

Forschungszentrum Jülich



Institut für Grenzflächenforschung
und Vakuumphysik

***Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie
an der Platin/Flüssigkeit-Grenzfläche***

Frank Dederichs

Jüli-3758



Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie an der Platin/Flüssigkeit-Grenzfläche

Frank Dederichs

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3758
ISSN 0944-2952
Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jül-3758
D82 (Diss. RWTH Aachen, 1999)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
☎ 024 61/61-61 02 · Telefax: 024 61/61-61 03 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Sum-frequency vibrational spectroscopy at the platinum/liquid-interface

Abstract

The last years have witnessed a tremendous advance in understanding electrochemical interfaces. These insights have been made possible by the improvement of existing and the invention of new experimental techniques, respectively. One of these methods is optical sum-frequency generation (SFG), which in this work is applied to the investigation of molecular vibrations at electrolyte/platinum interfaces. As a second-order nonlinear optical effect, SFG is due to its inherent interface sensitivity ideally suited for the spectroscopy of electrochemical interfaces.

In order to lay the foundations for the experimental applications we start with a theoretical description of sum-frequency generation and discuss the experimental setup utilized in this work.

The first experimental chapter deals with the chemisorption of carbon monoxide (CO) onto (111) and (110) platinum (Pt) single-crystal faces in a CO-saturated 0.1 M HClO₄ aqueous electrolyte. Whereas CO adsorbs on Pt(110) only on terminal sites as indicated by a single vibrational band around 2075 cm⁻¹ in our sum-frequency spectra, we observe different adsorption geometries on Pt(111). For potentials below 0.37 V/RHE CO adsorbs on terminal and hollow sites of the (111) face while for higher potentials up to electro-oxidation of the carbon monoxide at about 0.55 V/RHE it occupies terminal and bridge sites, respectively. We discuss in detail the influence of the electrochemical thin layer electrolyte in our spectrochemical cell on the electro-oxidation of CO.

We investigate the adsorption of cyanide (CN) on Pt(111) surfaces by dissociation of acetonitrile (CH₃CN) molecules from the vapor phase above liquids containing acetonitrile, followed by immersion of the sample into the liquid. Using optical sum-frequency generation and cyclic voltammetry we can identify the adsorbed species unambiguously as cyanide by the characteristic potential dependencies of the C–N stretching vibration frequencies and the voltammetric profile in a (0.1 M HClO₄ + 25 M CH₃CN) aqueous electrolyte. In neat acetonitrile we observe two adsorbed states of CN with vibrational bands at 1861 cm⁻¹ (hollow site) and 2073 cm⁻¹ (on-top site), distinctly below and above that of the isolated molecule, demonstrating a covalent CN-platinum bond. We discuss cluster calculations which show that the weakening and strengthening of the C–N bond at the hollow and on-top sites is due to a surface-induced depletion of the bonding 1π and antibonding 4σ orbitals, respectively.

In the last part of this work we present a sum-frequency study of the electrochemical interface formed by (111), (110) and (100) platinum faces, respectively, with aqueous electrolytes containing 0.1 M HClO₄. Despite of strong IR absorption due to water molecules in the bulk electrolyte, interfacial water vibrations are observed in our SFG spectra because their bands are dramatically broadened towards lower frequencies, containing components which are redshifted as much as 1000 cm⁻¹. We conclude that these frequency shifts are caused by the strong, inhomogeneous electric field at the electrochemical interface, which weakens the O–H-bonds. A detailed analysis of our sum-frequency spectra, using an inhomogeneous broadened model function and taking into account the linear-optical properties of the three-layer-system CaF₂ (laser window)/aqueous electrolyte/Pt electrode, allows us to deduce the potential dependence of the SFG amplitude of the O–H-vibrations. Since this amplitude of the water vibrations correlates with the charge density on the platinum electrode surface, we are able to estimate the potential of zero charge (PZC) of the Pt electrodes. For Pt(111) in 0.1 M HClO₄ we obtain a PZC value of $0.86^{+0.12}_{-0.08}$ V/RHE.



Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Theoretische Aspekte der Summenfrequenzerzeugung an Grenzflächen | 5 |
| 2.1. Die nichtlineare Polarisierung und Suszeptibilität zweiter Ordnung . . . | 6 |
| 2.2. Phänomenologische Beschreibung des erzeugten Summenfrequenzsignals | 11 |
| 2.3. SFG an Metalloberflächen | 16 |
| 2.4. Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie an Adsorbatschichten . . | 21 |
| 2.5. Linienformen in Summenfrequenz-Schwingungsspektren | 26 |
| 3. Experimentaufbau und -durchführung | 35 |
| 3.1. Das Laserspektrometer | 35 |
| 3.2. Der Versuchsaufbau zur SFS an Fest-Flüssig-Grenzflächen | 38 |
| 3.2.1. Das SFG-Experiment | 38 |
| 3.2.2. Die elektrochemische Dünnschichtzelle | 41 |
| 3.2.3. Besonderheiten des elektrochemischen Dünnschichtsystems Pt- Oberfläche/wässriger Elektrolyt/CaF ₂ -Prisma | 43 |
| 3.3. Probenpräparation und Versuchsdurchführung | 45 |
| 4. CO-Streckschwingungen an Pt(111)- und Pt(110)-Elektroden in 0.1 M HClO₄ | 47 |
| 4.1. Versuchsdurchführung und -auswertung | 48 |
| 4.2. Die Chemisorption von CO auf Pt(111) | 51 |
| 4.2.1. Die Bindungschemie von CO auf Platin | 53 |
| 4.2.2. CO-Adsorbatstrukturen auf Pt(111) | 55 |
| 4.2.3. CO-Adsorption und -Elektrooxidation in einem CO-freien Elek- trolyten | 59 |
| 4.2.4. CO-Elektrooxidation in einem CO-gesättigten Elektrolyten . . | 61 |
| 4.2.5. Der Einfluß des Dünnschichtelektrolyten auf die CO-Adsorption | 62 |
| 4.3. Die Chemisorption von CO auf Pt(110) | 64 |

| | |
|---|------------|
| 4.4. Zusammenfassung | 67 |
| 5. Die Adsorption von CN auf Pt(111) | 69 |
| 5.1. Cyanid-Adsorption, Versuchsdurchführung und -auswertung | 70 |
| 5.2. CN/Pt(111) in 25 mM CH ₃ CN + 0.1 M HClO ₄ | 72 |
| 5.3. CN/Pt(111) in Acetonitril | 80 |
| 5.4. Kovalente Natur der chemischen Bindung von CN/Pt(111) | 84 |
| 5.5. Zusammenfassung | 91 |
| 6. Wasserschwingungen an der Platin/Elektrolyt-Grenzfläche | 93 |
| 6.1. Potential- und Frequenzabhängigkeit des nichtvibronischen Beitrags zum SFG-Signal | 94 |
| 6.2. O–H-Streckschwingungen in der elektrochemischen Doppelschicht . . | 96 |
| 6.3. Analyse der Schwingungsspektren | 104 |
| 6.4. Potentialabhängigkeit der O–H-Streckschwingungsbande | 109 |
| 6.4.1. Pt(111) | 109 |
| 6.4.2. Pt(110) | 116 |
| 6.4.3. Pt(100) | 119 |
| 6.5. Zusammenfassung und Ausblick | 123 |
| 7. Zusammenfassung | 125 |
| A. Der Matrixformalismus | 129 |
| B. Numerische Berechnung der Suszeptibilität $\chi_V^{(2)}$ | 137 |
| B.1. Umwandlung von $\chi_V^{(2)}$ in eine auswertbare Form | 137 |
| B.2. Der Humlíček-Algorithmus | 139 |
| Literaturverzeichnis | 149 |

1. Einleitung

Eines der grundlegenden Ziele der modernen Elektrochemie ist die Bestimmung von Struktur und Eigenschaften der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt auf einer atomaren Skala. Die Entwicklung eines mikroskopischen Bildes dieser Fest/Flüssig-Grenzfläche, die auch als elektrochemische Doppelschicht bezeichnet wird, ist Voraussetzung für ein detailliertes Verständnis der in vielen biologischen, chemischen und physikalischen Systemen ablaufenden elektrochemischen Prozesse. Dieses Verständnis ist nicht nur von naturwissenschaftlichem Interesse, sondern auch von enormer volkswirtschaftlicher Bedeutung, wie die Beispiele Korrosionsschutz, elektrochemische Produktionsverfahren und elektrochemische Energieumwandlung veranschaulichen.

Die Erforschung der Fest/Flüssig-Grenzfläche hat in den letzten 10–15 Jahren einen bedeutenden Aufschwung erfahren und wichtige Fortschritte erzielt [Wea96]. Mit den klassischen elektrochemischen Untersuchungsmethoden, die vorwiegend auf der Messung von Strömen und Spannungen (wie z. B. zyklische Voltametrie, Transienten- und Kapazitätsmessungen) oder von optischen Eigenschaften (wie z. B. Ellipsometrie und Reflexionsspektroskopie) beruhen, war es bis dahin nur möglich, die Grenzfläche auf einer makroskopischen Ebene zu beschreiben. Wesentliche Fortschritte wurden mit neu entwickelten in-situ Untersuchungsmethoden erzielt, die zum Teil für die Erforschung elektrochemischer Systeme angepaßt wurden. Damit war man erstmals in der Lage, mikroskopische Informationen auf einer atomaren Skala über die Struktur und andere Eigenschaften von Fest/Flüssig-Grenzflächen zu erhalten. Als Methoden zur räumlichen, atomistischen Strukturbestimmung sind die Rasterkraftmikroskopie (RKM, engl.: Atomic Force Microscopy, AFM), die Rastertunnelmikroskopie (RTM, engl.: Scanning Tunneling Microscopy, STM) und die Röntgenbeugung (engl.: X-Ray Scattering, XRS) zu nennen. Die schwingungsspektroskopischen Methoden Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRAS, engl.: Infrared Reflection Absorption Spectroscopy) und Summenfrequenzerzeugung (engl.: Sum-Frequency Generation, SFG) sind besonders zur Untersuchung der molekularen Zustände und Bindungen von Adsorbaten geeignet, wie auch die vorliegende Arbeit

zeigt. Neben diesen neuen Untersuchungsmethoden hat vor allem die Entwicklung von einfachen, aber dennoch zuverlässigen Probenpräparationsverfahren für Einkristalloberflächen zum Fortschritt der modernen Elektrochemie beigetragen. Lange Zeit war die Untersuchung von reinen und wohlgeordneten Einkristalloberflächen nur im Ultrahochvakuum möglich. Nicht zuletzt hat die elektrochemische Forschung jedoch auch stark von den Erkenntnissen der UHV-basierten Oberflächenphysik profitiert. Die Festkörper/Vakuum-Grenzfläche kann in gewissem Sinne als ein stark vereinfachtes Modell der Festkörper/Flüssigkeit-Grenzfläche angesehen werden, das es erlaubt die Wechselwirkung von Adsorbaten mit Festkörperoberflächen kontrolliert zu studieren, ohne daß eine Beeinflussung durch die solvatisierenden Flüssigkeitsmoleküle auftritt. Es ist somit zu erwarten, daß viele Modelle und Konzepte, die zu einem Verständnis der Wechselwirkungen zwischen der Festkörperoberfläche und dem Adsorbat im UHV geführt haben, gleichermaßen für die Fest/Flüssig-Grenzfläche relevant sind [Hov93]. Die traditionellen UHV-Methoden spielen außerdem eine wichtige Rolle für ex-situ Untersuchungen und Modellierungen der elektrochemischen Doppelschicht [Ros93, Wag93]. Ein unterscheidendes und das wesentliche Merkmal der elektrochemischen Fest/Flüssig-Grenzfläche ist jedoch die Möglichkeit, ein Elektrodenpotential anzulegen, das – im Kontrast zur Festkörper/Vakuum-Grenzfläche – als zusätzlicher Freiheitsgrad die Struktur der Grenzfläche und die in der elektrochemischen Doppelschicht ablaufenden Prozesse beeinflussen und verändern kann.

Gegenstand dieser Arbeit ist die schwingungsspektroskopische Untersuchung von Platin/Flüssigkeit-Grenzflächen, die ebenso wie die Platin/Vakuum-Grenzflächen wegen der (elektro-) katalytischen Eigenschaften des Platins von allgemeinem Interesse sind. Als Schwingungsspektroskopie wurde die Summenfrequenzerzeugung (SFG) benutzt, die in dieser Arbeit auch als Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie (SFS) bezeichnet wird. Bei dieser Methode werden zwei intensive Laserstrahlen an der zu untersuchenden Grenzfläche überlagert. Dabei muß die Frequenz des einen Strahles, ω_{ir} , im mittleren Infrarot, d. h. im Spektralbereich der zu untersuchenden Molekülschwingungen, liegen und abstimmbare sein. Dieser Strahl regt die Grenzflächenmoleküle zu Schwingungen an. Die Frequenz ω_{vis} des zweiten Laserstrahles, der meist im Sichtbaren gewählt wird, wird mit der des infraroten Laserstrahls gemischt und infolge der Wechselwirkung mit den Grenzflächenmolekülen wird dabei Licht der Summenfrequenz $\omega_{\text{sfg}} = \omega_{\text{ir}} + \omega_{\text{vis}}$ abgestrahlt. Die Summenfrequenzerzeugung besitzt als nichtlinear-optische Methode zweiter Ordnung gegenüber den linear-optischen Verfahren den Vorteil einer (in elektrischer Dipolnäherung) inhä-

renten Grenzflächenempfindlichkeit für inversionssymmetrische Medien: Wegen der Inversionssymmetrie erhält man aus dem Volumen der Probe und des Elektrolyten kein SFG-Signal. Da im Grenzflächenbereich die Inversionssymmetrie jedoch gestört ist, trägt nur dieser Bereich zum Signal bei. Die gewünschte Grenzflächeninformation wird gewissermaßen automatisch extrahiert, und störende Signalbeiträge vom Volumen des Elektrolyten und der Probe treten nicht auf. Aufgrund dieser Eigenschaft ist die Summenfrequenzerzeugung besonders gut für die Untersuchung von (allen optisch zugänglichen) Grenzflächen geeignet. Darüberhinaus ist sie zur Zeit die einzige Methode, die schwingungsspektroskopische Messungen an Flüssigkeitsoberflächen und Flüssigkeit/Flüssigkeit-Grenzflächen ermöglicht [Mir99].

Im folgenden Kapitel diskutieren wir zunächst einige theoretische Grundlagen der Summenfrequenzerzeugung, bevor wir in Abschnitt 2.2 das an einer Grenzfläche erzeugte und abgestrahlte SFG-Signal phänomenologisch herleiten. Anschließend erläutern wir die Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie an Adsorbatschichten und gehen kurz auf die Summenfrequenzerzeugung an Metalloberflächen ein. Wir schließen das Kapitel mit einer Besprechung der in Summenfrequenz-Schwingungsspektren auftretenden Linienformen, wobei wir auf Unterschiede zur Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie hinweisen.

Kapitel 3 beginnt mit einer Beschreibung des Lasersystems zur Erzeugung der im SFG-Experiment benötigten durchstimmbaren Infrarotstrahlung. Danach stellen wir den Versuchsaufbau zur Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie an der Fest/Flüssig-Grenzfläche sowie die elektrochemische Dünnschichtzelle vor. In Abschnitt 3.3 beschreiben wir die Präparation der in dieser Arbeit verwendeten Platin-kristalle.

Im vierten Kapitel stellen wir unsere Summenfrequenzmessungen zur Kohlenmonoxid-Adsorption an Platin (111)- und (110)-Elektroden in einem perchlorsauren wässrigen Elektrolyten vor. Die Wechselwirkung von Kohlenmonoxid (CO) mit Platin (Pt) ist eines der in den letzten Jahren meist untersuchten Systeme. Nicht zuletzt, weil es für die technologische Entwicklung von Brennstoffzellen von Bedeutung ist, wo adsorbiertes CO als Elektrodengift die katalytische Aktivität der Platinelektrode hemmt und den Wirkungsgrad der Zelle verschlechtert. Wir vergleichen unsere schwingungsspektroskopischen Messungen zur CO-Adsorption mit den Ergebnissen anderer in-situ Untersuchungsmethoden und diskutieren den Einfluß des Dünnschichtelektrolyten auf die in unseren Schwingungsspektren beobachtete Potentialabhängigkeit der CO-Elektrooxidation.

Thema des Kapitels 5 ist die Adsorption von Cyanid (CN) an der Pt(111)/Flüssigkeit-Grenzfläche. Wir haben ein neues Verfahren zur Adsorption von Cyanid auf Platin entwickelt, bei dem CN dissoziativ durch Wechselwirkung von Acetonitrilgas-Molekülen (CH_3CN) mit der heißen Platinoberfläche entsteht. Dieses Verfahren ermöglichte es uns zum ersten Mal, einen CN-Adsorptionszustand der Pt(111)-Fläche zu studieren, bei dem die intramolekulare C–N-Bindung im Vergleich zum freien Cyanid-Molekül geschwächt ist. Unsere Summenfrequenz-Schwingungsspektren an der Pt(111)/Acetonitril-Grenzfläche weisen eindeutig auf einen kovalenten Charakter der Pt–CN-Bindung hin, entgegen einer früheren theoretischen Untersuchung, nach der die Metall–CN-Bindung vorwiegend ionisch ist [Bag87]. Wir diskutieren die Ergebnisse einer theoretischen Studie zur CN-Adsorption auf einem Pt_{25} -Cluster [Dau98], die zusammen mit unseren SFG-Messungen ein neues Modell der CN/Pt(111)-Wechselwirkung liefert.

Während in den beiden vorherigen Kapiteln die Wechselwirkungen zwischen den Adsorbaten und der Platinelektrode im Mittelpunkt unserer Untersuchungen standen, zeigen wir in Kapitel 6, daß die Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie auch fähig ist, Informationen über Elektrolytmoleküle in der elektrochemischen Doppelschicht zu liefern, die nicht unmittelbar in Kontakt mit der Elektrode sind. Unsere im Meßbereich zwischen 1250 cm^{-1} und 7000 cm^{-1} aufgenommenen SFG-Spektren der Grenzfläche zwischen Platin und einem wäßrigen Elektrolyten aus 0.1 M HClO_4 zeigen O–H-Streckschwingungen von Wassermolekülen in der elektrochemischen Doppelschicht. Obwohl die Wassermoleküle des Volumenelektrolyten zu einer starken Absorption des infraroten Laserstrahles führen, können wir die Streckschwingungen der grenzflächennahen Wassermoleküle detektieren, da deren Schwingungsbanden um bis zu 1000 cm^{-1} zu kleineren Frequenzen hin verbreitert sind. Die Verbreiterung der Streckschwingungsbanden führen wir auf das an der elektrochemischen Grenzfläche herrschende starke elektrische Feld zurück. Wir analysieren und diskutieren die Potentialabhängigkeit der O–H-Streckschwingungen für (111)-, (110)- und (100)-orientierten Platinelektrodenoberflächen beobachtet haben. Insbesondere erlaubt uns die Potentialabhängigkeit der SFG-Amplitude der Wasserschwingungen, das Nullladungspotential der Pt(111)-Fläche in 0.1 M HClO_4 abzuschätzen, dessen Wert in den letzten Jahren sehr kontrovers diskutiert wurde [Ham96, Wea98].

2. Theoretische Aspekte der Summenfrequenzerzeugung an Grenzflächen

Obwohl das erste Experiment zur Erzeugung der zweiten Harmonischen (engl.: Second Harmonic Generation, SHG) schon 1961 von Franken und Mitarbeitern [Fra61] durchgeführt worden ist und ein Jahr später Armstrong, Bloembergen, Ducuing und Pershan [Arm62] die Grundlagen für das theoretische Verständnis nichtlinear-optischer Effekte geliefert hatten, dauerte es viele Jahre, bis sich die nichtlineare Optik zur einer etablierten Methode der Materialwissenschaft entwickelt hat. Dieser Reifungsprozeß wurde – und wird immer noch – stark vom technologischen Fortschritt bei der Herstellung von optischen Komponenten und Lasern beeinflusst. Schon in den sechziger Jahren wurde die hohe Grenzflächenempfindlichkeit nichtlinear-optischer Prozesse zweiter Ordnung für inversionssymmetrische Materialien erkannt. Dennoch wurden die Möglichkeiten von SHG zur Spektroskopie von Grenzflächen erst in den achtziger Jahren gezielt erforscht und angewandt [She94]. Allerdings ist der Einsatz von SHG bei der Untersuchung von Adsorptionsprozessen auf elektronische Anregungen beschränkt, da für diese das SHG-Signal in einem Spektralbereich liegt, in dem Detektoren zur Verfügung stehen, die eine Monolagenempfindlichkeit gewährleisten. Zum Studium von vibronischen Anregungen ist die Summenfrequenzerzeugung (engl.: Sum-Frequency Generation, SFG) die Methode der Wahl. Diese Methode, die in dieser Arbeit angewandt worden ist und auch als Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie (SFS) bezeichnet wird, wurde 1987 zum ersten Mal realisiert [Zhu87, Har87].

In diesem Kapitel werden wir einige theoretische Aspekte der Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie an Adsorbatschichten erläutern. Im folgenden Abschnitt führen wir zunächst die nichtlineare Polarisierung und Suszeptibilität zweiter Ordnung ein und charakterisieren die Eigenschaften dieser Größen, soweit sie für die Summenfrequenzerzeugung an Grenzflächen relevant sind. In Abschnitt 2.2 zeigen wir, wie sich die Summenfrequenzerzeugung an Grenzflächen im Rahmen eines phänomenologischen Modells beschreiben läßt. In den darauf folgenden Abschnitten 2.3 und

2.4 geben wir einen kurzen Überblick über die theoretischen Grundlagen der Summenfrequenzerzeugung an Metalloberflächen und der Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie an Adsorbatschichten und diskutieren den Einfluß der linear-optischen Eigenschaften der untersuchten Systeme auf das SFG-Signal. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels erläutern wir die Linienform in Summenfrequenz-Schwingungsspektren und stellen die Unterschiede zur Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie dar.

2.1. Die nichtlineare Polarisation und Suszeptibilität zweiter Ordnung

Die Wechselwirkung von Materie mit einem elektrischen Feld \mathbf{E} und einem magnetischen Feld \mathbf{B} wird durch die makroskopischen Maxwell-Gleichungen, die elektrische Polarisation \mathbf{P} und die Magnetisierung \mathbf{M} sowie durch geeignete Randbedingungen vollständig beschrieben. Im allgemeinen sind die Abhängigkeiten der Größen \mathbf{P} und \mathbf{M} von den Feldern \mathbf{E} und \mathbf{B} , die sogenannten Materialgleichungen, jedoch nicht bekannt, so daß für diese physikalisch vernünftige Annahmen gemacht werden müssen, um eine mathematische Behandlung des Problems zu ermöglichen. Für hinreichend kleine elektrische Feldstärken ist die Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen der Materialantwort \mathbf{P} und dem einwirkenden Feld \mathbf{E} gerechtfertigt.¹ Die lineare Optik behandelt alle mit dieser Näherung beschreibbaren Phänomene. Erst für höhere elektrische Feldstärken, wie sie z. B. mit Lasern erzeugt werden können, werden Abweichungen vom linearen Verhalten beobachtet. Diese Abweichungen, die Gegenstand der nichtlinearen Optik sind, können durch höhere Ordnungen der Entwicklung der Polarisation nach der elektrischen Feldstärke berücksichtigt werden:

$$(2.1) \quad \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}^{(1)}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}^{(3)}(\mathbf{r}, t) + \dots$$

In räumlich und zeitlich homogenen Medien ist der lineare Term dieser Entwicklung gegeben durch:

$$(2.2) \quad \mathbf{P}^{(1)}(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \int d^3r_1 d^3t_1 \chi^{(1)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1, t - t_1) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_1, t_1)$$

¹Voraussetzung für diese Annahme ist, daß ein Term nullter Ordnung, der eine spontane elektrische Polarisation (wie z.B. bei einem Ferroelektrikum) beschreibt, nicht auftritt.

und der quadratische durch

$$(2.3) \quad \mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \int d^3r_1 d^3r_2 d^3t_1 d^3t_2 \overset{\leftrightarrow(2)}{\chi}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1, \mathbf{r} - \mathbf{r}_2, t - t_1, t - t_2) : \mathbf{E}(\mathbf{r}_1, t_1) \mathbf{E}(\mathbf{r}_2, t_2).$$

$\overset{\leftrightarrow(1)}{\chi}$ bzw. $\overset{\leftrightarrow(2)}{\chi}$ sind die lineare Suszeptibilität und die nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung, die den Zusammenhang zwischen den einwirkenden elektrischen Feldern und der resultierenden elektrischen Polarisierung bestimmen. Wegen der Homogenität in Ort und Zeit hängen sie nur von den Differenzen $\mathbf{r} - \mathbf{r}_1$, $\mathbf{r} - \mathbf{r}_2$ und $t - t_1$, $t - t_2$ ab. Während bei dem linearen Term $\mathbf{P}^{(1)}$ die Frequenz des elektrischen Feldes erhalten bleibt, ist die nichtlineare Polarisierung zweiter Ordnung $\mathbf{P}^{(2)}$ die Quelle der Drei-Wellen-Mischprozesse: Summenfrequenzerzeugung (SFG, engl.: Sum-Frequency Generation), Differenzfrequenzerzeugung (DFG, engl.: Difference-Frequency Generation) und Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG, engl.: Second-Harmonic Generation) [She84]. Wechselwirken z.B. zwei elektrische Felder, die mit den Frequenzen ω_1 bzw. ω_2 schwingen, mit Materie, so bewirkt $\mathbf{P}^{(2)}$ die Abstrahlung von Feldern der Frequenz $\omega_{\text{SFG}} = \omega_1 + \omega_2$, $\omega_{\text{DFG}} = |\omega_1 - \omega_2|$, $\omega_{\text{SHG}} = 2\omega_1$ und $\omega_{\text{SHG}} = 2\omega_2$. Zusätzlich wird ein statisches elektrisches Feld ($0 = \omega_i - \omega_i, i = 1, 2$) erzeugt, was als optische Gleichrichtung bezeichnet wird. Im folgenden werden wir nur den für diese Arbeit relevanten Fall der Summenfrequenzerzeugung betrachten; jedoch ist eine Übertragung der Ergebnisse auf die beiden anderen Fälle ohne Schwierigkeiten möglich. Bei der experimentellen Durchführung der Summenfrequenzerzeugung wird die Frequenz eines der Fundamentalfelder üblicherweise durchgestimmt, während die Frequenz des anderen Feldes festgehalten wird.

Für monochromatische Laserstrahlung lassen sich die elektrischen Felder in (2.3) als harmonische Wellen mit Frequenzen ω_1 und ω_2 darstellen:

$$(2.4) \quad \begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}_1, t_1) &= \mathbf{E}(\mathbf{r}_1, \omega_1) \exp(-i\omega_1 t_1) + \mathbf{E}(\mathbf{r}_1, \omega_2) \exp(-i\omega_2 t_1), \\ \mathbf{E}(\mathbf{r}_2, t_2) &= \mathbf{E}(\mathbf{r}_2, \omega_1) \exp(-i\omega_1 t_2) + \mathbf{E}(\mathbf{r}_2, \omega_2) \exp(-i\omega_2 t_2). \end{aligned}$$

Der Summenfrequenzterm der nichtlinearen Polarisierung 2. Ordnung nimmt dann die Form

$$(2.5) \quad \mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega_1 + \omega_2) \exp[-i(\omega_1 + \omega_2)t]$$

an, wobei die orts- und frequenzabhängige Amplitude durch die Fourier-Transformierte der Antwortfunktion nichtlokal und nichtsynchron mit den Amplituden der Feldstär-

ke verknüpft ist:

(2.6)

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{r}, \omega_1 + \omega_2) &= \epsilon_0 \int d^3r_1 d^3r_2 \overset{\leftrightarrow}{\chi}^{(2)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1, \mathbf{r} - \mathbf{r}_2, \omega_1, \omega_2) : \mathbf{E}(\mathbf{r}_1, \omega_1) \mathbf{E}(\mathbf{r}_2, \omega_2) \\ &= \epsilon_0 \int d^3r_1 d^3r_2 \overset{\leftrightarrow}{\chi}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega_1, \omega_2) : \mathbf{E}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1, \omega_1) \mathbf{E}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2, \omega_2). \end{aligned}$$

Meist ist $\overset{\leftrightarrow}{\chi}^{(2)}$ räumlich stark lokalisiert. Deswegen ist es gerechtfertigt, Gleichung (2.6) um \mathbf{r} zu entwickeln und nur die ersten beiden Beiträge zu berücksichtigen:

$$\begin{aligned} (2.7) \quad P_\alpha^{(2)}(\mathbf{r}, \omega_1 + \omega_2) &= \epsilon_0 \left[\sum_{\beta\gamma} \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) E_\beta(\mathbf{r}, \omega_1) E_\gamma(\mathbf{r}, \omega_2) \right. \\ &\quad + \sum_{\beta\gamma\delta} \Gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) E_\beta(\mathbf{r}, \omega_1) \frac{\partial E_\gamma(\mathbf{r}, \omega_2)}{\partial r_\delta} \\ &\quad \left. + \sum_{\beta\gamma\delta} \Gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)}(\omega_2, \omega_1) \frac{\partial E_\beta(\mathbf{r}, \omega_1)}{\partial r_\delta} E_\gamma(\mathbf{r}, \omega_2) \right]. \end{aligned}$$

Dabei wurden die Abkürzungen

$$(2.8) \quad \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = \int d^3r_1 d^3r_2 \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega_1, \omega_2)$$

und

$$(2.9) \quad \Gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = - \int d^3r_1 d^3r_2 r_{2,\delta} \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega_1, \omega_2)$$

verwendet.

Als Tensor dritter Stufe besteht $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$ aus 27 Elementen. Abhängig von der strukturellen Symmetrie des Materials, die sich in den Symmetrieeigenschaften des Suszeptibilitätstensors widerspiegelt, kann sich die Anzahl der verschwindenden und der voneinander unabhängigen Elemente stark reduzieren. Für den III-IV Halbleiter Galliumarsenid (GaAs), der die kubische $\bar{4}3m$ Symmetrie besitzt, gibt es z.B. nur sechs nicht verschwindende Elemente, die zudem gleiche Werte annehmen (die Indizes x, y, z bezeichnen die kubischen Kristallachsen): $\chi_{xyz}^{(2)} = \chi_{xzy}^{(2)} = \chi_{yzx}^{(2)} = \chi_{yxz}^{(2)} = \chi_{zxy}^{(2)} = \chi_{zyx}^{(2)}$.

In inversionssymmetrischen Medien ist der führende Term der Entwicklung (2.7) – der elektrische Dipolbeitrag zur Summenfrequenzerzeugung – aus Symmetriegründen

| Symmetrieklasse | Spiegelebene | Tensorelemente |
|---|--|---|
| C_{2v} | $\hat{x} - \hat{z}, \hat{y} - \hat{z}$ | $xxz, yzy, xzx, yyz, zxx, zyy, zzz$ |
| C_{3v} | $\hat{y} - \hat{z}$ | $xxz = yzy, xzx = yyz, zxx = zyy,$ $yyy = -yxx = -xxy = -xyx, zzz$ |
| C_{4v}, C_{6v} oder C_{∞} (isotrop) | $\hat{x} - \hat{z}, \hat{y} - \hat{z}$ | $xxz = yzy, xzx = yyz$ $zxx = zyy, zzz$ |

Tabelle 2.1.: Nichtverschwindene und unabhängige Komponenten der Grenzflächensuszeptibilität $\chi_{s,\alpha\beta\gamma}^{(2)}$ für Oberflächen einiger ausgewählter Symmetrieklassen. Die Oberfläche liegt in der x - y -Ebene. Nach [She84].

identisch Null.² An der Grenzfläche zweier verschiedener inversionssymmetrischer Medien ist die Inversionssymmetrie jedoch, bedingt durch die strukturelle Änderung, aufgehoben, weswegen die *Summenfrequenzerzeugung*, wie auch die anderen Drei-Wellen-Mischprozesse, für *inversionssymmetrische Medien in elektrischer Dipolnäherung an Grenzflächen erlaubt* ist. Folglich kann ein SFG-Signal (in elektrischer Dipolnäherung) in inversionssymmetrischen Medien nur an der Oberfläche bzw. an der Grenzfläche zwischen zwei Medien entstehen. In diesem Fall sind die das Grenzflächensignal erzeugenden nichtverschwindenden und unabhängigen Komponenten des Suszeptibilitätstensors (2.8) durch die Symmetrie der Grenzfläche bestimmt; sie sind in Tabelle 2.1 für einige ausgewählte Symmetrieklassen aufgelistet. Eine ausführlichere Auflistung findet man z. B. bei [She84]. Die Oberflächen der in dieser Arbeit benutzten Platineinkristalle besitzen die Symmetrien: (110)-Fläche: C_{2v} ; (111)-Fläche: C_{3v} ; und die (100)-Fläche: C_{4v} . Im folgenden werden wir die Grenzflächensuszeptibilität durch den Index „s“ kennzeichnen. Dadurch soll zum Ausdruck gebracht werden, daß das zugehörige SFG-Signal an der Grenzfläche und *nicht* im Volumen

²Dies läßt sich leicht zeigen: In inversionssymmetrischen Medien ist der Tensor $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$ invariant bei einer Inversion, während (polare) Vektoren ihr Vorzeichen wechseln (z. B. $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$). Folglich gilt bei einer solchen Transformation für den Dipolbeitrag der Entwicklung (2.7):

$$-P_{\alpha}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = \epsilon_0 \sum_{\beta\gamma} \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) (-E_{\beta}(\omega_1)) (-E_{\gamma}(\omega_2)).$$

Dieser Ausdruck ist nur dann in Einklang mit Gleichung (2.7), falls alle Komponenten des Suszeptibilitätstensors identisch verschwinden.

erzeugt wird.

Durch Vergleich mit der Multipol-Entwicklung der nichtlinearen Polarisation kann gezeigt werden [Dau95], daß die Quellen des führenden nichtlokalen Beitrags zum SFG-Signal, die Gradiententerme in der Entwicklung (2.7), volumenerlaubte elektrische Quadrupol- und magnetische Dipolbeiträge sind. Der zugehörige Tensor $\Gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$ besitzt 81 Elemente. Jedoch kann die Anzahl der nicht verschwindenden und der voneinander unabhängigen Einträge in Abhängigkeit von der Symmetrieklasse des Materials beträchtlich reduziert sein. Der Beitrag dieses Tensors zum SFG-Signal ist in nicht-inversionsymmetrischen Medien um Größenordnungen kleiner als der Dipolbeitrag und kann deswegen in der Regel vernachlässigt werden. In inversionssymmetrischen Medien hingegen kann dieser Beitrag ähnlich groß werden wie der dipolerlaubte Grenzflächenbeitrag [She99]. Grenzflächen- und Volumenbeitrag überlagern sich zu einem Gesamt-SFG-Signal, ihre relativen Anteile sind abhängig von den Materialeigenschaften und den strukturellen, physikalischen und chemischen Grenzflächen- bzw. Oberflächeneigenschaften. Beide Beiträge sind i.a. nicht zu unterscheiden. In speziellen Fällen kann es jedoch möglich sein, die Beiträge durch eine geeignete Experimentführung zu separieren. Der Tatsache, daß Grenzflächen- (bzw. Oberflächenbeitrag) und Volumenbeitrag prinzipiell immer gemeinsam auftreten, kann bei Berechnungen der an der Grenzfläche erzeugten SFG-Signalintensität (vgl. dazu auch Abschnitt 2.2) dadurch Rechnung getragen werden, daß eine effektive Grenzflächensuszeptibilität $\chi_{s,\text{eff}}^{\leftrightarrow(2)}$ definiert wird, die den Volumenbeitrag mit einschließt [She89, She94].

Abschließend soll noch erwähnt werden, daß es einen weiteren Beitrag zum SFG-Signal geben kann, falls im untersuchten System ein statisches elektrisches Feld existiert. Dieser Beitrag ist (auch) im Volumen inversionssymmetrischer Materialien dipolerlaubt, sein Ursprung liegt in der Polarisation dritter Ordnung der Entwicklung (2.1):

$$(2.10) \quad \mathbf{P}_{\alpha}^{(3)}(\omega_1 + \omega_2 + 0) = \epsilon_0 \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, 0) E_{\beta}(\omega_1) E_{\gamma}(\omega_2) E_{\delta}^{\text{stat}}.$$

Gewöhnlicherweise ist dieser Beitrag im Vergleich zum Beitrag zweiter Ordnung von untergeordneter Bedeutung. In der elektrochemischen Doppelschicht an fest-flüssig-Grenzflächen und in der Raumladungszone von Halbleitern kann das statische elektrische Feld \mathbf{E}^{stat} jedoch so groß werden, daß die induzierte Polarisation dritter Ordnung signifikant zum Grenzflächen-SFG-Signal beiträgt [Lee67, Ric88, Dad96].

2.2. Phänomenologische Beschreibung des erzeugten Summenfrequenzsignals

In diesem Abschnitt soll der Zusammenhang zwischen den in ein System eingestrahlten elektrischen Feldern und dem an einer Grenzfläche des Systems erzeugten und aus dem System abgestrahlten Summenfrequenzsignal hergestellt werden. Dabei wollen wir über die Frequenzabhängigkeit der nichtlinearen Suszeptibilität zweiter Ordnung zunächst keine Annahmen machen und die Komponenten dieses Tensors als Parameter auffassen.

Wir betrachten ein idealisiertes System, das wie in Abbildung 2.1 dargestellt aufgebaut ist. Das System besteht aus n optisch isotropen und homogenen Schichten zweier oder mehrerer unterschiedlicher und inversionssymmetrischer Materialien, deren Grenzflächen eben und parallel zueinander sind. Die erste und letzte Schicht ist halbumendlich ausgedehnt, die übrigen Schichten besitzen eine endliche Dicke $d_i, i = 2 \dots (n - 1)$. Die linearen optischen Eigenschaften jeder einzelnen Schicht $i, i = 1 \dots n$, sind durch die i. a. komplexen Brechungsindizes $n_i = \sqrt{\epsilon_i}$ ($\mu_i = 1$) charakterisiert. Weiterhin wird angenommen, daß die erste Schicht aus einem optisch transparenten Material besteht, somit ist $\text{Im}(n_1) = 0$. Wie in Abbildung 2.1 skizziert, wird das Koordinatensystem $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$ so gewählt, daß die Grenzflächen des Schichtsystems parallel zur x, y -Ebene verlaufen und die Grenzfläche zwischen Schicht 1 und 2 in der Ebene $z = z_1 \equiv 0$ liegt. Die Einfallsebene der Strahlung ist die x, z -Ebene. Der elektrische Feldvektor von p-polarisiertem Licht liegt folglich in der Einfallsebene, der von s-polarisiertem Licht senkrecht zu dieser (d.h. in y -Richtung). Die Einfallswinkel werden bzgl. der Grenzflächennormalen \hat{z} gemessen. Man beachte die Orientierung der Winkel: im Gegenuhrzeigersinn bezüglich der Grenzflächennormalen orientierte Winkel erhalten ein positives Vorzeichen, im Uhrzeigersinn orientierte Winkel ein negatives.

Da die einzelnen Schichten Inversionsymmetrie besitzen, sollte ein SFG-Signal, sofern man Volumenbeiträge vernachlässigt, nur an den Grenzflächen des Vielschichtsystems erzeugt werden (vgl. die Ausführungen in Abschnitt 2.1). Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wollen wir jedoch annehmen, daß die Nichtlinearität des Systems auf die (in der Ebene $z = z_i$ lokalisierte) Grenzfläche zwischen Medium i und $i + 1$ begrenzt ist, bzw. daß die anderen Grenzflächenbeiträge vernachlässigt werden können. Es soll weiter angenommen werden, daß die die SFG-Strahlung erzeugende Grenzflächenregion durch eine dünne Schicht modelliert werden kann, deren optische

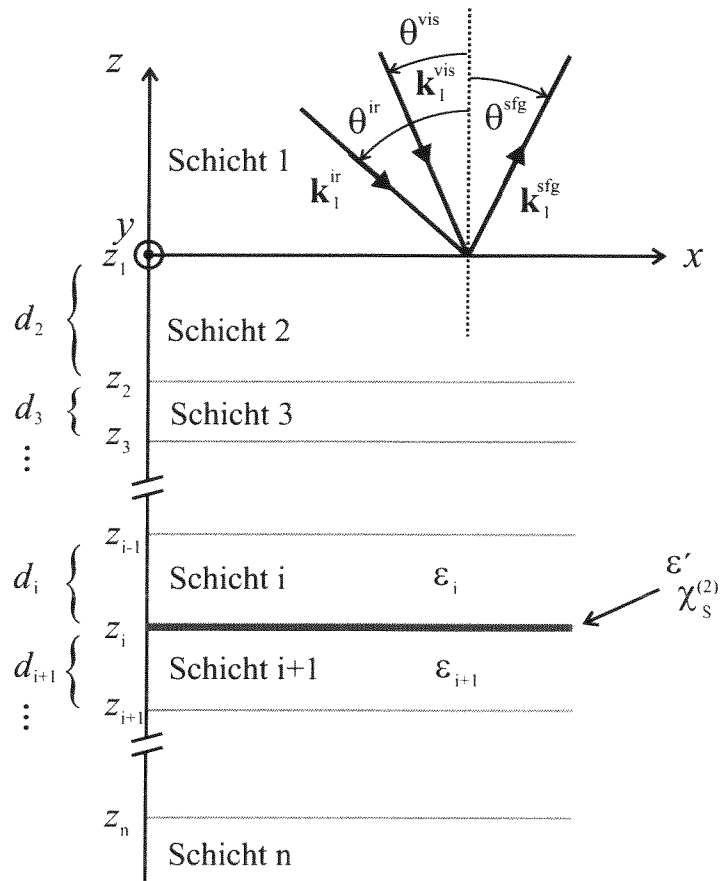


Abbildung 2.1.: Prinzipskizze des idealisierten Vielschichtsystems. Die Quelle des Summenfrequenz-Signals ist in einer dünnen Schicht an der Grenzfläche i lokalisiert. Nur die in das Schichtsystem einfallenden Fundamentalen und die austretende SFG-Welle sind dargestellt.

Eigenschaften durch die Dielektrizitätszahl $\epsilon' = n'^2$ und die Grenzflächensuszeptibilität $\overset{\leftrightarrow}{\chi}_s^{(2)}$ charakterisiert wird. Die Dicke der Schicht soll wesentlich kleiner als die Wellenlänge der verwendeten Strahlung sein.

Im Falle der Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie, die in dieser Arbeit angewandt wird, wird die frequenzfeste Fundamentale meist im sichtbaren (engl. visible), zuweilen auch im nahinfraroten Spektralbereich gewählt, während die frequenzvariable Fundamentale im mittleren infraroten (Abk. IR) Spektralbereich liegt und molekulare Schwingungsmoden anregt. Deswegen werden wir die am Experiment beteiligten Strahlen im folgenden durch die Indizes „vis“, „ir“ und „sfg“ kennzeichnen. Die Fundamentalen fallen unter den Winkeln θ^{vis} und θ^{ir} auf die erste Grenzfläche des

Schichtsystems ein, die erzeugte SFG-Strahlung wird unter dem Winkel θ^{sfg} in die erste (halbunendliche) Schicht abgestrahlt. Da die x -Komponente des Wellenvektors erhalten bleibt, läßt sich der Austrittswinkel des SFG-Signals leicht berechnen:

$$(2.11) \quad (\mathbf{k}_1^{\text{vis}} + \mathbf{k}_1^{\text{ir}}) \cdot \hat{\mathbf{x}} = \mathbf{k}_1^{\text{sfg}} \cdot \hat{\mathbf{x}} \Leftrightarrow \\ n_1(\omega_{\text{vis}}) \omega_{\text{vis}} \sin \theta^{\text{vis}} + n_1(\omega_{\text{ir}}) \omega_{\text{ir}} \sin \theta^{\text{ir}} = -n_1(\omega_{\text{sfg}}) \omega_{\text{sfg}} \sin \theta^{\text{sfg}}.$$

Das negative Vorzeichen auf der rechten Seite der zweiten Gleichung berücksichtigt die Vorzeichenkonvention für die Winkel.

Die in das Vielschichtsystem einfallenden Fundamentalfelder induzieren in der dünnen nichtlinearen Schicht am Ort z_i eine Grenzflächenpolarisation, die mit der Summenfrequenz $\omega_{\text{sfg}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{ir}}$ schwingt [Hei91]:

$$(2.12) \quad \mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{r}, t) = \mathcal{P}_s(\omega_{\text{sfg}}) \delta(z - z_i) e^{i(\mathbf{k}_i^{\text{sfg}} \cdot \hat{\mathbf{x}} - \omega_{\text{sfg}} t)} + \text{c.c.}$$

Die Frequenzabhängigkeit der Amplitude ist gemäß Gleichung (2.8) mit der Grenzflächensuszeptibilität und den elektrischen Feldern der Fundamentalen verknüpft:

$$(2.13) \quad \mathcal{P}_{s,\alpha}(\omega_{\text{sfg}}) = \epsilon_0 \sum_{\beta\gamma} \chi_{s,\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_{\text{vis}}, \omega_{\text{ir}}) E'_\beta(\omega_{\text{vis}}) E'_\gamma(\omega_{\text{ir}}).$$

$\mathbf{E}'(\omega)$ sind die in der nichtlinearen Schicht auftretenden elektrischen Feldstärken der Fundamentalfelder. Da die Dicke der nichtlinearen Schicht viel geringer als eine Wellenlänge der verwendeten Strahlung ist, werden die Feldstärken ober- und unterhalb der Schicht durch die Anwesenheit der Schicht kaum beeinflusst. Der Zusammenhang zwischen den Fundamentalfeldern $\mathbf{E}_1(\omega)$ in Schicht 1 und den Feldern oberhalb der nichtlinearen Schicht am Ort z_i wird deshalb durch die Fresneffaktoren $\mathbf{F}_{i,\alpha\alpha}$ ($\alpha = x, y, z$) (A.25) beschrieben, deren Berechnung wir in Anhang A herleiten. Die Fresneffaktoren berücksichtigen die im Schichtsystem auftretenden linearen optischen Effekte wie z. B. Absorption, Vielfachreflexionen usw. Beachtet man, daß die Parallelkomponente des elektrischen Feldes und die Normalkomponente der dielektrischen Verschiebung an Grenzflächen stetig sind, so kann man mit Hilfe der Fresneffaktoren die elektrische Feldstärke in der nichtlinearen Schicht berechnen ($z_i^{(+)}$ bestimme den Ort direkt oberhalb der Schicht):

$$(2.14) \quad E'_x(\omega) = \mathbf{F}_{i,xx}^\omega(z_i^{(+)}) E_{1,x}(\omega), \\ E'_y(\omega) = \mathbf{F}_{i,yy}^\omega(z_i^{(+)}) E_{1,y}(\omega), \\ E'_z(\omega) = \frac{\epsilon_i(\omega)}{\epsilon'(\omega)} \mathbf{F}_{i,zz}^\omega(z_i^{(+)}) E_{1,z}(\omega).$$

Definieren wir noch

$$(2.15) \quad \left(\frac{\epsilon_i}{\epsilon'}\right)_{\delta_{\alpha z}}^{\omega} = \begin{cases} 1 & \text{falls } \alpha \neq z, \\ \epsilon_i(\omega)/\epsilon'(\omega) & \text{falls } \alpha = z, \end{cases} \quad (\alpha = x, y, z),$$

so erhält man für die Grenzflächenpolarisation (2.13):

$$(2.16) \quad \mathcal{P}_{s,\alpha}(\omega_{\text{sfg}}) = \epsilon_0 \sum_{\beta\gamma} \chi_{s,\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_{\text{vis}}, \omega_{\text{ir}}) \left(\frac{\epsilon_i}{\epsilon'}\right)_{\delta_{\beta z}}^{\text{vis}} \mathbf{F}_{i,\beta\beta}^{\text{vis}} \left(\frac{\epsilon_i}{\epsilon'}\right)_{\delta_{\gamma z}}^{\text{ir}} \mathbf{F}_{i,\gamma\gamma}^{\text{ir}} E_{1,\beta}(\omega_{\text{vis}}) E_{1,\gamma}(\omega_{\text{ir}}).$$

Wie in Gleichung (2.14) angedeutet, müssen die Fresneffaktoren oberhalb der nichtlinearen Schicht ausgewertet werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichten wir hier jedoch, wie auch im folgenden, auf die Ortsangabe.

Die durch die Grenzflächenpolarisation (2.12) nach oben (+) und unten (-) abgestrahlten Summenfrequenzfelder sind gegeben durch [Sip87, Hei91]:

$$(2.17) \quad v_{\pm} = \frac{i\mu_0 \omega_{\text{sfg}}^2}{2 \mathbf{k}_i(\omega_{\text{sfg}}) \cdot \hat{\mathbf{z}}} \hat{\mathbf{q}}_{\pm} \cdot \mathcal{P}_s.$$

Für $\hat{\mathbf{q}}_{\pm}$ sind dabei die jeweiligen Polarisationsvektoren eines im Vielschichtsystem auf (+) bzw. abwärtspropagierenden (-) SFG-Strahles einzusetzen (vgl. dazu auch die Ausführungen in Anhang A). Die in der nichtlinearen Schicht erzeugten Summenfrequenzfelder sind jedoch experimentell nicht zugänglich; direkt meßbar sind nur die in den Außenraum des Schichtsystems abgestrahlten p- und s-polarisierten Felder (bzw. die damit verbundene Strahlungsintensität). Den Zusammenhang zwischen der induzierten Polarisation und den in die Schicht 1 abgestrahlten Feldern stellen die Fresneffaktoren $\tilde{\mathbf{F}}_{i,\alpha\alpha}^{\omega}$ ($\alpha = x, y, z$) (A.33) der abgestrahlten Welle her, deren Berechnung wir ebenfalls in Anhang A herleiten. Analog zu den obigen Ausführungen wird die Unstetigkeit der Normalkomponente des Feldes beim Übergang von der nichtlinearen dünnen Schicht zur Schicht i durch den zusätzlichen Faktor $\epsilon'(\omega_{\text{sfg}})/\epsilon_i(\omega_{\text{sfg}})$ berücksichtigt:

$$(2.18) \quad E_1^p(\omega_{\text{sfg}}) = \frac{i\omega_{\text{sfg}}}{2c\epsilon_0} \left(\tilde{\mathbf{F}}_{i,xx}^{\text{sfg}}(z_i^{(+)}) \mathcal{P}_{s,x} + \frac{\epsilon'(\omega_{\text{sfg}})}{\epsilon_i(\omega_{\text{sfg}})} \tilde{\mathbf{F}}_{i,zz}^{\text{sfg}}(z_i^{(+)}) \mathcal{P}_{s,z} \right),$$

$$(2.19) \quad E_1^s(\omega_{\text{sfg}}) = \frac{i\omega_{\text{sfg}}}{2c\epsilon_0} \tilde{\mathbf{F}}_{i,yy}^{\text{sfg}}(z_i^{(+)}) \mathcal{P}_{s,y}.$$

Führen wir für das Produkt der Fresneffaktoren die Abkürzung

$$(2.20) \quad \mathcal{F}_{i,\alpha\beta\gamma} = \left(\frac{\epsilon'}{\epsilon_i}\right)_{\delta_{\alpha z}}^{\text{sfg}} \tilde{\mathbf{F}}_{i,\alpha\alpha}^{\text{sfg}} \left(\frac{\epsilon_i}{\epsilon'}\right)_{\delta_{\beta z}}^{\text{vis}} \mathbf{F}_{i,\beta\beta}^{\text{vis}} \left(\frac{\epsilon_i}{\epsilon'}\right)_{\delta_{\gamma z}}^{\text{ir}} \mathbf{F}_{i,\gamma\gamma}^{\text{ir}}$$

ein, so gelangen wir zu einer kompakten Schreibweise für die an der Grenzfläche i des Schichtsystems erzeugten und in den Außenraum abgestrahlten p- und s-polarisierten Summenfrequenzfelder:

$$(2.21) \quad E_1^p(\omega_{\text{sfg}}) = \frac{i\omega_{\text{sfg}}}{2c} \sum_{\alpha}^{x,z} \sum_{\beta\gamma} \chi_{s,\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_{\text{vis}}, \omega_{\text{ir}}) \mathcal{F}_{i,\alpha\beta\gamma} E_{1,\beta}(\omega_{\text{vis}}) E_{1,\gamma}(\omega_{\text{ir}}),$$

$$(2.22) \quad E_1^s(\omega_{\text{sfg}}) = \frac{i\omega_{\text{sfg}}}{2c} \sum_{\beta\gamma} \chi_{s,y\beta\gamma}^{(2)}(\omega_{\text{vis}}, \omega_{\text{ir}}) \mathcal{F}_{i,y\beta\gamma} E_{1,\beta}(\omega_{\text{vis}}) E_{1,\gamma}(\omega_{\text{ir}}).$$

Im Experiment mißt man üblicherweise die Intensität der in Schicht 1 abgestrahlten Summenfrequenzstrahlung:

$$(2.23) \quad I_1(\omega_{\text{sfg}}) = \frac{1}{2} c \epsilon_0 \sqrt{\epsilon_1} |\mathbf{E}_1(\omega_{\text{sfg}})|^2.$$

Da wir die y -Achse unseres Koordinatensystems senkrecht zur Einfallsebene der Strahlung gewählt haben, ist unmittelbar einsichtig, daß s-polarisiertes Licht einen elektrischen Feldvektor in y -Richtung besitzt und der Feldvektor für p-polarisiertes Licht einer Kombination aus der x - und z -Komponente entspricht. Sei θ der Einfallswinkel des elektrischen Feldvektors $\mathbf{E}_1(\omega)$ in Schicht 1, so gilt für den Zusammenhang zwischen den kartesischen Komponenten des elektrischen Feldstärkevektors und der Polarisationsrichtung der Fundamentalstrahlung:

$$(2.24) \quad \begin{aligned} E_{1,x}(\omega) &= E_1^p(\omega) \cos \theta, \\ E_{1,y}(\omega) &= E_1^s(\omega), \\ E_{1,z}(\omega) &= E_1^p(\omega) \sin \theta. \end{aligned}$$

Wie schon erwähnt wurde, ist die Anzahl der nichtverschwindenden und unabhängigen Komponenten des Suszeptibilitätstensor $\overset{\leftrightarrow}{\chi}_s^{(2)}$ abhängig von der Symmetrie der untersuchten Grenzfläche. Für Grenzflächen der Symmetrieklassen C_{2v} , C_{4v} , C_{6v} und C_{∞} existieren z. B. nur sieben nichtverschwindene Elemente, siehe Tabelle 2.1. Für diese Grenzflächen geben wir im folgenden die aus den Gleichungen (2.21) – (2.24) abgeleiteten Ausdrücke für die SFG-Signalintensitäten an. Die nicht aufgeführten Polarisationskombinationen liefern kein SFG-Signal, da die zugehörigen Tensorelemente, aufgrund der strukturellen Symmetrie der Grenzfläche, verschwinden.

$$(2.25) \quad I_1^{ssp}(\omega_{\text{sfg}}) = \frac{1}{2} c \epsilon_0 \sqrt{\epsilon_1} \left| \frac{i\omega_{\text{sfg}}}{2c} \chi_{s,yyz}^{(2)}(\omega_{\text{vis}}, \omega_{\text{ir}}) \mathcal{F}_{i,yyz} \sin \theta^{\text{ir}} E_1^s(\omega_{\text{vis}}) E_1^p(\omega_{\text{ir}}) \right|^2,$$

$$(2.26) \quad I_1^{sps}(\omega_{\text{sfg}}) = \frac{1}{2} c \epsilon_0 \sqrt{\epsilon_1} \left| \frac{i\omega_{\text{sfg}}}{2c} \chi_{s,yzy}^{(2)}(\omega_{\text{vis}}, \omega_{\text{ir}}) \mathcal{F}_{i,yzy} \sin \theta^{\text{vis}} E_1^p(\omega_{\text{vis}}) E_1^s(\omega_{\text{ir}}) \right|^2,$$

$$(2.27) \quad I_1^{ps}(\omega_{\text{sfg}}) = \frac{1}{2} c \epsilon_0 \sqrt{\epsilon_1} \left| \frac{i\omega_{\text{sfg}}}{2c} \chi_{s,zyy}^{(2)}(\omega_{\text{vis}}, \omega_{\text{ir}}) \mathcal{F}_{i,zyy} E_1^s(\omega_{\text{vis}}) E_1^s(\omega_{\text{ir}}) \right|^2,$$

$$(2.28) \quad I_1^{ppp}(\omega_{\text{sfg}}) = \frac{1}{2} c \epsilon_0 \sqrt{\epsilon_1} \left| \frac{i\omega_{\text{sfg}}}{2c} \left\{ \chi_{s,xzz}^{(2)}(\omega_{\text{vis}}, \omega_{\text{ir}}) \mathcal{F}_{i,xzz} \cos \theta^{\text{vis}} \sin \theta^{\text{ir}} \right. \right. \\ + \chi_{s,zzx}^{(2)}(\omega_{\text{vis}}, \omega_{\text{ir}}) \mathcal{F}_{i,zzx} \sin \theta^{\text{vis}} \cos \theta^{\text{ir}} \\ + \chi_{s,zzx}^{(2)}(\omega_{\text{vis}}, \omega_{\text{ir}}) \mathcal{F}_{i,zzx} \cos \theta^{\text{vis}} \cos \theta^{\text{ir}} \\ \left. \left. + \chi_{s,zzz}^{(2)}(\omega_{\text{vis}}, \omega_{\text{ir}}) \mathcal{F}_{i,zzz} \sin \theta^{\text{vis}} \sin \theta^{\text{ir}} \right\} E_1^p(\omega_{\text{vis}}) E_1^p(\omega_{\text{ir}}) \right|^2.$$

Die Gleichungen (2.25) – (2.27) zeigen beispielhaft, daß es, in Abhängigkeit von der Symmetrie der untersuchten Oberfläche, möglich sein kann, einzelne Elemente des Suszeptibilitätstensors $\overset{\leftrightarrow(2)}{\chi}_s$ durch eine geeignete Polarisationskombination selektiv zu detektieren. Im allgemeinen Fall werden jedoch, wie z. B. in Gleichung (2.28), mehrere Tensorelemente zum Signal beitragen. Aber auch dann kann es – zumindest prinzipiell – möglich sein, einzelne Tensorelemente separat zu messen, da der relative Beitrag jedes Tensorelementes nicht nur durch dessen Größe, sondern auch durch die Größe und Winkelabhängigkeit des zugehörigen Faktors $\mathcal{F}_{\alpha\beta\gamma}$ und die Einfallswinkel der Fundamentalstrahlung bestimmt wird.

Bei der vorangegangenen Herleitung haben wir den Fall betrachtet, daß das an der dünnen nichtlinearen Schicht erzeugte und nach oben abgestrahlte SFG-Signal detektiert wird (sog. „SFG in Reflexion“-Konfiguration). Gleichzeitig wird jedoch auch ein SFG-Signal in Transmission abgestrahlt. Auch dieses Signal kann mit dem vorgestellten Formalismus berechnet werden, indem der Fresnelfaktor $\tilde{F}_{i,\alpha}$ für die umgekehrte Schichtfolge des Schichtsystems berechnet wird. Dementsprechend ist es natürlich ebenso möglich, ein SFG-Experiment durchzuführen, bei dem eine der beiden Fundamentalen von oben und die andere von unten in das Schichtsystem eingestrahlt wird.

2.3. SFG an Metalloberflächen

Obwohl sich die Drei-Wellen-Mischprozesse SHG und SFG in den letzten Jahren als ausgereifte Untersuchungsmethoden der Grenz- und Oberflächenflächenphysik etabliert haben, ist das theoretische Verständnis dieser nichtlinear optischen Effekte an Metalloberflächen noch unvollständig.

Die meisten theoretischen Arbeiten zur Summenfrequenzerzeugung an Metalloberflächen benutzen das Jellium-Modell [Pet95, May98a, May98b, Lie99]. In diesem Modell wird die nichtlineare Antwort der Oberfläche durch drei Beiträge charakterisiert: eine senkrechte und eine parallele Oberflächenpolarisation und eine magnetische Dipolpolarisation des Volumens. Diese drei Beiträge werden durch drei Parameter a , $b = -1$ und $d = 1$ beschrieben. Nur der Parameter a , der mit der Komponente $\chi_{s,zzz}^{(2)}$ der Oberflächensuszeptibilität verknüpft ist ($\chi_{s,zzz}^{(2)} \propto a$), ist im Jellium-Modell abhängig von mikroskopischen Oberflächeneigenschaften. Er ergibt zudem für große Fundamentalfrequenzen den führenden Beitrag zum SFG-Signal. Im Jellium-Modell liefert nur die Normalkomponente der elektrischen Fundamentalfelder einen Beitrag zur Oberflächenpolarisation. Deswegen sind die Komponenten $\chi_{s,z|||}^{(2)}$ ($|| = x$ oder y) der Oberflächensuszeptibilität null. Für die verbleibenden Komponenten gilt $\chi_{s,|||z}^{(2)} \propto b$ und $\chi_{s,||z||}^{(2)} \propto b$. Sowohl Rechnungen mit einem hydrodynamischen Modell [May98b] als auch mittels zeitabhängiger Dichte-Funktionaltheorie in der lokalen Dichtenäherung (TDLDA) [Lie99] zeigen Resonanzen des Parameters $|a(\omega_1, \omega_2)|$, falls eine der Fundamentalfrequenzen oder die Summenfrequenz mit der Frequenz des Multipol-Oberflächenplasmons oder der des Volumenplasmons des Metalls übereinstimmen. Experimentell beobachtet man, daß das Summenfrequenzsignal der Metalloberfläche bei Metall-Elektrolytgrenzflächen empfindlich vom angelegten Potential abhängt. Vernachlässigt man die Wechselwirkungen zwischen der Metalloberfläche und dem Adsorbat, so sollte das elektrostatische Feld an der Metall-Elektrolytgrenzfläche im wesentlichen die Bildung einer positiven oder negativen Oberflächenladung im Metall bewirken. Im Rahmen des Jellium-Modells findet man für eine negativ geladene Oberfläche eine Verstärkung des Parameters $|a(\omega_1, \omega_2)|$ im Vergleich zur neutralen Oberfläche, für eine positiv geladene Oberfläche erhält man den entgegengesetzten Effekt [Lie99].

Bedeutend für das SFG-Signal von Metalloberflächen ist jedoch nicht nur die Größe und das Resonanzverhalten der $\chi_{s,\alpha\beta\gamma}^{(2)}$, sondern auch die Größe der zugehörigen Faktoren $\mathcal{F}_{\alpha\beta\gamma}$ (2.20), die die lokale Feldstärke am Ort der nichtlinearen Anregung bestimmen. Allerdings trifft man bei der Berechnung der Faktoren auf das fundamentale Problem, daß zum einen die dielektrische Funktion der Metalloberfläche nicht bekannt ist und zum anderen keine Kenntnis darüber existiert, wo genau die Grenzfläche sowie die Nichtlinearität der Metalloberfläche lokalisiert ist. Der im vorherigen Abschnitt vorgestellte Formalismus zur Berechnung der Faktoren beschreibt die Realität sicherlich nur näherungsweise, da in diesem phänomenologischen Modell

die (an der Grenzfläche unstetige) dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ des Volumens benutzt wird, die Grenzfläche als scharf und genau lokalisiert, und die Gültigkeit der lokalen Beziehung $D_{\perp}(z, \omega) = \epsilon_0 \epsilon(z, \omega) E_{\perp}(z, \omega)$ angenommen wird, obwohl D_{\perp} und E_{\perp} an Metalloberflächen nichtlokal verknüpft sind [Fei82]. In Ermangelung besserer Kenntnisse benutzen wir den Formalismus dennoch in dieser Form, da er es uns ermöglicht, einige grundsätzliche Aspekte der Summenfrequenzerzeugung an Grenzflächen aufzuzeigen.

Die Abbildungen 2.2 und 2.3 zeigen die berechneten Werte des Betragsquadrats der Faktoren $\mathcal{F}_{\alpha\beta\gamma}$ für zwei verschiedene Schichtsysteme, welche die experimentellen Bedingungen bei der Untersuchung eines Platinsubstrats im Ultrahochvakuum bzw. in der in dieser Arbeit verwendeten elektrochemischen Dünnschichtzelle (vgl. die Ausführungen in Abschnitt 3.2.2) simulieren. Wir haben uns auf die Faktoren beschränkt, die zu den für Grenzflächen der Symmetrie C_{2v} , C_{4v} , C_{6v} und C_{∞} nicht-verschwindenden Komponenten des Tensors $\overset{\leftrightarrow}{\chi}_s$ gehören (vgl. Tabelle 2.1). Das erste Schichtsystem besteht aus den zwei Schichten Luft (bzw. Vakuum, da $n = 1$ benutzt wurde) und Platin, das zweite ist ein Dreischichtsystem bestehend aus Kalziumfluorid, einer $2 \mu\text{m}$ dicken Wasserschicht und Platin. Wir nehmen für diesen Abschnitt an, daß die Nichtlinearität der Systeme direkt *unterhalb* der scharf definierten Grenzfläche zwischen dem Metall und dem darüberliegenden Medium lokalisiert ist. Die Faktoren $\mathcal{F}_{\alpha\beta\gamma}$ wurden deshalb, wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, direkt oberhalb der $\text{H}_2\text{O}/\text{Pt}$ -Grenzfläche ausgewertet, jedoch mußte in Gleichung (2.20) $\epsilon' = \epsilon_{i+1} = \epsilon_{\text{Pt}}$ gesetzt werden, damit die Faktoren die elektrische Feldstärke *in* der Platinoberfläche angeben.³ Die Abbildungen zeigen die Faktoren für die Fundamentalfrequenzen $\omega_{\text{ir}} = 2100 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_{\text{vis}} = 18797 \text{ cm}^{-1}$ ($= 532 \text{ nm}$) in Abhängigkeit von dem Einfallswinkel $\theta_{\text{ir}} = \theta_{\text{vis}} = \theta$. Die für die Berechnungen benötigten Brechungsindizes von CaF_2 , H_2O und Pt wurden den Büchern von E. D. Palik [Pal98] entnommen.

Die Abbildungen 2.2 und 2.3 zeigen, daß das Betragsquadrat des Faktors \mathcal{F}_{zzz} für beide Schichtsysteme um Größenordnungen kleiner als das Betragsquadrat der übrigen Faktoren ist. Dies ist eine Folge der Abschirmung der senkrechten Komponente des elektrischen Feldvektors in der Platinoberfläche. Da die Dielektrizitätszahl von Metallen in der Regel wesentlich größer als die von Dielektrika ist, $|\epsilon_{\text{Metall}}| \gg |\epsilon_{\text{Dielektr.}}|$, gilt für die Normal-Komponente des Feldes an der Dielektrikum/Metall-

³Aufgrund der Stetigkeitsbedingungen für die elektrische Feldstärke hätten die Faktoren auch direkt unterhalb der $\text{H}_2\text{O}/\text{Pt}$ -Grenzfläche ausgewertet und $\epsilon' = \epsilon_i = \epsilon_{\text{Pt}}$ gesetzt werden können.

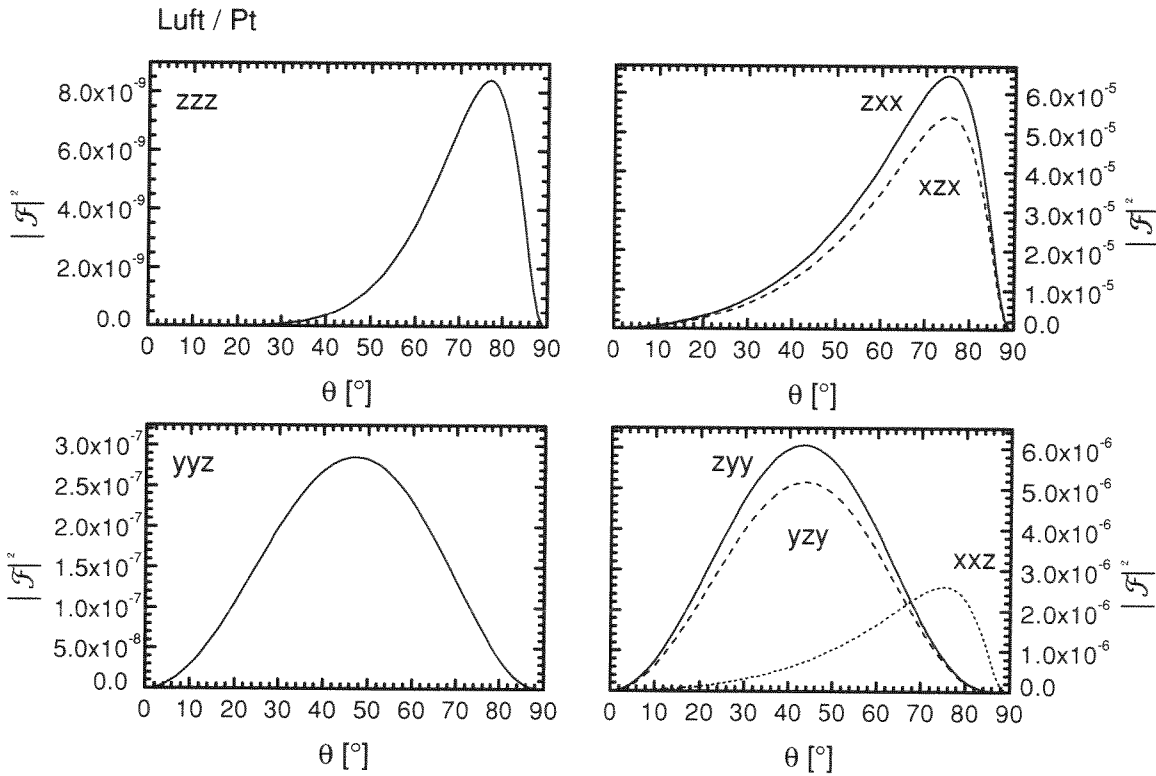


Abbildung 2.2.: Berechnete Werte des Betragsquadrats der Faktoren $\mathcal{F}_{\alpha\beta\gamma}$ für das Schichtsystem Luft/Pt ausgewertet innerhalb des Platin-Substrats für $\omega_{\text{ir}} = 2100 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{\text{vis}} = 18797 \text{ cm}^{-1}$ ($= 532 \text{ nm}$), $\theta_{\text{ir}} = \theta_{\text{vis}} = \theta$. Man beachte die unterschiedlichen Ordinaten-skalen.

Grenzfläche:

$$(2.29) \quad E_z^{\text{Metall}} = \frac{\epsilon^{\text{Dielekt.}}}{\epsilon^{\text{Metall}}} E_z^{\text{Dielekt.}} \ll E_z^{\text{Dielekt.}}$$

Die Parallelkomponenten des elektrischen Feldvektors sind hingegen stetig, $E_{\parallel}^{\text{Metall}} = E_{\parallel}^{\text{Dielekt.}}$, so daß das Gesamtfeld im Metall praktisch parallel zur Oberfläche ist.

Für das Dreischichtsystem $\text{CaF}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Pt}$ sind die Funktionen $|\mathcal{F}_{\alpha\beta\gamma}|^2$ um ungefähr eine Größenordnung größer als für die Luft/Pt-Grenzfläche und zeigen Oszillationen, die durch Strahlinterferenzen verursacht werden, die infolge von Vielfachreflexionen in der Wasserschicht auftreten. Da für die grüne Fundamentalstrahlung, $\omega_{\text{vis}} = 18797 \text{ cm}^{-1}$, an der $\text{CaF}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Grenzfläche bei einem Einfallswinkel von $\theta_{\text{vis}} \approx 69^\circ$ Totalreflexion eintritt, fallen die Graphen in Abbildung 2.3 bei diesem Winkel abrupt auf Null ab. Da es für nachfolgende Teile dieser Arbeit wichtig sein

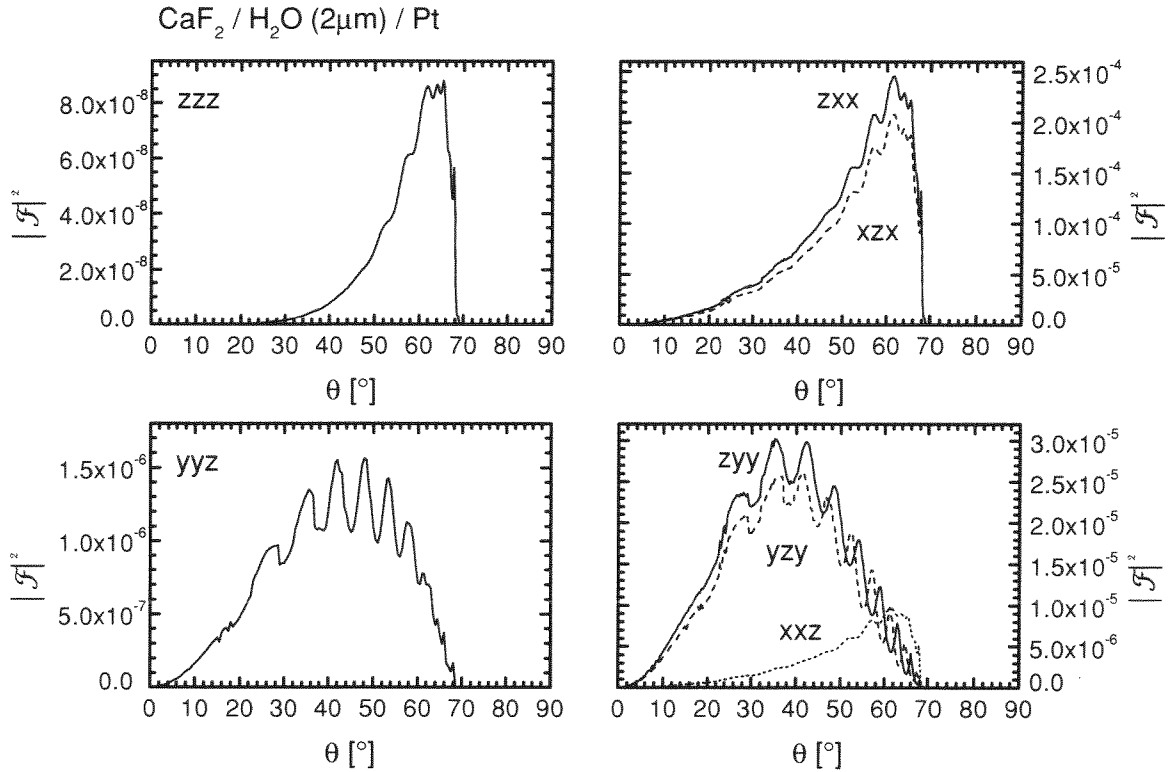


Abbildung 2.3.: Berechnete Werte des Betragsquadrats der Faktoren $\mathcal{F}_{\alpha\beta\gamma}$ für das Schichtsystem CaF₂/H₂O/Pt ausgewertet innerhalb des Platin-Substrats für $\omega_{\text{ir}} = 2100 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{\text{vis}} = 18797 \text{ cm}^{-1}$ (= 532 nm), $\theta_{\text{ir}} = \theta_{\text{vis}} = \theta$, $d_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \mu\text{m}$. Man beachte die unterschiedlichen Ordinaten-skalen.

wird, weisen wir an dieser Stelle darauf hin, daß auch für die infrarote Fundamentalarstrahlung Totalreflexion an der CaF₂/H₂O-Grenzfläche auftreten kann. Wie wir in Abschnitt 3.2.3 zeigen werden, ist diese jedoch, bei den in unseren Experimenten benutzten Einfallswinkeln, auf den Wellenzahlbereich von 3700–3900 cm⁻¹ beschränkt.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß sich das Summenfrequenzsignal einer Grenzfläche aus dem Zusammenspiel der Tensorelemente $\chi_{s,\alpha\beta\gamma}^{(2)}$ und der Faktoren $\mathcal{F}_{\alpha\beta\gamma}$ ergibt. So kann es durchaus sein, daß ein einzelnes Tensorelement zwar betragsmäßig überwiegt, wegen der Kleinheit des zugehörigen Faktors \mathcal{F} jedoch kaum zum Gesamt-SFG-Signal der Grenzfläche beiträgt. Da der genaue spektrale Verlauf der nichtlinearen Materialantwort an Metalloberflächen i. a. unbekannt ist, wird bei der Auswertung von Summenfrequenz-Schwingungsspektren oft die Annahme gemacht, daß in einem engen Spektralbereich die spektrale Abhängigkeit des Metallbeitrags

zur nichtlinearen Suszeptibilität vernachlässigt werden kann. In diesem Fall kann die Suszeptibilität der Metalloberfläche durch eine komplexe Konstante (mit Betrag A_{Metall} und Phase Φ_{Metall}) dargestellt werden:

$$(2.30) \quad \chi_{s,\text{Metall}}^{(2)} = A_{\text{Metall}} e^{i\Phi_{\text{Metall}}}.$$

2.4. Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie an Adsorbatschichten

Aufbauend auf Ergebnissen der vorangegangenen Abschnitte wollen wir nun auf einige theoretische Aspekte der Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie (SFS) eingehen. Als nichtlinear-optische Methode zweiter Ordnung ist sie aufgrund ihrer inhärenten Grenzflächenempfindlichkeit sehr gut zur Untersuchung von Molekülschwingungen an (allen optisch zugänglichen) Grenzflächen geeignet.

Im Gegensatz zu den Ausführungen in Abschnitt 2.1 betrachten wir im folgenden keine ausgedehnten Medien, sondern beschränken uns zunächst auf ein einzelnes Molekül. Unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes wird in diesem Molekül ein elektrisches Dipolmoment \mathbf{p} induziert. Dieses läßt sich (analog zur dielektrischen Polarisation in Abschnitt 2.1) nach den Potenzen der elektrischen Feldstärke entwickeln:⁴

$$(2.31) \quad p_i = \sum_j \alpha_{ij}^{(1)} E_j + \sum_{j,k} \alpha_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \sum_{j,k} \alpha_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots$$

$\alpha_{ij}^{(1)}$ ist die lineare Polarisierbarkeit des Moleküls, $\alpha_{ijk}^{(2)}$ die (erste) Hyperpolarisierbarkeit, $\alpha_{ijkl}^{(3)}$ die zweite Hyperpolarisierbarkeit usw. Bei der Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie ist die Quelle des Summenfrequenz-Signals der führende nichtlineare Term der Entwicklung (2.31):

$$(2.32) \quad p_i^{(2)}(\omega_{\text{sfg}}) = \sum_{j,k} \alpha_{ijk}^{(2)}(\omega_{\text{sfg}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{ir}}) E_j(\omega_{\text{vis}}) E_k(\omega_{\text{ir}})$$

Stimmt die Frequenz ω_{ir} des infraroten Laserstrahles mit der Anregungsfrequenz einer Molekülschwingung überein, so wird die Hyperpolarisierbarkeit $\alpha_{ijk}^{(2)}(\omega_{\text{sfg}})$ und somit auch das SFG-Signal resonant verstärkt. Der allgemeine Ausdruck für $\alpha_{ijk}^{(2)}$ ist kompliziert, vereinfacht sich jedoch beträchtlich, wenn weder ω_{vis} noch ω_{sfg} in

⁴Wie auch in Abschnitt 2.1 berücksichtigen wir den Term nullter Ordnung nicht.

Resonanz mit elektronischen Übergängen des Moleküls sind. In der Nähe einer vibronischen Resonanz ω_{vg} erhält man in der elektrischen Dipolnäherung dann den Ausdruck [She84, S. 171]:

$$(2.33) \quad \alpha_{ijk}^{(2)}(\omega_{\text{sfg}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{ir}}) = -\frac{1}{\hbar} \frac{\langle v|\mu_k|g\rangle}{\omega_{\text{ir}} - \omega_{\text{vg}} + i\Gamma_{\text{vg}}} \times \sum_s \left\{ \frac{\langle v|\mu_j|s\rangle \langle s|\mu_i|g\rangle}{\hbar(\omega_{\text{sfg}} - \omega_{\text{sg}})} - \frac{\langle v|\mu_i|s\rangle \langle s|\mu_j|g\rangle}{\hbar(\omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{sg}})} \right\}.$$

Dabei bezeichnet $|g\rangle$ den Grundzustand, $|v\rangle$ den vibronisch angeregten und $|s\rangle$ alle anderen Zustände des Systems. Γ_{vg} ist eine Dämpfungskonstante, die eine durch Energie- und Phasenrelaxationen hervorgerufene homogene Linienverbreiterung der Schwingungsresonanz berücksichtigt. $\boldsymbol{\mu} = e\mathbf{r}$ ist der elektrische Dipoloperator.

Es kann gezeigt werden, daß sich die Hyperpolarisierbarkeit $\alpha_{ijk}^{(2)}(\omega_{\text{sfg}})$ als Produkt des resonanten Anteils der linearen Infrarot-Polarisierbarkeit

$$(2.34) \quad \alpha_{kk}^{(1)}(\omega_{\text{ir}}) = -\frac{1}{\hbar} \frac{|\langle v|\mu_k|g\rangle|^2}{\omega_{\text{ir}} - \omega_{\text{vg}} + i\Gamma_{\text{vg}}}$$

und der Raman-Hyperpolarisierbarkeit $\alpha_{ijij}^{(3)}(\omega_{\text{sfg}})$ der Resonanz schreiben läßt [GS87a]:

$$(2.35) \quad \left| \alpha_{ijk}^{(2)}(\omega_{\text{sfg}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{ir}}) \right| = \left| \alpha_{kk}^{(1)}(\omega_{\text{ir}}) \right|^{1/2} \left| \alpha_{ijij}^{(3)}(\omega_{\text{sfg}} = \omega_{\text{vis}} + (\omega_{\text{sfg}} - \omega_{\text{vis}})) \right|^{1/2}.$$

Mit SFG sind somit nur solche Molekülschwingungen zu untersuchen, die sowohl infrarot- als auch ramanaktiv sind. Inversionssymmetrische Moleküle sind deswegen z. B. mit SFG nicht zu detektieren. Allerdings kann sich die Symmetrie des Moleküls bei der Adsorption ändern, so daß es dann SFG-aktiv wird. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß ungeordnete Materialien, wie z. B. Flüssigkeiten und Gase, kein SFG-Signal liefern, auch wenn sie aus nicht-inversionssymmetrischen Molekülen bestehen. In diesem Fall ergibt zwar jedes einzelne Molekül – sofern es SFG-aktiv ist – ein Signal, das Gesamtsignal mittelt sich jedoch zu null, da das Material infolge der zufälligen Ausrichtung der Moleküle in einem makroskopischen Volumen Inversionssymmetrie besitzt.⁵

Wir wollen nun davon ausgehen, daß die das SFG-Signal erzeugenden Moleküle in einer nahezu geordneten Schicht auf dem Substrat adsorbieren. Dann gilt für den Zusammenhang zwischen den Komponenten der nichtlinearen Suszeptibilität $\chi^{\leftrightarrow(2)}(\omega_{\text{sfg}})$

⁵Eine Ausnahme bilden aus chiralen Molekülen zusammengesetzte Materialien [Hei91].

der Adsorbatschicht und der molekularen Hyperpolarisierbarkeit $\overset{\leftrightarrow}{\alpha}^{(2)}(\omega_{\text{sfg}})$ der Moleküle [Hei83, Maz87]:

$$(2.36) \quad \chi_{ijk}^{(2)} = N_s/\epsilon_0 \langle T_{ii'} T_{jj'} T_{kk'} \rangle \alpha_{i'j'k'}^{(2)}.$$

N_s ist die Teilchendichte (pro Einheitsfläche) auf dem Substrat, $\overset{\leftrightarrow}{T}$ ist eine Transformation, die das Molekülkoordinatensystem in das Laborkoordinatensystem dreht. Die eckigen Klammern deuten eine Mittelung über die Richtungsverteilung der Moleküle auf der Oberfläche an. Durch Messung unterschiedlicher Tensorelemente von $\overset{\leftrightarrow}{\chi}^{(2)}$ ist es beispielsweise möglich, die Orientierung der Moleküle relativ zur Oberfläche zu bestimmen [GS87a].

Wie schon hervorgehoben wurde, haben die Faktoren $\mathcal{F}_{\alpha\beta\gamma}$ (2.20) Einfluß auf das Summenfrequenzsignal der Adsorbatschicht. Wiederum stellt sich die Frage, inwieweit der in Abschnitt 2.2 beschriebene phänomenologische Formalismus zur Berechnung der Faktoren physikalisch sinnvoll ist. Ähnlich wie im vorherigen Abschnitt ist zunächst unklar, durch welche dielektrische Funktion $\epsilon'(\omega)$ die Adsorbatschicht zu beschreiben ist. Wir nehmen an, daß sich ϵ' in guter Näherung durch die dielektrische Funktion des Mediums ersetzen läßt, in das die Moleküle eingebettet sind. Diese Annahme konnte experimentell gestützt werden, siehe die Diskussion in [GS87b] und die dort aufgeführten Referenzen. Die Abbildungen 2.4 und 2.5 zeigen das Betragsquadrat der Faktoren $\mathcal{F}_{\alpha\beta\gamma}$ für eine auf der Platinoberfläche der Systeme Luft/Pt und $\text{CaF}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Pt}$ adsorbierte Molekülschicht. Wir haben die Faktoren direkt oberhalb der Luft/Pt- bzw. $\text{H}_2\text{O}/\text{Pt}$ -Grenzfläche ausgewertet und in Gleichung (2.20) $\epsilon' = \epsilon_i = \epsilon_{\text{Luft}} = 1$ bzw. $\epsilon' = \epsilon_i = \epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ gesetzt. Die Berechnung erfolgte für dieselben experimentellen Bedingungen wie in Abschnitt 2.3: $\omega_{\text{ir}} = 2100 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{\text{vis}} = 18797 \text{ cm}^{-1}$ ($= 532 \text{ nm}$), $\theta_{\text{ir}} = \theta_{\text{vis}} = \theta$, $d_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \mu\text{m}$. Wiederum haben wir uns auf die Faktoren beschränkt, die zu den für Grenzflächen der Symmetrie C_{2v} , C_{4v} , C_{6v} und C_∞ nichtverschwindenden Komponenten der Grenzflächensuszeptibilität gehören.

Wesentliche Unterschiede zwischen den Faktoren der Luft/Pt-Grenzfläche und den Faktoren für das $\text{CaF}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Pt}$ -Schichtsystem sind die für die letzteren auftretenden Oszillationen und der, durch die Totalreflexion der grünen Laserstrahlung bedingte, abrupte Abfall bei einem Winkel von $\theta_{\text{vis}} \approx 69^\circ$. Der Faktor \mathcal{F}_{zzz} übertrifft die übrigen Faktoren jedoch in beiden Fällen um mehrere Größenordnungen. Die Erklärung dafür ist einfach: Bei der Reflexion an einer Oberfläche mit großem $|\epsilon|$, wie z. B. an einem Metall, sind die Tangentialkomponenten des reflektierten elektrischen

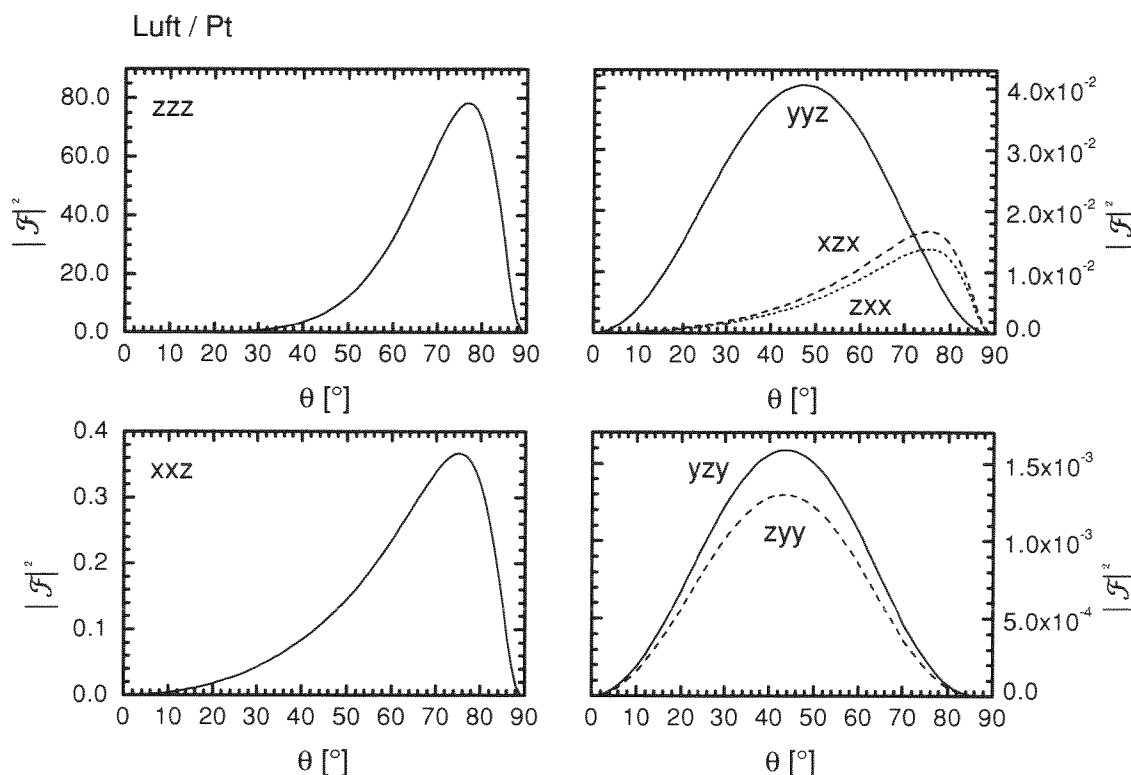


Abbildung 2.4.: Berechnete Werte des Betragsquadrats der Faktoren $\mathcal{F}_{\alpha\beta\gamma}$ für das Schichtsystem Luft/Pt ausgewertet direkt oberhalb des Platin-Substrats für $\omega_{\text{ir}} = 2100 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{\text{vis}} = 18797 \text{ cm}^{-1}$ ($= 532 \text{ nm}$), $\theta_{\text{ir}} = \theta_{\text{vis}} = \theta$. Man beachte die unterschiedlichen Ordinaten-skalen.

Feldvektors ähnlich groß, aber von entgegengesetztem Vorzeichen (Phasensprung von π) wie die einfallenden Feldamplituden \mathbf{E}_x und \mathbf{E}_y , so daß die resultierende tangentialen Feldamplituden sehr klein werden. Die Normalkomponente des Feldes hingegen erleidet bei der Reflexion keinen Phasensprung und interferiert konstruktiv mit der einfallenden Amplitude. Das resultierende Feld senkrecht zur Oberfläche ist folglich wesentlich größer als die Tangentialkomponenten. Berücksichtigen wir die Gleichungen (2.25) – (2.28), so können wir aus den Größenunterschieden der $\mathcal{F}_{\alpha\beta\gamma}$ zwei wichtige Konsequenzen für die Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie von Adsorbatschichten an Metalloberflächen ableiten: Zum einen wird das stärkste Summenfrequenzsignal bei der Polarisationskombination ppp zu erwarten sein. Zum anderen sollte der führende Beitrag für ppp-Polarisation, außer bei kleinen Einfallswinkeln der Fundamentalstrahlung (vgl. Gleichung (2.28)), vom Tensorelement $\chi_{zzz}^{(2)}$ stammen. Wie auch für die Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRAS) führt

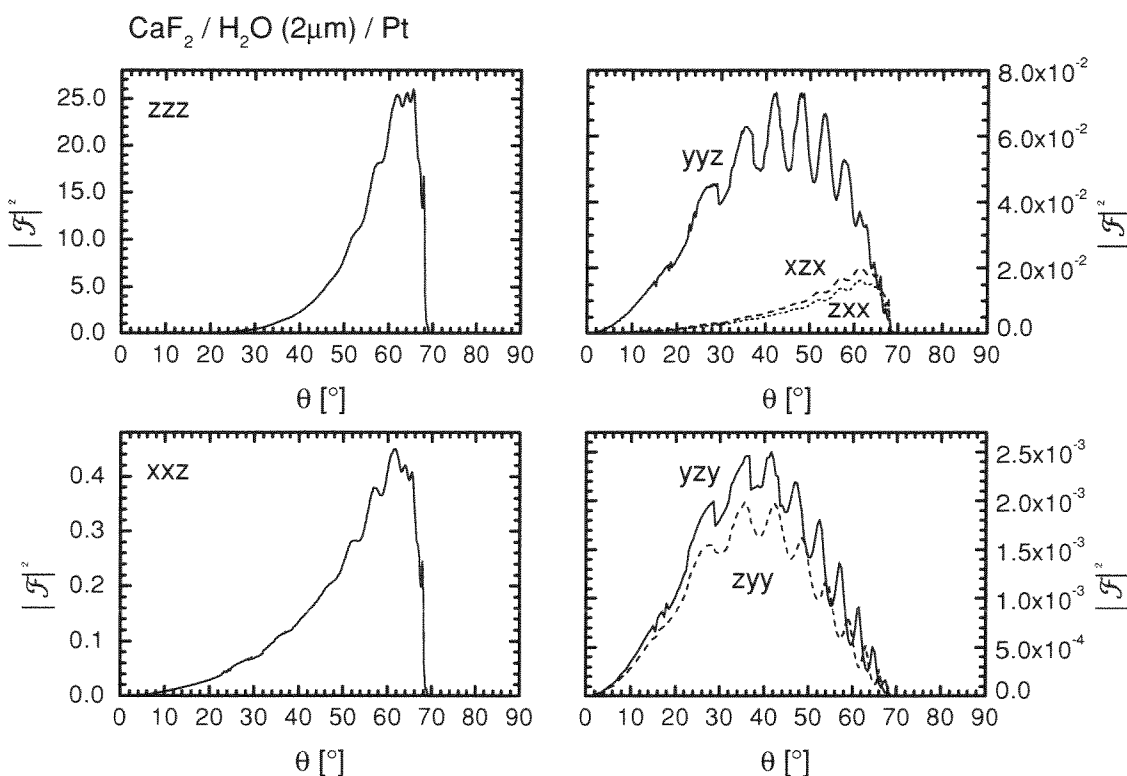


Abbildung 2.5.: Berechnete Werte des Betragsquadrats der Faktoren $\mathcal{F}_{\alpha\beta\gamma}$ für das Schichtsystem CaF₂/H₂O/Pt ausgewertet direkt oberhalb des Platin-Substrats für $\omega_{\text{ir}} = 2100 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{\text{vis}} = 18797 \text{ cm}^{-1}$ (= 532 nm), $\theta_{\text{ir}} = \theta_{\text{vis}} = \theta$, $d_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \mu\text{m}$. Man beachte die unterschiedlichen Ordinaten-skalen.

dies zu einer einfachen Auswahlregel:⁶ *Mit SFG können an Metalloberflächen nur die Schwingungsmoden der adsorbierten Moleküle detektiert werden, deren dynamisches Dipolmoment eine Komponente senkrecht zur Oberfläche besitzt.*

Wir müssen betonen, daß wir in unserer Beschreibung des SFG-Signals von Adsorbaten die Wechselwirkungen der Moleküle mit dem Substrat und der Moleküle untereinander nicht betrachtet haben. Eine strenge Analyse müßte diese Effekte, die in der Literatur als lokale Feldeffekte⁷ (engl.: local field-effects) bezeichnet werden, jedoch einschließen [Hei91]. Für IRAS konnte gezeigt werden, daß die Dipol-Dipol-

⁶Im Falle der Infrarot-Absorptions-Spektroskopie wurde diese Auswahlregel lange Zeit für allgemeingültig gehalten, bis einige Systeme gefunden wurden, die Anti-Absorptionspeaks für dipolverbotene Schwingungsmoden aufwiesen [Hir90, Per91, Per92].

⁷Um Mißverständnissen vorzubeugen, sollte erwähnt werden, daß die Faktoren $\mathcal{F}_{\alpha\beta\gamma}$ (2.20) in der Literatur gelegentlich als (makroskopische) lokale Feldfaktoren bezeichnet werden.

Wechselwirkung zwischen den Molekülen zu einer Frequenzverschiebung und zu einer Änderung der Infrarotabsorption führt [Mah78, Per81].

Im SFG-Experiment mißt man immer die gesamte nichtlineare Grenzflächenssuszeptibilität, die sich aus den Schwingungsanregungen des Adsorbats und elektronischen Anregungen von Adsorbat und Substrat zusammensetzt. Wie wir im folgenden Abschnitt zeigen werden, können die einzelnen Beiträge zum SFG-Signal in komplizierter Weise interferieren.

2.5. Linienformen in Summenfrequenz-Schwingungsspektren

Die Gleichungen (2.33) und (2.36) zeigen, daß die nichtlineare Suszeptibilität einer einzelnen homogen verbreiterten Schwingungsmode durch die Modellfunktion

$$(2.37) \quad \begin{aligned} \chi_L^{(2)}(\omega; A, \omega_0, \gamma, \varphi) &= \frac{A e^{i\varphi}}{\omega - \omega_0 + i\gamma/2} \\ &= A e^{i\varphi} \left[\frac{\omega - \omega_0}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} + i \frac{-\gamma/2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} \right] \end{aligned}$$

beschrieben werden kann, wenn nichtresonante Beiträge vernachlässigt werden. Die Parameter A , φ und γ bestimmen die Amplitude, die Phase und die volle Halbwertsbreite (engl.: Full Width at Half Maximum, FWHM) der Schwingungsmode. Da der Imaginärteil dieser Funktion eine Lorentz-Funktion ist, haben wir die Suszeptibilität durch den Index „L“ gekennzeichnet. Nach den Gleichungen (2.25) – (2.28) ist die Intensität des SFG-Signals, sofern die spektrale Abhängigkeit der Faktoren \mathcal{F} vernachlässigt werden kann, durch das Betragsquadrat der nichtlinearen Suszeptibilität gegeben: $I_{\text{SFG}} \propto |\chi_L^{(2)}|^2$. Unter diesen Voraussetzungen zeigt das SFG-Signal den in Abbildung 2.6 dargestellten Verlauf. Wie die lineare dielektrische Funktion besitzt der Imaginärteil der nichtlinearen Suszeptibilität $\chi_L^{(2)}$ ein Extremum bei ω_0 , der Realteil weist einen dispersiven Verlauf auf.

Mit der Modellfunktion $\chi_L^{(2)}$ werden homogene Linienverbreiterungen von Schwingungsmoden erfasst, die als Folge von Energie- und Phasenrelaxationen auftreten. Um auch inhomogene Linienverbreiterungen modellmäßig beschreiben zu können, wählen wir eine Faltung einer normierten Gauss-Verteilung mit Halbwertsbreite Δ mit der

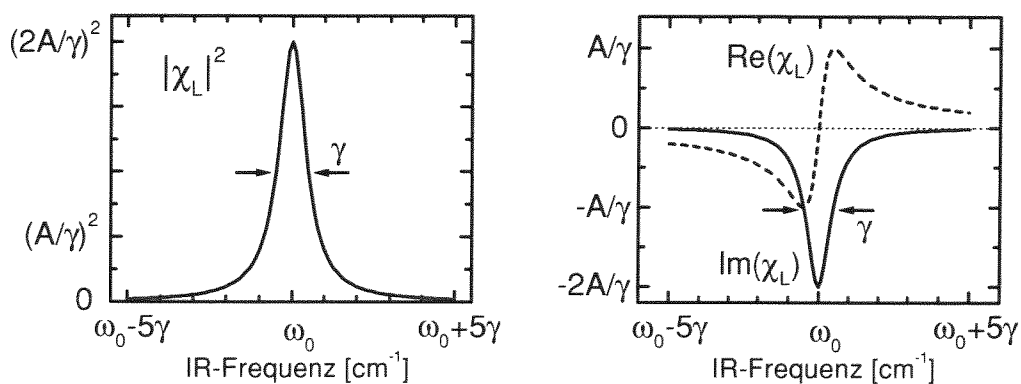


Abbildung 2.6.: Links: Absolutquadrat einer Suszeptibilität der Form $\chi_L^{(2)}$ in Gleichung (2.37). Rechts: Real- und Imaginärteil der Funktion $\chi_L^{(2)}$

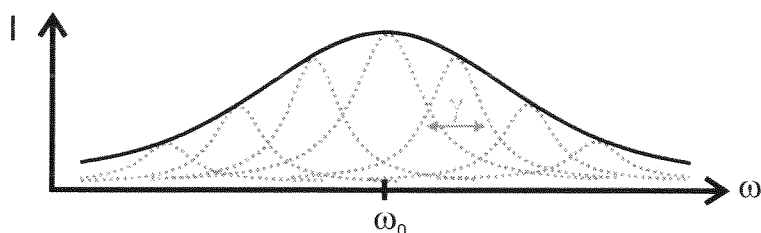


Abbildung 2.7.: Prinzipsskizze zur inhomogenen Linienverbreiterung: inhomogene Verteilung von Schwingungsmoden der Halbwertsbreite γ um eine Zentralfrequenz ω_0 .

Funktion $\chi_V^{(2)}$:

$$\begin{aligned}
 \chi_V^{(2)}(\omega; A, \omega_0, \gamma, \varphi, \Delta) &= A e^{i\varphi} \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\Delta\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{e^{-\ln 2 \left(\frac{\omega_0 - \omega'}{\Delta/2}\right)^2}}{\omega - \omega' + i\gamma/2} d\omega' \\
 (2.38) \qquad \qquad \qquad &= A e^{i\varphi} \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\Delta\sqrt{\pi}} \left[\int_0^\infty \frac{(\omega - \omega') e^{-\ln 2 \left(\frac{\omega_0 - \omega'}{\Delta/2}\right)^2}}{(\omega - \omega')^2 + (\gamma/2)^2} d\omega' \right. \\
 &\qquad \qquad \qquad \left. + i \int_0^\infty \frac{(-\gamma/2) e^{-\ln 2 \left(\frac{\omega_0 - \omega'}{\Delta/2}\right)^2}}{(\omega - \omega')^2 + (\gamma/2)^2} d\omega' \right].
 \end{aligned}$$

Eine inhomogene Verbreiterung resultiert aus einer inhomogenen Verteilung der Resonanzfrequenzen ω' von Schwingungsmoden, hier mit der gleichen Halbwertsbreite γ , um eine Zentralfrequenz ω_0 . Abbildung 2.7 zeigt dies schematisch. Da der Imaginärteil von $\chi_V^{(2)}$ auch als Voigt-Profil bezeichnet wird, verwenden wir den Index „V“.

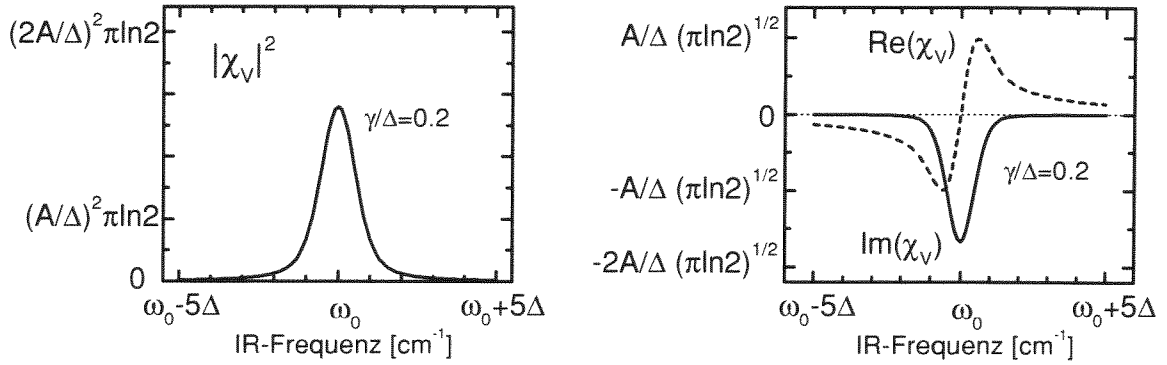


Abbildung 2.8.: Links: Absolutquadrat einer Suszeptibilität der Form $\chi_V^{(2)}$ nach Gleichung (2.38). Rechts: Real- und Imaginärteil der Funktion $\chi_V^{(2)}$.

Leider läßt sich die Funktion $\chi_V^{(2)}$ nicht analytisch berechnen, so daß eine aufwendige numerische Auswertung notwendig ist, die wir in Anhang B herleiten. Abbildung 2.8 zeigt das Absolutquadrat sowie Real- und Imaginärteil für eine Suszeptibilität der Form $\chi_V^{(2)}$ bei einem Lorentz-zu-Gauss-Halbwertsbreitenverhältnis von $\gamma/\Delta = 0.2$. Der qualitative Verlauf der Kurven ist ähnlich dem der Funktion $\chi_L^{(2)}$. Allerdings sind für die Graphen in Abbildung 2.8 die Amplituden und Halbwertsbreiten von dem Parameter-Verhältnis γ/Δ abhängig, und es fallen die Ausläufer zu beiden Seiten der Resonanzfrequenz (im Verhältnis zur Halbwertsbreite) eher auf Null ab.

Im folgenden wollen wir kurz auf einige Unterschiede zwischen der Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie und der Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRAS) eingehen. Ein bedeutender Vorteil der Summenfrequenzerzeugung ist die inhärente Grenzflächenempfindlichkeit dieser Methode (in elektrischer Dipolnäherung) für inversionssymmetrische Materialien. Bei der IR-Spektroskopie trägt hingegen auch das Volumen der für die Infrarotstrahlung nicht vollständig transparenten Medien zur Absorption bei. Um Informationen über Grenzflächenprozesse zu erlangen, müssen die Grenzflächen- und Volumenbeiträge zur Absorption getrennt werden. Dies geschieht durch die Subtraktion eines Referenzspektrums des untersuchten Systems, bei dem die zu untersuchenden Moleküle an der Grenzfläche nicht vorhanden sind. Diese Signalsubtraktion ist z.B. bei der Spektroskopie von Adsorbatschwingungen im Ultrahochvakuum relativ unproblematisch, da es in der Regel einfach ist, saubere Substratoberflächen zu präparieren und somit eindeutige Referenzspektren aufzuzeichnen. An elektrochemischen Grenzflächen ist diese Vorgehensweise jedoch nicht trivial, da der genaue Grenzflächenzustand beim Referenzspektrum oft nicht

bekannt ist und deswegen die Interpretation der Ergebnisse erschweren kann. Ein nicht zu unterschätzender Vorteil der IR-Spektroskopie ist allerdings der wesentlich geringere experimentelle Aufwand im Vergleich zur Summenfrequenzerzeugung. Mit der Fourier-Transform-Spektroskopie können zudem Spektren, die den ganzen relevanten IR-Spektralbereich umfassen, in sehr kurzer Zeit ermittelt werden.

Im IRAS-Experiment untersucht man, wie sich die Reflektivität R des Substrates durch die Anwesenheit der Adsorbatschicht ändert. Entspricht die Frequenz der Infrarotstrahlung einer dipolaktiven Schwingung der Adsorbatmoleküle, so wird ein Teil der Strahlung absorbiert. Sind R und R_0 die Reflektivitäten des Systems mit und ohne Adsorbat, so ist die Absorption der Molekülschicht durch die Reflektivitätsänderung

$$(2.39) \quad \frac{\Delta R}{R} \equiv \frac{R_0 - R}{R_0} \propto \omega N_s \operatorname{Im}[\alpha^{(1)}(\omega_{\text{ir}})]$$

gegeben [Per81, Cha88]. N_s ist die Teilchendichte auf dem Substrat und $\alpha^{(1)}(\omega_{\text{ir}})$ die lineare IR-Polarisierbarkeit der Schwingungsmode. Nach den Gleichungen (2.33), (2.34) und (2.36) besitzen $\chi^{(2)}(\omega_{\text{ir}})$ und $\alpha^{(1)}(\omega_{\text{ir}})$ der Adsorbatschicht dieselbe funktionale Abhängigkeit von der Resonanzfrequenz ω_0 und der Halbwertsbreite γ der Schwingungsmode. Während das SFG-Signal jedoch über das Betragsquadrat der nichtlinearen Suszeptibilität durch ω_0 und γ bestimmt ist, ist das im IRAS-Experiment gemessene Signal über den Imaginärteil der IR-Polarisierbarkeit mit diesen Parametern verknüpft:

$$(2.40) \quad \begin{aligned} I_{\text{sfg}} &\propto |\chi^{(2)}(\omega_{\text{ir}}; \omega_0, \gamma)|^2, \\ I_{\text{ir}} &\propto \operatorname{Im}[\alpha^{(1)}(\omega_{\text{ir}}; \omega_0, \gamma)] \propto \operatorname{Im}[\chi^{(2)}(\omega_{\text{ir}}; \omega_0, \gamma)]. \end{aligned}$$

Dieser Zusammenhang hat eine interessante Konsequenz. Für eine vibronische Resonanz, die sich durch eine Gleichung der Form (2.37) beschreiben läßt, weist die Schwingungsbande im SFG- und IRAS-Spektrum dieselbe Halbwertsbreite γ auf. Dies ist in Abbildung 2.6 dargestellt, läßt sich aber auch sehr leicht anhand von Gleichung (2.37) herleiten. Für eine inhomogen verbreiterte Schwingungsmode, die sich durch die Linienform (2.38) beschreiben läßt, ist die im Summenfrequenzspektrum auftretende Halbwertsbreite der Schwingungsbande dagegen *größer* als im Infrarot-Absorptionsspektrum und auch immer größer als die Halbwertsbreite Δ der Gauss-Funktion, selbst für den Grenzfall verschwindend kleiner homogener Linienbreite. Abbildung 2.9 zeigt dies für verschiedene Werte des Parameterverhältnisses

2. Theoretische Aspekte der Summenfrequenzerzeugung an Grenzflächen

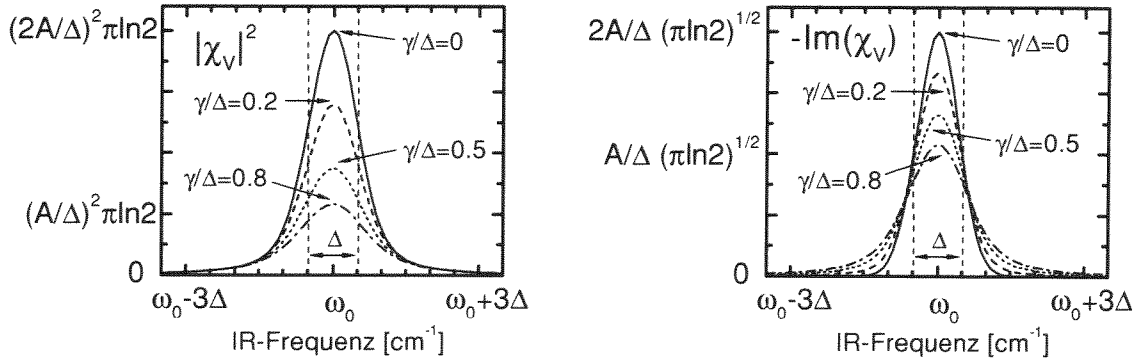


Abbildung 2.9.: Linienformen im SFG- (links) und IRAS-Experiment (rechts) für die Modellfunktion (2.38) bei verschiedenen Parameterverhältnissen γ/Δ

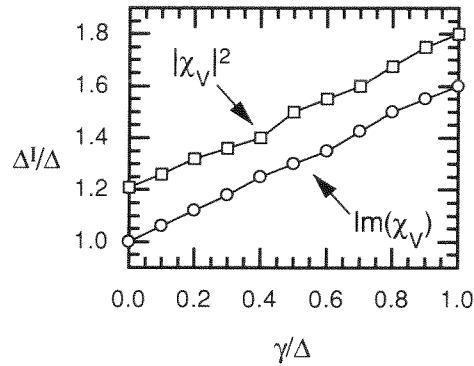


Abbildung 2.10.: Abhängigkeit der im Experiment beobachteten Halbwertsbreite Δ^I vom Parameter-Verhältnis γ/Δ für SFG ($I \propto |\chi_V^{(2)}|^2$) und für IRAS ($I \propto \text{Im}(\chi_V^{(2)})$), für den Fall, daß sich die vibronische Resonanz durch die Modellfunktion (2.38) beschreiben läßt

γ/Δ . Eine analytische Beziehung zwischen der in den SFG-Spektren auftretenden Halbwertsbreite der Schwingungsbande, die wir hier mit Δ^I bezeichnen, und der Gauss-Halbwertsbreite Δ konnten wir wegen der komplizierten Gestalt der Funktion (2.38) nicht herleiten. Wir haben diesen Zusammenhang jedoch für mehrere Werte des Parameterverhältnisses γ/Δ näherungsweise berechnet und in Abbildung 2.10 skizziert. Im Grenzfall $\gamma \rightarrow 0$ geht der Imaginärteil der Funktion $\chi_V^{(2)}$ in eine Gauss-Funktion mit der Halbwertsbreite Δ über, so daß für die Infrarot-Spektroskopie in diesem Fall $\Delta^I = \Delta$ gilt. Bei der Summenfrequenz-Spektroskopie trägt jedoch zusätzlich der Realteil von $\chi_V^{(2)}$ zum Signal bei. Für $\gamma \ll \Delta$ haben wir den empirischen Zusammenhang $\Delta^I \approx 1.2 * \Delta$ ermittelt.

Aus Gleichung (2.40) folgt ein weiterer interessanter Unterschied: Für eine homogen (inhomogen) verbreiterte Schwingungsmode, vgl. Abbildung 2.6 (Abbildung 2.9), hängt (für ein vorgegebenes Parameterverhältnis γ/Δ) die Infrarotabsorption bei der Resonanzfrequenz linear proportional und das SFG-Signal quadratisch proportional von $1/\gamma$ ($1/\Delta$) ab. Eine Zu- oder Abnahme der Linienbreite einer Schwingungsbande hat deswegen im SFG-Spektrum eine stärkere Änderung der Signalintensität zur Folge als im IR-Spektrum.

Im Unterschied zur Infrarot-Absorptions-Spektroskopie können sich bei der Summenfrequenzerzeugung die einzelnen Signalbeiträge, z. B. die Beiträge mehrerer benachbarter Schwingungsmoden und/oder des Substrates, in kohärenter Weise überlagern. Wir wollen dies für den Fall der kohärenten Überlagerung eines konstanten, nichtresonanten Substratbeitrages (vgl. die Ausführungen am Ende von Abschnitt 2.3) und einem resonanten Beitrag der Form $\chi_L^{(2)}$ (2.37) demonstrieren:

$$(2.41) \quad \chi^{(2)}(\omega) = A_0 + \frac{A_1 e^{i\varphi}}{\omega - \omega_1 + i\gamma_1/2} = A_0 \left[1 + \frac{A_1/A_0 e^{i\varphi}}{\omega - \omega_1 + i\gamma_1/2} \right].$$

φ ist die relative Phase zwischen dem resonanten und dem nichtresonanten Beitrag. Abbildung 2.11 zeigt den Verlauf des SFG-Signals für verschiedene Amplitudenverhältnisse A_1/A_0 und Phasenbeziehungen φ . Bei der Berechnung der Spektren haben wir zweckmäßigerweise $A_1 = \gamma_1/2$ gesetzt, da bei dieser Wahl der Kurvenverlauf (bei der in Abbildung 2.11 gewählten Darstellung) für ein bestimmtes Amplitudenverhältnis nur noch von den Parametern A_0 und φ , und nicht mehr von γ_1 abhängt. Überwiegt der resonante Beitrag (Abbildung 2.11 (a)), so ist die Linienform des SFG-Spektrums, abgesehen von einer leichten phasenabhängigen Asymmetrie, ähnlich dem der Infrarot-Absorptions-Spektroskopie. Ist der nichtresonante Beitrag jedoch nicht zu vernachlässigen, wie in den Abbildungen 2.11 (b) und (c), so kann das Summenfrequenzspektrum eine stark dispersive Linienform aufweisen. Diese Beispiele zeigen, daß es i. a. nicht ohne weiteres möglich ist, Amplitude, Resonanzfrequenz und Halbwertsbreite einer Schwingungsmode aus dem SFG-Spektrum abzulesen. Zur Evaluierung dieser Parameter ist es deswegen erforderlich, eine geeignete Modellfunktion, wie z. B. das Betragsquadrat von Gleichung 2.41, an das gemessene Summenfrequenzspektrum anzupassen. Die Anpassung der Parameter einer Funktion der Form (2.41) an SFG-Spektren mit einer Schwingungsbande ist nicht eindeutig [Pet]. Es gibt immer zwei Parameterpaare (A_1, φ) und $(\tilde{A}_1, \tilde{\varphi})$, die bei gegebenen Werten der Parameter ω_1, γ_1, A_0 dieselbe Linienform $|\chi^{(2)}|^2$ beschreiben. Auch für SFG-Spek-

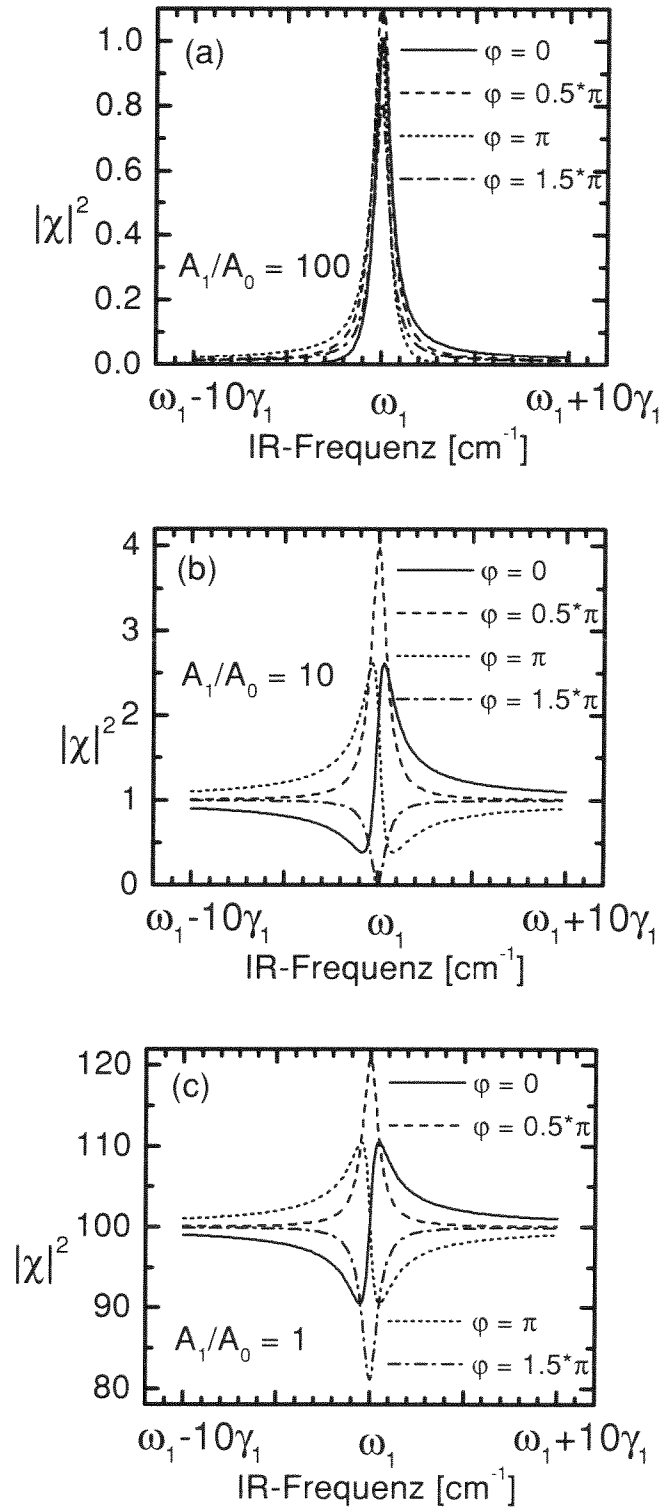


Abbildung 2.11.: SFG-Spektren bei kohärenter Überlagerung eines nichtresonanten Beitrags mit Amplitude A_0 und eines resonanten Beitrags mit Amplitude A_1 . Die Linienform hängt vom Amplitudenverhältnis und der Phasenbeziehung der beiden Beiträge ab. Man beachte die unterschiedlichen Ordinaten-skalen.

tren mit zwei oder mehreren Resonanzen haben wir eine solche Mehrdeutigkeit der Analyse festgestellt.



3. Experimentaufbau und -durchführung

Nachdem wir im vorherigen Kapitel die theoretischen Grundlagen der Summenfrequenzerzeugung an Grenzflächen besprochen haben, widmen wir uns nun dem Aufbau und der Durchführung des Experiments zur Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie an Fest-Flüssig-Grenzflächen. Wir erklären zuerst den Aufbau des Lasersystems zur Erzeugung der durchstimmbaren Infrarotstrahlung, die zur Anregung der Adsorbatschwingungen benötigt wird. Danach stellen wir den Versuchsaufbau zur Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie und die elektrochemische Dünnschichtzelle vor. Abschließend beschreiben wir kurz die Versuchsdurchführung, die stets mit der Präparation der Platinkristalle beginnt.

3.1. Das Laserspektrometer

Das in dieser Arbeit verwendete Laserspektrometer nutzt die günstigen Eigenschaften der Kristalle Lithiumborat (LiB_3O_5 , kurz LBO) und Silberthiogallat (AgGaS_2) zur optisch-parametrischen Erzeugung hochintensiver und in einem weiten Spektralbereich durchstimmbarer infraroter Pikosekunden-Laserpulsen. Einzelheiten des Aufbaus und eine ausführliche Beschreibung der optisch-parametrischen Frequenzerzeugung findet man bei [Kra92, Kra93b, Kra93a].

Das Herzstück des Laserspektrometers, dessen Aufbau in Abbildung 3.1 skizziert ist, ist ein aktiv-passiv modengekoppelter Nd:YAG-Laser, der aus einem Oszillator und einem Verstärker aufgebaut ist und mit einer Repetitionsrate von 10 Hz arbeitet. Er liefert Infrarotpulse der Wellenlänge $1.064 \mu\text{m}$ mit einer Energie von 23 mJ und einer Pulsdauer von 25 ps. Eine 5.5 m lange Propagationsstrecke verwandelt das räumliche Strahlprofil mit einer Effizienz von 85 % in ein Gaussprofil, bevor der Laserpuls in einem weiteren Nd:YAG-Laserverstärker auf eine Energie von 90–95 mJ verstärkt wird. Die am Laserstab dieses Verstärkers entstehenden Beugungsringe werden durch Fokussierung auf eine Lochblende von $320 \mu\text{m}$ Durchmesser in einem Vakuumraumfilter entfernt. Für eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus

3. Experimentaufbau und -durchführung

und der Funktionsweise des Raumfilters verweisen wir auf [Erl97]. Hinter dem Vakuumraumfilter werden ca. 55 % der Pulsenergie durch einen Strahlteiler für ein zweites nichtlinear-optisches Experiment abgetrennt. Mit ungefähr 26–28 mJ der verbleibenden Pulsenergie wird ein Frequenzverdreifacher, bestehend aus zwei LBO-Kristallen, gepumpt. Durch Frequenzverdoppelung im ersten Kristall und anschließender Summenfrequenzerzeugung mit der erzeugten grünen und dem nichtkonvertierten Anteil der infraroten Laserstrahlung entsteht ein UV-Strahl der Wellenlänge $0.355 \mu\text{m}$ mit einer Energie von etwa 7–8 mJ. Mit dieser Strahlung wird ein aus zwei LBO-Kristallen bestehender optisch-parametrischer Erzeuger/Verstärker (OPG/OPA) gepumpt. Die im ersten Kristall durch parametrische Fluoreszenz erzeugte Signal- und Idlerstrahlung, d. h. der höherfrequente und niederfrequente Anteil der erzeugten Strahlung, wird, bevor sie im zweiten Kristall parametrisch verstärkt wird, durch ein Echelle-Gitter monochromatisiert. Durch eine schrittmotorgesteuerte Winkelanpassung der Kristalle und des Gitters erhält man p-polarisierte Laserpulse im Wellenlängenbereich von $0.41\text{--}2.4 \mu\text{m}$. Ein Langpaßfilter hinter dem zweiten LBO-Kristall blockt die für die weitere Anwendung unerwünschte höherfrequente Signalkomponente ab. Durch Differenzfrequenzerzeugung unter Beteiligung der niederfrequenten Idlerkomponente und der s-polarisierten Fundamentalen des Nd:YAG-Lasers mit einer Pulsenergie von ungefähr 5.5 mJ wird dann in zwei AgGaS₂-Kristallen die für die SFG-Experimente benötigte Infrarotstrahlung der Wellenlänge $1.16\text{--}12.9 \mu\text{m}$ mit einer Pulsdauer von $\approx 19 \text{ ps}$ erzeugt. Die verbleibende Fundamentalstrahlung wird durch Reflexion an einem ZnSe-Strahlteiler von der p-polarisierten parametrischen Strahlung getrennt. Die Bandbreite der parametrisch erzeugten Infrarotstrahlung sollte nominell $3\text{--}8 \text{ cm}^{-1}$ betragen [Kra93b, Kra93a]. Unsere Messungen zeigten jedoch, daß diese Auflösungen in den Experimenten dieser Arbeit nicht realisiert werden konnten. Daraufhin durchgeführte Bandbreitenmessungen der parametrischen Laserstrahlung ergaben Auflösungen von $\Delta \approx 15 \text{ cm}^{-1}$ in der Umgebung von 2000 cm^{-1} und $\Delta \approx 30 \text{ cm}^{-1}$ bei 3000 cm^{-1} . Leider ist es uns nicht gelungen, die Ursache für diese Abweichungen zu finden und zu beheben.

Für die meisten in dieser Arbeit präsentierten SFG-Messungen wurde nur die Idlerkomponente der parametrisch erzeugten Infrarotpulse benutzt. Um Probenbeschädigungen durch die energiereichere Signalkomponente zu vermeiden, wird diese durch einen hinter dem ZnSe-Strahlteiler positionierten Germanium-Filter abgeblockt. Die Absorption des Ge-Filters beginnt bei ungefähr 4000 cm^{-1} . Bei 4300 cm^{-1} ist seine Transmission nahezu auf Null abgefallen. Die verbleibende Energie des Idlerstrahles

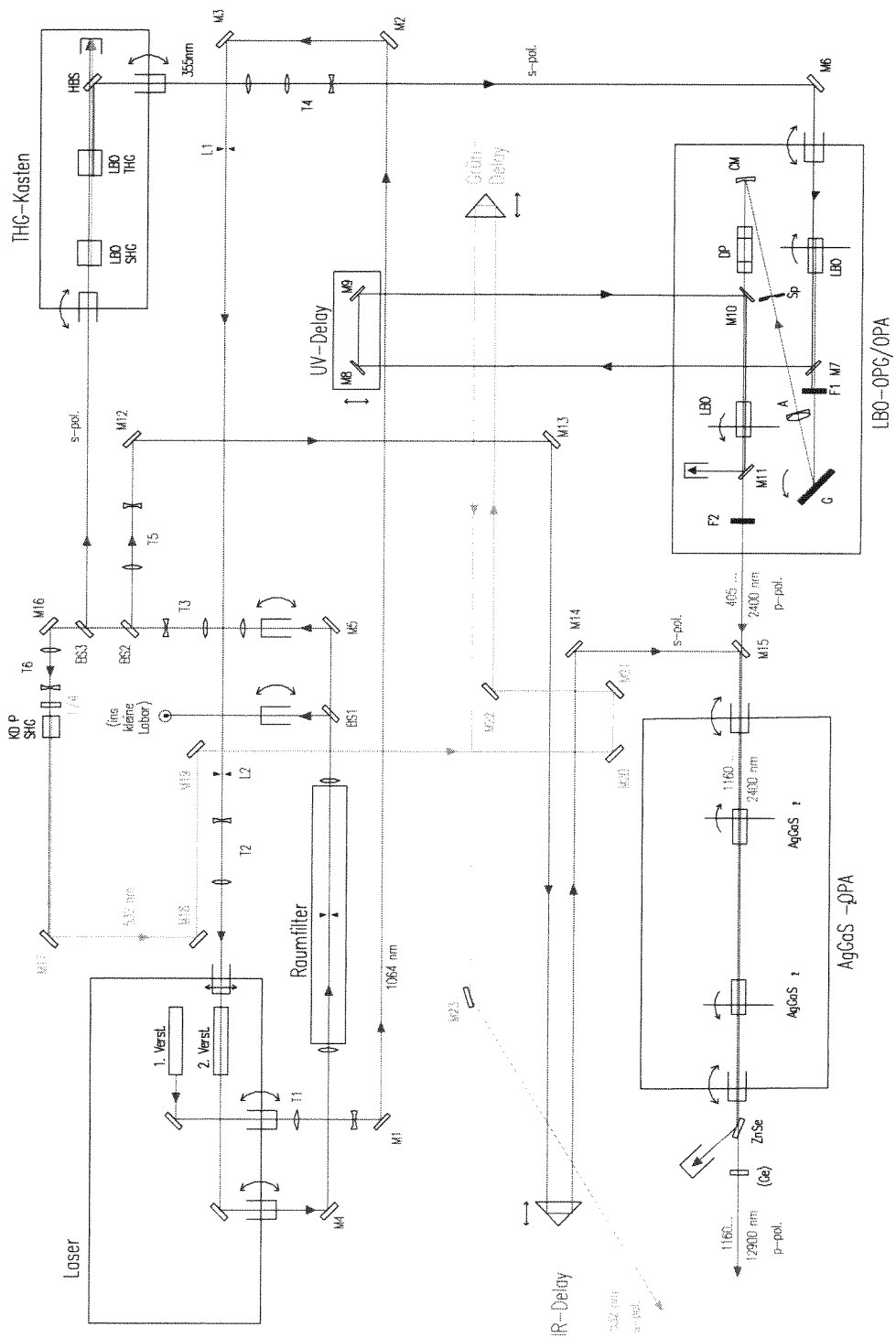


Abbildung 3.1.: Aufbau und Strahlengang des Laserspektrometers zur Erzeugung durchstimmbarer Pikosekunden-Laserpulse im mittleren Infrarot. Die Polarisation der Strahlung ist bezüglich der Zeichenebene angegeben.

beträgt im Spektralbereich von $1500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ etwa $50\text{--}300\text{ }\mu\text{J}$, mit einem Maximum bei ungefähr 3000 cm^{-1} .¹ Für die in Kapitel 6 gezeigten Summenfrequenzspektren, die den Spektralbereich $1250\text{--}7000\text{ cm}^{-1}$ umfassen, wurde sowohl die Idler- als auch die Signalkomponente der im AgGaS_2 -OPA erzeugten infraroten Strahlung benutzt. Da die Gesamtenergie beider Komponenten jedoch die Schadensschwelle der Platinproben überschreitet, wurde für diese Messungen der Ge-Filter durch zwei etwa 0.5 mm dicke, beidseitig polierte GaAs-Waferstücke ersetzt. Die Reflexionsverluste an diesen Plättchen reduzieren die Energie des IR-Strahls um ungefähr 70% . Die mit dem Ge-Filter aufgenommenen SFG-Spektren wiesen im Bereich der beginnenden Absorption des Germaniums ($>4000\text{ cm}^{-1}$) ein teilweise unreproduzierbares Verhalten sowie SFG-Signalintensitäten auf, die systematisch kleiner als die mit den GaAs-Waferstücken gemessenen waren. Deswegen haben wir diese Spektren bei der Auswertung nur bis 4000 cm^{-1} berücksichtigt.

Der zweite zur Summenfrequenzerzeugung an der Probe erforderliche Laserpuls wurde durch Frequenzverdopplung des Fundamentalstrahles in einem KD_2PO_4 -Kristall (kurz KD*P) erzeugt. Es entsteht ein s-polarisierter Strahl der Wellenlänge $0.532\text{ }\mu\text{m}$ mit einer maximalen Energie von 1.5 mJ und einer Pulslänge von 22 ps . Durch Reflexionsverluste an den nachfolgenden Optiken vermindert sich die Energie des grünen Laserstrahles jedoch auf ungefähr $800\text{ }\mu\text{J}$. Zur Angleichung der optischen Weglängen des grünen und des parametrisch erzeugten infraroten Strahles enthält der optische Aufbau zusätzlich zwei Verzögerungsstrecken.

3.2. Der Versuchsaufbau zur Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie an Fest-Flüssig-Grenzflächen

3.2.1. Das SFG-Experiment

Abbildung 3.2 zeigt den in dieser Arbeit verwendeten Aufbau zur Summenfrequenzerzeugung an Fest-Flüssig-Grenzflächen. Der Aufbau und die Funktionsweise der elektrochemischen Dünnschichtzelle, in der sich die zu untersuchende Probe befindet, wird im nächsten Abschnitt besprochen. Da, wie in Abschnitt 2.4 gezeigt wurde, das größte SFG-Signal von Adsorbaten auf Metallsubstraten für die Polarisationskombination ppp zu erwarten ist, haben wir alle in dieser Arbeit gezeigten Summenfre-

¹Man beachte, daß die Energie der IR-Strahlung durch die nachfolgenden Fresnelrhomben (siehe Abschnitt 3.2.1) noch einmal um einen Faktor von ca. 0.5 verringert wird.

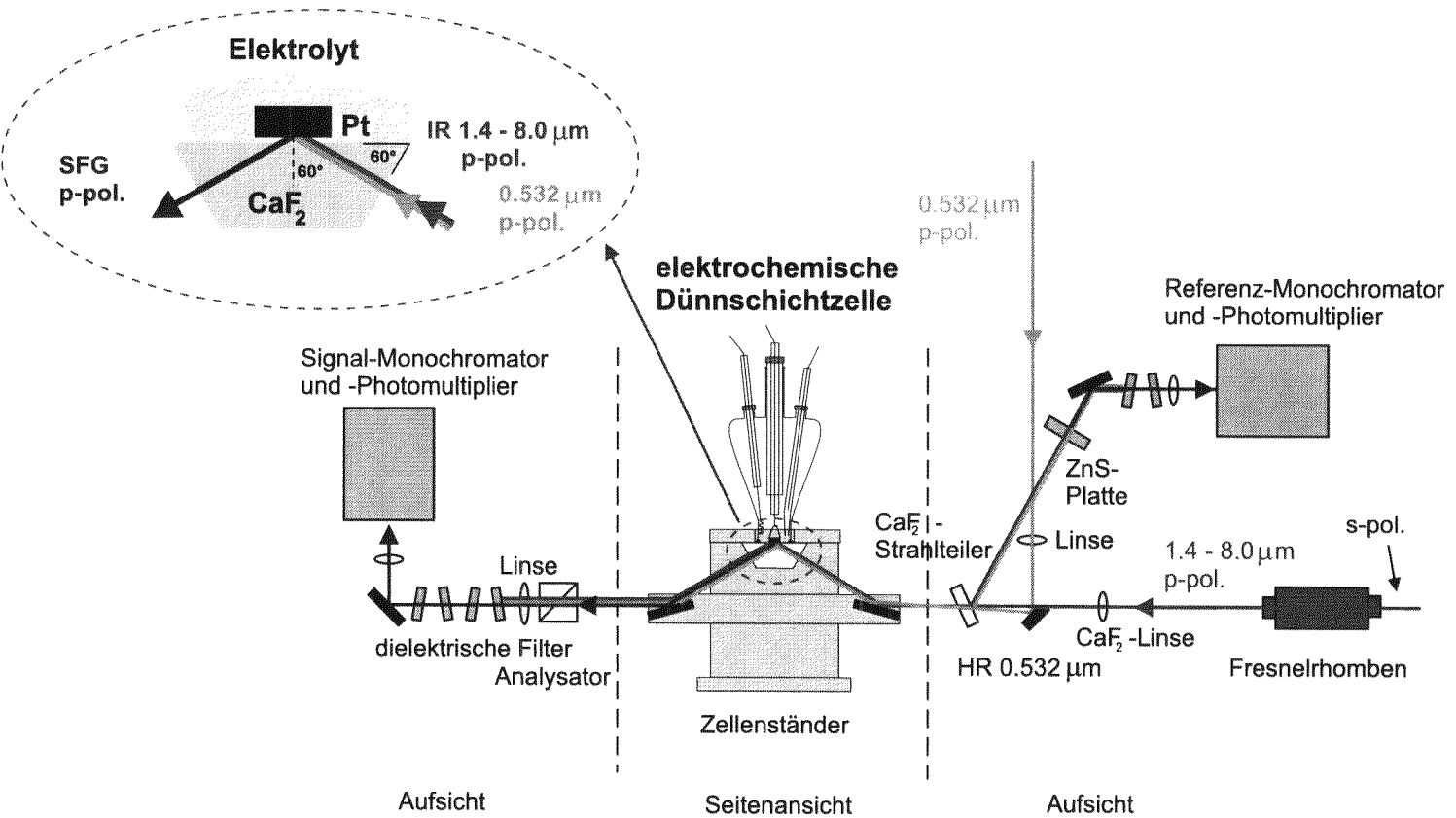


Abbildung 3.2.: Experimentaufbau zur Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie an Fest-Flüssig-Grenzflächen. Die Polarisationsrichtungen der Laserstrahlen sind in bezug zur Einfallsebene der Probe angegeben.

3. Experimentaufbau und -durchführung

quenzspektren mit dieser Polarisationskombination aufgenommen. Man beachte, daß die in Abbildung 3.1 angegebenen Strahlpolarisationen bezüglich der Zeichenebene und die in Abbildung 3.2 bezüglich der Einfallsebene zur Probe definiert sind. Für das SFG-Experiment ist selbstverständlich nur die Polarisation des Strahles in bezug zur Einfallsebene der Probe relevant. Da die im AgGaS₄-OPA erzeugte parametrische Strahlung bezüglich der Einfallsebene der Probe s-polarisiert ist, mußte ihre Polarisation gedreht werden. Die Polarisationsdrehung geschieht durch eine vierfache Totalreflexion an zwei Fresnelrhomben aus Zinkselenid. Leider ist die Antireflexbeschichtung der Fresnelrhomben sehr schlecht, so daß, abhängig von der Frequenz, 40–50 % der Strahlungsleistung des infraroten Strahles durch Reflexionsverluste verlorengehen.

Der durchstimmbare Infrarotstrahl wird mit einer CaF₂-Linse ($f = 30$ cm, in 43 cm Abstand von der Probe) und der grüne Strahl mit einer Quarzglaslinse ($f = 100$ cm, Abstand 38 cm) fokussiert. Um eine Probenbeschädigung infolge zu hoher Energiedichten zu vermeiden, wird die Energie des grünen Laserpulses durch einen Filter auf $400 \mu\text{J}$ an der Probe abgeschwächt. Mit einem Spiegel wird der grüne Laserstrahl umgelenkt und bei einem Einfallswinkel von etwa 60° mit einer azimuthalen Winkeldifferenz von $\approx 1^\circ$ zum infraroten Strahl mit diesem auf der Probe überlagert. Diese Winkeldifferenz ist notwendig, da am Aluminium-Einkoppelspiegel des Zellenständers ein SFG-Signal erzeugt wird, das sich bei kollinearem Einfall der Strahlen mit dem an der Probe erzeugten überlagern würde. Das an der Probe erzeugte SFG-Signal wird über den Aluminium-Auskoppelspiegel des Zellenständers in einen 1/8 m-Doppelmonochromator und schließlich auf die Photokathode eines Photomultipliers geleitet. Die Polarisationsrichtung des detektierten Summenfrequenzsignals kann durch einen Analysator ausgewählt werden. Eine Sammellinse bündelt den durch die Fokussierung der Fundamentalstrahlen divergenten Summenfrequenzstrahl. Vier dielektrische Kantenfilter blocken die verbleibende Fundamentalstrahlung bei $0.532 \mu\text{m}$ ab, die das SFG-Signal überlagern würde. Da die Signalpulse der im LBO-OPG/OPA erzeugten Strahlung genau die Wellenlänge des SFG-Signals besitzen, muß das Streulicht dieser Strahlung besonders gut vom Monochromator und Photomultiplier abgeschirmt werden. Die vom Photomultiplier erzeugten Spannungspulse werden mit einem programmierbaren Digitalspeicheroszilloskop verarbeitet und zur Auswertung an einen Computer übermittelt. Mit dem Computer wird darüber hinaus das gesamte Experiment gesteuert, wie z. B. die Drehung der nichtlinear-optischen Kristalle, die Monochromatoren oder die Abarbeitung und Aufzeichnung eines Meßspektrums.

Gemäß Gleichung 2.11 variiert der Austrittswinkel des SFG-Signals mit der Frequenz des durchstimmbaren infraroten Strahles. Die Winkeländerung ist bei einer Variation des IR-Strahles zwischen $1500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ gering, so daß in diesem Bereich keine Nachjustage des SFG-Signals notwendig war. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Summenfrequenzmessungen von $1500\text{-}7000\text{ cm}^{-1}$ ist die Änderung des Ausfallwinkels jedoch nicht zu vernachlässigen. Für diese Spektren haben wir den Strahlengang so justiert, daß die Winkelabweichung für die Frequenzen an den beiden Randbereichen der Spektren in etwa gleich groß waren.

Ein Bruchteil der Fundamentalstrahlung wird an einem CaF_2 -Strahlteiler abgezweigt und dazu verwendet, um in einem 3 mm dicken Zinksulfid-Plättchen ein Volumen-SFG-Signal zu erzeugen, mit dem eine Normierung des SFG-Signals der Probe durchgeführt wird. Damit Strahlprofiländerungen das Proben- und das Referenzsignal gleich beeinflussen, befindet sich das ZnS -Plättchen im selben Abstand vom CaF_2 -Strahlteiler wie die Probe. Das Referenzsignal wird wie das Probensignal mit einer baugleichen Detektionseinheit aus Monochromator und Photomultiplier registriert.

3.2.2. Die elektrochemische Dünnschichtzelle

Die in dieser Arbeit benutzte elektrochemische Dünnschichtzelle ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Mit dieser Zelle kann sowohl die Probencharakterisierung mittels zyklischer Voltametrie als auch das SFG-Experiment durchgeführt werden. Gegenelektrode und Referenzelektrode werden am oberen Rand der Glaszelle eingeführt und durch luftdichte Schraubverschlüsse fixiert. Weitere gleichartige Anschlüsse, die in Abbildung 3.3 nicht eingezeichnet sind, dienen der Halterung von Zuleitungen, die das Einfüllen und Absaugen des Elektrolyten sowie das Spülen des Elektrolyten bzw. des Raumes oberhalb der Lösung mit Gasen während des Experimentes erlauben. Als Gegenelektrode dient ein Platindraht, der – zur Vergrößerung der mit dem Elektrolyten in Kontakt kommenden Oberfläche – am unteren Ende einige Wicklungen besitzt. Für alle potentialkontrollierten Experimente wurde eine reversible Wasserstoffelektrode (engl.: Reversible Hydrogen Electrode, RHE) als Bezugslektrode benutzt. Alle Potentialangaben in dieser Arbeit beziehen sich auf diese Referenzelektrode. Sie besteht aus einem unten offenen Glasröhrchen, in dem sich mittig ein Platindraht befindet. Das Röhrchen wird mit dem Elektrolyten gefüllt. Anschließend wird am Draht solange Wasserstoff entwickelt, bis die Lösung mit Wasserstoff gesät-

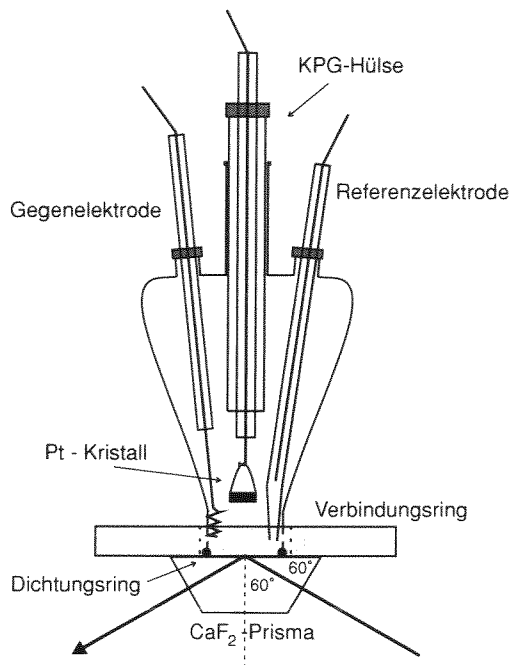


Abbildung 3.3.: Die elektrochemische Dünnschichtzelle

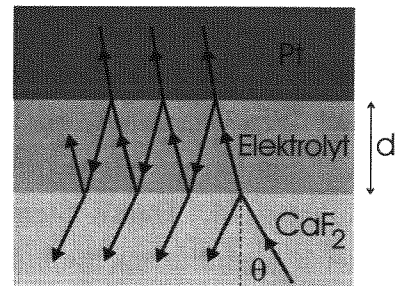


Abbildung 3.4.: Skizze des Strahlverlaufs in der Dünnschichtzelle bei abgesetzter Probe

tigt (und als wichtiger Nebeneffekt gleichzeitig sauerstofffrei) ist. Dieses „Laden“ der Wasserstoffelektrode wurde jeweils vor Beginn der Experimente durchgeführt. Das obere Ende der Zelle bildet eine KPG-Hülse mit zugehöriger Welle. Diese läßt sich innerhalb der Hülse frei hin- und herbewegen; trotzdem gewährleistet diese Komponente einen luftdichten Verschluss der Zelle. Innerhalb der KPG-Welle befindet sich ein Glasstab, an dessen unterem Ende ein 1 mm dicker, zu einem kleinen Haken gebogener Platindraht herausragt. Die in den Experimenten benutzten Platinkristalle wurden mit einem an ihnen befestigtem Pt-Drahtbügel an diesem Haken aufgehängt.

Durch die freie Beweglichkeit der KPG-Welle nach oben und unten kann die Arbeitselektrode zur Voltametrie auf die Elektrolytoberfläche abgesenkt oder zur Spektroskopie auch auf das Kalziumfluorid-Prisma abgesetzt werden, das den Boden der elektrochemischen Zelle bildet. Im zweiten Modus entsteht ein elektrochemischer Dünnschichtelektrolyt zur In-situ-Spektroskopie von Fest-Flüssig-Grenzflächen. Der Elektrodenkristall liegt mit seinem Eigengewicht auf dem Prisma. Um Beschädigungen der Pt-Kristalloberfläche zu vermeiden, wird er nicht zusätzlich angepreßt.

Da die meisten Flüssigkeiten ausgeprägte Absorptionsbanden im mittleren Infrarot besitzen, die den Verlauf der SFG-Spektren wesentlich beeinflussen, ist es für die Schwingungsspektroskopie an der Fest-Flüssig-Grenzfläche wünschenswert, den Abstand zwischen Elektrodenoberfläche und CaF_2 -Prisma zu minimieren. Dies hat jedoch wiederum den Nachteil, daß der freie Ionen- oder Molekülaustausch zwischen Dünnschicht- und Volumenelektrolyt gestört werden kann [Iwa97]. Elektrodenprozesse können dann z. B. im Dünnschichtbereich zu einer Anreicherung oder Verarmung von Spezies gegenüber dem Volumenelektrolyten führen. Die Dicke des Dünnschichtbereiches zwischen CaF_2 -Prisma und Probe kann anhand unserer Meßspektren auf Werte zwischen 1–5 μm bestimmt werden. Allerdings zeigen die Experimente auch, daß die Schichtdicke nicht an allen Stellen zwischen Proben- und Prismenoberfläche gleich groß ist, sondern beträchtlich variieren kann. Wie in Abbildung 3.4 schematisch angedeutet, treten in der elektrochemischen Dünnschichtzelle Vielfachreflexionen aller beteiligter Laserstrahlen auf.

Die Zelle und alle mit dem Elektrolyten in Kontakt kommenden Teile (außer dem CaF_2 -Prisma) wurden durch Auskochen in konzentrierter Schwefelsäure gereinigt und anschließend mit ultrareinem Wasser gut gespült. CaF_2 ist in geringem Maße hygroskopisch; daher wurde das Prisma nur mit kaltem Wasser und Methanol gereinigt. Um Beschädigungen durch die Elektrolytlösungen auf ein Minimum zu reduzieren, wurde das Prisma am Ende eines Versuches von der Zelle abgenommen, gereinigt und zwischen den Experimenten trocken gelagert.

3.2.3. Besonderheiten des elektrochemischen Dünnschichtsystems Pt-Oberfläche/wäßriger Elektrolyt/ CaF_2 -Prisma

Da die meisten SFG-Messungen dieser Arbeit an der Grenzfläche Platin/wäßriger Elektrolyt durchgeführt worden sind, wollen wir im folgenden auf einige Besonderheiten des elektrochemischen Dünnschichtsystems Pt-Oberfläche/wäßriger Elektrolyt/ CaF_2 -Prisma eingehen. Die Berechnungen der Faktoren $\mathcal{F}_{\alpha\beta\gamma}$ in Abschnitt 2.4 (vgl. im besonderen Abbildung 2.5) zeigen, daß für das System $\text{CaF}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Pt}$ das größte Summenfrequenzsignal bei einem Einfallswinkel von ungefähr 60° zu erwarten ist. Durch das 60° - CaF_2 -Prisma der elektrochemischen Dünnschichtzelle wird dieser Einfallswinkel realisiert.² In Abbildung 3.5 haben wir die berechnete Transmission

²Die Berechnung der Faktoren \mathcal{F} in Abbildung 2.5 haben wir für das Schichtsystem $\text{CaF}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Pt}$ durchgeführt. Die real zusätzlich auftretenden Grenzflächen Luft/ CaF_2 -Prisma (einfallende Fundamentalstrahlen) und CaF_2 /Luft (austretendes SFG-Signal) wurden dabei nicht berücksichtigt.

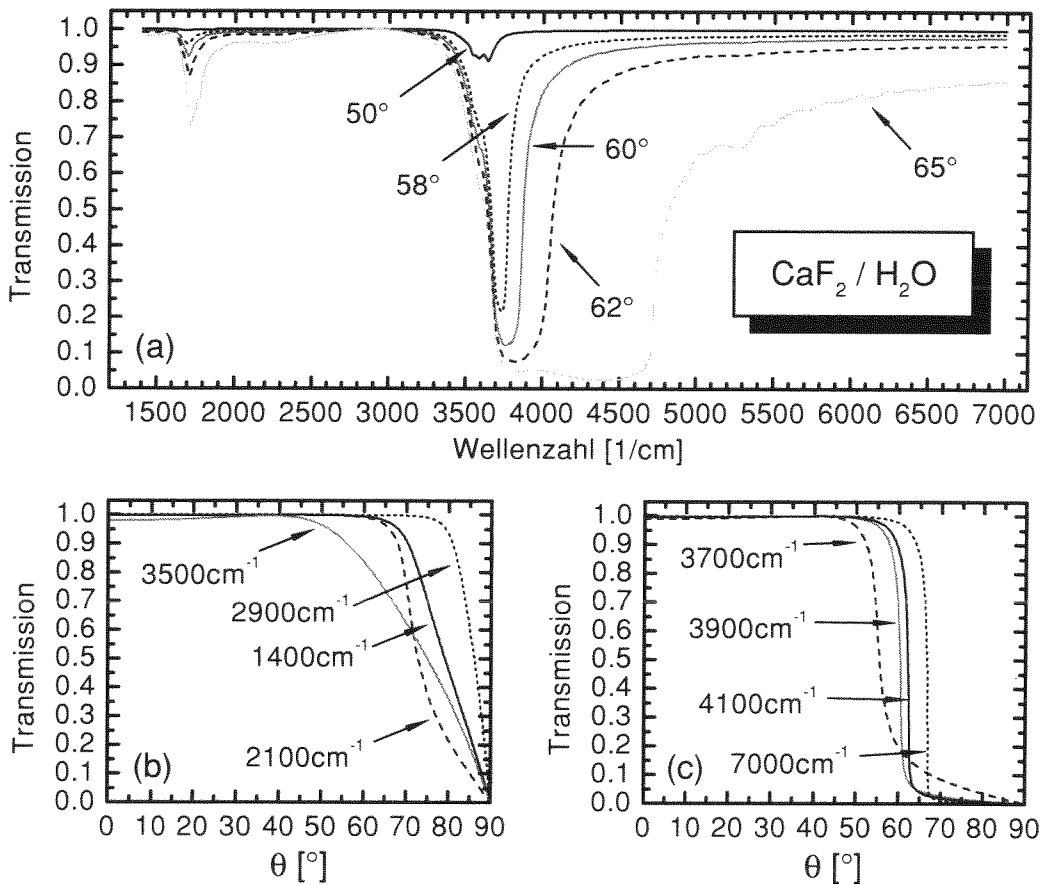


Abbildung 3.5.: Berechnete Transmission der p-polarisierten infraroten Fundamentalen an der $\text{CaF}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Grenzfläche in Abhängigkeit von der Frequenz für Einfallswinkel um 60° (a) und in Abhängigkeit vom Einfallswinkel θ für ausgewählte IR-Frequenzen (b)+(c)

der p-polarisierten infraroten Laserstrahlung an der $\text{CaF}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Grenzfläche in Abhängigkeit vom Einfallswinkel und der Frequenz aufgetragen. Die Bilder (b) und (c) zeigen die Winkelabhängigkeit der Transmission für ausgewählte IR-Frequenzen. Für Einfallswinkel kleiner als 50° ist die Grenzfläche für die IR-Strahlung generell trans-

Dies ist zulässig, falls man voraussetzt, daß die Laserstrahlen senkrecht (d. h. Einfallswinkel = 0°) auf die Luft/ CaF_2 -Grenzfläche einfallen. In diesem Fall, der bei unserem Aufbau realisiert ist und der auch experimentell wünschenswert ist, da Reflexionsverluste der Laserstrahlen minimiert werden, ist der Korrekturfaktor für alle Faktoren \mathcal{F} im Spektralbereich unserer Messungen nahezu konstant, selbst wenn eine Einfallswinkelabweichung von $60^\circ \pm 5^\circ$ berücksichtigt wird. Er hat den Wert 0.65 ± 0.03 .

parent. Für größere Winkel sinkt die Transmission (für manche Frequenzen sogar abrupt) auf null ab. Die Einfallswinkel, für die die Transmissionsgraphen in den Abbildungen 3.5 (b) und (c) abzufallen beginnen, würden im absorptionsfreien Fall den Einsatz der Totalreflektion an der Grenzfläche $\text{CaF}_2/\text{H}_2\text{O}$ bestimmen.³ Unglücklicherweise liegen diese Winkel für Wellenzahlen von $3700\text{--}3900\text{ cm}^{-1}$ bei ungefähr 60° . Abbildung 3.5 (a) zeigt, daß der Transmissionseinbruch eine starke Abnahme der Intensität des infraroten Laserstrahles bewirkt und folglich einen großen Einfluß auf den spektralen Verlauf des SFG-Signals in diesem Bereich hat. Die Transmission in Abbildung 3.5 sowie die berechneten Summenfrequenzspektren (Kapitel 6) hängen in diesem Bereich kritisch von den für die Rechnungen verwendeten optischen Konstanten von Wasser ab. Für unsere Rechnungen haben wir die Brechungsindizes von CaF_2 , H_2O und Pt den Büchern von Palik [Pal98] und von D_2O der Arbeit von Bertie et al. [Ber89] entnommen.

3.3. Probenpräparation und Versuchsdurchführung

Alle in dieser Arbeit präsentierten Experimente wurden an Platin-Einkristallen mit (111)-, (110)- oder (100)-Oberflächen durchgeführt. Die zylindrischen Platinkristalle waren zwischen 3 und 4 mm dick und hatten einen Durchmesser von 10 mm. Die Fehlorientierung der Einkristalle war kleiner als 0.5° . Zur Präparation der Kristalle haben wir die Methode der Flammentemperung nach Clavilier [Cla80] angewandt, bei der der Kristall einfach in einer Gasflamme (wir benutzten ein Propan-Butan-Gasgemisch) bis zur Rotglut erhitzt und danach je nach Größe des Kristalls vier bis sechs Minuten in einem Argonstrom abgekühlt wurde. Eine Reinigung der Elektrodenoberflächen durch Oxidations-Reduktions-Zyklen, wie z. B. für Goldkristalle möglich, ist für Platin nicht anwendbar, da dies zu einer mikroskopischen Aufrauung der Oberfläche führt [Abe86]. Das Abkühlen des Kristalls fand oberhalb der Elektrolytoberfläche in der elektrochemischen Zelle statt, die während dieses Prozesses und auch während des SFG-Experimentes leicht mit Argon gespült wurde. Bei allen Experimenten in wäßrigen Elektrolyten wurde der Kristall unter Potentialkontrolle auf die Oberfläche des Elektrolyten abgesenkt und nach dem Benetzen der Kristalloberfläche wieder um einige Millimeter angehoben. Aufgrund der Oberflächenspannung bildet sich ein Flüssigkeitszylinder („Meniskus“) zwischen Kristall und Elektrolytoberfläche und nur die orientierte Fläche des Kristalls bleibt mit dem Elektrolyten

³Außer in den Bereichen der Wasserabsorption ist Kalziumfluorid das optisch dichtere Medium.

3. Experimentaufbau und -durchführung

in Kontakt [Dic76]. Dann wurde die zyklische Voltametrie zur Charakterisierung der Probenoberfläche und zur Überprüfung der Reinheit des Elektrolyten durchgeführt. Alle Voltamogramme in dieser Arbeit wurden mit einer Potentialanstiegsgeschwindigkeit von 50 mV/s aufgezeichnet. Auf die Besonderheiten der Kohlenmonoxid- und Cyanidadsorption gehen wir in den folgenden Kapiteln ein. Nach Abschluß der Probenpräparation wurde der Kristall auf dem CaF₂-Prisma abgesetzt, die Laserstrahlen und das SFG-Signal einjustiert und die Spektrenaufnahme gestartet. Alle SFG-Experimente wurden bei einer Raumtemperatur von 21.5 °C durchgeführt.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien:

| Chemikalie | Reinheitsgrad | Hersteller |
|--------------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| H ₂ O | 18 MΩ·cm, < 10 ppb TOC | Millipore Milli-Q Plus System |
| D ₂ O | Deuterierungsgrad: 99.8 % | Merck |
| HClO ₄ | „Suprapur®“ | Merck |
| H ₂ SO ₄ | „Suprapur®“ | Merck |
| CH ₃ CN | „pro analysi“ | Merck |
| CO | ≥ 99.997 % | Messer Griesheim |
| Ar | ≥ 99.999 % | Messer Griesheim |

4. CO-Streckschwingungen an Pt(111)- und Pt(110)-Elektroden in perchlorsauren Elektrolyten

Die Vielzahl der Publikationen beweist, daß die Wechselwirkung zwischen Kohlenmonoxid (CO) und Metalloberflächen in den letzten Jahrzehnten von großem Interesse in der Oberflächenwissenschaft und Katalyse war und es auch immer noch ist. Zweifellos darf die Chemisorption von CO als *das* Modellsystem zur Untersuchung von Struktur und Bindung adsorbierter Moleküle an Metalloberflächen bezeichnet werden. Viele allgemeine Prinzipien der Oberflächenphysik und -chemie konnten durch das Studium der CO-Chemisorption entdeckt und erforscht werden [Cam90]. Da Platin eine große Relevanz als Katalysator hat, beschäftigen sich viele Arbeiten zur CO-Adsorption und -Oxidation gerade mit dieser Metalloberfläche.

Im Ultrahochvakuum (UHV) adsorbiert das Kohlenmonoxid-Molekül bei Raumtemperatur molekular und reversibel auf der Platinoberfläche und desorbiert ohne merkliche Dissoziation bei ungefähr 400–500 K [Cam90]. Wie auch auf den meisten anderen Oberflächen bindet CO auf Pt(111) über das Kohlenstoff-Atom mit der Molekülachse senkrecht zur Oberfläche. Bei einer Bedeckung von ungefähr $\theta_{\text{CO}} = 0.5$ bildet sich auf der (111)-Fläche eine geordnete $c(4 \times 2)$ Überstruktur aus, bei der jeweils die Hälfte der CO-Moleküle auf endständigen und auf Brückenplätzen chemisorbiert sind [Sch89]. Die unterschiedlichen Bindungsgeometrien spiegeln sich in Schwingungsfrequenzen von 2094 cm^{-1} (Spitzenplatz) und 1854 cm^{-1} (Brückenplatz) wider [Ols88, Klü96]. Für $\theta_{\text{CO}} < 0.3$ bindet CO nur auf Spitzenplätzen. Die reine Pt(110)-Fläche zeigt im UHV eine (1×2) „missing row“-Rekonstruktion, die für CO-Bedeckungen $\theta_{\text{CO}} > 0.5$ aufgehoben wird. Im Gegensatz zur (111)-Fläche adsorbiert CO auf Pt(110) bedeckungs- und temperaturunabhängig nur auf Spitzenplätzen. Bei der Sättigungsbedeckung ($\theta_{\text{CO}} = 1.0$) mißt man bei Raumtemperatur CO-Streckschwingungsfrequenzen um 2094 cm^{-1} [Klü96, Sha98]. Die hohe Bedeckungsdichte wird durch eine (1×1) Überstruktur ermöglicht, bei der die Achsen der CO-Mole-

küle alternierend von der Oberflächennormalen weg geneigt sind. Einzelheiten und Literaturhinweise für die beiden Adsorptionssysteme Pt(111)-CO und Pt(110)-CO im UHV findet man in dem Übersichtsartikel von Campuzano [Cam90]. Dieser Artikel verdeutlicht darüberhinaus, wie mit einem breiten Spektrum unterschiedlicher Untersuchungsmethoden sowohl gleichartige als auch komplementäre Erkenntnisse gewonnen werden können. Leider ist die Anwendung vieler dieser Methoden auf Vakuumbedingungen beschränkt und daher nicht zur Untersuchung heterogener Systeme, wie z. B. Gas/Festkörper- und Flüssigkeit/Festkörper-Grenzflächen sind sie nicht geeignet sind.

Kürzlich konnte gezeigt werden, daß die Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie sowohl gleichwertige Ergebnisse wie die traditionellen schwingungsspektroskopischen Methoden EELS und IRAS für die CO-Adsorption auf Platin-Einkristallen im UHV liefert [Klü96]. Zudem ermöglicht sie auch Untersuchungen der CO-Streckschwingungen an CO-Gas/Pt-Grenzflächen bei variablen CO-Partialdrücken [Su96] und unter CO-Flußbedingungen [Här98]. In diesem Kapitel stellen wir unsere SFG-Messungen der CO-Streckschwingungen an Pt(111)- und Pt(110)-Einkristallen in einem perchlorsauren wäßrigen Elektrolyten vor. Wir diskutieren unsere Ergebnisse und vergleichen sie mit anderen in-situ Untersuchungen dieser Systeme, die mit Voltametrie, Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie (IRAS), Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG), Rastertunnelmikroskopie (RTM) und Röntgenbeugung durchgeführt wurden. Die CO-Adsorption und -Elektrooxidation an Fest/Flüssig-Grenzflächen ist von großem technischen Interesse, da das Kohlenmonoxid viele elektrochemische Reaktionen unerwünscht beeinflusst. So führt adsorbiertes Kohlenmonoxid z. B. bei der Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle, wo es als Verunreinigung in wasserstoffreichen Brennstoffen auftritt, zur Erniedrigung der Zellspannung. Desweiteren entsteht adsorbiertes CO als Zwischenprodukt bei der Oxidation einfacher organischer Brennstoffe (wie z. B. Methanol [Per94, Mor95]), was eine beträchtliche Reduktion der Elektrodenaktivität bewirken kann.

4.1. Versuchsdurchführung und -auswertung

Vor Beginn der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen wurden die Pt(111)- und Pt(110)-Kristalle wie in Abschnitt 3.3 beschrieben präpariert. Nach Beendigung der zyklischen Voltametrie wurde der untersuchte Einkristall vollständig in den 0.1 M HClO₄-Elektrolyten eingetaucht, aber noch nicht auf dem CaF₂-Prisma abge-

setzt. Bei einem Probenpotential von 20 mV vs. RHE wurde der Elektrolyt dann für mehrere Minuten leicht mit Kohlenmonoxid gespült, bis er mit dem Gas gesättigt war. *Alle* unsere Experimente zur CO-Adsorption wurden mit einem CO-gesättigten Elektrolyten durchgeführt.¹ Nach Abschluß der Kohlenmonoxid-Adsorption wurde der Platinkristall auf dem Prisma abgesetzt und das SFG-Experiment gestartet. Jeder Meßpunkt in unseren SFG-Spektren wurde über 300 Laserpulse gemittelt. Die Aufnahme eines einzelnen Spektrums von 1700–2200 cm⁻¹ dauerte ungefähr 65 Minuten. Um sicherzustellen, daß der Elektrolyt für die Dauer der Experimente mit CO gesättigt blieb, wurde er von Zeit zu Zeit für einige Minuten leicht mit CO gespült. Zur Potentialumstellung wurde der Kristall vom CaF₂-Prisma angehoben, damit sich die Konzentrationsverhältnisse des Volumenelektrolyten auch im grenzflächennahen Elektrolyten einstellen konnten.

An die gemessenen Summenfrequenz-Schwingungsspektren haben wir Modellfunktionen der Form

$$(4.1) \quad I_{\text{sfg}}(\omega_{\text{ir}}) = \left| \left(A_0 + \sum_{k=1}^n \frac{A_k e^{i\varphi_k}}{\omega_{\text{ir}} - \omega_k + i\gamma_k/2} \right) F_{zz}^{\text{ir}}(\omega_{\text{ir}}, d, \theta) \right|^2$$

angepaßt. Die Anpassungen sind in den im folgenden gezeigten Spektren als durchgezogene Linien dargestellt. Unsere in Kapitel 6 vorgestellten Untersuchungen zeigen, daß der nichtvibronische Beitrag des SFG-Signals der Platin/Elektrolyt-Grenzfläche im Spektralbereich der CO-Streckschwingungen (1700 – 2150 cm⁻¹) nur schwach variiert, so daß wir ihn hier durch die Konstante A_0 beschreiben können. A_k ist die SFG-Amplitude der Schwingungsmode k , φ_k ihre Phase relativ zum nichtvibronischen Beitrag, ω_k ihre Resonanzfrequenz und γ_k ihre Halbwertsbreite. Folglich ergibt sich die Linienform des SFG-Signals aus der kohärenten Überlagerung eines nichtvibronischen Beitrages mit einer oder mehrerer Schwingungsbanden. Wie wir jedoch schon erläutert haben, können auch die Faktoren $\mathcal{F}_{\alpha\beta\gamma}$ (2.20) die Stärke des SFG-Signals und somit auch die Linienform beeinflussen. Diesen Einfluß berücksichtigen wir bei der Auswertung unserer Spektren durch den Fresneffaktor $F_{zz}^{\text{ir}}(\omega_{\text{ir}}, d, \theta)$ der einfallenden infraroten Strahlung (vgl. die Gleichungen (2.20) und (A.25)). F_{zz}^{ir} haben wir, analog wie für die Faktoren $\mathcal{F}_{\alpha\beta\gamma}$ in Abschnitt 2.4 beschrieben, für das Schichtsystem CaF₂/H₂O/Pt berechnet, um die experimentellen Bedingungen der

¹Es ist zu beachten, daß unsere Experimente in einer elektrochemischen Dünnschichtzelle durchgeführt wurden, was einen Einfluß auf die Potentialabhängigkeit der CO-Adsorption hat. Diese Problematik werden wir im nächsten Abschnitt ausführlich diskutieren.

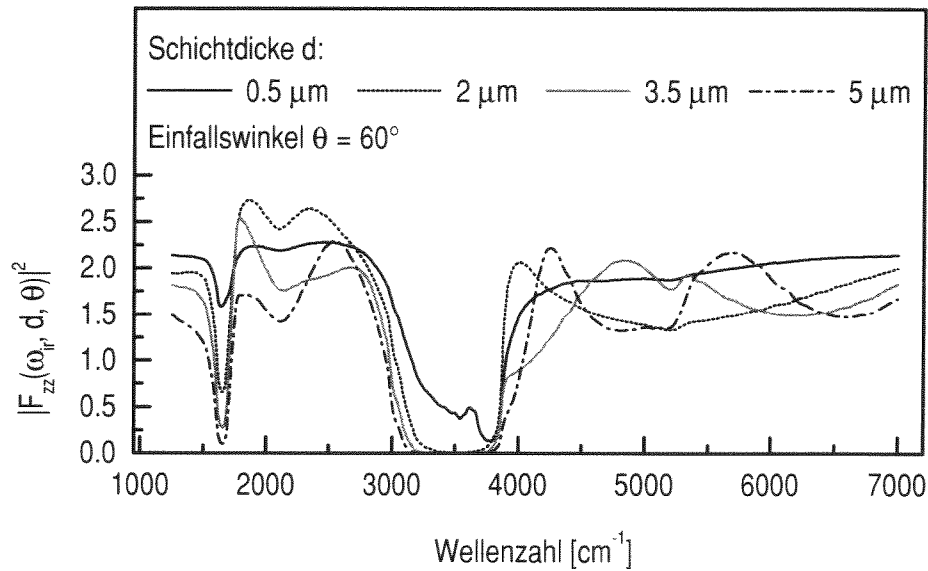


Abbildung 4.1.: Spektrale Abhängigkeit des Betragsquadrates des Fresneffaktors $|F_{zz}^{\text{ir}}(\omega_{\text{ir}}, d, \theta)|^2$ der infraroten Fundamentalstrahlung für das Schichtsystem CaF₂/H₂O/Pt für verschiedene H₂O-Schichtdicken d bei einem Einfallswinkel von $\theta = 60^\circ$

verwendeten elektrochemischen Dünnschichtzelle zu simulieren. Der Parameter d stellt die effektive Dicke des Dünnschichtbereiches und θ den Einfallswinkel der Strahlung auf die CaF₂/H₂O-Grenzfläche dar. Die Fresneffaktoren des einfallenden grünen Fundamentalstrahles und des auslaufenden Summenfrequenzstrahles können bei der Auswertung der Schwingungsspektren vernachlässigt werden, da sie im Wellenzahlenbereich der CO-Streckschwingungen praktisch konstant sind. In Übereinstimmung mit unseren Ausführungen in Abschnitt 2.4, daß der führende Beitrag des SFG-Signals von Adsorbatschwingungen durch die Tensorkomponente $\chi_{zzz}^{(2)}$ bestimmt wird, haben wir für die Auswertung der SFG-Spektren nur die zz -Komponente des Fresneffaktors der infraroten Laserstrahlung benutzt. Desweiteren haben wir den Faktor F_{zz}^{ir} direkt oberhalb der H₂O/Pt-Grenzfläche ausgewertet. Abbildung 4.1 zeigt die berechnete Frequenzabhängigkeit des Betragsquadrates des Fresneffaktors für verschiedene Schichtdicken d bei einem Einfallswinkel von $\theta = 60^\circ$. Man erkennt deutlich die schichtdickenabhängige Absorption des infraroten Laserstrahles für Wellenzahlen im Bereich der Biege- ($\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$) und Streckschwingungen ($\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$) der Wassermoleküle. Für nicht zu kleine Schichtdicken variiert der Wert des Fresneffaktors im Spektralbereich der CO-Streckschwingungen ($1700 - 2150 \text{ cm}^{-1}$) besonders

stark. Ohne Berücksichtigung dieses Faktors war es deswegen nicht möglich, zufriedenstellende Anpassungen an die SFG-Spektren zu erhalten. Deswegen haben wir bei der Analyse der SFG-Spektren die Schichtdicke d des Dünnschichtbereiches als zusätzlichen Fitparameter variiert, wobei der Einfallswinkel θ auf 60° festgehalten wurde. Für die meisten Spektren ergab sich aus den Anpassungen eine einheitliche Schichtdicke von $d \approx 2 \mu\text{m}$.

Bei einer Wasserschichtdicke von $d = 0.5 \mu\text{m}$, für die die Abschwächung des infraroten Laserstrahles durch die Wasserabsorption noch nicht ganz so stark ist, erkennt man in Abbildung 4.1 zwischen $3700 - 3900 \text{ cm}^{-1}$ deutlich den Effekt des Transmissionseinbruches an der $\text{CaF}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Grenzfläche: er führt zu einer abrupten Abnahme des Faktors F_{zz}^{ir} und erweitert (natürlich für alle H_2O -Schichtdicken) den aufgrund der Wasserabsorption nicht nutzbaren Spektralbereich unserer Meßzelle zwischen $3100 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ bis auf ungefähr 3900 cm^{-1} . Wir verweisen an dieser Stelle auf unsere Diskussion in Abschnitt 3.2.3, insbesondere auf Abbildung 3.5.

4.2. Die Chemisorption von CO auf Pt(111)

Abbildung 4.2 zeigt Summenfrequenzspektren nach Adsorption von Kohlenmonoxid auf einer Pt(111)-Elektrode in Kontakt mit einem CO-gesättigtem 0.1 M HClO_4 Elektrolyten. Bei einem Elektrodenpotential von $\phi = 20 \text{ mV/RHE}$ beobachten wir zwei Schwingungsbanden: eine schwache Bande bei 1788 cm^{-1} , die in einem Nebenbild vergrößert dargestellt ist, und eine starke Bande bei 2066 cm^{-1} . Eine Erhöhung des Elektrodenpotentials bewirkt eine Verschiebung beider Resonanzen zu höheren Frequenzen und eine Intensitätszunahme der höherfrequenten Bande. Bei ungefähr $\phi = 0.38 \text{ V}$ taucht eine weitere schwache Bande bei etwa 1850 cm^{-1} auf, die bei weiterem Potentialanstieg an Stärke gewinnt und bei $\phi \approx 0.4 \text{ V}$ deutlich sichtbar ist. Gleichzeitig mit dem Auftreten der Bande bei 1850 cm^{-1} verliert die niederfrequente Resonanz an Intensität und verschwindet schließlich bei $\phi = 0.43 \text{ V}$ vollständig aus unseren Summenfrequenzspektren. Dies geht einher mit einer Abschwächung der höherfrequenten Bande, deren Resonanzfrequenz zu kleineren Frequenzen verschiebt und die auch deutlich an Halbwertsbreite gewinnt. Für Elektrodenpotentiale größer als 0.5 V beobachten wir aufgrund der einsetzenden Elektrooxidation des Kohlenmonoxids eine fortschreitende Intensitätsabnahme der CO-Schwingungsbanden bei 1850 cm^{-1} und 2060 cm^{-1} ; ab $\phi = 0.55 \text{ V}$ verschwinden beide Banden vollständig.

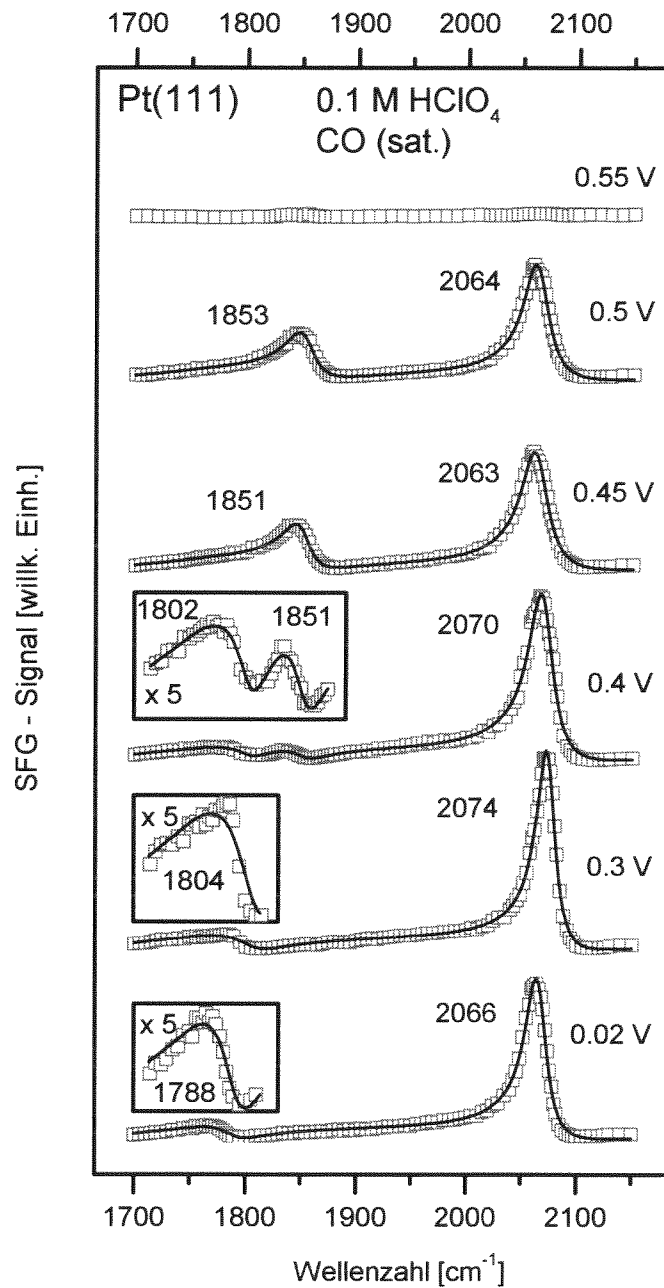


Abbildung 4.2.: SFG-Spektren nach CO-Adsorption auf Pt(111) in CO-gesättigter 0.1 M HClO₄-Lösung. Die Potentialangaben beziehen sich auf die reversible Wasserstoffelektrode (RHE). Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen der Modellfunktion (4.1) an die Messwerte.

4.2.1. Die Bindungschemie von CO auf Platin

Das erste Modell der Bindung von CO auf Übergangsmetalloberflächen wurde 1964 von Blyholder entwickelt [Bly64]. Er übertrug die Grenzorbinale-Theorie (engl.: frontier orbital theory), die besagt, daß nur das höchste besetzte Molekülorbital (engl.: HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital) des Moleküls an der chemischen Bindung beteiligt sind, und mit der die Bindung von CO in Carbonyl-Metallverbindungen erklärt werden konnte, auf die Chemisorption des Kohlenmonoxids. Abbildung 4.3 zeigt schematisch die Bindungsverhältnisse bei der Adsorption von CO auf der Platinoberfläche. Das CO-Molekül bindet mit dem höchsten besetzten Molekülorbital, dem schwach antibindenden 5σ -Orbital, mit Elektronenübertrag in unbesetzte Metallzustände. Gleichzeitig findet ein Ladungstransfer von den besetzten d-Zuständen des Platins in das niedrigste unbesetzte CO-Molekülorbital, das stark antibindende 2π -Orbital statt [Mül89, Mül97]. Sowohl das 1π als auch das 4σ -Molekülorbital des Kohlenmonoxids liegen energetisch weit unterhalb des Fermi-Niveaus, so daß sie keinen nennenswerten Einfluß auf die Bindungschemie haben.

Abbildung 4.3 zeigt rechts die berechneten Ladungsdichtedifferenzen $\Delta\rho = \rho(\text{Pt}_{25}\text{CO}) - \rho(\text{Pt}_{25}) - \rho(\text{CO})$, die durch Chemisorption des CO auf dem Spitzen- bzw. Brückenplatz eines Pt_{25} -Cluster induziert werden [Dau98]. (Für Einzelheiten der Berechnungen verweisen wir auf Kapitel 5.) Für die CO-Adsorption auf einem Spitzenplatz zeigen die Berechnungen als vorherrschendes Merkmal eine Ladungsverarmung am CO-Molekül [Mül97]. Der Verlauf der Konturlinien für $\Delta\rho < 0$ (gestrichelte Linien) besitzt die charakteristische Form des 5σ -Orbitals. Ebenfalls ist ein geringer Ladungsübertrag von der Metalloberfläche in die keulenförmigen 2π -Orbitale zu beobachten. Für die Adsorption auf einem Brücken- bzw. Lochplatz (letzterer ist in Abbildung 4.3 nicht gezeigt) dominiert hingegen ein Ladungstransfer von der Pt-Oberfläche in das 2π -Orbital des CO-Moleküls, wie anhand des Verlaufs der durchgezogenen Konturlinien ersichtlich ist. Im Vergleich zur Adsorption auf einem Spitzenplatz findet ein geringerer Ladungsübertrag in das 5σ -Orbital statt.

Beide Prozesse, Ladungstransfer vom 5σ -Orbital in das Metall und vom Metall in das 2π -Orbital, resultieren *insgesamt* in einer Abschwächung der intramolekularen C–O-Bindung, so daß bei der Chemisorption von CO auf Platin Streckschwingungsbanden beobachtet werden, deren Frequenz unterhalb der des freien CO-Moleküls von 2143 cm^{-1} liegen. Die Schwingungsfrequenz wird durch den Ladungsübertrag

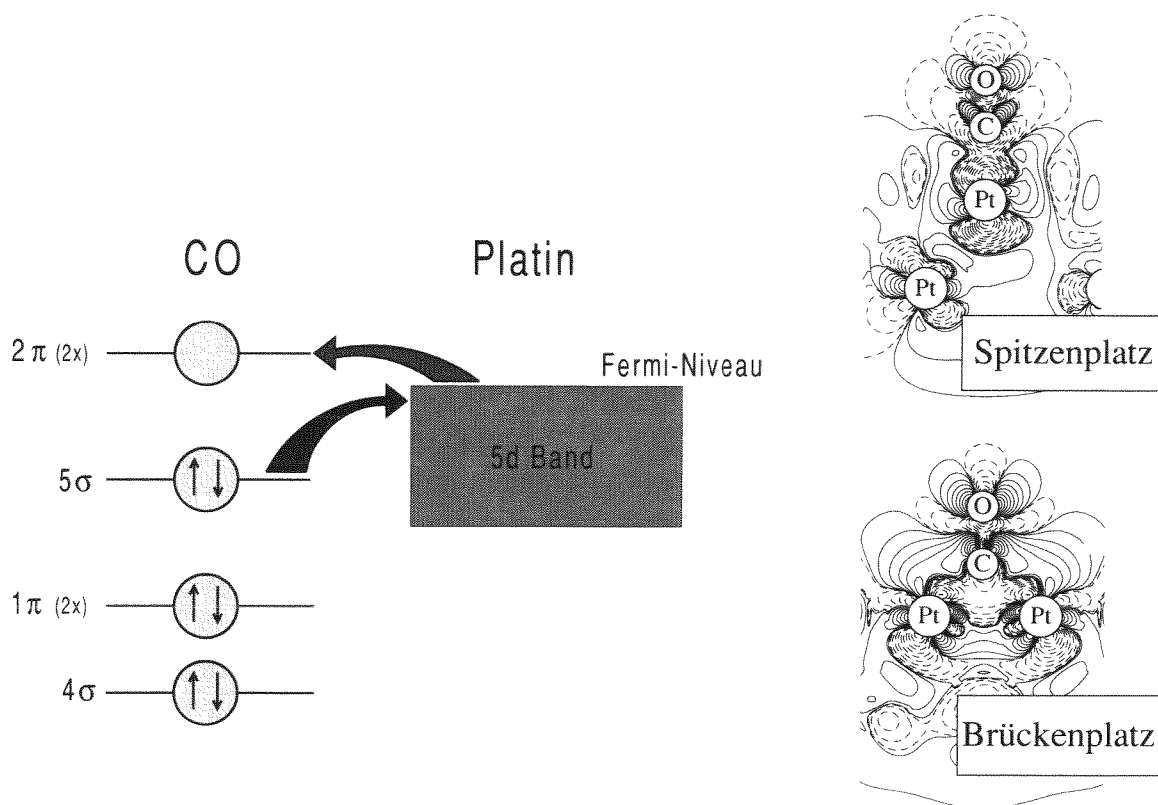


Abbildung 4.3.: Links: Ladungstransfer zwischen CO-Molekül und Platinoberfläche bei der Kohlenmonoxid-Chemisorption. Rechts: Ladungsdichtedifferenzen $\Delta\rho$, induziert durch die Adsorption von CO auf Spitzen- und Brückenplätzen eines Pt₂₅-Clusters. Die durchgezogenen ($\Delta\rho > 0$) und gestrichelten ($\Delta\rho < 0$) Konturlinien repräsentieren Ladungsdichten von $2n^3 \times 10^{-4} e\text{\AA}^{-3}$, für $n = -15, \dots, 15$.

in das stark antibindende 2π -Orbital bestimmt, der bei der Adsorption auf einem Brücken- bzw. Lochplatz aufgrund der höheren Koordinierung des CO größer als bei der Bindung auf einem Spitzenplatz ist. Das nur schwach antibindende 5σ -Orbital hat keinen nennenswerten Einfluß auf die Frequenzänderung. Dies ist z. B. auch daran ersichtlich, daß das CO^+ -Molekül, bei dem das 5σ -Orbital nur einfach besetzt ist, eine im Vergleich zum freien CO-Molekül nur um $\approx 44 \text{ cm}^{-1}$ erhöhte Streckschwingungsfrequenz besitzt [Her50]. Die Adsorption des CO-Moleküls auf einem Spitzenplatz, bei dem nur ein Bruchteil einer Elektronenladung in das 2π -Orbital übergeht, bewirkt dagegen eine Frequenzabsenkung von ungefähr $\approx 350 \text{ cm}^{-1}$.

Die Absenkung der CO-Streckschwingungsfrequenz im Vergleich zum freien Mole-

kül bei der Adsorption auf der Platinoberfläche ist keine Besonderheit dieses Metalls, sondern wird bei vielen Übergangsmetallen gefunden [Cam90]. In der Tat wird dieses Phänomen so häufig beobachtet, daß die Verschiebung der Schwingungsfrequenz lange Zeit als Indikator für den Adsorptionsplatz des CO angesehen wurde [Iba82]. In Analogie zu der Koordinierung des CO-Moleküls an das Metallatom bei Carbonyl-Metallverbindungen wurden Schwingungsbanden im Bereich von $\approx 2000 - 2130 \text{ cm}^{-1}$ der CO-Adsorption auf Spitzenplätzen, im Bereich von $\approx 1820 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ der Adsorption auf Brückenplätzen und im Bereich von $\approx 1650 - 1820 \text{ cm}^{-1}$ der Adsorption auf Lochplätzen zugeordnet. Während dieser Zusammenhang für die Adsorption von CO auf einigen Metalloberflächen a priori jedoch nicht gegeben ist, siehe z. B. [Bec93, Dav94], ist er zumindest für Platin gesichert.

4.2.2. CO-Adsorbatstrukturen auf Pt(111)

Auf der Basis unserer obigen Ausführungen müssen die Schwingungsbanden in Abbildung 4.2 CO-Molekülen zugeordnet werden, die auf Lochplätzen (Schwingungsbande im Bereich $1790 - 1805 \text{ cm}^{-1}$), Brückenplätzen ($\approx 1850 \text{ cm}^{-1}$) und Spitzenplätzen ($\approx 2065 - 2075 \text{ cm}^{-1}$) der Pt(111)-Fläche adsorbieren. Offensichtlich tritt bei einem Elektrodenpotential um 0.4 V eine Änderung der Adsorptionsgeometrie auf, da bei diesem Potentialwert, im Unterschied zu kleineren und höheren Werten, in allen drei charakteristischen Frequenzbereichen eine Schwingungsbande beobachtet wird. Die ersten IRAS-Studien der Adsorption von CO auf Pt(111) wurden von Kitamura et al. durchgeführt [Kit87, Kit89]. Sie untersuchten die CO-Adsorption in einem CO-gesättigten $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ -Elektrolyten. Ähnliche Ergebnisse wurden später in einer mit CO-gesättigten perchlorsauren Lösung gefunden [Cha90a]. Chang et al. [Cha91] untersuchten das System CO/Pt(111) in unterschiedlichen wässrigen und nichtwässrigen Elektrolyten und fanden, daß die CO-Adsorption nahezu unabhängig von den Eigenschaften der Lösungsmittel war und hauptsächlich durch das Elektrodenpotential bestimmt wurde. Unsere Summenfrequenzspektren zeigen dieselben spektralen Merkmale wie die IRAS-Studien [Kit89, Cha90a], allerdings wird in allen Untersuchungen eine unterschiedliche Potentialabhängigkeit der CO-Adsorption beobachtet. Wie wir später noch ausführlich diskutieren werden, können diese Differenzen auf unterschiedliche Versuchsbedingungen zurückgeführt werden. Aus den Anpassungen (4.1) an die SFG-Spektren haben wir folgende Halbwertsbreiten der CO-Streckschwingungsbanden ermittelt: $\gamma_{\text{Loch}} \approx 40 \text{ cm}^{-1}$ und $\gamma_{\text{Spitze}} \approx 22 \text{ cm}^{-1}$ für

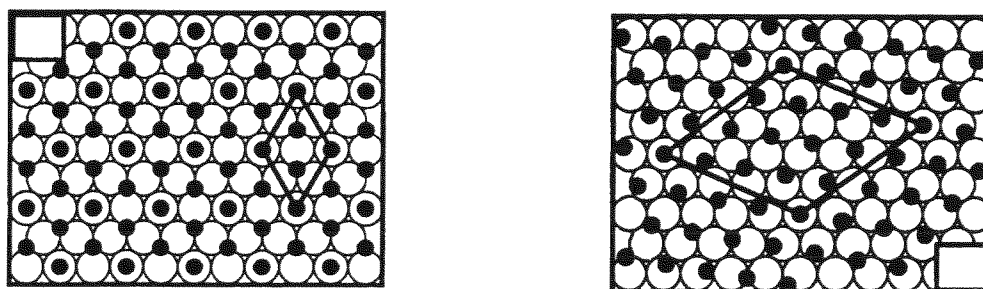


Abbildung 4.4.: Realraummodelle der CO-Adsorption auf Pt(111) in einem CO-gesättigtem 0.1 M HClO₄-Elektrolyten, links: (2×2) -3CO; rechts: $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ -13CO. Aus [Vil94].

$\phi < 0.38$ V/RHE bzw. $\gamma_{\text{Brücke}} \approx 30 \text{ cm}^{-1}$ und $\gamma_{\text{Spitze}} \approx 30 \text{ cm}^{-1}$ für $\phi > 0.43$ V/RHE. Diese Werte liegen deutlich über den mit IRAS gemessenen Werte: $\gamma_{\text{Loch}} \approx 16 \text{ cm}^{-1}$ und $\gamma_{\text{Spitze}} \approx 8 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\gamma_{\text{Brücke}} \approx 25 \text{ cm}^{-1}$ und $\gamma_{\text{Spitze}} \approx 12 \text{ cm}^{-1}$ [Fria]. Da die ermittelten Halbwertsbreiten zudem größer sind als die Bandbreite unserer parametrischen Laserstrahlung ($\approx 15 \text{ cm}^{-1}$ in der Umgebung von 2000 cm^{-1} , vgl. Abschnitt 3.1), ist dieses Ergebnis unverständlich. Im Vergleich zu IRAS-Spektren breitere CO-Streckschwingungsbanden in SFG-Spektren wurden an der Fest/Flüssig-Grenzfläche jedoch auch von anderen Gruppen beobachtet [Per94]. Eine zufriedenstellende Erklärung hierfür konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht gefunden werden.

Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen, die Aussagen über die lokale Adsorptionsgeometrie erlauben, wurden von Villegas und Weaver durch eine detaillierte in-situ Studie mit dem Rastertunnelmikroskop (RTM) ergänzt [Vil94]. Für CO/Pt(111) in einem CO-gesättigtem 0.1 M HClO₄-Elektrolyten fanden sie für Potentiale kleiner als 0.35 V/RHE eine (2×2) -3CO-Überstruktur mit einer Bedeckung von $\theta_{\text{CO}} = 0.75$ und für Potentiale zwischen 0.35–0.55 V eine $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ -13CO-Überstruktur mit $\theta_{\text{CO}} = 13/19 \approx 0.68$. Wie auch unsere SFG-Spektren in Abbildung 4.2 zeigen, sind die beiden Strukturen in einem begrenzten Potentialbereich koexistent. Vermutlich entsteht die $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ -Adsorbatstruktur keimartig verteilt auf der (111)-Fläche und breitet sich erst allmählich über die gesamte Oberfläche aus. Realraummodelle der Bindungsstrukturen, die auch in einer unabhängigen Arbeit gefunden wurden [Yos96], sind in Abbildung 4.4 wiedergegeben. Bei der für niedrige Elektrodenpotentiale ausgebildeten dichtgepackten (2×2) -Bindungsstruktur adsorbieren in der Einheitszelle zwei Kohlenmonoxidmoleküle auf dreifachen Lochplätzen und ein Molekül auf einem Spitzenplatz. Das 2:1-Besetzungsverhältnis

von Loch- zu Spitzenplätzen steht jedoch im krassen Gegensatz zu den im IRAS- und SFG-Experiment beobachteten relativen Bandintensitäten $I_{\text{Loch}}/I_{\text{Spitze}}$. Dasselbe gilt auch für die bei positiveren Potentialen beobachtete $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})\text{R}23.4^\circ$ -Adstruktur, bei der nur eines der insgesamt 13 CO-Moleküle auf einem Spitzenplatz gebunden ist, während die restlichen Moleküle auf asymmetrischen Bindungsplätzen adsorbieren, die als Abweichungen von Spitzen- und Brückenplätzen charakterisiert werden können. Diese zunächst scheinbare Unvereinbarkeit konnte durch eine Analyse der dynamischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung der chemisorbierten CO-Moleküle aufgelöst werden [Vil94, Sev95]. Persson und Ryberg [Per81] haben gezeigt, daß in einer aus (bezüglich des Bindungsplatzes oder der chemischen Natur) verschiedenartigen Adsorbaten aufgebauten Adsorbatschicht eine signifikante Umverteilung der Bandintensitäten auftreten kann. In Abhängigkeit von der Stärke der Dipol-Dipol-Kopplung zwischen den Molekülen findet ein Intensitätstransfer von der niederfrequenten zu der höherfrequenten Schwingungsmode statt. Deswegen darf aus den relativen Bandintensitäten der Schwingungsresonanzen nicht auf das Besetzungsverhältnis eines auf verschiedenen Bindungsplätzen adsorbierten Moleküls geschlossen werden [Per81]. In ihren Modellrechnungen zur Dipol-Dipol-Kopplung der CO-Adstrukturen aus isoto-penreinem CO und $^{12}\text{CO}/^{13}\text{CO}$ -Isotopengemischen haben Weaver und Mitarbeiter [Vil94, Sev95] zusätzlich stochastische Linienverbreiterungen und kurzreichweitige Wechselwirkungen der Moleküle berücksichtigt. Ihre Simulationen konnten die experimentellen IR-Spektren in befriedigender Weise erklären und zeigten darüberhinaus, daß für dichtgepackte Adsorbatstrukturen, selbst bei einer beträchtlichen Differenz der Singleton-Frequenz der Bindungsplätze ($\Delta\omega \approx 280 \text{ cm}^{-1}$ für die (2×2) -3CO-Struktur), ein großer Intensitätstransfer von der niederfrequenten zur höherfrequenten Schwingungsbande auftreten kann. Allerdings führen die Autoren an, daß zahlreiche anpaßbare Parameter benutzt und empirische Annahmen über die teilweise mitberücksichtigte kurzreichweitige Wechselwirkung der Moleküle gemacht wurden.

In zwei kürzlich veröffentlichten in-situ Röntgenbeugungsstudien zur CO-Adsorption auf Pt(111) wurde die Existenz der $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})\text{R}23.4^\circ$ -13CO-Überstruktur bezweifelt [Mar99, Luc99]. In Einklang mit den RTM-Messungen wurde für negativere Potentiale eine (2×2) -3CO-Überstruktur beobachtet. Da für positivere Potentiale jedoch auch keine andere als die $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})\text{R}23.4^\circ$ -Adsorbatstruktur gefunden wurde, wurde vermutet, daß die (2×2) -Struktur einen Ordnungs-Unordnungsübergang erfährt und für positivere Potentiale als Struktur ohne langreichweitige Ordnung bis zum CO-Oxidationspotential hin weiterexistiert. Darüberhinaus wurde eine durch

die CO-Adsorption induzierte Expansion des obersten Interlagenabstandes von ungefähr 4% im Vergleich zum Volumeninterlagenabstand des Platins gefunden, die beim postulierten Unordnungsübergang der Überstruktur leicht abnimmt und mit der Oxidation des Kohlenmonoxids auf den nahezu unrelaxierten Zustand der reinen Pt(111)-Oberfläche abfällt.

Wie an den beiden unteren Summenfrequenzspektren in Abbildung 4.2 zu sehen ist, verschoben die Resonanzfrequenzen ω_{CO} der beiden CO-Streckschwingungsbanden (für konstante Werte von θ_{CO}) bei einer Änderung des angelegten Elektrodenpotentials ϕ zu größeren Werten. Diese Beobachtung kann sowohl mit einer durch die Einwirkung des Potentials ϕ induzierten Änderung der chemischen Bindung des Moleküls als auch als Stark-Effekt, d. h. als eine Modifikation der intramolekularen Bindung durch das lokale elektrische Feld, erklärt werden [Lam96]. Beide Effekte liefern einen Beitrag zur Frequenzverschiebung. In einzelnen Fällen konnte jedoch gezeigt werden, daß einer der beiden Effekte dominiert [Mül89, Mül97, Wan99]. Bei Annahme eines linearen Zusammenhangs $\phi \propto \omega$ ermitteln wir aus den beiden Spektren bei $\phi = 0.02 \text{ V}$ und $\phi = 0.3 \text{ V}$ Steigungen von $(d\omega_{\text{CO}}/d\phi)_{\text{Loch}} \approx 57 \text{ cm}^{-1}/\text{V}$ und $(d\omega_{\text{CO}}/d\phi)_{\text{Spitze}} \approx 29 \text{ cm}^{-1}/\text{V}$. Diese Werte stimmen sehr gut mit den mittels IRAS bestimmten Frequenzverschiebungen überein [Cha90a]. Im Rahmen des Ladungstransfermodelles der CO-Chemisorption kann der Einfluß des Elektrodenpotentials auf die Schwingungsfrequenz qualitativ verstanden werden. Wird das Elektrodenpotential (und somit die Ladung der Platinoberfläche) positiver, so bewirkt dies einen reduzierten Ladungstransfer von der Oberfläche in das antibindene 2π -Molekülorbital und führt zu einem Anstieg der Streckschwingungsfrequenz der intramolekularen C–O-Bindung. Da für mehrfachkoordinierte CO-Moleküle der Ladungstransfer in das 2π -Orbital generell ausgeprägter ist als für Spitzenplatzmoleküle, ist auch die bei Potentialerhöhung beobachtete Frequenzverschiebung größer. Die IR-Spektroskopie zeigt darüberhinaus, daß die für feste Potentiale ermittelten $d\omega_{\text{CO}}/d\phi$ Werte größer werden, wenn die CO-Bedeckung auf der Elektrodenoberfläche abnimmt [Cha90a]. Auch diese Beobachtung kann durch das Bindungsmodell des Kohlenmonoxids qualitativ erklärt werden. Nimmt die CO-Bedeckung ab, so sollte die Fähigkeit zur Ladungs-Rückbindung von der Platinoberfläche in das 2π -Orbital zunehmen, da sich die Anzahl der CO-Moleküle, die um die Ladung konkurrieren, verringert hat. Die bei einer Reduktion der CO-Bedeckung gefundene Frequenzabsenkung der Schwingungsbanden (und die gleichzeitig auftretene Abnahme der Infrarotabsorption und Zunahme der Halbwertsbreite), kann jedoch auch in einer verminderten Dipol-Dipol-

Wechselwirkung der Adsorbate begründet sein [Per81]. Durch IRAS-Experimente mit $^{12}\text{CO}/^{13}\text{CO}$ -Isotopengemischen, die eine Trennung der zur Frequenzverschiebung beitragenden Effekte von Dipol-Dipol-Wechselwirkung und Ladungstransfer ermöglichen, konnten Chang und Weaver zeigen, daß für die CO-Adsorption auf Pt(111) der erste Beitrag dominiert [Cha90b]. Die in unseren Summenfrequenzspektren (Abbildung 4.2) für Potentiale zwischen $\phi = 0.3\text{--}0.45\text{ V}$ beobachtete Frequenz- und Intensitätsabsenkung sowie Halbwertsbreitenzunahme der Streckschwingungsbände bei 2070 cm^{-1} kann somit durch die mit dem Phasenübergang der Adsorptionsstruktur einhergehenden Bedeckungsabnahme (von $\theta_{\text{CO}} = 0.75$ auf $\theta_{\text{CO}} \approx 0.68$) erklärt werden. Die Änderung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung überkompensiert in diesem Fall offensichtlich den weiter oben diskutierten Effekt einer infolge der Potentialerhöhung auftretenden Zunahme der Schwingungsfrequenz.

Um Mißverständnissen vorzubeugen betonen wir, daß die bisher vorgestellten und diskutierten Ergebnisse zur CO-Adsorption auf der Pt(111)-Fläche (bis auf die zitierten bedeckungsabhängigen IR-Messungen) allesamt den Fall eines CO-gesättigten wäßrigen Elektrolyten behandelten. Die veröffentlichten Studien zeigen zum großen Teil in einem Punkt auffällige Unterschiede: Sowohl für den Eintritt des Phasenüberganges der Adsorbatüberstruktur als auch für die Elektrooxidation des Kohlenmonoxids werden abweichende Potentialwerte berichtet ($\phi = 0.3\text{--}0.65\text{ V/RHE}$ bzw. $\phi = 0.5\text{--}0.9\text{ V/RHE}$). Wir haben diese Ereignisse in unseren Summenfrequenzmessungen bei Potentialen von $\phi \approx 0.4\text{ V/RHE}$ bzw. $\phi \approx 0.55\text{ V/RHE}$ beobachtet, vgl. Abbildung 4.2. Wie wir noch zeigen werden, sind diese Werte auf die Art der Versuchsdurchführung, in unserem Falle auf die Verwendung eines Dünnschichtelektrolyten, zurückzuführen. Dazu ist es zunächst notwendig, die CO-Adsorption auf der Pt(111)-Fläche für einen CO-freien wäßrigen Elektrolyten zu diskutieren. In diesem Fall wird die CO-Adsorption wie zuvor durch Einleiten des Kohlenmonoxidgases in den Elektrolyten durchgeführt. Allerdings wird anschließend das im Elektrolyten gelöste CO durch Spülen mit Argon oder Stickstoff aus der Lösung verdrängt oder die mit Kohlenmonoxid bedeckte Probe in einen CO-freien Elektrolyten überführt.

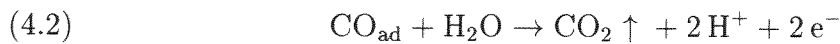
4.2.3. CO-Adsorption und -Elektrooxidation in einem CO-freien Elektrolyten

Villegas und Weaver haben die Adsorption von CO auf Pt(111) in einem CO-freien wäßrigen Elektrolyten mit der Rastertunnelmikroskopie untersucht [Vil94]. Sie fan-

den im gesamten Potentialbereich (bis zur von ihnen bei ungefähr $\phi = 0.5$ V/RHE beobachteten Adsorbat-Oxidation) eine $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R_{19.1^\circ}$ -4CO Überstruktur der Bedeckung $\theta_{\text{CO}} = 4/7 \approx 0.58$, bei der pro Einheitszelle ein Kohlenmonoxidmolekül auf einem Spitzenplatz und drei auf Brückenplätzen adsorbieren. Im Gegensatz dazu vermuten Friedrich und Mitarbeiter die Existenz zweier unterschiedlicher Adsorbatstrukturen [Frib]. Sie untersuchten die Chemisorption von CO auf Pt(111) mit SHG und IRAS und beobachteten in einem CO-freien 0.1 M HClO₄ Elektrolyten im Potentialbereich zwischen 0.3–0.4 V/RHE einen leichten Anstieg des zuvor nahezu konstanten SHG-Signals. Im Infrarot-Spektrum fanden sie, neben der für CO-Moleküle auf Spitzenplätzen charakteristischen Streckschwingungsbande um 2070 cm⁻¹, für Potentiale kleiner als 0.3 V eine zu kleineren Frequenzen stark asymmetrisch verbreiterte Schwingungsbande um 1825 cm⁻¹, die sich für positivere Potentiale in eine symmetrische Bande um 1850 cm⁻¹ mit einer Halbwertsbreite von 30 cm⁻¹ umwandelte. Sie folgerten aus der Kombination ihrer Experimente, daß die CO-Moleküle für Potentiale kleiner als ungefähr 0.3 V neben Brücken- und Spitzenplätzen zusätzliche Loch- (bzw. lochnahe) Plätze besetzen. Mit in-situ Röntgenbeugung [Mar99, Luc99] wurde für einen CO-freien Elektrolyten (wie auch für den Fall eines mit CO-gesättigten Elektrolyten, s. o.) eine (2×2) -3CO Überstruktur (vgl. Abbildung 4.4 links) gefunden, die für $\phi > 0.4$ V in eine ungeordnetere Struktur ohne langreichweitige Ordnung übergehen soll. Die Autoren vermuten, daß dieser Ordnungs-Unordnungsübergang durch eine partielle Oxidation der Adsorbatschicht verursacht wird, die sie im Voltammogramm der CO-bedeckten (111)-Fläche als schwachen anodischen Strom zwischen 0.3 und 0.6 V beobachten. Ein solcher Oxidationsstrom wurde auch schon früher sowohl für Pt(111) [Wie95], als auch für polykristalline Platinelektroden [Kun86] berichtet. Angesichts dieser experimentellen Befunde erscheint es plausibel, daß das CO auf der Platin (111)-Oberfläche in einem CO-freien wäßrigen Elektrolyten nicht, wie zuvor angenommen [Vil94], im gesamten Potentialbereich in nur einer einzigen, sondern potentialabhängig in unterschiedlichen Adsorbatstrukturen vorliegt.

Der Ablauf der Elektrooxidation von auf Platin adsorbiertem Kohlenmonoxid in einem sauren Elektrolyten ist bis heute nicht vollständig verstanden. Vor allen Dingen besteht Unkenntnis über die genaue molekulare Identität der an der Reaktion beteiligten sauerstoffhaltigen Spezies. Meist wird angenommen, daß es sich dabei um adsorbiertes Hydroxyl (OH_{ad}) handelt. Die Elektrooxidation verläuft dann in zwei Teilprozessen: Die Dissoziation von Wassermolekülen gemäß $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}_{\text{ad}} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ und anschließende Oxidation des chemisorbierten CO durch Wechselwirkung

mit der adsorbierten Hydroxylgruppe gemäß $\text{CO}_{\text{ad}} + \text{OH}_{\text{ad}} \rightarrow \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}^+ + \text{e}^-$. Insgesamt ergibt sich folgende Reaktionsgleichung:



Auch für die Elektrooxidation der CO-Adsorbatschicht in einer CO-freien Lösung werden in der Literatur unterschiedliche Potentialwerte genannt. Dies ist wahrscheinlich darin begründet, daß bei der Interpretation der Experimente nicht berücksichtigt wurde, daß die Oxidation von CO neben der Potential- auch eine Zeitabhängigkeit aufweist. Friedrich und Mitarbeiter führten Potentialsprung-Experimente durch, bei denen sie die Oxidation des CO durch die zeitliche Entwicklung des SHG-Signals und des Stromtransienten der Pt(111)-Elektrode verfolgten [Frib]. Sie konnten zeigen, daß die Oxidation der Adsorbatschicht für Potentiale größer als $\phi \approx 0.66 \text{ V}$ unmittelbar und für negativere Potentiale bis $\phi \approx 0.5 \text{ V}$ zeitverzögert (Größenordnung 10^2 s) stattfindet. Dabei erfolgt die Oxidation um so eher, je größer das Potential ist. Diese Beobachtung wurde dadurch gestützt, daß mit IRAS schon für Potentiale ab $\phi > 0.5 \text{ V}$ das bei der CO-Oxidation erzeugte Kohlendioxid nachgewiesen werden konnte [Frib]. Eine zeitverzögerte Elektrooxidation des CO-Adsorbats wurde auch von Bergelin et al. berichtet [Ber98, Ber99].

4.2.4. CO-Elektrooxidation in einem CO-gesättigten Elektrolyten

Nachdem wir die Elektrooxidation der CO-Adsorbatschicht in einem CO-freien wäßrigen Elektrolyten diskutiert haben, betrachten wir nun noch einmal den Fall der CO-Adsorption auf Pt(111) in einem wäßrigen Elektrolyten, der mit Kohlenmonoxid gesättigt ist. Die in einem solchen Experiment auftretenden CO-Adsorbatstrukturen haben wir schon vorher, zusammen mit unseren Summenfrequenzmessungen, ausführlich diskutiert. Im folgenden interessieren wir uns für die Potentialabhängigkeit der Adsorbatstrukturen und der Elektrooxidation des Kohlenmonoxids.

Wie wir weiter unten erläutern werden, beeinflußt ein Dünnschichtelektrolyt in dem Potentialbereich, in dem die CO-Oxidation stattfindet, im allgemeinen das Versuchsergebnis, da unter diesen Bedingungen die Elektrodenoberfläche nicht kontinuierlich mit Kohlenmonoxid aus der Lösung versorgt wird. Friedrich et al. haben die Oxidation des Kohlenmonoxids auf der Pt(111)-Fläche mit SHG unter Gleichgewichtsbedingungen im Elektrolyten verfolgt. Da sie Laserstrahlung im sichtbaren Spektralbereich benutzten, die im Gegensatz zu der bei der Schwingungsspektroskopie benötigten Infrarotstrahlung in einem wäßrigen Elektrolyten nicht absorbiert

wird, war für ihr SHG-Experiment die Verwendung eines Dünnschichtelektrolyten nicht notwendig, so daß der Elektrolyt über der Elektrode immer im Gleichgewicht mit der CO-haltigen Volumenlösung war [Frib, Ake98]. Sie beobachteten die Phasenumwandlung der Adsorbatstruktur bei $\phi \approx 0.65$ V und die Oxidation des Adsorbats bei $\phi \approx 0.88$ V. Parallel dazu maßen sie ab einem Potential von ungefähr 0.5 V einen schwach ansteigenden anodischen Strom, der durch die Oxidation des im Elektrolyten gelösten CO (CO_L) zu CO₂ verursacht wurde [Car91] und gleichzeitig mit dem Verschwinden der CO-Adsorbatschicht sprunghaft auf den diffusionsbegrenzten Wert anstieg. Allgemein wird angenommen, daß die Oxidation von gelöstem CO auf demselben Wege wie die Oxidation von chemisorbiertem CO verläuft, d. h. daß das CO_L erst auf der Platinoberfläche adsorbieren muß, bevor es oxidiert werden kann. Der Einsatz eines merklichen CO-Oxidationsstroms schon bei Potentialen unterhalb des Oxidationspotentials der Adsorbatschicht ($\phi \approx 0.88$ V) läßt sich dann nur dadurch erklären, daß die von der Platinoberfläche durch Oxidation entfernten (adsorbierten) CO-Moleküle unmittelbar durch CO-Moleküle aus der Lösung ersetzt werden. Das Gleichgewicht zwischen CO-Oxidation und -Readsorption kann für Elektrodenpotentiale größer als 0.88 V offenbar nicht aufrechterhalten werden, was in der vollständigen Oxidation der CO-Adsorbatschicht resultiert. Offensichtlich ist die für Potentiale zwischen ungefähr 0.65–0.88 V ausgebildete Adsorbatstruktur resistenter gegenüber einer Oxidation als die bei negativeren Potentialen vorherrschende (2 × 2)-Struktur.

4.2.5. Der Einfluß des Dünnschichtelektrolyten auf die CO-Adsorption

Durch die Kenntnis der bei der Kohlenmonoxid-Oxidation an der Pt(111)-Elektrode ablaufenden Prozesse sind wir nun in der Lage, die von uns beobachtete Abweichung der Potentialwerte der Phasenumwandlung der Adsorbatstruktur ($\phi \approx 0.4$ V) und der Oxidation der Adsorbatschicht ($\phi \approx 0.55$ V) von den von Friedrich et al. [Frib] unter Gleichgewichtsbedingungen ermittelten Werten ($\phi \approx 0.65$ V bzw. $\phi \approx 0.88$ V) zu erklären. Wir betrachten dazu noch einmal unser mit einer elektrochemischen Dünnschichtzelle durchgeführtes SFG-Experiment der Adsorption von CO auf Pt(111) in einem CO-gesättigten Elektrolyten (vergleiche Abbildung 4.2). Wie wir weiter oben erläutert haben, beginnt bei $\phi \approx 0.5$ V die Elektrooxidation des im Elektrolyten gelösten CO [Car91, Frib]. Es ist bekannt [Iwa97], daß die freie Diffusion in den Dünnschichtelektrolyten hinein und aus ihm heraus behindert ist und der Dünnschichtbereich zwischen CaF₂-Prisma und Platinoberfläche somit als weitge-

hend entkoppelt von dem ihn umgebenden Volumenelektrolyten angesehen werden muß. Da somit kein neues CO_L (bzw. nur eine vernachlässigbare Menge) von außen in den Dünnschichtbereich diffundieren kann und das Volumen des Dünnschichtelektrolyten nur sehr klein ist ($< 4 \cdot 10^{-4} \text{ ml}$)² führt die bei $\phi \approx 0.5 \text{ V}$ einsetzende CO_L -Elektrooxidation zu einer fortschreitenden Abnahme der CO_L -Konzentration im Dünnschichtbereich, bis dieser schließlich CO-frei ist. In einem CO-freien Elektrolyten ist die CO-Adsorbatschicht auf der Pt(111)-Fläche bei Potentialen oberhalb von 0.5 V jedoch nicht stabil und wird folglich oxidiert. Die vollständige Oxidation des Kohlenmonoxids, d. h. sowohl die Oxidation des gelösten CO als auch die anschließende Oxidation der Adsorbatschicht, erfolgt um so schneller, je positiver das Potential ist. Deswegen beobachten wir für Potentiale oberhalb von 0.5 V in unseren Summenfrequenzspektren eine fortschreitende Intensitätsabnahme der CO-Streckschwingungsbanden. Für $\phi > 0.55 \text{ V}$ erfolgt die vollständige Oxidation des CO schon in wesentlich kürzeren Zeiten als unsere Meßdauer von ungefähr 65 min , so daß die Streckschwingungsbanden aus unseren Spektren verschwinden. Infolge der langen Meßdauer unserer SFG-Spektren ist es uns somit nicht möglich, die CO-Adsorption für Potentiale größer als 0.55 V zu untersuchen. Die in unseren Summenfrequenzspektren bei $\phi \approx 0.4 \text{ V}$ eintretende Änderung der Adsorbatsplätze kann nicht mit dem von Friedrich et al. [Frib] ab 0.5 V beobachteten Oxidationsstrom in Zusammenhang gebracht werden. Wir erinnern jedoch daran, daß im Voltammogramm der CO-Oxidation für einen CO-freien Elektrolyten schon für Potentiale ab 0.3 V ein schwacher anodischer CO-Oxidationsstrom auftritt. Dieser Strom wird aber aufgrund seiner Kleinheit bei einer Messung des starken CO_L -Oxidationsstromes meist nicht aufgelöst. Bei unserer langen Meßdauer reicht die durch diesen Strom verursachte Konzentrationsminderung des gelösten CO im Dünnschichtelektrolyten dennoch aus, um das Gleichgewicht zwischen CO-Oxidation und -Readsorption so zu stören, daß die Phasenumwandlung der Adsorbatstruktur schon für $\phi \approx 0.4 \text{ V}$ (im Vergleich zu $\phi \approx 0.65 \text{ V}$ unter Gleichgewichtsbedingungen) induziert wird.

Die in unseren SFG-Messungen gefundene Potentialabhängigkeit der CO-Adsorption kann also auf die speziellen Versuchsbedingungen, d. h. die Verwendung eines Dünnschichtelektrolyten, zurückgeführt werden. Wir spekulieren, daß die in der Literatur für die CO-Adsorption in einem CO-gesättigten Elektrolyten berichteten Potentialwerte sich deswegen stark unterscheiden, weil bei der Interpretation der ex-

²Zur Berechnung des Volumens wurden die für unser Experiment typische Werte angenommen: Probendurchmesser $\approx 1 \text{ cm}$, Dicke des Dünnschichtelektrolyten $< 5 \mu\text{m}$.

perimentellen Daten nicht beachtet wurde, daß als Folge der CO_L-Oxidation eine Potential- und Zeitabhängigkeit der CO-Adsorption auftreten kann. Ein Einfluß der Elektrooxidation des gelösten CO auf das System CO/Platin kann nur ausgeschlossen werden, falls dem Elektrolyten kontinuierlich Kohlenmonoxid zugeführt wird oder das Reservoir an CO_L so groß ist, daß die während der Meßdauer resultierende CO_L-Konzentrationabnahme vernachlässigt werden kann. Interessanterweise beobachteten Villegas und Weaver [Vil94] bei der Rastertunnelmikroskopie der CO-Adsorption in einem CO-gesättigten Elektrolyten eine ähnliche Potentialabhängigkeit wie wir bei den SFG-Messungen. Da sie darauf achteten, daß der Elektrolyt ständig mit CO gesättigt blieb [Vil94], und da das Elektrolytvolumen in einem Elektrochemie-RTM-Experiment (~ 0.2 ml) um Größenordnungen größer ist als in einem Dünnschicht-elektrolyten ($\sim 10^{-4}$ ml), ist dies umso erstaunlicher und kann nur so erklärt werden, daß in diesem Fall die Tunnelspitze die freie Diffusion der Elektrolytmoleküle in der Umgebung der sondierten Probenstelle behindert.

Der Vollständigkeit halber erwähnen wir zum Abschluß dieses Abschnittes, daß in der Literatur für die Oxidation der CO-Adsorbatschicht eine Abhängigkeit vom Adsorptionspotential ϕ_{ad} des Kohlenmonoxids berichtet wird. Für Adsorptionspotentiale im Bereich der Unterpotentialabscheidung von Wasserstoff ($\phi = 0-0.35$ V/RHE) wurde an Platinoberflächen ein kleineres CO-Oxidationspotential gefunden als für Potentiale im Doppelschichtbereich ($\phi = 0.35-0.6$ V/RHE), siehe z. B. [Kit88, Car91, Wie95]. Erklärungsversuche begründen dieses Verhalten mit unterschiedlichen Adsorptionszuständen des CO [Mar99] oder auch durch eine, nur für positivere Adsorptionspotentiale vorhandene Wechselwirkung der CO-Moleküle mit den Wassermolekülen der darüberbefindlichen elektrochemischen Doppelschicht, die die Elektrooxidation behindert [Yos96]. Letztlich konnten die Gründe für dieses Verhalten jedoch bis heute nicht zufriedenstellend geklärt werden. *Alle* von uns diskutierten Ergebnisse zur CO-Adsorption auf Pt(111) beziehen sich auf Experimente, in denen das CO bei Potentialen kleiner als 0.25 V adsorbiert wurde.

4.3. Die Chemisorption von CO auf Pt(110)

Abbildung 4.5 zeigt unsere Summenfrequenzspektren nach Adsorption von Kohlenmonoxid auf der Pt(110)-Oberfläche in einem CO-gesättigten 0.1 M HClO₄ Elektrolyten. Viele der im vorherigen Abschnitt diskutierten Eigenschaften der CO-Chemisorption auf Pt(111), wie z. B. Bindungschemie, Dipol-Dipol-Wechselwirkung, Elek-

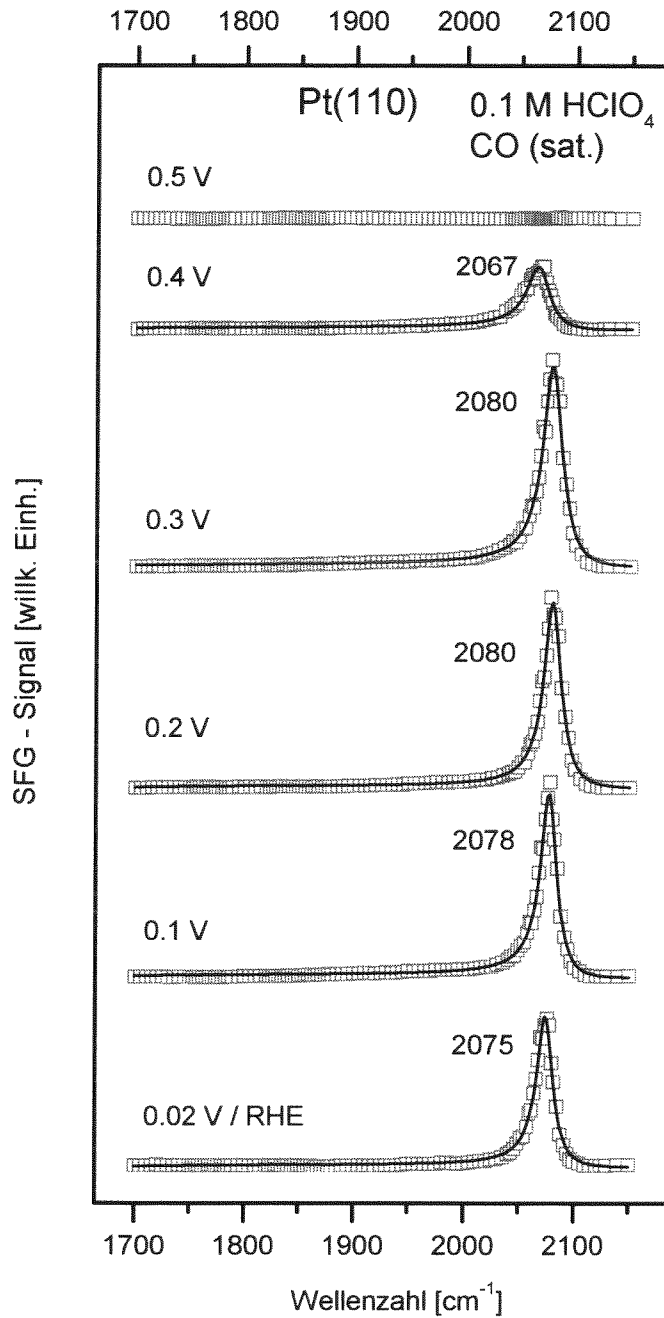


Abbildung 4.5.: SFG-Spektren nach CO-Adsorption auf Pt(110) in CO-gesättigter 0.1 M HClO₄-Lösung. Die Potentialangaben beziehen sich auf die reversible Wasserstoffelektrode (RHE). Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen der Modellfunktion (4.1) an die Messwerte.

trooxidation usw., lassen sich direkt auf Pt(110) übertragen, so daß wir diese nicht mehr ausführlich ansprechen werden.

Im Gegensatz zur Pt(111)-Fläche beobachten wir auf der (110)-Fläche über den gesamten Potentialbereich hinweg nur eine Streckschwingungsbande endständig adsorbierter CO-Moleküle. Beim Adsorptionspotential $\phi_{\text{ad}} = 0.02 \text{ V}$ liegt die Resonanzfrequenz der Bande bei 2075 cm^{-1} . Bei Erhöhung des Elektrodenpotentials verschiebt die Bande zu höheren Frequenzen und gewinnt gleichzeitig an Intensität. Für die Steigung $(d\omega_{\text{CO}}/d\phi)_{\text{Spitze}}$ erhalten wir zwischen $\phi = 0.02\text{--}0.2 \text{ V}$ einen Wert von $\approx 28 \text{ cm}^{-1}/\text{V}$, der mit unserem für Pt(111) gemessenem und auch mit dem mit IRAS ermittelten Wert für Pt(110) [Cha90a] übereinstimmt. Die gemessenen Halbwertsbreiten der Schwingungsbanden liegen für Potentiale zwischen $0.02\text{--}0.35 \text{ V}$ bei $\gamma_{\text{Spitze}} = 18\text{--}21 \text{ cm}^{-1}$ und sind damit, wie auch schon für Pt(111), sowohl größer als die in Infrarot-Untersuchungen für den selben Elektrolyten gefundenen Halbwertsbreiten von $\gamma_{\text{Spitze}} = 11 \text{ cm}^{-1}$ [Cha90a] und auch größer als unsere experimentelle Auflösung ($\approx 15 \text{ cm}^{-1}$). Infolge der beginnenden Elektrooxidation des Kohlenmonoxids bei ungefähr $\phi = 0.38 \text{ V}$ nimmt die Bedeckung der CO-Moleküle und damit auch die SFG-Signalintensität im Spektralbereich der CO-Streckschwingung ab. Da dies auch zu einer Verringerung der Dipol-Dipol-Kopplung führt, wird die Streck-schwingungsbande breiter und verschiebt zu kleineren Wellenzahlen. Für Potentiale ab $\phi = 0.5 \text{ V}$ verschwindet die Bande schließlich vollständig aus unseren Spektren. Wie für Pt(111) beobachten wir auch in unseren SFG-Spektren der Pt(110)-Fläche, daß die CO-Elektrooxidation bei kleineren Potentialen als in den Infrarotarbeiten [Cha90c, Kin91] eintritt. Da die im vorherigen Abschnitt für die (111)-Orientierung geführte Diskussion der Potential- und Zeitabhängigkeit der CO-Oxidation qualitativ für alle Platinoberflächen gilt, führen wir die scheinbar unterschiedlichen CO-Oxidationspotentiale auch hier auf die wesentlich längere Meßdauer unserer Summenfrequenzspektren zurück.

Im Vergleich zu Pt(111) beschäftigen sich nur wenige Publikationen mit der CO-Adsorption auf Pt(110) an der Fest/Flüssig-Grenzfläche. Nach unserem Wissen existieren keine RTM-Untersuchungen dieses Systems. Durch coulometrische Untersuchungen und durch Messung der CO₂-Absorption bei der CO-Elektrooxidation wurde die CO-Sättigungsbedeckung auf Pt(110) zu $\theta_{\text{CO}}^{\text{s}} = 1.0$ bestimmt [Góm98]. Chang und Weaver [Cha90c] und Jiang und Weaver [Jia92] haben mit IRAS ausführliche schwingungsspektroskopische Untersuchungen des Systems CO/Pt(110) in wäßrigen und nichtwäßrigen Elektrolyten durchgeführt und festgestellt, daß die CO-Chemi-

sorption, analog zu Pt(111) [Cha91], unabhängig von den Lösungsmiteleigenschaften ist und im wesentlichen durch das Elektrodenpotential bestimmt wird. Wie wir fanden auch sie im gesamten zugänglichen Potentialbereich nur eine CO-Streckschwingungsbande.

Die reine Pt(110)-Fläche zeigt im UHV eine (1×2) -Rekonstruktion [Cam90], die im Englischen als „missing row“-Rekonstruktion bezeichnet wird, da jede zweite Atomreihe senkrecht zur [100]-Richtung fehlt. Lange Zeit war fraglich, ob und unter welchen Bedingungen die (1×2) -Rekonstruktion auch an der Pt(110)/Flüssigkeit-Grenzfläche existiert. Mit in-situ Röntgenbeugung [Luc96, Mar97] konnte dann gezeigt werden, daß diese Rekonstruktion in einem wäßrigen Elektrolyten in einem großen Potentialbereich stabil ist, der durch die Wasserstoffentwicklung und dem Beginn der Oxidbildung begrenzt ist. Allerdings wurde für die rekonstruierte Oberfläche nicht wie im UHV eine Kontraktion der obersten Atomlagen, sondern eine potentialabhängige Relaxation beobachtet. Außerdem wird die Rekonstruktion nicht durch die Adsorption von Kohlenmonoxid aufgehoben. Die Ausbildung der rekonstruierten Phase konnte durch die Präparation des Kristalls gesteuert werden: Während ein rasches Abkühlen der Probe nach dem Flammentempnen die unrekonstruierte Pt(110)- (1×1) -Phase ergab, bildete sich bei langsamen Abkühlen die „missing row“-Rekonstruktion aus [Mar97]. Die beiden Phasen zeigten für die reine Oberfläche leicht unterschiedliche Strom-Spannungs-Kurven und unterschieden sich außerdem in der Reaktivität der CO-Elektrooxidation. Marković et al. beobachteten die Oxidation der CO-Adsorbatschicht und des Volumen-CO auf der Pt(110)- (1×2) -Oberfläche schon für Potentiale ab ungefähr 0.4 V, auf der Pt(110)- (1×1) -Oberfläche hingegen erst für wesentlich positivere Potentiale. Da wir in unseren Summenfrequenzspektren die CO-Oxidation für Potentiale um $\phi \approx 0.4$ V beobachten und unsere Voltammogramme dem von Marković et al. für die Pt(110)- (1×2) -Phase entsprechen, nehmen wir an, daß wir mit unserer Präparationsmethode (siehe Abschnitt 3.3) ebenfalls die rekonstruierte Pt(110)-Fläche erzeugen.

4.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel haben wir Summenfrequenzexperimente zur Adsorption von Kohlenmonoxid auf Platin-Einkristallen mit (111)- und (110)-Orientierungen in einem CO-gesättigten 0.1 M HClO₄ Elektrolyten vorgestellt. Die von uns präparierten Pt(110)-Flächen lagen vermutlich in der (1×2) -Rekonstruktion vor. Für die Pt(111)-

Fläche beobachteten wir in Einklang mit IRAS-Messungen für Potentiale kleiner als 0.37 V/RHE Schwingungsbanden bei 1790 cm⁻¹ und 2070 cm⁻¹ und für Potentiale größer als 0.43 V Banden bei 1850 cm⁻¹ und 2065 cm⁻¹. Diese Banden werden CO-Molekülen zugeordnet, die zu auf Loch- und Spitzenplätzen bzw. in brücken- und spitzenähnlichen Konfigurationen adsorbieren. Untersuchungen mit dem Rastertunnelmikroskop [Vil94] als auch mit in-situ Röntgenbeugung [Mar99, Luc99] ergaben in dem niedrigeren Potentialbereich eine (2 × 2)-3CO-Überstruktur, die die schwingungsspektroskopisch zugewiesenen Bindungsplätze bestätigte. Die im Vergleich zu den Strukturmodellen abweichenden Intensitätsverhältnisse $I_{\text{Loch}}/I_{\text{Spitze}}$ bzw. $I_{\text{Brücke}}/I_{\text{Spitze}}$ können durch einen Intensitätstransfer von der nieder- zur höherfrequenten Schwingungsbande erklärt werden, der durch die Dipol-Dipol-Kopplung der Adsorbatmoleküle induziert wird [Vil94, Sev95]. Auf der Pt(110)-Fläche fanden wir in unseren Summenfrequenz-Experimenten in Übereinstimmung mit IRAS-Messungen im gesamten Potentialbereich nur eine Streckschwingungsbande von endständig adsorbierten CO.

Wir haben die Elektrooxidation des adsorbierten Kohlenmonoxids in einem CO-freien und einem CO-gesättigten Elektrolyten diskutiert. Wir haben daraus geschlossen, daß bei Experimenten in einer CO-gesättigten Lösung durch die Verwendung eines Dünnschichtelektrolyten eine Zeitabhängigkeit der CO-Elektrooxidation hervorgerufen wird. Aus diesem Grund beobachten wir die Umwandlung der CO-Adsorbatstruktur auf Pt(111) und die CO-Elektrooxidation auf Pt(111) und Pt(110) in unseren SFG-Messungen schon bei kleineren Potentialen als in anderen Studien zur CO-Adsorption.

5. Die Adsorption von CN auf Pt(111)

Das Studium der Chemisorption von Pseudohalogenid-Ionen (CN^- , SCN^- , OCN^- , N_3^- , ...) auf Metall-Grenzflächen ist von Interesse, da diese in ihrer Reaktivität und ihrem chemischen Verhalten den Halogenid-Ionen gleichen, z. B. wie diese stark adsorbieren und eine Tendenz zur Komplexbildung mit Übergangsmetallionen besitzen. Besondere Aufmerksamkeit ist in den letzten Jahren dem Cyanid-Ion (CN^-) zugekommen, da es isoelektronisch zum Kohlenmonoxid-Molekül (CO) ist und deswegen ein ähnliches Bindungsverhalten erwartet wurde. Da das Cyanid-Radikal $\text{CN}\cdot$ nur isoliert stabil ist und das Cyanid-Ion (CN^-) nur in Lösung vorkommt, kann das Cyanid nicht, wie z. B. das Kohlenmonoxid, durch Einleiten des Gases in die UHV-Kammer oder in den Elektrolyten adsorbiert werden. Während die CN-Adsorption an der Metall/Flüssigkeit-Grenzfläche jedoch mühelos durch Zugabe eines Cyanidsalzes in die Lösung erfolgt [Fri95], ist es für Untersuchungen im UHV notwendig, eine gasförmige CN-Verbindung einzulassen, meist Dicyan ($(\text{CN})_2$) [Net75, Kor86], die durch Wechselwirkung mit der Metalloberfläche in adsorbiertes Cyanid umgewandelt wird. Alternativ kann die im Elektrolyten präparierte, CN-bedeckte Probe zur Untersuchung in die UHV-Kammer transferiert werden [Sch85]. Im Gegensatz zur Adsorption von CO auf Übergangsmetallen, auf denen das CO sowohl im UHV als auch an der Elektrolytgrenzfläche mit der Molekülachse senkrecht oder nahezu senkrecht zur Metalloberfläche bindet [Cha90a, Cam90], beobachtet man bei Cyanid unterschiedliche Adsorptionzustände. So adsorbiert CN im UHV auf Pd-Oberflächen mit der C-N-Achse (nahezu) parallel zur Oberfläche (vergleiche z. B. den Übersichtsartikel von [Net92]), was mit einer Rehybridisierung der C-N-Bindung einhergeht. Die Bindungsordnung wird dabei auf Werte zwischen 2 und 2.5 gegenüber der dreiwertigen Bindung beim freien Molekül erniedrigt. Für die Metall/Elektrolyt-Grenzfläche wird dagegen generell eine CN-Adsorption auf endständigen Plätzen angenommen, wobei die Bindungsordnung gegenüber dem freien Molekül in der Regel nicht erniedrigt wird. [GS90b, Tad91, Kim93, Stu94, Fri95, Tad96, Hue98a]. Ähnlich wie bei vielen Metall-Cyanid-Komplexverbindungen wurde auch in diesen Untersuchungen eine

Zunahme der C–N-Streckschwingungsfrequenz gegenüber dem isolierten CN-Molekül beobachtet. Bei den Komplexverbindungen wurde diese Frequenzerhöhung mit einer Stärkung der intramolekularen Bindung infolge eines Ladungstransfers vom schwach antibindenden 5σ -Molekülorbital zum Metallatom erklärt [Nak86]. Theoretische Arbeiten zur Adsorption des CN-Moleküls auf Spitzenplätzen eines Cu_{10} -Clusters wiesen der Metall–CN-Bindung einen ionischen Charakter zu [Bag87, Phi87].

In diesem Kapitel stellen wir zunächst eine neu entwickelte Prozedur zur Chemisorption von Cyanid auf Pt(111) vor, bei der CN dissoziativ durch Wechselwirkung von Acetonitrilgas-Molekülen (CH_3CN) mit der heißen Platinoberfläche entsteht. Anhand von SFG-Messungen und voltametrischen Untersuchungen in einem wässrigen Elektrolyten, die wir in Abschnitt 5.2 besprechen werden, können wir zweifelsfrei zeigen, daß sich bei dieser Prozedur Cyanid als Adsorbat bildet. In Abschnitt 5.3 präsentieren wir Summenfrequenz-Schwingungsspektren der Adsorption von CN auf Pt(111) in Acetonitril, die zwei CN-Schwingungsbanden mit Frequenzen oberhalb bzw. unterhalb derjenigen des isolierten Moleküls aufweisen. Unsere experimentellen Beobachtungen zeigen eindeutig auf einen kovalenten Charakter der CN/Pt(111)-Wechselwirkung, entgegen dem bisherigen Verständnis der Metall–CN-Bindung. Um die Interpretation unserer SFG-Spektren zu unterstützen, wurden von Dr. Jorge Müller Gesamtenergie-Clusterrechnungen zur Adsorption von CN auf Pt(111) durchgeführt [Dau98], die wir in Abschnitt 5.4 diskutieren. Die Rechnungen ergeben zusammen mit unseren experimentellen Ergebnissen erstmals ein detailliertes und konsistentes Bild der Pt–CN-Wechselwirkung.

5.1. Cyanid-Adsorption, Versuchsdurchführung und -auswertung

Nach der Flammentemperung und der Abkühlung in einem Argonstrom wurde der Pt(111)-Kristall zur Charakterisierung mittels zyklischer Voltametrie in einen 0.1 M HClO_4 Elektrolyten abgesenkt. Abbildung 5.1 zeigt das erhaltene Deckschichtdiagramm einer reinen und wohldefinierten Pt(111)-Fläche in 0.1 M HClO_4 . Da wir uns in dieser Arbeit wiederholt auf dieses Voltamogramm beziehen werden, wollen wir es an dieser Stelle kurz erläutern. Das Voltamogramm ist durch drei Potentialbereiche charakterisiert [Ham96]. Im Potentialbereich zwischen 0–0.35 V findet die Unterpotentialabscheidung bzw. Desorption von Wasserstoff statt. Dieser Bereich wird deswegen kurz als Wasserstoffbereich bezeichnet. Den schmalen Hals zwischen un-

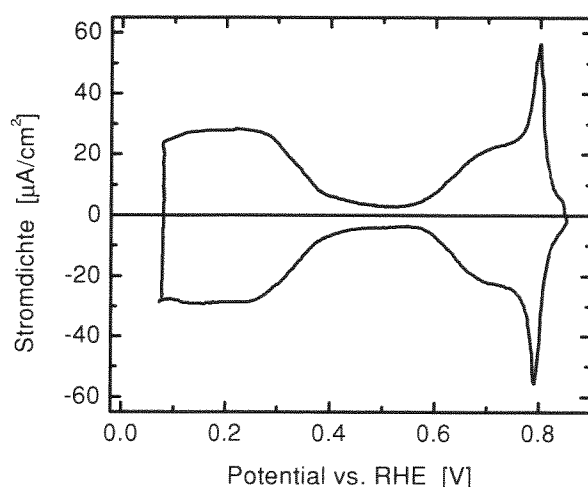


Abbildung 5.1.: Zyklisches Voltammogramm einer Pt(111)-Fläche in 0.1 M HClO₄

gefähr 0.35–0.6 V nennt man Doppelschichtbereich, da in diesem Bereich der Strom ein kapazitiver Strom ist, der durch eine Umladung der elektrochemischen Doppelschicht hervorgerufen wird. Man geht davon aus, daß in diesem Potentialbereich kein Adsorbat auf der Platinelektrode vorliegt. Die Region zwischen 0.6–0.9 V wird der Adsorption und Desorption einer sauerstoffhaltigen Spezies, wahrscheinlich Hydroxidionen (OH⁻), zugeschrieben [AJG86]. Aufgrund ihrer charakteristischen Form werden die beiden symmetrischen Stromspitzen bei 0.8 V in der englischsprachigen Literatur als „butterfly-peaks“ bezeichnet. Die in einem 0.1 M HClO₄ Elektrolyten zwischen 0 und 1.15 V/RHE an der Pt(111)-Oberfläche ablaufenden Elektrodenprozesse sind vollkommen reversibel. Für höhere Potentiale setzt die Oxidation der Oberfläche ein, was zu einer Aufrauung der Oberfläche führt [Abe86].

Nach Überprüfung der Sauberkeit der Platinoberfläche wurde der Kristall ein weiteres Mal flammengetempert, nun aber in einem leichten Argonstrom oberhalb einer (25 mM CH₃CN + 0.1 M HClO₄)-Lösung¹ bzw. reinem Acetonitril (CH₃CN, kurz AN) abgekühlt und anschließend in die jeweilige Flüssigkeit eingetaucht. Wie wir im nächsten Abschnitt zeigen werden, adsorbiert bei diesem Vorgang Cyanid (CN) durch Dissoziation der AN-Moleküle aus dem Lösungsdampf auf der heißen Platinfläche. Zur Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie wurde der Kristall auf

¹Acetonitril besitzt eine niedrigere Siedetemperatur ($\approx 82^\circ\text{C}$) als Wasser und verdampft somit im Laufe der Zeit aus der wässrigen Lösung, so daß wir für diese nur die Konzentration zu Experimentbeginn spezifizieren können.

dem CaF₂-Prisma der elektrochemischen Zelle (Abbildung 3.3) abgesetzt. Die SFG-Spektren haben wir durch Anpassungen der Funktion

$$(5.1) \quad I_{\text{sfg}}(\omega_{\text{ir}}) = \left| A_0 + \sum_{k=1}^n \frac{A_k e^{i\varphi_k}}{\omega_{\text{ir}} - \omega_k + i\gamma_k/2} \right|^2$$

analysiert. A_k , ω_k , γ_k und φ_k sind die Amplitude, die Resonanzfrequenz, die Halbwertsbreite und die Phase der k -ten Schwingungsmode. A_0 ist der nichtvibronische Signalbeitrag der Platinoberfläche, der in dem engen Spektralbereich unserer Messungen als konstant angenommen werden kann.

5.2. CN/Pt(111) in 25 mM CH₃CN + 0.1 M HClO₄

In diesem Abschnitt werden wir beweisen, daß bei der oben beschriebenen Probenpräparation Cyanid (CN) auf der Platinoberfläche adsorbiert. Dazu werden wir Summenfrequenzmessungen, die wir schon in einer früheren Arbeit gezeigt [Ded95], aber in diesem Zusammenhang neu ausgewertet haben, und voltametrische Untersuchungen diskutieren und diese mit veröffentlichten Arbeiten zur CN-Adsorption vergleichen.

Abbildung 5.2 zeigt die Summenfrequenzspektren einer Pt(111)-Probe, die über einem wäßrigen Elektrolyten aus 25 mM CH₃CN + 0.1 M HClO₄ abgekühlt wurde. Die Summenfrequenzspektren zeigen zwei Schwingungsbanden mit stark unterschiedlichen Potentialabhängigkeiten. Die bei kleineren Potentialen dominierende Bande besitzt im Potentialbereich zwischen $\phi = 0.1$ – 0.5 V eine potentialabhängige Frequenzverschiebung von ungefähr $100 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$. Für $\phi > 0.5$ V sinkt diese auf etwa 20 – $30 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$ ab. Die zweite Schwingungsbande um 2155 cm^{-1} zeigt im Rahmen unserer Meßgenauigkeit keine Potentialabhängigkeit. Beide Schwingungsbanden stimmen bezüglich ihrer Potential- und Frequenzabhängigkeit gut mit früheren Ergebnissen zur Cyanidadsorption an Pt(111)- und Pt(110)-Elektroden in einem cyanidhaltigen wäßrigen Elektrolyten überein [Fri95]. Im Gegensatz zu der niederfrequenten Bande in Abbildung 5.2 trat die Bande um 2155 cm^{-1} jedoch nicht in allen unseren Experimenten auf. Konform mit den Schlußfolgerungen in Referenz [Fri95] weisen wir die niederfrequente Schwingungsbande deswegen CN-Molekülen zu, die in einer linearen oder nahezu linearen Geometrie auf Terrassenplätzen der Pt(111)-Fläche adsorbieren, während wir die Schwingungsbande um 2155 cm^{-1} auf Defektplätzen gebundenen Cyanidmolekülen zuordnen.

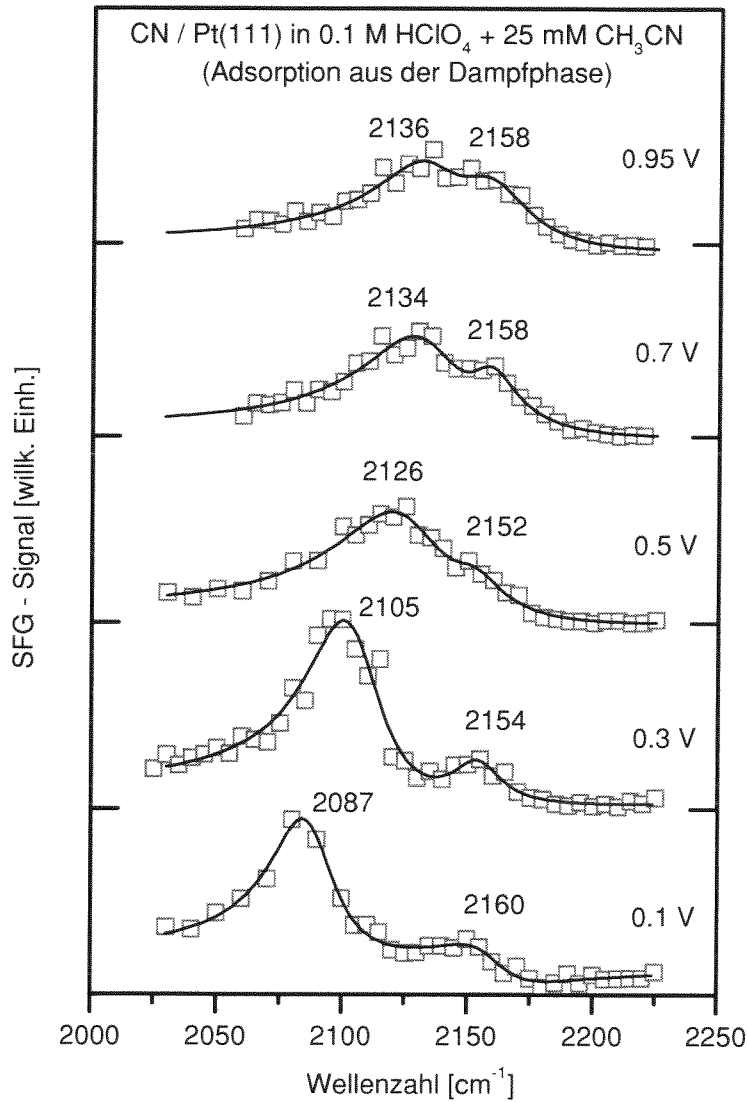


Abbildung 5.2.: Summenfrequenzspektren einer Pt(111)-Probe in einem wässrigen Elektrolyten aus $25\text{ mM } CH_3CN + 0.1\text{ M } HClO_4$, die nach dem Flammentempern über dieser Lösung abgekühlt wurde. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen der Funktion (5.1) an die Messwerte aus [Ded95].

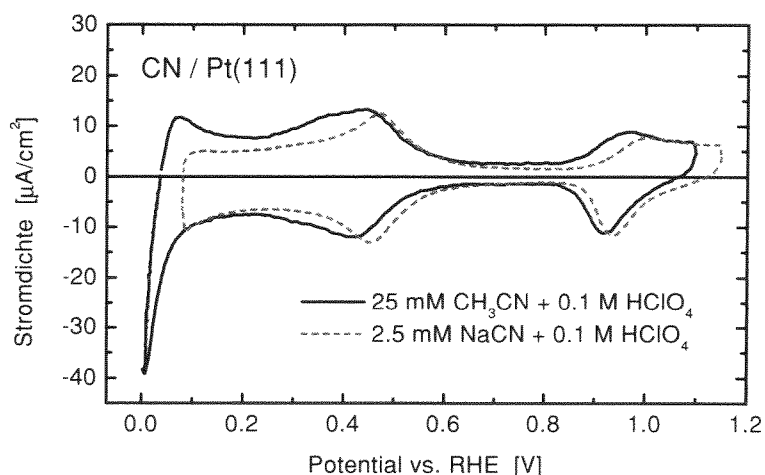


Abbildung 5.3.: Durchgezogene schwarze Linie: Zyklisches Voltammogramm der Pt(111)-Fläche in 25 mM CH_3CN + 0.1 M HClO_4 nach Abkühlen des flammgetemperten Kristalls über dieser Lösung. Gestrichelte graue Linie: Zyklisches Voltammogramm der Pt(111)-Fläche nach Cyanidabsorption aus einer (2.5 mM NaCN + 0.1 M HClO_4)-Lösung.

Aus zwei Gründen können wir ausschließen, daß die Schwingungsbanden in Abbildung 5.2 durch adsorbiertes Acetonitril hervorgerufen wurden. Zum einen fanden wir im gesamten Potentialbereich keine Schwingungsbanden im Bereich der Methyl-Streckschwingungen ($2800\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$). Zum anderen ist bekannt, daß AN auf Pt(111) im UHV bei Raumtemperatur [Sex83, Ou92, Cas95, Ded95, Vil96] und an der Pt/Elektrolyt-Grenzfläche [Mor97] mit der rehybridisierten C–N-Doppelbindung parallel zur Platinoberfläche adsorbiert und somit keine CN-Streckschwingungsbanden im Spektralbereich oberhalb von 2000 cm^{-1} auftreten.

Unsere Zuweisung der Schwingungsbanden in den SFG-Spektren zu adsorbiertem Cyanid können wir durch ein weiteres Experiment untermauern. Abbildung 5.3 zeigt als durchgezogene schwarze Linie das zyklische Voltammogramm der Pt(111)-Fläche, das unmittelbar nach Abkühlung der Probe oberhalb des (25 mM CH_3CN + 0.1 M HClO_4)-Elektrolyten und vor Aufzeichnung der Schwingungsspektren in Abbildung 5.2 aufgenommen wurde. Abbildung 5.3 zeigt weiterhin als gestrichelte graue Linie das Voltammogramm einer cyanidbedeckten Pt(111)-Fläche, bei der das Cyanid aus dem Elektrolyten adsorbiert wurde. Um eine dabei möglicherweise stattfindende dissoziative Adsorption des Cyanids aus dem Dampf des sich in der sauren Lösung bildenden Cyanwasserstoffs (HCN) ausschließen zu können, haben

wir die Kristalloberfläche beim Einbringen in den Elektrolyten durch einen Tropfen aus 0.1 M HClO₄ geschützt. Beide Deckschichtdiagramme ähneln stark den in der Literatur für CN/Pt(111) in 0.1 M HClO₄ veröffentlichten Voltamogrammen: Während das im cyanidfreien Elektrolyten aufgenommene Voltamogramm (durchgezogene Linie) bis $\phi = 0.8$ V mehr dem von Huerta et al. [Hue98b] in einer cyanidfreien perchlorsauren Lösung gleicht, stimmt das im cyanidhaltigen Elektrolyten gemessene (gestrichelte Linie) bis 0.8 V eher mit dem von Kim et al. [Kim96] für 0.1 mM NaCN + 0.1 M HClO₄ überein. Wir vermuten deshalb, daß die Unterschiede der beiden Deckschichtdiagramme in Abbildung 5.3 für Potentiale bis etwa 0.8 V im wesentlichen durch die (Nicht-) Anwesenheit von CN⁻ oder Na⁺-Ionen in der Flüssigkeit zu erklären sind. Weitere geringfügige Abweichungen sowohl zwischen unseren beiden Voltamogrammen in Abbildung 5.3 als auch zwischen unseren und den veröffentlichten Voltamogrammen, wie z. B. die Ausprägung und Potentialabhängigkeit der anodischen und kathodischen Stromspitzen um 0.45 V, sind unter Umständen auf das in unserem Elektrolyten zusätzlich enthaltene Acetonitril oder auf unterschiedliche Cyanidbedeckungen der Platinelektrode zurückzuführen. Wir bemerken, daß unsere Voltamogramme, in Übereinstimmung mit Kim et al., eine Asymmetrie der anodischen und kathodischen Stromspitzen bei $\phi \approx 0.95$ V zeigen, während diese bei Huerta et al. vollkommen symmetrisch sind. Huerta et al. konnten zeigen, daß diese Stromspitzen höchstwahrscheinlich durch die Koadsorption und Desorption von Hydroxidionen (OH⁻) verursacht werden [Hue98b, Hue99]. Aus einem Vergleich der zyklischen Voltamogramme der reinen (Abbildung 5.1) und der cyanidbedeckten Pt(111)-Fläche (Abbildung 5.3) wurde außerdem geschlossen, daß die Wasserstoffadsorption nicht vollständig unterdrückt wird [Kim96, Hue99]. Das Voltamogramm des Systems CN/Pt(111) ist für Potentiale kleiner als 1.2 V vollkommen reversibel. Für Potentiale oberhalb von 1.5 V desorbiert Cyanid durch Oxidation von der Oberfläche, was zudem zu einer Aufräuhung der Elektrodenoberfläche führt [Kim96, Hue98b]. Als mögliches Reaktionsprodukt der CN-Oxidation wurden sowohl Cyanat (OCN⁻) [Kit86, Ash94] als auch Kohlendioxid (CO₂) [Stu94, Hue98b] vorgeschlagen.

Wir haben ebenfalls Experimente durchgeführt, bei denen die flammengetemperte Pt(111)-Probe oberhalb eines Elektrolyten aus 1 mM CH₃CN + 0.1 M HClO₄ abgekühlt wurde. Das anschließend aufgenommene Voltamogramm, das wir in Abbildung 5.4 zeigen, besitzt keine Ähnlichkeit mit dem einer cyanidbedeckten Pt(111)-Fläche (Abbildung 5.3), stimmt aber gut überein mit dem Voltamogramm von Morin und Conway [Mor94] nach Acetonitril-Adsorption auf Pt(111) in 0.1 M HClO₄. Die ent-

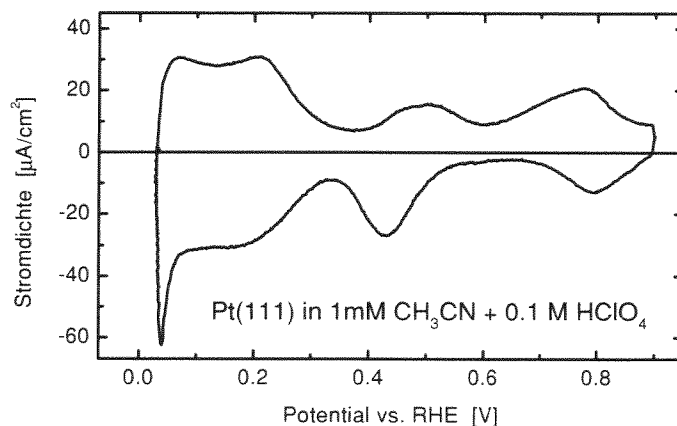


Abbildung 5.4.: Zyklisches Voltamogramm der Pt(111)-Fläche in 1 mM CH₃CN + 0.1 M HClO₄

sprechenden Summenfrequenzspektren zeigten keine C–N-Streckschwingungsbanden zwischen 2000–2300 cm⁻¹ [Ded95], was mit einer Adsorption des Acetonitrils mit der C–N-Gruppe parallel zur Pt(111)-Fläche [Sex83, Ou92, Cas95, Ded95, Vil96, Mor97] (siehe oben) in Einklang ist.

Unsere Experimente belegen zweifelsfrei, daß das Cyanid *nicht* aus der AN-haltigen Lösung, sondern durch Dissoziation von Acetonitrilmolekülen des Elektrolytdampfes an der heißen Pt(111)-Fläche adsorbiert. Wie die Experimente mit einem Elektrolyten aus 1 mM CH₃CN + 0.1 M HClO₄ zeigen, ist für diese Reaktion nicht nur eine hohe Temperatur der Platinoberfläche, sondern auch ein ausreichend großer Acetonitril-Dampfdruck unentbehrlich. Da unsere Summenfrequenzspektren keine Schwingungsbanden im Bereich der C–H-Streckschwingungen (2800–3100 cm⁻¹) zeigten, kommen wir zu dem Schluß, daß nach der Aufspaltung der C–C-Bindung des AN-Moleküls nur die Cyanidgruppe und kein anderes Produkt der AN-Dissoziation auf der Pt(111)-Oberfläche chemisorbiert.

Wie wir schon erwähnten, wurde die potentialunabhängige Schwingungsbande bei 2155 cm⁻¹ in einer früheren SFG-Studie einer Cyanidspezies zugeschrieben, die auf Defektplätzen, vermutlich Stufenplätzen, adsorbiert und die als eine Vorstufe einer [Pt(CN)₄]²⁻-Komplexbildung angesehen wurde. Diese Zuweisung beruhte auf dem experimentellen Befund, daß die Schwingungsbande auf wohlgeordneten Pt(111)- und Pt(110)-Oberflächen nicht beobachtet wurde, aber auf den durch Oxidation-Reduktionzyklen aufgerauhten Einkristallflächen [Fri95], was mit einer CN-Adsorption auf Terrassenplätzen nicht verträglich ist. Obwohl wir in unseren Experimenten keine

Oxidation-Reduktionzyklen durchgeführt haben, die Voltamogramme in Abbildung 5.3 vollkommen reversibel waren und periodische Zyklen zwischen 0 und 1.2 V auch zu keiner Aufrauung der Elektrodenoberfläche führen [Kim96, Hue98b], haben wir die Bande bei 2155 cm⁻¹ in einigen unserer Experimente beobachtet. Wir haben jedoch einen Einfluß der Probenpräparation beobachtet: Die Bande trat in unseren SFG-Spektren fast nie auf, wenn der Platineinkristall bei einer höheren Temperatur bzw. eine längere Zeit flammengetempert wurde.² Da bekannt ist, daß Glühtemperatur und -dauer großen Einfluß auf die Oberflächenqualität der präparierten Platineinkristalle haben, ist die Interpretation der in Abbildung 5.2 zu sehenden Schwingungsbande bei 2155 cm⁻¹ als CN-Moleküle, die auf Defektplätzen adsorbieren, sicherlich begründet. Wir haben festgestellt, daß das jeweils vor den schwingungsspektroskopischen Messungen aufgenommene Voltamogramm der cyanidbedeckten Probe (durchgezogene Linie in Abbildung 5.3) nicht durch das (Nicht-) Auftreten der Schwingungsbande bei 2155 cm⁻¹ beeinflusst wurde. Desweiteren zeigten die Voltamogramme der reinen Pt(111)-Fläche in 0.1 M HClO₄ – unabhängig davon, ob diese Schwingungsbande nach CN-Adsorption aus der Dampfphase des AN beobachtet wurde oder nicht – immer den gleichen Verlauf wie in Abbildung 5.1, der als charakteristisch für eine saubere und (111)-orientierte Platinoberfläche gilt. Offensichtlich ist die zyklische Voltametrie nicht empfindlich genug, um schon solch geringfügige mikroskopische Unordnungen der Platinoberfläche zu detektieren, die durch das Auftreten der Cyanidschwingung bei 2155 cm⁻¹ signalisiert werden. Entsprechende Beobachtungen wurden auch für Pt(110) berichtet [Fri95]. Es ist jedoch auch denkbar, daß bei unserer Adsorptionsprozedur Defekte der Platinoberfläche aufgrund der bei hohen Temperaturen erfolgten Cyanidadsorption nicht vollständig ausheilen können.

Die in unseren Summenfrequenzspektren (Abbildung 5.2) immer auftretende Streckschwingungsbande der CN-Moleküle, die auf Terrassenplätzen der Pt(111)-Fläche adsorbiert sind, zeigt für $\phi \leq 0.5$ V eine potentialabhängige Frequenzverschiebung von ungefähr $d\omega/d\phi = 100$ cm⁻¹/V. Für größere Potentiale sinkt die Frequenzverschiebung ab; aus Abbildung 5.2 ergibt sich ein Wert von $d\omega/d\phi \approx 20-30$ cm⁻¹/V.

²Wir haben die Temperatur des Kristalls während der Flammentemperung nicht gemessen (z. B. durch ein Thermoelement oder ein optisches Pyrometer) und können deswegen keine exakte Aussage über die Glühtemperatur machen. Es war uns jedoch möglich, die beim Flammentemperrn erreichte ungefähre Probertemperatur durch die Farbe des Kristalls – Rotglut, Orangeglut, Gelbglut – abzuschätzen.

Sowohl die Frequenzen als auch die Potentialabhängigkeit der Schwingungsbande stimmen gut mit den IRAS-Messungen zur CN-Absorption in 0.1 M HClO₄ von Inukai et al. [Inu97] und Huerta et al. [Hue98b, Hue98a] überein. Nach unserer Kenntnis sind diese Arbeiten die bisher einzigen schwingungsspektroskopischen Untersuchungen des Systems CN/Pt(111), die in einer sauren Lösung durchgeführt wurde. Alle anderen Autoren benutzten alkalikationen-haltige basische Elektrolyte [Kim93, Stu94, Dau94, Stu95, Fri95], in denen eine Koadsorption von CN mit Alkalikationen vermutet wurde [Kim96]. Aus den Anpassungen der Funktion (5.1) an unsere SFG-Spektren ergibt sich,³ daß der nichtvibronische Beitrag zum Summenfrequenzsignal zwischen 0.3–0.95 V um einen Faktor von ungefähr 2.8 abnimmt. Eine Abnahme des nichtvibronischen Beitrags bei ansteigendem Elektrodenpotential haben wir ebenfalls für die reine Pt(111)-Oberfläche in 0.1 M HClO₄ beobachtet. Dieses Ergebnis werden wir in Kapitel 6 dieser Arbeit vorstellen und diskutieren.

Kim et al. haben eine ausführliche RTM-Untersuchung des Systems CN/Pt(111) durchgeführt [Kim96]. Für Potentiale kleiner als ungefähr 0.5 V/RHE beobachteten sie in 0.1 M HClO₄ eine ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19°-Cyanid-Adsorbatstruktur, die sich für positive Potentiale in eine ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$)R30°-Überstruktur umwandelte. Beide Strukturen führen zu einer Cyanidbedeckung von $\theta_{\text{CN}} \approx 0.58$. Der Phasenübergang der CN-Adsorbatstruktur geht einher mit einer markanten Strukturänderung im Voltamogramm in Abbildung 5.3. Huerta et al. interpretierten die sich bei ungefähr 0.5 V ändernde potentialabhängige Frequenzverschiebung $d\omega/d\phi$ der CN-Streckschwingungsbande

³Bei der Auswertung der SFG-Messungen in Abbildung 5.2 wurden wir mit dem prinzipiellen Problem konfrontiert, daß die Anpassungen (5.1) an die Meßspektren nicht eindeutig sind: Für die Anpassung eines nichtvibronischen Beitrags und zweier Schwingungsbanden an ein Summenfrequenzspektrum gemäß Gleichung (5.1) gibt es jeweils drei mathematische Lösungen. Diese drei Lösungen stimmen in den Parameterwerten $A_0, \omega_1, \gamma_1, \omega_2$ und γ_2 überein, unterscheiden sich aber in den Parameterwerten A_1, φ_1, A_2 und φ_2 . Nur eine der drei Parameterkombination für $(A_1, \varphi_1, A_2, \varphi_2)$ ist jedoch die physikalisch sinnvolle Lösung. Da es nicht möglich ist, die richtige Lösung allein aus den SFG-Messungen zu ermitteln, haben wir für die Serie der Summenfrequenzspektren in Abbildung 5.2 diejenigen Parameterkombinationen ausgewählt, für die die SFG-Amplitude A_1 (der Schwingungsbande um 2100 cm⁻¹) die gleiche Potentialabhängigkeit aufweist wie die integrierte Intensität der Schwingungsbanden in den IRAS-Messungen von Huerta et al. [Hue98b, Hue98a]: ansteigend zwischen $\phi = 0-0.5$ V und abfallend für $\phi > 0.5$ V. Bei dieser Wahl sind die Phasen φ_k der beiden Schwingungsmoden (und damit auch die relative Phase zwischen den Moden) im Rahmen der Fehlergrenze der Anpassungen (5.1) nahezu konstant und ändern sich nicht diskontinuierlich mit dem Potential, was bei den anderen Parameterkombinationen geschieht, aber physikalisch nicht sinnvoll ist.

um 2100 cm^{-1} mit einer Änderung der CN-Adsorption von N-gebundenem (Pt-NC) zu C-gebundenem Cyanid (Pt-CN). Obwohl ein solches Verhalten natürlich denkbar wäre, halten wir es für unwahrscheinlich, da N-gebundenes Cyanid energetisch um 1.2 eV ungünstiger als C-gebundenes (und auch um 1 eV ungünstiger als parallel zur Oberfläche adsorbiertes CN) ist [Dau98]. Dies zeigte eine theoretischen Studie zur Adsorption von CN auf Pt(111), auf die wir in Abschnitt 5.4 dieses Kapitels eingehen werden. In Einklang mit dieser Studie weisen wir die Schwingungsbande um 2100 cm^{-1} C-gebundenen CN-Molekülen zu, die auf Spitzenplätzen der Pt(111)-Fläche chemisorbieren. Die Änderung von $d\omega/d\phi$ bei $\phi = 0.5\text{ V}$ läßt sich dann durch die von Kim et al. bei diesem Potentialwert beobachtete Umwandlung der CN-Adsorbatstruktur erklären. Es ist zu bemerken, daß Kim et al. für die $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur, die in 0.1 M HClO_4 bei höheren Potentialwerten ausgebildet ist, eine Koadsorption der CN-Moleküle mit Hydronium-Ionen (H_3O^+) vermutet haben [Kim96]. Diese Cyanid-Adsorbatstruktur tritt ebenfalls in alkalikationen-haltigen basischen Elektrolyten auf [Stu94, Kim96], in denen eine Koadsorption von CN mit den Alkalikationen vorgeschlagen wurde [Kim96] und in denen die Kationenart die Frequenz und Potentialabhängigkeit der Schwingungsbande um 2100 cm^{-1} beeinflusst [Inu97].

Eine alternative Erklärung der in unseren Summenfrequenzspektren (Abbildung 5.2) auftretenden Schwingungsbanden wurde von Tadjeddine et al. vorgeschlagen [GS90b, Tad91, Tad96]. Sie untersuchten die Adsorption von Cyanid auf polykristallinen und (110)-orientierten Platinproben aus einer cyanidhaltigen wäßrigen Lösung mit SFG und fanden auf beiden Flächen ebenfalls die beiden von uns beobachteten CN-Streckschwingungsbanden um 2100 cm^{-1} und bei 2155 cm^{-1} , wobei die niederfrequente Bande ihre Spektren bei negativen und die höherfrequente Bande bei positiven Potentialen dominierte. Sie wiesen die Bande um 2100 cm^{-1} CN-Molekülen zu, die mit dem N-Atom an die Platinoberfläche gebunden sind. Wie jedoch schon weiter oben ausgeführt wurde, ist N-gebundenes Cyanid auf Platin im Vergleich zum C-gebundenen energetisch wesentlich ungünstiger, so daß wir diese Zuweisung nicht für schlüssig halten. Weiterhin erklärten Tadjeddine et al. die Bande bei 2155 cm^{-1} durch endständig C-gebundene Cyanidmoleküle, die auf regulären Terrassenplätzen adsorbiert sind. Aus unserer Sicht sprechen zwei Gründe gegen diese Interpretation. Zum ersten sind unsere experimentellen Ergebnisse, in Übereinstimmung mit Friedrich et al. [Fri95], nicht mit dieser Interpretation in Einklang. Zum zweiten ist die Frequenz der Schwingungsbande (nahezu) unabhängig vom angelegten Elektrodenpotential.

Wie wir in Abschnitt 5.4 zeigen werden, ist die CN-Adsorption auf Spitzenplätzen der Pt(111)-Fläche durch einen großen Ladungsübertrag vom stark antibindende 4σ -Molekülorbital zur Metalloberfläche gekennzeichnet. Dies impliziert, daß die Streck-schwingungsfrequenz des CN-Moleküls (analog zum CO-Molekül, für das die Oberflächenbindung durch einen Ladungsübertrag in das stark antibindende 2π -Orbital charakterisiert ist) eine Potentialabhängigkeit aufweisen sollte, was jedoch für die Bande bei 2155 cm^{-1} nicht beobachtet wird.

5.3. CN/Pt(111) in Acetonitril

Motiviert durch unsere Untersuchungen zur CN-Adsorption aus der Gasphase eines ($25\text{ mM CH}_3\text{CN} + 0.1\text{ M HClO}_4$)-Elektrolyten, haben wir in weiteren Experimenten die flammengetemperte Pt(111)-Probe über reinem Acetonitril abgekühlt und dann zur schwingungsspektroskopischen Untersuchung in die Flüssigkeit eingetaucht. Da die Flüssigkeit nominell keine Ionen enthielt, wurde kein Potential an die Platinelektrode angelegt. Abbildung 5.5 zeigt eines der erhaltenen Summenfrequenzspektren und zum Vergleich zusätzlich das Summenfrequenzspektrum von CO auf Pt(111) in einer CO-gesättigten 0.1 M HClO_4 -Lösung bei einem Potential von $\phi = 0.02\text{ V/RHE}$. Unsere im vorherigen Kapitel besprochenen Experimente haben bewiesen, daß sich an der Platinoberfläche Cyanid bildet, wenn der heiße Kristall einem Acetonitrildampf ausgesetzt wird, und daß außerdem keine (Ko-) Adsorption von Acetonitril erfolgt. Für CN/Pt(111) in CH_3CN beobachten wir eine starke Schwingungsbande bei 2073 cm^{-1} und eine schwächere bei 1861 cm^{-1} , die Cyanid-Molekülen zugeordnet werden müssen, die auf Bindungsplätzen mit unterschiedlicher Pt-Molekül-Wechselwirkung gebunden sind. Rechnungen zur Adsorption von CN auf Pt(111) [Dau98], auf die wir im nächsten Abschnitt eingehen werden, führen zu dem Schluß, daß die beiden Schwingungsbanden bei 1861 cm^{-1} und 2073 cm^{-1} zu C-gebundenen Cyanidmolekülen gehören, die auf dreifachen Lochplätzen bzw. Spitzenplätzen der Pt(111)-Terrassen chemisorbiert sind.

Bei unseren Summenfrequenzmessungen beobachteten wir gelegentlich eine höherfrequente Schwingungsbande bei 2120 cm^{-1} , die ebenso wie die auf Seite 77 beschriebene potentialunabhängige Bande bei 2155 cm^{-1} in einem ($25\text{ mM CH}_3\text{CN} + 0.1\text{ M HClO}_4$)-Elektrolyten bei sorgfältiger Flammentemperatur nicht auftrat. Wir weisen diese Schwingungsbande deswegen ebenfalls Cyanidmolekülen zu, die auf Defektplätzen der Pt(111)-Fläche adsorbieren. In Abbildung 5.6 zeigen wir ein Sum-

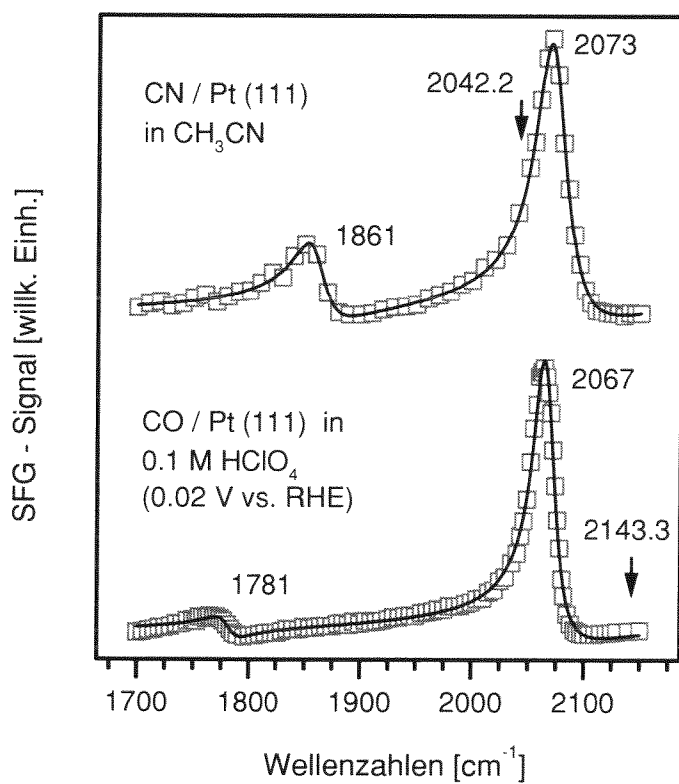


Abbildung 5.5.: Summenfrequenzspektren der CN-Adsorption auf Pt(111) in Acetonitril bzw. der CO-Adsorption auf Pt(111) in einem CO-gesättigtem 0.1 M HClO₄-Elektrolyten. Die Pfeile kennzeichnen die Schwingungsfrequenzen des freien Cyanid- (CN⁻) bzw. Kohlenmonoxid-Moleküls (CO).

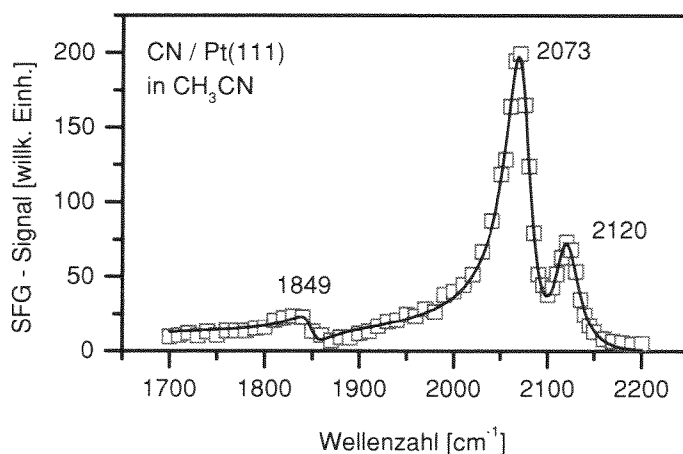


Abbildung 5.6.: Summenfrequenzspektrum von CN/Pt(111) in Acetonitril, das im Vergleich zu dem Spektrum in Abbildung 5.5 oben eine zusätzliche Schwingungsbande bei 2120 cm^{-1} zeigt, die bei sorgfältiger Flammentemperatur nicht auftritt.

menfrequenzspektrum der CN-Adsorption in Acetonitril, bei dem die Bande bei 2120 cm^{-1} besonders stark war. Da wir die Experimente ohne Potentialkontrolle durchgeführt haben, können wir keine Aussage über die Potentialabhängigkeit dieser Bande machen. Dennoch erkennen wir eine Parallele zwischen den Experimenten in dem wässrigen Elektrolyten und in reinen Acetonitril: Während die Schwingungsfrequenz der Terrassenplatz-Moleküle in Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen variiert, ist die Schwingungsfrequenz der auf Defektplätzen chemisorbierten Cyanidmoleküle im Rahmen unserer Meßgenauigkeit konstant. In zu Abbildung 5.6 analogen SFG-Spektren, bei denen die SFG-Signalintensität der drei Schwingungsbanden infolge einer geringeren Cyanidbedeckung reduziert war, finden wir nämlich – in Einklang mit einer durch die Bedeckungsänderung verringerten Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Adsorbatmoleküle – eine Verschiebung der beiden niederfrequenten Banden zu kleineren Wellenzahlen, während die Defektbande bei 2120 cm^{-1} lokalisiert bleibt. Würde die Schwingungsbande bei 2120 cm^{-1} CN-Molekülen auf Terrassenplätzen zugeordnet, so wäre dieses Verhalten nur schwer erklärbar. Aus unseren SFG-Messungen können wir dennoch keinen zwingenden Beweis ableiten, daß die im wässrigen Elektrolyten bei 2155 cm^{-1} und in Acetonitril bei 2120 cm^{-1} beobachteten Schwingungsbanden derselben Cyanidspezies entsprechen. Wir halten dies allerdings für wahrscheinlich. Aus unseren Summenfrequenzspektren in Abbildung 5.2 und 5.6

ist ersichtlich, daß das CN bei unseren Experimenten in einem wäßrigen Elektrolyten und in Acetonitril in unterschiedlichen Adsorbatstrukturen auf Pt(111) vorlag. Dies könnte auch ein Grund dafür sein, daß die Frequenz der Defektbande in den Experimenten um ungefähr 35 cm^{-1} differiert. Denkbar wäre allerdings auch eine Beeinflussung durch die Flüssigkeitsmoleküle.

Wir haben beobachtet, daß das SFG-Amplitudenverhältnis A_{1860}/A_{2070} der beiden Streckschwingungsbanden in Abbildung 5.5 oben mit zunehmender Verweildauer der heißen Pt(111)-Probe im AN-Dampf abnimmt. Nach Eintauchen der CN-bedeckten Probe in die AN-Flüssigkeit beobachteten wir jedoch keine Zeitabhängigkeit der Summenfrequenzspektren. Dies läßt vermuten, daß die Adsorptionsenergie der auf Lochplätzen gebundenen CN-Molekülen geringer ist.

Gelegentlich beobachteten wir in unseren Summenfrequenzspektren zwei weitere Schwingungsbanden bei 2250 cm^{-1} und 2945 cm^{-1} . Da diese Banden immer gemeinsam auftraten und ihre Intensitäten auch miteinander korrelierten, müssen die Schwingungen von derselben Spezies herrühren. Um auszuschließen, daß es sich hierbei um ein weiteres Adsorbat aus dem AN-Dampf handelt, haben wir folgendes Experiment durchgeführt: Wir haben, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, Kohlenmonoxid in 0.1 M HClO_4 auf der Pt(111)-Oberfläche adsorbiert, die Probe aus dem Elektrolyten gezogen und dann leicht mit Acetonitril gespült, um die wäßrige Lösung abzuwaschen. Anschließend haben wir die CO-bedeckte und mit einem AN-Tropfen geschützte Pt(111)-Probe in eine zweite mit AN befüllte elektrochemische Dünnschichtzelle eingebracht und mit SFG untersucht. Auch bei diesen Proben beobachteten wir neben den CO-Streckschwingungen zuweilen die beiden Schwingungsbanden, wie in Abbildung 5.7 gezeigt. Dies läßt nur die Schlußfolgerung zu, daß diese Spezies aus dem flüssigen Acetonitril adsorbiert. Da die Frequenzen der Schwingungsbanden mit denen der C–N-Streckschwingung (2253.5 cm^{-1}) und der symmetrischen C–H-Streckschwingung (2943.9 cm^{-1}) von flüssigem CH_3CN gut übereinstimmen [Ven51] und weil CH_3CN auf Pt(111) unter Rehybridisierung der C–N-Bindung mit der CN-Gruppe parallel zur Oberfläche chemisorbiert (siehe oben), weisen wir diese Schwingungsbanden CH_3CN -Molekülen zu, die mit dem Stickstoffatom auf der Oberfläche des CaF_2 -Prismas der elektrochemischen Dünnschichtzelle adsorbiert sind. Diese Zuweisung wird gestützt durch eine SFG-Untersuchung der Grenzfläche zwischen flüssigem Acetonitril und einem ZrO_2 -Prisma, bei denen für das adsorbierte CH_3CN Schwingungsfrequenzen von 2253.7 cm^{-1} und 2941.8 cm^{-1} gefunden wurden [Hat92].

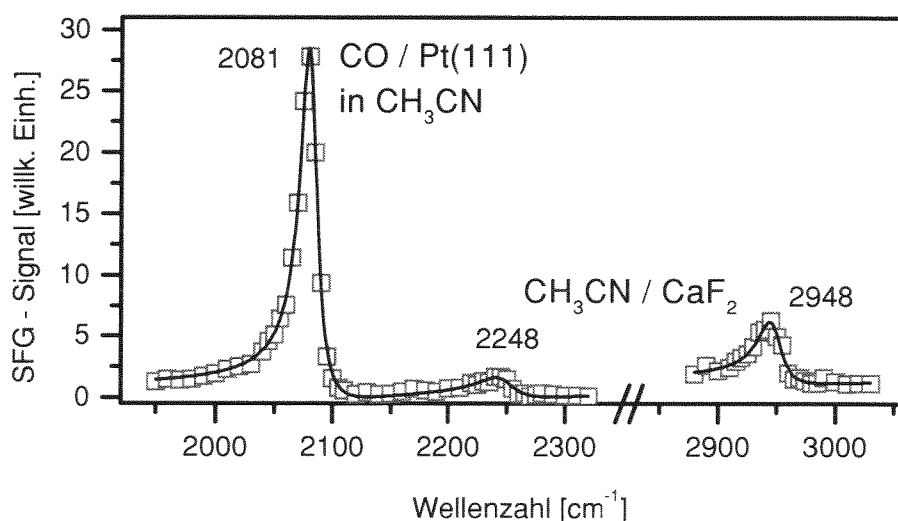


Abbildung 5.7.: Summenfrequenzspektrum der Streckschwingung (2081 cm^{-1}) von CO auf Pt(111) in flüssigem Acetonitril. Die höherfrequenten Schwingungsbanden gehören zur C–N-Streckschwingung (2248 cm^{-1}) und zur symmetrischen C–H-Streckschwingung von CH_3CN -Molekülen, die auf der Oberfläche des den Dünnschichtelektrolyten begrenzenden CaF_2 -Prismas adsorbiert sind.

5.4. Kovalente Natur der chemischen Bindung von CN/Pt(111)

Bisherige schwingungsspektroskopische Untersuchungen zur Cyanid-Adsorption an der Platin/Flüssigkeit-Grenzfläche [Kit86, Ash89, GS90b, Tad91, BP92, Kim93, Ash94, Stu94, Dau94, Stu95, Fri95, Tad96, Inu97, Hue98b, Hue98a] fanden allesamt C–N-Schwingungsfrequenzen die oberhalb der des freien CN-Moleküls (2042.2 cm^{-1}) [Her50] lagen. Die dadurch gekennzeichnete Stärkung der intramolekularen CN-Bindung wurde durch einen Ladungstransfer vom 5σ -Molekülorbital des CN^- -Ions zum Metallatom [Nak86] erklärt. Theoretische Arbeiten wiesen der CN–Metall-Bindung dagegen einen vorwiegend ionischen Bindungscharakter zu [Bag87, Phi87, Nel87]. Unsere SFG-Messungen zur CN-Adsorption an der Pt(111)/Acetonitril-Grenzfläche (siehe Abbildung 5.5 oben) zeigen zum ersten Mal zwei CN-Schwingungen mit stark unterschiedlichen Schwingungsfrequenzen, was durch eine ionische Bindung des CN zur Pt(111)-Oberfläche nicht befriedigend erklärt werden kann und was auf einen kovalenten Charakter der Pt–CN-Bindung hindeutet. In diesem Abschnitt diskutieren wir Gesamtenergie-Clusterrechnungen zur CN-Adsorption auf Pt(111), die von Dr.

Jorge Müller durchgeführt wurden, und die zusammen mit unseren schwingungsspektroskopischen Ergebnissen eine detailliertes Bild der CN–Pt(111)-Wechselwirkung liefern [Dau98]. Diese Rechnungen benutzten die lokale Dichtenäherung für Austausch und Korrelation und eine lokalisierte muffin-tin-Orbitalbasis (MTO-Basis) mit s -, p - und d -Funktionen für alle Atome [Mül83].

Wir beziehen uns noch einmal auf Abbildung 5.5 (auf Seite 81), die Summenfrequenzspektren für CN und CO auf Pt(111) zeigt. Das Spektrum für CO/Pt(111) in einem wässrigen Elektrolyten bei 20 mV/RHE zeigt zwei Schwingungsbanden bei 1781 cm^{-1} und 2067 cm^{-1} , die zu Loch- und Spitzenplatzmolekülen gehören. Die Schwingungsfrequenz des CO-Moleküls wird durch den Ladungsübertrag vom Platin in das stark antibindende 2π -Orbital bestimmt, der bei der Adsorption auf einem Brücken- bzw. Lochplatz aufgrund der höheren Koordinierung des CO-Moleküls größer als bei der Bindung auf einem Spitzenplatz ist und dementsprechend zu einer größeren Frequenzabsenkung im Vergleich zum freien CO-Molekül führt. Wir verweisen an dieser Stelle auf Kapitel 4, in dem wir Experimente zur Kohlenmonoxidadsorption auf Pt(111)- und Pt(110)-Einkristallen und die Bindungschemie von CO auf Platin diskutiert haben. Für CN/Pt(111) beobachten wir ebenfalls zwei Schwingungsbanden: eine schwächere bei 1861 cm^{-1} und eine stärkere bei 2073 cm^{-1} . Weiter unten werden wir zeigen, daß Banden ebenfalls der Adsorption auf Loch- und Spitzenplätzen der Pt(111)-Fläche entsprechen. Jedoch existieren spezifische Unterschiede zwischen der CO–Pt- und der Pt–CN-Bindung. Die höherfrequente Schwingungsbande des CN liegt bei einer um 30 cm^{-1} vergrößerten Frequenz im Vergleich zum freien CN (2042.2 cm^{-1} [Her50]) und 80 cm^{-1} über der Frequenz des freien CN^- -Ions (1991 cm^{-1} , siehe unten). Dieses Verhalten kennzeichnet eine Stärkung der intramolekularen CN-Bindung für Spitzenplatzmoleküle durch die Pt–CN-Wechselwirkung, die bei der CO–Pt(111)-Bindung nicht auftritt. Dort liegen alle Streckschwingungsfrequenzen unterhalb der des freien Moleküls (2143.3 cm^{-1} [Her50]). Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß die Pt–CN- und die Pt–CO-Wechselwirkung durch unterschiedliche Bindungsmechanismen bestimmt werden. Abbildung 5.5 zeigt, daß die Frequenzdifferenz zwischen Spitzenplatz- und Lochplatzmoleküle für CN kleiner ist als für CO. Die CN-Streckschwingungsbande bei 1861 cm^{-1} , die auf eine Schwächung der intramolekularen C–N-Bindung hinweist, wurde in früheren Untersuchungen, bei denen das Cyanid aus CN^- -haltigen wässrigen Elektrolyten adsorbiert wurde, nicht beobachtet [Kim93, Stu94, Dau94, Stu95, Fri95, Inu97, Hue98b, Hue98a]. Dies deutet darauf hin, daß die Adsorptionsenergie des CN-Moleküls auf Spitzenplätzen

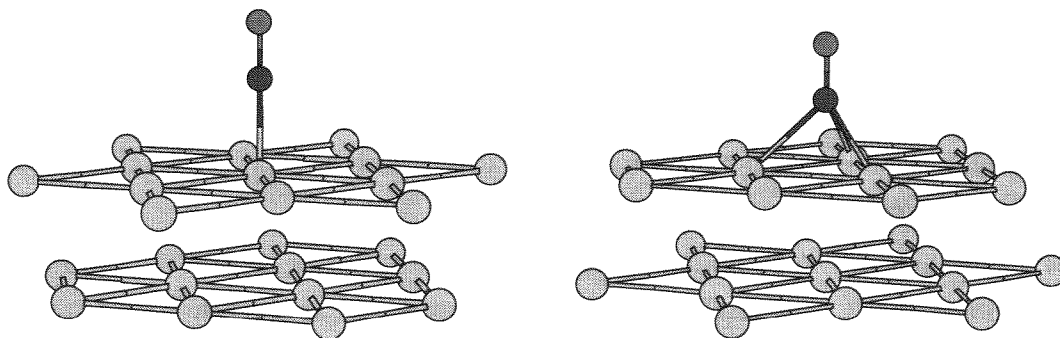


Abbildung 5.8.: Pt₂₅-Cluster zur Simulation der Adsorption von CN und CO auf einer Pt(111)-Fläche. Beispielhaft sind die Geometrien zur Untersuchung der Adsorption auf einem Spitzenplatz (links) und auf einem dreifachen Lochplatz (rechts) dargestellt.

der Pt(111)-Fläche größer ist als auf Lochplätzen, im Gegensatz zu theoretischen Voraussagen für die CN-Adsorption auf der Ni(111)-Fläche [Yan95].

Um die Adsorption von CN und CO auf der Pt(111)-Oberfläche zu untersuchen, wurde die Oberfläche durch einen Pt₂₅-Cluster simuliert, der in Abbildung 5.8 dargestellt ist. Der Cluster ist aus zwei Schichten aufgebaut: eine Pt₁₃- und eine Pt₁₂-Schicht, die jeweils mittig einen Spitzen- bzw. einen dreifachen Lochplatz aufweisen. Die Chemisorption auf einem Spitzenplatz wurde durch die Platzierung eines Moleküls im Zentrum der Pt₁₃-Seite des Clusters (vergleiche Abbildung 5.8 links) untersucht. Aus den Rechnungen ergaben sich Bindungsenergien von 4.5 eV für CN und 2.0 eV für CO, was mit der experimentellen Beobachtung in Einklang ist, daß CN- stabiler als die CO-Adsorbatschichten sind. Sowohl für CN als auch für CO wurden für die Adsorption auf dem Spitzenplatz C–Pt-Gleichgewichtsabstände von 2.0 Å ermittelt. Für die Adsorption auf einem Brücken- und einem Lochplatz, die durch die Platzierung des Moleküls auf der Pt₁₂-Seite des Clusters studiert wurden, wurden C–Pt-Gleichgewichtsabstände von 1.7 Å bzw. 1.5 Å gefunden. Die Rechnungen zeigten, daß für die drei Hochsymmetriplätze andere Adsorptionsgeometrien aus energetischen Gründen ausgeschlossen werden können: Die Adsorption des Moleküls parallel zur Pt(111)-Oberfläche ist für alle drei Bindungsplätze im Vergleich zur aufrechten Geometrie um ungefähr 1 eV ungünstiger, und N-gebundenes CN ist auf dem Spitzenplatz um 1.2 eV ungünstiger als C-gebundenes. Das letztere Ergebnis wurde auch in Rechnungen für ein PtCN⁻-Molekül gefunden [Fla95, Tad99]. Die für die verschiedenen Adsorptionsplätze der Systeme Pt₂₅CN und Pt₂₅CO berechne-

| | isoliert | Spitzenplatz | Brückenplatz | Lochplatz |
|--------|-------------|--------------|--------------|-------------|
| CN () | 2063 (2042) | 2150 (2073) | 2000 | 1920 (1861) |
| CN (-) | | 1962 | 1929 | 1807 |
| CO | 2197 (2143) | 2140 (2067) | 1970 | 1880 (1781) |

Tabelle 5.1.: Berechnete Schwingungsfrequenzen in Wellenzahlen (cm^{-1}) für die Adsorption von CN und CO auf einem Pt_{25} -Cluster in verschiedenen Bindungsgeometrien. Die Symbole (|) und (-) bezeichnen eine senkrechte bzw. parallele Orientierung des CN-Moleküls in bezug zur Oberfläche. Die experimentellen Schwingungsfrequenzen sind in Klammern angegeben. Nach [Dau98].

ten Schwingungsfrequenzen sind in Tabelle 5.1 zusammen mit den Werten für die freien Moleküle angegeben. Die Rechnungen haben ergeben, daß die Schwingungsfrequenzen des adsorbierten CO-Moleküls für alle Adsorptionsplätze kleiner als die des isolierten CO-Moleküls sind, während die für endständig gebundenes CN berechnete Schwingungsfrequenz größer als die der freien CN- und CN^- -Moleküle ist. Dies ist in Einklang mit der experimentell gefundenen höheren CN-Schwingungsfrequenz bei 2073 cm^{-1} , die ebenfalls höher als die des freien CN-Moleküls ist, so daß wir diese den auf der Pt(111)-Fläche über das Kohlenstoffatom endständig gebundenen Cyanidmolekülen zuweisen. Wir weisen die niederfrequente Schwingungsbande bei 1861 cm^{-1} Lochplätzen zu, da diese Zuordnung für die unterschiedlichen Adsorptionsplätze von CN und CO eine vergleichbare Abweichung von $60\text{--}120\text{ cm}^{-1}$ zwischen den theoretischen und experimentellen Schwingungsfrequenzen ergibt.

Die elektronische Struktur des freien CN- und CO-Moleküls unterscheidet sich durch die Besetzungszahl des 5σ -Molekülorbitals, die eins bzw. zwei ist. Wie auch beim CO-Molekül ist das 5σ -Orbital des CN^- -Ions mit zwei Elektronen gefüllt. Im Gegensatz zum CO-Molekül sind $\text{CN}\cdot$ und CN^- aber Radikale, die nur als einzelne isolierte Moleküle existieren und in Gegenwart von Materie nicht stabil sind. Die Energie des 5σ -Molekülorbitals von CN^- liegt $+1.0\text{ eV}$ oberhalb des Vakuum-Niveaus,⁴ das von $\text{CN}\cdot$ -8.7 eV unterhalb des Vakuum-Niveaus. Dies zeigt, daß das Molekül nur mit einer fraktionalen zusätzlichen Ladung stabil ist, die es nur durch eine chemische Bindung mit anderen Atomen erhalten kann. Der bindende oder antibin-

⁴Eine positive 5σ -Energie widerspricht nicht der Stabilität des isolierten CN^- -Ions. Die Elektronenaffinität des CN (3.8 eV) entspricht dem Mittelwert der 5σ -Energie für die Besetzungszahlen 1 und 2.

dende Charakter der Molekülorbitale konnte aus den Änderungen der berechneten Schwingungsfrequenzen bestimmt werden, die sich als Folge einer leicht abgeänderten Besetzung der Orbitale ergaben. Sowohl bei CN als auch bei CO haben die 3σ - und 1π -Orbitale bindenden und die 4σ - und 2π -Orbitale antibindenden Charakter. Der schwach antibindende Charakter des 5σ -Molekülorbitals ist auch ersichtlich aus der berechneten Schwingungsfrequenz des freien CN^- -Ions von 1991 cm^{-1} , die im Vergleich zum isolierten CN-Molekül (2063 cm^{-1} , siehe Tabelle 5.1) nur wenig verringert ist.

Das besondere Merkmal der Pt–CN-Bindung ist die energetische Fixierung des 5σ -Molekülorbitals an das Fermi-Niveau des Metalls. Dies verursacht einen Ladungsübertrag von ungefähr $0.3e$ von der Metalloberfläche in das CN und bewirkt einen ionischen Beitrag zur Pt–CN-Bindung von 0.5 eV , was ungefähr 11% der Gesamtadsorptionsenergie entspricht. Genau genommen geht das nicht vollständig besetzte 5σ -Orbital bindende und antibindende Bindungskombinationen mit den besetzten $5d$ -Metallzuständen ein. Die bindenden Kombinationen sind vollständig besetzt und werden energetisch abgesenkt, die antibindenden verbleiben teilweise unbesetzt und an das Fermi-Niveau fixiert. Dies bedeutet, daß die vom Platin zum Molekül übertragende Ladung in die in bezug auf die CN–Pt-Bindung antibindende $5\sigma - 5d$ -Kombination fließt. Da sich jedoch mehr Ladung in der bindenden als in der antibindenden Bindungskombination befindet, trägt die $5\sigma - 5d$ -Wechselwirkung insgesamt zur Bindung an die Oberfläche bei. Als Folge der energetischen Fixierung des 5σ -Molekülorbitals verschieben alle CN-Molekülorbitale um $+3\text{ eV}$ zu höheren Werten, und eine Neuordnung der Molekül- und Metallzustände findet statt. Während die 4σ - und 1π -Orbitale in die energetische Nähe des Pt $5d$ -Bandes gelangen, verschiebt das 2π -Orbital zu einem Wert von ungefähr 7 eV oberhalb des Fermi-Niveaus und trägt somit nicht zur Bindung bei, wie schon von Bagus et al. [Bag87] hervorgehoben wurde. Die CN–Metall-Bindung wird somit durch Beiträge der 1π -, 4σ - und 5σ -Molekülorbitale charakterisiert. Dies ist in Abbildung 5.9 schematisch dargestellt. Auf Brücken- und Lochplätzen trägt das 1π -Orbital am meisten zur Bindung bei, während bei der endständigen Adsorption die Wechselwirkung der 4σ - und 5σ -Orbitale dominiert (vgl. dazu auch Abbildung 5.10). Die besetzten 1π - und 4σ -Orbitale verringern ihre Energie durch Wechselwirkung mit den unbesetzten $5d$ - und $6s$ -Pt-Zuständen. Im Gegensatz zur Pt–CN-Bindung wird die Pt–CO-Bindung durch die Wechselwirkung des 5σ - (Spitzenplatz) bzw. des 2π -Molekülorbitals (Loch- und Brückenplatz) hervorgerufen, vergleiche dazu Abschnitt 4.2.1 und

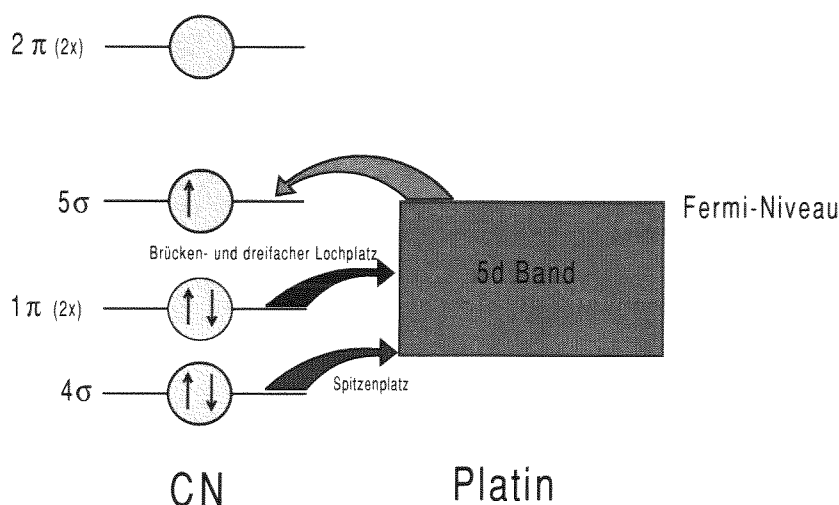


Abbildung 5.9.: Schematische Darstellung der Pt(111)–CN-Bindung: energetische Position und Ladungstransfer zwischen den Molekül- und Metall-Zuständen.

Abbildung 5.10.

Durch eine detaillierte Populationsanalyse der an der Pt–CN-Bindung beteiligten Molekülorbitale konnte die Ladungsumverteilung in den Molekülorbitalen, die durch die Bindung zur Pt-Oberfläche induziert wird, ermittelt werden [Dau98]. Für die 4σ -, 1π - und 5σ -Molekülorbitale eines auf einem Spitzenplatz adsorbierten CN-Moleküls ergaben sich Ladungsänderungen von $-0.20 e$, $-0.05 e$ und $+0.55 e$. Dies bedeutet, daß die 4σ - und 1π -Orbitale als Ladungsdonatoren wirken. Ihr Einfluß auf die intramolekulare C–N-Bindung wird also durch die Adsorption abgeschwächt. Insbesondere verursacht die Ladungsverarmung des antibindenden 4σ -Orbitals um $0.2 e$ die experimentell beobachtete Stärkung der intramolekularen C–N-Bindung. Das 5σ -Orbital, dessen Besetzung um eine Ladung von $0.55 e$ erhöht wird, verhält sich hingegen wie ein Akzeptor. Da es jedoch nur schwach antibindend ist, hat das 5σ -Molekülorbital keinen nennenswerten Einfluß auf die Stärke der intramolekularen CN-Bindung. Die Orbitalladungen des adsorbierten CN-Moleküls addieren sich zu einer Überschußladung von $0.3 e$. Eine entsprechende Populationsanalyse für die Adsorption von CN auf Brücken- und Lochplätzen zeigt, daß die Pt–CN-Bindung in diesen Fällen durch einen Ladungstransfer vom (hinsichtlich der intramolekularen Bindung) bindenden 1π -Orbital zur Platinoberfläche dominiert wird, was zu einer Schwächung der intramolekularen CN-Bindung führt. Das unterschiedliche Verhalten von CN-Molekülen,

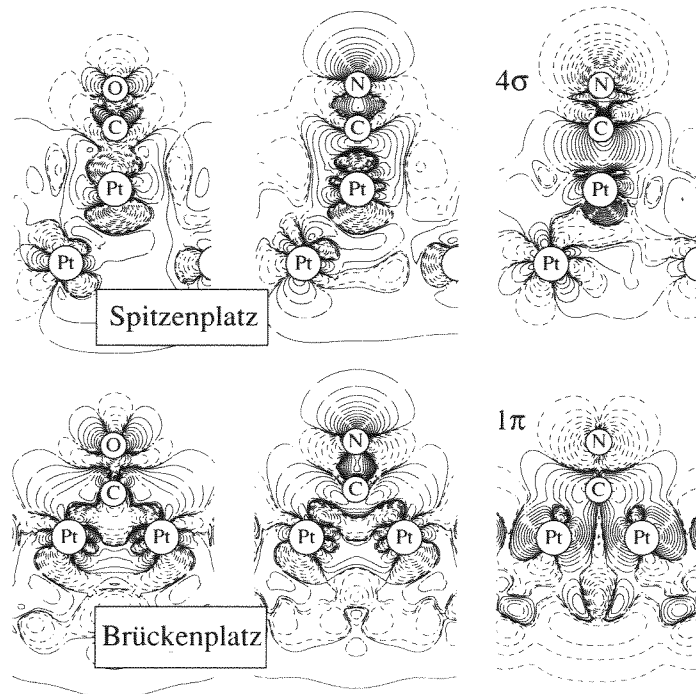


Abbildung 5.10.: Berechnete Ladungsdichtedifferenzen $\Delta\rho$, induziert durch die Adsorption von CO und CN auf Spitzen- und Brückenplätzen eines Pt_{25} -Clusters. Die durchgezogenen ($\Delta\rho > 0$) und gestrichelten ($\Delta\rho < 0$) Konturlinien repräsentieren Ladungsdichten von $2n^3 \times 10^{-4} \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, für $n = -15, \dots, 15$. Aus [Dau98].

die auf Spitzen- bzw. Brücken- oder Lochplätzen der Pt(111)-Fläche chemisorbiert sind, steht in krassem Gegensatz zur Adsorption von CO-Molekülen, die für alle Bindungsplätze eine Schwächung der intramolekularen Bindung erfahren und auch größere Differenzen der Schwingungsfrequenzen aufweisen. Diese Sachverhalte werden in Abbildung 5.10, in der die durch die Adsorption induzierten Ladungsdichtedifferenzen $\Delta\rho = \rho(\text{Pt}_{25}\text{CN}) - \rho(\text{Pt}_{25}) - \rho(\text{CN})$ dargestellt sind, veranschaulicht. Zum Vergleich werden ebenfalls die Ladungsdichtedifferenzen für das Pt_{25}CO -System gezeigt, die wir schon in Abschnitt 4.2.1 dieser Arbeit diskutiert haben. Man beachte, daß sich die Ladungsdichtedifferenzen von CN und CO in zwei Punkten unterscheiden: (i) Es findet ein großer Ladungsübertrag in das 5σ -Orbital des CN-Moleküls statt und (ii) es erfolgt kein Ladungsübertrag in das 2π -Orbital des CN. Abbildung 5.10 zeigt außerdem die Ladungsdichtedifferenzen für das 4σ - bzw. 1π -Orbital der auf einem Spitzen- bzw. Brückenplatz adsorbierten CN-Moleküle. Diese beiden Bilder

veranschaulichen die Ladungsverarmung der 4σ - und 1π -Orbitale, die eine Stärkung bzw. Schwächung der intramolekularen Bindung des adsorbierten CN zur Folge hat.

Aus den Ladungsdichten wurde das Dipolmoment $\mu_s = \mu(\text{Pt}_{25}\text{CN}) - \mu(\text{Pt}_{25}) - \mu(\text{CN})$ des adsorbierten CN-Moleküls als Funktion des Bindungsabstandes R berechnet. Für das dynamische Dipolmoment des auf Spitzenplätzen bzw. Lochplätzen adsorbierten CN-Moleküls ergaben sich daraus Werte von $q^* = d\mu_s/dR = 0.35 e$ bzw. $0.05 e$. Diese Werte sind in qualitativem Einklang mit den relativen Intensitäten der CN-Schwingungsbanden in Abbildung 5.5, was die Zuweisung der höherfrequenten Bande zu CN-Molekülen auf Spitzenplätzen untermauert. Das große dynamische Dipolmoment des endständig gebundenen CN steht in starkem Kontrast zu dem verschwindend kleinen q^* -Wert des isolierten Moleküls. Eine detaillierte Betrachtung zeigt, daß das große dynamische Dipolmoment durch einen geometrieabhängigen Ladungstransfer zwischen dem adsorbierten CN-Molekül und der Pt-Oberfläche verursacht wird und mit der oben diskutierten energetischen Fixierung der antibindenden $5\sigma - 5d$ -Kombinationen an das Fermi-Niveau zusammenhängt [Dau98]. Bei einer Kontraktion (Expansion) des Moleküls expandiert (kontrahiert) der C-Pt-Bindungsabstand, und das $5\sigma - 5d$ -Energie-Niveau würde zu kleineren (größeren) Werten verschoben. Damit der $5\sigma - 5d$ -Bindungszustand weiterhin bei E_F liegen kann, wird die Bewegung des C-Atoms relativ zur Oberfläche durch einen Ladungsübertrag in die (von der) Oberfläche begleitet. Dies ist in Abbildung 5.11 schematisch dargestellt. Da der Ladungsübertrag über einen großen Abstand erfolgt, ergibt sich ein großes dynamisches Dipolmoment. Für die Bindung des CN-Moleküls auf Brücken- und Lochplätzen ist die $5\sigma - 5d$ -Wechselwirkung vernachlässigbar, so daß die energetische Position des 5σ -Orbitals und der Ladungsübertrag nur schwach von der Geometrie abhängen. Für Kohlenmonoxid ist das dynamische Dipolmoment unabhängig vom Adsorptionsplatz. Es hat den Wert $q^* = 1.2 e$ und ergibt sich als Summe aus dem dynamischen Dipolmoment des freien Moleküls und dem entsprechenden Bildladungsbeitrag der Metalloberfläche.

5.5. Zusammenfassung

Wir haben eine neue Prozedur zur Adsorption von Cyanid (CN) auf Platin entwickelt. CN adsorbiert durch Dissoziation von Acetonitril-Molekülen (CH_3CN) an der heißen Pt(111)-Fläche im CH_3CN -Dampf oberhalb von Flüssigkeiten, die Acetonitril enthalten. Das adsorbierte CN konnte mittels Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie

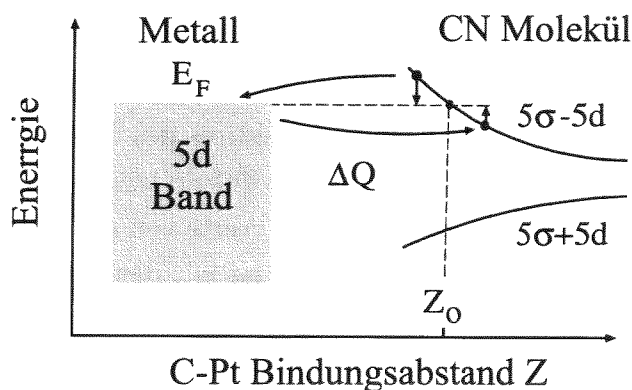


Abbildung 5.11.: Einfluß des C–Pt-Bindungsabstandes auf den Ladungstransfer zwischen Platinoberfläche und Cyanidmolekül

und zyklischer Voltametrie in einem wässrigen Elektrolyten eindeutig identifiziert werden.

Die neue Adsorptionsprozedur ermöglichte es uns, energetisch ungünstigere Adsorptionszustände des CN zu studieren, die auf Pt(111) bislang nicht beobachtet wurden. SFG-Messungen zeigten, daß das CN-Molekül an der Pt(111)/Acetonitril-Grenzfläche auf zwei unterschiedlichen Adsorptionsplätzen mit Schwingungsfrequenzen von 1861 cm^{-1} und 2073 cm^{-1} bindet. Die im Vergleich zur Schwingungsfrequenz des freien CN-Moleküls verringerten und erhöhten Schwingungsfrequenzen kennzeichnen eine adsorptionsplatzabhängige Schwächung bzw. Stärkung der intramolekularen CN-Bindung und spiegeln den vorwiegend kovalenten Charakter der Pt–CN-Bindung wider. Gesamtenergierechnungen für einem Pt_{25}CN -Cluster lieferten zusammen mit den Ergebnissen der Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie ein neues Modell der Pt(111)–CN-Wechselwirkung. Das 5σ -Molekülorbital wird durch einen Ladungsübertrag von den Pt-Atomen der Oberfläche an das Fermi-Niveau des Metall fixiert. Ein Ladungstransfer von den 1π - und 4σ -Orbitalen des CN in unbesetzte Zustände des Platins führt zu der beobachteten adsorptionsplatzabhängigen Schwächung bzw. Stärkung der intramolekularen Molekülbindung. Die berechneten Schwingungsfrequenzen für auf Loch- und Spitzenplätzen chemisorbierten CN-Moleküle stimmen gut mit den gemessenen überein.

6. Wasserschwingungen an der Platin/Elektrolyt-Grenzfläche

Wasser ist die auf der Erde am häufigsten vorkommende Flüssigkeit und darüberhinaus Voraussetzung für die Existenz allen Lebens auf dieser Erde. Dies sind einige der Gründe, weshalb Wasser in den letzten Jahrzehnten Gegenstand vieler intensiver Untersuchungen gewesen ist (siehe z. B. [Fra72]). Dennoch ist das Verständnis seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften insbesondere an Grenzflächen relativ begrenzt, obwohl dieses Wissen von fundamentaler Bedeutung für viele wissenschaftliche und technologische Anwendungen ist. Dies ist vor allem auf den Mangel an geeigneten experimentellen Methoden zur Untersuchung von Flüssigkeitsgrenzflächen zurückzuführen. Mit der Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie (SFS) ist in den vergangenen Jahren ein Verfahren entwickelt worden, das diese Lücke zumindest in spektroskopischer Hinsicht zu schließen vermag. So wurden in den letzten Jahren zahlreiche SFS-Studien der O–H-Streckschwingungen von Wassermolekülen an Wasser/Dampf-, Wasser/Flüssigkeit- und Wasser/Festkörper-Grenzflächen erfolgreich durchgeführt (siehe [Gra98, She98, Mir99] und die dort aufgeführten Referenzen). Da die Wassermoleküle des Volumenwassers eine starke Absorption des infraroten Laserstrahles gerade im Spektralbereich der zu untersuchenden Schwingungen der Grenzflächenmoleküle bewirken, wurde bei allen diesen Experimenten der infrarote Laserstrahl durch eine nichtwäßrige Flüssigkeit bzw. einen IR-transparenten Festkörper an die Wasser-Grenzfläche geführt.

In der Elektrochemie sind Struktur und Eigenschaften der Grenzfläche zwischen einem Metall und einem Elektrolyten, die sogenannte elektrochemische Doppelschicht, von besonderem Interesse. Als wichtigstes aller Lösungsmittel ist Wasser Hauptbestandteil der in den meisten elektrochemischen Untersuchungen verwendeten Elektrolyten und somit auch in der elektrochemischen Doppelschicht im Überfluß vorhanden. Leider ist die Spektroskopie der Wassermoleküle in der elektrochemischen Doppelschicht mit Schwierigkeiten behaftet, da die Metallelektroden, wie z. B. die in unseren SFG-Untersuchungen benutzten Platinkristalle, nicht lichtdurchlässig sind.

Deswegen mußten wir die Laserstrahlen durch den Elektrolyten an die Platinoberfläche führen (vergleiche Abbildung 3.2 auf Seite 39), was leider zur Folge hat, daß für Experimente in einem wäßrigen Elektrolyten – trotz der Verwendung einer elektrochemischen Dünnschichtzelle – eine Schwingungsspektroskopie im Spektralbereich der Wasserabsorption ($\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ und $3100\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$) nicht möglich ist.

In diesem Kapitel werden wir zeigen, daß wir dennoch O–H-Streckschwingungen von Wassermolekülen an der Grenzfläche zwischen Platinelektroden und einem wäßrigen Elektrolyten detektieren konnten, da deren Schwingungsbanden zu deutlich kleineren Frequenzen hin verbreitert und rotverschoben sind. Die Verbreiterung der Streckschwingungsbanden führen wir auf das in der elektrochemischen Doppelschicht herrschende starke elektrische Feld zurück. In den folgenden Abschnitten werden wir Summenfrequenzspektren der O–H-Streckschwingungen, die wir an der Grenzfläche zwischen einem wäßrigen Elektrolyten und Platinelektroden mit (111)-, (110)- und (100)-orientierten Oberflächen beobachtet haben, analysieren und diskutieren. Die Potentialabhängigkeit der SFG-Amplitude der O–H-Streckschwingungen ermöglicht es uns, die Nullladungspotentiale (engl.: Potential of Zero Charge, PZC) der Pt(111)-, Pt(100)- und Pt(110)-Flächen in 0.1 M HClO₄ abzuschätzen.

6.1. **Potential- und Frequenzabhängigkeit des nichtvibronischen Beitrags zum SFG-Signal**

Bei der Analyse von Summenfrequenz-Schwingungsspektren wird meist die vereinfachende Annahme gemacht, daß der nichtvibronische (= elektronische) Beitrag zum SFG-Signal konstant ist. In einem engen Spektralbereich ist dies durchweg vernünftig; deswegen haben wir die SFG-Spektren in den Kapiteln 4 und 5 auch dementsprechend ausgewertet. Da die Summenfrequenz-Messungen der Grenzfläche zwischen Platin und einem wäßrigen Elektrolyten, die wir in diesem Kapitel zeigen, jedoch in einem weiten Spektralbereich ($1500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ bzw. $1500\text{--}7000\text{ cm}^{-1}$) aufgenommen wurden, ist diese Annahme hier sicherlich nicht gerechtfertigt.

Unsere SFG-Messungen lassen vermuten (siehe unten), daß der nichtvibronische Beitrag, den wir im folgenden auch als (elektronisches) Untergrundsignal bezeichnen werden, resonant mit dem erzeugten Summenfrequenzlicht ist und mit der Frequenz ansteigt. Um dies zu überprüfen, haben wir SHG-Messungen durchgeführt, bei denen die Frequenz der SHG-Strahlung denselben Spektralbereich durchlief wie die Frequenz der SFG-Strahlung in unseren schwingungsspektroskopischen Messungen.

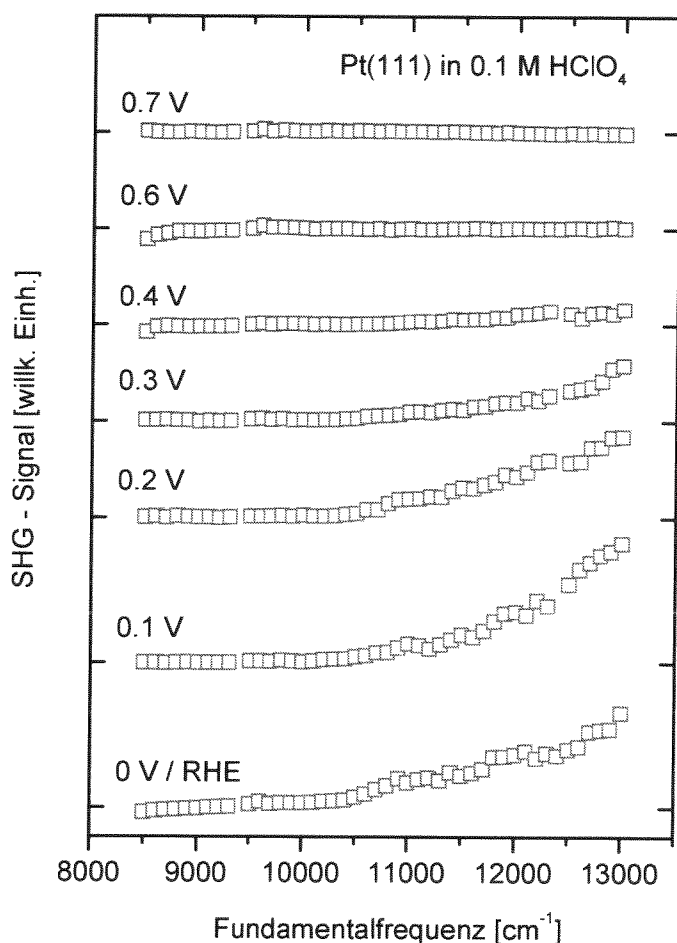


Abbildung 6.1.: Potential- und Frequenzabhängigkeit des SHG-Signals (Polarisationskombination p-in/p-out) einer wohldefinierten Pt(111)-Probe in 0.1 M HClO₄

Abbildung 6.1 zeigt diese SHG-Messungen, die unsere Vermutung bestätigen.¹ Wir erkennen aus Abbildung 6.1, daß das SHG-Signal der Platin/Elektrolyt-Grenzfläche eine starke Abhängigkeit vom angelegten Elektrodenpotential besitzt. Für Potentiale um 0 V/RHE ist das Signal am größten und nimmt mit zunehmendem Potential ab. Dieses Verhalten kann durch eine Änderung der Oberflächenladung der Platinelektrode erklärt werden: Bei einem Potential um 0 V/RHE ist die Oberfläche stark negativ

¹Für den Zusammenhang zwischen den Abszissenwerten der SHG-Spektren in Abbildung 6.1 und den Abszissenwerten der SFG-Spektren gilt in diesem Fall: $\omega_{\text{ir}} = 2\omega_{\text{fu}} - \omega_{\text{vis}}$, da $\omega_{\text{sfg}} = \omega_{\text{ir}} + \omega_{\text{vis}} \equiv \omega_{\text{shg}} = 2\omega_{\text{fu}}$ ist. Da in unseren SFG-Experimenten $\omega_{\text{vis}} \approx 18800 \text{ cm}^{-1}$ ist, entspricht eine SHG-Fundamentalfrequenz von $\omega_{\text{fu}} \approx 10000 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 13000 \text{ cm}^{-1}$) somit einer IR-Frequenz von $\omega_{\text{ir}} \approx 1200 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 7200 \text{ cm}^{-1}$) im SFG-Spektrum.

geladen. Bei einer Erhöhung des Elektrodenpotentials wird die Oberflächenladung allmählich positiver, was eine Abnahme der Elektronendichte in der Metalloberfläche und ihre Verdrängung in das Metall bewirkt und somit zu einer Abnahme der nichtlinearen Oberflächenpolarisierbarkeit führt [GS90a].

Das Untergrundsignal, das mit dem vibronischen Beitrag zum Gesamt-SFG-Signal interferiert, weist eine ähnliche Frequenz- und Potentialabhängigkeit auf wie das SHG-Signal in Abbildung 6.1. Bei der Analyse unserer Summenfrequenz-Schwingungsspektren der Platin/Elektrolyt-Grenzfläche muß diese Abhängigkeit explizit berücksichtigt werden, damit eine sinnvolle Interpretation des vibronischen Beitrags möglich ist.

6.2. O–H-Streckschwingungen in der elektrochemischen Doppelschicht

Wir haben die Grenzfläche zwischen einem Elektrolyten aus 0.1 M HClO₄ und (111)-, (100)-, (110)-orientierten Platinelektroden systematisch mit der Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie im Spektralbereich zwischen 1500 cm⁻¹ und 4000 cm⁻¹ untersucht. Für alle diese Grenzflächen sind der Verlauf und die Interpretation der Schwingungsspektren qualitativ sehr ähnlich. Voraussetzung für das Verständnis der von uns durchgeführten Analyse der Schwingungsspektren ist die Kenntnis der in der elektrochemischen Doppelschicht ablaufenden Prozesse, die ursächlich für die beobachteten Schwingungsspektren sind. Deswegen werden wir in diesem Abschnitt, stellvertretend für alle anderen Grenzflächen, zuerst die SFG-Spektren der Pt(111)/Elektrolyt-Grenzfläche besprechen und deren Implikationen diskutieren. Im nächsten Abschnitt werden wir im Detail erklären, wie wir die SFG-Spektren analysiert haben, bevor wir in den dann folgenden Abschnitten die Ergebnisse für die anderen Platinelektroden vorstellen. Vor Beginn der Summenfrequenzmessungen wurde der jeweilige Platinkristall flammengetempert und nach dem Abkühlen in den Elektrolyten aus 0.1 M HClO₄ eingetaucht, um ihn mittels zyklischer Voltametrie zu charakterisieren. Nachdem wir uns davon überzeugt hatten, daß das Voltamogramm dem einer wohldefinierten und sauberen Probenoberfläche entsprach, wurde die Probe auf dem CaF₂-Prisma der elektrochemischen Dünnschichtzelle abgesetzt und die Aufnahme der Spektren gestartet. Während des gesamten SFG-Experiments wurde der Kristall (auch zur Potentialänderung) nicht vom Prisma abgehoben. Die SFG-Messungen waren ebenso wie die Voltamogramme in unserem Meßbereich zwischen

-0.02–1.15 V vollkommen reversibel und reproduzierbar. Abbildung 6.2 zeigt Summenfrequenz-Schwingungsspektren der Grenzfläche zwischen einer Pt(111)-Elektrode und einem wässrigen Elektrolyten aus 0.1 M HClO₄. Vor und nach Beendigung der Messungen zeigte die Pt(111)-Probe ein zyklisches Voltammogramm wie in Abbildung 5.1. Die durchgezogenen und gestrichelten schwarzen Kurven sind Anpassungen an die Meßwerte gemäß der im nächsten Abschnitt beschriebenen Analyse. Diese Kurven wollen wir zunächst nicht beachten. Für jeden Meßpunkt der in diesem Kapitel gezeigten SFG-Spektren wurde über 300 Laserpulse gemittelt. Die Aufnahme eines Spektrums dauerte zwischen 70 und 90 Minuten.

Die Summenfrequenzspektren in Abbildung 6.2 zeigen allesamt eine nahezu übereinstimmende spektrale Struktur. Jedoch ist die SFG-Signalintensität für die Spektren, die für Potentiale nahe der Wasserstoffentwicklung aufgenommen wurden, am stärksten und nimmt dann mit zunehmendem Potential kontinuierlich ab. Sowohl um 1650 cm⁻¹ als auch zwischen 3000–3800 cm⁻¹ ist jeweils ein Einbruch des SFG-Signals zu beobachten. Dieser Einbruch ist auf die Absorption des infraroten Laserstrahles durch die Wassermoleküle im Dünnschichtelektrolyten (zwischen dem CaF₂-Prisma und der Platinoberfläche) sowie auf die Totalreflexion des Strahles an der CaF₂/Elektrolyt-Grenzfläche zurückzuführen. Auf beide Effekte haben wir schon in den Abschnitten 3.2.3 und 4.1 dieser Arbeit hingewiesen. Abgesehen von diesen Signaleinbrüchen ist das auffallendste Merkmal der SFG-Spektren die sich bei etwa 2300 cm⁻¹ plötzlich ändernde Steigung des SFG-Signals: Nach Durchlaufen der bei 1650 cm⁻¹ zentrierten Wasserabsorptionsbande steigt das SFG-Signal im Bereich von 1750 cm⁻¹ bis 2300 cm⁻¹ nur schwach, ab 2300 cm⁻¹ jedoch steil an, bis bei ungefähr 2800 cm⁻¹ die einsetzende Wasserabsorption das Signal wieder absinken läßt. Dieser unvermittelt einsetzende steile Anstieg des SFG-Signals läßt sich nicht durch den elektronischen Beitrag der Pt(111)/Elektrolyt-Grenzfläche zum SFG-Signal erklären, wie wir im folgenden zeigen werden. Der Vergleich mit den SHG-Spektren in Abbildung 6.1 läßt erkennen, daß das SFG-Untergrundsignal im Spektralbereich unserer Messungen von 1550 cm⁻¹ bis 4000 cm⁻¹, was SHG-Fundamentalfrequenzen von 10000 cm⁻¹ bis 11400 cm⁻¹ entspricht, nur schwach ansteigen sollte. Abbildung 6.3 zeigt als durchgezogene Kurve den Versuch einer Anpassung eines ansteigenden Untergrundes $\chi_U^{(2)}(\omega_{\text{ir}})$ an das unterste Spektrum aus Abbildung 6.2. Die Funktion $\chi_U^{(2)}(\omega_{\text{ir}})$ werden wir im nächsten Abschnitt noch genauer besprechen. Den Einfluß der elektrochemischen Dünnschichtzelle auf die spektrale Abhängigkeit des SFG-Signals haben wir dabei durch den Fresneffaktor $F_{zz}^{\text{ir}}(\omega_{\text{ir}}, d, \theta)$ der infraroten Fundamental-

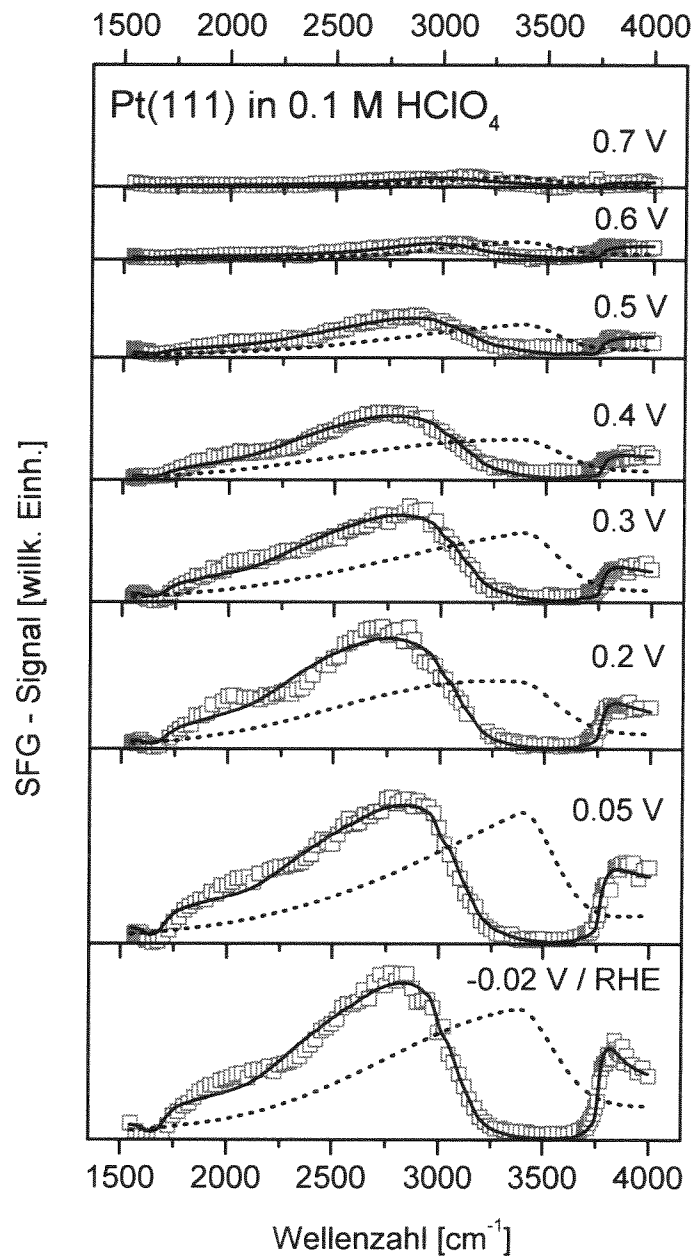


Abbildung 6.2.: SFG-Spektren der Grenzfläche zwischen einer Pt(111)-Elektrode und 0.1 M HClO₄. Die durchgezogenen und gestrichelten Kurven sind Anpassungen der Modellfunktionen (6.1) bzw. (6.2) an die Meßwerte.

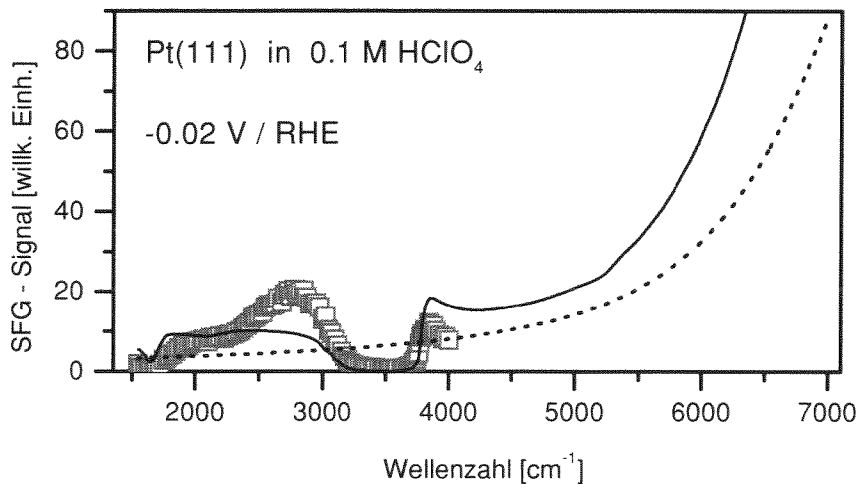


Abbildung 6.3.: Anpassung eines ansteigenden Untergrundsignals $\chi_U^{(2)}$ an das SFG-Spektrum bei -0.02 V/RHE aus Abbildung 6.2. Durchgezogene Kurve: $|\chi_U^{(2)} F_{zz}^{\text{ir}}|^2$. Gestrichelte Kurve: $|\chi_U^{(2)}|^2$

strahlung berücksichtigt (vergleiche Abbildung 4.1 auf Seite 50), so daß die Fitfunktion durch $|\chi_U^{(2)} F_{zz}^{\text{ir}}|^2$ gegeben war. Das als gestrichelte Kurve eingezeichnete reine Untergrundsignal $|\chi_U^{(2)}|^2$ weist qualitativ den gleichen Verlauf wie die SHG-Spektren in Abbildung 6.1 auf. Unsere SFG-Spektren in Abbildung 6.2 sind folglich nicht alleine durch das schwach ansteigende SFG-Untergrundsignal zu erklären. Nur durch die Berücksichtigung eines zusätzlichen vibronischen Beitrags, der ein großes Signal bei 2800 cm^{-1} liefert und zudem auch eine große Halbwertsbreite besitzt, können die Spektren befriedigend angepaßt werden.

Die Schwingungsfrequenzen von Adsorbat-Pt-Bindungen, von adsorbierten oder in der Doppelschicht vorhandenen Perchlorat-Ionen [Saw93] sowie von adsorbiertem Wasserstoff [Kae72] sind zu niedrig, um die vibronische Resonanz erklären zu können. Hydroxid-Ionen (OH^-) sind in einem Elektrolyten aus 0.1 M HClO_4 in nur sehr geringer Anzahl vorhanden. Adsorbierte OH^- -Ionen werden erst für Potentiale größer als 0.6 V/RHE auf der Pt(111)-Fläche erwartet [AJG86]. Die einzigen Spezies, die sonst noch in der elektrochemischen Doppelschicht bzw. als Adsorbat auf der Elektrodenoberfläche vorhanden und die Ursache der in unseren SFG-Spektren beobachteten Schwingungsbande sein könnten, sind somit (hydratisierte) H_3O^+ -Ionen und H_2O -Moleküle. Um diese Möglichkeit zu prüfen, haben wir ebenfalls SFG-Messungen an der Grenzfläche zwischen einer Pt(111)-Probe und einem Elektrolyten

aus 0.1 M HClO₄ in D₂O durchgeführt, die wir in Abbildung 6.4 zeigen. Wie schon zuvor, wollen wir die durchgezogenen und gestrichelten Kurven, die Anpassungen an die Meßwerte gemäß der im nächsten Abschnitt beschriebenen Analyse sind, zunächst noch nicht beachten. In Abbildung 6.4 ist zu erkennen, daß die in dem D₂O-haltigen Elektrolyten aufgenommenen SFG-Spektren, abgesehen von dem geänderten spektralen Verlauf, eine zu den Spektren in Abbildung 6.2 analoge Potentialabhängigkeit aufweisen. Der im H₂O-haltigen Elektrolyten bei 2300 cm⁻¹ beobachtete starke Anstieg des SFG-Signals ist jedoch, ebenso wie der durch die Absorption der infraroten Laserstrahlung bewirkte Signal-Einbruch, im D₂O-haltigen Elektrolyten zu kleineren Frequenzen hin verschoben. Diese Frequenzverschiebung ist charakteristisch für die Substitution der H-Atome durch D-Atome im Elektrolyten und die damit verbundene Massenänderung der Oszillatoren, und belegt somit eindeutig, daß die vibronische Resonanz durch H₂O-Moleküle oder (hydratisierte) Hydronium-Ionen verursacht wird, die sich in der elektrochemischen Doppelschicht befinden. Da wir die Summenfrequenzstrahlung dieser Moleküle detektieren, müssen sie in einer Vorzugsrichtung orientiert und in einer Struktur ohne Inversionssymmetrie angeordnet sein. Eine solche Ausrichtung kann z. B. durch die spezifische Adsorption der Moleküle auf der Platinelektrode, durch die Ladung auf der Elektrode oder durch das in der elektrochemischen Doppelschicht herrschende elektrische Feld hervorgerufen werden.

Es ist jedoch fraglich, welche Schwingungsmoden der Wassermoleküle oder der (hydratisierten) Hydronium-Ionen die Summenfrequenz-Schwingungsspektren in Abbildung 6.2 erklären können. Die Schwingungsfrequenzen der O–H-Biegeschwingungen von freien und kondensierten Wassermolekülen liegen bei 1588 cm⁻¹ [Fra69] bzw. bei etwa 1650 cm⁻¹ [Pal98] und sind somit definitiv zu niedrig, um den starken Anstieg des SFG-Signals zwischen 2300 cm⁻¹ und 2800 cm⁻¹ in Abbildung 6.2 hervorrufen zu können. Die symmetrische und antisymmetrische O–H-Streckschwingung des freien H₂O-Moleküls liegen bei 3657 cm⁻¹ bzw. 3756 cm⁻¹ [Sex80]. Zwar bewirken die in der flüssigen Phase (und auch bei Multilagenbedeckung auf Pt-Oberflächen [Iba80, Sex80]) auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen eine Absenkung der O–H-Streckschwingungsfrequenz um ca. 300 cm⁻¹ und eine auf etwa 390 cm⁻¹ vergrößerte Halbwertsbreite der Streckschwingungsbande, aber auch diese Werte können die experimentellen Beobachtungen nicht erklären.

Hermansson hat mit Hartree-Fock-Rechnungen den Einfluß eines starken, homogenen elektrischen Feldes auf die O–H-Streckschwingungsfrequenz eines isolierten

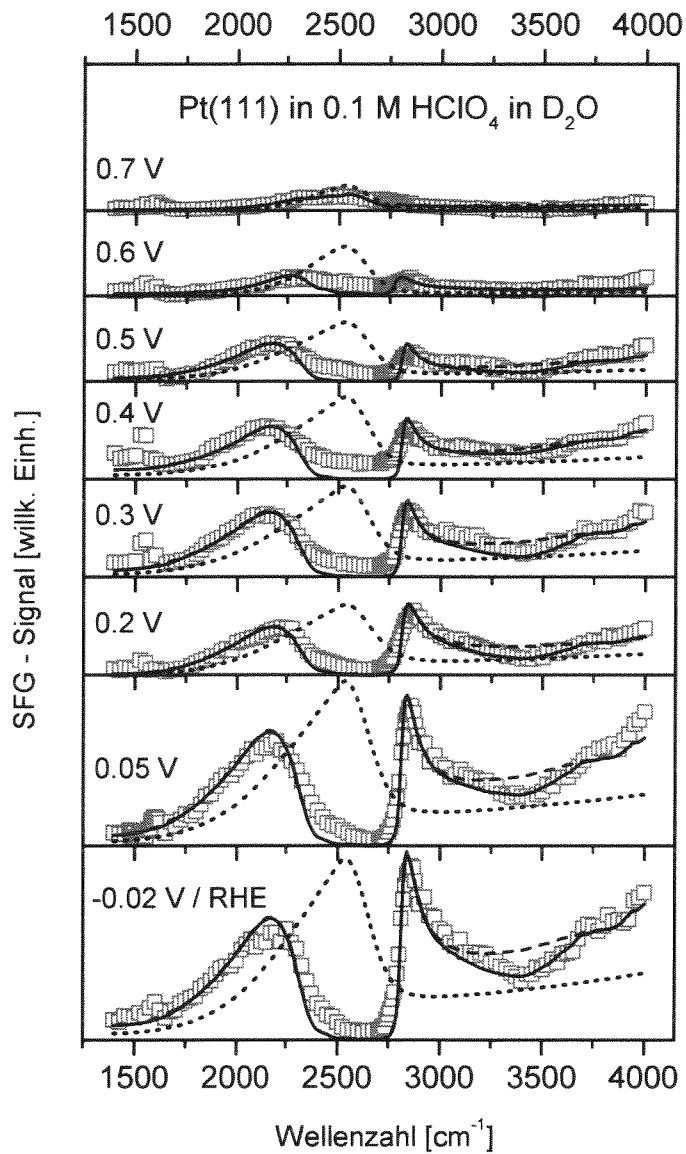


Abbildung 6.4.: SFG-Spektren der Grenzfläche zwischen einer Pt(111)-Elektrode und 0.1 M HClO₄ in D₂O. Die lang und kurz gestrichelten Kurven sind Anpassungen der Modellfunktionen (6.1) bzw. (6.2) an die Meßwerte. Die durchgezogenen Kurven sind Anpassungen der Modellfunktion (6.1) an die Meßwerte unter zusätzlicher Berücksichtigung einer geringen H₂O-Absorption.

Wassermoleküls untersucht [Her93]. Er benutzte für seine Rechnungen ein HDO-Molekül, so daß die O–H- von der O–D-Streckschwingung entkoppelt war, und wählte die Richtung des von außen aufgeprägten elektrischen Feldes parallel zur O–H-Bindungsachse. Seine Rechnungen ergaben eine nichtlineare Abhängigkeit der O–H-Streckschwingungsfrequenz ω_{OH} vom elektrischen Feld E : $\omega_{\text{OH}}(E) \approx \omega_{\text{OH}}(0) - cE^2$ ($c = \text{konst.}$). Für eine elektrische Feldstärke von $5 \cdot 10^8 \text{ V/cm}$ erhielt Hermansson eine im Vergleich zum freien ($E = 0$) HDO-Molekül um ungefähr 800 cm^{-1} verringerte O–H-Streckschwingungsfrequenz.

Es ist bekannt, daß in der Doppelschicht elektrochemischer Grenzflächen sehr hohe elektrische Feldstärken auftreten können [Ham98]. Eine einfache Abschätzung soll dies verdeutlichen:

1. Als einfachstes Modell der elektrochemischen Doppelschicht betrachten wir einen geladenen Plattenkondensator. Eine der beiden Platten wird mit der geladenen Elektrodenoberfläche identifiziert, die andere entspricht den Ladungsschwerpunkten der (solvatisierten) Überschüssen in der Doppelschicht. Besitzen die Platten eine Ladungsdichte von $25 \mu\text{C/cm}^2$, die der Größenordnung von auf Platinelektroden befindlichen Ladungsdichten entspricht [Ham96, Wea98], so wird im Kondensator ein homogenes elektrisches Feld von $\approx 2.8 \cdot 10^8 \text{ V/cm}$ erzeugt.
2. Als weiteres Beispiel betrachten wir das stark inhomogene elektrische Feld, das von einer einzelnen Punktladung ($q = 1e$) im Abstand von 4.4 \AA von einem unendlich ausgedehnten, ebenen Leiter erzeugt wird. Die maximale elektrische Feldstärke im Abstand von 2.4 \AA von der Oberfläche beträgt $\approx 3.9 \cdot 10^8 \text{ V/cm}$. Dabei sind 2.4 \AA und 4.4 \AA die Abstände von der Elektrodenoberfläche, die in einer Computersimulation für die in der ersten und zweiten Wasserlage befindlichen H_2O - bzw. H_3O^+ -Moleküle gefunden wurden [Pec98, Sch].

Es ist also durchaus vorstellbar, daß ein ähnlicher Mechanismus, wie der von Hermansson beschriebene elektrische Feldeffekt [Her93], an der Platin/Elektrolyt-Grenzfläche wirkt und zu einer starken Rotverschiebung der O–H-Streckschwingungen von Wassermolekülen in der elektrochemischen Doppelschicht führt.

Die Platinoberfläche trägt für Potentiale nahe der Wasserstoffentwicklung, für die wir die größten Signalintensitäten der Wasserschwingungen beobachten, eine negative Ladung [Ham96, Wea98]. In einem Elektrolyten aus 0.1 M HClO_4 bilden die positiv geladenen Hydronium-Ionen (H_3O^+) die Gegenladungen zur negativ geladenen

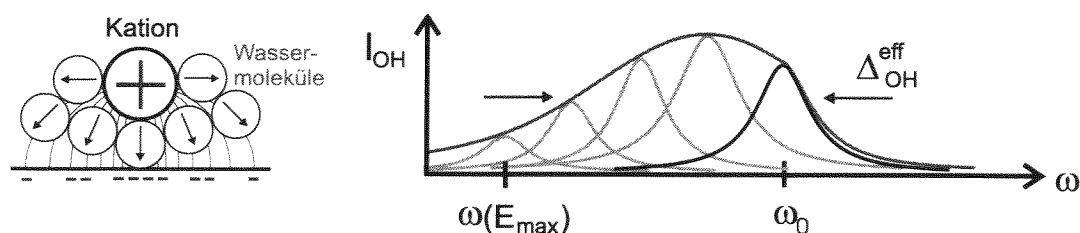


Abbildung 6.5.: Vereinfachtes Modell der feldinduzierten inhomogenen Verbreiterung der O–H-Streckschwingungsbande: inhomogene Feldverteilung in der elektrochemischen Doppelschicht (links) und die resultierende asymmetrische Linienform der Streckschwingungsbande (rechts).

Oberfläche und werden sich deswegen (im Vergleich zur Konzentration im Volumenelektrolyten) in der Doppelschicht anreichern. Zur Erklärung unserer Summenfrequenzspektren schlagen wir nun folgendes einfache Modell vor: Die Hydronium-Ionen, die sich in unmittelbarer Nähe der Platinoberfläche befinden, verursachen ein stark inhomogenes elektrisches Feld, in dem sich die Wasserdipole (teilweise) ausrichten, siehe Abbildung 6.5 links. Die starke Inhomogenität des elektrischen Feldes führt dazu, daß die H_2O -Moleküle ein lokal unterschiedlich großes Feld spüren und somit auch eine unterschiedlich große Rotverschiebung erfahren. Wie unsere Analyse zeigen wird, beträgt die Frequenzverschiebung für einzelne Wassermoleküle bis zu mehr als 1000 cm^{-1} . Die maximale Feldverbreiterung ist durch das in der Doppelschicht herrschende maximale elektrische Feld E_{max} bestimmt. Da das elektrische Feld in der Doppelschicht durch die entsprechende Ausrichtung der Wasserdipole im Feld nur zu einer Absenkung der Schwingungsfrequenz der H_2O -Moleküle führen kann, ergibt sich eine asymmetrische Linienform der O–H-Streckschwingungsbande, siehe Abbildung 6.5 rechts. Die Beiträge zur Streckschwingungsbande mit der maximalen Frequenz sollten infolgedessen, wie die wasserstoffbrückengebundenen H_2O -Moleküle des Elektrolyten, eine Schwerpunktsfrequenz ω_0 von ungefähr 3380 cm^{-1} und eine Halbwertsbreite von etwa 390 cm^{-1} besitzen. Die Halbwertsbreite der resultierenden O–H-Streckschwingungsbande wollen wir im folgenden mit $\Delta_{\text{OH}}^{\text{eff}}$ bezeichnen. Auch die Potentialabhängigkeit der Summenfrequenzspektren können wir im Rahmen unseres Modelles erklären. Diesen Punkt werden wir später noch einmal aufgreifen.

Obwohl wir mit dem soeben vorgestellten einfachen Modell unsere SFG-Spektren quantitativ erklären können, hat das Modell natürlich spekulative Züge. So

können wir aufgrund des Transmissionseinbruches des infraroten Laserstrahles im Bereich von ca. $3000\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ keine Aussage über die genaue Form bzw. über eine etwaige Feinstruktur der O–H–Streckschwingungsbande machen, die Rückschlüsse auf die Bindungsstruktur oder Orientierung der H_2O -Moleküle in der Doppelschicht erlauben würde. Auch können wir nicht mit Sicherheit sagen, ob und inwieweit es gerechtfertigt ist, die von uns beobachtete Frequenzabsenkung der O–H–Streckschwingungen durch den von Hermansson [Her93] berechneten Feldeffekt zu beschreiben. Es ist zu bedenken, daß die Rechnungen von Hermansson für die entkoppelte O–H–Streckschwingung eines HDO-Moleküls durchgeführt wurden und das äußere Feld in Richtung der O–H-Bindungsachse angelegt wurde. Dies entspricht unter Umständen nicht den realen Bedingungen, da zum einem die beiden O–H–Streckschwingungen miteinander koppeln und zum anderen die Wassermoleküle eine Orientierung parallel zur elektrischen Feldstärke anstreben. Denkbar ist zudem auch, daß die von uns beobachteten starken Frequenzabsenkungen nur mittelbar durch das elektrische Feld in der Doppelschicht verursacht werden, und daß dabei auch chemische Effekte eine wichtige Rolle spielen.

6.3. Analyse der Schwingungsspektren

Nachdem wir im vorherigen Abschnitt ein Modell für die Wassermoleküle der Doppelschicht, die zum SFG-Signal beitragen, entwickelt haben, wollen wir nun im Detail die Analyse unserer Summenfrequenz-Schwingungsspektren der Platin/Elektrolyt-Grenzfläche beschreiben.

An die gemessenen Summenfrequenz-Schwingungsspektren haben wir Modellfunktionen der Form

$$(6.1) \quad I_{\text{sfg}}(\omega_{\text{ir}}) = \left| \left(\chi_{\text{OH}}^{(2)}(\omega_{\text{ir}}) + \chi_{\text{U}}^{(2)}(\omega_{\text{ir}}) \right) \mathbf{F}_{zz}^{\text{ir}}(\omega_{\text{ir}}, d, \theta) \right|^2$$

angepaßt. Die nichtlinearen Suszeptibilitäten $\chi_{\text{OH}}^{(2)}(\omega_{\text{ir}})$ und $\chi_{\text{U}}^{(2)}(\omega_{\text{ir}})$, die wir im folgenden erläutern werden, beschreiben den Beitrag der O–H–Streckschwingungen bzw. den elektronischen Beitrag zum SFG-Signal. Den Einfluß der elektrochemischen Dünnschichtzelle auf den spektralen Verlauf des SFG-Signals haben wir durch den Fresneffaktor $\mathbf{F}_{zz}^{\text{ir}}(\omega_{\text{ir}}, d, \theta)$ der infraroten Fundamentalstrahlung berücksichtigt. Die Anpassungen (6.1) an die Meßwerte sind in unseren SFG-Spektren als durchgezogene

Kurven eingezeichnet. Zusätzlich haben wir als gestrichelte Kurven die Funktionen

$$(6.2) \quad I'_{\text{sfg}}(\omega_{\text{ir}}) = \left| \chi_{\text{OH}}^{(2)}(\omega_{\text{ir}}) + \chi_{\text{U}}^{(2)}(\omega_{\text{ir}}) \right|^2$$

aufgetragen, die den spektralen Verlauf des reinen Grenzflächen-SFG-Signals, ohne die im Volumen des Dünnschichtelektrolyts auftretenden Phänomene wie IR-Absorption, Total- und Vielfachreflexionen, zu veranschaulichen. Um den störenden Einfluß der IR-Absorption im Volumenelektrolyten auf die Ergebnisse unserer Analyse zu minimieren, haben wir die SFG-Meßwerte, die am stärksten durch die Absorption betroffen waren, bei den Anpassungen der Modellfunktion (6.1) an die SFG-Spektren nicht berücksichtigt. Für die SFG-Spektren in Abbildung 6.2 waren dies z. B. die Meßwerte zwischen 3250 cm^{-1} und 3700 cm^{-1} .

Vibronischer Beitrag

Um eine asymmetrische Linienform der O–H-Streckschwingungsbande zu modellieren, vergleiche Abbildung 6.5, haben wir die Funktion

$$(6.3) \quad \chi_{\text{OH}}^{(2)}(\omega) = \chi_{\text{V}}^{(2)}(\omega) \Theta(\omega)$$

benutzt, wobei

$$(6.4) \quad \begin{aligned} \chi_{\text{V}}^{(2)}(\omega) &= \chi_{\text{V}}^{(2)}(\omega; A_{\text{OH}}, \omega_{\text{OH}}, \gamma_{\text{OH}}, \varphi_{\text{OH}}, \Delta_{\text{OH}}) \\ &= A_{\text{OH}} e^{i\varphi_{\text{OH}}} \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\Delta_{\text{OH}}\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{e^{-\ln 2 \left(\frac{\omega_{\text{OH}} - \omega'}{\Delta_{\text{OH}}/2} \right)^2} d\omega'}{\omega - \omega' + i\gamma_{\text{OH}}/2}, \end{aligned}$$

$$(6.5) \quad \Theta(\omega) = \Theta(\omega; \omega_{\text{Stufe}}, \Delta_{\text{Stufe}}) = \begin{cases} 1, & \text{falls } \omega \leq \omega_{\text{OH}}, \\ e^{-\frac{\ln 2}{2} \left(\frac{\omega - \omega_{\text{Stufe}}}{\Delta_{\text{Stufe}}/2} \right)^2}, & \text{falls } \omega > \omega_{\text{OH}}, \end{cases}$$

und $\omega_{\text{Stufe}} \geq \omega_{\text{OH}}$ ist. Die Funktion $\chi_{\text{V}}^{(2)}(\omega)$ wurde schon in Abschnitt 2.5 dieser Arbeit ausführlich diskutiert. Sie beschreibt eine inhomogen verbreiterte Schwingungsbande. Da $\chi_{\text{V}}^{(2)}(\omega)$ symmetrisch zu ω_{OH} ist, wir aber eine asymmetrische Linienform der O–H-Streckschwingungsbande erwarten, multiplizieren wir sie mit der Funktion $\Theta(\omega; \omega_{\text{Stufe}}, \Delta_{\text{Stufe}})$. Diese Funktion stellt eine „aufgeweichte“ Stufenfunktion dar, deren (Betrags-) Quadrat rechts von ω_{Stufe} wie eine Gausskurve mit der Halbwertsbreite Δ_{Stufe} auf null abfällt. Für die Parameter ω_{Stufe} und Δ_{Stufe} haben wir die Werte

3380 cm⁻¹ bzw. 390 cm⁻¹ angenommen,² in Einklang mit unseren Ausführungen im vorherigen Abschnitt, daß die O–H-Streckschwingungen durch das elektrische Feld nur zu kleineren Frequenzen hin verschoben werden. Das Produkt (6.3) der beiden Funktionen beschreibt somit eine asymmetrische Linienform, ähnlich wie in Abbildung 6.5 rechts. ω_{OH} und φ_{OH} bestimmen die Zentralfrequenz und die Phase der O–H-Streckschwingungsbande. Der Parameter γ_{OH} ist die Lorentz-Halbwertsbreite eines einzelnen Wasseroszillators. Da wir den genauen Wert dieses Parameters nicht kannten, die Linienform der Funktion (6.4) jedoch nicht von diesem Wert beeinflusst wird, solange $\gamma_{\text{OH}} \ll \Delta_{\text{OH}}$ gilt – was bei den Linienbreiten der Streckschwingungsbande immer erfüllt ist –, haben wir γ_{OH} willkürlich auf 6 cm⁻¹ festgesetzt. Die Fitparameter A_{OH} und Δ_{OH} der Funktion $\chi_{\text{OH}}^{(2)}(\omega)$ haben keine direkte physikalische Bedeutung, dienen uns jedoch zur Berechnung der effektiven Amplitude $A_{\text{OH}}^{\text{eff}}$ der asymmetrischen O–H-Streckschwingungsbande (siehe unten).

Leider ist die Halbwertsbreite, mit der die Schwingungsfrequenzen der asymmetrischen O–H-Streckschwingungsbande verteilt sind und die wir hier mit $\Delta_{\text{OH}}^{\text{eff}}$ bezeichnen, nicht direkt durch die Fitparameter gegeben. In Abschnitt 2.5 hatten wir jedoch gezeigt, daß die in den SFG-Spektren auftretende Halbwertsbreite Δ_{I} für eine inhomogen verbreiterte, symmetrische Schwingungsbande immer größer als die Halbwertsbreite Δ ist, mit der die Schwingungsfrequenzen verteilt sind. Für $\gamma \ll \Delta$ hatten wir den empirischen Zusammenhang $\Delta^{\text{I}} \approx 1.2 * \Delta$ ermittelt. Dementsprechend sollte dieser Zusammenhang näherungsweise auch für eine inhomogen verbreiterte, asymmetrische Schwingungsbande und somit auch für unsere O–H-Streckschwingungsbande gelten. Deswegen haben wir für jede Anpassung die Halbwertsbreite $\Delta_{\text{OH}}^{\text{I}}$ der SFG-Intensitätsfunktion $|\chi_{\text{OH}}^{(2)}(\omega)|^2$ berechnet und daraus die Halbwertsbreite $\Delta_{\text{OH}}^{\text{eff}}$ der O–H-Streckschwingungsbande bestimmt:

$$(6.6) \quad \Delta_{\text{OH}}^{\text{eff}} = \frac{\Delta_{\text{OH}}^{\text{I}}}{1.2}$$

Wie aus Gleichung (6.3) ersichtlich ist, ist die aus den Anpassungen (6.1) erhaltene SFG-Amplitude A_{OH} auf die Halbwertsbreite Δ_{OH} der symmetrischen Funktion (6.4) bezogen. Deswegen haben wir für jede Anpassung mit

$$(6.7) \quad A_{\text{OH}}^{\text{eff}} = \begin{cases} A_{\text{OH}} \frac{\Delta_{\text{OH}}^{\text{eff}}}{\Delta_{\text{OH}}} & \text{falls } \Delta_{\text{OH}}^{\text{eff}} < \Delta_{\text{OH}} \\ A_{\text{OH}} & \text{falls } \Delta_{\text{OH}}^{\text{eff}} \geq \Delta_{\text{OH}} \end{cases}$$

²Für die Analyse der in SFG-Messungen in einem D₂O-haltigen Elektrolyten wurde $\omega_{\text{Stufe}} = 2515 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta_{\text{Stufe}} = 290 \text{ cm}^{-1}$ angenommen.

eine effektive SFG-Amplitude $A_{\text{OH}}^{\text{eff}}$ berechnet, die auf die Halbwertsbreite $\Delta_{\text{OH}}^{\text{eff}}$ der Funktion (6.3) bezogen ist und die somit der eigentlichen SFG-Effizienz der O–H-Streckschwingungsbande entspricht.

Elektronischer Beitrag

Den elektronischen Beitrag zum SFG-Signal haben wir durch die Funktion

$$(6.8) \quad \chi_{\text{U}}^{(2)}(\omega) = \chi_{\text{V}}^{(2)}(\omega; A_{\text{U}}, \omega_{\text{U}}, \gamma_{\text{U}}, \varphi_{\text{U}}, \Delta_{\text{U}}) = A_{\text{U}} e^{i\varphi_{\text{U}}} \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\Delta_{\text{U}}\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{e^{-\ln 2 \left(\frac{\omega_{\text{U}} - \omega'}{\Delta_{\text{U}}/2}\right)^2} d\omega'}{\omega - \omega' + i\gamma_{\text{U}}/2}$$

beschrieben. Die Parameter $A_{\text{U}}, \omega_{\text{U}}, \gamma_{\text{U}}, \varphi_{\text{U}}$ und Δ_{U} sind die Amplitude, die Resonanzfrequenz, die Lorentz-Halbwertsbreite, die Phase und die Gauss-Halbwertsbreite des Untergrundsignals. Wie auch für den vibronischen Beitrag wurde γ_{U} willkürlich auf 6 cm^{-1} gesetzt. Da zu den SFG-Spektren nur der Ausläufer der ansteigenden Flanke des Untergrundsignals beiträgt, ist die Funktion $\chi_{\text{U}}^{(2)}(\omega)$ mit einer beträchtlichen Unsicherheit behaftet. Deshalb haben wir die Resonanzfrequenz und die Gauss-Halbwertsbreite bei den Anpassungen auf 8500 cm^{-1} bzw. 2500 cm^{-1} festgesetzt. Diese Werte haben wir aus den SHG-Spektren in Abbildung 6.1 bestimmt. Da die Amplitude A_{U} jedoch frei anpaßbar war, war weiterhin sichergestellt, daß die potentialabhängige Signalintensität des Untergrundsignals richtig erfaßt wurde.

$\mathbf{F}_{zz}^{\text{ir}}(\omega_{\text{ir}}, d, \theta)$

Den Einfluß des Dünnschichtelektrolyten auf den spektralen Verlauf des SFG-Signals haben wir bei der Analyse der Summenfrequenzspektren durch den Fresneffaktor des infraroten Laserstrahles $\mathbf{F}_{zz}^{\text{ir}}(\omega_{\text{ir}}, d, \theta)$ berücksichtigt, den wir für das Schichtsystem $\text{CaF}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Pt}$ (bzw. $\text{CaF}_2/\text{D}_2\text{O}/\text{Pt}$) berechnet haben.

Den Einfluß der Elektrolytschichtdicke d auf das SFG-Signal hatten wir schon in Abbildung 4.1 illustriert. An dieser Stelle wollen wir darauf hinweisen, daß der Verlauf des SFG-Spektrums im Bereich von $3700\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ sehr stark vom Einfallswinkel θ des infraroten Laserstrahles auf die CaF_2 -Prisma/Elektrolyt-Grenzfläche der elektrochemischen Dünnschichtzelle beeinflusst wird. Dies veranschaulichen wir in Abbildung 6.6, in der wir die spektrale Abhängigkeit des Betragsquadrates des Fresneffaktors $|\mathbf{F}_{zz}^{\text{ir}}|^2$ für verschiedene Einfallswinkel θ bei einer Schichtdicke von $d = 2 \mu\text{m}$ aufgetragen haben. Der Grund für dieses Verhalten ist die Totalreflexion des infraroten Laserstrahles an der $\text{CaF}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Grenzfläche, deren Grenzwinkel

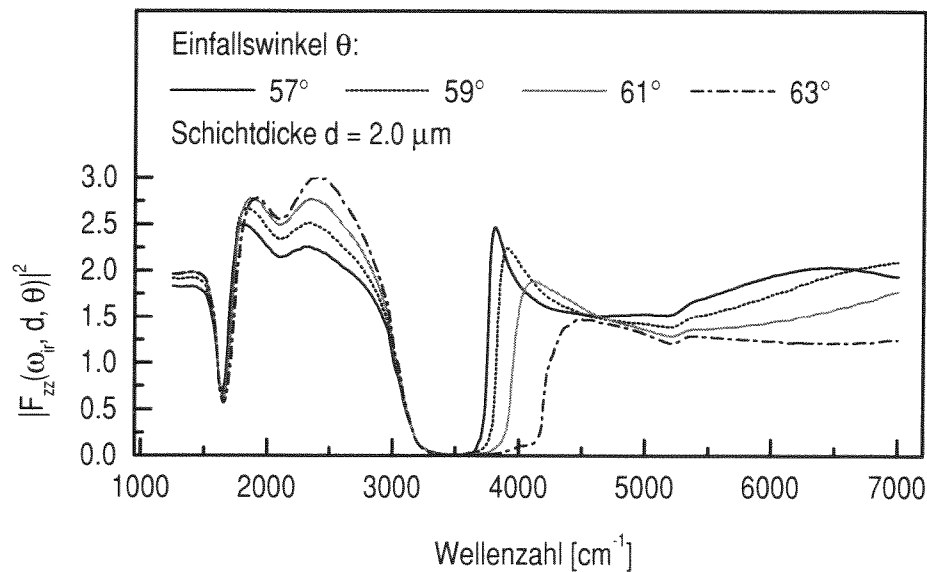


Abbildung 6.6.: Spektrale Abhängigkeit des Betragsquadrates des Fresneffaktors $|F_{zz}^{\text{ir}}(\omega_{\text{ir}}, d, \theta)|^2$ der infraroten Fundamentalstrahlung für das Schichtsystem $\text{CaF}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Pt}$ für verschiedene Einfallswinkel θ bei einer H_2O -Schichtdicke von $d = 2\mu\text{m}$

in diesem Spektralbereich Werte kleiner als 60° annimmt. Man vergleiche unsere diesbezügliche Diskussion in Abschnitt 3.2.3. In unseren Experimenten sollte der Einfallswinkel nominell 60° betragen. Eine leicht unterschiedliche Justage der Laserstrahlen von Meßtag zu Meßtag die zu einer Einfallswinkelabweichung von ca. $\pm 2^\circ$ führt, ließ sich jedoch nicht vermeiden. Deswegen weisen die gezeigten Spektrenserien gerade zwischen $3700\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ einen stark unterschiedlichen Verlauf auf, während sie für kleinere Frequenzen qualitativ sehr gut übereinstimmen.

Den Einfallswinkel θ , der sehr leicht aus dem charakteristischen, plötzlichen Anstieg des SFG-Signals im Spektralbereich zwischen $3700\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ zu bestimmen war, haben wir bei der Analyse der SFG-Spektren festgehalten. Die effektive Schichtdicke d des Dünnschichtelektrolyten wurde hingegen als zusätzlicher Fitparameter angenommen.

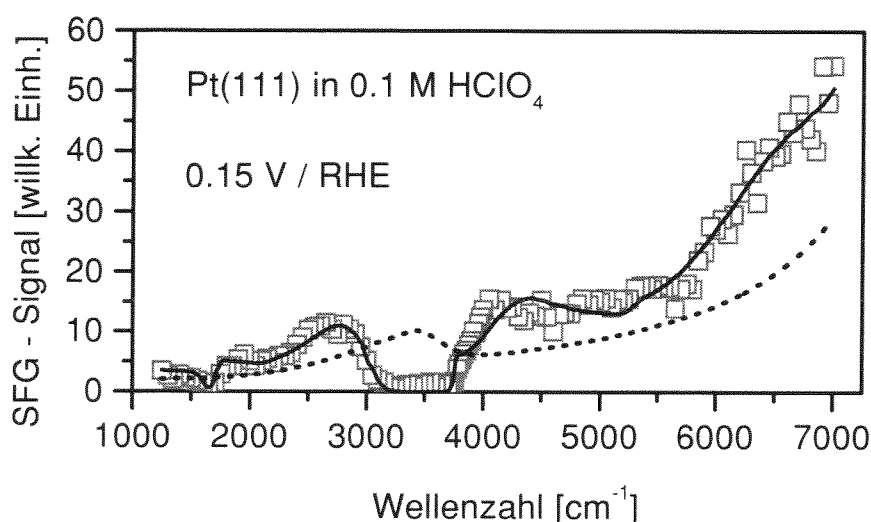


Abbildung 6.7.: SFG-Spektrum der Grenzfläche zwischen einer Pt(111)-Elektrode und 0.1 M HClO₄ bei 0.15 V/RHE. Die durchgezogenen und gestrichelten Kurven sind Anpassungen der Modellfunktionen (6.1) bzw. (6.2) an die Meßwerte.

6.4. Potentialabhängigkeit der O–H-Streckschwingungsbande

6.4.1. Pt(111)

Pt(111) in 0.1 M HClO₄

Bevor wir auf den wichtigen Aspekt der Potentialabhängigkeit der O–H-Streckschwingungsbande zu sprechen kommen, zeigen wir in Abbildung 6.7 ein weiteres Summenfrequenz-Schwingungsspektrum der Pt(111)/Elektrolyt-Grenzfläche. Im Gegensatz zu den Spektren in Abbildung 6.2 wurde dieses Spektrum im Frequenzbereich von 1250–7000 cm⁻¹ aufgenommen. Da das Spektrum bei einem Potential von 0.15 V/RHE gemessen wurde, sollten wir es mit dem Spektrum bei 0.2 V in Abbildung 6.2 vergleichen. Beide Spektren zeigen für Wellenzahlen kleiner als 3750 cm⁻¹ einen nahezu identischen Verlauf. Der abweichende Verlauf im Bereich zwischen 3750 cm⁻¹ und 4000 cm⁻¹ läßt sich leicht durch eine unterschiedliche Schichtdicke des Dünnschichtelektrolyten und/oder einen leicht unterschiedlichen Einfallswinkel auf die CaF₂-Prisma/Elektrolyt-Grenzfläche erklären. Für Frequenzen größer als 4000 cm⁻¹ zeigt das SFG-Spektrum in Abbildung 6.7 deutlich den Anstieg des elektronischen Untergrundsignals. Wir haben auch im Spektralbereich zwischen 1250–7000 cm⁻¹ SFG-Spektren

als Funktion des Potentials gemessen. Leider nahm die zur Verfügung stehende Intensität der infraroten Laserstrahlung zwischen $4000\text{--}7000\text{ cm}^{-1}$ mit größer werdender Frequenz stark ab, was zu einer Unsicherheit der in diesem Spektralbereich gemessenen SFG-Signalintensitäten führte. Dies zeigt sich im Spektrum in Abbildung 6.7 z. B. in der stärkeren Streuung der Meßwerte zwischen $5500\text{--}7000\text{ cm}^{-1}$. So erhielten wir außerdem für SFG-Spektren, die ansonsten unter identischen Bedingungen aufgenommen wurden, zwischen $5500\text{--}7000\text{ cm}^{-1}$ sehr stark abweichende SFG-Intensitäten. Da solche Schwankungen die Analyse der O-H-Streckschwingungsbande störend beeinflusst hätten, haben wir für die Analyse der Potentialabhängigkeit die zwischen $1500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ gemessenen Spektrenserien verwendet.

Besonders lohnend ist an dieser Stelle noch einmal der Vergleich mit den SHG-Spektren des elektronischen Untergrundsignals in Abbildung 6.1. Die um den Einfluß des Dünnschichtelektrolyten „bereinigte“ Anpassung (6.2) an die Meßwerte (gestrichelte Kurve in Abbildung 6.7) zeigt die zu größeren Frequenzen ansteigende Flanke der elektronischen Resonanz, der eine zu kleineren Wellenzahlen verbreiterte Schwingungsbande überlagert ist. Die starke Verbreiterung der Schwingungsbande ist besonders gut in den Anpassungen (6.2) an die Spektren in Abbildung 6.2 zu erkennen. Im Vergleich zur O-H-Streckschwingungsfrequenz von Wasserstoffbrücken-gebundenen H_2O -Molekülen, die bei etwa 3380 cm^{-1} liegt, sind die Schwingungsfrequenzen von einzelnen Molekülen in der Doppelschicht durch das starke elektrische Feld um bis zu 1000 cm^{-1} rotverschoben.

In den Abbildungen 6.8 und 6.9 haben wir die Potentialabhängigkeit der effektiven SFG-Amplitude $A_{\text{OH}}^{\text{eff}}$ (6.7) und der effektiven Halbwertsbreite $\Delta_{\text{OH}}^{\text{eff}}$ (6.6) der O-H-Streckschwingungsbande aufgetragen, die wir aus Anpassungen der Modellfunktion (6.1) an die Summenfrequenz-Schwingungsspektren in Abbildung 6.2 berechnet haben. Bevor wir auf diese Ergebnisse eingehen, wollen wir betonen, daß unsere Analyse natürlich mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist. So ist uns die genaue Form der O-H-Streckschwingungsbande nicht bekannt, und wir wissen auch nicht, ob die Wasserbande eine Feinstruktur besitzt, d. h. aus mehreren benachbarten Schwingungsbanden besteht, die uns jedoch infolge der IR-Absorption im Volumelektrolyten verborgen bleibt. Es ist somit nicht sicher, daß die für die Auswertung benutzte Modellfunktion (6.1) einer asymmetrisch und inhomogen verbreiteten Schwingungsbande die Realität richtig beschreibt. Folglich können auch die von uns angegebenen absoluten Werte der SFG-Amplitude und der Halbwertsbreite der O-H-Streckschwingungsbande fehlerhaft sein. Allerdings, und dies ist ein überaus

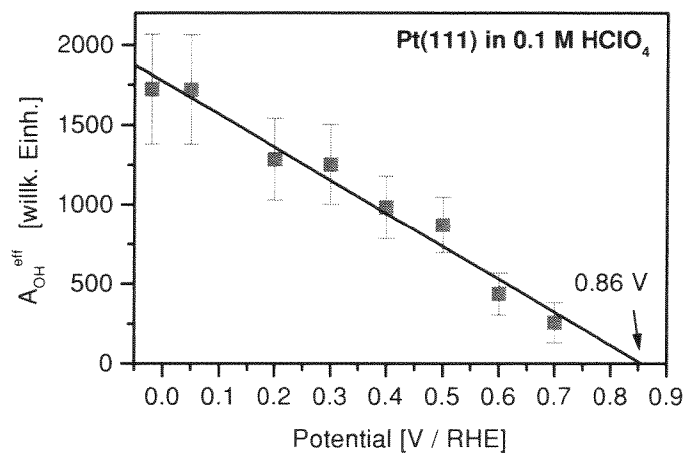


Abbildung 6.8.: Potentialabhängigkeit der effektiven Amplitude $A_{\text{OH}}^{\text{eff}}$ der an der Pt(111)/Elektrolyt-Grenzfläche gemessenen O–H-Streckschwingungsbande. Die durchgezogene Linie ist die Regressionsgerade für die Amplitudenwerte.

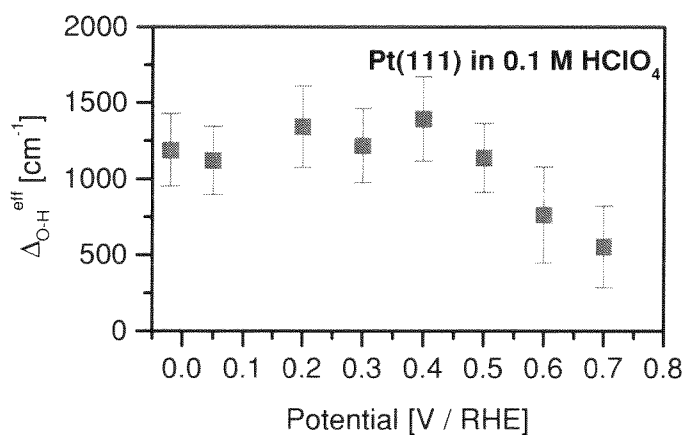


Abbildung 6.9.: Potentialabhängigkeit der effektiven Halbwertsbreite $\Delta_{\text{OH}}^{\text{eff}}$ der an der Pt(111)/Elektrolyt-Grenzfläche gemessenen O–H-Streckschwingungsbande

wichtiger Punkt, bleiben die Aussagen, die wir im folgenden über die Potentialabhängigkeit der Wasserschwingungen machen werden, und die Schlußfolgerungen die wir aus dieser Abhängigkeit ableiten, davon unberührt.

In Abbildung 6.8 ist die Potentialabhängigkeit der effektiven SFG-Amplitude $A_{\text{OH}}^{\text{eff}}$ (6.7) dargestellt, die wir aus Anpassungen der Modellfunktion (6.1) an die Summenfrequenz-Schwingungsspektren in Abbildung 6.2 berechnet haben. Die durchgezogene Kurve ist die Regressionsgerade für die ermittelten Amplitudenwerte. Es ist offensichtlich, daß die Amplitude der O–H-Streckschwingungsbande eine lineare Abhängigkeit vom Elektrodenpotential besitzt. Im Rahmen des von uns in Abbildung 6.5 skizzierten einfachen Modells der Vorgänge in der Doppelschicht können wir dieses Verhalten erklären. Wir nahmen an, daß die in unmittelbarer Nähe der Platinoberfläche befindlichen Kationen – in einem Elektrolyten aus 0.1 M HClO₄ sind dies Hydronium-Ionen (H₃O⁺) – die Quellen eines inhomogenen Feldes bilden, in dem sich die Wassermoleküle (teilweise) ausrichten. Die Anzahl $n_{\text{H}_3\text{O}^+}$ der als Gegenladung wirkenden Kationen in der Doppelschicht muß proportional zu der Ladungsdichte σ auf der Elektrodenoberfläche sein.³ Das von jedem Kation ausgehende inhomogene elektrische Feld wirkt im Mittel auf gleich viele Wassermoleküle, die die von uns beobachtete O–H-Streckschwingungsbande verursachen. Und nach den Gleichungen (2.33), (2.36) und (6.3) hängt die SFG-Amplitude linear von der Anzahl der zum SFG-Signal beitragende Moleküle ab. Insgesamt ergibt sich somit, daß die SFG-Amplitude proportional zu der auf der Elektrodenoberfläche sitzenden Ladungsdichte ist: $A_{\text{OH}}^{\text{eff}} \propto n_{\text{H}_3\text{O}^+} \propto \sigma$. Unsere Vorstellung, daß die ionische Gegenladung in der Doppelschicht ein starkes inhomogenes elektrisches Feld verursacht, ist konsistent mit der Potentialabhängigkeit der effektiven Halbwertsbreite $\Delta_{\text{OH}}^{\text{eff}}$ der Wasserbande, die wir in Abbildung 6.9 zeigen. Im Rahmen der von uns ermittelten Fehlergrenzen ist $\Delta_{\text{OH}}^{\text{eff}}$ für Potentiale bis ungefähr 0.5 V nahezu konstant. Dies bedeutet zum einen, daß die inhomogene Verbreiterung der Wasserbande in einem weiten Potentialbereich unabhängig von der Ladungsdichte auf der Elektrodenoberfläche und damit unabhängig von der Kationenanzahl in der Nähe der Oberfläche ist. Zum zweiten bestätigt dies unsere Vorstellung, daß die Verbreiterung der Bande durch die Stärke des lokalen elektrischen Feldes bestimmt wird, das die Kationen erzeugen.

³Wir bemerken, daß die Ladungsdichte σ eine makroskopische (gemittelte) Größe ist. Auf einer atomaren Skala muß die Ladungsverteilung auf der Elektrodenfläche, ebenso wie die Feldverteilung, in unserem Modell natürlich stark variieren.

Das Nullladungspotential von Pt(111) in 0.1 M HClO₄

Das Nullladungspotential (engl.: Potential of Zero Charge, PZC) ist das Elektrodenpotential, bei dem die Metalloberfläche frei von Überschlußladungen ist [Sch93, Ham96] oder äquivalent, bei dem das elektrische Feld der Doppelschicht im Mittel verschwindet. Das PZC kann für Edelmetalle, die einen genügend breiten Doppelschichtbereich besitzen, wie z. B. Gold und Silber, aus Messungen der differentiellen Doppelschichtkapazität bestimmt werden. Auf Übergangsmetallen wie z. B. Platin ist diese Methode jedoch nicht anwendbar, da aufgrund des engen Doppelschichtbereiches (man vergleiche das Voltamogramm von Pt(111) in 0.1 M HClO₄ in Abbildung 5.1) eine zuverlässige Messung der differentiellen Doppelschichtkapazität nicht möglich ist. Obwohl die Grenzfläche zwischen Platinelektroden und sauren Elektrolyten zu den meist untersuchten Systemen in der Elektrochemie gehören, konnten die entsprechenden Nullladungspotentiale bisher noch nicht schlüssig bestimmt werden. Indirekte Methoden zur Bestimmung des PZC lieferten für die Pt(111)-Fläche in 0.1 M HClO₄ extrem abweichende Werte: 0.26 V/RHE [Wea98] bzw. 1.16 ± 0.2 V/RHE [Ham96], was bedeuten würde, daß das PZC entweder im Wasserstoffadsorptionsbereich oder aber im Oxidationsbereich der Pt(111)-Elektrode liegt.

Unsere Summenfrequenzmessungen ermöglichen es uns, das Nullladungspotential von Pt(111) in 0.1 M HClO₄ auf eine direktere Art und Weise zu ermitteln: Da die SFG-Amplitude $A_{\text{OH}}^{\text{eff}}$ proportional zur Ladungsdichte σ auf der Platinoberfläche ist, können wir durch Extrapolation der Amplitudenwerte das Nullladungspotential abschätzen. Die Regressiongerade für die Amplitudenwerte in Abbildung 6.8 ergibt einen Wert von: $0.86_{-0.08}^{+0.12}$ V/RHE. Legt man den empirischen Zusammenhang

$$(6.9) \quad E_{\text{PZC}} = \frac{\Phi_{\text{M}}}{e} - 0.4 \alpha - E_{\text{abs}}$$

zwischen dem Nullladungspotential E_{PZC} und der Austrittsarbeit Φ_{M} der reinen Metalloberfläche zugrunde [Tra77], so ist der von uns abgeschätzte Wert von 0.86 V konsistent mit der hohen Austrittsarbeit der Pt(111)-Fläche von 5.93 eV. Hinsichtlich des Wertes für das absolute Elektrodenpotential E_{abs} , das zwischen 4.6 und 4.8 V liegt, und der Größe des Parameters α , der die Ausrichtung der Wasserdipole auf der ungeladenen Oberfläche charakterisiert ($0 \leq \alpha \leq 1$), vergleiche man die Diskussion in [Ham96]. Mit $E_{\text{abs}} = 4.8$ V folgt aus unserer Abschätzung des Nullladungspotentials für den Parameter α : $0.4 \alpha = 0.27$ V, also $\alpha \approx 0.68$. Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß der Zustand einer freien, ungeladenen Pt(111)-Elektroden-

oberfläche nie realisiert werden kann, da bereits bei Potentialen oberhalb von 0.5 V die OH⁻-Adsorption beginnt.

Pt(111) in 0.1 M HClO₄ in D₂O

Wie in Abbildung 6.4 ersichtlich ist, mußten wir, um eine zufriedenstellende Anpassung der Modellfunktion (6.1) an die SFG-Spektren der Pt(111)-Fläche in 0.1 M HClO₄ und D₂O zu erhalten, eine zusätzliche, geringe H₂O-Volumenabsorption berücksichtigen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die zur Herstellung des Elektrolyten verwendete Perchlorsäure nur 70 %ig war und der Elektrolyt folglich eine geringe Menge H₂O enthielt. Im Gegensatz zu den anderen in diesem Kapitel gezeigten Spektren zeigen einige der SFG-Spektren in Abbildung 6.4 bei 1500 cm⁻¹ ein leicht erhöhtes SFG-Signal. Eine genauere Ausmessung dieses Spektralbereiches ließ eine um 1530 cm⁻¹ zentrierte Schwingungsbande mit einer Halbwertsbreite von ungefähr 20 cm⁻¹ erkennen. Diese Bande war jedoch nicht spezifisch für die Pt(111)-Elektrode oder den verwendeten Elektrolyten, sondern trat in unseren Spektren immer dann auf, wenn ein relativ neues, noch wenig benutztes CaF₂-Prisma für die Experimente verwendet wurde. Deswegen vermuten wir, daß diese Schwingungsbande eine Spezies kennzeichnet, die sich auf der Oberfläche des CaF₂-Prisma befindet. Allerdings sollte keines der im Elektrolyten enthaltenen Moleküle eine Schwingungsfrequenz bei 1530 cm⁻¹ besitzen, so daß wir keine Aussage über die Natur der Spezies machen können.

In den Abbildungen 6.10 und 6.11 haben wir die Potentialabhängigkeit der effektiven SFG-Amplitude $A_{\text{OD}}^{\text{eff}}$ (6.7) und der effektiven Halbwertsbreite $\Delta_{\text{OD}}^{\text{eff}}$ (6.6) der O–D-Streckschwingungsbande aufgetragen, die wir aus Anpassungen der Modellfunktion (6.1) an die Summenfrequenz-Schwingungsspektren in Abbildung 6.4 berechnet haben. Sowohl die Potentialabhängigkeit der SFG-Amplitude als auch die der Halbwertsbreite der O–D-Streckschwingungsbande stimmt mit der in den Abbildungen 6.8 bzw. 6.9 aufgetragenen Potentialabhängigkeit der Amplitude und der Halbwertsbreite der O–H-Streckschwingungsbande überein. Durch Extrapolation der Amplitudenwerte in Abbildung 6.10 bestimmen wir für die Pt(111)-Fläche in 0.1 M HClO₄ in D₂O ein Nullladungspotential von $0.90_{-0.16}^{+0.20}$ V/RHE. Dieser Wert entspricht innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut dem für Pt(111) in 0.1 M HClO₄ und H₂O.

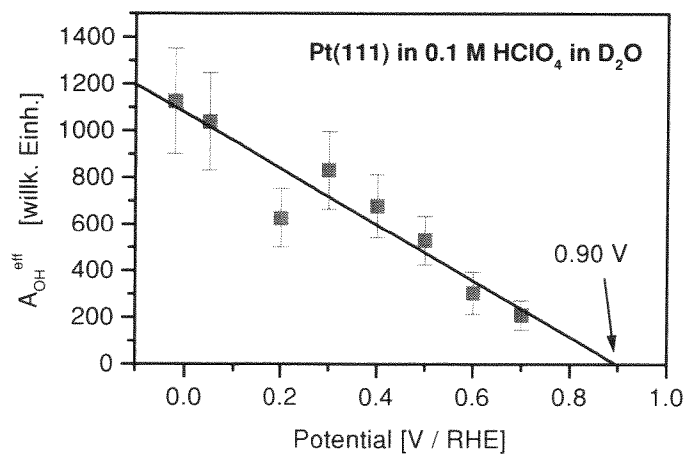


Abbildung 6.10.: Potentialabhängigkeit der effektiven Amplitude $A_{\text{OD}}^{\text{eff}}$ der an der Pt(111)/Elektrolyt-Grenzfläche gemessenen O–D-Streckschwingungsbande. Die durchgezogene Linie ist die Regressionsgerade für die Amplitudenwerte.

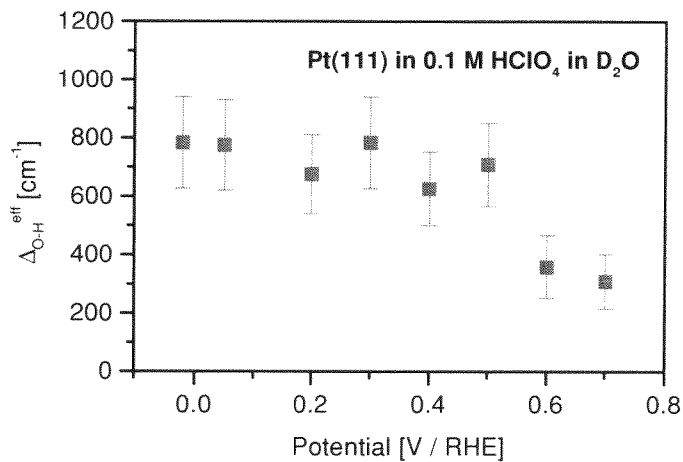


Abbildung 6.11.: Potentialabhängigkeit der effektiven Halbwertsbreite $\Delta_{\text{OD}}^{\text{eff}}$ der an der Pt(111)/Elektrolyt-Grenzfläche gemessenen O–D-Streckschwingungsbande

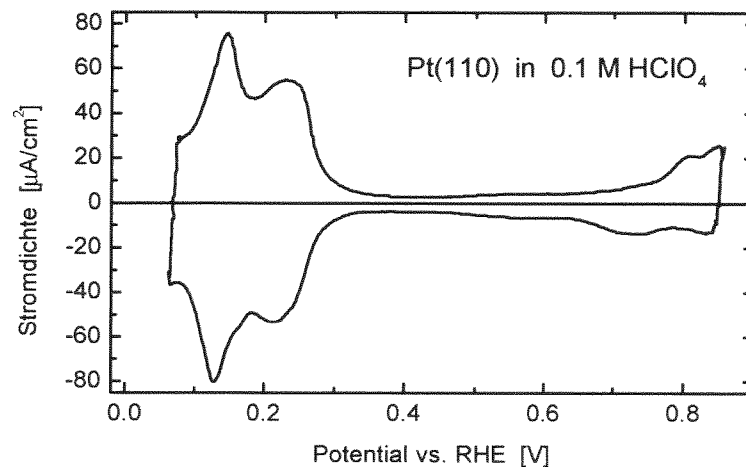


Abbildung 6.12.: Zyklisches Voltamogramm einer Pt(110)-Fläche in 0.1 M HClO₄

6.4.2. Pt(110)

Abbildung 6.12 zeigt das zyklische Voltamogramm der Pt(110)-Probe in 0.1 M HClO₄. Es ist charakteristisch für eine saubere und wohlgeordnete Platinoberfläche und wurde vor den Summenfrequenzmessungen an der Pt(110)/Elektrolyt-Grenzfläche, die wir in Abbildung 6.13 zeigen, aufgenommen. Die Stromspitzen bei ungefähr 0.14 V/RHE werden der Desorption bzw. Adsorption von atomarem Wasserstoff auf der Pt(110)-Fläche zugeschrieben [Fed92]. Wie auch für die Pt(111)-Fläche ist die Signalintensität der SFG-Spektren der Pt(110)-Fläche für Potentiale der Wasserstoffentwicklung am größten. Bei diesen Potentialen fällt eine zusätzliche Schwingungsbande um 2030–2060 cm^{-1} auf der Pt(110)-Elektrode auf. Diese Bande haben wir bei der Analyse der Summenfrequenz-Schwingungsspektren durch einen vibronischen Beitrag der Form (2.37) berücksichtigt. Analog zu den Desorptions- und Adsorptionsspitzen im Voltamogramm bei 0.14 V verschwindet diese bei einer Potentialerhöhung zu Werten oberhalb von 0.14 V und erscheint wieder, wenn das Potential auf diesen Wert zurückgestellt wird. Deswegen weisen wir diese Schwingungsbande auf der Pt(110)-Fläche adsorbiertem Wasserstoff zu. Die von uns gefundene Schwingungsfrequenz von etwa 2060 cm^{-1} ist in Einklang mit den Pt–H-Streckschwingungsfrequenzen von zahlreichen Platin-Hydrid-Komplexen [Kae72], so daß man eine endständige Adsorption des Wasserstoffes, wahrscheinlich auf den dichtgepackten Reihen der (110)-Fläche, vermuten kann. Es muß davon ausgegangen werden, daß diese Adsorption zusätzlich zur H-Adsorption auf lochartigen Adsorptionsplätzen stattfindet.

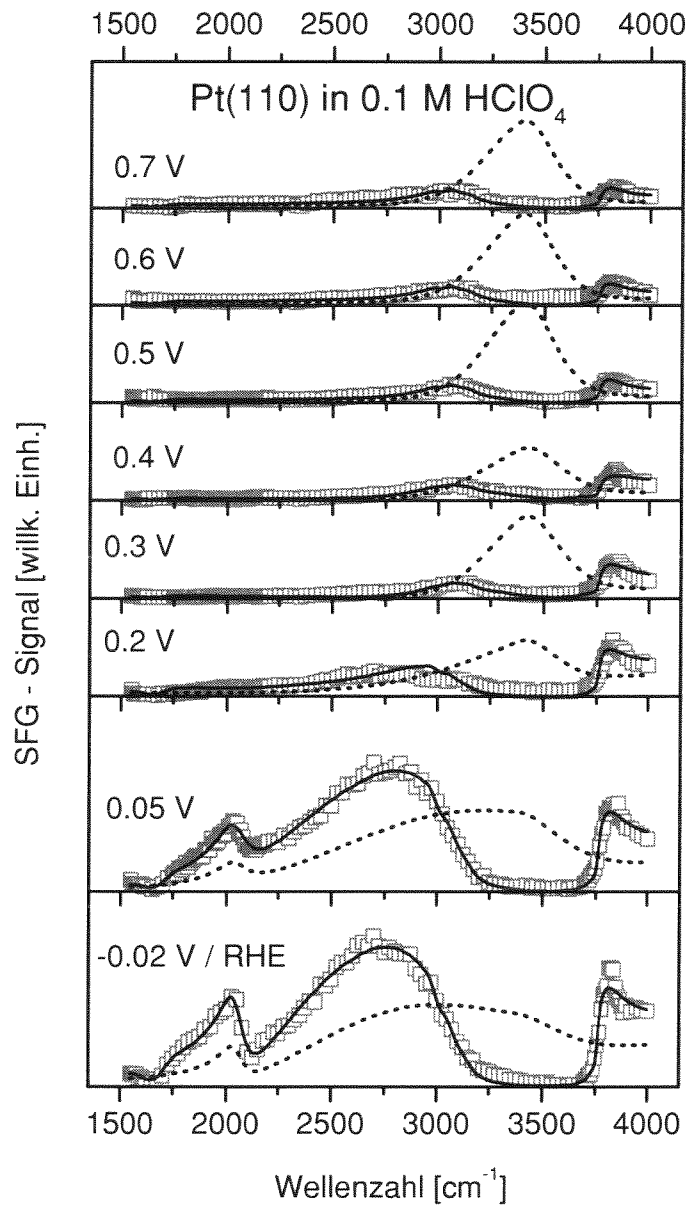


Abbildung 6.13.: SFG-Spektren der Grenzfläche zwischen einer Pt(110)-Elektrode und 0.1 M HClO_4 . Die durchgezogenen und gestrichelten Kurven sind Anpassungen der Modellfunktionen (6.1) bzw. (6.2) an die Meßwerte unter Berücksichtigung einer zusätzlichen Schwingungsbande bei $2030\text{--}2060\text{ cm}^{-1}$, die adsorbiertem Wasserstoff zugeordnet und mit der Linienform (2.37) beschrieben wird.

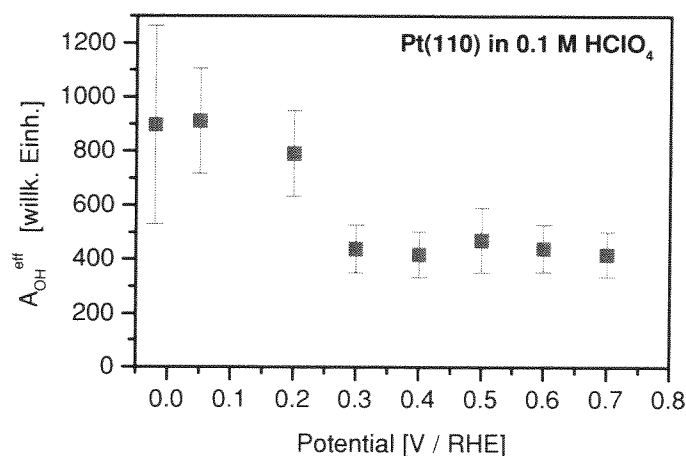


Abbildung 6.14.: Potentialabhängigkeit der effektiven Amplitude $A_{\text{OH}}^{\text{eff}}$ der an der Pt(110)/Elektrolyt-Grenzfläche gemessenen O–H-Streckschwingungsbande

Letztere ist aus Untersuchungen von H-bedeckten Metalloberflächen im Ultrahochvakuum gut bekannt [Bar79, Fei87] und für den größeren und bei der Pt(111)-Fläche unstrukturierten Teil des Voltamogramms im Wasserstoffbereich verantwortlich. Wegen ihrer kleinen Schwingungsfrequenz ($\leq 1250 \text{ cm}^{-1}$) kann diese Wasserstoffspezies in unseren SFG-Experimenten jedoch nicht gemessen werden.

Die SFG-Spektren der Pt(110)-Fläche zeigen im Vergleich zu denen der Pt(111)-Fläche in Abbildung 6.2 ein unterschiedliches Verhalten. Dies ist insbesondere an der Potentialabhängigkeit der effektiven SFG-Amplitude $A_{\text{OH}}^{\text{eff}}$ und der effektiven Halbwertsbreite $\Delta_{\text{OH}}^{\text{eff}}$ der O–H-Streckschwingungsbande der Pt(110)-Elektrode zu erkennen, die wir in den Abbildungen 6.14 und 6.15 aufgetragen haben. Während die SFG-Amplitude für Pt(111) linear mit dem Potential abnimmt, siehe Abbildung 6.8, ist die Amplitude für die (110)-Fläche bis 0.2 V/RHE nahezu konstant und fällt dann plötzlich auf die Hälfte des Wertes ab, ändert sich bei einer weiteren Potentialerhöhung aber nicht mehr. Ein qualitativ ähnliches Verhalten wie die SFG-Amplitude, nämlich einen abrupten Abfall bei ungefähr 0.2 V, zeigt auch die Halbwertsbreite der Streckschwingungsbande (Abbildung 6.15). Aufgrund des markanten Verhaltens der effektiven Amplitude $A_{\text{OH}}^{\text{eff}}$ der Streckschwingungsbande an der Pt(110)/Elektrolyt-Grenzfläche macht es keinen Sinn, eine Extrapolation der Werte auf das Nullladungspotential durchzuführen. Die starke Verbreiterung der Streckschwingungsbande für Potentiale kleiner als ungefähr 0.2 V läßt aber erkennen, daß für diese Potentiale ein

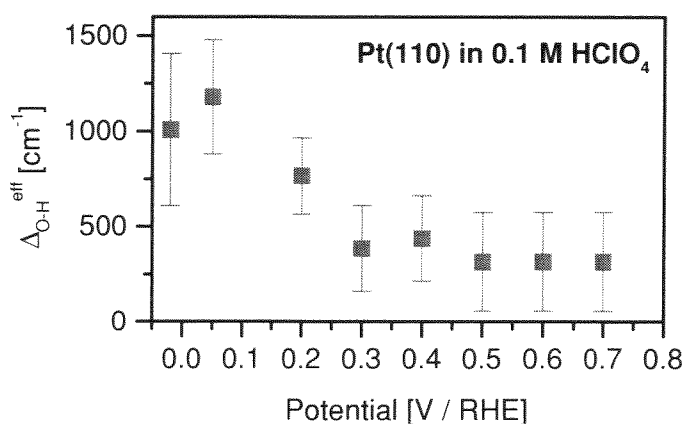


Abbildung 6.15.: Potentialabhängigkeit der effektiven Halbwertsbreite $\Delta_{\text{OH}}^{\text{eff}}$ der an der Pt(110)/Elektrolyt-Grenzfläche gemessenen O-H-Streckschwingungsbande

großes elektrisches Feld in der Doppelschicht besteht. Der plötzliche Abfall sowohl der SFG-Amplitude als auch der Halbwertsbreite, läßt vermuten, daß das elektrische Feld ab etwa 0.2 V deutlich abnimmt. Eine weitergehende Quantifizierung kann jedoch auf der Basis der Spektren nicht vorgenommen werden. Deswegen können wir auch nur eine grobe Abschätzung des PZC von Pt(110) in 0.1 M HClO₄ machen: Das Nullladungspotential ist größer als 0.2 V/RHE, aber deutlich kleiner als für Pt(111) in 0.1 M HClO₄.

6.4.3. Pt(100)

Abbildung 6.16 zeigt das zyklische Voltammogramm der Pt(100)-Probe in 0.1 M HClO₄, das vor der Messung der Summenfrequenzspektren in Abbildung 6.17 aufgenommen wurde. Wie auch für die schon behandelten Pt(111)- und Pt(110)-Flächen ist die Signalintensität der SFG-Spektren der Pt(100)-Fläche für Potentiale der Wasserstoffentwicklung am größten und nimmt mit steigendem Potential ab. Die in diesen Spektrenserien abweichende SFG-Signalintensität bei 4000 cm⁻¹ kann wiederum auf eine in den Messungen unterschiedliche Schichtdicke des Dünnschichtelektrolyten d und/oder einem unterschiedlichen Einfallswinkel θ auf die CaF₂/Elektrolyt-Grenzfläche zurückgeführt werden. Die Analyse der Spektren in den Abbildungen 6.2, 6.13 und 6.17 ergab im einzelnen: Pt(111): $d \sim 1.6 \mu\text{m}$, $\theta = 57.5^\circ$; Pt(110): $d \sim 1.8 \mu\text{m}$, $\theta = 57.5^\circ$; Pt(100): $d \sim 1.1 \mu\text{m}$, $\theta = 58.5^\circ$.

In den Abbildungen 6.18 und 6.19 haben wir wieder die Potentialabhängigkeit der

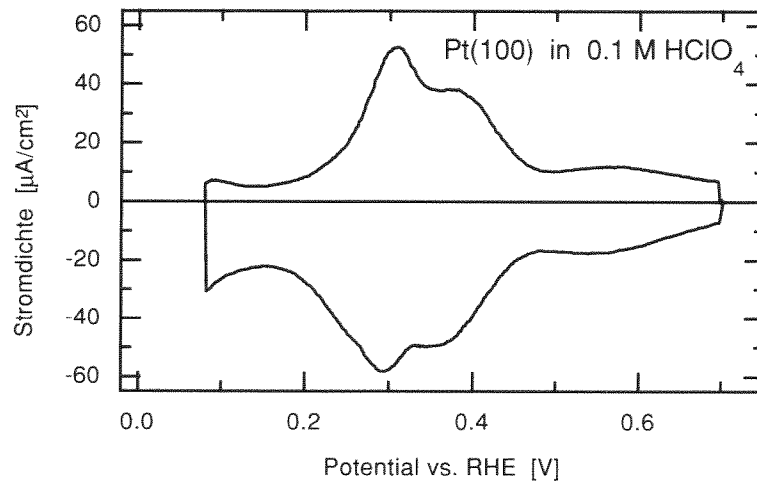


Abbildung 6.16.: Zyklisches Voltamogramm einer Pt(100)-Fläche in 0.1 M HClO₄

effektiven SFG-Amplitude $A_{\text{OH}}^{\text{eff}}$ (6.7) und der effektiven Halbwertsbreite $\Delta_{\text{OH}}^{\text{eff}}$ (6.6) der O–H-Streckschwingungsbande aufgetragen, die wir aus Anpassungen der Modellfunktion (6.1) an die Summenfrequenz-Schwingungsspektren in Abbildung 6.17 berechnet haben. Die effektive Amplitude der O–H-Streckschwingungsbande an der Pt(100)/Elektrolyt-Grenzfläche zeigt ebenfalls eine deutliche Abhängigkeit vom Elektrodenpotential. Allerdings ist aus Abbildung 6.18 weder eine lineare Abhängigkeit der effektiven Amplitude vom Elektrodenpotential, wie für die Pt(111)-Fläche (Abbildung 6.8), noch eine klare Zweiteilung des Potentialbereiches, wie für die Pt(110)-Fläche (Abbildung 6.14), erkennbar. Dieses unterschiedliche Verhalten der Pt(100)-Elektrode ist auch anhand der Potentialabhängigkeit der effektiven Halbwertsbreite der O–H-Streckschwingungsbande (Abbildung 6.18) evident. Wie auch für die (110)-orientierte Platinelektrode ist es somit nicht sinnvoll, für die Pt(100)-Elektrode eine Extrapolation auf das PZC durchzuführen. Die effektive Amplitude der O–H-Streckschwingungsbande offenbart jedoch für Potentiale im Wasserstoffbereich ein starkes elektrisches Feld in der Doppelschicht.⁴ Das Nullladungspotential der Pt(100)-Elektrode in 0.1 M HClO₄ ist somit sicherlich größer als 0.35 V/RHE, vermutlich jedoch

⁴Wir weisen darauf hin, daß die für die Pt(100)-Fläche in Abbildung 6.18 dargestellten und im Vergleich zur Pt(111)- und Pt(110)-Fläche (Abbildungen 6.8, 6.10 und 6.14) wesentlich größeren effektiven Amplitudenwerte *nicht* für die Pt(100)-Elektrode charakteristisch sind, sondern auf eine für die Pt(100)-Elektrode unterschiedliche Meßsignal-Erfassung zurückzuführen ist. Die SFG-Signalintensitäten der O–H-Streckschwingungsbande waren für alle drei Einkristallflächen von vergleichbarer Größe!

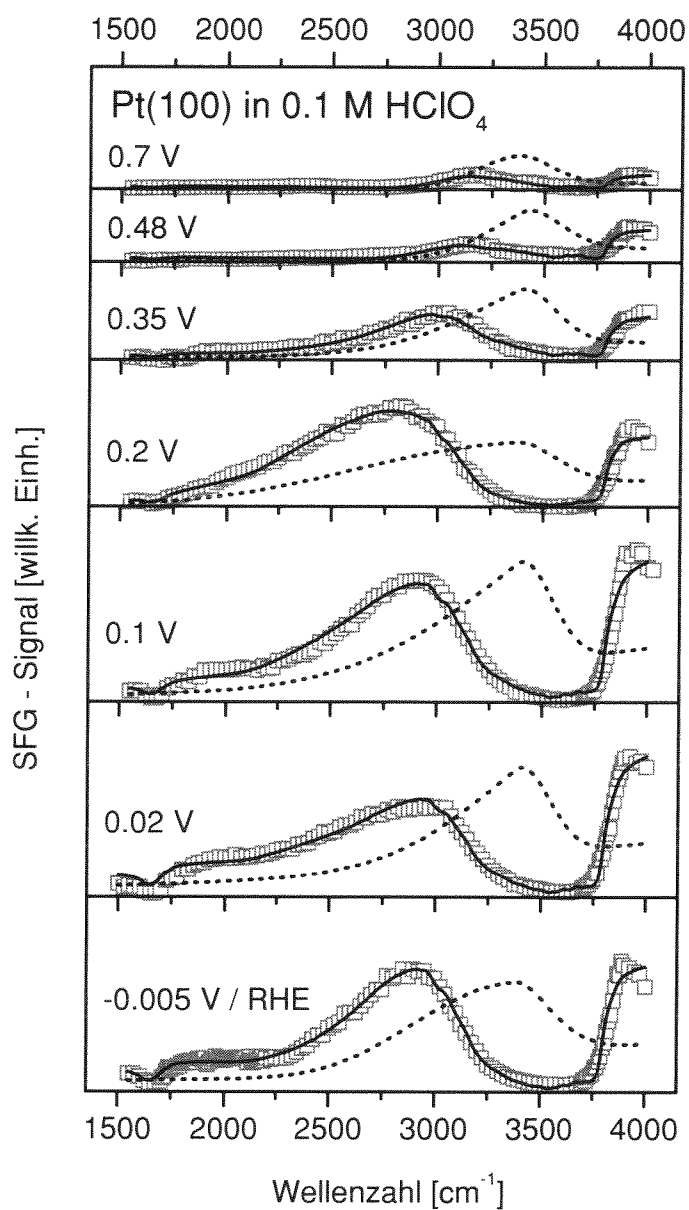


Abbildung 6.17.: SFG-Spektren der Grenzfläche zwischen einer Pt(100)-Elektrode und 0.1 M HClO₄. Die durchgezogenen und gestrichelten Kurven sind Anpassungen der Modellfunktionen (6.1) bzw. (6.2) an die Meßwerte.

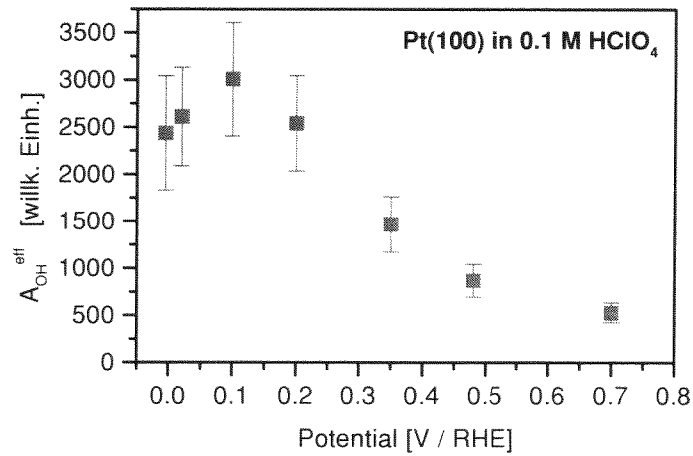


Abbildung 6.18.: Potentialabhängigkeit der effektiven Amplitude $A_{\text{OH}}^{\text{eff}}$ der an der Pt(100)/Elektrolyt-Grenzfläche gemessenen O–H-Streckschwingungsbande.

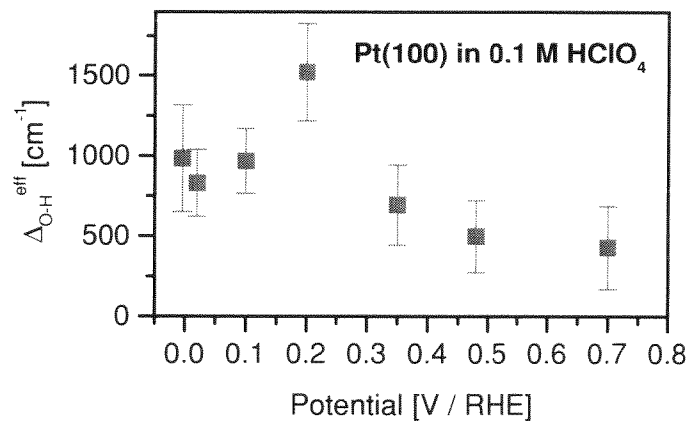


Abbildung 6.19.: Potentialabhängigkeit der effektiven Halbwertsbreite $\Delta_{\text{OH}}^{\text{eff}}$ der an der Pt(100)/Elektrolyt-Grenzfläche gemessenen O–H-Streckschwingungsbande

auch kleiner als das der Pt(111)-Fläche in 0.1 M HClO₄.

6.5. Zusammenfassung und Ausblick

Mit der Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie konnten wir Wassermoleküle im Doppelschichtbereich von Pt(111)-, Pt(110)- und Pt(100)-Elektroden in 0.1 M HClO₄ nachweisen. Die O–H-Streckschwingungen dieser Wassermoleküle verursachen in unseren Spektren zu kleineren Frequenzen hin stark verbreiterte Schwingungsbanden, deren Intensität eine markante Abhängigkeit vom Potential aufweist und für Potentiale der Wasserstoffentwicklung maximal wird. Wir führen die asymmetrische Verbreiterung der Streckschwingungsbanden auf das starke, inhomogene elektrische Feld zurück, welches durch die grenzflächennahen Kationen in der elektrochemischen Doppelschicht hervorgerufen wird.

Die genaue Form und eine etwaige Feinstruktur der O–H-Streckschwingungen im Spektralbereich zwischen 3200–3800 cm⁻¹ bleibt uns aufgrund der starken IR-Absorption im Volumenelektrolyten verborgen. Durch eine detaillierte Analyse der Summenfrequenzspektren in Verbindung mit Simulationsrechnungen ist es uns jedoch möglich, die Potentialabhängigkeit der SFG-Amplitude und der Halbwertsbreite der O–H-Streckschwingungen zu ermitteln. Die Analyse berücksichtigt sowohl die linear-optischen Eigenschaften der Platin/Elektrolyt-Grenzfläche als auch die des Volumenelektrolyten. Weiterhin nehmen wir eine asymmetrische Modellfunktion für die Schwingungsbande an. Da die SFG-Amplitude der O–H-Streckschwingungsbande mit der Ladungsdichte auf der Platinoberfläche korreliert, ist es uns möglich, das Nullladungspotential der Platinelektoden abzuschätzen. Wir erhalten folgende Werte:

$$\begin{aligned} \text{Pt(111) in 0.1 M HClO}_4: & \quad 0.86_{-0.08}^{+0.12} \text{ V/RHE,} \\ \text{Pt(111) in 0.1 M HClO}_4 \text{ in D}_2\text{O:} & \quad 0.90_{-0.16}^{+0.20} \text{ V/RHE,} \\ \text{Pt(100) in 0.1 M HClO}_4: & \quad > 0.35 \text{ V/RHE,} \\ \text{Pt(110) in 0.1 M HClO}_4: & \quad > 0.2 \text{ V/RHE.} \end{aligned}$$

Unsere SFG-Messungen der O–H-Streckschwingungen von Wassermolekülen in der elektrochemischen Doppelschicht bilden die Grundlage für weitere interessante Untersuchungen zur Struktur von Platin/Elektrolyt-Grenzflächen. Zukünftige Experimente, bei denen der infrarote Laserstrahl nicht durch den Elektrolyten, sondern durch einen dünnen, auf ein IR-transparentes Substrat aufgedampften Platinfilm

an die Platin/Elektrolyt-Grenzfläche geführt wird, so daß die spektral stark variierende Absorption des IR-Strahles im Volumenelektrolyten verhindert wird, könnten Informationen über die genaue Form und die Feinstruktur der O–H-Streckschwingungsbande liefern. Diese Erkenntnisse würden genauere Aussagen über die mikroskopische Struktur und die Wechselwirkung der grenzflächennahen Wassermoleküle ermöglichen und so zu einem besseren Verständnis der elektrochemischen Doppelschicht beitragen. Desweiteren könnte in zukünftigen SFG-Experimenten der zweite Fundamentalstrahl anstatt im Sichtbaren ($0.532\ \mu\text{m}$) im Nahinfraroten gewählt werden. Würde z. B. die Fundamentale des Nd:YAG-Lasers ($1.064\ \mu\text{m}$) benutzt, so läge das erzeugte Summenfrequenzsignal bei einer IR-Anregungsfrequenz zwischen $1200\text{--}7000\ \text{cm}^{-1}$ bei $10600\text{--}16400\ \text{cm}^{-1}$. In einem SHG-Experiment entsprächen diese 2-Photonen Frequenzen Fundamentalfrequenzen zwischen $5300\text{--}8200\ \text{cm}^{-1}$. Ein Vergleich mit den SHG-Spektren in Abbildung 6.1 veranschaulicht, daß das elektronische Untergrundsignal in diesem Spektralbereich vernachlässigbar ist. Mit der Fundamentalen der Nd:YAG-Lasers als frequenzfeste Komponente im SFG-Experiment wären die Spektren also durch die Molekülschwingungen dominiert, was die Analyse der Spektren vereinfacht.

7. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beinhaltet schwingungsspektroskopische Untersuchungen von Platin/Flüssigkeit-Grenzflächen mit der Methode der Summenfrequenzerzeugung (SFG). Als nichtlinear-optische Methode zweiter Ordnung besitzt die Summenfrequenzerzeugung für inversionssymmetrische Materialien (in elektrischer Dipolnäherung) eine inhärente Grenzflächenempfindlichkeit und ist deswegen besonders für die Schwingungsspektroskopie an Flüssigkeitsgrenzflächen geeignet.

Unsere Summenfrequenzmessungen der Chemisorption von Kohlenmonoxid (CO) auf Pt(111) in einem CO-gesättigtem Elektrolyten aus 0.1 M HClO₄ weisen in Übereinstimmung mit Ergebnissen der Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie und der Rastertunnelmikroskopie auf die Ausbildung zweier potentialabhängiger Adsorptionsstrukturen des CO hin. Für Potentiale kleiner als 0.37 V/RHE finden wir Schwingungsbanden bei 1790 cm⁻¹ und 2070 cm⁻¹ und für Potentiale größer als 0.42 V Schwingungsbanden bei 1850 cm⁻¹ und 2065 cm⁻¹, die zu auf Loch- und Spitzenplätzen bzw. Brücken- und Spitzenplätzen adsorbierten Kohlenmonoxidmolekülen gehören. In einer Studie mit dem Rastertunnelmikroskop wurden in diesen Potentialbereichen (2 × 2)- bzw. ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$)R23.4°-Überstrukturen des Kohlenmonoxid identifiziert, die unsere Zuweisung der Bindungsplätze bestätigen. Allerdings sind die aus den Schwingungsspektren ermittelten Besetzungsverhältnisse von Loch- zu Spitzenplatz bzw. Brücken- zu Spitzenplatz nicht in Einklang mit den aus den Adsorbatstrukturen bestimmten. Dieser scheinbare Widerspruch kann jedoch durch die Dipol-Dipol-Kopplung der adsorbierten CO-Moleküle erklärt werden. Für die Adsorption von Kohlenmonoxid auf Pt(110) in einem CO-gesättigtem Elektrolyten aus 0.1 M HClO₄ finden wir nur eine Schwingungsbande um 2075 cm⁻¹ von auf Spitzenplätzen adsorbiertem CO-Molekülen. Dieses Ergebnis wurde auch bei Untersuchungen mit der Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie gefunden und ist in Einklang mit der CO-Adsorption im UHV, wo CO ebenfalls nur auf Spitzenplätzen bindet. Wir diskutieren die Elektrooxidation des CO in einem CO-freien und einem CO-gesättigtem Elektrolyten und schließen daraus, daß die in unseren Experimenten benutzte

elektrochemische Dünnschichtzelle die CO-Elektrooxidation beeinflusst.

Wir haben eine neues Verfahren zur Adsorption von Cyanid (CN) auf Platin entwickelt. CN adsorbiert durch Dissoziation von Acetonitril-Molekülen (CH_3CN) an der heißen Pt(111)-Fläche im CH_3CN -Dampf oberhalb von Flüssigkeiten, die Acetonitril enthalten. Das entstehende Cyanid können wir mit der Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie und der zyklischen Voltametrie in einem wässrigen Elektrolyten eindeutig identifizieren. Die neue Adsorptionsprozedur ermöglicht es uns, energetisch ungünstigere Adsorptionszustände des CN zu studieren, die auf Pt(111) nach Adsorption des Cyanid-Ions aus dem Elektrolyten bislang nicht beobachtet wurden. Die SFG-Messungen zeigen, daß das CN-Molekül an der Pt(111)/Acetonitril-Grenzfläche auf zwei unterschiedlichen Adsorptionsplätzen mit Schwingungsfrequenzen von 1861 cm^{-1} und 2073 cm^{-1} bindet. Die im Vergleich zur Schwingungsfrequenz des isolierten CN-Moleküls beobachteten verringerten und erhöhten Schwingungsfrequenzen kennzeichnen eine adsorptionsplatzabhängige Schwächung bzw. Stärkung der intramolekularen CN-Bindung und weisen eindeutig auf den vorwiegend kovalenten Charakter der Pt–CN-Bindung hin, entgegen der bisherigen Annahme, daß die Metall–CN-Bindung vorwiegend ionisch ist. Gesamtenergierechnungen für einem Pt_{25}CN -Cluster liefern zusammen mit den Ergebnissen unserer SFG-Experimente erstmals ein detailliertes Verständnis der Pt(111)–CN-Wechselwirkung. Das 5σ -Molekülorbital des adsorbierten Cyanid wird durch einen Ladungsübertrag von den Pt-Atomen der Oberfläche an das Fermi-Niveau des Metall fixiert. Ein Ladungstransfer von den 1π - und 4σ -Orbitalen des CN in unbesetzte Zustände des Platins führt dann zu der beobachteten adsorptionsplatzabhängigen Schwächung bzw. Stärkung der intramolekularen Molekülbindung. Die berechneten Schwingungsfrequenzen für auf Loch- und Spitzenplätzen chemisorbierten CN-Moleküle stimmen gut mit den mit der Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie gemessenen überein.

Die Spektroskopie von Wasserschwingungen in der Doppelschicht von elektrochemischen Grenzflächen ist sehr schwierig, da durch die Streck- und Biegeschwingungen der Wassermoleküle des Volumenelektrolyten eine starke Absorption des infraroten Laserlichtes eintritt, selbst wenn, wie in dieser Arbeit, ein Dünnschichtelektrolyt (der Dicke $d \sim \lambda_{\text{ir}}$) verwendet wird. Dennoch können wir Wassermoleküle im Doppelschichtbereich von (111)-, (100)- und (110)-orientierten Platinelektroden nachweisen. Die O–H-Streckschwingungen dieser Moleküle verursachen in unseren SFG-Spektren zu kleineren Frequenzen hin stark verbreiterte Schwingungsbanden, deren Intensität eine markante Abhängigkeit vom Potential aufweist und bei Potentialen der Was-

serstoffentwicklung maximal wird. Die Verbreiterung der Streckschwingungsbanden führen wir auf das starke, inhomogene elektrische Feld in der Doppelschicht zurück. Wegen der IR-Absorption im Volumenelektrolyten bleibt uns die genaue Form der O–H-Streckschwingungsbande zwischen etwa 3200–3800 cm⁻¹ verborgen. Durch eine detaillierte Analyse der Summenfrequenzspektren ist es uns jedoch möglich die Potentialabhängigkeit der SFG-Amplitude und der Halbwertsbreite der O–H-Streckschwingungen zu ermitteln. Die Analyse berücksichtigt sowohl die linear-optischen Eigenschaften der Platin/Elektrolyt-Grenzfläche als auch die des Volumenelektrolyten. Da die SFG-Amplitude der O–H-Streckschwingungsbande durch das in der Doppelschicht herrschende elektrische Feld bzw. durch die Ladungsdichte auf der Platinoberfläche bestimmt wird, ist es uns möglich das Nullladungspotential der Platinelektroden abzuschätzen. Für Pt(111) in 0.1 M HClO₄ ermitteln wir einen Wert des Nullladungspotentials von 0.86^{+0.12}_{-0.08} V/RHE. Für die Pt(110)- und die Pt(100)-Fläche in 0.1 M HClO₄ können wir keine definitive Aussage machen. Unsere Experimente weisen darauf hin, daß das Nullladungspotential der Pt(110)-Fläche beträchtlich unterhalb des Wertes der Pt(111)-Fläche, aber oberhalb von 0.2 V/RHE liegt. Für das Nullladungspotential der (100)-orientierten Platinfläche können wir einen Wert kleiner als 0.35 V/RHE ausschließen.

Die Summenfrequenzzeugung hat sich in den letzten Jahren als eine ausgereifte schwingungsspektroskopische Untersuchungsmethode für Festkörper/Flüssigkeit-, Flüssigkeit/Flüssigkeit- und Flüssigkeit/Gas-Grenzflächen etabliert und viele interessante Ergebnisse hervorgebracht. Der entscheidende Vorteil dieser Methode ist ihre hohe Grenzflächenempfindlichkeit für inversionssymmetrische Materialien. Ein Nachteil der Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie ist allerdings der hohe experimentelle Aufwand und die relativ lange Meßdauer für die Aufnahme eines Schwingungsspektrums. Die Neu- und Weiterentwicklung von Lasersystemen, wie z. B. hochrepetierende optisch-parametrische Laserspektrometer, und von verbesserten Detektionseinheiten wird es in Zukunft jedoch ermöglichen, schwingungsspektroskopische Messungen in einem weiten Spektralbereich mit hoher Auflösung und in kurzen Meßzeiten durchzuführen und so die Attraktivität dieser Methode wesentlich zu steigern. Dies gilt insbesondere, wenn es gelingt, leistungsfähige SFG-Spektrometer in einer kompakten Bauweise herzustellen.

A. Der Matrixformalismus zur Berechnung der elektrischen Feldstärke in Vielschichtsystemen

Zur Berechnung des durch eine eingestrahle ebene elektromagnetische Welle in einer beliebigen Schicht eines Vielschichtsystems erzeugten elektrischen Feldes bieten sich optische Matrixformalismen an, vgl. z. B. die Referenzen [Bor80, Fel87, Han68, Sip87]. In dieser Arbeit haben wir den Formalismus von Sipe [Sip87] verwendet. Von folgenden Annahmen wird ausgegangen: Das Vielschichtsystem besteht aus n optisch isotropen und homogenen Schichten zweier oder mehrerer unterschiedlicher Materialien, deren Grenzflächen eben und parallel zueinander sind. Die erste und letzte Schicht ist halbumendlich ausgedehnt, die übrigen Schichten besitzen eine endliche Dicke $d_i, i = 2 \dots (n - 1)$. Die optischen Eigenschaften jeder einzelnen Schicht $i, i = 1 \dots n$, sind durch die i. a. komplexen Brechungsindizes $n_i = \sqrt{\epsilon_i}$ ($\mu_i = 1$) charakterisiert. Weiterhin wird angenommen, daß die erste Schicht aus einem optisch transparenten Material besteht und somit $\text{Im}(n_1) = 0$ ist. Wie in Abbildung A.1 skizziert, wird das Koordinatensystem $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$ so gewählt, daß die Grenzflächen des Schichtsystems parallel zur x, y -Ebene verlaufen und die Grenzfläche zwischen Schicht 1 und 2 in der Ebene $z = z_1 \equiv 0$ liegt. Die Einfallsebene der Strahlung ist die x, z -Ebene, der Einfallswinkel wird bezüglich der Grenzflächennormalen \hat{z} gemessen.

Eine ebene Welle mit Wellenvektor \mathbf{k}_{1-} falle unter dem Winkel θ_1 aus Schicht 1 kommend auf die bei $z = z_1$ lokalisierte Grenzfläche zwischen Schicht 1 und 2 ein. Allgemein bezeichne $\mathbf{k}_{i\pm}$ den Wellenvektor einer in Schicht i auf- (+) bzw. abwärtspropagierenden (–) ebenen Welle. Dann ist die Tangentialkomponente $\kappa_i = \mathbf{k}_{i\pm} \cdot \hat{x}$ dieses Vektors reell und in jeder Schicht gleich groß, da nach Voraussetzung $\text{Im}(n_1) = 0$ gilt und die Tangentialkomponente des Wellenvektors an der Grenzfläche zwischen zwei Schichten stetig ist. Man hat folglich:

$$(A.1) \quad \kappa_i \equiv \kappa = \frac{\omega}{c} n_1 \sin \theta_1.$$

Da allgemein $\mathbf{k}_i^2 = k_i^2 = (\omega/c)^2 n_i^2$, (d.h. $\sqrt{\mathbf{k}_i^2} = k_i$) gilt, läßt sich die Normalkompo-

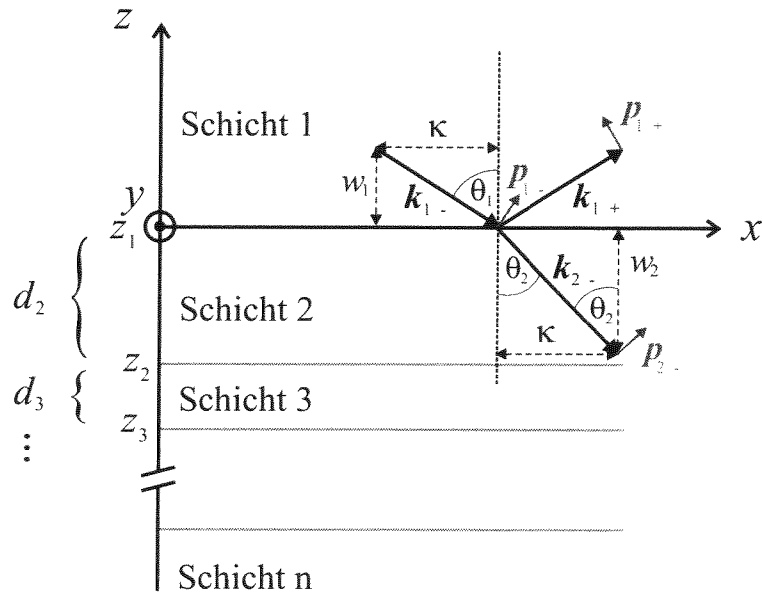


Abbildung A.1.: Strahlparameter in einem Vielschichtsystem

nente des Wellenvektors $w_i = \mathbf{k}_{i\pm} \cdot \hat{\mathbf{z}}$ in Schicht i schreiben als:

$$(A.2) \quad w_i = \sqrt{\mathbf{k}_i^2 - \kappa^2} = \frac{\omega}{c} \sqrt{n_i^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_1}.$$

Die Wurzel nehmen wir so, daß $\text{Im}(w_i) \geq 0$ bzw. $\text{Re}(w_i) \geq 0$ falls $\text{Im}(w_i) = 0$ gilt.

Für den Wellenvektor \mathbf{k}_i eines in Schicht i auf- (+) bzw. abwärtspropagierenden (-) Strahles erhält man somit die folgende vektorielle Zerlegung bezüglich des Strahlkoordinatensystems (vgl. Abbildung A.1):

$$(A.3) \quad \mathbf{k}_{i\pm} = \kappa \hat{\mathbf{x}} \pm w_i \hat{\mathbf{z}}.$$

Der Brechungswinkel in der i -ten Schicht, der gleich dem Einfallswinkel der Strahlung auf die Grenzfläche i ist, wird durch folgende Gleichung berechnet:

$$(A.4) \quad \sin \theta_i = \frac{n_1 \sin \theta_1}{\text{Re}(n_i)}.$$

Tritt an der Grenzfläche Totalreflexion ein, d. h. für $\text{Re}(n_i) < n_1 \sin \theta_1$, so wird der Winkel θ_i komplex.

Bezüglich der Ausrichtung des elektrischen Feldstärkevektors innerhalb der Schicht i sind die beiden Fälle der Polarisation des Feldes parallel und senkrecht zur Einfallsebene der Strahlung zu unterscheiden. Diese Polarisationsrichtungen sind durch die

Polarisationsvektoren

$$(A.5) \quad \hat{\mathbf{p}}_{i\pm} = \frac{1}{k_i} (\mp w_i \hat{\mathbf{x}} + \kappa \hat{\mathbf{z}})$$

und

$$(A.6) \quad \hat{\mathbf{y}} = \hat{\mathbf{x}} \times \hat{\mathbf{z}}$$

gekennzeichnet. Man beachte, daß die Vektoren $\hat{\mathbf{p}}_{i\pm}$, wie auch die Größen $k_{i\pm}$ und w_i , i. a. komplexe Größen sind. Nur für den Spezialfall, daß sie reelle Werte annehmen, können sie wie in Abbildung (A.1) gezeichnet werden.

Die Fresnelkoeffizienten für die elektrischen Feldamplituden beim Übergang von Schicht i zur benachbarten Schicht j lauten in der vorgestellten Notation:

$$(A.7) \quad \text{p-Polarisierung:} \quad r_{ij}^p = \frac{w_i n_j^2 - w_j n_i^2}{w_i n_j^2 + w_j n_i^2} \quad \text{und} \quad t_{ij}^p = \frac{2n_i n_j w_i}{w_i n_j^2 + w_j n_i^2},$$

$$(A.8) \quad \text{s-Polarisierung:} \quad r_{ij}^s = \frac{w_i - w_j}{w_i + w_j} \quad \text{und} \quad t_{ij}^s = \frac{2w_i}{w_i + w_j}.$$

Man kann sich leicht davon überzeugen, daß die folgenden Relationen erfüllt sind:

$$(A.9) \quad r_{ij} = -r_{ji}, \quad t_{ij} t_{ji} - r_{ij} r_{ji} = 1.$$

Mit den eingeführten Größen läßt sich der Vektor der elektrischen Feldstärke einer monochromatischen ebenen Welle in der Schicht i nun allgemein schreiben als

$$(A.10) \quad \begin{aligned} \mathbf{E}_i^p(\mathbf{r}, t) &= E_{i+}^p \hat{\mathbf{p}}_{i+} e^{i(\mathbf{k}_{i+} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + E_{i-}^p \hat{\mathbf{p}}_{i-} e^{i(\mathbf{k}_{i-} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \\ &= (E_{i+}^p \hat{\mathbf{p}}_{i+} e^{iw_i z} + E_{i-}^p \hat{\mathbf{p}}_{i-} e^{-iw_i z}) e^{i(\kappa \hat{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad \text{für p-Polarisation,} \end{aligned}$$

und

$$(A.11) \quad \begin{aligned} \mathbf{E}_i^s(\mathbf{r}, t) &= (E_{i+}^s e^{i(\mathbf{k}_{i+} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + E_{i-}^s e^{i(\mathbf{k}_{i-} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}) \hat{\mathbf{y}} \\ &= (E_{i+}^s e^{iw_i z} + E_{i-}^s e^{-iw_i z}) e^{i(\kappa \hat{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \hat{\mathbf{y}} \quad \text{für s-Polarisation.} \end{aligned}$$

Im folgenden wird die für alle Wellen identische Orts- und Zeitabhängigkeit $e^{i(\kappa \hat{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$ nicht weiter berücksichtigt. In der Schreibweise des Matrixformalismus wird die verbleibende Ortsabhängigkeit des auf- bzw. abwärtspropagierenden Feldes von der z -Komponente dann als ein Zweivektor geschrieben:

$$(A.12) \quad e_i(z) = \begin{pmatrix} E_{i+} e^{iw_i z} \\ E_{i-} e^{-iw_i z} \end{pmatrix}.$$

Nach Definition bezeichnen E_{i+} und E_{i-} hier die Feldamplituden des auf- bzw. abwärtspropagierenden Strahles direkt *oberhalb*¹ der Grenzfläche zwischen Schicht i und Schicht $(i + 1)$. Da diese Schreibweise gleichermaßen für p- und s-polarisierte Felder gilt, wird hier, wie auch im folgenden, auf die zusätzliche Angabe eines Superskripts verzichtet.

Der Zusammenhang zwischen den Feldstärken ober- und unterhalb einer in der Ebene $z = z_i$ lokalisierten Grenzfläche wird im Matrixformalismus durch die Matrixgleichung

$$(A.13) \quad e_i(z_i^{(+)}) = M_{ij} e_j(z_i^{(-)}), \quad \text{wobei } j = j + 1, i = 1 \dots (n - 1),$$

beschrieben. Die Matrix M_{ij} heißt *Transfermatrix*. Sie enthält die oben für p- bzw. s-Polarisation definierten Fresnelkoeffizienten:

$$(A.14) \quad M_{ij} = \frac{1}{t_{ij}} \begin{pmatrix} 1 & r_{ij} \\ r_{ij} & 1 \end{pmatrix}.$$

Offensichtlich ist $M_{ii} = \underline{1}$. Der Ausbreitung des elektrischen Feldes innerhalb einer Schicht i trägt die *Propagationsmatrix*

$$(A.15) \quad M_i(z) = \begin{pmatrix} e^{iw_i z} & 0 \\ 0 & e^{-iw_i z} \end{pmatrix}$$

Rechnung. Besteht die Region zwischen z_a und z_b ($z_a > z_b$) aus einem Material mit dem Brechungsindex n_i , so ändert sich der Zweiervektor des elektrischen Feldes bei einer Propagation von z_a nach z_b gemäß

$$(A.16) \quad e_i(z_a) = M_i(z_a - z_b) e_i(z_b).$$

Mit dieser Gleichung wird auch die im Material auftretende Absorption der Strahlung berücksichtigt. Die *charakteristische Matrix* des Vielschichtsystems ist definiert als das Produkt der Matrizen aller Grenzflächen und Schichten:

$$(A.17) \quad \mathcal{M}_{1n} = M_{11} \cdot M_{12} \cdot M_2(d_2) \cdot \dots \cdot M_{n-1}(d_{n-1}) \cdot M_{n-1,n}.$$

Im folgenden leiten wir die Berechnungsformel für die elektrische Feldstärke in einer beliebigen Ebene $z = z_0$ ($z_{i+1} > z_0 > z_i$) einer Schicht i des Vielschichtsystems

¹Die Begriffe „oberhalb“ bzw. „unterhalb“ sind im Sinne der in Abbildung A.1 dargestellten räumlichen Anordnung der Schichten zu verstehen.

her:

Man berechnet mittels der charakteristischen Matrix

$$(A.18) \quad \mathcal{M}_{1n} = \begin{pmatrix} (\mathcal{M}_{1n})_{11} & (\mathcal{M}_{1n})_{12} \\ (\mathcal{M}_{1n})_{21} & (\mathcal{M}_{1n})_{22} \end{pmatrix}$$

die insgesamt in Schicht n transmittierte Feldamplitude E_{n-} :

$$(A.19) \quad \begin{pmatrix} E_{1+} \\ E_{1-} \end{pmatrix} = \mathcal{M}_{1n} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ E_{n-} \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{aligned} E_{1+} &= (\mathcal{M}_{1n})_{12} E_{n-} \\ E_{1-} &= (\mathcal{M}_{1n})_{22} E_{n-} \end{aligned}$$

Dann drückt man die Feldamplituden des gesuchten Feldstärkevektors $\mathbf{E}_i(z_0)$ durch die transmittierte Feldamplitude E_{n-} aus:

$$(A.20) \quad e_i(z_0) = \mathcal{M}_{in}(z_0) \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ E_{n-} \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{aligned} E_{i+} e^{iw_i \Delta z} &= (\mathcal{M}_{in}(z_0))_{12} E_{n-} \\ E_{i-} e^{-iw_i \Delta z} &= (\mathcal{M}_{in}(z_0))_{22} E_{n-} \end{aligned}$$

Dazu benötigt man die Matrix \mathcal{M}_{in} , die folgendermaßen ermittelt wird:

$$(A.21) \quad \mathcal{M}_{in}(z_0) = M_i(\Delta z) \cdot M_{i,i+1} \cdot M_{i+1}(d_{i+1}) \cdot \dots \cdot M_{n-1}(d_{n-1}) \cdot M_{n-1,n} \cdot M_{nn}.$$

Δz bezeichnet dabei (den positiv gezählten) Abstand von der in der Ebene $z = z_i$ lokalisierten Grenzfläche und der Ebene $z = z_0$. Am Schluß eliminiert man aus den Gleichungen (A.19) und (A.20) die Größe E_{n-} und löst nach den gesuchten Feldamplituden auf.

Zusammenfassend erhält man somit für die relativen (d. h. auf die einfallende Feldamplitude bezogenen) Feldamplituden des in der Ebene $z = z_0$ in der Schicht i auf- bzw. abwärtspropagierenden Strahles die folgenden Berechnungsformeln:

$$(A.22) \quad \mathcal{E}_{i+}(z_0) = \frac{E_{i+}(z_0)}{E_{1-}} = \frac{(\mathcal{M}_{in}(z_0))_{12}}{(\mathcal{M}_{1n})_{22}}$$

$$(A.23) \quad \mathcal{E}_{i-}(z_0) = \frac{E_{i-}(z_0)}{E_{1-}} = \frac{(\mathcal{M}_{in}(z_0))_{22}}{(\mathcal{M}_{1n})_{22}}.$$

Mit $\mathcal{M}_{nn} = \underline{\underline{1}}$ wird der Tatsache Rechnung getragen, daß es aufgrund der halbunendlichen Ausdehnung der letzten Schicht n dort keinen reflektierten Strahl gibt ($\mathcal{E}_{n+} = 0$) und daß die Amplitude der in Schicht 1 einfallenden Welle vorgegeben ist ($\mathcal{E}_{1-} = 1$).

Das auf die einfallende Feldamplitude bezogene elektrische Feld $\mathcal{E}_i(z_0)$ in der Ebene $z = z_0$ in der Schicht i ergibt sich dann aus den Gleichungen (A.10) bzw. (A.11) durch die vektorielle Überlagerung der relativen Feldamplituden des auf- bzw. abwärtspropagierenden Strahles:

$$(A.24) \quad \begin{aligned} \mathcal{E}_i^p(z_0) &= \mathcal{E}_{i+}^p(z_0) \hat{\mathbf{p}}_{i+} + \mathcal{E}_{i-}^p(z_0) \hat{\mathbf{p}}_{i-} \\ \mathcal{E}_i^s(z_0) &= (\mathcal{E}_{i+}^s(z_0) + \mathcal{E}_{i-}^s(z_0)) \hat{\mathbf{y}} \end{aligned}$$

Fresneffaktoren der einfallenden Welle

Aufbauend auf Gleichung (A.24) berechnen wir nun die *Fresneffaktoren* $F_{i,\alpha\alpha}(z)$ ($\alpha = x, y, z$), die den Zusammenhang zwischen den Komponenten des elektrischen Feldes in der Ebene $z = z_0$ in Schicht i und der von außen in das Schichtsystem einfallenden Feldstärke beschreiben:

$$(A.25) \quad \begin{aligned} F_{i,xx}(z_0) &= \mathcal{E}_i^p(z_0) \cdot \hat{\mathbf{x}} = \frac{w_i}{k_i} (\mathcal{E}_{i-}^p(z_0) - \mathcal{E}_{i+}^p(z_0)), \\ F_{i,yy}(z_0) &= \mathcal{E}_i^s(z_0) \cdot \hat{\mathbf{y}} = \mathcal{E}_{i+}^s(z_0) + \mathcal{E}_{i-}^s(z_0), \\ F_{i,zz}(z_0) &= \mathcal{E}_i^p(z_0) \cdot \hat{\mathbf{z}} = \frac{\kappa}{k_i} (\mathcal{E}_{i-}^p(z_0) + \mathcal{E}_{i+}^p(z_0)). \end{aligned}$$

Aufgrund der Stetigkeitsbedingungen für die elektrische Feldstärke \mathbf{E} und die dielektrische Verschiebung \mathbf{D} bestehen für die Fresneffaktoren direkt oberhalb bzw. unterhalb einer Grenzfläche offensichtlich die Zusammenhänge:

$$(A.26) \quad \begin{aligned} F_{i,xx}(z_i^{(+)}) &= F_{i+1,xx}(z_i^{(-)}), \\ F_{i,yy}(z_i^{(+)}) &= F_{i+1,yy}(z_i^{(-)}), \\ n_i^2 F_{i,zz}(z_i^{(+)}) &= n_{i+1}^2 F_{i+1,zz}(z_i^{(-)}). \end{aligned}$$

Fresneffaktoren der abgestrahlten Welle

Von den in Gleichung (A.25) angegebenen Fresneffaktoren für eine in das Schichtsystem einfallende Welle sind die Fresneffaktoren für eine aus dem Schichtsystem abgestrahlte Welle zu unterscheiden. Diese beschreiben den Zusammenhang zwischen den in einer Ebene $z = z_0$ in der Schicht i erzeugten Feldern und den in Schicht 1 abgestrahlten Feldern. Die von einer in der Ebene $z = z_0$ in der Schicht i lokalisierten und mit der Frequenz ω schwingenden Polarisation

$$(A.27) \quad \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \mathcal{P} \delta(z - z_0) e^{i(\kappa \mathbf{r} - \omega t)}$$

nach oben und unten abgestrahlten elektrischen Felder sind gegeben durch [Sip87, Hei91]:

$$(A.28) \quad v_{\pm} = \frac{i\mu_0\omega^2}{2w_i} \hat{\mathbf{q}}_{\pm} \cdot \mathcal{P}.$$

Dabei beschreibt $\hat{\mathbf{q}}_{\pm} \equiv \hat{\mathbf{p}}_{\pm}$ die erzeugten p-polarisierten Felder und $\hat{\mathbf{q}}_{\pm} \equiv \hat{\mathbf{y}}$ die erzeugten s-polarisierten Felder. Ist die Polarisation nicht wie in (A.27) räumlich lokalisiert, sondern ausgedehnt, so muß über die Quellenverteilung integriert werden [Sip87]. Beachtet man, daß die elektrische Gesamtfeldstärke in der Ebene $z = z_0$ stetig sein muß [Sip87], so ergibt sich als Zusammenhang zwischen der durch die Polarisation in der Ebene $z = z_0$ in der Schicht i erzeugten und der aus dem Schichtsystem nach oben herauspropagierten Feldstärke:

$$(A.29) \quad \begin{aligned} E_{1+} &= \left[(\mathcal{M}_{1i}(z_0))_{11} - \frac{(\mathcal{M}_{1n})_{12}}{(\mathcal{M}_{1n})_{22}} (\mathcal{M}_{1i}(z_0))_{21} \right] v_+ \\ &\quad - \left[(\mathcal{M}_{1i}(z_0))_{12} - \frac{(\mathcal{M}_{1n})_{12}}{(\mathcal{M}_{1n})_{22}} (\mathcal{M}_{1i}(z_0))_{22} \right] v_- \\ &= a_i(z_0) v_+ - b_i(z_0) v_-, \end{aligned}$$

wobei sowohl die Matrizen als auch v_{\pm} für eine bestimmte Polarisationsrichtung auszuwerten sind. Die Matrix \mathcal{M}_{1i} ist analog zu den Gleichungen (A.17) und (A.21) definiert:

$$(A.30) \quad \mathcal{M}_{1i}(z_0) = M_{11} \cdot M_{12} \cdot M_2(d_2) \cdot \dots \cdot M_{i-1}(d_{i-1}) \cdot M_{i-1,i} \cdot M_i(\Delta z).$$

Δz bezeichnet diesmal (den positiv gezählten) Abstand zwischen der Grenzfläche $(i-1)$ und der Ebene $z = z_0$.

Mit den oben eingeführten Abkürzungen a_i, b_i und Gleichung (A.28) erhält man schließlich folgende Bestimmungsgleichungen für die auslaufenden Felder:

$$(A.31) \quad \begin{aligned} E_{1+}^p &= \frac{i\omega}{2c\epsilon_0} \left(-\frac{1}{n_i} (a_i^p(z_0) + b_i^p(z_0)) \mathcal{P}_x + \frac{\kappa}{n_i w_i} (a_i^p(z_0) - b_i^p(z_0)) \mathcal{P}_z \right) \\ &= \frac{i\omega}{2c\epsilon_0} \left(\tilde{\mathbf{F}}_{i,xx}(z_0) \mathcal{P}_x + \tilde{\mathbf{F}}_{i,zz}(z_0) \mathcal{P}_z \right), \end{aligned}$$

$$(A.32) \quad \begin{aligned} E_{1+}^s &= \frac{i\omega}{2c\epsilon_0} \frac{\omega}{c w_i} (a_i^s(z_0) - b_i^s(z_0)) \mathcal{P}_y \\ &= \frac{i\omega}{2c\epsilon_0} \tilde{\mathbf{F}}_{i,yy}(z_0) \mathcal{P}_y. \end{aligned}$$

Die Größen

$$\begin{aligned}
 \tilde{F}_{i,xx}(z_0) &= -\frac{1}{n_i} (a_i^p(z_0) + b_i^p(z_0)), \\
 \tilde{F}_{i,yy}(z_0) &= \frac{\omega}{cw_i} (a_i^s(z_0) - b_i^s(z_0)), \\
 \tilde{F}_{i,zz}(z_0) &= \frac{\kappa}{n_i w_i} (a_i^p(z_0) - b_i^p(z_0)),
 \end{aligned}
 \tag{A.33}$$

die wir als die *Fresneffaktoren der abgestrahlten Welle* bezeichnen wollen, beinhalten alle Materialabhängigkeiten und beschreiben in einheitlicher Weise den Zusammenhang zwischen einer in der Ebene $z = z_0$ der Schicht i lokalisierten Polarisation der Form (A.27) und den in den Außenraum des Schichtsystems abgestrahlten elektrischen Feldern. Die Identitäten (A.26) gelten für die Fresneffaktoren der abgestrahlten Welle (A.33) natürlich gleichermaßen.

B. Numerische Berechnung der Suszeptibilität $\chi_V^{(2)}$

B.1. Umwandlung von $\chi_V^{(2)}$ in eine auswertbare Form

Die in Gleichung (2.38) (S. 27) definierte nichtlineare Suszeptibilität¹ $\chi_V^{(2)}$

$$(B.1) \quad \chi_V^{(2)}(\omega; \omega_0, \gamma, \Delta) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\Delta\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{e^{-\ln 2 \left(\frac{\omega_0 - \omega'}{\Delta/2}\right)^2} d\omega'}{\omega - \omega' + i\gamma/2}$$

läßt sich nicht in geschlossener Form integrieren, so daß eine numerische Auswertung notwendig ist. Im folgenden wird gezeigt, daß sich $\chi_V^{(2)}$ durch die *komplexe Wahrscheinlichkeitsfunktion* (*komplexe Fehlerfunktion*)

$$(B.2) \quad w(z) = e^{-z^2} \left(1 + \frac{2i}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{t^2} dt \right) = e^{-z^2} \operatorname{erfc}(-iz), \quad z \in \mathbb{C},$$

annähern läßt, für die zahlreiche Algorithmen entwickelt worden sind [Arm66, Sch92], die eine sowohl genaue als auch schnelle numerische Bestimmung des Funktionswertes ermöglichen.

Mit den Substitutionen

$$(B.3) \quad t = \sqrt{\ln 2} \frac{\omega_0 - \omega'}{\Delta/2}, \quad x = \sqrt{\ln 2} \frac{\omega - \omega_0}{\Delta/2}, \quad y = \sqrt{\ln 2} \frac{\gamma}{\Delta},$$

wird aus Gleichung (B.1)

$$(B.4) \quad \chi_V^{(2)}(x, y, \Delta) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\Delta\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{2\sqrt{\ln 2} \frac{\omega_0}{\Delta}} \frac{e^{-t^2} dt}{x - t + iy}.$$

Für $\Delta < \omega_0$ kann die obere Integrationsgrenze in guter Näherung durch „ ∞ “ ersetzt werden.² Mit der komplexen Variablen $z = x + iy$ läßt sich der Integralausdruck

¹Zur Vereinfachung verzichten wir im folgenden auf Angabe der Vorfaktoren Amplitude A und Phasenfaktor $e^{i\varphi}$.

²Dies soll eine Abschätzung verdeutlichen: Für in unseren Berechnungen typische Werte von $\omega_0 = 3000 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta = 2000 \text{ cm}^{-1}$ wird die obere Integrationsgrenze zu $2\sqrt{\ln 2} \frac{\omega_0}{\Delta} \approx 2.5$.

dann schreiben als

$$\begin{aligned}
 \chi_V^{(2)}(x, y, \Delta) &= \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\Delta\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2} dt}{z-t} \\
 &= -\frac{2i}{\Delta} \sqrt{\pi \ln 2} \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2} dt}{z-t} \\
 &= -\frac{2i}{\Delta} \sqrt{\pi \ln 2} W(z), \\
 &\quad \text{wobei } z = x + iy = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\Delta} (\omega - \omega_0 + i\gamma/2).
 \end{aligned}
 \tag{B.5}$$

Die Funktion

$$\begin{aligned}
 W(z) &= \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2} dt}{z-t} \\
 &= \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2} dt}{(x-t)^2 - y^2} + i \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(x-t) e^{-t^2} dt}{(x-t)^2 - y^2} \\
 &= K(x, y) + i L(x, y)
 \end{aligned}
 \tag{B.6}$$

stimmt für $y > 0$ mit der in Gleichung (B.2) definierten komplexen Wahrscheinlichkeitsfunktion $w(z)$ überein [Arm66], d.h.:

$$W(z) = w(z), \quad \text{Im}(z) > 0.
 \tag{B.7}$$

Der Realteil der Funktion $W(z)$:

$$K(x, y) = \text{Re}[W(z)] = \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2} dt}{(x-t)^2 - y^2}
 \tag{B.8}$$

ist die *Voigt-Funktion*, die in vielen Gebieten der Physik von Interesse ist.³

Durch direkte Integration der Gleichung (B.2) läßt sich leicht zeigen, daß die komplexe Wahrscheinlichkeitsfunktion folgender Differentialgleichung genügt:

$$w'(z) = -2zw(z) + \frac{2i}{\sqrt{\pi}}, \quad w(0) = 1.
 \tag{B.9}$$

Für den Exponentialfaktor des Integranden ergibt sich dann:

$$e^{-t^2} \Big|_{t \approx 2.5} \approx 0.00195.$$

Die durch die Änderung der Integrationsgrenze hinzukommenden Integralbeiträge können somit vernachlässigt werden.

³Zum Beispiel in der Spektroskopie und Astrophysik. Dort beschreibt sie das spektrale Linienprofil, das durch voneinander unabhängige Lorentz- und Dopplerverbreiterungen entsteht.

Zur Bestimmung einer optimalen Anpassung der Modellfunktion (B.5) bzw. (B.1) an die Meßdaten (mittels eines Levenberg-Marquardt-Algorithmus [Pre92]) werden die partiellen Ableitungen dieser Funktion benötigt. Da mit Berechnung des Funktionswertes, aufgrund der nützlichen Eigenschaft (B.9), die partiellen Ableitungen der Funktion $W(z)$ direkt gegeben sind, brauchen sie somit nicht durch die Berechnung endlicher Differenzen ermittelt werden, so daß die zeitaufwendige Bestimmung zahlreicher weiterer Funktionswerte entfällt.

Weitere Eigenschaften und tabellierte Werte der komplexen Wahrscheinlichkeitsfunktion $w(z)$ sind in den Arbeiten von Armstrong [Arm66], Faddeyeva und Terent'ev [Fad61] und Gautschi [Gau65] zu finden.

B.2. Der Humlíček-Algorithmus

Zur effizienten numerischen Auswertung der nichtlinearen Suszeptibilität $\chi_V^{(2)}$ (B.5) bzw. (B.1) wurde in dieser Arbeit ein von Humlíček vorgeschlagener Algorithmus benutzt. Dieser Algorithmus beruht auf einer Approximation der Integraldarstellung (B.6) der komplexen Wahrscheinlichkeitsfunktion $W(z)$ durch geeignete komplex-rationale Funktionen [Hum82]. Wie in Abbildung B.1 dargestellt, wird die komplexe x,y -Ebene in vier Bereiche aufgeteilt, innerhalb derer die folgenden komplex-rationale Funktionen als Näherungsformeln für die komplexe Wahrscheinlichkeitsfunktion $W(z)$ verwendet werden:

Bereich 1: $|x| + y \geq 15$

$$(B.10) \quad W(z) = \frac{0.5641896 (-iz)}{0.5 - z^2}$$

Bereich 2: $5.5 \leq |x| + y < 15$

$$(B.11) \quad W(z) = (-iz) \frac{1.410474 - 0.5641896 z^2}{0.75 - 3 z^2 + z^4}$$

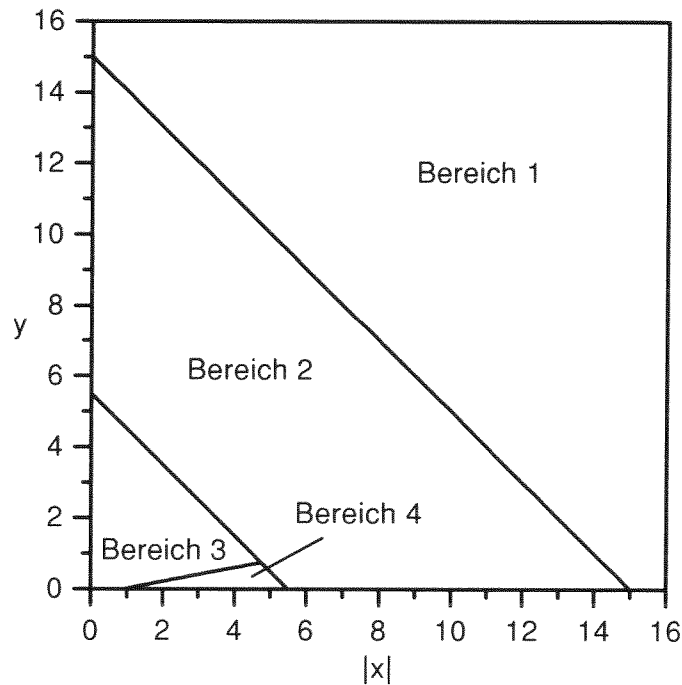


Abbildung B.1.: Einteilung der komplexen x,y -Ebene beim Humlíček-Algorithmus zur Berechnung von Näherungswerten der komplexen Wahrscheinlichkeitsfunktion $W(z)$

Bereich 3: $|x| + y < 5.5$ und $y \geq 0.195|x| - 0.176$

$$(B.12) \quad W(z) = \frac{16.4955 + 20.20933(-iz) + 11.96482(-iz)^2 + \dots + 3.778987(-iz)^3 + 0.5642236(-iz)^4}{16.4955 + 38.82363(-iz) + 39.27121(-iz)^2 + \dots + 21.69274(-iz)^3 + 6.699398(-iz)^4 + (-iz)^5}$$

Bereich 4: sonst

$$(B.13) \quad W(z) = \exp(-z^2) - iz \frac{36183.31 + 3321.9905 z^2 + 1540.787 z^4 + \dots + 219.0313 z^6 + 35.76683 z^8 + 1.320522 z^{10} + 0.56419 z^{12}}{32066.6 + 24322.84 z^2 + 9022.228 z^4 + \dots + 2186.181 z^6 + 364.2191 z^8 + 61.57037 z^{10} + 1.841439 z^{12} + z^{14}}$$

Mit den obigen Gleichungen (B.10) – (B.13) können sowohl der Real- als auch der Imaginarteil der Funktion $W(z)$ mit einer relativen Genauigkeit von 10^{-4} bestimmt werden.

Die Geschwindigkeit des Algorithmus kann erhöht werden, wenn auf komplexe Arithmetik verzichtet wird. Zu diesem Zweck werden die von Humlíček definierten komplex-rationalen Funktionen (B.10) – (B.13) in Real- und Imaginärteil zerlegt, so daß sich Näherungsformeln für die in Gleichung (B.6) definierten reellen Funktionen $K(x, y)$ und $L(x, y)$ ergeben. Für unsere Anwendung, wie für viele andere auch, muß die Funktion $W(z)$ für eine große Anzahl unterschiedlicher x -Werte berechnet werden, während der Parameter y , der das Verhältnis von Lorentz- zu Gauss-Halbwertsbreite bestimmt (vgl. die Substitutionen (B.3)), unverändert bleibt. Die Effizienz des Algorithmus kann somit weiter verbessert werden, indem die aus den Zerlegungen der komplex-rationalen Funktionen erhaltenen reell-rationalen Funktionen so faktorisiert werden, daß die Berechnungen, die nur den Parameter y betreffen, vor den Berechnungen für die x -Werte durchgeführt werden. Kuntz hat die beschriebenen Zerlegungen und Umformungen für den Realteil $K(x, y)$ der Funktionen (B.10) – (B.13) durchgeführt [Kun97]. Wir haben diese Arbeit wiederholt und auf den Imaginärteil $L(x, y)$ erweitert. Die erhaltenen rationalen Funktionen sind im folgenden angegeben:

Bereich 1: $|x| + y \geq 15$

$$a_1^K = 0.282095 y + 0.564190 y^3$$

$$b_1^K = 0.564190 y$$

$$a_1^L = -0.282095 + 0.564190 y^2$$

$$b_1^L = 0.564190$$

$$a_1 = 0.25 + y^2 + y^4$$

$$b_1 = -1 + 2 y^2$$

$$(B.14) \quad K_1(x, y) = \frac{a_1^K + b_1^K x^2}{a_1 + b_1 x^2 + x^4}$$

$$(B.15) \quad L_1(x, y) = \frac{a_1^L x + b_1^L x^3}{a_1 + b_1 x^2 + x^4}$$

Bereich 2: $5.5 \leq |x| + y < 15$

$$a_2^K = 1.05786 y + 4.65456 y^3 + 3.10304 y^5 + 0.564190 y^7$$

$$b_2^K = 2.96200 y + 0.564190 y^3 + 1.69257 y^5$$

$$c_2^K = -2.53885 y + 1.69257 y^3$$

$$d_2^K = 0.564190 y$$

$$a_2^L = -1.05786 + 2.96200 y^2 + 2.53885 y^4 + 0.564190 y^6$$

$$b_2^L = 4.65456 - 0.564190 y^2 + 1.69257 y^4$$

$$c_2^L = -3.10304 + 1.69257 y^2$$

$$d_2^L = 0.564190$$

$$a_2 = 0.5625 + 4.5 y^2 + 10.5 y^4 + 6 y^6 + y^8$$

$$b_2 = -4.5 + 9 y^2 + 6 y^4 + 4 y^6$$

$$c_2 = 10.5 - 6 y^2 + 6 y^4$$

$$d_2 = -6 + 4 y^2$$

$$(B.16) \quad K_2(x, y) = \frac{a_2^K + b_2^K x^2 + c_2^K x^4 + d_2^K x^6}{a_2 + b_2 x^2 + c_2 x^4 + d_2 x^6 + x^8}$$

$$(B.17) \quad L_2(x, y) = \frac{a_2^L x + b_2^L x^3 + c_2^L x^5 + d_2^L x^7}{a_2 + b_2 x^2 + c_2 x^4 + d_2 x^6 + x^8}$$

Bereich 3: $|x| + y < 5.5$ und $y \geq 0.195 |x| - 0.176$

$$a_3^K = 272.102 + 973.778 y + 1629.76 y^2 + 1678.33 y^3 + 1174.80 y^4 \\ + 581.746 y^5 + 204.501 y^6 + 49.5213 y^7 + 7.55895 y^8 \\ + 0.564224 y^9$$

$$b_3^K = -60.5644 - 2.34403 y + 220.843 y^2 + 336.364 y^3 + 247.198 y^4 \\ + 100.705 y^5 + 22.6778 y^6 + 2.25689 y^7$$

$$c_3^K = 4.58029 + 18.5460 y + 42.5683 y^2 + 52.8454 y^3 + 22.6798 y^4 \\ + 3.38534 y^5$$

$$d_3^K = -0.128922 + 1.66203 y + 7.56186 y^2 + 2.25689 y^3$$

$$e_3^K = 0.000971457 + 0.564224 y$$

$$a_3^L = 307.052 + 900.865 y + 1215.62 y^2 + 988.175 y^3 + 534.077 y^4 \\ + 196.836 y^5 + 48.9718 y^6 + 7.55797 y^7 + 0.564224 y^8$$

$$b_3^L = 33.6308 + 178.552 y + 284.304 y^2 + 231.997 y^3 + 99.0562 y^4 \\ + 22.6739 y^5 + 2.25689 y^6$$

$$c_3^L = 14.1547 + 35.1614 y + 51.1970 y^2 + 22.6739 y^3 + 3.38534 y^4$$

$$d_3^L = 1.11256 + 7.55797 y + 2.25689 y^2$$

$$e_3^L = 0.564224$$

$$a_3 = 272.102 + 1280.83 y + 2802.87 y^2 + 3764.97 y^3 + 3447.63 y^4 \\ + 2256.98 y^5 + 1074.41 y^6 + 369.199 y^7 + 88.2674 y^8 \\ + 13.3988 y^9 + y^{10}$$

$$b_3 = 211.678 + 902.306 y + 1758.34 y^2 + 2037.31 y^3 + 1549.68 y^4 \\ + 793.427 y^5 + 266.299 y^6 + 53.5952 y^7 + 5 y^8$$

$$c_3 = 78.8660 + 308.186 y + 497.302 y^2 + 479.258 y^3 + 269.292 y^4 \\ + 80.3928 y^5 + 10 y^6$$

$$d_3 = 22.0353 + 55.0293 y + 92.7568 y^2 + 53.5952 y^3 + 10 y^4$$

$$e_3 = 1.49645 + 13.3988 y + 5 y^2$$

$$(B.18) \quad K_3(x, y) = \frac{a_3^K + b_3^K x^2 + c_3^K x^4 + d_3^K x^6 + e_3^K x^8}{a_3 + b_3 x^2 + c_3 x^4 + d_3 x^6 + e_3 x^8 + x^{10}}$$

$$(B.19) \quad L_3(x, y) = \frac{a_3^L x + b_3^L x^3 + c_3^L x^5 + d_3^L x^7 + e_3^L x^9}{a_3 + b_3 x^2 + c_3 x^4 + d_3 x^6 + e_3 x^8 + x^{10}}$$

Bereich 4: sonst

$$\begin{aligned} a_4^K &= -1.16028 \cdot 10^9 y + 9.86606 \cdot 10^8 y^3 - 4.56662 \cdot 10^8 y^5 + 1.53575 \cdot 10^8 y^7 \\ &\quad - 4.08168 \cdot 10^7 y^9 + 9.69464 \cdot 10^6 y^{11} - 1.68410 \cdot 10^6 y^{13} + 320772 y^{15} \\ &\quad - 40649.2 y^{17} + 5860.68 y^{19} - 571.688 y^{21} + 72.9359 y^{23} \\ &\quad - 2.35944 y^{25} + 0.56419 y^{27} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b_4^K &= 5.60506 \cdot 10^8 y + 9.85386 \cdot 10^6 y^3 - 8.06986 \cdot 10^8 y^5 + 2.91877 \cdot 10^8 y^7 \\ &\quad - 8.64829 \cdot 10^7 y^9 + 7.72358 \cdot 10^6 y^{11} - 3.59915 \cdot 10^6 y^{13} + 234416 y^{15} \\ &\quad - 45251.3 y^{17} + 2269.19 y^{19} + 234.143 y^{21} - 23.0312 y^{23} + 7.33447 y^{25} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_4^K &= 6.51523 \cdot 10^8 y - 2.47157 \cdot 10^8 y^3 - 2.94262 \cdot 10^8 y^5 + 2.04467 \cdot 10^8 y^7 \\ &\quad - 2.29303 \cdot 10^7 y^9 + 2.38180 \cdot 10^7 y^{11} - 576054 y^{13} - 98079.1 y^{15} \\ &\quad + 25338.3 y^{17} - 1097.77 y^{19} - 97.6203 y^{21} + 44.0068 y^{23} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d_4^K &= 2.63894 \cdot 10^8 y - 2.70166 \cdot 10^8 y^3 + 9.96224 \cdot 10^7 y^5 + 4.15013 \cdot 10^7 y^7 \\ &\quad - 3.83112 \cdot 10^7 y^9 - 2.24040 \cdot 10^6 y^{11} + 303569 y^{13} + 66431.3 y^{15} \\ &\quad - 8381.97 y^{17} - 228.563 y^{19} + 161.358 y^{21} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} e_4^K &= 6.31771 \cdot 10^7 y - 1.40676 \cdot 10^8 y^3 - 5.56966 \cdot 10^6 y^5 - 2.46201 \cdot 10^7 y^7 \\ &\quad - 468141 y^9 + 1.00300 \cdot 10^6 y^{11} + 66212.1 y^{13} - 23507.7 y^{15} \\ &\quad - 296.381 y^{17} + 403.396 y^{19} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f_4^K &= 1.69846 \cdot 10^7 y - 4.07381 \cdot 10^6 y^3 + 3.32896 \cdot 10^7 y^5 + 1.93114 \cdot 10^6 y^7 \\ &\quad + 934717 y^9 - 8821 y^{11} - 37544.8 y^{13} - 125.588 y^{15} \\ &\quad + 726.113 y^{17} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} g_4^K &= 1.23164 \cdot 10^6 y - 7.52883 \cdot 10^6 y^3 + 900011 y^5 + 186682 y^7 \\ &\quad - 79902.6 y^9 - 37371.9 y^{11} + 260.198 y^{13} + 968.151 y^{15} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} h_4^K &= 610621 y - 86407.7 y^3 - 153468 y^5 - 72521.0 y^7 - 23137.1 y^9 \\ &\quad + 571.644 y^{11} + 968.149 y^{13} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} o_4^K &= 23586.5 y - 49883.8 y^3 - 26538.6 y^5 - 8073.14 y^7 + 575.165 y^9 \\ &\quad + 726.112 y^{11} \end{aligned}$$

$$p_4^K = 8009.10 y - 2198.85 y^3 - 953.651 y^5 + 352.467 y^7 + 403.395 y^9$$

$$q_4^k = 622.058 y + 271.203 y^3 + 134.792 y^5 + 161.358 y^7$$

$$r_4^K = 77.0536 y + 29.7896 y^3 + 44.0068 y^5$$

$$s_4^K = 2.92264 y + 7.33447 y^3$$

$$t_4^K = 0.56419 y$$

$$\begin{aligned} a_4^L &= 1.16028 10^9 + 5.60506 10^8 y^2 - 6.51523 10^8 y^4 + 2.63894 10^8 y^6 \\ &\quad - 6.31771 10^7 y^8 + 1.69846 10^7 y^{10} - 1.23164 10^6 y^{12} + 610621 y^{14} \\ &\quad - 23586.5 y^{16} + 8009.10 y^{18} - 622.058 y^{20} + 77.0536 y^{22} \\ &\quad - 2.92264 y^{24} + 0.56419 y^{26} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b_4^L &= 9.86606 10^8 - 9.85386 10^8 y^2 - 2.47157 10^8 y^4 + 2.70166 10^8 y^6 \\ &\quad - 1.40676 10^8 y^8 + 4.07381 10^6 y^{10} - 7.52883 10^6 y^{12} + 86407.7 y^{14} \\ &\quad - 49883.8 y^{16} + 2198.85 y^{18} + 271.203 y^{20} - 29.7896 y^{22} + 7.33447 y^{24} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_4^L &= 4.56662 10^8 - 8.06986 10^8 y^2 + 2.94262 10^8 y^4 + 9.96224 10^7 y^6 \\ &\quad + 5.56966 10^6 y^8 + 3.32896 10^7 y^{10} - 900010 y^{12} - 153468 y^{14} \\ &\quad + 26538.6 y^{16} - 953.651 y^{18} - 134.792 y^{20} + 44.0068 y^{22} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d_4^L &= 1.53575 10^8 - 2.91877 10^8 y^2 + 2.04467 10^8 y^4 - 4.15013 10^7 y^6 \\ &\quad - 2.46201 10^7 y^8 - 1.93114 10^6 y^{10} + 186682 y^{12} + 72521.0 y^{14} \\ &\quad - 8073.14 y^{16} - 352.467 y^{18} + 161.358 y^{20} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} e_4^L &= 4.08168 10^7 - 8.64829 10^7 y^2 + 2.29303 10^7 y^4 - 3.83112 10^7 y^6 \\ &\quad + 468141 y^8 + 934717 y^{10} + 79902.7 y^{12} - 23137.1 y^{14} \\ &\quad - 575.165 y^{16} + 403.396 y^{18} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f_4^L &= 9.69464 10^6 - 7.72358 10^6 y^2 + 2.38180 10^7 y^4 + 2.24040 10^6 y^6 \\ &\quad + 1.00300 10^6 y^8 + 8821 y^{10} - 37371.8 y^{12} - 571.647 y^{14} + 726.112 y^{16} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} g_4^L &= 1.68410 10^6 - 3.59915 10^6 y^2 + 576054 y^4 + 303569 y^6 - 66212.1 y^8 \\ &\quad - 37544.8 y^{10} - 260.198 y^{12} + 968.149 y^{14} \end{aligned}$$

B. Numerische Berechnung der Suszeptibilität $\chi_V^{(2)}$

$$h_4^L = 320772 - 234416 y^2 - 98079.1 y^4 - 66431.3 y^6 - 23507.7 y^8 \\ + 125.590 y^{10} + 968.151 y^{12}$$

$$o_4^L = 40649.2 - 45251.3 y^2 - 25338.3 y^4 - 8381.98 y^6 + 296.379 y^8 \\ + 726.113 y^{10}$$

$$p_4^L = 5860.68 - 2269.19 y^2 - 1097.77 y^4 + 228.563 y^6 + 403.396 y^8$$

$$q_4^L = 571.688 + 234.143 y^2 + 97.6203 y^4 + 161.358 y^6$$

$$r_4^L = 72.9359 + 23.0312 y^2 + 44.0068 y^4$$

$$s_4^L = 2.35944 + 7.33447 y^2$$

$$t_4^L = 0.56419$$

$$a_4 = 1.02827 10^9 - 1.55990 10^9 y^2 + 1.17022 10^9 y^4 - 5.79099 10^8 y^6 \\ + 2.11107 10^8 y^8 - 6.11148 10^7 y^{10} + 1.44648 10^7 y^{12} - 2.85721 10^6 y^{14} \\ + 483736.9440 y^{16} - 70946.1 y^{18} + 9504.65 y^{20} - 955.194 y^{22} \\ + 126.532 y^{24} - 3.68288 y^{26} + y^{28}$$

$$b_4 = 1.55990 10^9 - 2.28855 10^9 y^2 + 1.66421 10^9 y^4 - 7.53830 10^8 y^6 \\ + 2.89676 10^8 y^8 - 7.01358 10^7 y^{10} + 1.39465 10^7 y^{12} - 2.84955 10^6 y^{14} \\ + 498334 y^{16} - 55600.1 y^{18} + 3058.26 y^{20} + 533.254 y^{22} \\ - 40.5117 y^{24} + 14 y^{26}$$

$$c_4 = 1.17022 10^9 - 1.66421 10^9 y^2 + 1.06002 10^9 y^4 - 6.60077 10^8 y^6 \\ + 6.33497 10^7 y^8 - 4.60396 10^7 y^{10} + 1.48410 10^7 y^{12} - 1.06352 10^6 y^{14} \\ - 217801 y^{16} + 48153.3 y^{18} - 1500.17 y^{20} - 198.875 y^{22} + 91 y^{24}$$

$$d_4 = 5.79099 10^8 - 7.53830 10^8 y^2 + 6.60077 10^8 y^4 + 5.40371 10^7 y^6 \\ + 1.99846 10^8 y^8 - 6.87655 10^6 y^{10} - 6.89002 10^6 y^{12} + 280428 y^{14} \\ + 161461 y^{16} - 16493.7 y^{18} - 567.163 y^{20} + 364 y^{22}$$

$$e_4 = 2.11107 10^8 - 2.89676 10^8 y^2 + 6.33497 10^7 y^4 - 1.99846 10^8 y^6 \\ - 5.01017 10^7 y^8 - 5.25722 10^6 y^{10} + 1.95470 10^6 y^{12} + 240373 y^{14} \\ - 55581.9 y^{16} - 1012.79 y^{18} + 1001 y^{20}$$

$$f_4 = 6.11148 \cdot 10^7 - 7.01358 \cdot 10^7 y^2 + 4.60396 \cdot 10^7 y^4 - 6.87655 \cdot 10^6 y^6 \\ + 5.25722 \cdot 10^6 y^8 + 3.04316 \cdot 10^6 y^{10} + 123052 y^{12} - 106663 y^{14} \\ - 1093.81 y^{16} + 2002 y^{18}$$

$$g_4 = 1.44648 \cdot 10^7 - 1.39465 \cdot 10^7 y^2 + 1.48410 \cdot 10^7 y^4 + 6.89002 \cdot 10^6 y^6 \\ + 1.95470 \cdot 10^6 y^8 - 123052 y^{10} - 131337 y^{12} - 486.14 y^{14} + 3003 y^{16}$$

$$h_4 = 2.85721 \cdot 10^6 - 2.84955 \cdot 10^6 y^2 + 1.06352 \cdot 10^6 y^4 + 280427 y^6 \\ - 240373 y^8 - 106663 y^{10} + 486.14 y^{12} + 3432 y^{14}$$

$$o_4 = 483737 - 498334 y^2 - 217801 y^4 - 161461 y^6 + 55581.9 y^8 \\ + 1093.81 y^{10} + 3003 y^{12}$$

$$p_4 = 70946.1 - 55600.1 y^2 - 48153.3 y^4 - 16493.7 y^6 + 1012.79 y^8 + 2002 y^{10}$$

$$q_4 = 9504.65 - 3058.26 y^2 - 1500.17 y^4 + 567.163 y^6 + 1001 y^8$$

$$r_4 = 955.194 + 533.254 y^2 + 198.875 y^4 + 364 y^6$$

$$s_4 = 126.532 + 40.5117 y^2 + 91 y^4$$

$$t_4 = 3.68288 + 14 y^2$$

$$(B.20) \quad K_4(x, y) = \exp(y^2 - x^2) \cos(2xy) + \frac{a_4^K + b_4^K x^2 + c_4^K x^4 + d_4^K x^6 + e_4^K x^8 + \\ \dots + f_4^K x^{10} + g_4^K x^{12} + h_4^K x^{14} + o_4^K x^{16} + p_4^K x^{18} + q_4^K x^{20} + r_4^K x^{22} + s_4^K x^{24} + t_4^K x^{26}}{a_4 + b_4 x^2 + c_4 x^4 + d_4 x^6 + e_4 x^8 + \\ \dots + f_4 x^{10} + g_4 x^{12} + h_4 x^{14} + o_4 x^{16} + p_4 x^{18} + q_4 x^{20} + r_4 x^{22} + s_4 x^{24} + t_4 x^{26} + x^{28}}$$

$$(B.21) \quad L_4(x, y) = -\exp(y^2 - x^2) \sin(2xy) + \frac{a_4^L x + b_4^L x^3 + c_4^L x^5 + d_4^L x^7 + e_4^L x^9 + \\ \dots + f_4^L x^{11} + g_4^L x^{13} + h_4^L x^{15} + o_4^L x^{17} + p_4^L x^{19} + q_4^L x^{21} + r_4^L x^{23} + s_4^L x^{25} + t_4^L x^{27}}{a_4 + b_4 x^2 + c_4 x^4 + d_4 x^6 + e_4 x^8 + \\ \dots + f_4 x^{10} + g_4 x^{12} + h_4 x^{14} + o_4 x^{16} + p_4 x^{18} + q_4 x^{20} + r_4 x^{22} + s_4 x^{24} + t_4 x^{26} + x^{28}}$$

Literaturverzeichnis

- [Abe86] D. Aberdam, R. Durand, R. Faure, F. El-Omar: *Structural changes of a Pt(111) electrode induced by electrosorption of oxygen in acidic solutions: a coupled voltammetry, LEED and AES study*. Surf. Sci. **171** (1986) 303–330.
- [AJG86] K. Al Jaaf-Golze, D. M. Kolb, D. Scherson: *On the Voltammetry Curves of Pt(111) in Aqueous Solutions*. J. Electroanal. Chem. **200** (1986) 353–362.
- [Ake98] W. Akemann, K. A. Friedrich, U. Linke, U. Stimming: *The Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide at the Platinum/Electrolyte Interface Investigated by Optical Second Harmonic Generation (SHG): Comparison of Pt(111) and Pt(997) Electrode Surfaces*. Surf. Sci. **402–404** (1998) 571–575.
- [Arm62] J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P. S. Pershan: Phys. Rev. **127** (1962) 1918.
- [Arm66] B. H. Armstrong: *Spectrum Line Profiles: The Voigt Function*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **7** (1966) 61–88.
- [Ash89] Kevin Ashley, Mark Lazaga, Mahesh G. Samant, H. Seki, M. R. Philpott: *In situ infrared spectroelectrochemical studies of cyanide adsorbed on platinum and palladium*. Surf. Sci. **219** (1989) L590–L594.
- [Ash94] Kevin Ashley, Daniel L. Feldheim, Diane B. Parry, Mahesh G. Samant, Michael R. Philpott: *Infrared spectroelectrochemical study of cyanide adsorption and reactions at platinum electrodes in aqueous perchlorate electrolyte*. J. Electroanal. Chem. **373** (1994) 201–209.
- [Bag87] P. S. Bagus, C. J. Nelin, W. Müller, M. R. Philpott, H. Seki: *Field-Induced Vibrational Frequency Shifts of CO and CN Chemisorbed on Cu(100)*. Phys. Rev. Lett. **58** (6) (1987) 559–562.
- [Bar79] A. M. Baro, H. Ibach, H. D. Bruchmann: *Vibrational modes of hydrogen adsorbed on Pt(111): adsorption site and excitation mechanism*. Surf. Sci. **88** (1979) 384–398.

- [Bec93] L. Becker, S. Aminpirooz, B. Hillert, M. Pedio, J. Haase: *Threefold-coordinated hollow adsorption site for Ni(111)-c(4 × 2)-CO: A surface-extended x-ray-absorption fine-structure study*. Phys. Rev. B **47** (15) (1993) 9710.
- [Ber89] John E. Bertie, M. Khalique Ahmed, Hans W. Eysel: *Infrared Intensities of Liquids. 5. Optical and Dielectric Constants, Integrated Intensities, and Dipole Moment Derivatives of H₂O and D₂O at 22° C*. J. Phys. Chem. **93** (1989) 2210–2218.
- [Ber98] M. Bergelin, J. M. Feliu, M. Wasberg: *Study of carbon monoxide adsorption and oxidation on Pt(111) by using an electrochemical impinging jet cell*. Electrochim. Acta **44** (1998) 1069–1075.
- [Ber99] M. Bergelin, E. Herrero, J. M. Feliu, M. Wasberg: *Oxidation of CO adlayers on Pt(111) at low potentials: an impinging jet study in H₂SO₄ electrolyte with mathematical modeling of the current transients*. J. Electroanal. Chem. **467** (1999) 74–84.
- [Bly64] George Blyholder: *Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide*. J. Phys. Chem. **68** (10) (1964) 2772.
- [Bor80] Max Born, Emil Wolf: *Principles of Optics*. Pergamon Press, 6. Auflage (1980).
- [BP92] Vicki Berger Paulissen, Carol Korzeniewski: *Infrared Spectroscopy as a Probe of the Adsorption and Electrooxidation of a Cyanide Monolayer at Platinum under Aqueous Electrochemical Conditions*. J. Phys. Chem. **96** (1992) 4563–4567.
- [Cam90] J. C. Campuzano: *The Adsorption of Carbon Monoxide by the Transition Metals*. In: D. A. King, D. P. Woodruff (Hrsg.), *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis. Part A*, Elsevier, Amsterdam (1990) S. 389–469.
- [Car91] J. A. Caram, C. Gutiérrez: *An Electrochemical and UV-Visible Potential-Modulated Reflectance Study of the Electrooxidation of Carbon Monoxide on Oxide-Free Platinum. Part 1. Results in 0.5 M HClO₄*. J. Electroanal. Chem. **305** (1991) 259–274.
- [Cas95] A. Cassuto, G. Tourillon: *The Interaction of Acetonitrile with Pt(111) at 95 K: A NEXAFS Study*. Vacuum **46** (5/6) (1995) 583–585.
- [Cha88] Y. J. Chabal: *Surface Infrared Spectroscopy*. Surf. Sci. Rep. **8** (5–7) (1988) 211–358.

-
- [Cha90a] Si-Chung Chang, Michael J. Weaver: *Coverage- and potential-dependent binding geometries of carbon monoxide at ordered low-index platinum- and rhodium-aqueous interfaces: comparison with adsorption in corresponding metal-vacuum environments.* Surf. Sci. **238** (1990) 142–162.
- [Cha90b] Si-Chung Chang, Michael J. Weaver: *Coverage-Dependent Dipole Coupling for Carbon Monoxide Adsorbed at Ordered Platinum (111)-Aqueous Interfaces: Structural and Electrochemical Implications.* J. Chem. Phys. **92** (7) (1990) 4582.
- [Cha90c] Si-Chung Chang, Michael J. Weaver: *In-situ infrared spectroscopy of CO adsorbed at ordered Pt(110)-aqueous interfaces.* Surf. Sci. **230** (1990) 222–236.
- [Cha91] Si-Chung Chang, Xudong Jiang, Joseph D. Roth, Michael J. Weaver: *Influence of Potential on Metal-Adsorbate Structure: Solvent-Independent Nature of Infrared Spectra for Pt(111)/CO.* J. Phys. Chem. **95** (1991) 5378–5382.
- [Cla80] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand: *Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the {111} and {110} planes.* J. Electroanal. Chem. **107** (1980) 205–209.
- [Dad96] J. I. Dadap, X. F. Hu, M. H. Anderson, M. C. Downer, J. K. Lowell, O. A. Aktsipetrov: *Optical second-harmonic-electroreflectance spectroscopy of a Si(001) metal-oxide-semiconductor structure.* Phys. Rev. B **53** (12) (1996) R7607–R7609.
- [Dau94] W. Daum, K. A. Friedrich, C. Klünker, D. Knabben, U. Stimming, H. Ibach: *Sum-frequency generation at electrochemical interfaces: Cyanide vibrations on Pt(111) and Pt(110).* Appl. Phys. A **59** (1994) 553–562.
- [Dau95] W. Daum: *Optical Spectroscopy of Interfaces by Three-Wave-Mixing.* Habilitationsschrift, RWTH Aachen (1995).
- [Dau98] W. Daum, F. Dederichs, J. E. Müller: *Covalent Bonding of CN to the Pt(111) Surface.* Phys. Rev. Lett. **80** (4) (1998) 766–769.
- [Dav94] M. E. Davila, M. C. Ascensio, D. P. Woodruff, K.-M. Schindler, Ph. Hofmann, K.-U. Weiss, R. Dippel, P. Gardner, V. Fritzsche, A. M. Bradshaw, J. C. Conesa, A. R. González-Elipe: *Structure determination of Ni(111)c(4 × 2)-CO and its implications for the interpretation of vibrational spectroscopic data.* Surf. Sci. **311** (1994) 337–348.

- [Ded95] Frank Dederichs: *Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie and der Pt(111)/Vakuum- und Pt(111)/Flüssigkeit-Grenzfläche*. Diplomarbeit (unveröffentlicht), RWTH Aachen (1995).
- [Dic76] D. Dickertmann, F. D. Koppitz, J. W. Schultze: *Eine Methode zum Ausschluß von Randeffekten bei elektrochemischen Messungen an Einkristallen*. *Electrochim. Acta* **21** (1976) 967–971.
- [Erl97] G. Erley: *Nichtlinear-optische Spektroskopie an Halbleiter-Heterostrukturen*. Dissertation, RWTH Aachen (D82) (1997).
- [Fad61] V. N. Faddeyeva, N. M. Terent'ev: *Tables of Values of the Function $w(z) = e^{-z^2} (1 + \frac{2i}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{t^2} dt)$ for Complex Argument*. Pergamon Press (1961).
- [Fed92] F. H. Feddrix, E. B. Yeager, B. D. Cahan: *Low energy electron diffraction and cyclic voltammetry studies of flame-annealed platinum single crystals*. *J. Electroanal. Chem.* **330** (1992) 419–431.
- [Fei82] Peter J. Feibelman: *Surface Electromagnetic Fields*. *Prog. Surf. Sci.* **12** (4) (1982) 287.
- [Fei87] Peter J. Feibelman: *Theory of H Bonding and Vibration on Pt(111)*. *Surf. Sci.* **182** (1987) 411–422.
- [Fel87] B. U. Felderhof, G. Marowsky: *Linear Optics of Polarization Sheets*. *Appl. Phys. B* **43** (1987) 161–166.
- [Fla95] J. P. Flament, M. Tadjeddine: *MCSCF calculations on the vibrational properties on CN^- adsorbed on platinum*. *Chem. Phys. Lett.* **238** (1995) 193–198.
- [Fra61] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich: *Generation of Optical Harmonics*. *Phys. Rev. Lett.* **7** (4) (1961) 188.
- [Fra69] P. E. Fraley, K. N. Rao, L. H. Jones: *J. Mol. Spectrosc.* **29** (1969) 312.
- [Fra72] F. Franks (Hrsg.): *Water, A Comprehensive Treatise: The physics and physical chemistry of water*, New York (1972). Plenum.
- [Fria] K. A. Friedrich: Private Mitteilung.
- [Frib] K. A. Friedrich, W. Akemann, U. Stimming: *Potential-Induced Transitions of the CO Adstructure on a Pt(111) Electrode Observed by Optical Second Harmonic*

Generation (SHG) and IR Spectroscopy. The 1997 Joint International Meeting of the Electrochemical Society and the International Society of Electrochemistry, 31.08. – 05.09.1997, Paris, France.

- [Fri95] K. A. Friedrich, W. Daum, C. Klünker, D. Knabben, U. Stimming, H. Ibach: *In-situ spectroscopy of cyanide vibrations on Pt(111) and Pt(110) electrodes surfaces: Potential dependencies and the influence of surface disorder.* Surf. Sci. **335** (1995) 315–325.
- [Gau65] W. Gautschi: *Error Function and Fresnel Integrals.* In: M. Abramowitz, I. A. Stegun (Hrsg.), *Handbook of Mathematical Functions.* Dover Publications, New York, S. 295–329 (1965) S. 295–329.
- [Góm98] R. Gómez, J. M. Feliu, A. Aldaz, M. J. Weaver: *Validity of double-layer charge-corrected voltammetry for assaying carbon monoxide coverages on ordered transition metals: comparison with adlayer structures in electrochemical and ultrahigh vacuum environments.* Surf. Sci. **410** (1998) 48–61.
- [Gra98] D. E. Gragson, G. L. Richmond: *Investigations of the Structure and Hydrogen Bonding of Water Molecules at Liquid Surfaces by Vibrational Sum Frequency Spectroscopy.* J. Phys. Chem. B **102** (20) (1998) 3847–3861.
- [GS87a] P. Guyot-Sionnest, J. H. Hunt, Y. R. Shen: *Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy of a Langmuir Film: Study of Molecular Orientation of a Two-Dimensional System.* Phys. Rev. Lett. **59** (14) (1987) 1597–1600.
- [GS87b] P. Guyot-Sionnest, Y. R. Shen, T. F. Heinz: *Comments on "Determination of the Nonlinear Optical Susceptibility $\chi^{(2)}$ of Surface Layers" by B. Dick et al.* Appl. Phys. B **42** (1987) 237–238.
- [GS90a] P. Guyot-Sionnest, A. Tadjedine, A. Liebsch: *Electronic Distribution and Nonlinear Optical Response at the Metal-Electrolyte Interface.* Phys. Rev. Lett. **64** (14) (1990) 1678–1681.
- [GS90b] P. Guyot-Sionnest, A. Tadjedine: *Spectroscopic investigations of adsorbates at the metal-electrolyte interface using sum frequency generation.* Chem. Phys. Lett. **172** (5) (1990) 341.
- [Ham96] U. W. Hamm, D. Kramer, R. S. Zhai, D. M. Kolb: *The pzc of Au(111) and Pt(111) in a perchloric acid solution: an ex situ approach to the immersion technique.* J. Electroanal. Chem. **414** (1996) 85–89.

- [Ham98] Carl H. Hamann, Wolf Vielstich: *Elektrochemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 3. Auflage (1998).
- [Han68] Wilford N. Hansen: *Electric Fields Produced by the Propagation of Plane Coherent Electromagnetic Radiation in a Stratified Medium*. J. Opt. Soc. Am. **58** (3) (1968) 380–390.
- [Har87] A. L. Harris, C. E. D. Chidsey, N. J. Levinos, D. N. Loiacono: *Monolayer vibrational spectroscopy by infrared-visible sum generation at metal and semiconductor surfaces*. Chem. Phys. Lett. **141** (4) (1987) 350–356.
- [Här98] H. Härle, A. Lehnert, U. Metka, H.-R. Volpp, L. Willms, J. Wolfrum: *In-situ detection of chemisorbed CO on a polycrystalline platinum foil using infrared-visible sum-frequency generation*. Chem. Phys. Lett. **293** (1998) 26–32.
- [Hat92] S. R. Hatch, R. S. Polizzotti, S. Dougal, P. Rabinowitz: *Surface vibrational spectroscopy of the vapor/solid and liquid/solid interface of acetonitrile on ZrO₂*. Chem. Phys. Lett. **196** (1,2) (1992) 97–102.
- [Hei83] T. F. Heinz, H. W. K. Tom, Y. R. Shen: *Determination of molecular orientation of monolayer adsorbates by optical second-harmonic generation*. Phys. Rev. A **28** (3) (1983) 1883–1885.
- [Hei91] T. F. Heinz: *Second-Order Nonlinear Optical Effects at Surfaces and Interfaces*. In: H.-E. Ponath, G. I. Stegeman (Hrsg.), *Nonlinear Surface Electromagnetic Phenomena*, North-Holland, Amsterdam (1991) S. 353–416.
- [Her50] G. Herzberg: *Spectra of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold, New York (1950).
- [Her93] Kersti Hermansson: *Electric-field effects on the OH vibrational and infrared absorption intensity for water*. J. Chem. Phys. **99** (2) (1993) 861–867.
- [Hir90] C. J. Hirschmugl, G. P. Williams, F. M. Hoffman, Y. J. Chabal: *Adsorbate-Substrate Resonant Interactions Observed for CO on Cu(100) in the Far Infrared*. Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 480–483.
- [Hov93] Michael A. Van Hove: *Surface Crystallography at the Metal-Gas Interface* (1993). In Referenz [Lip93].

-
- [Hue98a] Francisco Huerta, Emilia Morallón, César Quijada, José L. Vázquez, Antonio Aldaz: *Spectroelectrochemical study on CN^- adsorbed at Pt(111) in sulphuric and perchloric media*. *Electrochim. Acta* **44** (1998) 943–948.
- [Hue98b] Francisco J. Huerta, Emilia Morallón, José L. Vázquez, Antonio Aldaz: *Voltammetric and spectroscopic characterization of cyanide adlayers on Pt(h, k, l) in an acidic medium*. *Surf. Sci.* **396** (1998) 400–410.
- [Hue99] Francisco Huerta, Emilia Morallón, José L. Vázquez: *Structural effects of adsorbed CN adlayers on the co-adsorption of OH^- at the Pt(111) surface in sulfuric acid medium*. *Surf. Sci.* **431** (1999) L577–L581.
- [Hum82] J. Humlíček: *Optimized Computation of the Voigt and Complex Probability Functions*. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **27** (4) (1982) 437–444.
- [Iba80] H. Ibach, S. Lehwald: *The Bonding of Water Molecules to Platinum Surfaces*. *Surf. Sci.* **91** (1980) 187–197.
- [Iba82] H. Ibach, D. L. Mills: *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*. Academic Press, New York (1982).
- [Inu97] Junji Inukai, Yukiko Morioka, Youn-Geun Kim, Shueh-Lin Yau, Kingo Itaya: *Cation Effects on Infrared Reflection Absorption Spectra of Cyanide Adsorbed on Pt(111) Electrode in Electrolyte Solutions*. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70** (1997) 1787–1794.
- [Iwa97] T. Iwasita, F. C. Nart: *In Situ Infrared Spectroscopy at Electrochemical Interfaces*. *Prog. Surf. Sci.* **55** (4) (1997) 271–340.
- [Jia92] Xudong Jiang, Michael J. Weaver: *The role of interfacial potential in adsorbate bonding: electrode potential-dependent infrared spectra for saturated CO adlayers on Pt(110) and related electrochemical surfaces in varying solvent environments*. *Surf. Sci.* **275** (1992) 237–252.
- [Kae72] H. D. Kaesz, R. B. Saillant: *Hydride Complexes of the Transition Metals*. *Chemical Reviews* **72** (3) (1972) 231–281.
- [Kim93] Chung S. Kim, Carol Korzeniewski: *Cyanide Adsorbed as a Monolayer at the Low-Index Surface Planes of Platinum Metal Electrodes: An in Situ Study by Infrared Spectroscopy*. *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 9784–9787.

- [Kim96] Youn-Geun Kim, Shueh-Lin Yau, Kingo Itaya: *Direct Observation of Complexation of Alkali Cations on Cyanide-Modified Pt(111) by Scanning Tunneling Microscopy*. J. Am. Chem. Soc. **118** (1996) 393–400.
- [Kin91] Y. Kinomoto, S. Watanabe, M. Takahashi, M. Ito: *Infrared spectra of CO adsorbed on Pt(100), Pt(111) and Pt(110) electrode surfaces*. Surf. Sci. **242** (1991) 538–543.
- [Kit86] Fusao Kitamura, Machiko Takahashi, Masatoki Ito: *Oxidation of the cyanide ion at a platinum electrode studied by polarization modulation infrared reflection absorption spectroscopy*. Chem. Phys. Lett. **130** (3) (1986) 181.
- [Kit87] Fusao Kitamura, Mitsuaki Takeda, Machiko Takahashi, Masatoki Ito: *CO adsorption on Pt(100) single crystal surfaces in aqueous solutions studied by infrared reflection-absorption spectroscopy*. Chem. Phys. Lett. **142** (5) (1987) 318.
- [Kit88] Hideaki Kita, Katsuaki Shimazu: *Electrochemical Oxidation of CO on Pt in Acidic and Alkaline Solutions. Part I. Voltammetric Study on the Adsorbed Spezies and Effects of Aging and Sn(IV) Pretreatment*. J. Electroanal. Chem. **241** (1988) 163–179.
- [Kit89] Fusao Kitamura, Machiko Takahashi, Masatoki Ito: *Carbon monoxide adsorption on platinum (111) single-crystal electrode surface studied by infrared reflection-adsorption spectroscopy*. Surf. Sci. **223** (1989) 493–508.
- [Klü96] C. Klünker, M. Balden, S. Lehwald, W. Daum: *CO stretching vibrations on Pt(111) and Pt(110) studied by sum-frequency generation*. Surf. Sci. **360** (1996) 104–111.
- [Kor86] M. E. Kordesch, W. Stenzel, H. Conrad: *HREELS of Cyanogen on Pd(111)*. J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. **39** (1986) 89–96.
- [Kra92] H.-J. Krause, W. Daum: *Efficient Parametric Generation of High-Power Coherent Picosecond Pulses in Lithium Borate Tunable from 0.405 to 2.4 μm* . Appl. Phys. Lett. **60** (18) (1992) 2180.
- [Kra93a] H.-J. Krause: *Nichtlineare optische Spektroskopie an Grenzflächen*. Dissertation, RWTH Aachen (D82) (1993).
- [Kra93b] H.-J. Krause, W. Daum: *High-Power Source of Coherent Picosecond Light Pulses Tunable from 0.41 to 12.9 μM* . Appl. Phys. B **56** (1993) 8–13.

-
- [Kun86] K. Kunimatsu, H. Seki, W. G. Golden, J. G. Gordon II, M. R. Philpott: *Carbon Monoxide Adsorption on a Platinum Electrode Studied by Polarization-Modulated FT-IR Reflection-Absorption Spectroscopy. 2. CO Adsorbed at a Potential in the Hydrogen Region and its Oxidation in Acids*. *Langmuir* **2** (1986) 464–468.
- [Kun97] M. Kuntz: *A New Implementation of the Humcilek Algorithm for the Calculation of the Voigt Profile Function*. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **57** (6) (1997) 819–824.
- [Lam96] David K. Lambert: *Vibrational stark effect of adsorbates at electrochemical interfaces*. *Electrochim. Acta* **41** (5) (1996) 623–630.
- [Lee67] C. H. Lee, R. K. Chang, N. Bloembergen: *Nonlinear electroreflectance in silicon and silver*. *Phys. Rev. Lett.* **18** (5) (1967) 167–170.
- [Lie99] A. Liebsch: *Theory of sum frequency generation from metal surfaces*. *Appl. Phys. B* **68** (1999) 301–304.
- [Lip93] Jacek Lipkowski, Philip N. Ross (Hrsg.): *Structure of Electrified Interfaces*. VCH Publishers, Inc. (1993).
- [Luc96] C. A. Lucas, N. M. Marković, P. N. Ross: *Surface Structure and Relaxation at the Pt(110)/Electrolyte Interface*. *Phys. Rev. Lett.* **77** (24) (1996) 4922.
- [Luc99] C. A. Lucas, N. M. Marković, P. N. Ross: *The adsorption and oxidation of carbon monoxide at the Pt(111)/electrolyte interface: atomic structure and surface relaxation*. *Surf. Sci.* **425** (1999) L381–L386.
- [Mah78] G. D. Mahan, A. A. Lucas: *Collective vibrational modes of adsorbed CO*. *J. Chem. Phys.* **68** (4) (1978) 1344.
- [Mar97] N. M. Marković, B. N. Grgur, C. A. Lucas, P. N. Ross: *Surface Electrochemistry of CO on Pt(110)-(1 × 2) and Pt(110)-(1 × 2) Surfaces*. *Surf. Sci.* **384** (1997) L805–L814.
- [Mar99] N. M. Marković, B. N. Grgur, C. A. Lucas, P. N. Ross: *Electrooxidation of CO and H₂/CO Mixtures on Pt(111) in Acid Solutions*. *J. Phys. Chem. B* **103** (3) (1999) 487–495.
- [May98a] Jesús A. Maytorena, Bernardo S. Mendoza, W. Luis Mochán: *Theory of surface sum frequency generation spectroscopy*. *Phys. Rev. B* **57** (4) (1998) 2569–2579.

- [May98b] Jesús A. Maytorena, W. Luis Mochán, Bernardo S. Mendoza: *Hydrodynamic model for sum and difference frequency generation at metal surfaces*. Phys. Rev. B **57** (4) (1998) 2580–2585.
- [Maz87] T. L. Mazely, W. M. Hetherington III: *Second-order susceptibility tensors of partially ordered molecules on surfaces*. J. Chem. Phys. **86** (6) (1987) 3640–3647.
- [Mir99] P. B. Miranda, Y. R. Shen: *Liquid Interfaces: A Study by Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy*. J. Phys. Chem. B **103** (1999) 3292–3307.
- [Mor94] S. Morin, B. E. Conway: *Surface structure dependence of reactive chemisorption of acetonitrile on single-crystal Pt surfaces*. J. Electroanal. Chem. **376** (1994) 135–150.
- [Mor95] E. Morallón, A. Rodes, J. L. Vázquez, J. M. Pérez: *Voltammetric and in-situ FTIR spectroscopic study of the oxidation of methanol on Pt(hkl) in alkaline media*. J. Electroanal. Chem. **391** (1995) 149–157.
- [Mor97] S. Morin, B. E. Conway, G. J. Edens, M. J. Weaver: *The reactive chemisorption of acetonitrile on Pt(111) and Pt(100) electrodes as examined by in situ infrared spectroscopy*. J. Electroanal. Chem. **421** (1997) 213–220.
- [Mül83] J. E. Müller, R. O. Jones, J. Harris: *Density functional calculations for H₂O, NH₃, and CO₂ using localized muffin-tin orbitals*. J. Chem. Phys. **79** (4) (1983) 1874–1884.
- [Mül89] J. E. Müller: *Interaction of H₂O, CO, and H₂ with Pt(111) and Pt(111)+K Surfaces*. Appl. Phys. A **49** (6) (1989) 681–690.
- [Mül97] J. E. Müller: *Theory of the Coadsorption of H₂O and CO with K on the Pt(111) Surface*. In: D. A. King, D. P. Woodruff (Hrsg.), *The Chemical Physics of Solid Surfaces*, Elsevier (1997) S. 29–49.
- [Nak86] Kazuo Nakamoto: *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. John Wiley & Sons, New York, 4. Auflage (1986).
- [Nel87] C. J. Nelin, P. S. Bagus, M. R. Philpott: *The nature of the bonding of CN to metals and organic molecules*. J. Chem. Phys. **87** (4) (1987) 2170–2176.
- [Net75] F. P. Netzer: *Adsorption of Cyanogen on Pt(100)*. Surf. Sci. **52** (1975) 709–714.

-
- [Net92] Falko P. Netzer, Michael G. Ramsey: *Structure and Orientation of Organic Molecules on Metal Surfaces*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences **17** (5) (1992) 397–475.
- [Ols88] C. W. Olsen, R. I. Masel: *An infrared study of CO adsorption on Pt(111)*. Surf. Sci. **201** (1988) 444–460.
- [Ou92] E. C. Ou, P. A. Young, P. R. Norton: *Interaction of Acetonitrile with Platinum (111): More Properties of the $\eta^2(C,N)$ State and New Species in the Submonolayer*. Surf. Sci. **277** (1992) 123–131.
- [Pal98] Edward D. Palik (Hrsg.): *Handbook of Optical Constants of Solids I–III*. Academic Press (1998).
- [Pec98] O. Pecina, W. Schmickler: *A model for electrochemical proton-transfer reactions*. Chem. Phys. **228** (1998) 265–277.
- [Per81] B. N. J. Persson, R. Ryberg: *Vibrational interaction between molecules adsorbed on a metal surface: The dipole-dipole interaction*. Phys. Rev. B **24** (12) (1981) 6954.
- [Per91] B. N. J. Persson: *On the origin of anti-absorption resonances in adsorbate vibrational spectroscopy*. Chem. Phys. Lett. **185** (1991) 292.
- [Per92] B. N. J. Persson: *Surface resistivity: theory and applications*. Surf. Sci. **269** (1992) 103.
- [Per94] A. Peremans, A. Tadjeddine: *Spectroscopic investigation of Pt-methanol interface in perchloric acid medium by sum-frequency generation*. Chem. Phys. Lett. **220** (1994) 481–485.
- [Pet] A. V. Petukhov: Private Mitteilung.
- [Pet95] A. V. Petukhov: *Sum-frequency generation on isotropic surfaces: General phenomenology and microscopic theory for jellium surfaces*. Phys. Rev. B **52** (23) (1995) 16 901–16 911.
- [Phi87] M. R. Philpott, P. S. Bagus, C. J. Nelin, H. Seki: *Vibrational and Electronic Properties of Cyanide Adsorbed on Metal Electrodes*. J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. **45** (1987) 169–175.

- [Pre92] William H. Press, Brian P. Flannery, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling: *Numerical Recipes in Pascal*. Cambridge University Press, Cambridge (1992).
- [Ric88] G. L. Richmond, J. M. Robinson, V. L. Shannon: *Second Harmonic Generation Studies of Interfacial Structure and Dynamics*. Prog. in Surf. Sci. **28** (1) (1988) 1–70.
- [Ros93] Philip N. Ross: *Surface Crystallography at the Metal-Solution Interface* (1993). In Referenz [Lip93].
- [Saw93] Y. Sawatari, J. Inukai, M. Ito: *The Structure of Bisulfate and Perchlorate on a Pt(111) Electrode Surface Studied by Infrared Spectroscopy and Ab-initio Molecular Orbital Calculation*. J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. **64/65** (1993) 515–522.
- [Sch] W. Schmickler: Private Mitteilung.
- [Sch85] Bruce C. Schardt, et al.: *Surface Coordination Chemistry of Well-Defined Platinum Electrodes. Surface Polyprotic Acidity of Pt(111)($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$)R30°-CNH*. Inorg. Chem. **24** (10) (1985) 1419.
- [Sch89] E. Schweizer, B. N. J. Persson, M. Tüshaus, D. Hoge, A. M. Bradshaw: *The potential energy surface, vibrational phase relaxation and the order-disorder transition in the adsorption system Pt(111)-CO*. Surf. Sci. **213** (1989) 49–89.
- [Sch92] F. Schreier: *The Voigt and Complex Error Function: A Comparison of Computational Methods*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **48** (5/6) (1992) 743–762.
- [Sch93] Wolfgang Schmickler: *Models for the Interface between a Metal and an Electrolyte Solution* (1993). In Referenz [Lip93].
- [Sev95] Mark W. Severson, Christopher Stuhlmann, Ignacio Villegas, Michael J. Weaver: *Dipole-Dipole Coupling Effects Upon Infrared Spectroscopy of Compressed Electrochemical Adlayers: Application to the Pt(111)/CO System*. J. Chem. Phys. **103** (22) (1995) 9832–9843.
- [Sex80] Brett A. Sexton: *Vibrational Spectra of Water Chemisorbed on Platinum (111)*. Surf. Sci. **94** (1980) 435–445.
- [Sex83] B. A. Sexton, N. R. Avery: *Coordination of Acetonitrile (CH₃CN) to Platinum (111): Evidence for an η^2 (C,N) Species*. Surf. Sci. **129** (1983) 21–36.

-
- [Sha98] R. K. Sharma, W. A. Brown, D. A. King: *The Adsorption of CO on Pt{110} over the Temperature Range from 90 to 300 K Studied by RAIRS*. Surf. Sci. **414** (1998) 68–76.
- [She84] Y. R. Shen: *The Principles of Nonlinear Optics*. John Wiley & Sons, New York (1984).
- [She89] Y. R. Shen: *Optical Second Harmonic Generation at Interfaces*. Ann. Rev. Phys. Chem. **40** (1989) 327.
- [She94] Y. R. Shen: *Surfaces probed by nonlinear optics*. Surf. Sci. **299/300** (1994) 551–562.
- [She98] Y. R. Shen: *Sum frequency generation for vibrational spectroscopy: applications to water interfaces and films of water and ice*. Solid State Commun. **108** (7) (1998) 399–406.
- [She99] Y. R. Shen: *Surface contribution versus bulk contribution in surface nonlinear optical spectroscopy*. Appl. Phys. B **68** (1999) 289–293.
- [Sip87] J. E. Sipe: *New Green-function formalism for surface optics*. J. Opt. Soc. Am. B **4** (4) (1987) 481–489.
- [Stu94] Christopher Stuhlmann, Ignacio Villegas, Michael J. Weaver: *Scanning tunneling microscopy and infrared spectroscopy as combined in situ probes of electrochemical adlayer structure. Cyanide on Pt(111)*. Chem. Phys. Lett. **219** (1994) 319–324.
- [Stu95] Christopher Stuhlmann: *Characterization of an electrode adlayer by in-situ infrared spectroscopy: cyanide on Pt(111)*. Surf. Sci. **335** (1995) 221–226.
- [Su96] Xingcai Su, Paul S. Cremer, Y. Ron Shen, Gabor Somorjai: *Pressure Dependence (10^{-10} –700 Torr) of the Vibrational Spectra of Adsorbed CO on Pt(111) Studied by Sum Frequency Generation*. Phys. Rev. Lett. **77** (8) (1996) 3858.
- [Tad91] A. Tadjeddine, P. Guyot-Sionnest: *Spectroscopic Investigation of Adsorbed Cyanide and Thiocyanate on Platinum Using Sum Frequency Generation*. Electrochim. Acta **36** (11/12) (1991) 1849–1854.
- [Tad96] Abderrahmane Tadjeddine, André Peremans, Alain Le Rille, Wan Quan Zheng, Mireille Tadjeddine, Jean-Pierre Flament: *Investigation of the vibrational properties of CN^- on a Pt electrode by in situ VIS-IR sum frequency generation and*

- functional density calculations.* J. Chem. Soc., Faraday Trans. **92** (20) (1996) 3823–3828.
- [Tad99] M. Tadjeddine, J. P. Flament: *Analysis of a nonlinear optical response of CN⁻ ions adsorbed on metal electrode: tentative interpretation of ab initio molecular calculations.* Chemical Physics **240** (1999) 39–50.
- [Tra77] S. Trasatti: In: H. Gerischer, C. W. Tobias (Hrsg.), *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering.* Wiley, New York, S. 213–321 (1977) S. 213–321.
- [Ven51] P. Venkateswarlu: J. Chem. Phys. **19** (1951) 293.
- [Vil94] Ignacio Villegas, Michael J. Weaver: *Carbon monoxide adlayer structures on platinum (111) electrodes: A synergy between in-situ scanning tunneling microscopy and infrared spectroscopy.* J. Chem. Phys. **101** (2) (1994) 1648.
- [Vil96] Ignacio Villegas, Michael J. Weaver: *Infrared Spectroscopy of Model Electrochemical Interfaces in Ultrahigh Vacuum: Ionic versus Interfacial Solvation by Acetone and Acetonitrile on Pt(111).* J. Am. Chem. Soc. **118** (1996) 458–466.
- [Wag93] Frederick T. Wagner: *Simulation of the Electrical Double-Layer in Ultrahigh Vacuum* (1993). In Referenz [Lip93].
- [Wan99] R. L. C. Wang, H. J. Kreuzer, P. Jakob, D. Menzel: *Lateral interactions in coadsorbate layers: Vibrational frequency shifts.* J. Chem. Phys. **111** (5) (1999) 2115–2122.
- [Wea96] Michael J. Weaver: *Electrochemical Interfaces: Some Structural Perspectives.* J. Phys. Chem. **100** (1996) 13079–13089.
- [Wea98] Michael J. Weaver: *Potentials of Zero Charge for Platinum(111)-Aqueous Interfaces: A Combined Assessment from In-Situ and Ultrahigh-Vacuum Measurements.* Langmuir **14** (1998) 3932–3936.
- [Wie95] A. Wieckowsky, M. Rubel, C. Gutiérrez: *Reactive Sites in Bulk Carbon Monoxide Electro-Oxidation on Oxide-Free Platinum(111).* J. Electroanal. Chem. **382** (1995) 97–101.
- [Yan95] Hong Yang, Thomas C. Caves, Jerry L. Whitten: *Ab initio studies on CN adsorbed on Ni(111).* J. Chem. Phys. **103** (19) (1995) 8756–8763.

-
- [Yos96] Koichiro Yoshimi, Moon-Bong Song, Masatoki Ito: *Carbon monoxide oxidation on a Pt(111) electrode studied by in-situ IRAS and STM: coadsorption of CO with water on Pt(111)*. Surf. Sci. **368** (1996) 389–395.
- [Zhu87] X. D. Zhu, Hajo Suhr, Y. R. Shen: *Surface vibrational spectroscopy by infrared-visible sum frequency generation*. Phys. Rev. B **35** (6) (1987) 3047–3050.

Danksagung

Ich danke ...

... Herrn Priv.-Doz. Dr. Winfried Daum für die Betreuung dieser Arbeit, seine ständige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft und für die tatkräftige Unterstützung in allen Phasen dieser Arbeit,

... Herrn Prof. Dr. H. Ibach für die Übernahme des Koreferates und die Möglichkeit, diese Arbeit am Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik des Forschungszentrum Jülich anfertigen zu können,

... Herrn Dr. Jorge Müller für die Durchführung der theoretischen Rechnungen zur Chemisorption von CN auf Pt(111),

... den Herren Dr. Andreas Friedrich und Dr. Walter Akemann für interessante Diskussionen und für ihre zahlreichen Tips und Tricks zur Durchführung der elektrochemischen Experimente,

... meinen Mitstreitern in der „nichtlinearen“ Gruppe, Dr. Georg Erley, Michael Kuss und Stefan Bergfeld, die Freud und Leid der letzten Jahren mit mir geteilt haben, mir bei auftretenden Problemen immer mit Rat und Tat zur Seite standen und auch den Spaßfaktor nicht zu kurz kommen ließen,

... den Mitgliedern der Essensrunde, die dafür gesorgt haben, daß die Mittagsstunde immer ein besonderer Teil des Arbeitstages war,

... den Mitarbeitern der Institutswerkstätten für rasche Hilfe bei elektronischen und (EDV-) technischen Problemen,

... allen anderen IGV'ern für ihre Hilfsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre,

... in dieser Auflistung als letzte, in meiner persönlichen Rangliste jedoch als erste, meinen Eltern, deren Unterstützung ich mir immer sicher sein konnte.

Forschungszentrum Jülich



Jül-3758
März 2000
ISSN 0944-2952