daten nur dann gelingt, wenn in ssp- und ppp-Polarisation ein Beitrag der niederfrequenten antisymmetrischen CH_3 -Streckschwingung bei 2968 cm^{-1} enthalten ist. Des Weiteren konnte bei allen durchgeführten SF-Messungen kein Signalbeitrag im Bereich des Obertons der Streckschwingung

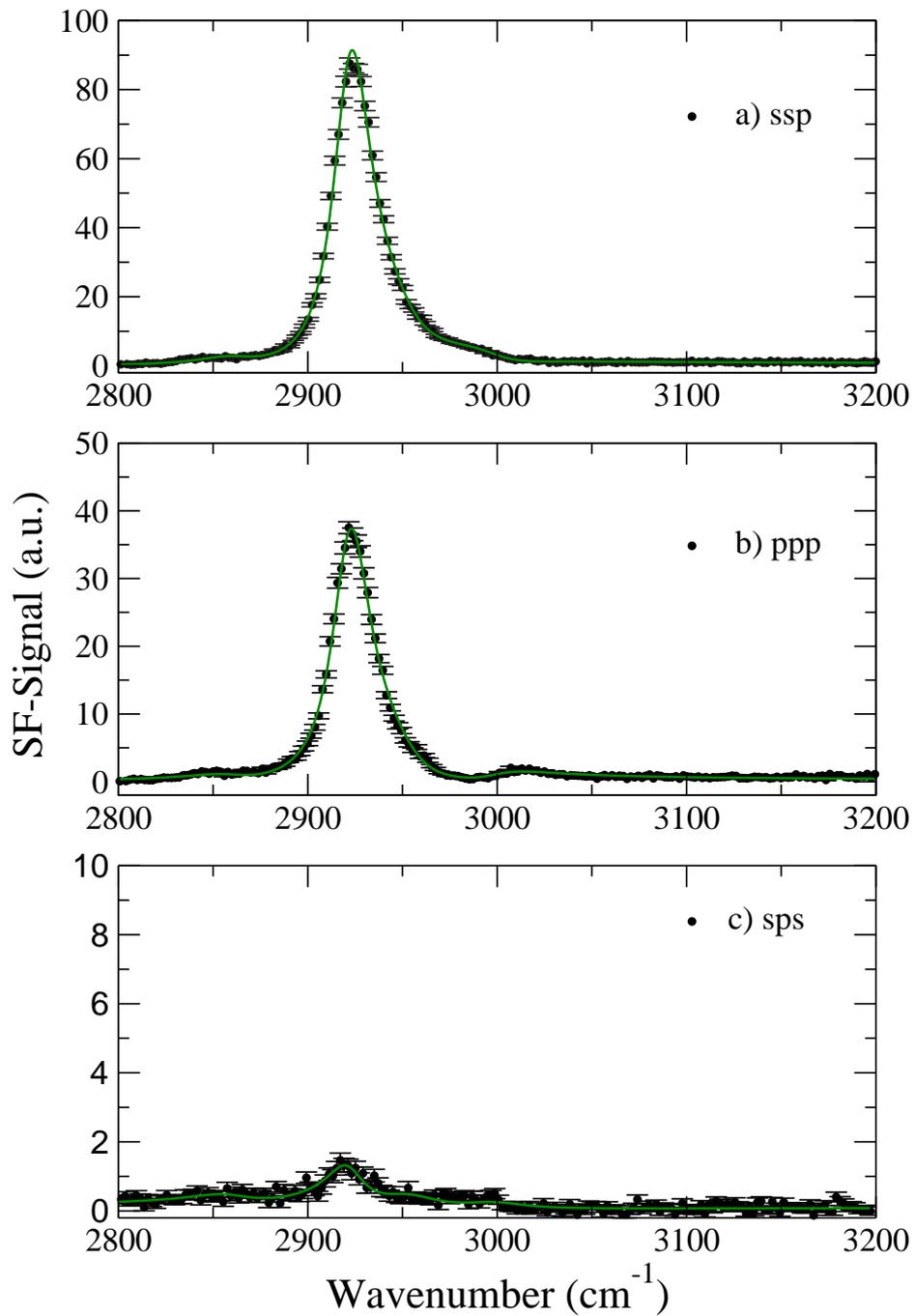


Abbildung 3.4: Summenfrequenzspektren von Aceton an der Grenzfläche zu Quarzglas für die Polarisationskombinationen ssp (a), ppp (b) und sps (c). Die durchgezogenen Linien stellen den numerisch angepassten Frequenzverlauf dar. Man beachte die unterschiedliche Skalierung der Ordinaten.

Linienpos. (cm^{-1})	spektr. Breite (cm^{-1})	Zuordnung [13]	Linienpos. [13] (cm^{-1})
2926 ± 5	22 ± 10	$\nu(\text{CH}_3)_s \text{ A}'$	2926
2968 ± 5	25 ± 5	$\nu(\text{CH}_3)_{as} \text{ A}'$	2968
3005 ± 5	20 ± 5	$\nu(\text{CH}_3)_{as} \text{ A}''$	— *

Tabelle 3.2: Frequenzposition, spektrale Breite und Zuordnung der Linien im Bereich der CH_3 -Streckschwingungen. *: die theoretische Berechnung in Referenz [13] ergab für 3004 cm^{-1} ein SF-Signal.

der C=O Doppelbindung bei $3415 \text{ cm}^{-1} \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ detektiert werden. Diese Messungen sind nicht dargestellt. Der Bereich der C=O Streckschwingung mit wesentlich kleinerer Frequenz ist hier experimentell nicht zugänglich.

Wie bereits bei den theoretischen Grundlagen (vergleiche Abschnitt 1.3.2) gezeigt, kann unter Zuhilfenahme der erhaltenen Amplituden eine Abschätzung für die Orientierung der Moleküle an der Grenzfläche vorgenommen werden. Aus der Tatsache, dass das SF-Signal in sps-Polarisation über den gesamten Spektralbereich hinweg sehr gering ist, kann der Schluss gezogen werden, dass in der Ebene der Grenzfläche keine nennenswerten Schwingungen mit Hilfe der Summenfrequenz detektiert werden können.

Berechnet man mit den Verhältnissen der Amplituden der symmetrischen CH_3 -Streckschwingung ssp/sps (siehe Gleichung 3.1) und ssp/ppp (Gleichung 3.2) unter Annahme einer δ -förmigen Winkelverteilung den mittleren Orientierungswinkel, so kommt man auf einen Wert von etwa $10^\circ \pm 20^\circ$. Der Anisotropiefaktor γ wurde aus den Verhältnissen der Ramandepolarisierung ermittelt und nimmt für die Methylgruppe charakteristischerweise einen Wert zwischen 2,3 und 3,6 an [63]. Die Annahme einer δ -förmigen Winkelverteilung stellt eine Vereinfachung dar, realistischerweise sind die Moleküle mit einem mittleren Winkel gegen die Oberfläche geneigt. Es existiert eine Verteilung um diesen mittleren Winkel, welche meist als gaußförmig angenommen wird.

$$\left| \frac{\chi_{YYZ}^{(2)}}{\chi_{YZY}^{(2)}} \right| = \left| \frac{(\gamma + 1) \cos \theta - (1 - \gamma) \cos^3 \theta}{(1 - \gamma)(\cos \theta - \cos^3 \theta)} \right| \quad (3.1)$$

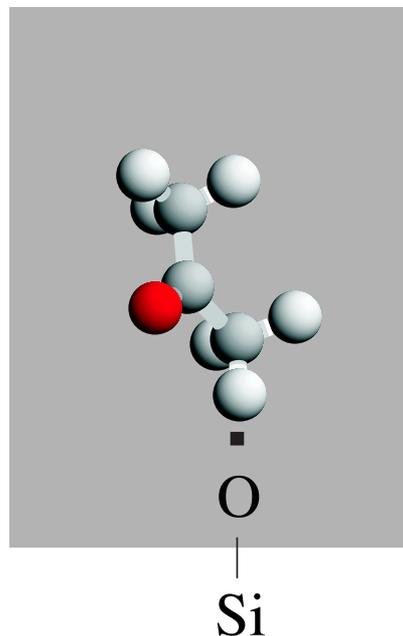


Abbildung 3.5: Orientierung der Acetonmoleküle an der Quarzglasgrenzfläche.

$$\left| \frac{\chi_{ZZZ}^{(2)}}{\chi_{YYZ}^{(2)}} \right| = 2 \left| \frac{\gamma \cos \theta + (1 - \gamma) \cos^3 \theta}{(1 + \gamma) \cos \theta - (1 - \gamma) \cos^3 \theta} \right| \quad (3.2)$$

Schematisch ist die Orientierung der Acetonmoleküle an der Grenzfläche zu Quarzglas in Abbildung 3.5 zu sehen. Eine Methylgruppe zeigt obigen Berechnungen zufolge fast senkrecht in das Volumen, die C=O Bindung sollte aufgrund des fehlenden SF-Signals im Wesentlichen parallel zur Grenzfläche orientiert sein.

Das System flüssiges Aceton:Luft wurde mit Hilfe von molekulardynamischen Simulationen und der SF-Spektroskopie untersucht [13]. Sowohl die theoretisch errechneten Schwingungsfrequenzen, wie auch die erhaltenen Summenfrequenzspektren stimmen mit den in dieser Arbeit erhaltenen Spektren qualitativ sehr gut überein. Die fehlende Existenz eines (wenn auch schwachen) SF-Signals bei 3005 cm^{-1} trotz theoretischer Vorhersage kann durch zwei Ursachen bedingt sein: Zum einen wird in Referenz [13] mit externer Reflexionsgeometrie gearbeitet, d.h. die SF-Signale sind in den darin vorgestellten Experimenten circa zwei Größenordnungen schwächer. Zum anderen ist der Einfluss

der Quarzglasgrenzfläche auf die Ausrichtung und Struktur des Acetonmoleküls bisher noch nicht untersucht worden.

Die theoretische Modellierung ergibt für die Grenzfläche Aceton:Luft folgendes Bild: Die Acetonmoleküle an der Grenzfläche sind mit ihrer Molekularebene senkrecht zur Oberfläche orientiert. Dabei zeigt der C=O Vektor in die Flüssigkeit und ist fast parallel zur Oberfläche orientiert. Eine Methylgruppe zeigt von der Volumenflüssigkeit weg.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Aceton an der Grenzfläche zu Luft und zu Quarzglas eine höhere Ordnung als im Volumen aufweisen. In der Literatur wird auch von einer Art kristalliner Struktur [13] der Acetonmoleküle an der Oberfläche gesprochen. Die Folgerung lässt sich aus der gewonnenen Orientierung der Acetonmoleküle bezüglich der Grenzfläche ableiten. Außer den Erkenntnissen der SF-Spektroskopie spricht auch die bekannt starke Oberflächenspannung von Aceton durch die Wechselwirkung benachbarter C=O ··· C=O Moleküle für eine hohe Ordnung an der Oberfläche. Hierdurch sollte es zur Ausbildung langer und verzweigter Ketten kommen.

In Referenz [64] wurde DMSO (Dimethylsulfoxid, C₂H₆SO) und Aceton in wässrigen Lösungen an der Grenzfläche zu Luft untersucht. Die erhaltenen Frequenzen stimmen ebenfalls sehr gut mit den in dieser Arbeit gemessenen überein. Als Erklärung für die Asymmetrie der Absorption bei 2926 cm⁻¹ wird eine destruktive Interferenz zwischen der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingung gegeben. Außerdem zeigt bereits eine 0,1-mf (Molenbruchteil) Aceton-Wasser Lösungen keinerlei SF-Signal in der OH-Bande. Dies wird derart interpretiert, dass die wenigen Acetonmoleküle die Wassermoleküle von der Oberfläche verdrängt haben. Die hohe Aktivität und damit Ordnung von Aceton an der Oberfläche manifestiert sich sehr stark.

3.2.2 Das System Ethanol:Quarzglas

In Abbildung 3.6 ist das FTIR-Spektrum von Ethanol zu sehen. Im Bereich der CH-Streckschwingungen sind a priori drei Maxima zu erkennen: bei 2880 cm⁻¹ handelt es sich um die symmetrische CH₂-Streckschwingung, bei 2931 cm⁻¹ um die symmetrische

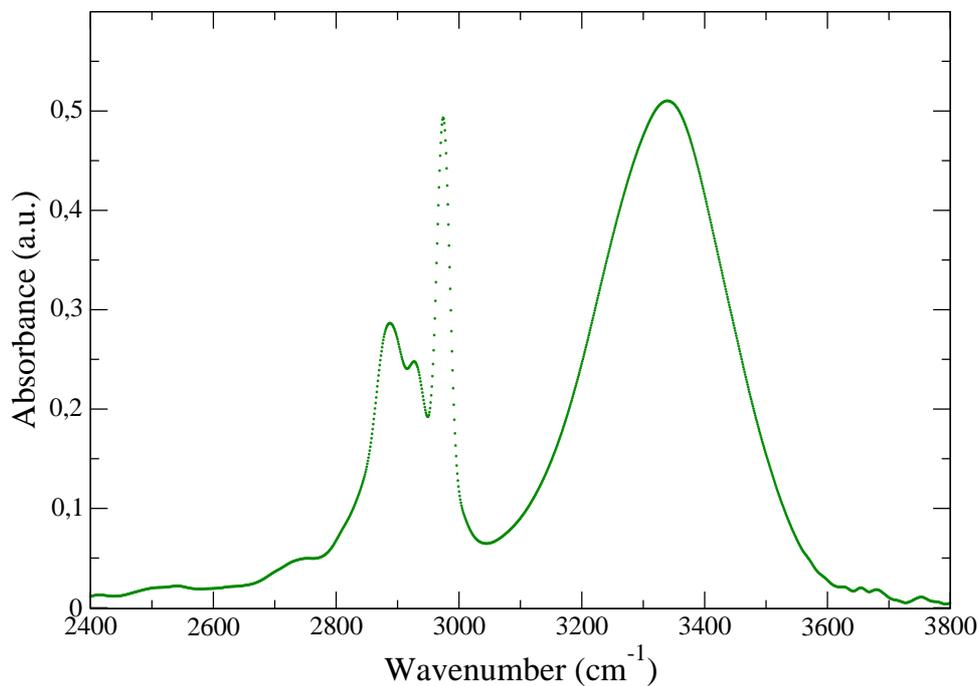


Abbildung 3.6: FTIR-Spektrum von Ethanol. Schichtdicke etwa 2 μm .

CH_3 -Streckschwingung und bei 2975 cm^{-1} um eine Kombination aus der antisymmetrischen CH_2 -Streckschwingung und der entarteten antisymmetrischen CH_3 -Streckschwingung [65].

Im Bereich der OH-Streckschwingung ist eine sehr breite, strukturlose Bande mit einem Maximum bei etwa 3350 Wellenzahlen auszumachen. Die oben genannten Frequenzpositionen und ihre Zuordnung stimmen ebenfalls bis auf eine Abweichung von $\pm 5\text{ cm}^{-1}$ mit denen der Ramanspektren von Ethanol überein [59] [66].

In Abbildung 3.7 sind die erhaltenen SF-Spektren in den jeweiligen Polarisation dargestellt. Das Summenfrequenzsignal in ssp-Kombination (a) ist dominiert von einem Maximum bei etwa 2932 cm^{-1} . Das Summenfrequenzsignal fällt zu höheren Frequenzen mit einer Schulter ab. Das Maximum bei 2932 cm^{-1} erkennt man ebenfalls sehr deutlich in ppp-Polarisation (b), wohingegen in sps-Polarisation (c) bei dieser Frequenz nur ein sehr schwaches SF-Signal detektiert werden kann.

Bei etwa 2875 cm^{-1} ist in ssp- und ppp-Polarisation ebenfalls ein SF-Maximum auszumachen. Dieses Signal ist etwa einen Faktor 10 schwächer als jenes bei 2932 cm^{-1} . Im

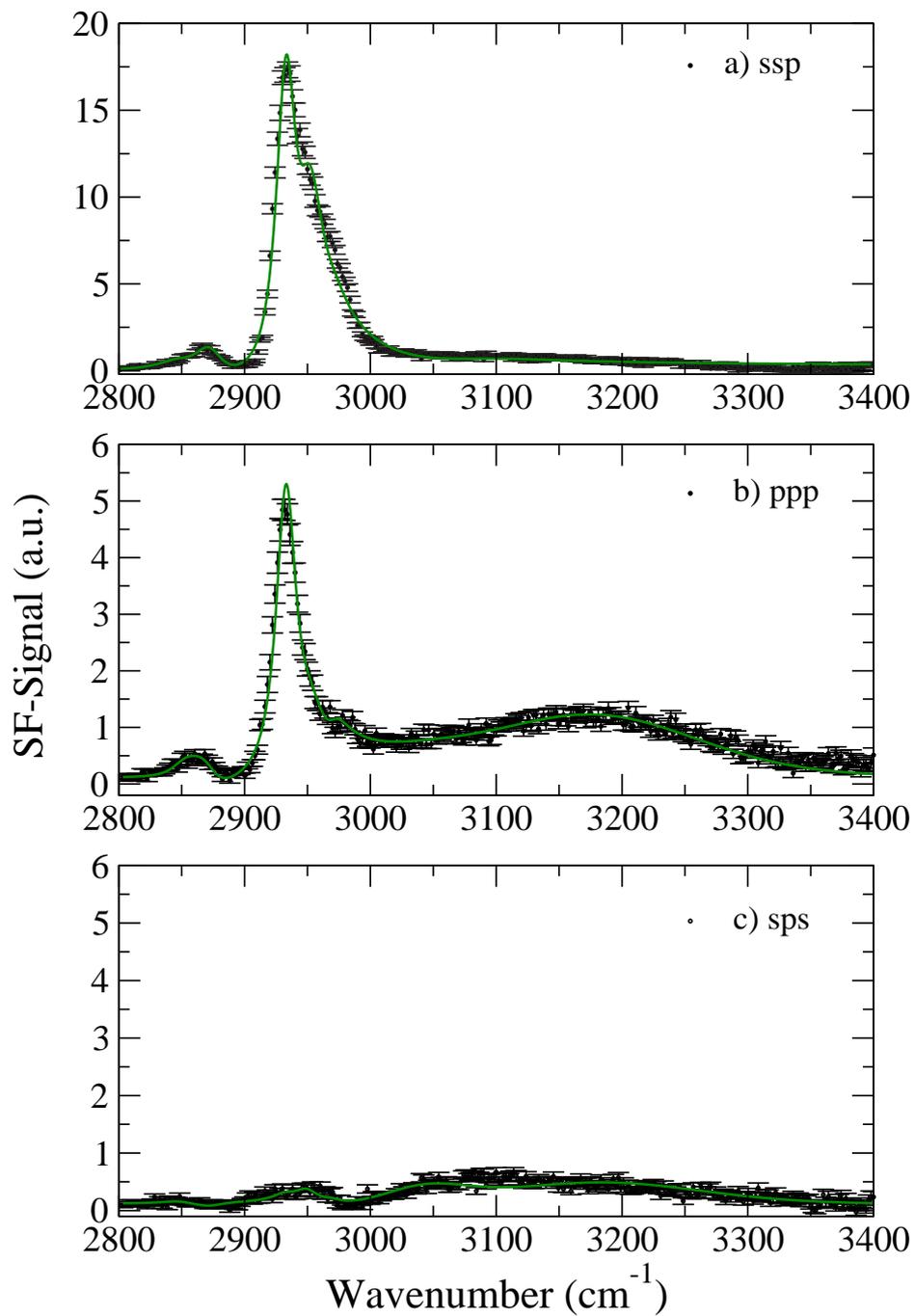


Abbildung 3.7: Summenfrequenzspektren von Ethanol an der Grenzfläche zu Quarzglas für die Polarisationskombinationen ssp (a) ppp (b) und sps (c). Die durchgezogenen Linien stellen den numerisch angepassten Frequenzverlauf dar. Man beachte die unterschiedliche Skalierung der Ordinaten.

ang. Linienpos. (cm^{-1})	spektr. Breite (cm^{-1})	Zuordnung [65] [66]	Linienpos. (cm^{-1})
2849 ± 8	30 ± 10	*	*
2874 ± 8	28 ± 5	$\nu(\text{CH}_2)_s \text{ A}'$	2894
2932 ± 8	22 ± 5	$\nu(\text{CH}_3)_s \text{ A}'$	2928
2950 ± 8	24 ± 5	$\nu(\text{CH}_3)_{as} \text{ A}' + \delta(\text{CH}_3)_{as}$	2940
2969 ± 8	20 ± 5	$\nu(\text{CH}_3)_{as} \text{ A}'' + \nu(\text{CH}_2)_{as} \text{ A}'$	2975
3037 ± 20	90 ± 25	$\nu(\text{OH})$	
3182 ± 20	250 ± 40	$\nu(\text{OH})$	

Tabelle 3.3: Frequenzposition, spektrale Breite und Zuordnung der Linien im Bereich der CH- und OH-Streckschwingungen. *: die genaue Zuordnung ist nicht ganz klar, möglicherweise handelt es sich um einen Oberton einer Biegeschwingung; der SF-Beitrag ist sehr gering, in den Raman- und IR-Spektren ist bei etwa 2850 cm^{-1} eine Schulter auszumachen.

Bereich von 3000 bis 3400 cm^{-1} fällt vor allem in ppp-Kombination eine sehr breite Bande mit einem Maximum bei ungefähr 3180 cm^{-1} auf. Numerisch wurde diese Bande mit zwei Gaußkurven parametrisiert; diese Schwingungen werden OH-Streckschwingungen zugeordnet.

Die zur numerischen Anpassung der Daten verwendete Frequenzpositionen und Linienbreiten im Bereich der CH-Streckschwingungen sind in Tabelle 3.3 aufgeführt. Die drei in den SF-Spektren auftretenden Maxima bzw. Schultern bei 2875 cm^{-1} , 2932 cm^{-1} und 2970 cm^{-1} können mit großer Sicherheit, wie in Tabelle 3.3 angegeben, den CH_2 - und CH_3 -Streckschwingungen zugeordnet werden. Dabei muss berücksichtigt werden, dass meist IR- und Raman-Frequenzen der CH-Streckschwingungen um einige Wellenzahlen auseinanderliegen und die Zentralfrequenz bei der numerische Anpassung der Daten um wenige Wellenzahlen schwanken kann. Als Beispiel sei hier die symmetrische CH_2 -Streckschwingung genannt; die Raman-Frequenz wird in Referenz [66] mit 2876 cm^{-1} angegeben, die IR-Absorptionsfrequenz mit 2886 cm^{-1} , angepasst wurde sie in dieser Arbeit mit 2874 cm^{-1} . Im Bereich der OH-Streckschwingung fällt auf, dass die numerisch angepassten Frequenzen wesentlich niedriger liegen als konventionelle IR- oder Raman-Spektren. Das SF-Signal im OH-Bereich ist relativ schwach, so wurde auf eine weitere

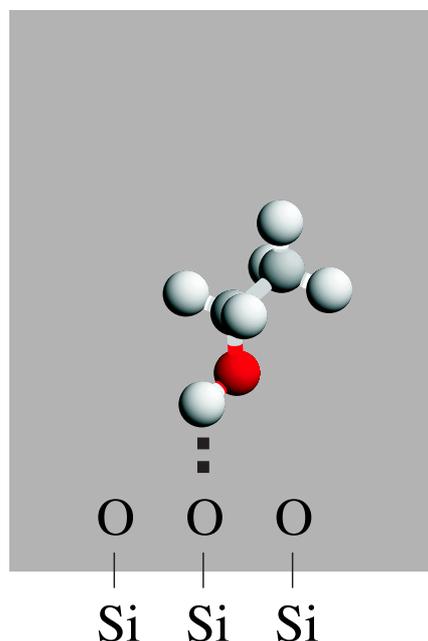


Abbildung 3.8: Mögliche Orientierung der Ethanolmoleküle an der Quarzglasgrenzfläche.

Anpassung durch eine Gaußkurve bei etwa 3370 cm^{-1} verzichtet. Anhand der Daten kann aber gefolgert werden, dass mindestens eine Zweiteilung im OH-Streckschwingungsbereich vorliegt, d.h. das mindestens zwei verschiedene Spezies von Bindungen im OH-Streckschwingungsbereich existieren.

Aus den Verhältnissen der resonanten Amplituden der symmetrischen CH₃-Streckschwingung kann ein mittlerer Orientierungswinkel abgeschätzt werden. Diese Abschätzung erfolgt analog wie beim System Aceton:Quarzglas. Die Moleküle besitzen wiederum eine Verteilung mit einem mittleren Neigungswinkel der C-C-Achse von etwa $30^\circ \pm 20^\circ$ gegen die Grenzflächennormale. In Abbildung 3.8 ist eine mögliche Orientierung der Ethanolmoleküle an der Grenzfläche zu Quarzglas gezeigt.

Bisher wurden mehrere Untersuchungen an der Grenzfläche Ethanol:Luft vorgenommen [37] [67] [68] [69]. Die erhaltenen SF-Spektren weisen qualitativ eine große Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit gemessenen auf. Auffällig ist, dass an der Grenzfläche zu Luft in ssp-Polarisation die symmetrische CH₂-Streckschwingung bei etwa 2880 cm^{-1} stärker ausgeprägt ist als in der vorliegenden Arbeit. Eine Analyse der resonanten SF-

Amplitude der symmetrischen CH_3 -Streckschwingung in Referenz [67] ergibt einen Winkel von $\theta_0 < 40^\circ$ der C- CH_3 -Achse gegenüber der Oberflächennormale. Für die Berechnung wurde eine Gaußverteilung der Orientierungswinkel angenommen, die erhaltene Breite von 70° ist recht groß. Dieses Ergebnis stimmt mit der Orientierung von z.B. Methanol an der Grenzfläche zu Luft recht gut überein [70]. Im OH-Streckschwingungsbereich zeigt sich in Referenz [67] eine Struktur im SF-Spektrum, die mit der hier vorliegenden vergleichbar ist. Das IR-Absorptionsspektrum von kristallinem Ethanol bei 80 K beschreibt das erhaltene SF-Spektrum in diesem Bereich recht gut. Die Autoren schließen aus der Orientierung und dem Spektrum im OH-Streckschwingungsbereich, dass die Moleküle an der Flüssigkeitsoberfläche in einem besser geordneten Netzwerk hervorgerufen durch Wasserstoffbrücken arrangiert sind als im Volumen.

Die in Referenz [69] erhaltenen Summenfrequenz-Ergebnisse von Ethanol an der Grenzfläche zu Luft lassen auf einen Orientierungswinkel von etwa 50° gegen die Oberflächennormale schließen. Die Autoren räumen allerdings ein, dass durch das geringe SF-Signal in der sps-Kombination ein großes Fehlerpotenzial vorhanden ist. Außerdem weist die erhaltene mittlere Orientierung eine beträchtliche Streuung auf.

3.2.3 Diskussion

Um einen Vergleich der erhaltenen Ergebnisse zu bereits vorhandenen SF-Messungen von Methanol an der Grenzfläche zu Quarzglas machen zu können, werden im Folgenden kurz diese Messergebnisse vorgestellt. Das Volumen-Kleinsignalspektrum von Methanol bei Raumtemperatur ist in Abbildung 4.1 (S. 71) zu sehen. Die Zuordnung der Schwingungen im CH- und OH-Streckschwingungsbereich ist in Tabelle 4.1 gegeben. In Abbildung 3.9 ist das Summenfrequenzsignal der Grenzfläche Methanol:Quarzglas im Bereich der CH-Streckschwingungen für die drei Polarisationskombinationen ppp (a), ssp (b) und sps (c) aufgetragen.

Im Bereich der CH-Streckschwingungen zeigen die SF-Spektren in ppp-Polarisation der Methanol:Quarzglas-Grenzfläche drei ausgeprägte Maxima bei 2850 cm^{-1} , bei 2934 cm^{-1} und bei 2983 cm^{-1} . Die Zuordnung ist wie folgt: die symmetrische CH_3 -Streckschwingung befindet sich bei 2850 cm^{-1} , bei 2934 cm^{-1} ein Oberton einer antisymmetrischen

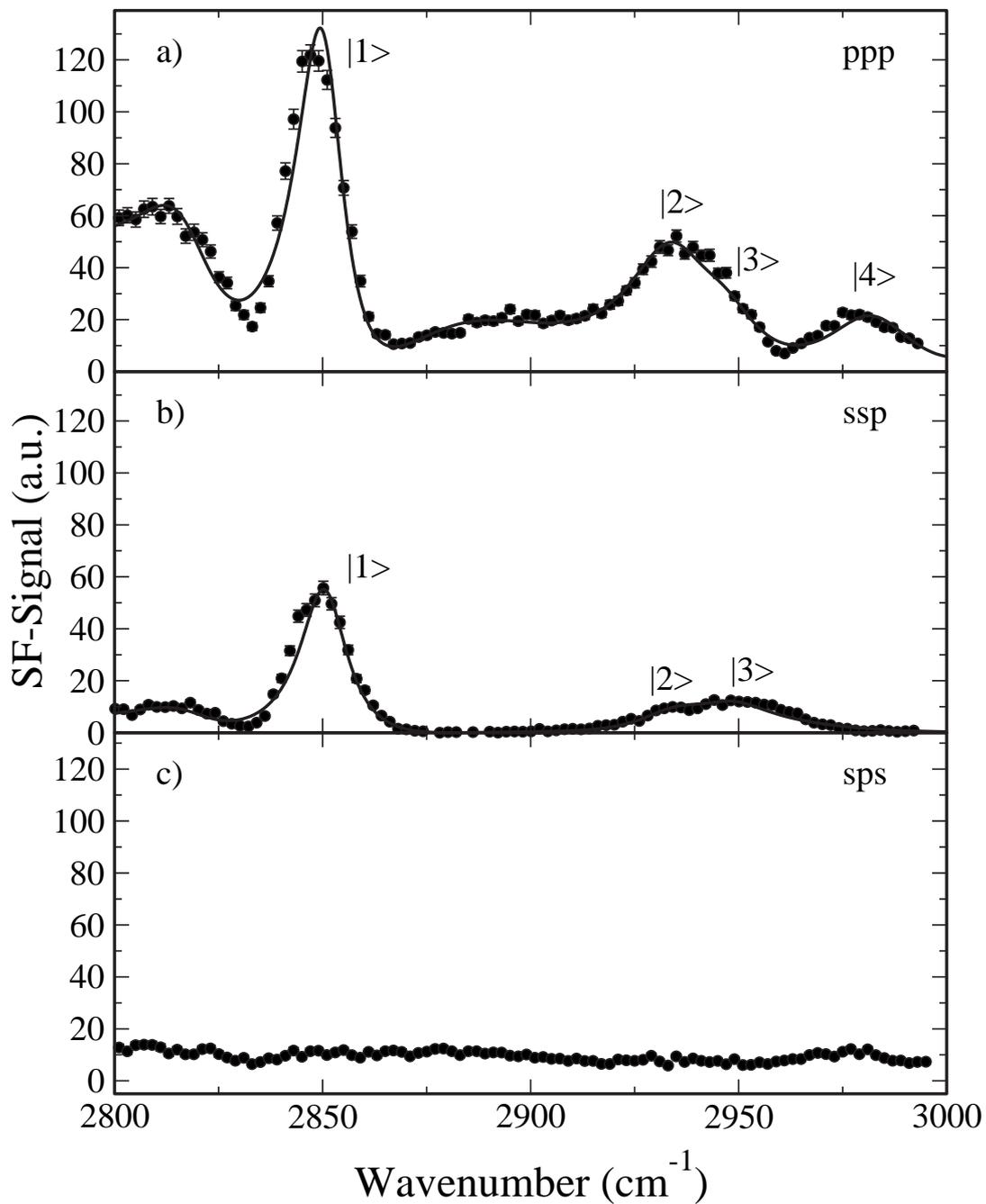


Abbildung 3.9: Summenfrequenzspektren von Methanol an der Grenzfläche zu Quarzglas für die Polarisationskombinationen ppp (a), ssp (b) und sps (c). Gezeigt ist der Bereich der CH-Streckschwingungen. Die durchgezogenen Linien stellen den numerisch angepassten Frequenzverlauf dar. Entnommen aus [14].

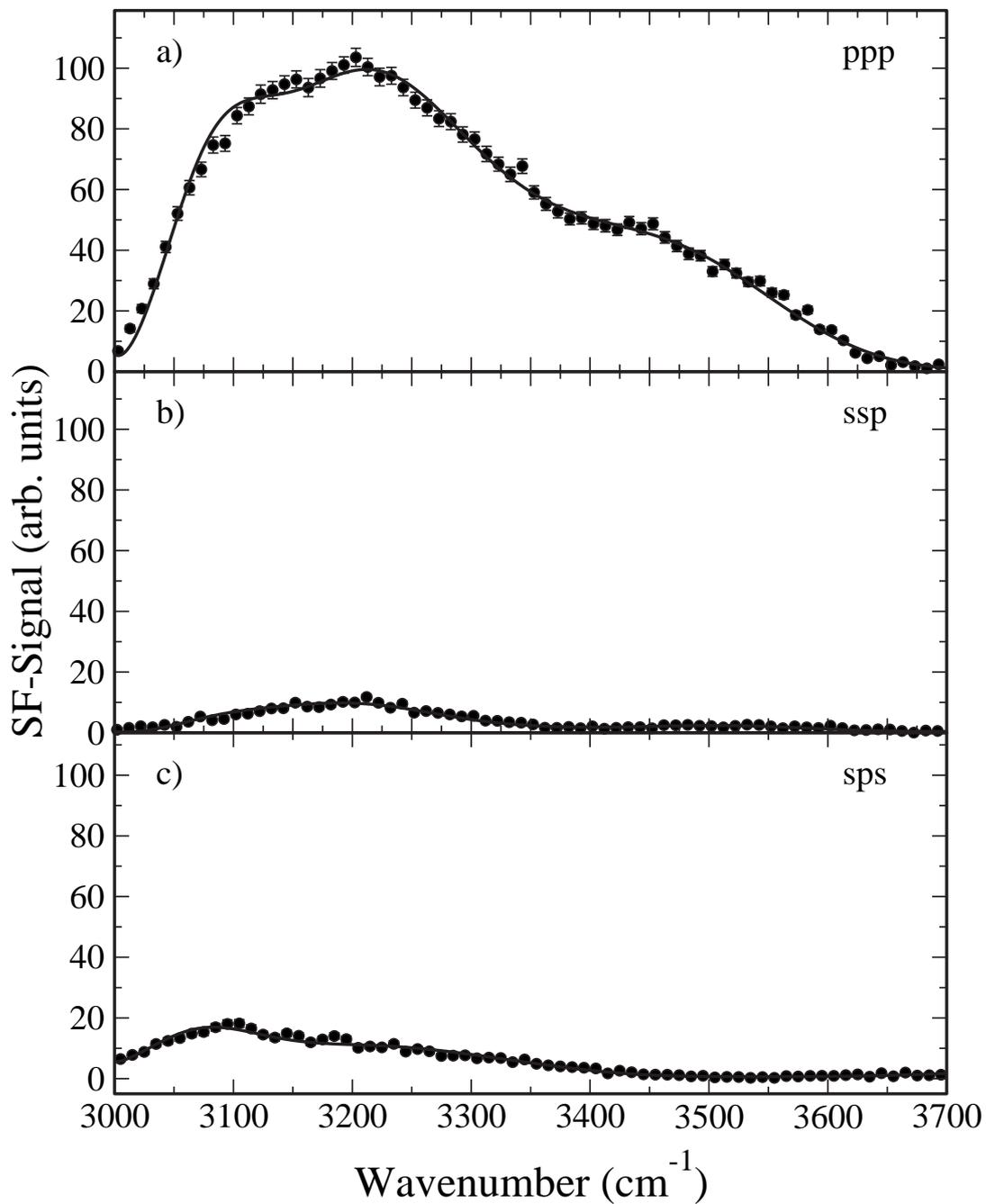


Abbildung 3.10: Summenfrequenzspektren von Methanol an der Grenzfläche zu Quarzglas für die Polarisationskombinationen ppp (a), ssp (b) und sps (c). Gezeigt ist der Bereich der OH-Streckschwingungen. Die durchgezogenen Linien stellen den numerisch berechneten Frequenzverlauf dar. Entnommen aus [14].

CH-Biegeschwingung, welche durch Fermiresonanz mit einer CH-Streckschwingung verstärkt wird sowie die antisymmetrische CH_3 -Streckschwingung bei 2983 cm^{-1} [71] [72].

Der Bereich der OH-Streckschwingungen ist in Abbildung 3.10 für die Polarisationskomponenten ppp (a), ssp (b) und sps (c) aufgetragen. Deutlich zu erkennen ist eine breite Bande von etwa 3000 cm^{-1} bis 3600 cm^{-1} mit einer Strukturierung. Augenscheinlich sind zwei Maxima bei circa 3200 cm^{-1} und bei 3400 cm^{-1} auszumachen. Auffällig ist die Verschiebung der SF-Spektren hin zu niederen Frequenzen im Vergleich zum gemessenen IR-Absorptionsspektrum (vergleiche Abbildung 4.1). Die starke Rotverschiebung der OH-Banden an der Methanol:Quarzglasgrenzfläche wurde auch für Methanol:Luft [73] und für Methanol in Zeoliten [74] [75] beobachtet. Weit mehr Untersuchungen wurden an der Grenzfläche Wasser:Luft [76] [77] [78] [79], Wasser:Quarz [80] [15] [16] [81] oder Wasser an anderen Flüssigkeiten [78] [82] [83] [84] durchgeführt. Die erhaltenen SF-Spektren weisen jeweils im OH-Streckschwingungsbereich eine starke Verschiebung hin zu tieferen Frequenzen und eine Doppelstruktur auf. Das niederfrequente Signal bei etwa 3200 cm^{-1} wird einer „eisartigen“ Konfiguration, der Bereich um 3400 cm^{-1} einem „volumenartigen“ Beitrag zugeschrieben. Die Bezeichnung „eisartig“ wird klarer, wenn man sich das FTIR-Spektrum von Methanoleis wie in Abbildung 4.2 gezeigt vergegenwärtigt.

Im Gegensatz zu Aceton und Ethanol sind bei Methanol die Wasserstoffbrücken wesentlich stärker ausgebildet. Führt man an der Grenzfläche Methanol:Quarzglas zeitaufgelöste Anrege- Abfrage-Experimente durch (siehe Referenz [14]), so ergibt sich ein komplexes Bild mit unterschiedlichen Relaxationszeiten abhängig von der Frequenz des Pump- bzw. Abfrageimpulses. Die erhaltenen Ergebnisse wurden mit einem sog. Umordnungsmodell (siehe Abbildung 3.11) interpretiert. Nach Anregung durch einen intensiven Laserimpuls werden Methanolketten aufgebrochen, dabei können sich weitere Wasserstoffbrücken zum Substrat hin ausbilden.

Bei Aceton bzw. Ethanol unterscheiden sich die erhaltenen Summenfrequenzspektren an Quarzglasgrenzflächen nicht wesentlich von denen an Luft. Dies lässt den Schluss zu, dass der Einfluss der Glasgrenzfläche auf diese Moleküle sehr begrenzt ist. Weiterhin fällt

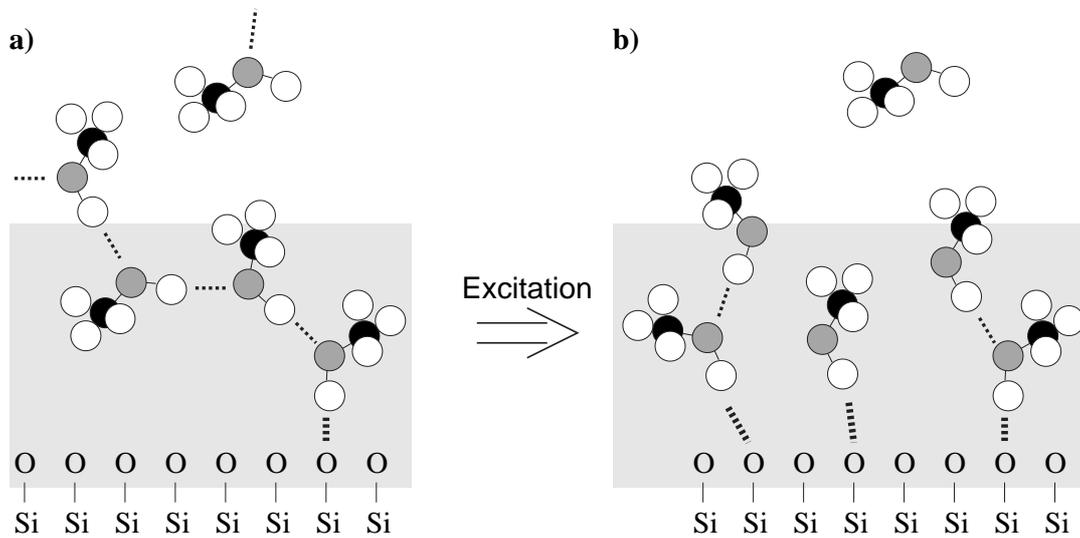


Abbildung 3.11: Umordnungsmodell: Nach der Anregung werden Methanolketten aufgebrochen, wobei dann weitere Wasserstoffbrücken zum Quarzglassubstrat ausgebildet werden können. Entnommen aus Referenz [14].

auf, dass sowohl an der Aceton:Quarzglasgrenzfläche wie auch bei der Ethanol:Quarzglasgrenzfläche die Schwingungen im CH-Streckschwingungsbereich dominieren. Aufgrund dieser Situation kann in guter Näherung eine mittlere Orientierung dieser beiden Moleküle gegenüber der Grenzfläche angegeben werden. Bei Methanol hingegen ist die maximale Intensität des SF-Signals im CH_3 -vergleichbar mit der im OH-Streckschwingungsbereich. Aufgrund dieser Tatsache konnten die Anrege- Abfrage-Messungen auch im OH-Streckschwingungsbereich durchgeführt werden.

Zusammenfassend stellt man fest, dass die Summenfrequenz-Spektroskopie von Aceton, Ethanol bzw. Methanol an Quarzglasgrenzflächen sehr gut reproduzierbare Ergebnisse liefert. Entscheidend hierfür ist die vorangegangene Reinigung und Behandlung der Quarzglassubstrate. In dieser Arbeit und in Referenz [14] erfolgte die Reinigung mit NaOH (beschrieben in Absatz 2.3.1). Wird das Substrat mit Säure gereinigt, so erhält man an Alkohol:Quarzglasgrenzflächen laut Referenz [73] kein oder nur ein sehr schwaches SF-Signal. Erklärt wird dieser Umstand mit der Orientierung an der Grenzfläche: an der mit Säure gereinigten SiOH-Oberfläche gehen die Alkoholmoleküle eine feste Bindung

ein, die Alkylkette zeigt derart in die Flüssigkeit, dass im CH-Bereich in der nächst tiefer liegenden Schicht eine ungeordnete Bilage entsteht. Im OH-Bereich neutralisieren sich die entstehenden SF-Signale gegenseitig. Die in dieser Arbeit verwendete Totalreflexionsgeometrie erleichtert die Aufnahme von SF-Spektren an Alkohol:Quarzglas-Grenzflächen zusätzlich.

Im CH-Streckschwingungsbereich lassen sich die erhaltenen SF-Spektren sehr gut mit Hilfe von IR-Absorptions- und Raman-Spektren erklären. Die erhaltene Rotverschiebung im OH-Bereich für Methanol sowie die Ähnlichkeit der SF-Spektren zu den FTIR-Spektren für festes Methanol legt den Schluss nahe, dass die Moleküle an der Grenzfläche ein geordnetes und ausgeweitetes Netzwerk von Wasserstoffbrücken geformt haben. Grund hierfür ist die Maximierung der Anzahl an Wasserstoffbrücken. Bei Ethanol stellt man im Bereich der OH-Streckschwingungen ebenfalls eine Rotverschiebung im Vergleich zum IR-Absorptionsspektrum fest. Die Amplitude im SF-Spektrum ist jedoch im Vergleich zu Methanol deutlich geringer, was durch zwei Effekte bedingt sein kann: Zum einen könnte eine destruktive Interferenz verschiedener OH-Streckschwingungen auftreten, zum anderen könnte eine sterische Behinderung von längeren Ethanolketten die Anzahl der an das Substrat gebundenen Moleküle verringern. Erste SF-Messungen an höheren Alkoholen zeigen ebenfalls im Rahmen der Messgenauigkeit ein recht geringes Signal im OH-Streckschwingungsbereich.

3.3 Wasser:Quarzglas

Im nächsten Abschnitt werden die Ergebnisse der Messungen an Wasser:Quarzglasgrenzflächen vorgestellt. Dabei werden Messreihen bei unterschiedlichen pH-Werten präsentiert. Im weiteren Verlauf stehen die Untersuchungen an schwerem Wasser (D_2O) im Fokus. Anschließend folgt ein Vergleich und eine Wertung der gewonnenen Ergebnisse.

3.3.1 Messungen an H_2O :Quarzglas

In Abbildung 3.12 sind alle drei relevanten Polarisationskombinationen ssp, ppp und sps im Bereich der OH-Streckschwingung für das System Wasser:Quarzglas dargestellt. Hier-

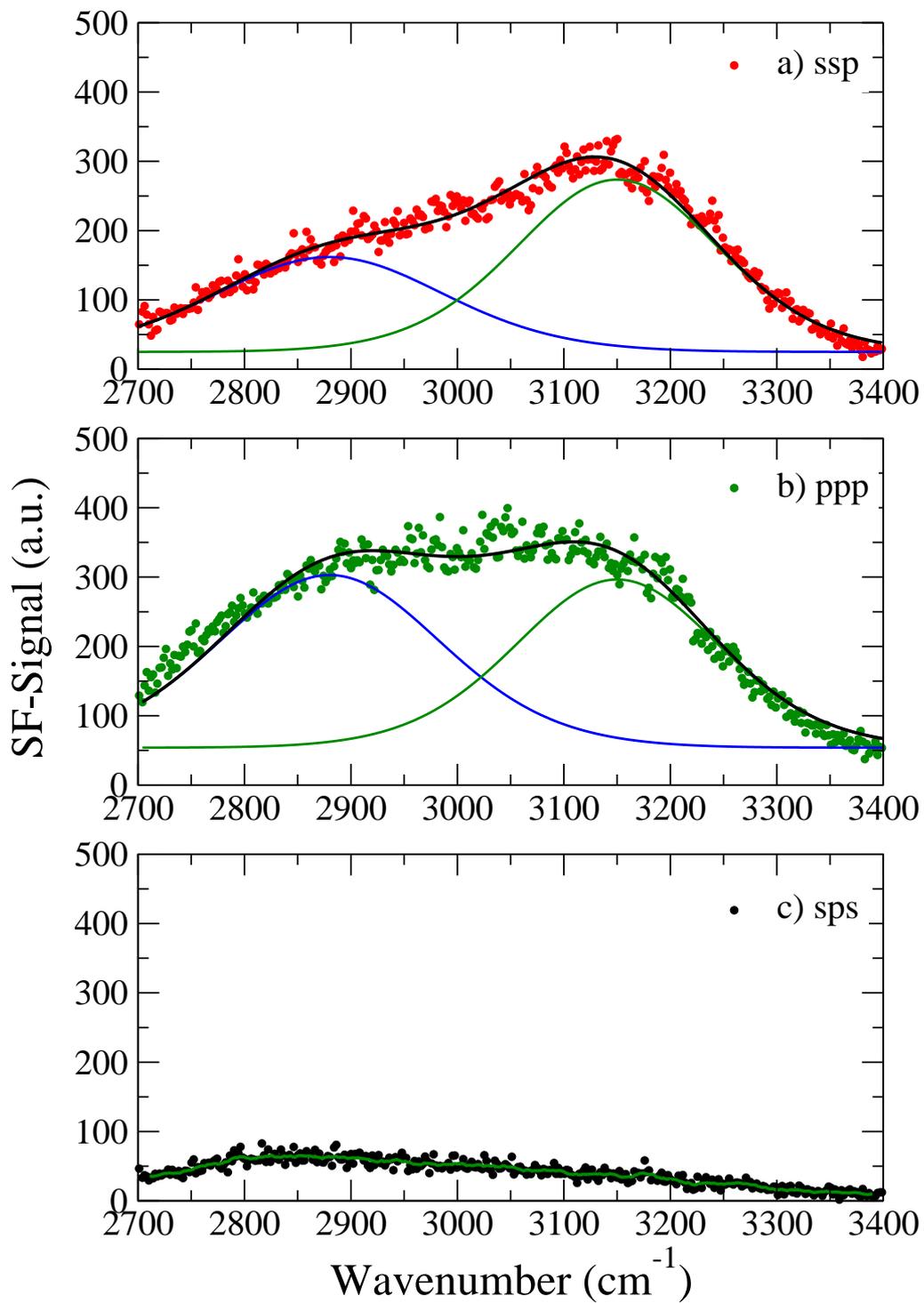


Abbildung 3.12: SF-Spektrum von Wasser auf Quarzglas. Die durchgezogenen Linien stellen den numerisch angepassten Frequenzverlauf dar.

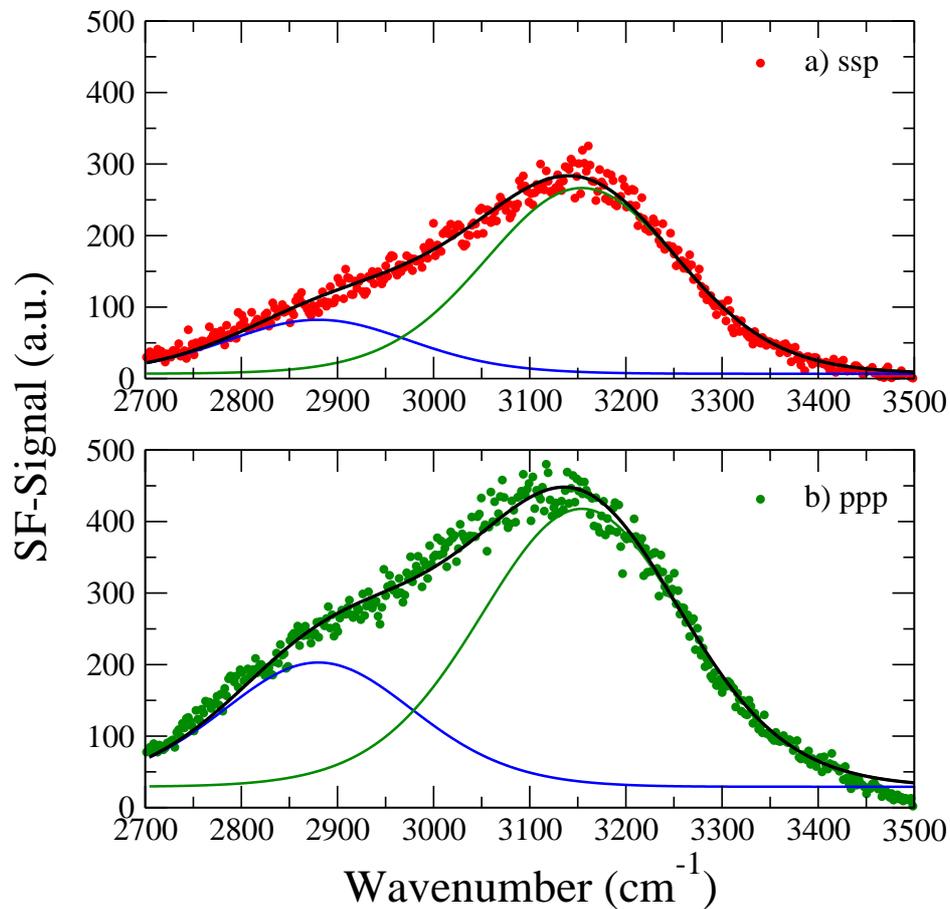


Abbildung 3.13: SF-Spektrum von Wasser (pH 9) auf Quarzglas. Die durchgezogenen Linien stellen den numerisch angepassten Frequenzverlauf dar.

bei handelt es sich um neutrales Wasser, d.h. es besitzt einen pH-Wert von 7. In Abbildung 3.12 sind sowohl in ssp- wie auch in ppp-Polarisation eine extrem breite, weitgehend strukturlose Bande deutlich zu erkennen. In ssp-Polarisation (a) weist das SF-Spektrum ein Maximum bei etwa 3180 cm^{-1} auf. Zu höheren Frequenzen fällt die Kurve steiler ab als auf die niederenergetische Seite. Gleichwohl umfasst das SF-Signal einen Bereich von etwa 700 cm^{-1} . In ppp-Polarisation (b) ist keine herausgehobene Frequenzposition auszumachen. Die Signalstärke in ssp-Polarisation ist deutlich geringer als in den anderen beiden Polarisationen; angedeutet ist ein Maximum bei etwa 2850 cm^{-1} . Beide Banden weisen eine Halbwertsbreite von mehr als 200 cm^{-1} auf.

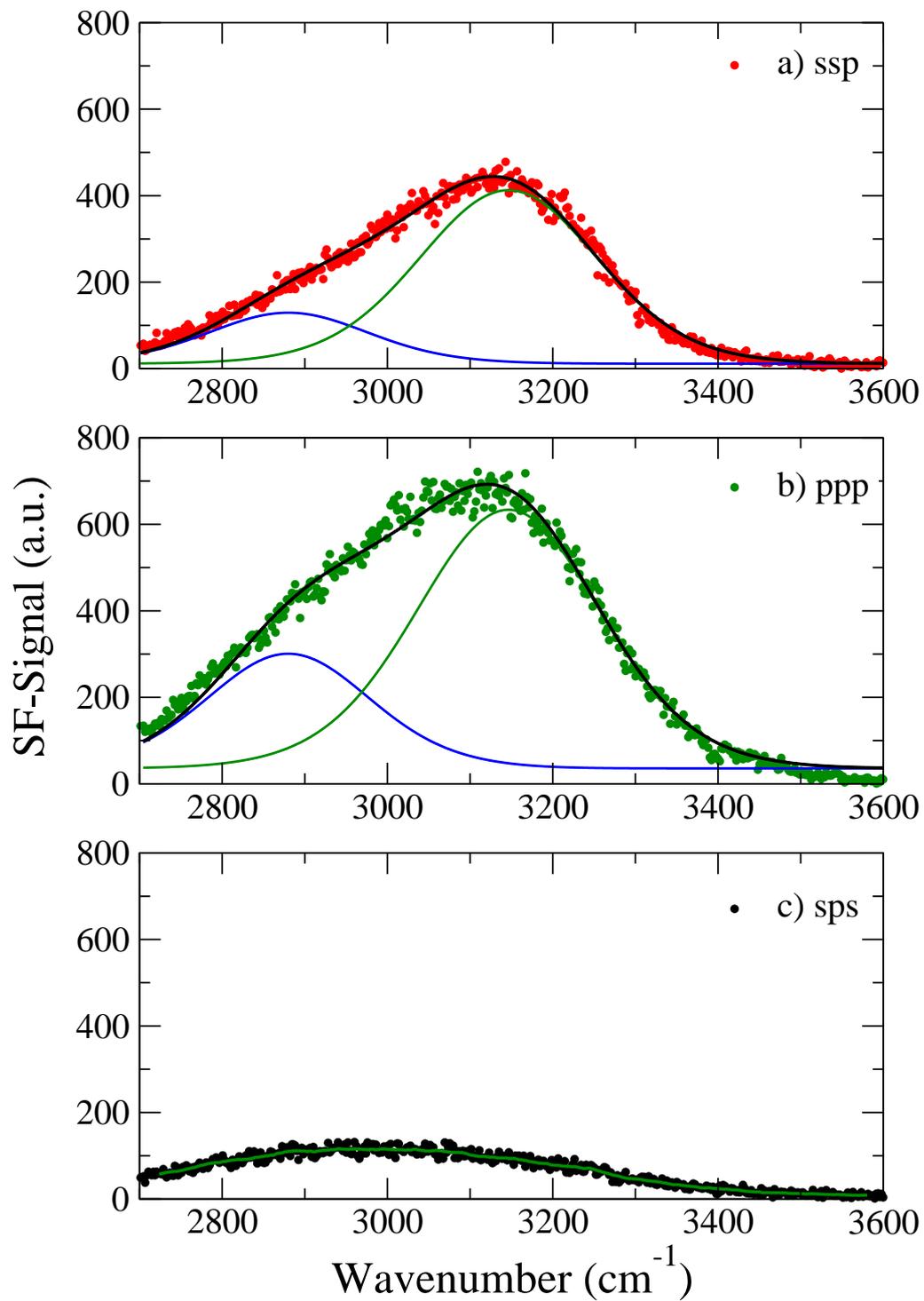


Abbildung 3.14: SF-Spektrum von Wasser (pH 11) auf Quarzglas. Die durchgezogenen Linien stellen den numerisch angepassten Frequenzverlauf dar.

Abbildung 3.13 zeigt das gewonnene Summenfrequenzsignal des Systems Wasser:Quarzglas bei einem pH-Wert des Wassers von 9. Die Präparation von Wasser mit Natriumhydroxid (NaOH) zum Einstellen verschiedener pH-Werte ist in Abschnitt 2.3.1 beschrieben. In ssp-Polarisation (a) ist ähnlich wie bei neutralem Wasser ein sehr breites und asymmetrisches Maximum zu sehen. Die Frequenzposition des Maximums ist leicht rot verschoben und liegt bei ungefähr 3160 cm^{-1} . In ppp-Polarisation (b) ist im Gegensatz zu Abbildung 3.12 (b) eine Art Doppelstruktur zu erkennen: zum einen ist das auch in (a) dominierende Maximum bei etwa 3180 cm^{-1} vorhanden, zum anderen ist bei circa 2900 cm^{-1} eine ausgeprägte Schulter vorhanden. Die Ergebnisse in sps-Kombination sind ähnlich wie in Abbildung 3.12 (c) und deshalb hier nicht dargestellt.

In Abbildung 3.14 ist das Summenfrequenz-Spektrum einer basischen wässrigen Lösung mit einem pH-Wert von 11 zu sehen. Dargestellt sind die alle drei relevanten Polarisationskombinationen. In ssp-Kombination zeigt sich wie bei den vorangegangenen Messungen ein breites Maximum bei circa 3150 cm^{-1} , ansonsten sind sich die SF-Spektren qualitativ ähnlich. In ppp-Polarisation (b) ist neben der breiten, asymmetrischen Bande mit einem Maximum bei 3150 cm^{-1} und einer Schulter bei 2900 cm^{-1} eine weitere kleine Schulter bei circa 3400 cm^{-1} auszumachen. Die Signalstärken nehmen von neutralem Wasser mit zunehmenden pH-Wert zu. Diese Tatsache ist konsistent mit Messungen anderer Gruppen [16] [81].

3.3.2 Messungen an D_2O :Quarzglas

In Abbildung 3.15 ist das SF-Spektrum von schwerem Wasser an der Quarzglasgrenzfläche zu sehen. Gezeigt sind Summenfrequenzspektren in ssp- und ppp-Polarisation. Deutlich zu erkennen ist in ssp-Polarisation (a) ein Maximum bei etwa 2550 cm^{-1} und eine Schulter bei etwa 2650 cm^{-1} . In ppp-Polarisation (b) ist eine Doppelstruktur zu erkennen; ein Maximum befindet sich bei 2550 cm^{-1} , das andere bei 2680 cm^{-1} . In sps-Polarisation (hier nicht gezeigt) trat kein nennenswertes Signal auf. Im Bereich der OH-Streckschwingungen wurde kein SF-Signal detektiert, dies deutet darauf hin, dass die Probe nicht mit leichtem Wasser kontaminiert war.

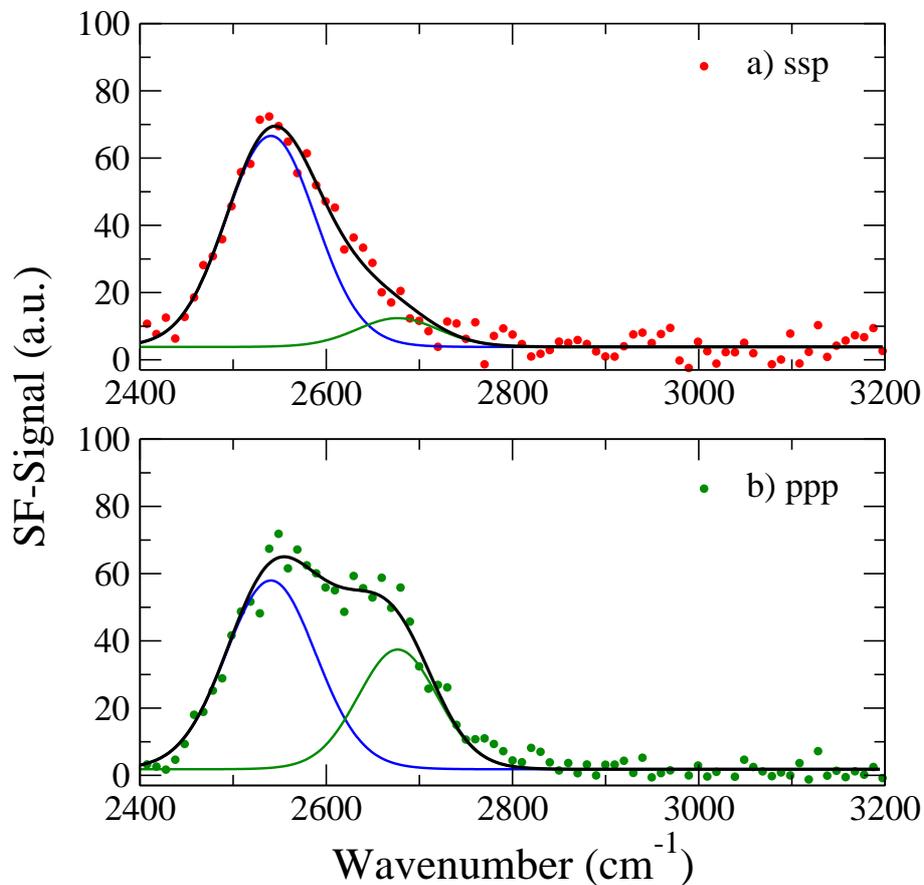


Abbildung 3.15: SF-Spektrum von schwerem Wasser auf Quarzglas. Die durchgezogenen Linien stellen den numerisch angepassten Frequenzverlauf dar.

Das IR-Absorptionsmaximum von D_2O im Volumen liegt bei etwa 2500 cm^{-1} [58], die Bande ist sehr breit und reicht von 2200 cm^{-1} bis 2800 cm^{-1} . Raman-aktiv sind die OD-Streckschwingungen bei 2385 cm^{-1} und 2490 cm^{-1} .

3.3.3 Diskussion

Bisher wurden zahlreiche Untersuchungen mittels Summenfrequenz-Spektroskopie an Wasseroberflächen durchgeführt. Ein Übersichtsartikel über den bisherigen Kenntnisstand mit Messungen an den Grenzflächen Wasser:Luft bzw. wässrigen Lösungen:Luft ist in Referenz [17] gegeben. Das SF-Spektrum einer Wasser:Luft Grenzfläche ist im Wesentli-

chen durch drei Charakteristika gekennzeichnet: zwei relativ breite Maxima bei ungefähr 3150 cm^{-1} und 3400 cm^{-1} sowie eine schmale Absorption bei 3700 cm^{-1} [76] [85] [86]. Die Interpretation des Maximums bei 3700 cm^{-1} ist in der Literatur unstrittig; es wird einer OH-Streckschwingung von Wassermolekülen an der Oberfläche, bei denen ein Wasserstoffatom frei schwingen kann, zugeschrieben. Folgerichtig wird diese Schwingung als „freie-OH“ oder „dangling-OH“ Streckschwingung bezeichnet. Kontrovers ist die Interpretation der beiden anderen Maxima. Das niederfrequente wird bisweilen als „eisartig“ bzw. symmetrische Streckschwingung von symmetrisch gebundenen Wassermolekülen bezeichnet. Das Maximum bei 3400 cm^{-1} wird dieser Diktion zu folge ungeordnetem Wasser an der Oberfläche zugeordnet. Der zweite Ansatz folgt theoretischen Berechnungen für Eis [87]. Das niederenergetische Maximum wird denjenigen Wassermolekülen zugeordnet, die stark wasserstoffverbrückt sind. Schwächere Wasserstoffbrücken resultieren in dem Maximum bei 3400 cm^{-1} . Unabhängig von dieser Interpretation ist die allgemein akzeptierte Feststellung, dass an der Wasseroberfläche die Moleküle derart orientiert sind, dass die Wasserstoffatome leicht in die Flüssigkeit zeigen und etwa 20% der H_2O -Moleküle an der Oberfläche ein „freies Wasserstoffatom“ aufweisen [76].

Die Orientierung der Wassermoleküle an der Grenzfläche zu CCl_4 bzw. Luft wurde in Referenz [88] detailliert untersucht. Die erhaltenen SF-Spektren wurden im OH-Bereich mit für das System Wasser:Luft mit sechs Gaußlinien angepasst. Es stellte sich heraus, dass eine sinnvolle Anpassung der Kurven nur dann gelang, wenn die Amplituden dreier Gaußkurven negative Werte annehmen. Die Analyse der Spektren ergab weiterhin, dass die „freie OH“ von der Grenzfläche weg zeigt, wohingegen die Moleküle, die für die „eis-artige“ bzw. „flüssig-artige“ Maxima bei 3170 cm^{-1} und 3310 cm^{-1} verantwortlich sind, in das Volumen zeigen. Die Orientierung und Vorzeichen der Amplituden wurden in einem Folgeexperiment mittels eines Isotopieeffekts (Verwendung von HDO in unterschiedlichen Molenbruchteilen) [89] überprüft und bestätigt.

Bei den hier vorgestellten Messungen am System Wasser:Quarzglas existiert keine freie OH-Streckschwingung bei 3700 cm^{-1} . Diese Tatsache ist konsistent mit Messungen anderer Gruppen [90], die ionische Flüssigkeiten relativ großer Ionen (RTIL, BMSI und BETI) an der Grenzfläche zu SiO_2 untersucht haben. Die dort als Referenz aufgenomme-

nen Spektren von Wasser:Quarzglas sind qualitativ mit den in dieser Arbeit gemessenen vergleichbar. Es existiert eine Art Doppelstruktur mit sehr breiten Maxima bei 3150 cm^{-1} bzw. 3400 cm^{-1} . Diese Verschiebung hin zu höheren Frequenzen kann mit der Reinigung der verwendeten Quarzglasprismen erklärt werden. Die Autoren verwendeten unter anderem eine Piranha-Lösung, wohingegen in der vorliegenden Arbeit die Präparation der Quarzglasgrenzfläche wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben mit einer Natriumhydroxid-Lösung geschah. Die Art der Probenpräparation führt zu qualitativ sehr ähnlichen SF-Spektren, die Maxima sind aber deutlich hin zu niedrigeren Frequenzen verschoben.

Der Einfluss einer geordneten α -Quarz (0001) Oberfläche auf Wasser wurde in Referenz [15] mittels Summenfrequenz-Spektroskopie untersucht. Es stellte sich heraus, dass die SF-Spektren von Wasser auf der α -Quarz (0001) Oberfläche gegenüber denen auf amorphen Quarzglas verschieden sind. Der Unterschied manifestiert sich vor allem in einer Verschiebung des niederfrequenten Maximums („ice-like peak“) hin zu niedrigeren Frequenzen. Das höherfrequente Maximum ändert sich nur geringfügig. Die Autoren schließen daraus, dass die kristalline Oberfläche eine ordnende Wirkung auf die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen ausübt.

Aufgrund der Tatsache, dass α -Quarz (0001) eine D_3 Symmetrie ohne Inversionszentrum besitzt, verschwinden nicht alle Komponenten von $\chi^{(2)}$ [16]. Der Beitrag des Substrats kann allerdings bei einem Winkel von 30° gegen die Kristallachse minimiert werden. Misst man nun bei einem Winkel von $\pm 5^\circ$ gegenüber dieser Position, so kann nach einer mathematischen Rechnung sowohl der Real- wie auch der Imaginärteil der nichtlinearen Oberflächenszeptibilität bestimmt werden. Durch diese phasensensitive Technik kann ein Rückschluss auf die tatsächliche Orientierung der Wassermoleküle bezüglich der Grenzfläche gezogen werden.

In Abbildung 3.16 sind der Real- bzw. Imaginärteil von $\chi^{(2)}$ der Wasserschicht aufgetragen. Die Interpretation ist wie folgt: Ist der Imaginärteil von $\chi^{(2)}$ negativ, so sind die Sauerstoffatome des Wassers in Richtung der Quarzgrenzfläche orientiert. Bei positivem Imaginärteil zeigen die Wasserstoffatome in Richtung der Grenzfläche. Diese Parametrisierung der Spektren im OH-Frequenzbereich wurde bei den in Abbildung 3.12-3.13 gezeigten Daten ebenfalls vorgenommen. Aufgrund der fehlenden freien OH-Streck-

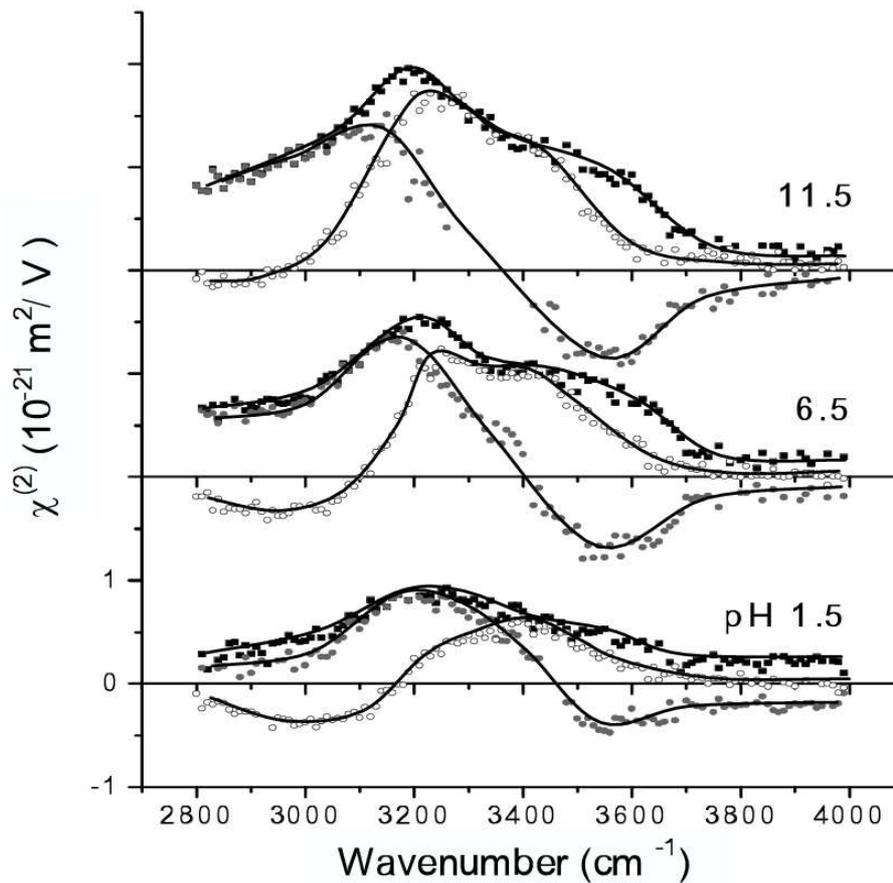


Abbildung 3.16: Betrag (schwarze Quadrate), Real- (schwarze Punkte) und Imaginärteil (offene Kreise) von $\chi^{(2)}$ abgeleitet aus den SF-Spektren in ssp-Polarisation von wässrigen Lösungen unterschiedlicher pH-Werte an einer α -Quarz (0001) Grenzfläche. Die durchgezogenen Linien dienen der Augenführung. Entnommen aus [16].

schwingung kann jedoch keine eindeutige Aussage über die Vorzeichen der Amplituden getroffen werden. Nimmt man jedoch die Ergebnisse anderer Gruppen [16] [81] bei der Interpretation zur Hilfe, so ist ein positiver Realteil der „eisartigen“ und ein negativer Realteil der „flüssigartigen“ Komponente der nichtlinearen Suszeptibilität zweiter Ordnung das Szenario, welches die erhaltenen SF-Spektren am Besten beschreibt. Aussagen über den Imaginärteil von $\chi^{(2)}$ sind noch schwerer zu treffen, allerdings deutet sich eine negative Komponente im Bereich der „eisartigen“ Komponente und eine positive im „flüssigkeitsähnlichen“ Bereich an.

Die in den Abbildungen 3.12, 3.13 und 3.14 gezeigten Messungen können wie folgt interpretiert werden: Durch die Reinigung der Quarzglassubstrate mit NaOH bilden sich mit dem Substrat relativ starke Wasserstoffbrückenbindungen aus. Aufgrund dieser Tatsache sind die in dieser Arbeit erhaltenen SF-Spektren um etwa 150 cm^{-1} rot verschoben. An der breiten OH-Bande können keine gravierenden Änderungen festgestellt werden, d.h. es existiert auch in diesem Fall eine „eisartige“ und eine „flüssigkeitsähnliche“ Bande. Die leichte Rotverschiebung der SF-Spektren bei höheren pH-Werten ist konsistent mit Messungen anderer Gruppen [15] [85]. Dies gilt ebenso für ein erhöhtes SF-Signal bei steigendem pH-Wert.

Summenfrequenzspektren im OD-Streckschwingungsbereich sind in der Literatur nach bisherigem Kenntnisstand nicht bekannt. Meist wird schweres Wasser lediglich als „Verdünnung“ für leichtes Wasser verwendet, um auf die Orientierung der OH-Dipole [89] schließen zu können. SF-Spektren von D_2O -Eis adsorbiert auf einer CO/Pt(111) Oberfläche [91] bei 130 K zeigen neben Banden bei 2520 cm^{-1} und 2460 cm^{-1} auch ein Maximum bei 2285 cm^{-1} . Die Autoren gehen davon aus, dass es sich um kristallines D_2O -Eis handelt. Vergleicht man die SF-Spektren und zieht die inhomogene Verbreiterung bei Flüssigkeiten in Betracht, so sind die in Abschnitt 3.3.2 gezeigten SF-Spektren plausibel.

Kapitel 4

Summenfrequenz-Spektroskopie im UHV

Im folgenden Kapitel werden zuerst die FTIR-Spektren einer dünnen Methanolschicht ($d \approx 1 \mu\text{m}$) bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Im zweiten Abschnitt werden die Summenfrequenzmessungen an einer makroskopisch dicken, festen Methanolschicht vorgestellt. Summenfrequenzspektren bei „geringen“ Bedeckungen sind in Abschnitt 4.3 Gegenstand der Untersuchungen. Am Ende des Kapitels werden die erhaltenen Ergebnisse diskutiert.

4.1 FTIR-Spektren von Methanol bei unterschiedlichen Temperaturen

Die Präparation und Durchführung der nachfolgend vorgestellten Messungen ist in Abschnitt 2.3.2 beschrieben. Die etwa $1 \mu\text{m}$ dicke Methanolschicht wird sukzessive abgekühlt; in einem Intervall von 10 K bzw. 20 K werden Spektren aufgenommen. Spektren von Methanol und deuteriertem Methanol in verschiedenen Phasen wurde bereits 1961 gemessen [92]. Die Struktur von Methanol in sämtlichen Phasen ist jedoch immer noch Gegenstand theoretischer [93] und experimenteller [94] Untersuchungen.

In Abbildung 4.1 (a) ist das Kleinsignalspektrum von flüssigem Methanol bei Raumtemperatur dargestellt. Ein Vergleich mit Spektren aus Literaturangaben [58] [92] zeigt eine vollständige Übereinstimmung, d.h. Verunreinigungen können innerhalb der Messgenauigkeit ausgeschlossen werden.

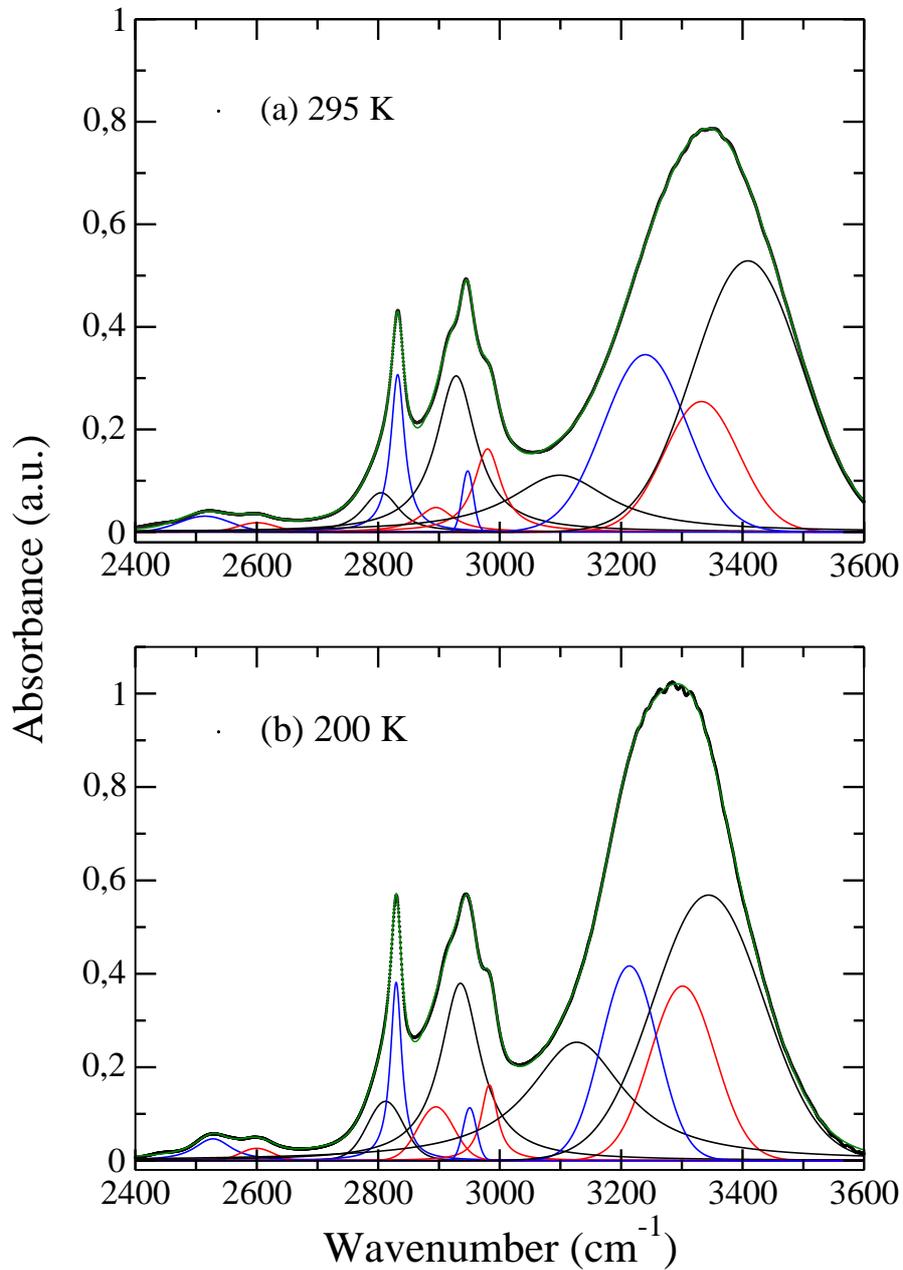


Abbildung 4.1: FTIR-Spektrum einer Methanolschicht bei Raumtemperatur (a) und bei 200 K (b). Erläuterungen im Text.

In Tabelle 4.1 sind die Frequenzpositionen der numerisch angepassten Messung an Me-

beob. Linienpos. (cm^{-1})	angep. Linienpos. (cm^{-1})	Breite (cm^{-1})	Zuordnung [71]
2522	2514	100	$\delta(\text{COH}) + \gamma(\text{CH}_3) \text{ A}''$
2596	2600	73	$\delta(\text{CH}_3) + \gamma(\text{CH}_3) \text{ A}''$
2805	2804	86	$2\delta(\text{CH}_3) \text{ s A}'$
2833	2832	28	$\nu(\text{CH}_3) \text{ s A}'$
~ 2890	2895	70	$2\delta(\text{CH}_3) \text{ A}'$
2900	n.a.	n.a.	zu $\nu(\text{OH})$ *
2916	2928	80	$\nu(\text{CH}_3) + \delta(\text{CH}_3) \text{ A}''$
2945	2947	22	$\nu(\text{CH}_3) \text{ as A}''$
2980	2980	22	$\nu(\text{CH}_3) \text{ as A}'$
3351	3099	200	$\nu(\text{OH}) \text{ A}'$
	3239		
	3332		
	3408		

Tabelle 4.1: Frequenzposition, spektrale Breite und Zuordnung der Linien im Bereich der CH- und OH-Streckschwingungen bei Raumtemperatur. ν steht für Streckschwingung, γ für Kippschwingung und δ für Biegeschwingung.

thanol bei Raumtemperatur und ihre Zuordnung aufgelistet. Die einzelnen Schwingungen der gemessenen Spektren wurden mit Voigtfunktionen angepasst. Dabei stellt sich heraus, dass für die Linien im CH-Streckschwingungsbereich Lorentzprofile die beste Annäherung ergeben. Im OH-Streckschwingungsbereich erfolgt eine Parametrisierung der erhaltenen Kurven mittels Gaußkurven. Die erhaltenen Werte stimmen sehr gut mit Literaturwerten [71] überein.

Bei einer Temperatur von 200 K liegt Methanol im flüssigen Aggregatzustand vor; das entsprechende Spektrum in der CH-OH-Streckschwingungsbande ist in Abbildung 4.1 (b) dargestellt. Der Schmelzpunkt von Methanol liegt bei 175,7 K. Gegenüber Darstellung 4.1 (a) ist vor allem im OH-Streckschwingungsbereich eine Verschiebung des Maximums von 3351 cm^{-1} bei 295 K hin zu etwa 3290 cm^{-1} bei 200 K zu beobachten. Qualitativ

zeigt sich in der CH_3 -Streckschwingungsbande keine gravierende Änderung gegenüber dem FTIR-Spektrum bei Raumtemperatur.

Bei einer Temperatur von 150 K, d.h. es handelt sich bereits um festes Methanol, ist eine deutlich veränderte Struktur im Bereich der OH-Streckschwingungsbande zu erkennen. Das Spektrum ist in Abbildung 4.2 (a) dargestellt. Das Maximum dieser Schwingung befindet sich bei etwa 3280 cm^{-1} . Bei circa 3130 cm^{-1} zeigt sich eine deutlich ausgeprägte Schulter. Im CH-Streckschwingungsbereich bildet sich eine Unterstrukturierung im Vergleich zu Methanol bei Raumbedingungen aus. Die Frequenzpositionen ändern sich jedoch nur geringfügig.

Diese Strukturierung der CH_3 -Schwingungen sowie eine weitere Rotverschiebung setzt sich bei tieferen Temperaturen fort. Abbildung 4.2 (b) zeigt das FTIR-Spektrum von festem Methanol bei einer Temperatur von 80 K. Die maximale Absorption der Schwingungen im CH_3 -Bereich nähert sich derjenigen im OH-Bereich an. Außerdem sei darauf hingewiesen, dass z.B. die Breite der symmetrischen CH_3 -Streckschwingung von 28 cm^{-1} auf 20 cm^{-1} abnimmt.

In Tabelle 4.2 sind die beobachteten und numerisch angepassten Linienpositionen sowie die spektralen Breiten und eine Zuordnung der gefundenen Frequenzen für Methanol bei 80 K gegeben. Generell lässt sich sagen, dass die Verschiebung im CH-Streckschwingungsbereich geringer ist als im OH-Streckschwingungsbereich. Das Maximum der OH-Streckschwingungsbande weist z.B. eine Verschiebung um etwa 90 cm^{-1} hin zu niederen Frequenzen auf. Außerdem fällt die Absorption bei höheren Frequenzen stärker ab als in der flüssigen Phase. Die Schulter bei 3450 cm^{-1} wurde nicht angepasst. Einzelne Kombinationsmoden zwischen 2400 cm^{-1} und 2700 cm^{-1} treten stärker als bei der Flüssigkeit hervor. Die Zuordnung in diesem Bereich sind mit einem Fragezeichen versehen, auch wurde wegen der geringen Intensität nicht jedes Maximum mit einer eigenen Kurve angepasst.

Methanol existiert in der festen Phasen mindestens in vier verschiedenen Zuständen. Erfolgt eine abrupte Abkühlung z.B. auf Stickstofftemperatur, so bildet sich amorphes

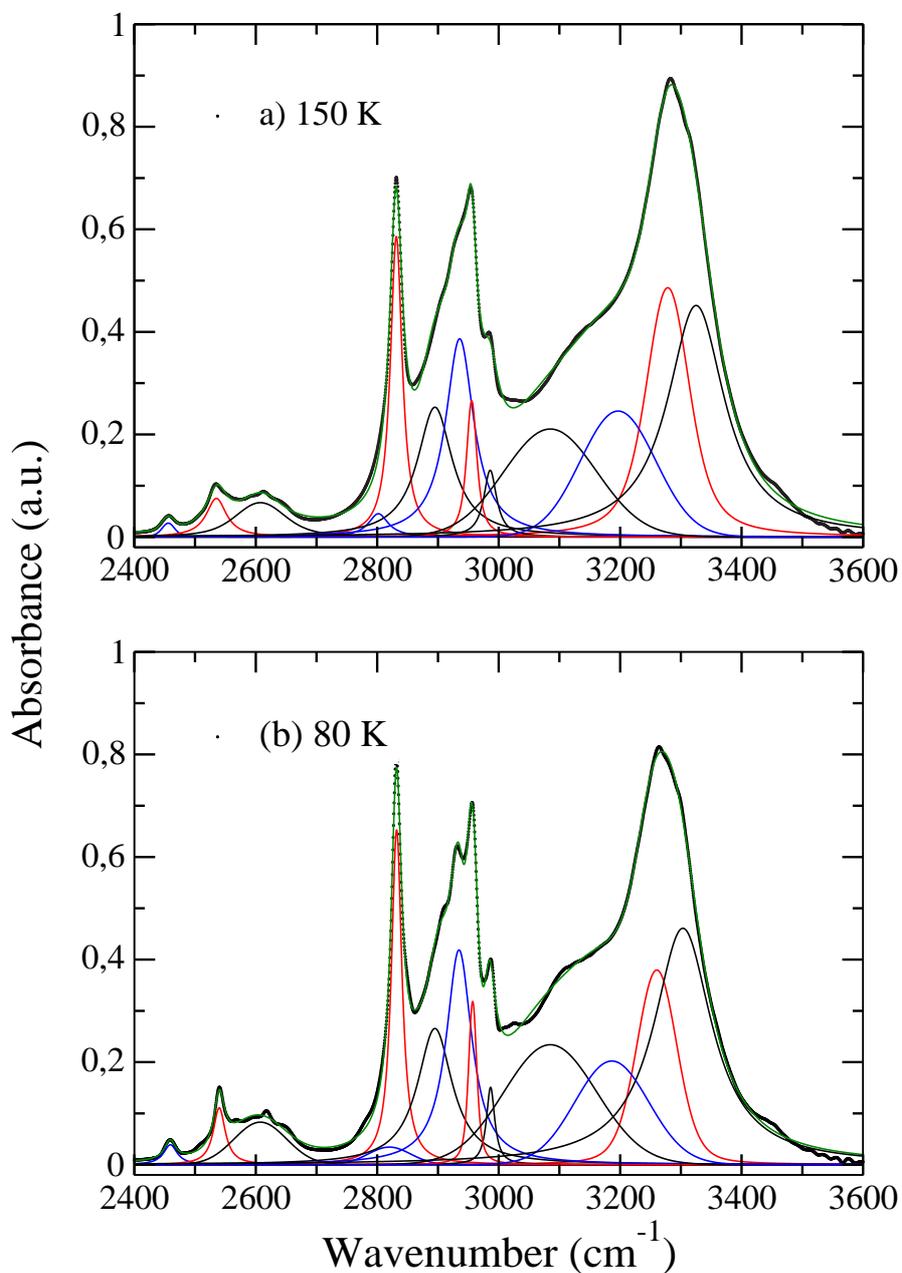


Abbildung 4.2: FTIR-Spektrum einer festen Methanolschicht bei 150 K (a) und 80 K (b). Erläuterungen im Text.

(„glasartiges“, „vitreous“ [92]) Methanol. Das Infrarot-Absorptionsspektrum von Methanol in der amorphen Phase ist in Referenz [92] dargestellt. Wird dieses amorphe Methanol

beob. Linienp. 80 K (cm^{-1})	ang. Linienp. (cm^{-1})	Breite (cm^{-1})	Zuordnung [71][92]
2457	2459	27	$2\gamma(\text{CH}_3) \text{ A}''$
2540	2539	23	$\delta(\text{COH}) \text{ A}'' + \gamma(\text{CH}_3) \text{ A}'$
2568	n.a.	n.a.	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{as}} \text{ A}'' + \gamma(\text{CH}_3) \text{ A}'$
2617	2607	101	$\delta(\text{COH}) \text{ A}'' + \gamma(\text{CH}_3) \text{ A}''$
2645	n.a.	n.a.	?
2820	2820	82	$2\delta(\text{CH}_3)_{\text{as}} \text{ A}''$
2832	2832	20	$\nu(\text{CH}_3)_{\text{s}} \text{ A}'$
2912	2895	70	$2\delta(\text{CH}_3)$
2932	2935	51	$\nu(\text{CH}_3)_{\text{as}} \text{ A}'' *$
2955	2957	20	$\nu(\text{CH}_3)_{\text{as}} \text{ A}' *$
2986	2987	16	$\nu(\text{CH}_3)_{\text{as}} \text{ A}' *$
3100 } 3264 } 3450 }	3085 } 3186 } 3260 } 3303 }	180 144 87 125	$\nu(\text{OH}) \text{ A}'$

Tabelle 4.2: Frequenzposition, spektrale Breite und Zuordnung der Linien im Bereich der CH- und OH-Streckschwingungen bei 80 K. Erklärung im Text. *: Die Zuordnung ist nicht eindeutig; mindestens eine Schwingung wird einem Oberton einer antisymmetrischen Streckschwingung und einem Oberton oder Kombinationston einer CH_3 -Biegeschwingung zugewiesen. Dieser wird dann als sog. Fermi-Resonanz bezeichnet.

auf etwa 130 K erwärmt, so bildet sich eine Kristallstruktur aus [92]. Diese Struktur wird als α -Phase bezeichnet. Erfolgt eine weitere Erwärmung, ergibt sich ein weiterer Phasenübergang zur β -Phase bei etwa 159 K, was anhand von Raman-Spektren nachgewiesen werden kann.

Wird Methanol langsam abgekühlt, so erfolgt bei 175,37 K [94] ein Phasenübergang zur festen Phase und liegt in der β -Phase vor. Setzt man den Abkühlungsprozess weiter fort, so folgen zwei weitere Phasenübergänge: bei 159 K existiert ein Phasenübergang erster

Ordnung zu einem metastabilen Zwischenstadium; danach erfolgt ein Phasenübergang zweiter Ordnung bei 156 K zur stabilen α -Phase von festem Methanol.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass bei sehr hohen Drücken von einigen GPa eine weitere, bisher unbekannte Phase von festem Methanol vorliegt [95].

Ein Vergleich mit den in Referenz [92] dargestellten Absorptionsspektren ergibt, dass es sich bei den in Abbildung 4.2 (a) bzw. (b) gezeigten FTIR-Spektren um eine kristalline Phase von Methanol handelt. Es existieren jedoch kaum Unterschiede im Absorptionsspektrum von Methanol in der α -Phase bzw. β -Phase [92].

Strukturuntersuchungen an kristallinem Methanol wurden bisher mit unterschiedlichen Methoden durchgeführt. Es wurde versucht, die Kristallstruktur mittels Röntgenbeugung [96], Infrarot-Absorptionsspektroskopie [92], Raman-Spektroskopie [94] [97], Neutronenbeugung [94] [98] bzw. NMR-Spektroskopie [99] zu bestimmen. Ergebnisse von Röntgenbeugungsmessungen in Referenz [96] ergeben für die β -Phase von festem Methanol die Kristallstruktur D_{2h}^{17} - $Cmcm$. Vier Moleküle befinden sich in der orthorhombischen Einheitszelle. Die Moleküle sind in einer zickzack-förmigen Kette angeordnet. Alle Elemente dieser Kette liegen in einer Ebene, die Methylgruppe wird hierbei als eine Einheit betrachtet. Die Wasserstoffatome, welche die Wasserstoffbrücke bilden, liegen nicht auf halben Weg zwischen den Sauerstoffatomen. Die zickzack-förmigen Ketten sind parallel zur (100)-Ebene ausgerichtet. Aus dieser Anordnung folgt, dass eine große thermische Beweglichkeit senkrecht zur Ebene existieren muss.

Für die Struktur von α -Methanol wurden zwei Möglichkeiten diskutiert [96]. Zum einen eine C_{2h}^2 - $P2_{1/m}$ Struktur, zum anderen eine C_2^2 - $P2_1$ Struktur. Zwei Methanolkoleküle befinden sich dieser Referenz zufolge in der Einheitszelle, möglicherweise wird diese Struktur durch ein Übergitter überlagert. Die in Referenz [97] gewonnen Raman- und Ferninfrarot-Spektren legen den Schluss nahe, dass C_2^2 - $P2_1$ die Raumgruppe mit der größten Übereinstimmung zu den bisherigen Experimenten darstellt. α -Methanol besteht wiederum aus unendlich langen, wasserstoffverbrückten Ketten [98], die C-O Bindung ist gegen die „Kettenebene“ geneigt. Schließlich sei noch erwähnt, dass in Referenz [94] eine

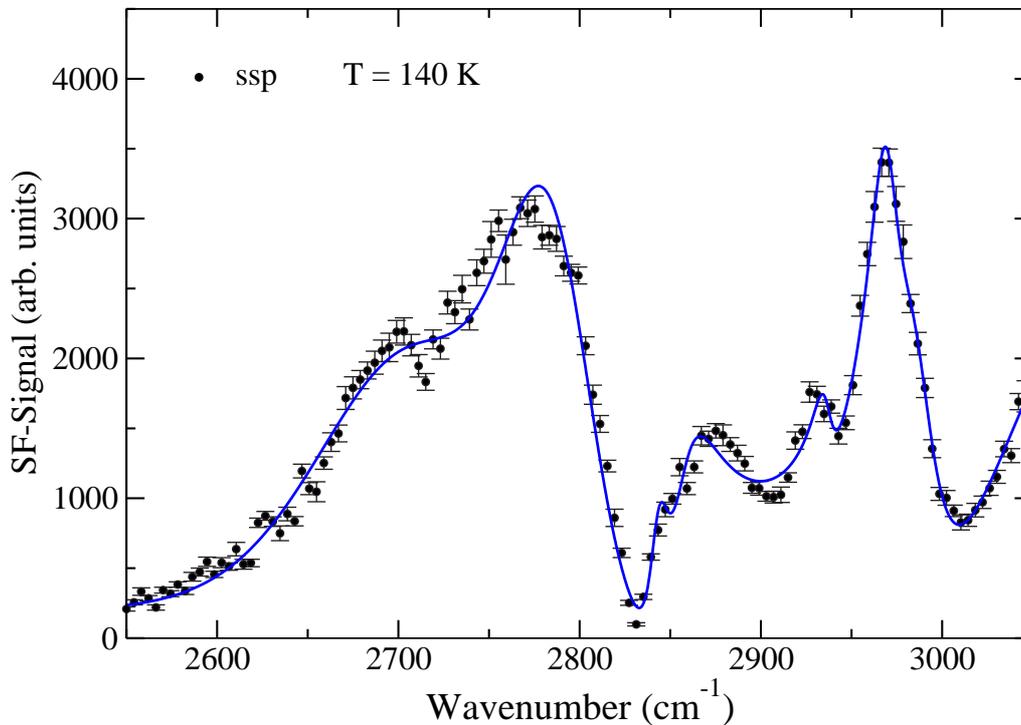


Abbildung 4.3: SF-Spektrum einer Methanoleis-Schicht auf Pt(111). Die durchgezogene Linie stellt die numerische Anpassung dar. Erklärungen im Text.

Übergangsmatrix für den Übergang von der α -Phase hin zur β -Phase angegeben wird.

4.2 Makroskopische Schichten von CH_3OH auf Pt(111)

Nachdem im letzten Abschnitt die Ergebnisse der FTIR-Messungen an einer Methanolschicht vorgestellt worden sind, werden nun Summenfrequenzspektren an einer makroskopisch dicken Methanolschicht auf Pt(111) unter UHV-Bedingungen gezeigt.

In den Abbildungen 4.3 und 4.4 sind die SF-Spektren in ssp-Polarisation im CH- und OH-Streckschwingungsbereich einer Methanolschicht gezeigt. Methanol wurde bei etwa 140 K auf den Pt(111)-Kristall adsorbiert. Die weißliche Schicht hatte eine makroskopische Ausdehnung, die Dicke der Schicht wurde mit einem μm abgeschätzt.

Der Beitrag zum SF-Signal in Abbildung 4.3 im Bereich von $2600\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ wird, wie

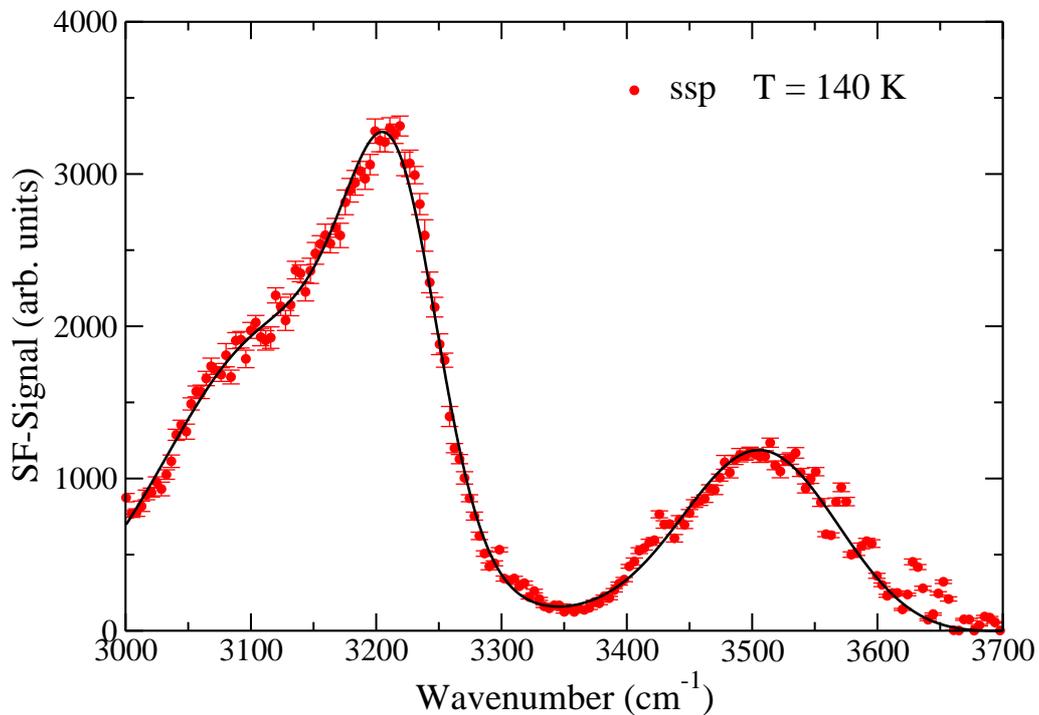


Abbildung 4.4: SF-Spektrum einer festen Methanolschicht auf Pt(111) im OH-Streckschwingungsbereich. Die durchgezogene Linie stellt die numerische Anpassung dar. Erklärungen im Text.

auch bei den FTIR-Messungen (vergl. Tabelle 4.2), Kombinationsmoden zugeordnet. Die angepassten Werte weisen jedoch gegenüber Abbildung 4.2 eine Rotverschiebung von etwa 70 cm^{-1} auf. Im CH-Streckschwingungsbereich kann das SF-Spektrum mit dem Datensatz der in Tabelle 4.2 der FTIR-Spektren aufgeführten Linien angepasst werden. Hinsichtlich der Intensität der einzelnen Beiträge ist anzumerken, dass sowohl konstruktive wie auch destruktive Interferenz zwischen benachbarten Moden möglich ist. Das erhaltene SF-Spektrum ist deswegen bezüglich der Frequenzpositionen, jedoch nicht notwendigerweise mit der Intensität der im FTIR-Spektrum erhaltenen Linien zu vergleichen.

Im Bereich der OH-Streckschwingungen sind im SF-Spektrum (Abbildung 4.4) bei einer Temperatur von 140 K drei hervorgehobene Frequenzpositionen zu beobachten: bei etwa 3100 cm^{-1} befindet sich eine Schulter, des Weiteren sind zwei Maxima bei 3220 cm^{-1} beziehungsweise 3500 cm^{-1} zu erkennen. Die numerische Anpassung der Daten erfolgte

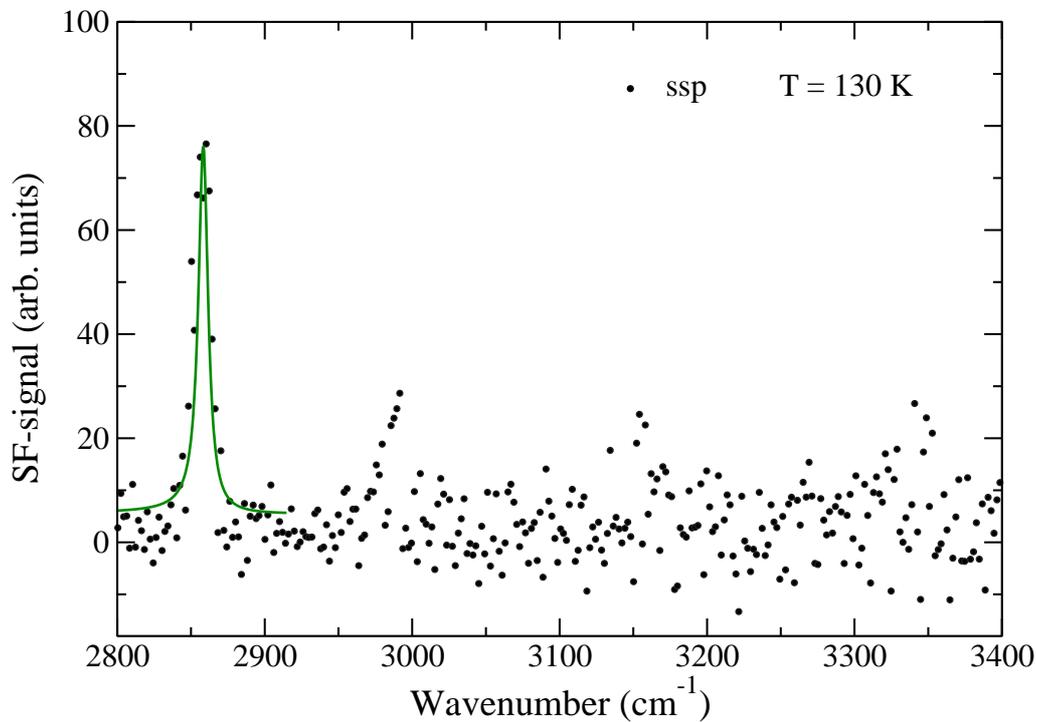


Abbildung 4.5: SF-Spektrum von CH_3OH auf $\text{Pt}(111)$ bei etwa 130 K. Die durchgezogene Linie entspricht einer numerischen Anpassung im Bereich von $2800 - 2950 \text{ cm}^{-1}$; Fehlerbalken sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.

mit drei Gaußlinien bei 3115 cm^{-1} , bei 3220 cm^{-1} und bei 3505 cm^{-1} . Die Frequenzbreiten betragen 290 cm^{-1} , 100 cm^{-1} bzw. 210 cm^{-1} . Die Schulter und das niederfrequente Maximum sind auch bei den FTIR-Spektren bei 150 K bzw. 80 K auszumachen, das Maximum bei etwa 3500 cm^{-1} ist dort nicht vorhanden.

4.3 Geringe Bedeckungen von CH_3OH auf $\text{Pt}(111)$

In Abbildung 4.5 ist das SF-Spektrum in ssp-Polarisation von adsorbiertem Methanol auf $\text{Pt}(111)$ nach einer Dosierung von etwa 50 L ($1 \text{ L} = 1,33 \text{ mbar} \cdot 10^{-6} \text{ s}$) zu sehen. Die Adsorption von Methanol erfolgt bei einer Temperatur von etwa $130 \text{ K} \pm 10 \text{ K}$. Deutlich zu erkennen ist ein Maximum bei etwa 2850 cm^{-1} . Außerdem kann bei ungefähr 2970 cm^{-1} ein Beitrag zum SF-Signal vermutet werden. In ppp-Polarisation (nicht dargestellt) ist

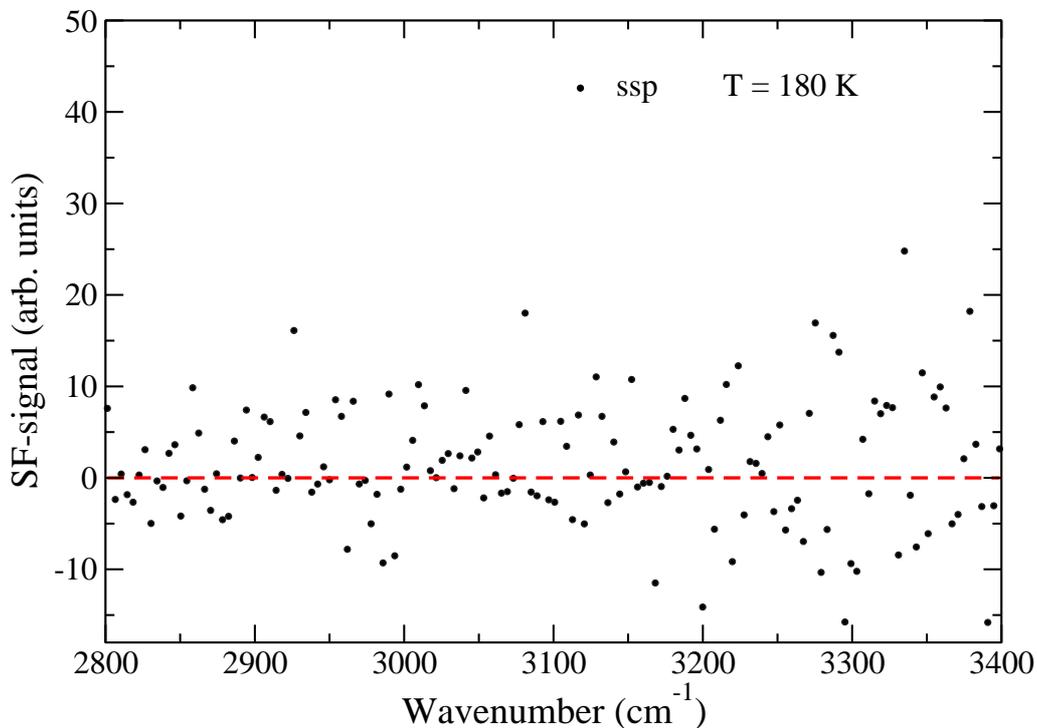


Abbildung 4.6: SF-Spektrum von $\text{Pt}(111)$ nach Erhitzen auf etwa 180 K. Die durchgezogene Linie dient der Augenführung.

ebenfalls bei ca. 2850 cm^{-1} ein schwaches Maximum zu erkennen, in sps-Polarisation sieht das SF-Spektrum wie in Abbildung 4.6 dargestellt aus. D.h. ein SF-Signalbeitrag der OH-Streckschwingungsbande konnte in dieser Polarisationskombination nicht detektiert werden. Die numerische Anpassung ergab eine Lorentzlinie bei etwa 2850 cm^{-1} mit einer Breite von ca. 10 cm^{-1} .

Wird die Platinprobe auf eine Temperatur von etwa 180 K erhitzt und anschließend ein SF-Spektrum aufgenommen, so ist kein Signalbeitrag eines Adsorbates zu messen. Dargestellt ist diese Messung in Abbildung 4.6. Kühlt man nun das Substrat wieder auf Temperaturen unter 140 K und nimmt erneut SF-Spektren auf, so ergibt sich das gleiche Ergebnis wie in Abbildung 4.6 dargestellt: Im SF-Spektrum ist in allen Polarisationskombinationen kein Signalbeitrag zu erkennen.

Eine erneutes Aufbringen einer Bedeckung von Methanol auf dem Platinsubstrat bei einer Temperatur von etwa 130 K und anschließendes Aufnehmen von SF-Spektren (siehe Ab-

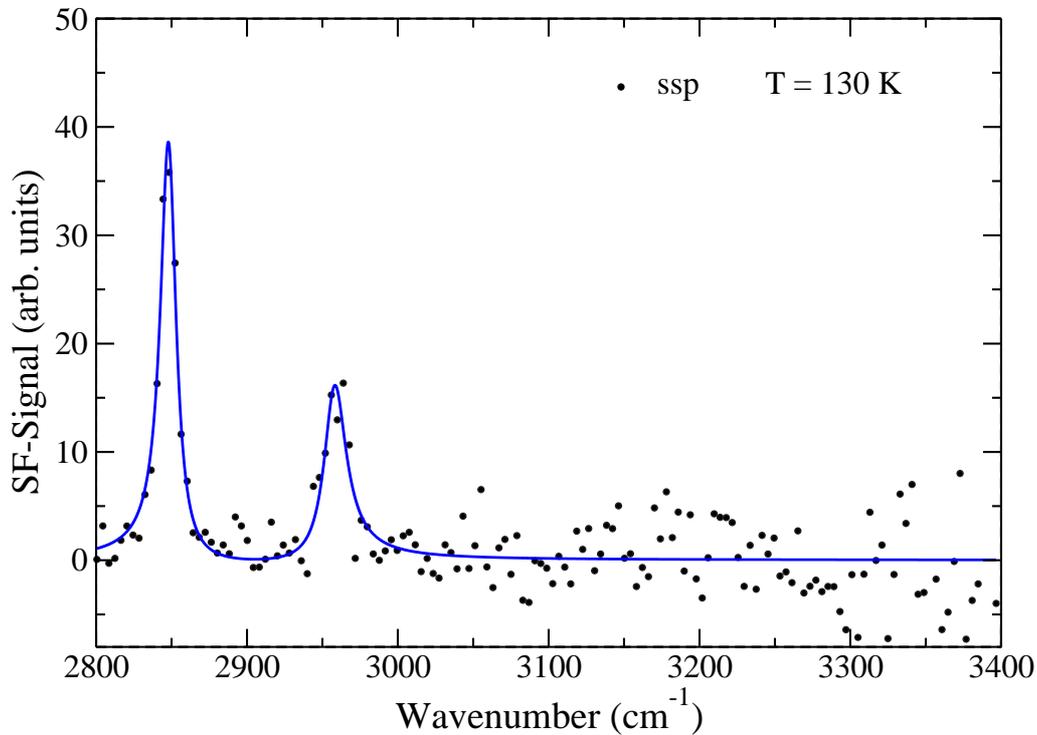


Abbildung 4.7: SF-Spektrum von Methanol auf Pt(111). Die durchgezogene Linie stellt die numerische Anpassung dar. Erklärung im Text.

bildung 4.7) führt zu einem ähnlichen Ergebnis wie bereits in Abbildung 4.5 dargestellt. Die Zuordnung der Maxima dürfte wie folgt sein: bei etwa $2850 \text{ cm}^{-1} \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ handelt es sich um die symmetrischen CH_3 -Streckschwingung. Die Resonanz bei $2960 \text{ cm}^{-1} \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ kann der antisymmetrischen CH_3 -Streckschwingung oder einer Fermi-Resonanz zugeordnet werden. Das erhaltene SF-Spektrum wurde mit zwei Lorentzlinien bei 2850 cm^{-1} und 2960 cm^{-1} mit einer Breite von jeweils ca. 12 cm^{-1} angepasst.

4.4 Diskussion der Ergebnisse

Wie bereits in Absatz 4.2 erwähnt, setzt sich das SF-Signal bei dicken Schichten aus einem Grenzflächenbeitrag sowie einem Beitrag aus dem kristallinen Volumen zusammen. Aufgrund der hohen Intensität des SF-Signals ist mit hoher Wahrscheinlichkeit davon aus-

zugehen, dass ein nicht unerheblicher Beitrag zum SF-Signal aus dem Volumen, d.h. aus dem kristallinen Methanol kommt. Das SF-Signal der makroskopisch dicken Schicht hat circa eine zwei- bis fünfhundertfach höhere Intensität als das in Abbildung 4.5 dargestellte Signal einer geringen Bedeckung.

Ein möglicher Einfluss durch die einfallenden Laserbündel auf die Methanolschicht bzw. deren Zustandsform kann durch eine Abschätzung der Temperaturerhöhung vorgenommen werden. Aufgrund nicht vorhandener Materialkonstanten für festes Methanol sind hierfür einige Annahmen zu machen. Die Dichte ρ von festem Methanol bei 135 K wird zu etwa $0,9 \text{ g/cm}^3$ [100] angenommen. Die spezifische Wärmekapazität wird zu $1 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$ abgeschätzt. Die Energie des resonant zur OH-Streckschwingung von Methanol eingestellten IR-Bündels und dessen Durchmesser sind mit $1 \mu\text{J}$ respektive $400 \mu\text{m}$ recht gut bekannt. Nimmt man nun, dass sich die komplette, einfallende Energie auf einer Zylindervolumen mit besagtem Durchmesser und einer Tiefe von $1 \mu\text{m}$ verteilt, so kommt man auf eine Temperaturerhöhung von etwa 10 K. Bei dieser Abschätzung wurde angenommen, dass keine Wärmeleitung innerhalb der Methanolschicht erfolgt. Außerdem dürfte es bei einer Repetitionsrate des Lasersystems von 40 Hz zu keinen Akkumulationseffekten kommen. Es sollte also zu keinem Abschmelzen der Methanolschicht kommen, was in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden steht.

Bisher wurde eine eingehende Untersuchung im Bereich der CH- bzw. OH-Schwingungen mittels Reflexions-Absorptions-Infrarot-Spektroskopie (RAIRS) nach Adsorption von Methanol auf Pd(110) [101] bei einer Temperatur von 124 K durchgeführt. Eine gut geordnete, kristalline Multilage auf dem Substrat hergestellt werden. Dabei wurde neben einer chemisorbierten und physisorbierten Methanol eine weitere, so genannte „Sandwichlage“ identifiziert. Des Weiteren wurde der Aufbau von kristallinem Methanol aus Ketten von Methanolkolekülen bestätigt.

Die SF-Spektren einer „dicken“ Methanolschicht lassen sich am wahrscheinlichsten unter Berücksichtigung der FTIR-Daten wie folgt erklären: An der Grenzfläche Methanol:Vakuum sind im Vergleich zum Volumen sehr deutlich Proton-Donatoren sichtbar, d.h. OH-Gruppen, an denen eine Kette startet, wobei deren Frequenz aus der Literatur

[102] bekannt bei ca. 3500 cm^{-1} liegt. Deren Wahrscheinlichkeit, an der Grenzfläche aufzutreten, ist vergleichsweise höher als für interne, stark gebundene OH-Gruppen. D.h. eine nicht unbedeutende Anzahl von wasserstoffverbrückten Methanol-Ketten startet an der Grenzfläche, wobei der OH-Dipol senkrecht zur Grenzfläche steht, zieht man das relativ starke SF-Signal bei 3500 cm^{-1} in Betracht. Aufgrund der Streuung der Messwerte im Bereich der Absorption des Proton-Akzeptors ($\approx 3650\text{ cm}^{-1}$) konnte die entsprechende Endgruppe der Ketten nicht nachgewiesen werden. Im Vergleich zu den FTIR-Spektren von festem Methanol können mit Hilfe der Summenfrequenz-Spektroskopie zusätzliche Informationen über die Beschaffenheit von Grenzflächen gewonnen werden.

Die Platingrenzfläche sollte aufgrund der makroskopisch dicken Methanolschicht keinen Einfluss auf die hier gezeigten SF-Spektren haben, da bei einer Schichtdicke von ca. einem μm Methanol der IR-Impuls in der OH-Streckschwingungsbande um etwa eine Größenordnung abgeschwächt wird.

Bei geringen Bedeckungen von Methanol auf Pt(111) existiert bereits eine Vielzahl von Untersuchungen. Wird Methanol bei etwa 100 K adsorbiert auf Pt(111), so bilden sich zwei verschiedene Zustände, eine Monolage und eine oder mehrere Multilagenphasen [103] [104]. Methanol ist in der festen Phase stärker gebunden als in der Monolage, außerdem existiert eine sterische Behinderung der Methylstreckschwingungen durch die Platinoberfläche [103]. Die Bindung von Methanol in der Monolage an das Substrat erfolgt über das Sauerstoff O 1s Orbital mit einem Van der Waals-Beitrag der Kohlenstoffkette durch Interaktion mit der Oberfläche. Oberhalb der Monolage existieren zwei weitere Phasen [104], eine Phase mit amorphen Methanol und eine Phase, welche bei Temperaturen oberhalb von 125 K zu α -Methanol kondensiert. 90% der auf einer reinen Pt(111) Oberfläche adsorbierten Methanolkügel einer Monolage desorbieren bei etwa 190 K intakt. Weniger als 10% der Moleküle einer Monolage dissoziieren, vorwiegend zu adsorbiertem Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Diese experimentell gefundene Tatsache, dass Methanol viel wahrscheinlicher intakt von der Platinoberfläche desorbiert als dort chemische Reaktionen einzugehen, wird auch durch theoretische Rechnungen [105] bestätigt. Eine Besonderheit von Platin besteht darin, dass sich bei der Umsetzung von Methanol zu Kohlenmonoxid keine nachweisbar stabilen Zwischenprodukte [104] wie beispielsweise

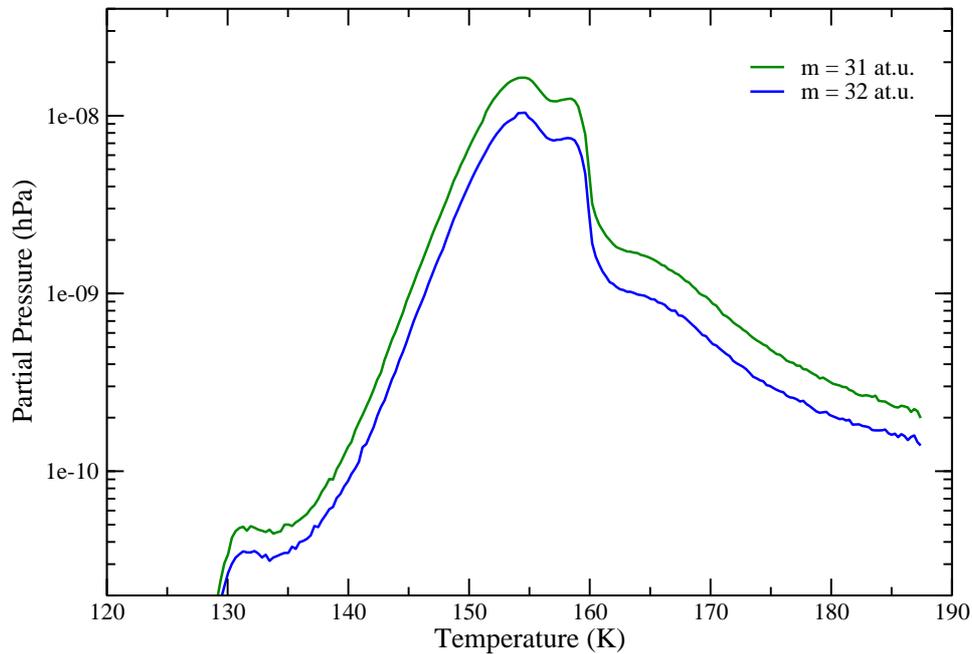


Abbildung 4.8: QMS-Spektrum aufgenommen beim Erhitzen des Pt(111)-Kristalls. Erläuterung im Text.

Methoxy bilden.

Die SF-Spektren von Methanol auf Pt(111) bei geringen Bedeckungen lassen sich wie folgt interpretieren: Die Methylgruppe des Methanol ist durch die symmetrische CH_3 -Streckschwingung bei etwa 2840 cm^{-1} und die antisymmetrische Streckschwingung oder Fermi-Resonanz bei ca. 2960 cm^{-1} im SF-Spektrum zu beobachten. Im OH-Streckschwingungsbereich hingegen ist kein Signalbeitrag auszumachen. Eine Bestimmung der Molekülorientierung ist aufgrund der geringen Signalstärken nicht möglich, es lässt sich jedoch eine Abschätzung vornehmen. Die Methylgruppe sollte mit einem Winkel größer als 10° und kleiner als 70° gegen die Oberflächennormale orientiert sein. Die OH-Gruppe ist am wahrscheinlichsten parallel zur Grenzfläche orientiert und damit im SF-Spektrum nicht sichtbar. Die OH-Gruppen der Methanolkoleküle sind untereinander über Wasserstoffbrücken zu langen Ketten verbunden, welche im wesentlichen in einer Ebene parallel zur Pt-Oberfläche verlaufen und damit im SF-Spektrum unsichtbar bleiben. Ein Einfluss der

Platin-Grenzfläche auf das adsorbierte Methanol, wie z. B. starke Wasserstoff-Brücken zum Substrat hin, kann mittels Summenfrequenz-Spektroskopie nicht festgestellt werden.

Aufgrund der Dosierung ist davon auszugehen, dass es sich in jedem Fall um eine Multilagenphase des Methanol handeln sollte. Darauf deutet auch das in Abbildung 4.8 gezeigte QMS-Spektrum der auf das Substrat Pt(111) aufgebrachten Substanz hin. Ein Vergleich mit Daten bzw. Spektren aus Literaturangaben [106] lässt eindeutig den Schluss zu, dass es sich bei der verwendeten Substanz um Methanol handelt. Die Heizrate war mit circa 0,2 K/s relativ niedrig; die Skalierung der Abszisse ist mit einer Fehlerunsicherheit von ± 5 K behaftet.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden sowohl Untersuchungen an fest:flüssig Grenzflächen als auch an festen Oberflächen unter Vakuumbedingungen mit der Methode der Summenfrequenz-Spektroskopie durchgeführt. Vorteil dieser optischen Untersuchungsmethode mit ultrakurzen Lichtimpulsen gegenüber anderen grenzflächensensitiven Methoden ist die Zugänglichkeit verdeckter und flüssiger Grenzflächen, sowie der Einsatz bei unterschiedlichsten Probengeometrien.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein spektral durchstimmbares Lasersystem für die Summenfrequenz-Spektroskopie im mittleren Infrarotbereich aufgebaut. Die Stabilität und damit die Qualität der Messergebnisse konnte gegenüber früheren Systemen durch einen optimierten Oszillator verbessert werden. Darüber hinaus wurde die Verstärkung der aus dem Resonator kommenden Impulse in einem Vierfachdurchlauf realisiert. Für die Summenfrequenz-Spektroskopie stehen zwei im mittleren Infrarot durchstimmbare Laserimpulse sowie ein Laserimpuls im sichtbaren Spektralbereich mit Impulsdauern von jeweils einigen Pikosekunden zur Verfügung. Messungen sind sowohl in situ wie auch unter UHV-Bedingungen möglich. Für letzteres stand eine Ultrahochvakuum-Anlage mit weitreichender Diagnostik zur Verfügung.

Die an der Grenzfläche Octadecyltrichlorsilan:Quarzglas gewonnen Messergebnisse stellen die volle Funktionsfähigkeit des neu aufgebauten Messsystems unter Beweis. Die erhaltenen SF-Ergebnisse stimmen mit bereits früher gewonnen sehr gut überein und wurden ob der schmalen Absorptionsbanden bei bekannten Frequenzen zur Kalibrierung der beiden Infrarot-Impulse verwendet.

Die Untersuchungen von Wasser bzw. wässrigen Lösungen an Quarzglasgrenzflächen ergaben folgendes Bild: Bei allen Messungen ist eine sehr breite OH-Streckschwingungsbande, welche mittels zweier Gaußkurven bei etwa 2900 cm^{-1} und 3200 cm^{-1} parametrisiert wurde, auszumachen. Die beachtliche Rotverschiebung dieser Bande gegenüber

bisher bekannten SF-Spektren an Quarz (0001) wurde auf die bekannte Aktivierung der SiO_2 -Oberfläche durch die Reinigung mit Natriumhydroxid zurückgeführt. Dadurch wird eine stärkere Bindung zum Substrat erreicht; diese führt zu der beobachteten Rotverschiebung.

Flüssiges Aceton an der Grenzfläche zu Quarzglas wurde zum ersten Mal mittels SF-Spektroskopie untersucht. Nach Auswertung der SF-Spektren in den verschiedenen Polarisationskombinationen stellt sich heraus, dass eine Methylgruppe mit einem Winkel von $10^\circ \pm 20^\circ$ gegen die Oberflächennormale der Grenzfläche geneigt ist. Aufgrund der Tatsache, dass der Oberton der Streckschwingung der C=O Doppelbindung nicht im SF-Spektren detektiert wurde, kann man folgern, dass der C=O Vektor nahezu parallel zur Grenzfläche orientiert ist. Ein Vergleich mit Messungen von Aceton an der Grenzfläche zu Luft sowie theoretische Simulationen legen den Schluss nahe, dass die Molekülebene des Aceton senkrecht gegen die Grenzfläche geneigt ist.

Um den Einfluss einer sterischen Behinderung auf wasserstoffbrücken-gebundene Systeme an Grenzflächen zu untersuchen, wurde in dieser Arbeit Ethanol an der Grenzfläche zu Quarzglas untersucht. Messungen am einfachsten Alkohol Methanol an der Grenzfläche zu Quarzglas wurden bereits früher durchgeführt und dienten als Interpretationshilfe bei strukturellen Fragen. Durch den Einsatz der Totalreflexionsgeometrie konnten erstmals reproduzierbare Spektren an diesem System gewonnen werden. Die Ausrichtung der C-C Achse des Ethanolmoleküls wurde mit einem Winkel von etwa $30^\circ \pm 20^\circ$ gegenüber der Grenzflächennormale ermittelt. Im OH-Streckschwingungsbereich zeigt sich im SF-Spektrum eine Rotverschiebung gegenüber dem IR-Absorptionsspektrum von etwa 150 cm^{-1} . Der geringe Beitrag von OH-Streckschwingungsbanden zum Spektrum wird durch die sterische Behinderung von Ethanolketten, welche die Anzahl der Wasserbrücken zum Substrat minimieren, erklärt.

Um die Struktur von festen Methanol besser verstehen zu können wurden IR-Absorptionsmessungen mit Hilfe eines FTIR-Spektrometers durchgeführt. Eine etwa $1 \mu\text{m}$ dicke Methanolschicht wurde auf bis zu 80 K abgekühlt. Während die spektrale Position der CH_3 -Streckschwingungen von flüssigen Methanol bei Raumtemperatur nahezu identisch

mit denen in der kristallinen Phase ($T < 150$ K) ist, beobachtet man für das Maximum der OH-Streckschwingung eine Rotverschiebung von 3351 cm^{-1} hin zu 3264 cm^{-1} .

Auf einem Pt(111) Einkristall wurden unter Vakuumbedingungen unterschiedlich dicke Schichten Methanol aufgebracht und SF-Spektren aufgenommen. Bei makroskopischen Schichten und einer Temperatur von 140 K ergab sich für den Bereich der CH-Streckschwingungen eine sehr gute Übereinstimmung mit den FTIR-Spektren. Im OH-Streckschwingungsbereich hingegen tritt ein signifikanter Unterschied zu den FTIR-Spektren auf. Neben einer Schulter bei etwa 3100 cm^{-1} und einem Maximum bei 3220 cm^{-1} ist ein hochfrequentes Maximum bei ca. 3500 cm^{-1} zu beobachten. Dieses Maximum wird dem Beginn von Methanolketten, so genannten Proton-Donatoren zugeordnet. Diese ragen aus der Grenzfläche heraus und sind nur mit Hilfe der SF-Spektroskopie deutlich zu unterscheiden.

Bei geringen Bedeckungen, wie sie hier erstmalig mittels SF-Spektroskopie untersucht worden sind, ergibt sich ein anderes Bild. Adsorbiert man Methanol auf Pt(111) so sind im SF-Spektrum zwei Maxima zu erkennen: das niederfrequente befindet sich bei etwa 2840 cm^{-1} und kann der symmetrischen CH_3 -Streckschwingung zugeordnet werden. Ein zweites, weniger stark ausgeprägtes Maximum befindet sich bei etwa 2960 cm^{-1} und stellt entweder die antisymmetrische CH_3 -Streckschwingung oder eine Fermi-Resonanz dar. Im OH-Streckschwingungsbereich kann kein SF-Signal detektiert werden, was darauf schließen lässt, dass der Dipol der OH-Bindung des Methanolmoleküls nahezu parallel zur Grenzfläche orientiert sein dürfte. Summenfrequenzmessungen bei Temperaturen über 200 K bestätigen die Tatsache, dass die Methanolmoleküle größtenteils intakt von der Pt(111)-Oberfläche desorbieren; der katalytische Einfluss des Platins kommt also bei Temperaturen unter 200 K noch nicht zum Vorschein.

In dieser Arbeit konnten mittels Summenfrequenz-Spektroskopie erste Informationen über die Struktur von festem Methanol unterschiedlicher Dicke gewonnen werden. Um weitere Informationen über die Struktur und Reaktionen von Methanol an Pt(111)-Oberflächen zu erhalten, sollten die Summenfrequenz-Messungen systematisch zu hohen Temperaturen hin durchgeführt werden. Eine sinnvolle Ergänzung könnte die Spektroskopie von Photoelektronen mittels Röntgenstrahlen (XPS) darstellen.

Literaturverzeichnis

- [1] SLATTERY, J.: *Interfacial Transport Phenomena*. Springer-Verlag, Heidelberg, 1990.
- [2] SINGH, H., Y. CHEN, A. TABAZADEH, Y. FUKUI, I. BEY, R. YANTOSCA, D. JACOB, F. ARNOLD, K. WOHLFROM, E. ATLAS, F. FLOCKE, D. BLAKE, N. BLAKE, B. HEIKES, J. SNOW, R. TALBOT, G. GREGORY, G. SACHSE, S. VAY und Y. KONDO: *Distribution and fate of select oxygenated organic species in the troposphere and lower stratosphere over the Atlantic*. J. Geophys. Res., 105:3795–3805, 2000.
- [3] JAEGLÉ, L., D.J. JACOB, W.H. BRUNE, I. FALOONA, D. TAN, B.G. HEIKES, Y. KONDO, G.W. SACHSE, B. ANDERSON, G.L. GREGORY, H.B. SINGH, R. PUESCHEL, G. FERRY, D.R. BLAKE und R. SHETTER: *Photochemistry of HO_x in the upper troposphere at northern midlatitudes*. J. Geophys. Res., 105:3877–3892, 2000.
- [4] JÖRISSEN, L., H. DOHLE, U. STIMMING und M. ZEDDA: *Stand und Zukunft der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle*. Forschungsverband Sonnenenergie, (<http://www.fv-sonnenenergie.de/Publikationen/index.html>):32–39, 2000.
- [5] BRIGGS und SEAH (Herausgeber): *Practical Surface Analysis*. John Wiley & Sons, New York, 1990.
- [6] WOODRUFF, D.P. und T.A. DELCHAR: *Modern Techniques of Surface Science*. Cambridge Solid State Science Series, Cambridge, 2nd Auflage, 1994.
- [7] IBACH, H. und D.L. MILLS: *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*. Academic Press Inc., New York, London, 1982.
- [8] HÜFNER, S.: *Photoelectron Spectroscopy*. Springer, Berlin, Heidelberg, 3ed Auflage, 2003.

- [9] RUBAHN, H.-G.: *Laseranwendungen in der Oberflächenphysik und Materialbearbeitung*. Teubner Studienbücher Physik/Elektrotechnik. B.G. Teubner, Stuttgart, 1996.
- [10] SHEN, Y.R.: *Surface properties probed by second-harmonic and sum-frequency generation*. *Nature*, 337(9):519–525, 1989.
- [11] SCHMEISSER, M.: *Experimente an Methanol-Platin Grenzflächen: Aufbau einer UHV-Anlage und erste Summenfrequenzspektren*. Diplomarbeit, Technische Universität München, 2002.
- [12] LÖBAU, J.: *Zeit- und frequenz aufgelöste 3-Farben Summenfrequenz-Spektroskopie an Grenzflächen*. Dissertation, Technische Universität München, 1997.
- [13] YEH, Y.L., C. ZHANG, H. HELD, A.M. MEBEL, X. WEI, S.H. LIN und Y.R. SHEN: *Structure of the acetone liquid/vapor interface*. *J. Chem. Phys.*, 114(4):1837–1843, 2001.
- [14] SASS, M.: *Zeit- und frequenz aufgelöste Summenfrequenzspektroskopie: Struktur-spezifische Dynamiken an Grenzflächen*. Dissertation, Technische Universität München, 2002.
- [15] OSTROVERKHOV, V., G.A. WAYCHUNAS und Y.R. SHEN: *Vibrational spectra of water at water/ α -quartz (0001) interface*. *Chem. Phys. Lett.*, 386:144–148, 2004.
- [16] OSTROVERKHOV, V., G.A. WAYCHUNAS und Y.R. SHEN: *New Information on Water Interfacial Structure Revealed by Phase-Sensitive Surface Spectroscopy*. *Phys. Rev. Lett.*, 94:046102–1–046102–4, 2005.
- [17] SHULTZ, M.J., S. BALDELLI, C. SCHNITZER und D. SIMONELLI: *Aqueous Solution/Air Interfaces Probed with Sum Frequency Generation Spectroscopy*. *J. Phys. Chem. B*, 106(21):5313–5314, 2002.
- [18] ARMSTRONG, J.A., N. BLOEMBERGEN, J. DUCUING und P.S. PERSHAN: *Interactions between Light Waves in a Nonlinear Dielectric*. *Phys. Rev.*, 127(6):1918–1939, September 1962.

- [19] JACKSON, J.D.: *Classical Electrodynamics*. McGraw-Hill, New York, 1975.
- [20] BOYD, R.W.: *Nonlinear Optics*. Academic Press, Boston, 1992.
- [21] DICK, B.: *Irreducible Tensor Analysis of Sum- and Difference- Frequency Generation in Partially Oriented Samples*. Chem. Phys., 96:199–215, 1985.
- [22] KLEINMAN, D.A.: *Nonlinear Dielectric Polarization in Optical Media*. Phys. Rev., 126(6):1977–1979, June 1962.
- [23] FELDERHOF, B.U. und G. MAROWSKY: *Linear Optics of Polarization Sheets*. Appl. Phys. B, 43:161–166, 1987.
- [24] GOOD, R.J.: *Surface Entropy and Surface Orientation of polar liquids*. J. Phys. Chem, 61:810–813, 1957.
- [25] BENJAMIN, I.: *Vibrational Spectrum of Water at the Liquid/Vapor Interface*. Phys. Rev. Lett., 73(15):2083–2086, 1994.
- [26] FELDERHOF, B.U. und G. MAROWSKY: *Electromagnetic Radiation from a Polarization Sheet Located at an Interface Between two Media*. Appl. Phys. B, 44:11–17, 1987.
- [27] FELDERHOF, B.U., A. BRATZ, G. MAROWSKY, O. RODERS und F. SIEVERDES: *Optical second-harmonic generation from adsorbate layers in total-reflection geometry*. J. Opt. Soc. Am. B, 10(10):1824–1833, 1993.
- [28] LAUBEREAU, A. und W. KAISER: *Vibrational dynamics of liquids and solids investigated by picosecond light pulses*. Rev. Mod. Phys., 50:607–665, 1978.
- [29] WILSON, E.B., J.C. DECIUS und P.C. CROSS: *Molecular Vibrations*. Dover Publications, Inc., New York, 1955.
- [30] FLYTZANIS, C.: *Theory of Nonlinear Optical Susceptibilities*. In: RABIN, H. und C.L. TANG (Herausgeber): *Quantum Electronics*, Band 1, part A, New York, 1975. Academic Press.
- [31] BORN, M.: *Optik*. Springer, Berlin, 1985.

- [32] OH-E, M., H. YOKOYAMA und S. BALDELLI: *Structure of the glycerol liquid/vapor interface studied by sum-frequency vibrational spectroscopy*. Appl. Phys. Lett., 84(24):4965–4967, 2004.
- [33] HERZBERG, G.: *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Band II. Van Nostrand Company, Princeton, New Jersey, 1945.
- [34] WOLFRUM, K. und A. LAUBEREAU: *Vibrational Sum-Frequency Spectroscopy of an Adsorbed Monolayer of Hexadecanol on Water: Destructive Interference of Adjacent Lines*. Chem. Phys. Lett., 228:83–88, 1994.
- [35] HIROSE, C., N. AKAMATSU und K. DOMEN: *Formulas for the Analysis of the surface SFG Spectrum and Transformation Coefficients of Cartesian SFG Tensor Components*. Applied Spectroscopy, 46(6):1051–10072, 1992.
- [36] HIROSE, C., N. AKAMATSU und K. DOMEN: *Formulas for the analysis of the sum-frequency generation spectrum by CH stretching modes of methyl and methylene groups*. J. Chem. Phys., 96(2):997–1004, 1992.
- [37] WOLFRUM, K.: *Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie an der Grenzfläche Flüssigkeit-Luft mit Pikosekundenimpulsen*. Dissertation, Universität Bayreuth, 1993.
- [38] SHEN, Y.R.: *The Principles of Nonlinear Optics*. Wiley, New York, 1984.
- [39] HIROSE, C., H. ISHIDA, K. IWATSU, N. WATANABE, J. KUBOTA, A. WADA und K. DOMEN: *In situ SFG spectroscopy of film growth. I. General formulation and the analysis of the signal observed during the deposition of formic acid on Pt(110)-(1x2) surface*. J. Chem. Phys., 108(14):5948–5956, 1998.
- [40] MCGALL, S.J., P.B. DAVIES und D.J. NEIVANDT: *Interference Effects in Sum Frequency Vibrational Spectra of Thin Polymer Films: An Experimental and Modeling Investigation*. J. Phys. Chem. B, 108(41):16030–16039, 2004.
- [41] HARRIS, A.L., L. ROTHBERG, N.J. LEVINOS L. DHAR und L.H. DUBOIS: *Vibrational energy relaxation of a polyatomic adsorbate on a metal surface: Methyl thiolate (CH₃S) on Ag(111)*. J. Chem. Phys., 94(4):2438–2448, 1991.

- [42] HARRIS, A.L. und L. ROTHBERG: *Surface vibrational energy relaxation by sum-frequency generation: Five-wave mixing and coherent transients*. J. Chem. Phys., 94(4):2449–2457, 1991.
- [43] WOLFRUM, K., R. LAENEN und A. LAUBEREAU: *Intense bandwidth and diffraction-limited picosecond pulses with large tuning range*. Opt. Comm., 97:41–46, 1993.
- [44] LÖBAU, J. und K. WOLFRUM: *Sum-frequency spectroscopy in total internal reflection geometry: signal enhancement and access to molecular properties*. J. Opt. Soc. Am. B, 14(10):2505–2512, 1997.
- [45] LINDENBERGER, F., R. STÖCKEL, R. LAENEN und A. LAUBEREAU: *Generation of intense 3 ps pulses by Kerr lens mode-locking of a pulsed Nd:YLF laser*. Opt. Comm., 117:268–272, 1995.
- [46] HARMER, A.L., A. LINZ und D.R. GABBE: *Fluorescence of Nd³⁺ in Lithium Yttrium Fluoride*. J. Phys. Chem. Solids, 30:1483–1491, 1969.
- [47] LAENEN, R., K. SIMEONIDIS und C. RAUSCHER: *Generation of mid-infrared pulses suitable for two-color IR-spectroscopy with ≈ 300 fs time resolution, temporal analysis via two-photon absorption in germanium and first application*. IEEE Sel. Topics Quant. Electron., 2(3):487–492, 1996.
- [48] DMITRIEV, V.G., G.G. GURZADYAN und D.N. NIKOGOSYAN: *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*, Band 64. Springer, Berlin, 2 Auflage, 1997.
- [49] LÖBAU, J., A. RUMPHORST, K. GALLA, S. SEEGER und K. WOLFRUM: *Adsorption of alkyl-trichlorosilanes on glass and silicon: a comparative study using sum-frequency spectroscopy and XPS*. Thin Solid Films, 289:272–281, 1996.
- [50] LAGUTCHEV, A.S., K.J. SONG, J.Y. HUANG, P.K. YANG und T.J. CHUANG: *Self-assembly of alkylsiloxane monolayers on fused silica studied by XPS and sum frequency generation spectroscopy*. Chem. Phys., 226(3):337–349, 1998.

- [51] LIU, Y., L.K. WOLF und M.C. MESSMER: *A Study of Alkyl Chain Conformational Changes in Self-Assembled n-Oktadecyltrichlorosilane Monolayers on Fused Silica Surfaces*. *Langmuir*, 17:4329–4335, 2001.
- [52] GUYOT-SIONNEST, P., R. SUPERFINE, J.H. HUNT und Y.R. SHEN: *Vibrational Spectroscopy of a silane monolayer at air/solid and liquid/solid interfaces using sum-frequency generation*. *Chem. Phys. Lett.*, 144(1):1–5, 1988.
- [53] WATANABE, N., H. HIROYOSHI, A. WADA, K. DOMEN, C. HIROSE, T. OHTAKE und N. MINO: *Vibrational sum-frequency generation (VSFG) spectra of n-alkyltrichlorosilane chemisorbed on quartzplate*. *Spectrochimica Acta*, 50A(8/9):1529–1537, 1994.
- [54] YE, S., S. NIHONYANAGI und K. UOSAKI: *Sum frequency generation (SFG) study of the pH-dependent water structure on a fused quartz surface modified by an octadecyltrichlorosilane (OTS) monolayer*. *Phys. Chem. Phys.*, 3:3463–3469, 2001.
- [55] SASS, M., J. LOEBAU, M. LETTENBERGER und A. LAUBEREAU: *Vibrational energy transfer of chemisorbed ethyltrichlorosilane at the glass/air interface*. *Chem. Phys. Lett.*, 311:13–20, 1999.
- [56] SASS, M., M. LETTENBERGER und A. LAUBEREAU: *Orientation and vibrational relaxation of acetonitrile at the liquid:solid interface, observed by sum-frequency spectroscopy*. *Chem. Phys. Lett.*, 356:284–290, 2002.
- [57] MCKEAN, D.C.: *CH stretching frequencies, bond lengths and strengths in acetone, acetaldehyde, propene and isobutene*. *Spectrochimica Acta*, 31A:861–870, 1975.
- [58] SCHRADER, B.: *Raman/Infrared Atlas of Organic Compounds*. VCH Verlag, New York, 2nd Auflage, 1989.
- [59] COLLES, M.J. und J.F. GRIFFITHS: *Relative and Absolute Raman Scattering Cross Sections in Liquids*. *J. Chem. Phys.*, 56(7):3384–3391, 1972.

- [60] TANABE, K. und J. HIRAISHI: *Vibrational frequencies and linewidths of C-H stretching Raman bands of organic molecules in aqueous solution*. Chem. Phys. Lett., 71(3):460–462, 1980.
- [61] JORGENSEN, W.L., J.M. BRIGGS und M.L. CONTRERAS: *Relative Partition Coefficients for Organic Solutes from Fluid Simulations*. J. Phys. Chem., 94(4):1683–1686, 1990.
- [62] FERRARIO, M., M. HAUGHNEY, I.R. McDONALD und M.L. KLEIN: *Molecular-dynamics simulation of aqueous mixtures: Methanol, acetone, and ammonia*. J. Chem. Phys. B, 93(7):5156–5166, 1990.
- [63] ZHANG, D., J. GUTOW und K.B. EISENTHAL: *Vibrational Spectra, Orientations, and Phase Transitions in Long-Chain Amphiphiles at the Air/Water Interface: Probing the Head and Tail Groups by Sum Frequency Generation*. J. Phys. Chem., 98:13729–13734, 1994.
- [64] ALLEN, H.C., E.A. RAYMOND und G.L. RICHMOND: *Non-linear vibrational sum frequency spectroscopy of atmospherically relevant molecules at aqueous solution surfaces*. Colloid & Interface Science, 5:74–80, 2000.
- [65] PERCHARD, J.-P. und M.-L. JOSIEN: *Étude des spectres vibrationnels de douze espèces isotopiques d'éthanol monomères*. J. Chim. Phys., 65:1834–1855, 1968.
- [66] PERCHARD, J.-P. und M.-L. JOSIEN: *Étude des spectres vibrationnels de douze espèces isotopiques d'éthanol autoassociés*. J. Chim. Phys., 65:1856–1875, 1968.
- [67] STANNERS, C.D., Q. DU, R.P. CHIN, P. CREMER, G.A. SOMORJAI und Y.R. SHEN: *Polar ordering at the liquid-vapor interface of n-alcohols (C₁-C₈)*. Chem. Phys. Lett., 232:407–413, 1995.
- [68] JU, S.S., T.-D. WU, Y.-L. YEH, T.-H. WEI, J.-Y. HUANG und S.H. LIN: *Sum Frequency Vibrational Spectroscopy of the Liquid-Air Interface of Aqueous Solutions of Ethanol in the OH Region*. J. Chin. Chem. Soc., 48:625–629, 2001.
- [69] SUNG, J., K. PARK und D. KIM: *Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy of a Water+Ethanol Binary Solution*. J. Korean Phys. Soc., 44(6):1394–1398, 2004.

- [70] WOLFRUM, K., H. GRAENER und A. LAUBEREAU: *Sum-frequency vibrational spectroscopy at the liquid-air interface of methanol-Water solutions*. Chem. Phys. Lett., 213(1,2):41–46, 1993.
- [71] BERTIE, J.E. und S.L. ZHANG: *Infrared intensities of liquids XXI: integrated absorption of CH₃OH, CH₃OD, CD₃OH and CD₃OD and dipole moment derivatives of methanol*. J. Molec. Struct., 413–414:333–363, 1997.
- [72] WANG, C.Y., H. GROENZIN und M.J. SHULTZ: *Direct Observation of Competitive Adsorption between Methanol and Water on TiO₂: An in Situ Sum-Frequency Generation Study*. J. Am. Chem. Soc., 126(26):8094–8095, 2004.
- [73] MIRANDA, P.B. und Y.R. SHEN: *Liquid Interfaces: A Study by Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy*. J. Phys. Chem., 103:3292–3307, 1999.
- [74] BONN, M., H.J. BAKKER, A.W. KLEYN und R.A. VAN SANTEN: *Dynamics of Infrared Photodissociation of Methanol Clusters in Zeolites and in Solution*. J. Phys. Chem., 100:15301–15304, 1996.
- [75] BONN, M., R.A. VAN SANTEN, J.A. LERCHER, A.W. KLEYN und H.J. BAKKER: *Picosecond infrared activation of methanol in acid zeolites*. Chem. Phys. Lett., 278:213–219, 1997.
- [76] DU, Q., R. SUPERFINE, E. FREYSZ und Y.R. SHEN: *Vibrational Spectroscopy of Water at the Vapor/Water Interface*. Phys. Rev. Lett., 70(15):2313–2316, 1993.
- [77] GRAGSON, D.E., B.M. MCCARTHY und G.L. RICHMOND: *Ordering of interfacial Water Molecules at the charged Air/water interface observed by vibrational sum frequency generation*. J. Am. Chem. Soc., 119:6144–6152, 1997.
- [78] GRAGSON, D.E. und G.L. RICHMOND: *Comparisons of the structure of water at neat oil/water and air/water interfaces as determined by vibrational sum frequency generation*. Langmuir, 13:4804–4806, 1997.
- [79] GRAGSON, D.E., B.M. MCCARTHY und G.L. RICHMOND: *Surfactant/Water Interactions at the Air/Water Interface Probed by Vibrational Sum Frequency Generation*. J. Phys. Chem., 100:14272–14275, 1996.

- [80] KIM, J., G. KIM und P.S. CREMER: *Investigations of Water Structure at the Solid/Liquid Interface in the Presence of Supported Lipid Bilayers by Vibrational Sum Frequency Spectroscopy*. Langmuir, 17:7255–7260, 2001.
- [81] BRAUNSCHWEIG, B. und W. DAUM: *Vibrational Sum-Frequency Spectroscopy of Water Molecules of Quartz/Water Interfaces*. Poster DPG-Tagung Berlin März 2005.
- [82] GRAGSON, D.E. und G.L. RICHMOND: *Probing the Structure of Water Molecules at an Oil/Water Interface in the Presence of a Charged Soluble Surfactant through Isotopic Dilution Studies*. J. Phys. Chem. B, 102:569–576, 1998.
- [83] BALDELLI, S., C. SCHNITZER, M.J. SCHULTZ und D.J. CAMPBELL: *Sum Frequency Generation Investigation of Water at the Surface of H₂O/H₂SO₄ Binary Systems*. J. Phys. Chem. B, 101:10435–10441, 1997.
- [84] BALDELLI, S., C. SCHNITZER, M.J. SCHULTZ und D.J. CAMPBELL: *Sum frequency generation investigation of water at the surface of H₂O/H₂SO₄ and H₂O/Cs₂SO₄ binary systems*. Chem. Phys. Lett., 287:143–147, 1998.
- [85] DU, Q., E. FREYSZ und Y.R. SHEN: *Vibrational Spectra of Water Molecules at Quartz/Water Interfaces*. Phys. Rev. Lett., 72(2):238–241, 1994.
- [86] FREYSZ, E., Q. DU und Y.R. SHEN: *Sum frequency vibrational spectroscopy of water molecules at interfaces*. Annales de Physique, 19(5):C1–95–C1–102, 1994.
- [87] DEVLIN, J.P., C. JOYCE und V. BUCH: *Infrared Spectra and Structures of Large Water Clusters*. J. Phys. Chem. A, 104(10):1974–1977, 2000.
- [88] BROWN, M.G., E.A. RAYMOND, H.C. ALLEN, L.F. SCANTENA und G.L. RICHMOND: *The Analysis of Interference Effects in the Sum Frequency Spectra of Water Interfaces*. J. Phys. Chem. A, 104:10220–10226, 2000.
- [89] RAYMOND, E.A., T.L. TARBUCK, M.G. BROWN und G.L. RICHMOND: *Hydrogen-Bonding and Interactions at the Vapor/Water Interface Investigated by Vibrational Sum-Frequency Spectroscopy of HOD/H₂O/D₂O Mixtures and Molecular Dynamics Simulations*. Chem. Phys. Lett., 276:217–223, 1997.

- [90] FITCHETT, B.D. und J.C. CONBOY: *Structure of the Room-Temperature Ionic Liquid/SiO₂ Interface Studied by Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy*. J. Phys. Chem. B, 108:20255–20262, 2004.
- [91] KUBOTA, J., A. WADA, S.S. KANO und K. DOMEN: *Time-resolved study of D₂O ice crystal on CO/Pt(111) by ultra-short NIR laser pumping: melting and recrystallization without desorption*. Chem. Phys. Lett., 377:217–222, 2003.
- [92] FALK, M. und E. WHALLEY: *Infrared Spectra of Methanol and Deuterated Methanols in Gas, Liquid, and Solid Phases*. J. Chem. Phys., 34(5):1554–1568, 1961.
- [93] HANDGRAAF, J.-W., T.S. VAN ERP und E.J. MEIJER: *Ab initio molecular dynamics study of liquid methanol*. Chem. Phys. Lett., 367:617–624, 2003.
- [94] TORRIE, B.H., O.S. BINBREK, M. STRAUSS und I.P. SWAINSON: *Phase Transition in Solid Methanol*. J. Sol. State Chem., 166:415–420, 2002.
- [95] ALLAN, D.R., S.J. CLARK, M.J.P. BRUGMANS, G.J. ACKLAND und W.L. VOS: *Structure of crystalline methanol at high pressure*. Phys. Rev. B, 58(18):809–812, 1998.
- [96] TAUER, K.J. und W.N. LIPSCOMB: *On the Crystal Structures, Residual Entropy and Dielectric Anomaly of Methanol*. Acta Cryst., 5:606–612, 1952.
- [97] DURIG, J.R., C.B. PATE, Y.S. LI und D.J. ANTION: *Far-Infrared and Raman Spectra of Solid Methanol and Methanol-d₄**. J. Chem. Phys., 54(11):4863–4870, 1971.
- [98] TORRIE, B.H., S.-X. WENG und B.M. POWELL: *Structure of the α -phase of solid methanol*. Mol. Phys., 67(3):575–581, 1989.
- [99] ROBYR, P., B.H. MEIER, P. FISCHER und R.R. ERNST: *A Combined Structural Study Using NMR Chemical-Shielding-Tensor Correlation and Neutron Diffraction in Polycrystalline Methanol*. J. Am. Chem. Soc., 116:5315–5323, 1994.
- [100] SINDZINGRE, P. und M.L. KLEIN: *A molecular dynamics study of methanol near the liquid-glass transition*. J. Chem. Phys., 96(6):4681–4692, 1991.

- [101] PRATT, S.J., D.K. ESCOTT und D.A. KING: *Multilayer growth and chemisorbate reactivity of methanol on Pd(110)*. J. Chem. Phys., 119(20):10867–10878, 2003.
- [102] RAUSCHER, CH.: *Transiente Infrarot-Spektroskopie an wasserstoffverbrückten Flüssigkeiten mit Sub-Pikosekunden Zeitauflösung*. Dissertation, Technische Universität München, 1997.
- [103] SEXTON, B.A.: *Methanol Decomposition on Platinum (111)*. Surf. Sci., 102:271–281, 1980.
- [104] EHLERS, D.H., A. SPITZER und H. LÜTH: *The Adsorption of Methanol on Pt(111), an IR Reflection and UV Photoemission Study*. Surf. Sci., 160:157–169, 1985.
- [105] DESAI, S.K., M. NEUROCK und K. KOURTAKIS: *A Periodic Density Functional Theory Study of the Dehydrogenation of Methanol over Pt(111)*. J. Phys. Chem. B, 106:2559–2568, 2002.
- [106] CORNU, A. und R. MASSOT: *Compilation of Mass Spectral Data*. Helden & Son Ltd., London, 1975.

Danksagung

Danken möchte ich an dieser Stelle:

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. A. Laubereau für die Möglichkeit, diese interessante Arbeit an seinem Lehrstuhl durchführen zu können, und die motivierenden Diskussionen,

Herrn M. Schmeißer für die gute Zusammenarbeit im Labor und sein großes Engagement beim Aufbau der UHV-Anlage,

Herrn Dr. M. Saß für die Einführung in die Kunst der SFG-Erzeugung, die gute Nachbarschaft im Büro und seine anspruchsvollen Witze,

Herrn Dr. Dr. habil P. Feulner für die zahlreichen Diskussionen zur Oberflächenphysik und die daraus hervorgegangenen Lösungsansätze,

Herrn Dr. Dr. habil R. Laenen für die Bereitstellung seines Erfahrungsschatzes bezüglich des Lasers sowie das Korrekturlesen der Arbeit,

Herrn Dr. K. Simeonidis für seine Hilfe bei den Messungen am FTIR-Spektrometer und seine Tipps bei der Probenaufbereitung,

den Herren Dr. A. Brodschelm und Dr. A. Thaller für ihre Hilfe bei meinen Softwareproblemen. Diese Hilfe erleichterte sowohl die tägliche Arbeit als auch die Auswertung der erhaltenen Daten.

Herrn Prof. Dr. P. Jakob und Herrn Dr. U. Käsberger für die Hilfe beim Aufbau der UHV-Anlage,

Frau K. Lichtnecker und Frau V. Blaschek für ihre stets freundliche und immer kompetente Hilfe bei allen Organisations- und Verwaltungsfragen,

den Herren M. Wittmann, W. Dürichen und L. Loidl für die schnelle und präzise Anfertigung verschiedener mechanischer Bauteile, sowie Herrn H.-J. Schneider für seine Hilfe bei elektr(on)ischen Schwierigkeiten und Frau A. Reichel für die prompte Literaturbeschaffung,

und allen Mitarbeitern des Lehrstuhls E11 für die kollegiale Zusammenarbeit und die angenehme, anregende Arbeitsatmosphäre.