

**Adsorption von CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O an MgO(100)-Einkristallspaltflächen.  
Polarisations-Infrarotspektroskopie, Beugung langsamer Elektronen,  
Spektren- und Strukturberechnungen.**

Vom Fachbereich Chemie  
der Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades

**Doktor der Naturwissenschaften**

**Dr. rer. nat.**

genehmigte Dissertation

von

**Dipl.-Chem. Britta Redlich**

geboren am 14. Mai 1968

in Bremen

1998

Referent:

Prof. Dr. J. Heidberg

Korreferent:

Prof. Dr. J. P. Toennies

Tag der Promotion:

18. Mai 1998

*Für meine Eltern*

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Prof. Dr. J. Heidberg in der Zeit von September 1993 bis März 1998 am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover angefertigt.

Mein Dank gilt

Herrn Prof. Dr. J. Heidberg für die Anregung zu dieser Arbeit, sein Interesse an deren Fortgang und die stetige Förderung,

Herrn Prof. Dr. J.P. Toennies für die Bereitschaft, das Korreferat zu übernehmen,

Herrn Priv.-Doz. Dr. Helmut Weiß für sein Interesse an den Experimenten, viele Anregungen, seine Diskussionsbereitschaft, die Sorgfalt beim Korrekturlesen der Arbeit und nicht zuletzt für seine Freundschaft,

Herrn Dr. Dirk Wetter für die Einführung in die hohe Kunst der FTIR-Spektroskopie und die hervorragende Zusammenarbeit bei vielen Experimenten,

Herrn Gregor Surawicz für viele Telefonate, Hilfestellungen und seine Geduld,

Herrn Dipl.-Chem. Michael Hustedt für sein selbstloses Teilen des Wissens um die Spektrensimulation, die ständige Diskussionsbereitschaft und das Korrekturlesen einiger Teile dieser Arbeit,

Herrn Dr. Michael Kandel für die Einweihung in die Geheimnisse der Potentialrechnungen,

Herrn Dr. Olaf Schönekäs für seine Beiträge zu den Potentialrechnungen und das Korrekturlesen einiger Teile dieser Arbeit,

allen bisher nicht genannten MitarbeiterInnen des Arbeitskreises für die stete Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima,

allen Angestellten des Instituts und der Technischen Werkstätten, besonders Frau H.-R. Eggers und Herrn L. Matalla, ohne deren tatkräftige Unterstützung diese Arbeit nicht durchführbar gewesen wäre,

meiner Schwester Martina für das aufmerksame Korrekturlesen und ihre Unterstützung,

sowie vielen guten Freunden

insbesondere Martina, Anke, Sabine, Susanne und Jörg.



## Kurzzusammenfassung

Den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit bildet die Untersuchung der isoelektronischen Adsorptive  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  an der in situ erzeugten  $\text{MgO}(100)$ -Einkristallspaltfläche im Temperaturbereich von 20 bis 110 K bei Submono-, Mono- und Multischichtbelegungen mittels Polarisations-FTIR-Spektroskopie und SPA-LEED. Ergänzend wurden theoretische Berechnungen der Spektren basierend auf der dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung in hochgeordneten Adsorbaten sowie der Adsorbatenenergie und -struktur mittels klassischer Ansätze mit Zwei-Körper-Paar-Potentialen durchgeführt.

Charakteristisch für die Adsorbate ist das Auftreten von zwei Adsorbatenphasen: die Tieftemperaturphase unterhalb  $\sim 95$  K ( $\text{CO}_2$ ) bzw.  $\sim 88$  K ( $\text{N}_2\text{O}$ ) und oberhalb dieser Werte die Hochtemperaturphase. Mittels LEED wurde für die Tieftemperaturphase eine  $(2\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur mit einer Gleitspiegelebene parallel zur langen Kante der Elementarzelle gefunden, die in Inseln wächst und deren Adsorbatelementarzelle zwei Moleküle enthält. Die IR-Spektren der asymmetrischen Streckschwingung  $\nu_3$  sind durch zwei (oder mehr) scharfe, polarisationsabhängige Absorptionen charakterisiert, die einer Korrelationsfeldaufspaltung zwischen Molekülen an energetisch äquivalenten, aber translatorisch unterscheidbaren Adsorptionsplätzen zugeordnet werden können. Beim Abkühlen von 80 auf 20 K zeigen die Spektren keine signifikanten Änderungen der Frequenzen, Halbwertsbreiten und integralen Absorptionen; ein Hinweis auf dominante inhomogene Verbreiterungsmechanismen. Aus der Kombination der experimentellen und theoretischen Resultate kann ein Strukturvorschlag für die Monolagen abgeleitet werden. Die Reflexionsspektren der Knickschwingung  $\nu_2$  des  $\text{CO}_2$  an  $\text{MgO}(100)$  wurden erstmals erhalten; statt der erwarteten vier wurden jedoch nur zwei Banden detektiert, die jedoch aufgrund des geringen SNR nicht weiter ausgewertet werden konnten.

Für die Hochtemperaturphase wird nur die  $(1\times 1)$ -Struktur des Substrates mit verminderter Beugungsintensität beobachtet. Die IR-Spektren sind gekennzeichnet durch breite, polarisationsabhängige Absorptionen, die Ähnlichkeit zu den Spektren der bekannten Festkörpermodifikationen aufweisen, aber von diesen eindeutig unterschieden werden können. Sie deuten auf eine geringere Ordnung in der Schicht und auf eine schwächere Bindung an die Unterlage hin; eine Sättigung wurde nicht gefunden. Die Umwandlung der Phasen ist nur ausgehend von der Tief- in die Hochtemperaturphase, vermutlich über einen Desorptions-Readsorptions-Mechanismus, möglich; in die andere Richtung ist sie irreversibel.

Diese Hochtemperaturphase wird an allen nicht unter UHV präparierten  $\text{MgO}$ -Oberflächen als alleinige Adsorbatenphase beobachtet.

Adsorptionsisothermen und -isobaren für  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  an  $\text{MgO}(100)$  wurden im Temperaturbereich zwischen 80 und 100 K aufgenommen; sie sind eindeutig in drei Bereiche unterteilt: die Absorptionen durch Adsorption an Defekten, die zuerst erscheinen, diejenigen des Korrelationsfeldes im Bereich der Monolage und diejenigen des 3D-Kondensats. Die isostere Adsorptionswärme der Monolage  $\text{CO}_2$ - $\text{MgO}(100)$  wurde zu größer 35.7 kJ/mol abgeschätzt.

Der Nachweis der 2D-Gasphase gelang unter Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichtsbedingungen nicht. Bei Adsorptionstemperaturen von ca. 20 K war jedoch erstmals der Nachweis isolierter Moleküle unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen möglich; es wird eine einzelne, polarisationsabhängige Absorption bei  $2335.2\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Die Orientierung des Moleküls ist parallel zur  $\text{MgO}(100)$ -Oberfläche, in Übereinstimmung mit Energie- und Strukturberechnungen, die eine parallele Orientierung zur Oberfläche entlang der Verbindungslinie der Mg-Mg-Kationen ergeben. Aus ersten Messungen wurde die Aktivierungsenergie der Diffusion zu  $< 3\text{-}4$  kJ/mol abgeschätzt; Energieberechnungen ergeben einen Wert von 1.86 kJ/mol.

In charakterisierenden Untersuchungen an unter verschiedenen Bedingungen präparierten  $\text{MgO}(100)$ -Einkristallobersflächen - Spaltung an Atmosphäre, im trockenen Stickstoffstrom, in situ unter UHV-Bedingungen - mittels AFM, SPA-LEED und FTIR-Spektroskopie konnten mit den erstgenannten Methoden keine gravierenden Unterschiede zwischen den Oberflächen gefunden werden. Demgegenüber erweist sich die FTIR-spektroskopische Untersuchung der Adsorption der Sondenmoleküle  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  an  $\text{MgO}(100)$  als sehr sensitive Charakterisierungsmethode und zeigt, daß nur die Präparation unter UHV zu einer hochgeordneten Adsorbatenphase führt, die eine qualitativ hochwertige Oberfläche anzeigt. Alle angewendeten Untersuchungsmethoden weisen dabei darauf hin, daß die Adsorption von Wasser die  $\text{MgO}(100)$ -Oberfläche irreversibel schädigt.

In weiterführenden Untersuchungen am Adsorptionssystem  $\text{D}_2\text{O}$ - $\text{MgO}(100)$  wurde gezeigt, daß die beobachtete Phasenumwandlung zwischen einer  $p(3\times 2)$ - und einer  $c(4\times 2)$ -Überstruktur bei Gasangebot reversibel verläuft. Untersuchungen zur Druck- und Temperaturabhängigkeit der Spektren erlauben die Bestimmung der isosteren Adsorptionswärme für das Koexistenzgebiet der Phasen zu 76.3 kJ/mol und in der  $p(3\times 2)$ -Struktur zu 90.3 kJ/mol. Die eigenen Resultate werden im Zusammenhang mit denen anderer Gruppen diskutiert und zusammenfassend in einem Phasendiagramm für das Adsorbaten  $\text{D}_2\text{O}$ - $\text{MgO}(100)$  dargestellt.

**Schlagworte:**

Oberflächenforschung, Adsorption, Physisorption, Isolator-Einkristalloberflächen, Kohlendioxid, Distickstoffmonoxid, Magnesiumoxid, IR-Spektroskopie, Beugung langsamer Elektronen

## Abstract

The adsorption of the isoelectronic molecules CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O on the in situ under ultrahigh vacuum cleaved MgO(100) single crystal surface was investigated experimentally in the temperature range from 20 to 110 K for submono-, mono- and multilayer coverage by means of polarization dependent FTIR spectroscopy and SPA-LEED. The interpretation of the experimental results was aided by spectra simulations based on the dynamical dipole-dipole coupling in highly ordered adsorbates as well as classical calculations of adsorbate energy and structure based on two body pair potentials.

The adsorption of both adsorbates is characterized by the appearance of two phases: a "low temperature" phase below ~95 K (CO<sub>2</sub>) and ~88 K (N<sub>2</sub>O), respectively, and a "high temperature" phase above. For the low temperature phase of both adsorbates, which grows via formation of large islands, LEED revealed a  $(2\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$  superstructure with a glide plane parallel to the long side of the rectangular unit cell. The latter contains two molecules. The IR-spectra of the asymmetric stretching vibration  $\nu_3$  of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O are characterized by two (or more) sharp and polarization dependent absorptions. The splitting is due to a correlation field between energetically equivalent, but translationally inequivalent adsorbed molecules. Upon cooling the sample from 80 to 20 K the spectra show no significant changes in frequencies, linewidths and integrated absorption. Therefore an inhomogeneous broadening mechanism seems to be dominant. Combining experimental and theoretical results a structure model for the monolayer of both adsorbates is presented. For the first time spectra of the bending vibration  $\nu_2$  of CO<sub>2</sub> on MgO(100) were recorded by employing reflection geometry. Instead of the predicted four absorptions only two have been observed. However a detailed analysis was not possible due to the small SNR.

For the high temperature phase only the (1x1) structure of the underlying substrate with decreased intensities of the diffraction peaks was observed by LEED. The corresponding IR-spectra exhibit broad, polarization dependent absorptions which are comparable to those of the bulk modifications but can clearly be distinguished from them. The spectra indicate a lower degree of ordering in the layer and a weaker bond to the surface, as compared to the low-temperature structure. For both adsorbates no saturation of this phase was found.

The high temperature phase is the only adsorbate phase observed on MgO surfaces which are not prepared by cleaving the single crystal under UHV conditions.

A transition from the low to the high temperature phase was found to be possible, probably by a desorption-readsorption mechanism. Once the high temperature phase has been formed, it is stable also in the low temperature regime.

Adsorption isotherms and isobars have been recorded for CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O on MgO(100) in the temperature range from 80 to 100 K. They can be divided into 3 sections: absorptions due to adsorption at defect sites, which appear first, the correlation field absorptions in the monolayer regime and those of the 3D condensed phase. The isosteric heat of adsorption for the monolayer CO<sub>2</sub>-MgO(100) is estimated to be larger than 35.7 kJ/mole.

Under adsorption-desorption equilibrium no 2D gas phase was detectable. The observation of isolated CO<sub>2</sub> molecules on the MgO(100) single crystal surface was achieved for the first time under non-equilibrium conditions at an adsorption temperature of about 20 K. These molecules give rise to a single polarization dependent absorption at 2335.2 cm<sup>-1</sup>, the molecular axis being parallel to the MgO(100) surface. The energy and structure calculations are consistent with this orientation and predict an adsorption site above the Mg-Mg rows. From first measurements the activation energy of diffusion can be estimated to be smaller than 3-4 kJ/mole; theory gives a value of 1.86 kJ/mole.

Characterizing investigations by means of AFM and SPA-LEED on MgO(100) cleavage planes prepared under different experimental conditions - cleavage in ambient atmosphere, under dry nitrogen flux as well as in situ under UHV - show no significant changes for the different surfaces. In contrast, the polarization dependent FTIR-spectroscopy has proven to be an extremely sensitive method for the MgO surface characterization using CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O as probe molecules. The results demonstrate that only the preparation under UHV leads to a surface quality which allows the highly ordered low temperature phase to be established. All methods employed show that the adsorption of water damages the MgO(100) surface irreversibly.

An IR investigation of the adsorption system D<sub>2</sub>O-MgO(100) proved unambiguously that the previously observed transition between the p(3x2)- and the c(4x2)-superstructure is completely reversible under gas dosage. From the pressure and temperature dependency of the spectra the isosteric heat of adsorption in the range of coexistence of both phases was determined to 76.3 kJ/mole. The isosteric heat of adsorption of the p(3x2)-phase amounts to 90.3 kJ/mole. The presented results are discussed in context with results of other groups and allow to construct a phase diagram for the adsorbate D<sub>2</sub>O-MgO(100).

**Key Words:**

surface science, adsorption, physisorption, insulator single crystal surfaces, carbon dioxide, nitrous oxide, magnesium oxide, IR-spectroscopy, low energy electron diffraction

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>Seite</b>
1. Einleitung und Themenstellung	1
2. Die Adsorptionssysteme	5
2.1 Das Substrat Magnesiumoxid	5
2.2 Die Adsorptive	8
2.2.1 Die Adsorptive CO <sub>2</sub> und N <sub>2</sub> O	8
2.2.1.1 Physikalische Daten von CO <sub>2</sub> und N <sub>2</sub> O	8
2.2.1.2 Spektroskopische Daten von CO <sub>2</sub> und N <sub>2</sub> O	11
2.2.2 Weitere Adsorptive	12
2.3 Literaturübersicht zur Adsorption von CO <sub>2</sub> und N <sub>2</sub> O an Magnesiumoxid	16
2.3.1 Das Substrat Magnesiumoxid	16
2.3.1.1 Präparation der Magnesiumoxid-Oberflächen	16
2.3.1.2 Oberflächenstruktur und Oberflächendefekte	18
2.3.2 Adsorption von CO <sub>2</sub> und N <sub>2</sub> O an MgO	20
3. Untersuchungsmethoden und experimenteller Aufbau	26
3.1 Die Methoden - Möglichkeiten und Realisierung	26
3.1.1 Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	26
3.1.1.1 Prinzip und Informationsgehalt	26
3.1.1.2 Experimentelle Realisierung	42
3.1.2 Beugung langsamer Elektronen	47
3.1.2.1 Prinzip und Informationsgehalt	47
3.1.2.2 Experimentelle Realisierung	56
3.1.3 Raster-Kraftmikroskopie	59
3.2 Experimenteller Aufbau	62
3.2.1 Die Rezipienten	62
3.2.1.1 Rezipient I	62
3.2.1.2 Rezipient II	66
3.2.2 Druck- und Temperaturmessung	68
3.2.2.1 Gesamtdruckbestimmung	68
3.2.2.2 Partialdruckbestimmung	69
3.2.2.3 Temperaturmessung	71
3.2.3 Kristallpräparation	71



5.3.1.1	Wachstum und Existenzbereich der Adsorbatschichten CO <sub>2</sub> - und N <sub>2</sub> O-MgO(100) bei 80 K	138
5.3.1.2	Monolagenspektren der asymmetrischen Streckschwingung $\nu_3$ von CO <sub>2</sub> und N <sub>2</sub> O an MgO(100) bei 80 K	143
5.3.1.3	Isotopomerenmischungen von <sup>12</sup> CO <sub>2</sub> und <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> an MgO(100) bei 80 K	154
5.3.1.4	Das Koadsorbent CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> O an MgO(100) bei 80 K	159
5.3.1.5	Polarisationsabhängigkeit der Monolagen CO <sub>2</sub> und N <sub>2</sub> O an MgO(100)	163
5.3.1.5.1	Qualitative Auswertung der Polarisationsabhängigkeit	170
5.3.1.5.2	Bestimmung der Domänenverteilung	173
5.3.1.5.3	Abschätzung des Azimutwinkels	176
5.3.1.5.4	Bestimmung der Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente	179
5.3.1.5.5	Zuordnung der Absorptionen zu In- und Außer-Phase-Schwingung	182
5.3.1.5.6	Abschätzung der Molekülneigungswinkel	182
5.3.1.6	Zusammenfassung der Ergebnisse der Transmissions-FTIR- Untersuchungen	183
5.3.1.7	Strukturmodelle der Monolagen CO <sub>2</sub> - und N <sub>2</sub> O-MgO(100) bei 80 K: Kombination der FTIR- und LEED-Resultate	183
5.3.2	Polarisationsabhängige Reflexions-FTIR-Spektroskopie an den Adsorbaten CO <sub>2</sub> - und N <sub>2</sub> O-MgO(100) bei 80 K	186
5.3.2.1	Grundlagen	186
5.3.2.2	Die Monolagen CO <sub>2</sub> - und N <sub>2</sub> O-MgO(100) bei 80 K	188
5.3.2.3	Reflexions-FTIR-Spektren von Multischichten CO <sub>2</sub> und N <sub>2</sub> O an MgO(100)	196
5.3.2.4	Zusammenfassung der Ergebnisse	199
5.3.3	Temperaturabhängigkeit der Adsorption von CO <sub>2</sub> und N <sub>2</sub> O an MgO(100)	200
5.3.3.1	Untersuchung der Monolagen CO <sub>2</sub> - und N <sub>2</sub> O-MgO(100) im Temperaturintervall von ~20 bis 80 K	200
5.3.3.1.1	Präparation der Adsorbatschicht	200
5.3.3.1.2	Tieftemperaturspektren von CO <sub>2</sub> - und N <sub>2</sub> O-MgO(100)	201
5.3.3.1.3	Diskussion der Ergebnisse	206
5.3.3.2	Adsorption von CO <sub>2</sub> und N <sub>2</sub> O an MgO(100) bei Temperaturen > 80 K	208
5.3.3.2.1	Adsorption bei T > 80 K	208
5.3.3.2.2	Hochtemperaturphase und 3D-Kondensat	211
5.3.3.2.3	Polarisationsabhängigkeit der Hochtemperaturphase	213
5.3.3.2.4	Isotopomerenmischungen in der Hochtemperaturphase	215
5.3.3.2.5	Experimente zur Umwandlung zwischen Tief- und Hochtemperaturphase	216
5.3.3.2.6	Ergänzende Experimente	223
5.3.3.2.7	Zusammenfassung der Ergebnisse	231
5.3.4	Submonolage und Thermodynamik der Adsorbate CO <sub>2</sub> - und N <sub>2</sub> O-MgO(100)	233
5.3.4.1	Das zweidimensionale Gas	233
5.3.4.2	Adsorptionsisothermen und -isobaren	236
5.3.4.3	Mobilität des Adsorbates	241
5.3.4.4	Zusammenfassung der Ergebnisse	249

6. Strukturbestimmung aus Spektrensimulationen und Berechnungen der potentiellen Energie	251
6.1 Spektrenberechnungen	251
6.1.1 Definition der Strukturparameter	251
6.1.2 Durchführung der Simulation	253
6.1.3 Berechnung der Monolagenspektren	254
6.1.4 Untersuchung des Einflusses der variablen Parameter	260
6.1.5 Variation der Domänengröße	284
6.1.6 Isotopomerenmischungen	291
6.2 Das CPA-Modell	293
6.3 Energie- und Strukturberechnungen	296
6.3.1 Berechnungen mit dem Punktladungsmodell	296
6.3.2 Berechnungen unter Einbeziehung der Multipolentwicklung	301
6.3.2.1 Das isolierte CO <sub>2</sub> - und N <sub>2</sub> O-Molekül an der MgO(100)-Oberfläche	301
6.3.2.2 Die Monoschichten CO <sub>2</sub> und N <sub>2</sub> O an MgO(100)	306
6.4 Kombination experimenteller und theoretischer Resultate: Die Struktur der Adsorbate CO <sub>2</sub> - und N <sub>2</sub> O-MgO(100) in der Tieftemperaturphase	310
7. Zur Adsorption von Wasser an MgO(100)	314
7.1 Literaturübersicht zur Adsorption von Wasser an Magnesiumoxid	314
7.2 Experimente zur Adsorption von Wasser an MgO(100)	323
7.2.1 Experimentelle Parameter	324
7.2.2 Die p(3x2)-Struktur	325
7.2.3 Untersuchung der Temperaturabhängigkeit	329
7.2.4 Untersuchung der Druckabhängigkeit	334
7.2.5 Vergleich mit Arbeiten anderer Gruppen	336
7.3 Zusammenfassung der Ergebnisse	338
8. Zusammenfassung und Ausblick	340
Anhang A: Reflexions-FTIR-Spektroskopie am Adsorbat CO-MgO(100)	349
Anhang B: Untersuchungen zur Adsorption von OCS an MgO(100) mit polarisierter Transmissions-FTIR-Spektroskopie	353



Anhang C: Definition der elektrischen Feldstärkenquadrate	358
Anhang D: Isotopomerenmischungen $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$ an MgO(100) bei 80 K	360
Anhang E: Das Koadsorbent CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> O an MgO(100) bei 80 K	362
Anhang F: Tabellen zur Spektrenauswertung im Rahmen der geometrischen Näherung	363
Anhang G: Resultate der Berechnungen der potentiellen Energie eines isolierten CO <sub>2</sub> - und N <sub>2</sub> O-Moleküls an MgO(100) mit verschiedenen Koeffizientensätzen	370
Literaturverzeichnis	373

## Abkürzungsverzeichnis

AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
AFM	Atomic Force Microscopy (Raster-Kraftmikroskopie)
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy (Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie)
FTIRS	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
FWHM	Full Width at Half Maximum (Halbwertsbreite)
HAS	Helium-Atomstrahl-Streuung
IR	Infrarot
IRAS	Infrared Reflection Absorption Spectroscopy
I/V-LEED	Intensity-Voltage LEED curves (Intensität als Funktion der Elektronenenergie bei LEED)
LEED	Low Energy Electron Diffraction (Beugung langsamer Elektronen)
LITD	Laser-induzierte thermische Desorption
PIRSS	Polarisations-Infrarot-Oberflächen-Spektroskopie
REM	Raster-Elektronen-Mikroskopie
RES	Auflösung
SNR	Signal-to-Noise-Ratio (Signal-zu-Rausch-Verhältnis)
SPA-LEED	Spot Profile Analysis Low Energy Electron Diffraction
STM	Scanning Tunneling Microscopy (Raster-Tunnelmikroskopie)
TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskopie
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
XPD	X-ray Photoelectron Diffraction (Röntgen-Photoelektronen-Beugung)

## 1. Einleitung und Themenstellung

"Surface Science" ist die Wissenschaft von der Struktur der Oberflächen und den an diesen ablaufenden physikalischen und chemischen Elementarprozessen wie Adsorption, Desorption, Dissoziation und Reaktion. Sie hat in den letzten 30 Jahren einen enormen Aufschwung erfahren. Dieser kann einerseits auf das Streben nach dem Verständnis von Prozessen wie Katalyse oder Korrosion zurückgeführt werden, andererseits kommt in ihm aber auch die zunehmende Miniaturisierung z.B. in der Halbleitertechnologie, in der das Verhältnis von Volumen- zu Oberflächenatomen immer geringer wird, zum Ausdruck. Auffällig ist jedoch z.B. im kürzlich erschienenen Sonderband der Zeitschrift Surface Science, "Surface Science - The first thirty years" [1], daß die Studien sich mit überwältigender Mehrheit der Untersuchung von Metallen und Halbleitern widmen, Isolatoroberflächen aber in der Oberflächenforschung lange eine untergeordnete Rolle gespielt haben. Begründet ist diese Wahl der Substrate unter anderem in der hohen Einschätzung der Metalle und Halbleiter bezüglich ihrer technischen Relevanz, welche im "Computerzeitalter" auch nicht von der Hand zu weisen ist. Dabei wird jedoch vielfach vergessen, daß viele großtechnisch bedeutende Prozesse mit einer Weltjahresproduktion von vielen Millionen Tonnen, wie z.B. die Darstellung von Schwefelsäure (145 Miot/a, 1992 [2]) und die Styrolsynthese (13 Miot/a, 1993 [3]), unter der Beteiligung von Isolatoren, in den hier genannten Fällen  $V_2O_5$  bzw.  $Fe_2O_3$ , als Katalysator ablaufen. Speziell für das im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete Substrat Magnesiumoxid können bei den heterogen katalysierten Reaktionen unter anderem die durch Lithium-dotiertes Magnesiumoxid katalysierte oxidative C-C-Kupplung von Methan [4,5], die Hydrierung von 1,3-Butadien [6], die Wassergasreaktion [7-9] und die Dehydrierung von Methanol und Ameisensäure [10] genannt werden. Ein aktuelles und vielbeachtetes Forschungsgebiet im Zusammenhang mit dem Einsatz insbesondere oxidischer Trägermaterialien ist das Phänomen des sogenannten Spillovers, das als entscheidender Schritt für viele heterogen katalysierte Prozesse diskutiert wird [11-16]: "Spillover involves the transport of an active species sorbed or formed on a first surface onto another surface that does not under the same conditions sorb or form the active species. Subsequently, the spillover species may diffuse across the accepting surface" [11]. Neben diesen Prozessen, in denen der Isolator direkt als Katalysator wirkt, werden Isolatoren aufgrund ihrer sie auszeichnenden physikalischen Daten immer häufiger als Werkstoffe mit maßgeschneiderten Eigenschaften getestet und eingesetzt, z.B. als Trägermaterialien, als dünnste isolierende Schichten in der Halbleitertechnik oder als dünne Oxid- oder Diamantschichten im Korrosionsschutz und bei der Werkstoffveredelung.

Ein weiterer Gesichtspunkt, der zur bevorzugten Charakterisierung von Metallen und Halbleitern geführt hat, ist das Spektrum der verfügbaren Untersuchungsmethoden. In der Oberflächenanalytik stehen viele, sich oft ergänzende Methoden zur Verfügung. An dieser Stelle seien nur einige Standardmethoden wie z.B. Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES), Röntgen- (XPS) und Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS), Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS), Infrarotspektroskopie (FTIRS, IRAS, PIRSS), Beugung langsamer Elektronen (LEED), aber auch Mikroskopien wie Raster-Elektronen- (REM), Raster-Tunnel- (STM) und Raster-Kraftmikroskopie (AFM) genannt; eine gute Einführung und Beschreibung geben z.B. HENZLER und GÖPEL [17] sowie WOODRUFF und DELCHAR [18]. Gemeinsam ist vielen dieser Methoden, daß sie geladene Partikel

oder ionisierende Strahlung nutzen, die an Isolatoren zu Aufladungsphänomenen, teilweise sogar zur Degradation der Oberfläche führen. Diese Problematik hat in den letzten Jahren zunehmend zu Untersuchungen an ultradünnen, epitaktisch auf Metall- oder Halbleiter-Einkristallflächen gewachsenen Halogenid- oder Oxidfilmen geführt [19-41]. Bei dieser Herangehensweise beschränkt man sich jedoch zum einen auf bestimmte geeignete Systeme, in denen die Präparation ausgedehnter, defektarmer Filme überhaupt möglich ist, zum anderen bleibt unklar, inwieweit der Einfluß des Metall- oder Halbleitersubstrates das Adsorptionsverhalten an den im allgemeinen nur wenige Lagen dicken Isolatorschichten zu verändern vermag. Für definitive Aussagen über Prozesse an definierten Isolatoroberflächen sind daher Experimente an ausgedehnten Volumeneinkristallen unverzichtbar. Sie setzen keine speziellen, aber dem Problem angepaßte Methoden voraus, d.h. es müssen bevorzugt Methoden verwandt werden, die aufgrund ihres Meßprinzips nicht invasiv wirken können. Zu nennen ist hier z.B. die Helium-Atomstrahl-Streuung (HAS), bei der Heliumatome an einer Kontur konstanter Elektrodendichte in einem Abstand von ca. 3-4 Å zur obersten Atomlage gestreut werden. Ebenfalls nicht-destruktiv arbeiten die optischen Spektroskopien im nahen UV/VIS- und IR-Spektralbereich, die Informationen über elektronische Zustände und Molekülschwingungen liefern; sie erlauben den Zugang zu einer Vielzahl statischer und dynamischer Informationen über ein Adsorptionssystem, die mit anderen Methoden nur schwer gewonnen werden könnten. Die Untersuchung der Adsorption mittels optischer Spektroskopien an Isolatoreinkristallen bietet gegenüber Metallen sogar entscheidende Vorteile: Isolatoreinkristalle sind vom Ultravioletten bis über große Teile des infraroten Spektralbereiches transparent und erlauben somit Messungen in Transmission, durch die die Zahl der Absorber im Lichtstrahl verdoppelt und die Nachweisempfindlichkeit verbessert werden kann. Darüber hinaus ist die "Oberflächenauswahlregel", nach der fast ausnahmslos für Metalle [42] nur die Komponenten der Übergangsdipolmomente senkrecht zur Oberfläche beobachtet werden können [43], an Isolatoren nicht gültig. Hier werden alle drei Komponenten eines Übergangsdipolmomentes beobachtet, so daß z.B. die Orientierung der Dipole auf der Oberfläche mit polarisierter IR-Strahlung meßbar und detaillierte Aussagen über die Adsorbatstruktur möglich sind.

Systematische experimentelle Untersuchungen zur Adsorption einfacher Moleküle an Isolator-Einkristalloberflächen werden außer im Arbeitskreis HEIDBERG, auf die weiter unten eingegangen wird, weltweit nur in wenigen Gruppen durchgeführt. An dieser Stelle hervorzuheben sind die Gruppe von EWING, die mittels FTIR-Spektroskopie die Adsorption von z.B. CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> an NaCl-Aufdampfschichten und an NaCl(100)-Einkristallflächen untersuchte [44-63], der Arbeitskreis TOENNIES / WEISS, in dem mit HAS Einkristall-Substrate wie NaCl, KCl, LiF sowie MgO charakterisiert und die Adsorption von u.a. CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O studiert wurde [64-75], sowie die Gruppe um SUZANNE, die die Adsorption von Edelgasen und CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u.a. an MgO(100)-Einkristallspaltflächen mittels LEED untersuchte [70,71,76-83]. Theoretische Studien zur Adsorption an Isolatoren wurden ausgehend von Zwei-Körper-Paar-Potential- bis zu ab initio-Rechnungen durchgeführt; zu nennen sind u.a. die Gruppen von GIRARDET [78,82,84-101], JUG [102-107], McCARTHY [108-111], NOGUERA [101,112-119], PACCHIONI [120-123], RÖSCH [124-127] und STAEMMLER [128-131]. Im Arbeitskreis HEIDBERG werden ebenfalls seit Jahren intensiv experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Adsorption an Isolatoren durchgeführt. Begonnen wurden diese Arbeiten mit der Adsorption einfacher Moleküle an NaCl(Film)/NaCl(100)-Aufdampfschichten, die infrarotspektroskopisch charakterisiert wurden. Als besonders gut untersuchte Systeme sind hier CO [132-138], CO<sub>2</sub>

[136,139] und  $\text{CH}_3\text{F}$  [140-142] zu nennen, an denen auch teilweise grundlegende Experimente zur Schwingungs-Prädesorption durch Einstrahlung von Infrarot-Laserlicht durchgeführt wurden [132-134,136,138,140-146]. Mit der Weiterentwicklung von Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometern und Fortschritten in der Detektortechnologie, die zu einer um Größenordnungen gesteigerten Nachweisempfindlichkeit führten, konnten die Studien auf Einkristallspaltflächen erweitert werden. An definierten  $\text{NaCl}(100)$ -Oberflächen wurden u.a. die Systeme  $\text{CO}$  [132-134,136,147-156],  $\text{CO}_2$  [68,136,147,157-169],  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  [170-172],  $\text{CH}_4$  [72,173] und  $\text{HN}_3$  [174-176] untersucht; selbst die extrem geringen Infrarotabsorptionen des oberflächeninduzierten Übergangsdipolmomentes von  $\text{H}_2$  konnten an ihnen, ergänzend zu Experimenten an aufgedampften Filmen [177-181], in abgeschwächter mehrfacher Totalreflexion nachgewiesen werden [181,182]. Vor allem die Adsorbate  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  an  $\text{NaCl}(100)$  wurden dabei quasi zu "Modellsystemen der Physisorption": Detaillierte experimentelle Resultate liegen für Struktur und Adsorbatgeometrie, Schwingungszustände, zwei- und dreidimensionale Thermodynamik und Dynamik vor. Auch theoretische Modelle konnten an diesen Systemen entwickelt und überprüft werden [147,149,161,164,166,173,183-187].

Um das Verständnis der Adsorption an Isolatoren auf eine breitere Basis zu stellen, wurden Untersuchungen zur Adsorption an weiteren Substraten mit Kochsalzstruktur, wie z.B.  $\text{KCl}$  [169,172],  $\text{KBr}$  [188] und als oxidisches Material  $\text{MgO}$ , begonnen. Insbesondere Magnesiumoxid mit der von den anderen abweichenden Oberflächenladung von  $>1$  stellt dabei einen kritischen Test für die theoretischen Modelle dar. Da der Vergleich mit "Modellsystemen der Physisorption",  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  an  $\text{NaCl}(100)$ , angestrebt wurde, wurden auch an  $\text{MgO}(100)$ -Einkristalloberflächen erste Untersuchungen von  $\text{CO}_2$  [189-195] und  $\text{CO}$  [191,192,196,197] durchgeführt sowie die Adsorptive  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  [198,199],  $\text{CH}_4$  [199] und  $\text{NH}_3$  [199] untersucht. Bereits die ersten Untersuchungen zur Adsorption von  $\text{CO}_2$  an  $\text{MgO}(100)$  zeigten dabei, daß sich im Vergleich zu  $\text{CO}_2$ - $\text{NaCl}(100)$  deutliche Unterschiede ergeben, und daß viele der experimentellen Befunde mit den bestehenden Modellvorstellungen nicht einfach erklärt werden können.

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ist mehrteilig:

- (i) Fortsetzung der von MEINE [195] zur Adsorption von  $\text{CO}_2$  an Magnesiumoxid begonnenen Untersuchungen bezüglich Struktur der Monolage, die Erweiterung auf unterschiedliche Bedeckungen sowie Untersuchungen von Thermodynamik, Kinetik und Dynamik.
- (ii) Durchführung vergleichbarer Experimente mit den isoelektronischen und bezüglich molekularer Parameter sehr ähnlichen Adsorptiven  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  an Magnesiumoxid. Sie lassen hoffen, durch Ähnlichkeiten und/oder Unterschiede bei der Adsorption ein tieferes Verständnis der die Struktur, Thermodynamik, Kinetik und Dynamik beeinflussenden Parameter zu gewinnen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher erste Untersuchungen zur Adsorption von  $\text{N}_2\text{O}$  an Magnesiumoxid sowie Untersuchungen an Koadsorbaten  $\text{CO}_2/\text{N}_2\text{O}$  durchgeführt.
- (iii) Theoretische Modellierung der Adsorption mittels verschiedener Ansätze. Sie dient zur Ermittlung experimentell nicht bestimmbarer bzw. der Überprüfung experimentell ermittelter Größen. Der Einsatz verschiedener Ansätze erlaubt die gegenseitige Kontrolle der eingesetzten Methoden.

Im Anschluß an die vorliegende Einleitung wird eine Übersicht über die verwendeten Adsorbentien und Adsorptive gegeben sowie die in der Literatur zu der behandelten Thematik verfügbaren Ergebnisse zusammengefaßt. Anschließend werden die Untersuchungsmethoden vorgestellt, wobei kurz das Grundprinzip und der spezielle Aufbau erläutert und besonderes Gewicht auf die Möglichkeiten und Einschränkungen der jeweiligen Methode gelegt werden sollen. In Kapitel 4. werden knapp die zur Modellierung erforderlichen theoretischen Grundlagen dargelegt, bevor in Kapitel 5. die Ergebnisse der AFM-, LEED- und PIRSS-Untersuchungen an den untersuchten Systemen vorgestellt und diskutiert werden. Kapitel 6. zeigt die Ergebnisse der theoretischen Behandlung der Physisorptionssysteme und behandelt sie im Zusammenhang mit den experimentellen Resultaten. Kapitel 7. enthält einen kurzen Überblick über den Stand der Forschung zur Adsorption von Wasser an MgO(100) sowie die Vorstellung und Diskussion weiterführender Messungen an diesem System. Zusammenfassung und Ausblick schließen die Arbeit ab.

## 2. Die Adsorptionssysteme

In dem vorliegenden Kapitel wird einleitend ein Überblick über das eingesetzte Substrat und die verwendeten Adsorptive gegeben; berücksichtigt werden sollen dabei vor allem für die durchgeführten Untersuchungen relevante Daten physikalischer und spektroskopischer Art. Im Rahmen eines Literaturüberblicks kann aufgrund der Vielzahl der Untersuchungen ebenfalls nur ein Ausschnitt präsentiert werden, der im Zusammenhang mit den vorgestellten Experimenten von Bedeutung ist.

### 2.1 Das Substrat Magnesiumoxid

Magnesiumoxid kristallisiert im NaCl-Gitter-Typ, d.h. in der 3D-Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  ( $O_h^5$ ), die aus den zwei jeweils kubisch dichtest gepackten Untergittern der Sauerstoff-Anionen und der Magnesium-Kationen aufgebaut ist (s. Abbildung 2.1).

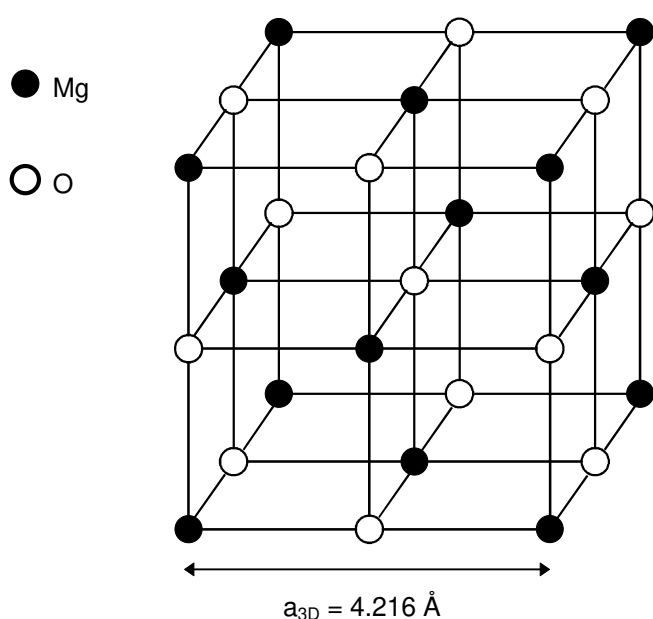


Abb. 2.1: Kristallgitter des Magnesiumoxids.

Technisch wird Magnesiumoxid in Analogie zum Kalkbrennen durch Glühen von Dolomit und Magnesit gewonnen. Dabei erhält man in Abhängigkeit von der Temperatur verschiedene Produkte: Durch Erhitzen von Magnesiumcarbonat auf Temperaturen um  $800-900^\circ\text{C}$  entsteht ein Wasser und Kohlendioxid bindendes  $\text{MgO}$  als Produkt, das als Mörtel oder Trockenmittel Verwendung findet. Durch Brennen bei sehr hohen Temperaturen ( $1600-1700^\circ\text{C}$ ) erhält man ein Produkt, das Wasser nicht mehr abbundet und zur Herstellung hochfeuerfester Steine, z.B. für die Auskleidung elektrischer Öfen, und die Produktion von widerstandsfähigem Laboratoriumsgerät geeignet ist. Durch Glühen von Magnesiumhydroxid oder basischem Magnesiumcarbonat bei  $600^\circ\text{C}$  erhält man ein weißes Pulver, das z.B. in der Medizin als Neutralisationsmittel eingesetzt wird [200].

Magnesiumoxid wird in vielen katalytischen Prozessen als Träger verwendet und ist daher für die heterogene Trägerkatalyse von Interesse. Es katalysiert darüber hinaus auch direkt z.B. die oxidative Kupplung von Methan [4,5], die Hydrierung von 1,3-Butadien [6], die Wassergasreaktion [7-9] und die Dehydrierung von Methanol und Ameisensäure [10].

Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über relevante physikalische und spektroskopische Daten des Substrates Magnesiumoxid.

relative Molmasse	40.31 g/mol [201]
Schmelzpunkt	3073 K
Siedepunkt	~ 4070 K
Dichte	3.576 g·cm <sup>-3</sup>
spezifische Wärmekapazität	37.390 J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
Standardbildungsenthalpie	-601.7 kJ·mol <sup>-1</sup>
Gittertyp	NaCl-Typ: Fm3m (O <sub>h</sub> <sup>5</sup> )
Gitterkonstante	421.6 pm
thermischer Ausdehnungskoeffizient	1.05·10 <sup>-5</sup> K <sup>-1</sup>
thermische Leitfähigkeit	0.52 W·cm <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
Dielektrizitätskonstante	9.83
Kompressibilität	5.824 cm <sup>3</sup> ·N <sup>-1</sup> (bei 307.6 K)
magnetische Suszeptibilität	-1.823·10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>
Debye-Temperatur	743 K
(kleinste) Bandlücke	7.833 eV (bei 85 K)
Phononenfrequenz (Einkristall)	
longitudinale Mode	724.8 cm <sup>-1</sup> (bei 295 K)
transversale Mode	400.9 cm <sup>-1</sup> (bei 295 K)

Tab. 2.1: Physikalische und spektroskopische Daten des Substrates MgO bei 300 K (aus [202], soweit nicht anders angegeben).

Magnesiumoxid kristallisiert im NaCl-Gittertyp mit einer 3D-Gitterkonstante von 4.216 Å bei 300 K [202], d.h. die Oberflächenelementarzelle weist eine Kantenlänge von 2.981 Å auf (vgl. Abbildung 2.2). Die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante ist sehr gering und kann daher vernachlässigt werden; im folgenden wird mit einem Wert von 4.21 Å gerechnet. Vollständig spaltbar ist Magnesiumoxid nur entlang der (100)-Ebenen. Die Debye-Temperatur des Substrates beträgt 743 K. Dieser große Wert deutet auf ein sehr starres Gitter; dementsprechend hoch liegen die Härte des Magnesiumoxids mit 5-6 auf der Mohs'schen Skala und der Schmelz- bzw. Siedepunkt mit 3073 bzw. ~4070 K. Im Einklang mit diesen Daten sind die Phononenfrequenzen, die für die longitudinale, optische Mode bei 724.8 cm<sup>-1</sup>, für die transversale Mode bei 400.9 cm<sup>-1</sup> beobachtet wurden [202]. Der für die Spektroskopie im mittleren Infrarot in Transmissionsgeometrie nutzbare Spektralbereich ist durch diese hohen Energien der optischen Phononen im Vergleich zu z.B. NaCl deutlich eingeschränkt; der Absorptionskoeffizient unterhalb 900 cm<sup>-1</sup> ist größer als 10<sup>-2</sup> [203]. Die in dieser Arbeit verwendeten MgO-Einkristalle mit Dicken von ca. 8-16 mm weisen daher bei ca. 1400 cm<sup>-1</sup> nur noch eine Transparenz von ca. 10-30% auf, so daß die Beobachtung von Absorptionen in Transmissionsgeometrie in diesem



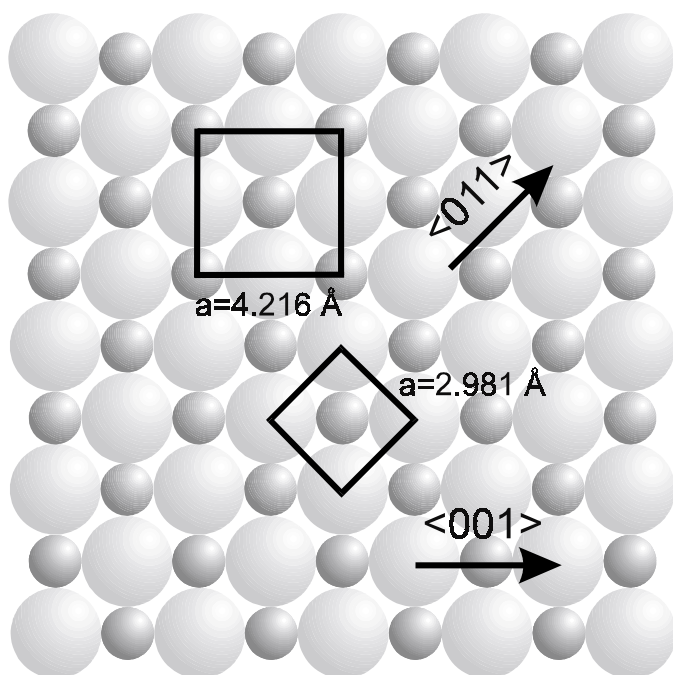


Abb 2.2: Darstellung der MgO(100)-Fläche mit Volumen- und Oberflächenelementarzelle.

Spektralbereich sehr schwierig ist [199]. Niedrigere Absorptionsfrequenzen sind nur durch Messungen in Reflexionsgeometrie zugänglich (vgl. Kapitel 5.3.2).

Zur Ableitung geometrischer Informationen aus polarisierten FTIR-Spektren müssen die elektrischen Feldkomponenten der Substratoberfläche im beobachteten Spektralbereich bekannt sein. Sie können aus den Brechungsindizes des Substrates als Funktion der Frequenz über die klassischen Fresnel-Gleichungen bestimmt werden. Real- und Imaginärteil des Brechungsindex von MgO sind in Abbildung 2.3 dargestellt [203].

Im Ultravioletten setzt die Absorptionskante des MgO bei 165 nm ein [202]; bedingt durch die Präparation sind allerdings in den MgO-Kristallen häufig Eisenverunreinigungen im ppm-Bereich enthalten [204], die vor allem bei 200 und 230 nm absorbieren. Diese stärker verunreinigten Kristalle sind gelb gefärbt.

Im Ultravioletten setzt die Absorptionskante des MgO bei 165 nm ein [202];

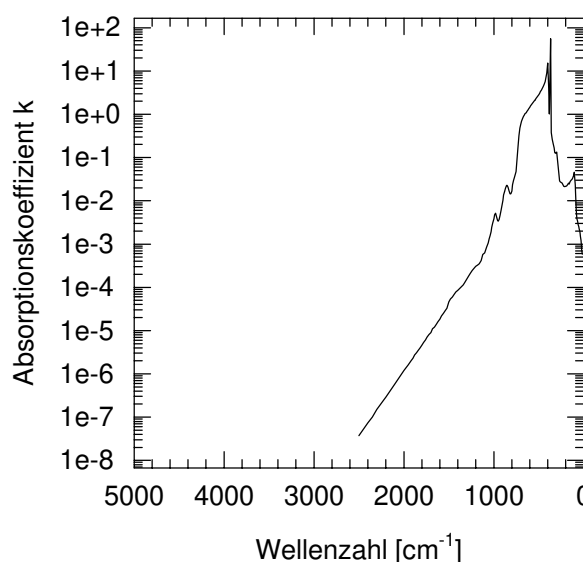
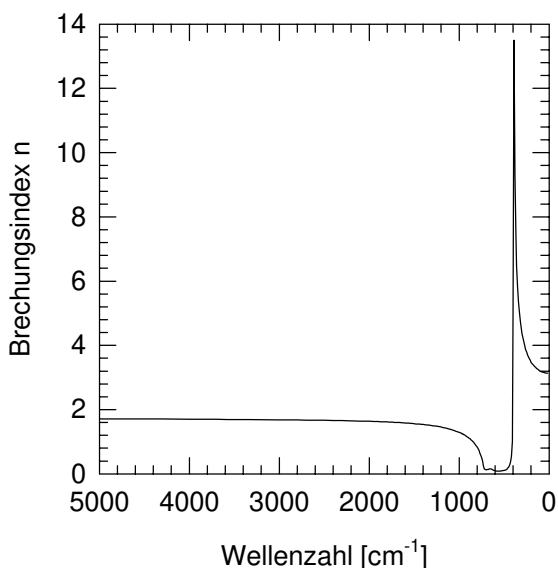


Abb. 2.3: Darstellung des Real- und Imaginärteils des Brechungsindex von Magnesiumoxid als Funktion der Frequenz im mittleren und fernen Infrarot [203].

Die Erdalkalioxide werden als Halbleiter-ähnlich beschrieben, da ihre Bandlücke so gering ist, daß sie durch thermische Aktivierung leitend werden können. Bei Temperaturen unter 1600 K ist die Ionenbeweglichkeit des  $Mg^{2+}$ -Kations für die Leitfähigkeit verantwortlich; erst über 2000 K wird die elektronische Leitfähigkeit dominierend [202]. Bei tiefen Temperaturen ist Magnesiumoxid gleichzeitig ein elektrischer Isolator und ein guter Wärmeleiter.

## 2.2 Die Adsorptive

### 2.2.1 Die Adsorptive $CO_2$ und $N_2O$

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten, isoelektronischen Adsorptive  $CO_2$  und  $N_2O$  wurden aus der homologen Reihe dreiatomiger, linearer Moleküle -  $CO_2$ ,  $N_2O$ ,  $OCS$  und  $CS_2$  - ausgewählt, da sie ähnliche physikalische Eigenschaften aufweisen und daher für eine Analogiestudie gut geeignet erscheinen. Eine derartige Untersuchung homologer Systeme läßt unter anderem erhoffen, daß neben den grundlegenden Resultaten für die Einzelsysteme ein tieferes Verständnis des Einflusses von Größen wie z.B. der elektrischen Multipolmomente oder der Gitterkonstanten der 3D-Kondensate auf das Adsorbat erreicht werden kann. Diese Erkenntnisse können dazu dienen, theoretische Modelle zu überprüfen und zu verbessern.

#### 2.2.1.1 Physikalische Daten von $CO_2$ und $N_2O$

Festes  $CO_2$  und  $N_2O$  kristallisieren in einer kubischen Struktur in der Raumgruppe  $Pa3-T_h^6$  mit vier Molekülen je Elementarzelle (vgl. Abbildung 2.4). Die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante ist für  $CO_2$  im Temperaturbereich von 20 bis 114 K über Gleichung 2.1 gegeben [205]:

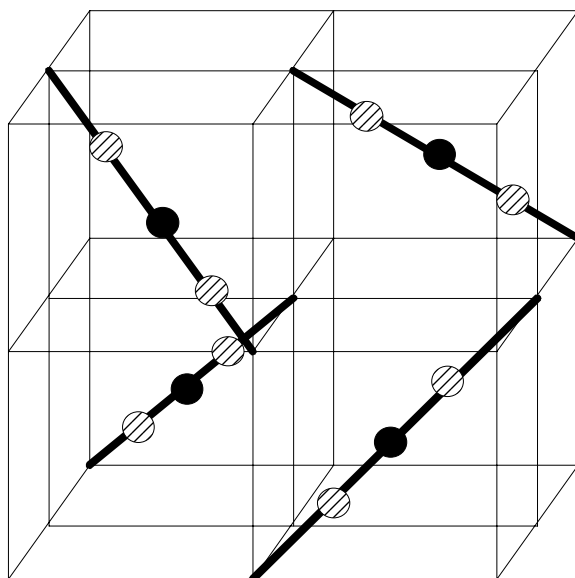
$$a_0(CO_2)/\text{\AA} = 5.540 + 4.679 \cdot 10^{-6} T^2 \cdot K^{-2} \quad 2.1$$

Ausgewählte physikalische Daten von  $CO_2$  und  $N_2O$  sind in den Tabellen 2.2 und 2.3 zusammengefaßt.

In Abbildung 2.5 sind die Dampfdruckkurven von festem  $CO_2$  und  $N_2O$  dargestellt. Der Bereich tiefer Temperaturen, die bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff und flüssigem Helium erreicht werden können, ist durch Extrapolation gemäß Gleichung 2.2 bzw. 2.3 zugänglich [212].

$$\log(p [\text{Torr}]) = -1408 (T^{-1} [K^{-1}]) + 8.880 + 0.870 \cdot \log(T[K]) - 0.0039 (T [K]) \quad 2.2$$

$$\log(p [\text{Torr}]) = -1294 (T^{-1} [K^{-1}]) + 7.681 + 1.405 \cdot \log(T[K]) - 0.0051 (T [K]) \quad 2.3$$

Abb. 2.4: Elementarzelle der kubischen Struktur des CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O mit der Raumgruppe Pa3-T<sub>h</sub><sup>6</sup>.

Kernabstand C-O	1.162 Å
mittlerer van-der-Waals-Radius	1.617 Å *
Gitterkonstante	5.63 Å
kritische Daten	T <sub>k</sub> = 304.154 K P <sub>k</sub> = 75.282 atm ρ <sub>k</sub> = 0.468 g·cm <sup>-3</sup>
Tripelpunkt	T <sub>t</sub> = 216.55 K p <sub>t</sub> = 5.1 atm
Sublimationswärme	27.17 kJ·mol <sup>-1</sup> (80 K)
Verdampfungswärme	0.23 kJ·mol <sup>-1</sup> (273.13 K)
Schmelzwärme	8.11 kJ·mol <sup>-1</sup> (T <sub>t</sub> )
Trägheitsmoment	71.71·10 <sup>-40</sup> g·cm <sup>2</sup>
Dipolmoment	0 D
Quadrupolmoment	-4.3·10 <sup>-26</sup> esE·cm <sup>2</sup>
Polarisierbarkeit (Gasphase)	α <sub>e  </sub> = 4.02 Å <sup>3</sup> ; α <sub>e⊥</sub> = 1.97 Å <sup>3</sup> α <sub>v</sub> (v <sub>3</sub> ) = 0.48 Å <sup>3</sup> [206] α <sub>v</sub> (v <sub>2a</sub> ) = α <sub>v</sub> (v <sub>2b</sub> ) = 0.24 Å <sup>3</sup> [206]

Tab. 2.2: Ausgewählte physikalische Daten von CO<sub>2</sub> aus [205], soweit nicht anders angegeben (\* berechnet aus dem Covolumen b=4.267·10<sup>-2</sup> dm<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup> [207,208]).

Kernabstand	
N-N	1.1284 Å
N-O	1.1841 Å
Gitterkonstante	5.66 Å [209]
kritische Daten	$T_k = 309.57 \text{ K}$ $P_k = 7.255 \text{ Mpa}$ $V_k = 97 \text{ cm}^3/\text{mol}$
Verdampfungswärme	$16.53 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ( $T_b = 184.67 \text{ K}$ )
Dipolmoment	-0.166 D
Quadrupolmoment	$-4.4 \cdot 10^{-26} \text{ esE}\cdot\text{cm}^2$
Polarisierbarkeit (Gasphase)	$\alpha_{e  } = 5.33 \text{ Å}^3$ ; $\alpha_{e\perp} = 2.16 \text{ Å}^3$ [210] $\alpha_v (v_3) = 0.33 \text{ Å}^3$ [206] $\alpha_v (v_1) = 0.16 \text{ Å}^3$ [206] $\alpha_v (v_{2a}) = \alpha_v (v_{2b}) = 0.05 \text{ Å}^3$ [206]

Tab. 2.3: Ausgewählte physikalische Daten von  $\text{N}_2\text{O}$  aus [211], soweit nicht anders angegeben.

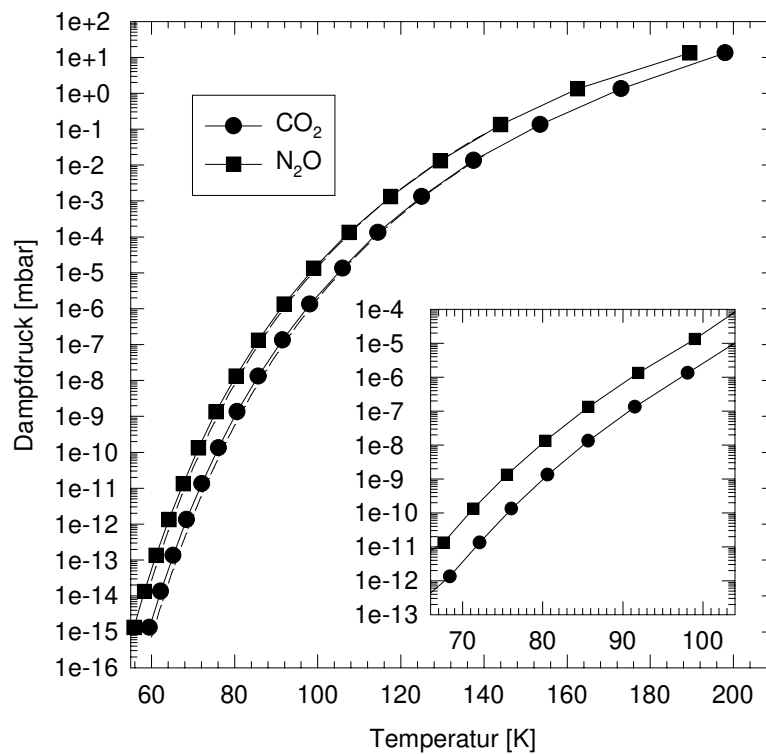


Abb. 2.5: Dampfdruckkurve von festem  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  nach [213] (durchgezogene Linie und Datenpunkte) bzw. durch Extrapolation nach Gleichung 2.3 und 2.4 [212] (gestrichelte Linie).

2.2.1.2 Spektroskopische Daten von CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O

Das lineare Molekül CO<sub>2</sub> gehört zur Punktgruppe D<sub>∞h</sub>, das ebenfalls lineare N<sub>2</sub>O zur Punktgruppe C<sub>∞v</sub>. In der Gasphase sind für beide Moleküle die vier in Abbildung 2.6 dargestellten Normalschwingungen möglich. Von diesen sind im Falle des CO<sub>2</sub> die zweifach entartete Biegeschwingung  $\nu_{2a}/\nu_{2b}$  ( $\Pi_u$ ) und die asymmetrische Streckschwingung  $\nu_3$  ( $\Sigma_u^+$ ) infrarotaktiv. Die symmetrische Streckschwingung  $\nu_1$  ( $\Sigma_g^+$ ) ist ramanaktiv. Im Fall des N<sub>2</sub>O sind alle vier Normalschwingungen im Infrarotspektrum nachweisbar.

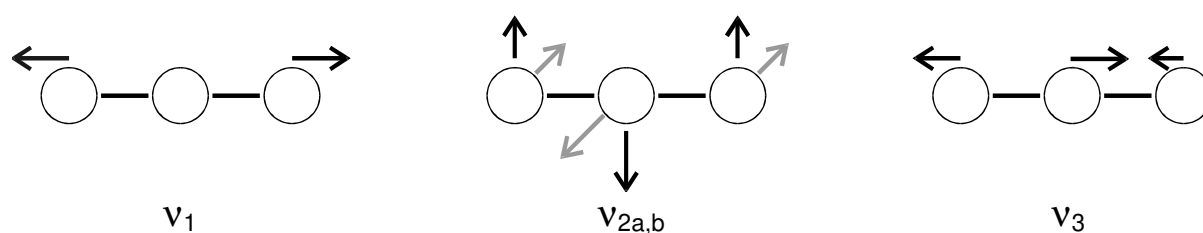


Abb. 2.6: Darstellung der Normalschwingungen der dreiatomigen, linearen Moleküle CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O.

Gas	$\nu_3$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_2$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_1$ [cm <sup>-1</sup> ]	$2\nu_2^0$ [cm <sup>-1</sup> ]
<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sub>2</sub>	2349.142 [205]	667.379 [205]	1388.18 [205]	1285.41 [205]
<sup>13</sup> C <sup>16</sup> O <sub>2</sub>	2283.48 [205]	648.52 [205]	1370.05 [205]	1265.81 [205]
<sup>12</sup> C <sup>18</sup> O <sub>2</sub>	2313.97 [205]	658.0 [205]	1230.2 [205]	1346.6 [205]
<sup>13</sup> C <sup>18</sup> O <sub>2</sub>	2247.24 [205]	638.17 [205]		
<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O	2332.115 [205]	662.29 [214]		
<sup>13</sup> C <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O	2265.973 [205]	643.29 [205]		
Festkörper	$\nu_3$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_2$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_1$ [cm <sup>-1</sup> ]	$2\nu_2^0$ [cm <sup>-1</sup> ]
<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sub>2</sub>	2345 [215]	655, 660 [215]	1387 [215]	1277 [215]
	2344 [216]	653, 660 [216]	1385 [217]	1277 [217]
<sup>13</sup> C <sup>16</sup> O <sub>2</sub>	2280 [218]	636.4, 641.0 [214]		
	2278.8 [214]			
<sup>12</sup> C <sup>18</sup> O <sub>2</sub>	2313.3 [219]	645.6, 651.4 [219]		
<sup>13</sup> C <sup>18</sup> O <sub>2</sub>	2245.6 [214]	628.2 [214]		
<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O	2335.3 [214]			
<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O	2261.1 [218]	632.7 [214]		

Tab. 2.4: Absorptionsfrequenzen der IR-aktiven Grundschiwingungen ausgewählter CO<sub>2</sub>-Isotopomere in der Gasphase und im Festkörper.

Gas	$\nu_3$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_2$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_1$ [cm <sup>-1</sup> ]
<sup>14</sup> N <sub>2</sub> <sup>16</sup> O	2224 [206] 2223.7 [218]	589 [206]	1285 [206]
<sup>14</sup> N <sup>15</sup> N <sup>16</sup> O	2177.52 *		
<sup>15</sup> N <sup>14</sup> N <sup>16</sup> O	2201.49 *		
<sup>15</sup> N <sub>2</sub> <sup>16</sup> O	2154.7 [218]		
<sup>14</sup> N <sub>2</sub> <sup>17</sup> O	2219.92 *		
<sup>14</sup> N <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	2216.58 *		
Festkörper	$\nu_3$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_2$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_1$ [cm <sup>-1</sup> ]
<sup>14</sup> N <sub>2</sub> <sup>16</sup> O	2235 [206]	589 [206]	1293 [206]

Tab. 2.5: Schwingungsfrequenzen ausgewählter N<sub>2</sub>O-Isotopomere in der Gasphase und im Festkörper (die mit \* markierten Werte wurden durch Interpolation der in [220] angegebenen Frequenzen erhalten).

Die Schwingungsfrequenzen ausgewählter CO<sub>2</sub>-Isotopomere in der Gas- und der Festkörperphase sind in Tabelle 2.4, die von N<sub>2</sub>O in Tabelle 2.5 zusammengefaßt.

### 2.2.2 Weitere Adsorptive

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden neben den eingehenden Studien zur Adsorption von CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O an der Magnesiumoxideinkristallfläche auch Messungen zur Adsorption von OCS, CO und H<sub>2</sub>O an MgO(100) durchgeführt. Die Experimente am System OCS-MgO(100) sind als Erweiterung der Untersuchungen in der homologen Reihe dreiatomiger, linearer Moleküle zu sehen, zu der auch CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O gehören. Spektren der Monolage CO-MgO(100) wurden erstmalig in Reflexion aufgenommen, um weitere Informationen über das Erscheinungsbild der IR-Spektren von Adsorbaten in Reflexion zu gewinnen. Eine kurze Vorstellung dieser beiden Adsorptive erfolgt zusammen mit der der Resultate und deren Diskussion im Anhang A und B.

Darüber hinaus wurden im Rahmen eines Gastaufenthalts von D. Ferry aus Marseille am hiesigen Institut Messungen zur Adsorption von D<sub>2</sub>O an MgO(100) mit der Zielsetzung, Informationen über die zuvor bei 195 K beobachtete Phasenumwandlung von einer c(4x2)- zu einer (3x2)-Überstruktur zu erhalten, durchgeführt. Im folgenden sind ausgewählte physikalische Daten der Adsorptive H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O tabellarisch zusammengefaßt; die Ergebnisse werden in Kapitel 7. vorgestellt und diskutiert.

Molekül	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O
relative Molmasse	18.0151 g·mol <sup>-1</sup>	20.0276 g·mol <sup>-1</sup>
Punktgruppe	C <sub>2v</sub> [221]	C <sub>2v</sub>
Bindungslänge O-H	0.957 Å [221]	
Bindungswinkel H-O-H	104.5° [221]	
Dissoziationsenergie O-H	498 kJ·mol <sup>-1</sup> [221]	
Kraftkonstante O-H	8.45 N·cm <sup>-1</sup> [221]	
van-der-Waals-Radius	1.45 Å [221]	
Dichte	0.997 g·cm <sup>-3</sup>	1.104 g·cm <sup>-3</sup> [222]
Viskosität	0.89·10 <sup>6</sup> Pa·s	1.10·10 <sup>6</sup> Pa·s [223]
Gitterkonstante Eis I <sub>h</sub>		
a (T = 273 / 143 K)	4.523 / 4.493 Å	4.526 / 4.495Å
c (T = 273 / 143 K)	7.367 / 7.337 Å	7.369 / 7.335Å
Tripelpunkt	T <sub>t</sub> = 273.16 K p <sub>t</sub> = 6.11 mbar	T <sub>t</sub> = 276.97 K [224] p <sub>t</sub> = 6.73 mbar [224]
Schmelzpunkt	273.15 K	276.95K
Siedepunkt	373.15 K	374.57 K
Schmelzwärme	6.008 kJ·mol <sup>-1</sup> [223]	6.339 kJ·mol <sup>-1</sup> [224]
Verdampfungswärme	43.995 kJ·mol <sup>-1</sup> [224]	45.380 kJ·mol <sup>-1</sup> [224]
Standardbildungsenthalpie	-285.83 kJ·mol <sup>-1</sup>	-294.60 kJ·mol <sup>-1</sup>
Ionisierungsenergie	-56.27 kJ·mol <sup>-1</sup> [222]	-60.33 kJ·mol <sup>-1</sup> [222]
molare Wärmekapazität		
flüssig	75.29 kJ·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	84.35 kJ·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
gasförmig	33.58 kJ·mol <sup>-1</sup>	34.27 kJ·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
Dipolmoment	1.85 D [221]	
mittlere Polarisierbarkeit	1.48 Å <sup>3</sup> [221]	

Tab. 2.6: Physikalische Daten von H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O bei Standardbedingungen entnommen aus [201], soweit nicht anders angegeben.

In Tabelle 2.7 sind spektroskopische Daten der Adsorptive H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O zusammengefaßt. Wasser weist als dreiatomiges, gewinkeltes Molekül drei IR- und ramanaktive Normalschwingungen auf, die symmetrische ( $\nu_1$ ) und die asymmetrische Streckschwingung ( $\nu_3$ ) sowie die Biegeschwingung ( $\nu_2$ ), die

in Abbildung 2.7 dargestellt sind. Die Q-Zweige der symmetrischen und asymmetrischen Streck-schwingungen liegen so dicht zusammen, daß es zu einer Überlappung der Gasbanden kommt und die  $\nu_1$  und die  $\nu_3$  im kondensierten Zustand nicht mehr trennbar sind.

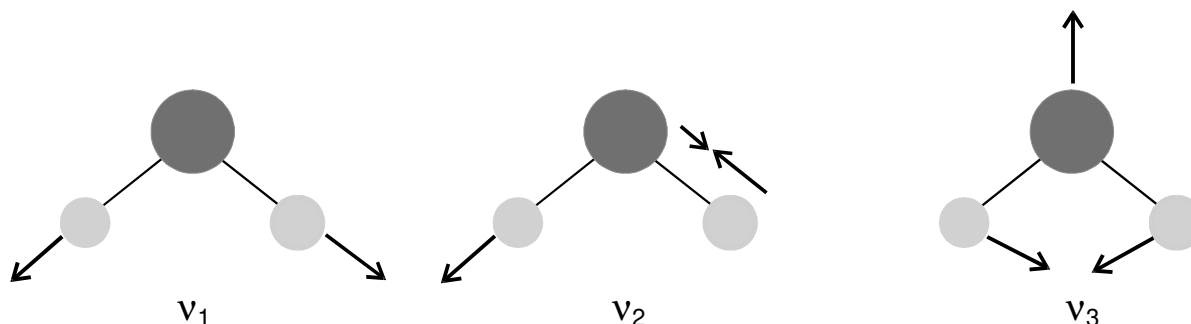


Abb. 2.7: Abbildung der Fundamentalschwingungen des Wassermoleküls. Die Doppelpfeile geben die Richtung der resultierenden Übergangsdipolmomente an.

Phase		$\nu_1$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_3$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_2$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
gasförmig	H <sub>2</sub> O	3656.65	3755.79	1594.59
	HDO	2726.73	3707.47	1402.20
	D <sub>2</sub> O	2671.46	2788.05	1178.33
flüssig	H <sub>2</sub> O	3400 (255)		1645 (75)
	HDO	vgl. H <sub>2</sub> O und D <sub>2</sub> O		1447 (85)
	D <sub>2</sub> O	2500 (160)		1215 (60)
fest (Eis I)	H <sub>2</sub> O	3220 (500)		1650
	HDO	OH: 3277 (50)	OD: 2421 (30)	1490
	D <sub>2</sub> O	2425 (300)		1210

Tab. 2.7: Frequenzen der Fundamentalschwingungen verschiedener Wasser-Isotopomere und, soweit verfügbar, deren Halbwertsbreite in Klammern nach [225]. Die Frequenzen des Eis I<sub>h</sub> sind bei 93 K gemessen. Spektroskopische Unterschiede zwischen hexagonalem und kubischem Eis I<sub>h</sub> sind nach [225] nicht festzustellen.

Neben den hier angegebenen Fundamentalschwingungen sind zahlreiche Obertöne und Kombinationsbanden bekannt; die intensivsten in der Gasphase sind die  $2\nu_2$ -Schwingung bei  $3151.4 \text{ cm}^{-1}$ , die  $\nu_2+\nu_3$ -Schwingung bei  $5332.0 \text{ cm}^{-1}$  und die  $\nu_1+\nu_3$ -Schwingung bei  $7251.6 \text{ cm}^{-1}$  [226].



Wasser nimmt aufgrund der in der kondensierten Phase ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen eine besondere Stellung im Vergleich zu Absorbieren mit schwachen intermolekularen Wechselwirkungen ein. Diese Wechselwirkungen führen dazu, daß der Absorptionsquerschnitt von H<sub>2</sub>O bzw. D<sub>2</sub>O keine konstante Größe ist, sondern immer eine Funktion der Stärke der eingegangenen Wasserstoffbrückenbindung darstellt. In der Gasphase beträgt der Absorptionsquerschnitt zwischen 10<sup>-18</sup> und 10<sup>-19</sup> cm, d.h. Wasser ist hier als schwacher Absorber zu klassifizieren. In kondensierten, flüssigen oder festen, Phasen kann der Absorptionsquerschnitt durch Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen je nach Schwingung eine Erhöhung um eine bis zu drei Zehnerpotenzen erfahren, so daß Wasser in kondensierter Phase in die Kategorie der starken Absorber fällt.

	$\sigma(\nu_1)$ [cm]	$\sigma(\nu_3)$ [cm]	$\sigma(\nu_2)$ [cm]
gasförmig [227,228]	$3.7 \cdot 10^{-19}$	$7.4 \cdot 10^{-18}$	$8.9 \cdot 10^{-18}$
flüssig [229]	$1.6 \cdot 10^{-16}$		$1.1 \cdot 10^{-17}$
fest [230]	$2.3 \cdot 10^{-16}$		-

Tab. 2.8: Absorptionsquerschnitte der Fundamentalschwingungen von Wasser in den verschiedenen Aggregatzuständen.

Wie oben angesprochen, bewirkt die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen in den kondensierten Phasen, daß die symmetrische und die asymmetrische Streckschwingung eine drastische Erhöhung der Halbwertsbreiten erfahren und nicht mehr getrennt beobachtbar sind. Die resultierende Gesamtbande wird als OH-Absorption bezeichnet, deren Halbwertsbreite und Frequenzverschiebung relativ zur Gasphasenabsorption als Kriterium für die Stärke der ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindung gewertet wird. Neben den erwähnten Streckschwingungen müssen weitere Komponenten mit Beiträgen zur OH-Absorption, wie etwa der Oberton der Biegeschwingung  $2\nu_2$ , berücksichtigt werden. Dieser Einfluß der Wasserstoffbrückenbindung auf das IR-Spektrum von Wasser adsorbiert an MgO(100) (s. Kapitel 7.). Ohne genaue Kenntnis des Absorptionsquerschnitts ist eine exakte Belegungsbestimmung, die bei der Interpretation der Daten in diesem System von entscheidender Bedeutung ist, nicht möglich. Ähnlich verhält es sich mit der Orientierung der resultierenden Übergangsdipolmomente, die Aufschluß über die Orientierung der Moleküle relativ zur Unterlage sowie untereinander gibt: Da keine schwingungsentkoppelte Beobachtung der Moden möglich ist und zudem die zur OH-Schwingung beitragenden Komponenten nicht klar definiert sind, ist auch hier keine eindeutige Auswertung möglich.

## 2.3 Literaturübersicht zur Adsorption von CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O an Magnesiumoxid

Im folgenden soll der derzeitige Kenntnisstand bezüglich des Substrates Magnesiumoxid und der Adsorption von CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O an diesem kurz referiert werden; für eine Übersicht über Untersuchungen im Adsorbat Wasser an MgO wird auf Kapitel 7. verwiesen.

### 2.3.1 Das Substrat Magnesiumoxid

#### 2.3.1.1 Präparation der Magnesiumoxid-Oberflächen

Experimentelle Untersuchungen wurden an verschiedenartig präparierten Magnesiumoxidoberflächen durchgeführt, die durch sehr unterschiedliche Eigenschaften charakterisiert sind. Klassifizieren kann man die Präparation der Substrate in drei große Gruppen: Pulver, (epitaktische) Aufdampfschichten und Einkristalle.

MgO-Pulver werden in der Regel durch Präparation aus den Elementen, d.h. durch Verbrennen von Magnesium in Sauerstoffatmosphäre oder durch Zersetzung des Hydroxids dargestellt (s. z.B. [231-238]). Mittels Elektronenstoßheizung kann auch das Substrat MgO direkt aus einem Tiegel sublimiert und als Probe abgeschieden werden. Die Charakterisierung der Pulveroberflächen erfolgt z.B. durch Messung von BET-Adsorptionsisothermen, wobei im allgemeinen spezifische Oberflächen im Bereich zwischen 70-350 m<sup>2</sup>/g gefunden wurden [238]. So präparierte Oberflächen zeichnen sich im Vergleich zu Einkristallobereflächen durch große chemische Reaktivität aus, da sie über eine große Anzahl niedrig koordinierter Adsorptionsplätze verfügen, an denen eine dissoziative Adsorption von Gasen gegenüber der molekularen Adsorption an den hochkoordinierten (100)-Terrassenplätzen bevorzugt verläuft.

Für Oberflächenuntersuchungen unter definierten Bedingungen wurden vielfach (epitaktische) MgO-Aufdampfschichten auf Metall-Einkristallobereflächen präpariert [34,38,40,239-243]; die Methoden zur Darstellung dieser Filme entsprechen den für die Pulver beschriebenen. Die Verwendung von MgO-Filmen auf Metallsubstraten hat im Experiment den Vorteil, daß sie den meist uneingeschränkten Einsatz von Untersuchungsmethoden erlaubt, die auf einfallenden oder entstehenden Elektronen basieren (LEED, EELS, XPS, UPS, AES, usw.), da bei den im allgemeinen verwendeten Filmdicken von wenigen Monolagen Elektronen durch die isolierende Schicht tunneln können. Als Substrate fanden dabei Mg(100) [239-241], Mo(100) [34,38,40], Pd(100) [242] und auch Ag(100) [243] Anwendung. Im Vergleich zu den durch Spaltung eines Einkristalls präparierten Oberflächen wird für epitaktische Filme aufgrund der Gitterfehlanpassung zwischen verwendetem Trägermaterial und MgO eine (leicht) veränderte Gitterkonstante der Oberflächenelementarzelle gefunden [242,243]. Ein sehr empfindlicher Nachweis dieser Änderungen kann mittels IR-Spektroskopie erfolgen, da die Absorptionsfrequenz eines Moleküls offenbar stark auf Änderungen in der Oberflächensymmetrie reagiert. So wurde z.B. für die Adsorption von Kohlenmonoxid an MgO(100)-Filmen auf Mo(100) eine einzelne, belegungsabhängige Absorption bei  $\geq 2178 \text{ cm}^{-1}$  [37] gefunden, während am MgO(100)-Einkristall die Absorptionen des CO bei 2151.5, 2137.5 und 2132.5  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet und eine hochgeordnete c(4x2)-Struktur bestimmt wurde [196]. Die signifikante Blauverschiebung der Absorption am Film sowohl relativ zum Einkristall als auch zur Gasphase deutet unter Umständen auf unterschiedliche Adsorptionsgeometrien des CO-Moleküls: Eine Blauverschiebung erfolgt nach theoretischen Untersuchungen bei Adsorption

des CO-Moleküls über dem Kohlenstoff, eine Rotverschiebung relativ zur Gasphase bei umgekehrter Orientierung des Moleküls [120,124,126,128,173,186].

Definierte MgO(100)-Oberflächen können durch Spaltung eines Einkristalls erzeugt werden, wobei, wie für alle Ionenkristalle des NaCl-Typs, auch bei MgO die (100)-Fläche die thermodynamisch stabilste ist. In der Literatur werden viele Verfahren zur Darstellung derartiger Flächen vorgestellt: nach dem ersten Schritt, der Spaltung des Kristalls, wurden unter anderem Verfahren wie mechanische Politur und chemisches Ätzen empfohlen. Bei Spaltung unter Luft ist die relativ schnelle Kontamination der Oberflächen insbesondere durch Adsorption/Chemisorption von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und/oder organischen Verbindungen zu beachten, die auch nach Einbringen ins UHV bestehen bleibt. Daher muß bei der Präparation der MgO-Oberflächen diese Kontamination vermieden oder vollständig entfernt werden. In der Literatur werden diesbezüglich vielfältige Untersuchungen mit verschiedenen Vorgehensweisen beschrieben, die in sechs Kategorien eingeteilt werden können:

- a) Tempern der Kristalle im UHV [64,76,78,244-254]
- b) Tempern der Kristalle im UHV unter  $\text{O}_2$ -Atmosphäre [255-262]
- c) Sputtern der Oberfläche mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen und Tempern der Kristalle [240,255,263-269]
- d) schnelles Einbringen der gespaltenen Kristalle ins UHV ohne weitere Reinigung [270,271]
- e) Spaltung und Einbau der Kristalle unter Inertgasatmosphäre [78,272]
- f) Spaltung der Kristalle unter UHV [70,71,77,79-82,253,260,270,273-282]

Für eine ausführlichere Beschreibung der Methoden und der experimentellen Parameter sei auf die Dissertation von MEINE [195] verwiesen. Hier sei aber gesagt, daß nur die Methode f), Spaltung in situ unter UHV, in Abhängigkeit vom Basisdruck für eine definierte Zeit eine (nahezu) unbedeckte Oberfläche garantiert. Alle anderen Methoden sind auf Kontrolle der Oberflächenreinheit angewiesen; Standardmethoden zur Bestimmung der Oberflächenkontamination sind XPS und AES. Dabei wird der Grad einer Kontamination im wesentlichen aufgrund der Intensität des Kohlenstoff-Signals beurteilt, wobei eine Oberfläche als rein gilt, wenn kein Kohlenstoff feststellbar ist [240,247,251,253-259,262-265,267,272,276,281,283]. Mit üblichen AES- oder XPS-Systemen liegt die Nachweisgrenze bei ca. 1%, so daß für diese Flächen nur eine unbedeckte Terrassengröße von im Mittel  $10 \times 10$  Gitterkonstanten nachgewiesen ist. Die Vorbedeckung der Oberfläche mit Wasser kann sogar nur mit hochauflösenden Geräten gefunden werden, da die Verschiebung des Sauerstoff-Signals von MgO zu dem von Wasser bzw. Hydroxyl gering ist.

Als weitere Methode zur Charakterisierung der Oberfläche wird die Beugung langsamer Elektronen herangezogen, wobei ein gutes LEED-Bild, d.h. scharfe, intensive Beugungsreflexe und geringe Beugungsintensität im Untergrund, mit einer unbedeckten Oberfläche gleichgesetzt wird (s. z.B. [76,78,246]). Scharfe und intensive Beugungsreflexe wurden allerdings auch bei stark kontaminierten Oberflächen gefunden [247,251,254,256], so daß dieses Kriterium mit Vorsicht zu bewerten ist. Die Schwellenenergie, oberhalb der ein Beugungsbild erhalten werden kann, stellt ein qualitatives Maß zur Beurteilung der Oberflächen dar: Reine Flächen zeigen im Vergleich zu kontaminierten bereits bei niedrigeren Elektronenenergien ein Beugungsbild. Durch den Einfluß weiterer Parameter wie z.B. Aufladung kann die Schwellenenergie jedoch nur schlecht als quantitatives Maß verwandt werden.

In der vorliegenden Arbeit wird anhand von polarisationsabhängigen FTIR-Untersuchungen mit den Sondenmolekülen CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O gezeigt werden, daß die Qualität der Oberflächen nach Spaltung an Luft bzw. unter Inertgas und schnellem Einbringen ins UHV nicht mit der der UHV-Spaltflächen verglichen werden kann. Die Bedingungen während des Spaltvorgangs bestimmen dabei nicht nur die Qualität der beobachteten IR-Spektren, sondern beeinflussen auch die Ausbildung von Überstrukturen (s. Kapitel 5.2). Im Gegensatz zur Präparation von NaCl(100)-Oberflächen, für die vergleichbare Oberflächenqualität der unter Inertgas und im UHV gespaltenen Kristalle erreicht werden kann [284], ist der Präparation von MgO(100)-Flächen durch Spaltung in situ unter UHV unbedingt der Vorzug zu geben.

### 2.3.1.2 Oberflächenstruktur und Oberflächendefekte

Oberflächenstruktur und Oberflächendefekte der Magnesiumoxid-Spaltflächen sind mittels hochauflösender Methoden wie z.B. HAS, SPA-LEED, LEED, Metalldekorations- und Raster-Kraftmikroskopie untersucht worden. Mögliche Abweichungen von der Volumenstruktur an der Oberfläche können dabei im wesentlichen in zwei Gruppen eingeteilt werden: i) Rekonstruktion, d.h. die Translationssymmetrie der Oberfläche weicht von der des Volumens ab, und ii) Relaxation bzw. Rumppling, d.h. Ausdehnung oder Kontraktion der obersten Lage(n) des Gitters bzw. Verschiebung der Oberflächenkationen und -anionen in entgegengesetzte Richtungen relativ zu der Position, die durch den Bindungsabstand im Volumen für die Oberfläche vorgegeben wird.

Die MgO(100)-Oberfläche zeigt im allgemeinen das Beugungsbild einer unrekonstruierten (1x1)-Symmetrie [64,246,248,249,253,255,257,258,260,270,271,274,277,278,281,285]. Mit HAS wurden an wenigen MgO(100)-Spaltflächen Überstrukturreflexe beobachtet, die einer halb- oder drittelzahligen Überstruktur zuzuordnen sein könnten [286]. Diese Rekonstruktion der Oberfläche wurde jedoch nicht eingehend studiert.

Bei Vernachlässigung von Ergebnissen zweier Studien, in denen die Relaxation der MgO(100)-Oberfläche mittels EXELFS und ICISS zu -17% bzw. -15% bestimmt wurde [245,259], wird in allen anderen Untersuchungen übereinstimmend eine geringe Relaxation der MgO(100)-Oberfläche von maximal bis zu 2.5% gefunden. Ebenfalls in guter Übereinstimmung wird in den Untersuchungen ein positives Rumppling (Anionen nach außen, Kationen nach innen) von bis zu 5% bestimmt. Neuere Messungen mit I/V-LEED [257,258], Beugung von Photoelektronen (XPD) [287] und Streuung mittelenergetischer Ionen (ISS) [283] bestätigen diese Werte. Eine Monte-Carlo-Simulation zeigt eine Relaxation der Oberfläche von  $1.0 \pm 1.0\%$  und ein Rumppling von  $0.5 \pm 1.0\%$  [283]. Ebenfalls Rechnungen ergeben, daß die Oberfläche im wesentlichen durch die Volumenstruktur terminiert ist [117,288-292].

Aufbauend auf dem offenbar vernachlässigbaren Rumppling kann die mit HAS ermittelte totale Korruptionsamplitude interpretiert werden. Die Auswertung der experimentellen Daten in der Eikonal-Näherung ergibt Werte zwischen  $0.36 \pm 0.04 \text{ \AA}$  und  $0.47 \pm 0.02 \text{ \AA}$  für die MgO(100)-Oberfläche [64,248,271]; sie sind deutlich kleiner als die erwartete Korruptionsamplitude, die aus der Differenz der Ionenradien von  $0.72 \text{ \AA}$  ( $0.65 \text{ \AA}$ ) für Mg<sup>2+</sup> und  $1.40 \text{ \AA}$  ( $1.39 \text{ \AA}$ ) für O<sup>2-</sup> zu  $0.68 \text{ \AA}$  ( $0.74 \text{ \AA}$ ) abgeschätzt werden kann (Werte in Klammern für fünffache Koordination der Ionen, wie sie an der Oberfläche vorliegt) [271]. Diese deutliche Diskrepanz, die z.B. für die Alkalihalogenide NaCl oder LiF nicht gefunden wird, ist durch eine Ladungsumverteilung an der Oberfläche, d.h. Änderung der Ionizität gegenüber der formalen Ladung von  $\pm 2$ , erklärbar. Der gleiche Trend wird auch in selbstkonsistenten

"tight-binding"-Rechnungen gefunden, in denen von RUSSO und NOGUERA die effektive Ladung der Ionen an der (100)-Oberfläche zu  $\pm 1.14$  und im Volumen zu  $\pm 1.12$  berechnet wurde [113]. Diese Ergebnisse stimmen gut überein mit Werten anderer Gruppen [95,293].

Bei der Untersuchung von Oberflächendefekten wie Punktdefekten, Stufen, Kanten und Ecken müssen zum einen die direkt nach bzw. durch die Präparation entstandenen, zum anderen die durch Kontamination aus dem Restgas, insbesondere durch Wasser, entstehenden Defekte charakterisiert werden. Neben den hochauflösenden Beugungsmethoden, die aufgrund von Intensitätsabnahmen der spiegelnden Intensitäten sowie vom idealen Verhalten abweichenden Formen der Beugungsreflexe auf die Art der Defekte und die mittlere Terrassengröße schließen lassen, werden Methoden wie die Metalldekorations- und mikroskopisch abbildende Methoden wie die Transmissionselektronen- und die Raster-Kraftmikroskopie eingesetzt.

DURIEZ et al. untersuchten mit HAS und TEM  $\text{MgO}(100)$ -Oberflächen, die im UHV und unter Luftatmosphäre gespalten wurden; ergänzend wurden AES und LEED eingesetzt [253]. Für die unter UHV gespaltenen Oberflächen wurde mit AES keine Kontamination gefunden; das  $(1 \times 1)$ -Beugungsbild wies scharfe Reflexe sowie geringe inkohärent gestreute Intensität im Untergrund auf. Mit HAS wird an diesen Flächen der diffus gestreute Anteil zu  $< 20\%$  bestimmt; bei Raumtemperatur steigt er allerdings deutlich an, während die Intensität der Beugungsreflexe fällt. Diese Beobachtungen werden auf Kontamination aus dem Restgas zurückgeführt. Nach Erwärmen des Kristalls auf  $400^\circ\text{C}$  für eine Stunde wurde die Ausgangsintensität erneut erreicht, so daß eine irreversible Schädigung ausgeschlossen werden kann. Der beschriebene Intensitätsverlust ist nicht zu beobachten, wenn  $\text{MgO}$ -Kristalle im UHV bei  $160^\circ\text{C}$  gehalten werden. Mikroskopische Untersuchungen derartiger  $\text{MgO}$ -Kristalle, die mit Palladium dekoriert wurden, zeigen als einzige Oberflächendefekte Stufen, die entlang der Hauptkristallachsen des  $\text{MgO}$  orientiert sind und bevorzugt senkrecht zur Spalttrichtung auftreten. Die Mehrzahl der Stufen ist monoatomar hoch.

Für an Luft gesplattene Kristalle wurde mit den genannten Methoden eine starke Kontamination der Oberfläche nachgewiesen. Die spekulare Intensität des He-Strahls ist gegenüber der von unter UHV gespaltenen Flächen dramatisch erniedrigt, der diffus gestreute Anteil stark erhöht. Mittels der Dekorationstechnik sind für diese Oberflächen wesentlich mehr Defekte nachweisbar. Die von der Spaltung verursachten Stufen zeigen keine strenge Ausrichtung entlang den (100)-Richtungen, sondern erscheinen "ausgefranst", was auf die Ausbildung von Punktfehlstellen auf der Oberfläche zurückgeführt wurde. Außerdem wird an der Oberfläche eine deutliche Kontamination durch  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  gefunden. Diese Schädigung der Oberflächen ist irreversibel; auch durch Ausheizen des Kristalls auf  $700^\circ\text{C}$  können nur die Kontaminationen entfernt werden, die Punktfehlstellen bleiben jedoch erhalten. Als Ursache für die Bildung der Punktdefekte wird Adsorption und Reaktion von Wasser an den Stufen und Kinken des  $\text{MgO}$  angenommen, wodurch Fehlstellen entstehen, die dann als bevorzugte Adsorptionsplätze weiterreagieren können [294,295].

In neueren Studien wurden erste Ergebnisse von Untersuchungen an  $\text{MgO}$ -Spaltflächen mit dem Raster-Kraftmikroskop vorgestellt. PERROT et al. untersuchten gespaltene  $\text{MgO}$ -Kristalle unter Stickstoffatmosphäre [296]. Es wurden Bilder mit atomarer Auflösung erhalten, wobei sich die 2D-Gitterkonstante zu  $0.274 \text{ nm}$  ergab. Die maximale Korrugation der Oberfläche betrug in guter Übereinstimmung mit HAS-Daten  $0.4 \text{ nm}$  [64,248,271]. Dabei wurden nahezu parallel zueinander orientierte Stufen beobachtet, die auf den Spaltprozeß zurückgeführt wurden; sie weisen eine Höhe von  $0.4 \text{ nm}$  und einen mittleren Abstand von  $150 \text{ nm}$  auf. AFM-Untersuchungen von IKEMIYA et al. bestätigen diese

Experimente; die beobachteten Spaltstufen verliefen in Richtung der Hauptsymmetrieachsen des Kristalls, waren in dieser Studie aber nur monoatomar, d.h. die Höhe der Stufen betrug 0.21 nm [297]. AFM-Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit mit einem an Atmosphäre arbeitenden AFM durchgeführt wurden, und Messungen von WIESNER mit einem UHV-AFM werden in Kapitel 5.1.1 vorgestellt.

### 2.3.2 Adsorption von CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O an Magnesiumoxid

In diesem Kapitel sollen die bislang veröffentlichten Ergebnisse zur Adsorption von CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O an Magnesiumoxid vorgestellt werden. Zunächst wird ein kurzer Überblick über Untersuchungen gegeben, die als Substrat Pulver oder Filme zum Gegenstand haben. Er kann aufgrund der Vielzahl der Studien [231-235,239,298-315] nicht vollständig sein; vielmehr werden nur die charakteristischen Ergebnisse der Untersuchungen zusammengefaßt.

Die Adsorption von CO<sub>2</sub> an polykristallinen Magnesiumoxid-Proben, die durch thermische Zersetzung von Mg(OH)<sub>2</sub> oder MgCO<sub>3</sub> dargestellt wurden, wurde von EVANS et al. [231], GREGG et al. [232], FUKUDA et al. [233], LERCHER et al. [235], SMART et al. [303] und RAMIS et al. [308] studiert. Sie erfolgte an Flächen, die durch Ausheizen, Tempern und Ausgasen bei ~1000 K präpariert wurden: die spezifische Oberfläche dieser Proben liegt in dem Bereich um ~100 m<sup>2</sup>/g [232]. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Studien ist in [305] zu finden. In allen Fällen wurden komplexe Schwingungsspektren im Bereich von 1670 bis 850 cm<sup>-1</sup> gefunden und verschiedenen chemisorbierten Spezies zugeordnet. Unter diesen Spezies finden sich ein- und zweizähnig adsorbierte Carbonate und Bicarbonate, die bei Temperaturen oberhalb 700°C vollständig desorbieren. Unterhalb dieser Temperatur wurde eine Umwandlung der zunächst gebildeten einzähnigen in die zweizähnigen Spezies gefunden, die offensichtlich aktiviert verläuft und zu der thermodynamisch stabilisierten Form führt.

Neben diesen bei hohen Temperaturen chemisorbierten wurden auch physisorbierte Spezies bei tieferen Adsorptionstemperaturen beobachtet. GREGG und RAMSAY [231] wiesen unterhalb 100°C Absorptionen im Spektralbereich der ν<sub>3</sub>-Schwingung des CO<sub>2</sub> bei 2360 und 2335 cm<sup>-1</sup> nach, die sie unterschiedlich physisorbierten Spezies zuordneten. Auch SMART et al. [303] fanden eine Absorption bei 2330 cm<sup>-1</sup>; das zugehörige Adsorbat desorbiert oberhalb Raumtemperatur. LERCHER et al. [235] beobachteten zwei Absorptionen bei 2352 und 2342 cm<sup>-1</sup>, deren Intensität mit dem Hydroxylierungsgrad der Oberfläche korreliert werden konnte; es wurde eine Verstärkung der Intensität der Absorption bei 2352 cm<sup>-1</sup> mit Abnahme des letzteren gefunden. Gestützt auf diesen Befund wurde die Absorption bei 2352 cm<sup>-1</sup> einer linearen, über ein Sauerstoffatom des CO<sub>2</sub>-Moleküls an ein Mg-Kation adsorbierten Spezies zugeordnet, die senkrecht zur Oberfläche orientiert ist. Die Absorption bei 2342 cm<sup>-1</sup> wird einer Spezies zugewiesen, die mit einem Sauerstoffatom an ein Mg-Kation bindet und lateral durch Wechselwirkung des Kohlenstoffatoms mit dem Sauerstoffatom einer an der Oberfläche gebundenen Hydroxylgruppe gebunden wird. Bei noch tieferen Adsorptionstemperaturen zwischen 173 und 273 K wiesen RAMIS et al. [308] zwei Absorptionen der ν<sub>3</sub>-Schwingung bei 2371 und 2342 cm<sup>-1</sup> nach, die sie zwei verschiedenen, physisorbierten Spezies zuordneten. Außerdem wurde bei 1382 cm<sup>-1</sup> eine Absorption detektiert, die der in der Gasphase infrarotinaktiven ν<sub>1</sub>-Schwingung zugeschrieben wurde.

Wie die bisherige Übersicht zeigt, werden an den defektreichen Oberflächen in Abhängigkeit von der Oberflächenqualität und den Präparationsbedingungen chemisorbierte und physisorbierte Spezies beobachtet. Für die Untersuchung an Einkristallflächen ergibt sich daher als vordringliche Fragestellung,

ob auch an den Terrassenplätzen, die an diesen überwiegend vorliegen, Chemisorption stattfinden kann.

Übereinstimmend wurde in ersten Studien an der  $\text{MgO}(100)$ -Einkristallfläche Chemisorption nur an Defektplätzen gefunden. ONISHI et al. untersuchten mit XPS und UPS die Adsorption verschiedener Adsorptive an  $\text{MgO}(100)$ -Oberflächen, die durch Sägen und Politur sowie Tempern und Sputtern im Vakuum hergestellt wurden [264]. Chemisorption von  $\text{CO}_2$  an den so präparierten  $\text{MgO}(100)$ -Flächen konnte bei Raumtemperatur nur an den Defektplätzen, wie Ecken und Kanten, nachgewiesen werden. MEIXNER et al. [255], die die Kinetik der Adsorption, Desorption und Diffusion von  $\text{CO}_2$  an durch Spalten an Luft und Tempern im UHV erzeugten  $\text{MgO}(100)$ -Spaltflächen mit laserinduzierter thermischer Desorption (LITD) untersuchten, fanden im Temperaturintervall von 100-130 K nur physisorbierte Spezies. Es wurde eine Desorptionskinetik erster Ordnung beobachtet. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Desorptions-Aktivierungsenergie mit zunehmender Bedeckung abnimmt, was mit einer repulsiven Wechselwirkung der Moleküle in der Schicht in Übereinstimmung stehen würde.

Die Zahl der Grundlagenuntersuchungen am System  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{MgO}$  ist sehr gering (s. z.B. [234,311,313, 316]). In diesen Studien wurden polykristalline Proben eingesetzt, an denen zwar die Adsorption von  $\text{N}_2\text{O}$  untersucht wurde, die allerdings häufig als Koadsorptionsexperimente z.B. mit  $\text{CO}$  ausgeführt wurden. Sie zielen auf die Wechselwirkung des  $\text{N}_2\text{O}$  mit der Oberfläche, d.h. die Fragestellung, wie  $\text{N}_2\text{O}$  zerfällt, bzw. auf heterogen-katalytische Reaktionen unter Beteiligung von  $\text{N}_2\text{O}$ . Untersuchungen zur Adsorption von  $\text{N}_2\text{O}$  an  $\text{MgO}(100)$  sind mit Ausnahme von der im Arbeitskreis HEIDBERG im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchung nicht bekannt [194]. Die Resultate aus [194] werden in Kapitel 5. ausführlich vorgestellt und um weitere Experimente ergänzt.

Im folgenden sollen eingehender Studien zur Adsorption von  $\text{CO}_2$  an  $\text{MgO}(100)$ -Oberflächen besprochen werden, die aufgrund der Vergleichbarkeit der durchgeführten Experimente von besonderer Bedeutung für die vorliegende Arbeit sind. Zu nennen sind hier die Untersuchungen mit LEED in der Arbeitsgruppe von SUZANNE in Marseille [80,82], mittels HAS von GERLACH in Göttingen [317] und mittels FTIR-Spektroskopie sowie SPA-LEED von MEINE in der Arbeitsgruppe von HEIDBERG in Hannover [189-191,195].

Sowohl mit LEED [80,82] als auch mit HAS [317] wurde bei Adsorption von  $\text{CO}_2$  an der  $\text{MgO}(100)$ -Spaltfläche bei 80 K eine geordnete Überstruktur der Translationssymmetrie  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  gefunden. In beiden Untersuchungen ließen fehlende Überstrukturreflexe der Ordnung  $(h0)$  auf eine Gleitspiegelebene parallel zur langen Kante der rechteckigen Elementarzelle schließen. Mit LEED wurde dabei ein Bruch der Vierfach-Symmetrie der Oberfläche festgestellt, der sich in einer Ungleichverteilung der um  $90^\circ$  zueinander rotierten Adsorbatdomänen zeigt. An einem speziellen Einkristall wurden bei diesen Untersuchungen bei einer Energie von 87.1 eV sogar nur Beugungsreflexe gefunden, die einer der Adsorbatdomänen zuzuordnen sind; aus der Auslöschung weiterer Reflexe bei dieser Energie wurde auf eine zweite Gleitspiegelebene geschlossen, die parallel zur kurzen Kante der Elementarzelle verläuft [80]. Dieser Befund wird allerdings in einer zweiten Veröffentlichung [82] eingeschränkt, da nach Meinung der Autoren der mit LEED maximal nachweisbare Neigungswinkel der Moleküle  $\pm 5^\circ$  beträgt. Mit HAS konnten diese Befunde nicht bestätigt oder entkräftet werden, da bei den durchgeführten Untersuchungen keine Ungleichverteilung der Domänen beobachtet wurde.

Weder mit LEED noch mit HAS wurde für das Adsorbat  $\text{CO}_2$ -MgO(100) eine Überstruktur oberhalb 93 K nachgewiesen.

In den mit HAS durchgeführten Phononenmessungen an der Monolage  $\text{CO}_2$ -MgO(100) wurden intensive Einsteinmoden bei  $\Delta E = -6.2$  meV,  $\Delta E = -9.3$  meV und  $\Delta E = -18.4$  meV sowie intensitätsschwächere Moden bei  $\Delta E = -12.6$  meV und  $\Delta E = -15.4$  meV beobachtet [317]. Dabei werden die Moden bei  $\Delta E = -6.2$  meV und  $\Delta E = -9.3$  meV jeweils der Grundschiwingung einer frustrierten Rotation oder Translation zugeordnet; die Moden bei  $\Delta E = -12.6$  meV und  $\Delta E = -18.4$  meV entsprechen den zweiten Harmonischen der Grundschiwingungen, die Mode bei  $\Delta E = -15.4$  meV ergibt sich als Kombination der beiden Grundschiwingungen. Im Gegensatz zu der Monolage  $\text{CO}_2$ -NaCl(100) [68,74], die stark dispersionsbehaftete Moden aufweist, wird für das Adsorptionssystem  $\text{CO}_2$ -MgO(100) nur die Abspaltung einer dispersive Mode von der Einsteinmode bei  $\Delta E = -15.4$  meV beobachtet. Da der Grad der Dispersion der beobachteten Moden ein Maß für die Stärke der lateralen Wechselwirkung in der Schicht darstellt, ist vermutlich die laterale Wechselwirkung in der Monolage  $\text{CO}_2$  an MgO(100) deutlich geringer als die des  $\text{CO}_2$  adsorbiert an NaCl(100).

Mittels SPA-LEED wurden die MgO(100)-UHV-Spaltflächen in [193,195,318] charakterisiert und eine anisotrope Verbreiterung der Beugungsreflexe beobachtet, die in Übereinstimmung mit einer bevorzugten Ausrichtung der Stufen parallel zur Spalttrichtung ( $\langle 001 \rangle$ -Richtung) steht. Die  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur des Adsorptionssystems  $\text{CO}_2$ -MgO(100) wurde bestätigt; auch hier wird eine Gleitspiegelebene, indiziert durch fehlende Überstrukturspots, nachgewiesen. Die um  $90^\circ$  rotierten Adsorbatdomänen waren dabei bevorzugt entlang der langen Kante der Elementarzelle in  $\langle 010 \rangle$ -Richtung ausgerichtet, d.h. die Vorzugsorientierung der Stufen des Substrats bewirkt eine bevorzugte Ausrichtung der Adsorbatelementarzellen. Mit FTIR-Spektroskopie wurden für die Monolage zwei Absorptionen bei  $2334$  und  $2308$   $\text{cm}^{-1}$  gefunden, die mit Hilfe von Isotopomerenmischungen einer Korrelationsfeldaufspaltung von energetisch äquivalenten, aber translatorisch unterscheidbaren Molekülen zugeordnet werden konnten.

Aus der Kombination der vorgestellten Ergebnisse wurde von MEINE [195] ein Strukturvorschlag für die  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur der Monolage  $\text{CO}_2$ -MgO(100) abgeleitet. Als Raumgruppe wurde auf  $pg$ -Symmetrie geschlossen; die Elementarzelle enthält unter Berücksichtigung von sterischen Gesichtspunkten zwei Moleküle. Die Positionen der Moleküle in der Elementarzelle sind  $(0,0)$  und  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ; aus der Auswertung der Polarisationsabhängigkeit ergibt sich dabei ein Molekülneigungswinkel von  $20^\circ \pm 6^\circ$  relativ zur Oberfläche. Da die Orientierung der Gleitspiegelebene nicht eindeutig geklärt werden konnte, beträgt der Azimutwinkel, den die Projektionen der Molekülachsen der beiden  $\text{CO}_2$ -Moleküle auf die Oberfläche einschließen, entweder  $132^\circ \pm 10^\circ$  oder  $48^\circ \pm 10^\circ$ .

Für Adsorptionstemperaturen oberhalb 95 K wurden an unter Luft gespaltenen MgO-Kristallen polarisationsabhängige, asymmetrische Absorptionen bei  $2373$  und  $2337$   $\text{cm}^{-1}$  gefunden [195]. Das der hochfrequenten Absorption zugrundeliegende Übergangsdipolmoment ist senkrecht zur Oberfläche orientiert, das der niederfrequenten Absorption schließt mit der Oberfläche einen Winkel von  $16^\circ \pm 6^\circ$  ein. Diese Absorptionen wurden physisorbierten  $\text{CO}_2$ -Molekülen zugeordnet; es konnte nicht geklärt werden, ob die Banden durch chemisch verschiedene Spezies entstehen.

Im folgenden werden nur die für die vorliegende Arbeit relevanten Resultate der theoretische Modellierung der Physisorption von  $\text{CO}_2$  an der MgO-Oberfläche zusammengefaßt; theoretische Berechnungen, die die Chemisorption von  $\text{CO}_2$  an der MgO-Oberfläche behandeln, sollen nicht vorgestellt werden



(s. z.B. [309,319-321]). Rechnungen, die von DAGEFÖRDE im Arbeitskreis HEIDBERG zur Struktur- und Energieberechnung der Adsorption von  $\text{CO}_2$  an  $\text{MgO}(100)$  bei Sub- und Monolagenbedeckung ausgeführt wurden [322], sind an dieser Stelle ebenfalls nicht behandelt, da sie in Kapitel 6.3.1 ausführlich diskutiert werden.

Erste ab initio-Clusterrechnungen von PACCHIONI [122] zeigen, daß Physisorption an den Terrassenplätzen der Oberfläche erfolgt, Chemisorption dagegen nur an den niedrig koordinierten Defektplätzen; dieser Prozeß wird als nicht-aktiviert berechnet. Für die Physisorption an Terrassenplätzen bei niedrigen Bedeckungen, d.h. isolierten Molekülen, ergibt sich ein über dem Mg-Kation senkrecht zur Oberfläche orientiertes  $\text{CO}_2$ -Molekül. Energetisch fast gleichwertig ist eine Adsorptionsgeometrie mit einem parallel zur Oberfläche orientierten  $\text{CO}_2$ -Molekül, das entlang der Verbindungslinie von zwei Mg-Kationen ausgerichtet ist.

Intensive theoretische Berechnungen zur Adsorption von  $\text{CO}_2$  an der  $\text{MgO}(100)$ -Oberfläche wurden in der Arbeitsgruppe von GIRARDET in Besancon durchgeführt [82,93,95,97-99,101]. In [93] wurden die Adsorptionsgeometrien für ein isoliertes Molekül sowie die Monolage bei gegebener Struktur bestimmt. Danach adsorbiert ein isoliertes  $\text{CO}_2$ -Molekül parallel zur Oberfläche und richtet sich entlang der Mg-Mg-Verbindungslinie aus. In der Monolage der  $(2\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur ist die Adsorptionsgeometrie der zwei  $\text{CO}_2$ -Moleküle in der Elementarzelle vergleichbar. Sie bilden eine in-plane-Fischgräten-Struktur, in der die Moleküle parallel zur Oberfläche adsorbieren, untereinander einen Winkel von  $90^\circ$  einschließen, und bei der die Molekülachse parallel zur Mg-Mg-Verbindungslinie verläuft. Diese Struktur mit pgg-Symmetrie hat im Vergleich zu anderen mit -479 meV die niedrigste Energie. Nach [82], wo ein Vergleich zwischen LEED-Experimenten und theoretischen Berechnungen angestrebt wird, wird eine leichte Abweichung von der soeben diskutierten Geometrie vorgeschlagen, bei der ein maximaler Neigungswinkel von  $\leq 5^\circ$  der  $\text{CO}_2$ -Moleküle zur Oberfläche berücksichtigt wird, der die Symmetrie von pgg auf pg reduziert.

Basierend auf diesen Berechnungen wurden von GIRARDET et al. Studien ausgeführt, deren Ziel es war, aus den theoretischen Resultaten eine experimentelle Observable zu bestimmen, die einen direkten Vergleich zwischen Theorie und Experiment zuläßt. In [95] ist als Observable das polarisierte IR-Spektrum gewählt; vergleichend werden für die Adsorptionssysteme  $\text{CO}_2$  an  $\text{NaCl}(100)$  und  $\text{MgO}(100)$  die p- und s-polarisierten IR-Spektren der Monolagen im Bereich der  $\nu_3$ - und  $\nu_2$ -Schwingung berechnet. Sie sind qualitativ in guter Übereinstimmung mit experimentellen Spektren, weisen jedoch Diskrepanzen z.B. bezüglich der Frequenzaufspaltung der beiden Adsorptionssysteme auf: sie wird für  $\text{CO}_2$ - $\text{NaCl}(100)$  größer berechnet als für  $\text{CO}_2$ - $\text{MgO}(100)$ , im Gegensatz zu den experimentellen Befunden, die eine umgekehrte Reihenfolge der Größe der Aufspaltung ergeben. Diese Diskrepanz läßt Zweifel an der Gültigkeit der Modellparameter zu.

Fortgesetzt wird diese Serie von theoretischen Untersuchungen mit der Bestimmung der Adsorptionsgeometrie sowie einiger experimenteller Observablen für die Adsorption isolierter  $\text{CO}_2$ -Moleküle an Terrassen- und Stufenplätzen [97]. In Tabelle 2.9 ist die Adsorptionsgeometrie von  $\text{CO}_2$ - $\text{MgO}(100)$  an Terrassen- und Stufenplätzen zusammengefaßt; dabei ergeben sich für die Stufengeometrien jeweils zwei nahezu gleichberechtigte Adsorptionsplätze. Darüber hinaus wurden neben den Diffusionswegen und den Frequenzen der externen Schwingungen der  $\text{CO}_2$ -Moleküle in den verschiedenen Adsorptionsgeometrien auch die Frequenzen und Intensitäten der Normalschwingungen, normiert auf die  $\nu_3$ -Schwingung des isolierten Moleküls unter diesen Bedingungen, bestimmt; die Werte sind in Tabelle 2.10 angegeben.

Adsorptionsplatz	x (Å)	y (Å)	z (Å)	$\vartheta$ (°)	$\varphi$ (°)	$V_{MS}$ (meV)	
Terrasse	1.05	1.05	2.47	90	45	-344	
einfache Stufe	1	3.12	2.44	3.08	52	3	-519
	2	3.12	3.03	2.44	85	37	-505
doppelte Stufe	1	3.16	2.44	3.03	53	5	-521
	2	3.16	3.03	2.44	86	37	-523

Tab. 2.9: Adsorptionsgeometrie eines isolierten  $\text{CO}_2$ -Moleküls an Terrassen- und Stufenplätzen des  $\text{MgO}(100)$  [97]. x,y: Koordinaten in der Oberflächenebene; z: Molekülstand zur Oberfläche;  $\vartheta$ : Neigungswinkel der Molekülachse relativ zur Oberflächennormale;  $\varphi$ : Azimutwinkel;  $V_{MS}$ : Adsorptionspotential.

	$Q_1$		$Q_2$		$Q_3$	
	$\nu_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$I_1/I_3$	$\nu_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$I_2/I_3$	$\nu_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$I_3/I_3$
Gasphase						
$^{12}\text{CO}_2$	1338		655		2345	
$^{13}\text{CO}_2$	1338		637		2279	
Terrasse						
$^{12}\text{CO}_2\text{-MgO}$	1328	0	684 - 666	0.12	2327	1
$^{13}\text{CO}_2\text{-MgO}$	1328	0	664 - 647	0.12	2261	1
Stufe						
$^{12}\text{CO}_2\text{-MgO}$	1326	$10^{-4}$	689 - 663		2324	1
$^{13}\text{CO}_2\text{-MgO}$	1327	$10^{-4}$	669 - 645		2258	

Tab. 2.10: IR-Schwingungsfrequenzen der Normalschwingungen eines isolierten  $\text{CO}_2$ -Moleküls in der Gasphase und bei Adsorption an Terrassen- und Stufenplätzen des  $\text{MgO}$  [97].

Aus den Adsorptionspotentialen und den berechneten externen Moden wird an den Terrassenplätzen die isostere Adsorptionswärme bei 80 K zu 328 meV, an den Stufen zu 501 meV bestimmt; für Belegungen nahe der Sättigungsbelegung beträgt die isostere Adsorptionswärme 479 meV, im Einklang mit starker lateraler Wechselwirkung. Interessant ist, daß an den Stufen - im Gegensatz zur Adsorption auf Terrassen - die in der Gasphase inaktive symmetrische Streckschwingung  $\nu_1$  IR-aktiv werden soll, allerdings nur mit  $10^{-4}$  der Intensität der  $\nu_3$ . Hier bietet sich theoretisch eine Möglichkeit zur Bestimmung der Stufendichte.

Aufbauend auf letzterer Studie wurde in [98] die Wechselwirkung zwischen Molekülen und Stufen detailliert untersucht, um den Einfluß der Stufe auf die Aggregation der Admoleküle zu belegen. Sowohl für NaCl als auch für MgO wird gefunden, daß die Adsorption an Stufenplätzen energetisch deutlich bevorzugt ist. Im Unterschied zum NaCl wird für die Adsorption von  $\text{CO}_2$  an MgO-Stufen eine nahezu identische Orientierung der Moleküle wie an den Terrassenplätzen berechnet; aus den deutlich höheren Adsorptionswärmen kann daher geschlossen werden, daß die Stufe einen starken "trapping effect" ausübt: Die Adsorption von  $\text{CO}_2$ -Molekülen an Stufen mit vergleichbarer Orientierung der Moleküle wie in der Monolage (vgl. Tabelle 2.9) führt zu „Adsorptionslinien“, die eine Vororientierung für die Adsorbatinseln auf der Terrasse darstellen. Dies kann an Oberflächen, die eine bevorzugte Stufenorientierung aufweisen, zu einer Ungleichverteilung der Adsorbatdomänen führen, wie sie für die Adsorption von  $\text{CO}_2$  an MgO(100)-UHV-Spaltflächen auch beobachtet wurde.

Von LAKLIFI und GIRARDET [99] wurde die Linienbreite von IR-Absorptionen unter Berücksichtigung homogener Verbreiterungsmechanismen berechnet. Für Temperaturen  $< 20$  K liefert demnach die homogene Verbreiterung keinen signifikanten Beitrag zur Linienform; sie beträgt bei 20 K  $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  sowohl für die  $\nu_2$ - als auch die  $\nu_3$ -Schwingung des  $\text{CO}_2$ . Der Unterschied von mindestens einer Größenordnung zu den experimentell beobachteten Linienbreiten wird durch (i) Inhomogenitäten der Oberfläche und (ii) dynamische, laterale Wechselwirkungen der Admoleküle in Inseln mit endlicher Größe erklärt. Erst bei Temperaturerhöhung auf 80 K wird in der Rechnung ein signifikanter Beitrag der homogenen Linienverbreiterung bestimmt; für  $\text{CO}_2$  wird bei dieser Temperatur der Anteil der homogenen Verbreiterungsmechanismen zu  $0.2\text{-}0.4 \text{ cm}^{-1}$  berechnet.

Zum Abschluß dieses Abschnitts über ausgewählte theoretische Arbeiten zur Adsorption von  $\text{CO}_2$  an MgO(100) werden Resultate der Arbeitsgruppe JUG vorgestellt, die mit SINDO1, einer semi-empirischen Molekülorbital-Methode, erhalten wurden [102,107,323,324]. Diese Rechnungen ergeben in Übereinstimmung mit denen von GIRARDET et al. [93] für das isolierte  $\text{CO}_2$ -Molekül auf der flachen MgO(100)-Oberfläche das Mg-Kation als Adsorptionsplatz; das Molekül ist parallel zur Oberfläche orientiert und entlang der Mg-Mg-Verbindungsline ausgerichtet. Die Adsorptionsenergie  $E_{\text{Ad}}$  beträgt  $30.5 \text{ kJ/mol}$  [107,324]. Für die Monolage  $\text{CO}_2$  an MgO(100) wurde neben der experimentell beobachteten  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur auch eine Struktur mit  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie berechnet. In beiden wurde eine Bedeckung der Oberfläche von  $0.5 \text{ CO}_2$ -Molekülen je MgO-Ionenpaar angenommen. Die Adsorptionsgeometrie der Monoschicht ist identisch mit der in der Submonolage berechneten und auch die Adsorptionsenergie erhöht sich nur im Fall der  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur geringfügig um  $0.5 \text{ kJ/mol}$ , so daß auf sehr geringe laterale Wechselwirkung in der Schicht geschlossen werden kann [107,324]. In einer neueren Rechnung wurde im Rahmen von SINDO1 anstelle des freien MgO-Clusters ein Pseudoatom eingebettet verwendet, der zu einer besseren Beschreibung führt [323]. Die für die  $\text{CO}_2$ -Adsorption in der Sub- und Monolage beschriebenen Resultate werden durch diese Rechnungen bestätigt, allerdings ist die für die Monoschicht bestimmte Adsorptionsenergie mit  $35 \text{ kJ/mol}$  um  $4 \text{ kJ/mol}$  größer als bei Verwendung eines freien Clusters. Erste Rechnungen zur Inselbildung des  $\text{CO}_2$  auf der MgO(100)-Oberfläche unter Vorgabe verschiedener Startkonfigurationen mit zwei bis sechs Molekülen zeigen in Abhängigkeit von der Anordnung nur geringe Unterschiede in der Adsorptionsenergie von ca.  $1 \text{ kJ/mol}$  [323].

## 3. Untersuchungsmethoden und experimenteller Aufbau

### 3.1 Die Methoden - Möglichkeiten und Realisierung

Untersuchungen von Adsorbaten an Isolatoreinkristallen erfordern keine ungewöhnlichen, aber doch spezielle Methoden, da in diesen Systemen bei Anwendung von auf geladenen Teilchen oder hoch-energetischer Strahlung basierenden Verfahren mit Aufladungsphänomenen und mit Adsorbat-, gegebenenfalls auch mit Substratzerstörung zu rechnen ist. Die experimentellen Untersuchungen zur Adsorption von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  an  $\text{MgO}(100)$ -Spaltflächen wurden unter Ultrahochvakuum-Bedingungen überwiegend mit der nicht-destruktiven, polarisationsabhängigen Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie sowie Beugung langsamer Elektronen unter Verwendung extrem geringer Elektronenströme durchgeführt. Im Rahmen der Charakterisierung der Oberflächenmorphologie konnten zudem erste Ergebnisse mit Raster-Kraftmikroskopie gewonnen werden.

Im folgenden Kapitel werden kurz die Prinzipien der angewandten Methoden, ihre Leistungsfähigkeit und ihre Grenzen vorgestellt sowie die experimentelle Durchführung beschrieben.

#### 3.1.1 Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie

Die Infrarot-Schwingungsspektroskopie ist aufgrund der eingehenden molekularen Parameter, wie Masse der schwingenden Atome und Kraftkonstante der Bindung, eine sehr substanzspezifische Methode. In der Oberflächenforschung hat sich diese Methode vor allem mit der kommerziellen Verfügbarkeit hochentwickelter Fourier-Transform-Infrarotspektrometer durchgesetzt. Diese Entwicklung, bei der die bis dahin verwendeten Gitterspektrometer zunehmend durch die überlegenen FTIR-Geräte abgelöst wurden, war vor allem möglich durch Fortschritte in der Computertechnik und in der Elektronik, durch die Rechner mit hinreichender Leistung sowie leistungsfähige A/D-Wandler zur Verfügung standen. Parallel dazu wurden Detektorelemente von reproduzierbar hoher Qualität verfügbar. Die Vorteile der FTIR-Spektroskopie gegenüber den anderen schwingungsspektroskopischen Untersuchungsmethoden in der Oberflächenforschung liegen einerseits in der ausgezeichneten Auflösung, die routinemäßig erreicht wird, und zum anderen in der Tatsache, daß sie nicht invasiv auf die zu untersuchenden Systeme wirkt; dies ist z.B. bei hochauflösender Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (HREELS) nicht unbedingt gewährleistet.

##### 3.1.1.1 Prinzip und Informationsgehalt

Im folgenden Abschnitt werden die Grundlagen der FTIR-Spektroskopie dargestellt; für eine ausführliche Übersicht sei auf die Monographie von GRIFFITHS und DE HASETH [325] sowie die Arbeiten von HERRES und GRONHOLZ [326-328] verwiesen.

Im Gegensatz zu den dispersiven Gittergeräten kann in Fourier-Transform-Infrarotspektrometern vollständig auf die spektrale Aufspaltung des Lichtes durch Beugungsgitter oder Prismen verzichtet

werden. Das Licht der Quelle wird gebündelt und durchläuft zunächst den wesentlichen Teil der Optik, das Interferometer, dessen Bau auf verschiedene Arten realisiert werden kann (vgl. Kapitel 3.1.1.2). In dem gebräuchlichsten Typ, dem Michelson-Interferometer, gelangt die von der Quelle ausgehende Strahlung zum Strahlteiler, von dem im Idealfall 50% des Lichtes auf einen festen Spiegel reflektiert werden; die durch den Strahlteiler transmittierten restlichen 50% fallen auf einen beweglichen Spiegel. Die beiden Teilstrahlen rekombinieren nach Reflexion an den Spiegeln auf dem Strahlteiler, werden auf die Probe fokussiert und letztlich mit einem empfindlichen Detektor nachgewiesen; sie sind in Abhängigkeit von der Lichtwellenlänge und der Auslenkung des beweglichen Spiegels phasenverschoben und interferieren. Das dabei im Ortsraum gemessene Interferogramm  $I(x)$  - Intensität als Funktion der Wegdifferenz der Teilstrahlen -

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\nu) \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot \nu \cdot x) d\nu \quad 3.1$$

kann durch Fourier-Transformation in den Frequenzraum  $I(\nu)$  - Intensität als Funktion der Frequenz - umgerechnet werden:

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x) \cdot \exp(-2 \cdot \pi \cdot i \cdot x \cdot \nu) dx \quad 3.2$$

Dieser Aufbau führt zu entscheidenden Vorteilen gegenüber dispersiven Geräten:

(i) Multiplex- oder Fellgett-Vorteil

Im Gegensatz zu dispersiven Geräten, bei denen das durch Prismen und/oder Beugungsgitter frequenzaufgespaltene IR-Spektrum nacheinander nachgewiesen wird, treffen bei FTIR-Geräten alle Frequenzen gleichzeitig auf den Detektor. Dadurch kann das Spektrum entweder wesentlich schneller aufgezeichnet oder bei in beiden Verfahren vergleichbarer Meßzeit durch Summation vieler Scans das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR) erheblich verbessert werden.

(ii) Jacquinot-Vorteil

Bei dispersiven Geräten wird durch Ein- und Austrittsspalt ein erheblicher Anteil der Strahlung ausgeblendet; dieser Effekt wird um so signifikanter, je besser die Auflösung gewählt wird. Demgegenüber wird bei Interferometern die Auflösung allein über die optische Wegdifferenz der beiden Teilstrahlen erreicht (s.u.); sie arbeiten daher meist mit kreisförmigen Aperturen, die einen wesentlich größeren Strahlungsdurchsatz und damit ein besseres SNR erlauben.

Einschränkend ist allerdings bei der Interferometrie zu beachten, daß Kohärenz der Strahlung über die gesamte optische Weglänge gegeben sein muß. Diese Bedingung kann für große Spiegelauslenkungen nur von einer Punktquelle erfüllt werden, so daß für alle größeren Quellenaperturen bei gegebener Auflösung und damit optischer Weglänge eine maximale Wellenzahl existiert, für die die Bedingung der möglichen konstruktiven Interferenz noch erfüllt ist. Sie ergibt sich zu:

$$\tilde{\nu}_{max} = \frac{8 \cdot f_{col}^2 \cdot \Delta\tilde{\nu}}{0.9 \cdot d_{apt}^2} \quad 3.3$$

mit:  $f_{col}$  = Brennweite des Kollimationsspiegels (IFS 120 HR: 41.8 cm)  
 $d_{apt}$  = Durchmesser der Apertur in cm.

Hohe Auflösungen erfordern in der Regel eine Reduktion der Apertur und damit der Lichtintensität. Die beobachtete Frequenz wird ebenfalls durch die Wahl der Apertur beeinflusst; die wahre Frequenz berechnet sich über:

$$\tilde{\nu}_{beob} = \tilde{\nu}_{wahr} \cdot \left( 1 - \frac{d_{apt}^2}{16 \cdot f_{col}^2} \right) \quad 3.4$$

(iii) Connes-Vorteil

Durch den Einsatz eines HeNe-Lasers, relativ zu dessen Interferogramm die Datenerfassung synchronisiert wird, verfügt das FTIR-Spektrometer automatisch über einen sehr exakten Frequenzstandard.

(iv) Die nominell erreichbare Auflösung (RES) eines Interferometers wird allein durch die optische Wegdifferenz (OWD) bestimmt:

$$OWD = \frac{0.9}{RES} \quad 3.5$$

Daher sind mit Interferometern relativ einfache Auflösungen zu erreichen, die mit dispersiven Geräten nicht oder nur sehr schwierig zu realisieren wären. Daß diese hohen Auflösungen zur Untersuchung der IR-Schwingungen von Adsorbaten erforderlich sein können, zeigt sich z.B. für das System CO an NaCl(100), für das Halbwertsbreiten der Absorptionen bis herab zu  $0.025 \text{ cm}^{-1}$  gemessen wurden [147,149-151,153,156].

Da in adsorbierten Schichten im Monolagen- oder Submonolagenbereich die Zahl der Absorber sehr klein ist, ist ein großes SNR bedeutsam für das Gelingen des Experiments. Allgemein kann das SNR nach folgender Formel abgeschätzt werden:

$$SNR = U_{\tilde{\nu}}(T) \cdot \theta \cdot \Delta\tilde{\nu} \cdot \sqrt{t} \cdot \xi \cdot D^* / \sqrt{A_D} \quad 3.6$$

mit:  $U_{\tilde{\nu}}(T)$ : spektrale Strahlungsdichte [W/(sr·cm)]  
 $\Delta\tilde{\nu}$ : Auflösung [ $\text{cm}^{-1}$ ]  
 $t$ : Meßzeit [s]  
 $\xi$ : Effizienz des Interferometers  
 $\theta$ : Strahlungsdurchsatz des Interferometers [ $\text{cm}^2 \cdot \text{sr}$ ]  
 $D^*$ : spezifische Detektivität des Detektors [ $\text{cm} \cdot \sqrt{\text{Hz/W}}$ ]  
 $A_D$ : Fläche des Detektorelements [ $\text{cm}^2$ ].

In Gleichung 3.6 sind mehrere Größen enthalten, die unter Umständen im Experiment variiert und optimiert werden können. Die spektrale Strahlungsdichte ist in der Regel durch die Wahl der Strahlungsquelle vorgegeben; so ist sie z.B. für eine Wolframlampe aufgrund der höheren Betriebstemperatur größer als für einen Globar (SiC). Der Strahlungsdurchsatz wird durch die Apertur bestimmt, die, wie oben beschrieben, nur in einem bestimmten Rahmen veränderbar ist. Die Auflösung wird gewählt und hat großen Einfluß auf das SNR, da sie linear mit diesem zusammenhängt, während die Meßzeit nur mit der Wurzel eingeht; dies bedeutet, daß bei einer Verdopplung der Auflösung die vierfache Meßzeit erforderlich ist, um ein vergleichbares SNR zu erreichen. Die den Detektor betreffenden Parameter können nicht direkt beeinflußt werden; allerdings hängt die Detektivität von der Modulationsfrequenz ab, die durch die Spiegelgeschwindigkeit des Scanners variiert werden kann.

In die Effizienz des Interferometers gehen sowohl fest vorgegebene, als auch beeinflussbare Größen ein. Nicht veränderliche Größen sind z.B. die Reflexionsverluste an optischen Elementen. Einfluß auf das SNR kann neben der optischen Justierung jedoch auch durch die Wahl passender elektronischer Parameter (Schaltverstärker, Haupt- und Vorverstärker, elektrische Hoch- und Tiefpaßfilter) genommen werden. Weitere Einflußgrößen sind z.B. optische und/oder digitale Filter, Phasenkorrekturen, Apodisationsfunktionen u.a.m. Diese Vielzahl von Einflußgrößen gibt einen großen Spielraum für das erreichbare SNR, so daß es in der Regel empfehlenswert ist, in Testmessungen die optimale Kombination der Parameter zu suchen.

Neben den experimentellen Einflußgrößen müssen auch mathematisch bedingte Effekte berücksichtigt werden, da das Interferogramm aus einer endlichen Anzahl diskreter Datenpunkte besteht; eine davon ist die Faltungsgrenze in der Fourier-Transformation. Der Zeitpunkt der Datenaufnahme wird durch den als Frequenzstandard eingesetzten HeNe-Laser vorgegeben: Aus dem Laserlicht der Wellenlänge  $\lambda \approx 632 \text{ nm}$  wird ein kosinusförmiges Interferogramm erzeugt, dessen Nulldurchgänge als Triggerpulse für die Datenaufnahme genutzt werden. Somit sind die Datenpunkte zwar hochgenau festgelegt, ohne weitere Hilfsmittel ist aber auch der verfügbare Wellenzahlbereich nach oben hin durch die Frequenz des Lasers auf die sogenannte Nyquist-Grenze, d.h. ca.  $15800 \text{ cm}^{-1}$ , beschränkt. Größere Wellenzahlen können allerdings durch elektronische Vervielfachung der Triggerpulse erreicht werden, wodurch der Frequenzbereich bis zu  $\geq 63200 \text{ cm}^{-1}$ , d.h. bis in den UV-Bereich, erweiterbar ist.

Die Fourier-Transformation des diskreten Interferogramms wird mit einem Fast-Fourier-Transform-Algorithmus über insgesamt N Punkte ausgeführt, der wiederum N Punkte im Spektrum erzeugt:

$$I(k \cdot \Delta\tilde{\nu}) = \sum I(n \cdot \Delta x) \cdot \left( \exp\left(-\frac{2 \cdot \pi \cdot i \cdot n \cdot k}{N}\right) \right). \quad 3.7$$

In der Regel werden dabei zusätzliche mathematische Operationen angewandt, um Artefakte, die sich aufgrund des diskreten, endlichen Interferogramms anstelle eines kontinuierlichen, unendlichen ergeben, zu vermeiden oder zumindest zu vermindern; die für den Anwender wichtigsten sind hier kurz aufgeführt:

(i) Zerofilling

Da die endliche Zahl von N Datenpunkten auch nur zu N Stützpunkten im Spektrum führt, werden Absorptionen, deren Maximum zwischen diesen Stützpunkten liegt, verfälscht dargestellt: Das er-

haltene Spektrum wird wie durch einen Lattenzaun beobachtet ("picket-fence-Effekt"). Die korrekte Darstellung von Absorptionen kann erreicht werden, wenn an das Ende eines gemessenen Interferogramms Nullen angefügt werden ("Zerofilling"). Durch die Fourier-Transformation entstehen dabei zusätzliche Stützpunkte zwischen den gemessenen Punkten ohne fehlerhafte Beeinflussung der Linienform; Zerofilling ist daher allen Polynom-Interpolationsmethoden überlegen, die im Frequenzraum arbeiten.

(ii) Apodisation

Bei Absorptionen, die an der Auflösungsgrenze gemessen werden, können neben dieser Absorption Nebenpeaks zu beobachten sein ("leakage-effect"). Diese resultieren aus dem abrupten Abbruch des Interferogramms nach N Punkten und sind zurückzuführen auf die Faltung des Spektrums mit der Fourier-Transformierten einer Rechtecksfunktion. Vermieden oder vermindert wird dieser Effekt durch die Multiplikation des Interferogramms mit einer sanft gegen Null abfallenden Funktion. Diese sogenannte "Apodisation" nimmt allerdings Einfluß auf die nominelle Auflösung der Spektren; für gängige Apodisationsfunktionen ist der Zusammenhang in Tabelle 3.1 angegeben.

Apodisation APF	minimale Linienbreite	Beziehung zur Auflösung RES
Boxcar, BX	0.61/OWD	0.68 · RES
Norton-Beer, weak, U1	0.73/OWD	0.81 · RES
Triangular, TR	0.9/OWD	RES
Blackman-Harris, 3-term, B3	0.92/OWD	1.02 · RES
Happ-Genzel, HG	1.1/OWD	1.23 · RES
Blackman-Harris, 4-term, B4	1.4/OWD	1.52 · RES

Tab. 3.1 : Zusammenhang zwischen der nominellen und der tatsächlich erreichbaren Auflösung sowie der Linienbreite als Funktion der gewählten Apodisationsfunktion (nach [329]).

Für die Auswertung von Infrarotspektren einfacher Adsorbate an Isolatoreinkristallflächen sind mehrere Größen von entscheidender Bedeutung: die Frequenz maximaler Absorption, die Bandenzahl, die integrale Absorption, die Halbwertsbreite, die Bandenform und insbesondere die Polarisationsabhängigkeit. Sie werden im folgenden vorgestellt.

(i) *Frequenz maximaler Absorption*

Im Modell des zweiatomigen harmonischen Oszillators wird die Schwingungsfrequenz durch eine einfache Verknüpfung von reduzierter Masse und Kraftkonstante beschrieben; es gilt:

$$\nu = \frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Die Adsorption eines Moleküls an der Oberfläche führt zu einer Änderung des Potentials, in dem das Molekül schwingt, und somit zu einer Änderung der Schwingungsfrequenz. Aus dem Grad der Störung,



d.h. aus der Frequenzverschiebung der Absorption des adsorbierten relativ zu der des freien Moleküls in der Gasphase, können Rückschlüsse auf den Bindungszustand gezogen werden: Bei kleinen Verschiebungen liegt im allgemeinen eine schwache Wechselwirkung vor, die auf Physisorption deutet und - zumindest an Ionenkristallen - im wesentlichen auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruht. Dabei kann die Richtung der Frequenzverschiebung indikativ für den Bindungszustand des Moleküls sein; so wird z.B. für CO bei einer Rotverschiebung auf eine Bindung zum Substrat über das Sauerstoffatom, bei einer Blauverschiebung über das Kohlenstoffatom geschlossen [120,124,126,128,173,186].

Eine im allgemeinen deutlich größere Frequenzänderung wird für Chemisorptionssysteme beobachtet, bei denen Verschiebungen um einige zehn bis hundert Wellenzahlen zu kleineren Frequenzen auf eine deutliche Schwächung der Bindung(en) im Molekül schließen lassen.

Eine Ausnahme von dieser sehr allgemeinen Betrachtung stellen Systeme dar, die Wasserstoffbrücken ausbilden können. Hier wird eine starke Rotverschiebung, die mit einer extremen Verbreiterung der Absorptionen verbunden ist, beobachtet, obwohl zumindest die bislang an Isolatorsubstraten bestimmten Adsorptionswärmen eher im Bereich "normaler" Physisorbate einzuordnen sind. In Adsorptionssystemen kann diese Verbreiterung wahrscheinlich am ehesten über eine starke anharmonische Kopplung der A-H...B-Mode an die A-B-Schwingung dieser 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung erklärt werden [330].

Zusätzlich zu diesen generellen Aspekten müssen belegungsabhängige Effekte beachtet werden. Es erweist sich dabei als sinnvoll, die Gesamtverschiebung in einen statischen Anteil, der die Wechselwirkungen mit dem Substrat und benachbarten Molekülen über statische Effekte beschreibt, und einen dynamischen Anteil, der durch die Kopplung der Moleküle über Felder ihrer schwingenden Dipole bewirkt wird, zu zerlegen. Die Trennung der beiden Anteile ermöglicht Aussagen über diese Wechselwirkungen und kann mit Hilfe von Isotopomerenmischungen erfolgen. Dabei werden stark verdünnte Isotopomere - im Idealfall ist ein Isotopomer nur von einer anderen Spezies umgeben - untersucht, deren chemische Umgebung identisch mit der ihrer Nachbaratome ist, die von diesen aber völlig schwingungsentkoppelt sind. Für diesen Grenzfall sind beobachtete Frequenzverschiebungen ausschließlich auf statische Effekte zurückzuführen.

Für die dynamische Dipol-Dipol-Kopplung stellten MAHAN und LUCAS eine Gleichung auf, die die Veränderung der Singleton-Frequenz  $\nu_0$  eines schwingenden isolierten Moleküls durch Kopplung für den Fall eines Moleküls in der Elementarzelle behandelt [331]:

$$\left(\frac{\nu}{\nu_0}\right)^2 = 1 + \frac{\theta \cdot \alpha_v \cdot \tilde{U}(0)}{1 + \theta \cdot \alpha_e \cdot \tilde{U}(0)} \quad 3.8$$

mit:

- $\nu$  : Frequenz unter Berücksichtigung der Kopplung
- $\nu_0$  : Singleton-Frequenz
- $\theta$  : Belegungsgrad
- $\alpha_v$  : Schwingungspolarisierbarkeit
- $\alpha_e$  : elektronische Polarisierbarkeit
- $\tilde{U}(0)$  : Wechselwirkungspotential.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird in Kapitel 4. näher auf Modelle zur Beschreibung von Schwingungskopplungen in Adsorptionssystemen eingegangen.

(ii) *Zahl der Absorptionen*

Wichtige Strukturinformationen werden über die Zahl der Absorptionen, die im Spektralbereich einer (nicht-entarteten) Fundamentalschwingung zu beobachten sind, geliefert: Generell sind für  $m$  Moleküle in einer Elementarzelle  $m$  Schwingungen zu erwarten, die jedoch nicht alle infrarotaktiv sein müssen oder deren Frequenzaufspaltung für einen separaten Nachweis nicht hinreichend groß sein muß. In der Regel kann nur auf die Mindestanzahl von Molekülen geschlossen werden.

Die Multiplizierung der Absorptionen ist allgemein auf zwei Ursachen zurückführbar. Als Beispiel kann für den Fall zweier Absorptionen auf mindestens zwei Moleküle in jeder Elementarzelle geschlossen werden. Die Aufspaltung kann dabei einerseits durch zwei Moleküle verursacht sein, die an energetisch inäquivalente Adsorptionsplätze gebunden sind, so daß die unterschiedlichen Adsorptionspotentiale zu zwei Schwingungsfrequenzen führen. Andererseits kann eine Aufspaltung auch gefunden werden für energetisch äquivalent adsorbierte Moleküle in einer Elementarzelle, die nicht durch eine einfache Translation ineinander überführbar sind. Diese Moleküle koppeln über ihre Dipolfelder miteinander, wobei sowohl die gleich- als auch die gegensinnige Kopplung in der Schicht möglich ist und zu einer Aufspaltung in eine In-Phase- und eine Außer-Phase-Schwingung führt (vgl. Abbildung 3.1); als Folge dieser Kopplung wird also eine sogenannte "Korrelationsfeld-" oder auch "Davydov-Aufspaltung" beobachtet.

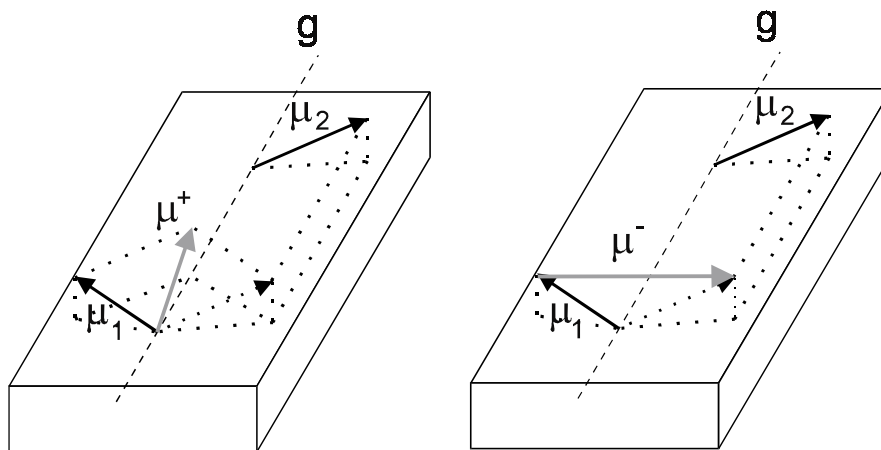


Abb. 3.1 : Schematische Darstellung zur Veranschaulichung eines Korrelationsfeldes zwischen energetisch äquivalenten, aber translatorisch unterscheidbaren Molekülen, das zum Auftreten einer In- und einer Außer-Phase-Schwingung führt.

Die Ursache einer beobachteten Aufspaltung kann durch Untersuchungen an Isotopomerenmischungen geklärt werden. Für energetisch inäquivalente Moleküle ist in Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis der Isotopomere zwar eine Frequenzverschiebung zu erwarten (s.o.), die Anzahl der Absorptionen bleibt jedoch konstant. Liegt dagegen eine Korrelationsfeldaufspaltung vor, so ändert sich mit dem Mischungsverhältnis ausschließlich die "dynamische" Umgebung eines Moleküls, da unterschiedliche Isotopomere nicht über ihre Dipole schwingungsgekoppelt sind. Hier wird bei zunehmender

Verdünnung eines Isotopomers eine Abnahme der Frequenzaufspaltung beobachtet, bis für "unendliche" Verdünnung nur noch eine Absorption bei der Singleton-Frequenz  $\nu_0$  nachzuweisen ist. Für das Verständnis der Dipol-Dipol-Kopplung im allgemeinen und der Korrelationsfeldaufspaltung im besonderen ist von Bedeutung, daß Infrarotlicht zwar In- und Außer-Phase-Schwingungen in einer Elementarzelle anregen kann, benachbarte Elementarzellen, die natürlich auch über ihre Dipolfelder wechselwirken, aber aufgrund des äußerst geringen Photonenimpulses immer In-Phase schwingen; man spricht von der Anregung der "Q=0-Mode" bzw. von "Messungen am  $\Gamma$ -Punkt".

Die theoretische Berechnung eines Infrarotspektrums für ein System, in dem ein Korrelationsfeld vorliegt, wurde basierend auf dem Ansatz von MAHAN und LUCAS [331] von PERSSON und RYBERG [332] entwickelt und durch KAMPSHOFF [167], HUSTEDT [169] und KANDEL [197] weitergeführt. Die Grundlagen dieser Theorien sind in Kapitel 4.1 kurz dargelegt; in Kapitel 6. werden die Ergebnisse bei Anwendung auf die Adsorbate  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  an  $\text{MgO}(100)$  vorgestellt.

### (iii) *Integrale Absorption*

Die Absorption einer einzelnen Molekülschicht läßt sich über die Abschwächung der Strahlung beim Durchgang durch die Probe beschreiben über:

$$A_1(\nu) = \frac{\Delta I(\nu)}{I_0(\nu)} = \frac{I_0(\nu) - I(\nu)}{I_0(\nu)} = \sigma(\nu) \cdot \frac{N}{F \cdot \cos \alpha} \quad 3.9$$

mit:  $I_0(\nu)$  und  $I(\nu)$ : Intensität des eintretenden bzw. austretenden Lichtstrahls  
 $\sigma(\nu)$ : Absorptionsquerschnitt eines Moleküls  
 $N/F$ : Zahl der Moleküle adsorbiert auf der Fläche  $F$   
 $\alpha$ : Einfallswinkel, d.h. Winkel zwischen Infrarotstrahl und Oberflächennormale.

Geht man von der einzelnen Molekülschicht über auf die Absorption von  $m$  Molekülschichten,

$$A_m(\nu) = 1 - \left( 1 - \sigma(\nu) \cdot \frac{N}{F \cdot \cos \alpha} \right)^m, \quad 3.10$$

und schließlich zur Absorption von sehr vielen Schichten ( $m \gg 1$ ), erhält man das Lambert-Beer'sche Gesetz für Volumenabsorption:

$$A_\infty(\nu) = 1 - \exp\left(-\sigma(\nu) \cdot \frac{N \cdot m}{F \cdot \cos \alpha}\right). \quad 3.11$$

Die Größe  $-\log(1-A_\infty(\nu))$  wird als Extinktion, im Englischen als "absorbance", bezeichnet. Durch eine Reihenentwicklung kann gezeigt werden, daß die Gleichungen für Absorption und Extinktion im Grenzfall kleiner Absorptionen ( $A < 0.1$ ) bis auf den konstanten Faktor  $\ln(10)$  praktisch identische Ergebnisse gemäß

$$A(\nu) \approx \frac{m \cdot N \cdot \sigma(\nu)}{F \cdot \cos \alpha} \quad 3.12$$

liefern. Für das in der vorliegenden Arbeit gegebene Problem der Untersuchung von Adsorbatschichten in Transmission ist jedoch zu fragen, ob für  $A \geq 0.1$  die Auswertung der Absorption oder der Extinktion die genaueren Ergebnisse liefert; fest steht, daß für  $m=1$  Absorption und für  $m \geq 3$  Extinktion zu verwenden ist. Von KÜHNEMUTH konnte hierfür gezeigt werden, daß der Fehler für beide Ansätze annähernd gleich ist und linear mit der Absorption skaliert [168]. Für die quantitative Auswertung wurde in der vorliegenden Arbeit im Bereich der Monoschicht daher ausschließlich die Absorption verwendet.

Diese einfache, ursprünglich für isotrope Medien abgeleitete Beschreibung berücksichtigt nicht die Orientierung des Moleküls relativ zur Oberfläche bzw. zu ihrem elektrischen Feld. Der Absorptionsquerschnitt kann hier nicht mehr als isotrop angenommen werden; er ist richtungsabhängig, was insbesondere bei Messungen in Abhängigkeit vom Einfallswinkel von Bedeutung ist. Zusätzlich führt die Schwingungskopplung der Moleküle zu einer nicht-linearen Beziehung zwischen Absorption und Belegung bzw. Teilchenzahldichte, so daß die integrale Absorption ohne Kenntnis weiterer Größen nur eingeschränkt ein geeignetes Maß zur Bestimmung der Teilchenzahldichte eines Adsorbates darstellt. Auf diesen quantitativen Zusammenhang wird in Kapitel 4. noch kurz eingegangen.

#### (iv) *Halbwertsbreite und Linienform*

Halbwertsbreite und Linienform von Absorptionen in einem Adsorptionssystem werden durch homogene oder inhomogene Verbreiterungsmechanismen bestimmt. Die homogenen Verbreiterungskanaäle können in Energierelaxations- (Dämpfung,  $T_1$ -Mechanismus) und Phasenrelaxationsprozesse (Dephasing,  $T_2$ -Mechanismus) eingeteilt werden; in der Regel sind die Bandenprofile in beiden Fällen durch symmetrische Lorentzprofile zu beschreiben. Die Energierelaxationsprozesse lassen sich wiederum aufteilen in strahlende und nicht-strahlende Prozesse. Als strahlender  $T_1$ -Prozeß ist die Fluoreszenz zu nennen. Aus Fluoreszenzmessungen ergibt sich z.B. für die Monolage des Physisorbats CO-NaCl(100) die Lebensdauer zu 4.3 ms; in den Frequenzraum umgerechnet, entspricht dies einer natürlichen Linienbreite von  $1.2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ , weit unterhalb der gemessenen Linienbreite [54]. Als nicht-strahlende Prozesse sind für alle Substrate die Relaxation durch Anregung von Substratphononen, bei Metallen auch die Anregung von Elektronen-Loch-Paaren zu benennen. Für Adsorbate an NaCl(100)-Einkristallen wird aufgrund der großen Diskrepanz zwischen den hier untersuchten molekülinternen Schwingungsfrequenzen und den Frequenzen der Phononen, die für die reine Oberfläche unterhalb  $270 \text{ cm}^{-1}$  liegen, der Beitrag der Phononenanregung als gering eingeschätzt [333,334]. Für die MgO(100)-Fläche werden dagegen, bedingt durch das wesentlich steifere Kristallgitter, Oberflächenphononen bis über  $700 \text{ cm}^{-1}$  gefunden [334], so daß die Vernichtung eines Quants einer inneren Schwingung bei ca.  $2000 \text{ cm}^{-1}$  mit der Erzeugung von drei Phononen verbunden ist und auch der nicht-strahlende  $T_1$ -Prozeß hier von Bedeutung sein kann.

Der  $T_2$ -Phasenverlust-Prozeß kann als Kopplung der inneren Schwingung des Moleküls mit einer äußeren Schwingung gegen die Oberfläche verstanden werden, die zu einer Resonanzverschiebung führt: Die Anregung der äußeren Schwingung ändert die Frequenz der inneren Schwingung um  $\delta\nu$  und bewirkt eine Störung der Phase ("Dephasing"). Insgesamt resultiert daraus eine Frequenzverschiebung und Verbreiterung der Absorption.

Die inhomogenen Verbreiterungsmechanismen sind auf Abweichungen von der perfekten, unendlich ausgedehnten, homogenen Adsorbatschicht zurückzuführen und werden im Idealfall durch Gauß-Funktionen beschrieben. Die Adsorption an oder in der Nähe von Defektplätzen und die Ausbildung

verschiedener Domänen sind dabei von großer Bedeutung. Sie führen zu Verbreiterungen, gegebenenfalls auch zu einer asymmetrischen Bandenform oder einer Aufspaltung von Absorptionen. In systematisch untersuchten Adsorptionssystemen ist anhand der Halbwertsbreiten und Bandenformen eine Abschätzung der Defektdichte und Domänen- oder Inselgröße möglich.

Die (teilweise) Trennung der einzelnen Beiträge zur Verbreiterung ist über die Temperaturabhängigkeit möglich, da allein die T<sub>2</sub>-Prozesse eine starke Temperaturabhängigkeit zeigen. Die Besetzung der angeregten Zustände der äußeren Schwingung erfolgt thermisch nach einer Boltzmann-Verteilung; bei Temperaturen T → 0 K liegt daher nahezu vollständige Besetzung des Grundzustandes vor, und die Beiträge des Dephasings zur Verbreiterung der Absorption können vernachlässigt werden. Gut untersuchte Systeme sind in diesem Zusammenhang z.B. CO [50,147,153,156] und CO<sub>2</sub> adsorbiert an NaCl(100) [57,147,161,165,167-169].

#### (v) Polarisationsabhängigkeit

Bei der Charakterisierung von Adsorbaten an Isolatoreinkristallobereflächen ist die Auswertung der Polarisationsabhängigkeit der Absorptionen von besonderer Bedeutung, da im Gegensatz zu metallisch leitenden an nichtleitenden Substraten prinzipiell alle Vektorkomponenten des Übergangsdipolmomentes beobachtbar sind. Dadurch kann in diesen Systemen eine Bestimmung der molekularen Orientierung relativ zur Oberfläche und auch relativ zu den anderen Molekülen in der Elementarzelle gelingen. Die Methode basiert auf Fermis "Goldener Regel", die die Wahrscheinlichkeit W eines Übergangs von einem Ausgangszustand i in einen angeregten Zustand f angibt:

$$W = \frac{8 \cdot \pi^3}{h^2} \cdot \left| \langle f | \vec{\mu}' \cdot \vec{E} | i \rangle \right|^2 \cdot \delta(\nu - \nu_0) \quad 3.13$$

mit:  $\vec{E}$  Vektor des elektrischen Feldes  
 $\vec{\mu}'$  Vektor des induzierten Dipolmomentes  
 $\delta(\nu - \nu_0)$  Delta-Dirac-Funktion; Zustandsdichte bei der Übergangsfrequenz  
 $\nu, \nu_0$  eingestrahlte Frequenz und Resonanzfrequenz des Übergangs  
 $f, i$  Wellenfunktion des End- („final“) und Ausgangs- („initial“) Zustands bei der Anregung.

Da die Absorption A proportional zum Quadrat des Skalarproduktes aus elektrischem Feld  $\vec{E}$  und Übergangsdipolmoment  $\vec{\mu}$

$$A \propto |\vec{\mu} \cdot \vec{E}|^2 = |\vec{\mu}|^2 \cdot |\vec{E}|^2 \cdot \cos^2 \beta \quad 3.14$$

mit dem Winkel  $\beta$  zwischen Übergangsdipolmoment und elektrischem Feld ist, können aus Messungen von Spektren in Abhängigkeit von Polarisation und Einfallswinkel Rückschlüsse auf die Orientierung der Übergangsdipolmomente und damit auch der Moleküle gezogen werden. Gleichung 3.14 zeigt, daß maximale Absorption zu erwarten ist, wenn  $\vec{E}$  und  $\vec{\mu}$  parallel ausgerichtet sind, und daß bei senkrechter Orientierung zueinander keine Absorption zu erwarten ist. Damit ist bei nicht-senkrechter Einstrahlung auf die Oberfläche das Verhältnis der integralen Absorption bei s- und p-Polarisation, d.h. bei denjenigen Polarisierungen, bei denen der elektrische Feldvektor des linear polarisierten

Lichtes senkrecht oder parallel zu der Ebene orientiert ist, die durch den einfallenden Strahl und die Oberflächennormale aufgespannt wird, charakteristisch für eine bestimmte Dipolmomentorientierung. Der Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente bzw. Moleküle kann prinzipiell aus diesem Verhältnis direkt abgeleitet werden.

In Abbildung 3.2 ist das Koordinatensystem zur Beschreibung des Strahlungseinfalls polarisierten Lichtes und der Orientierung der an der Oberfläche adsorbierten Moleküle dargestellt.

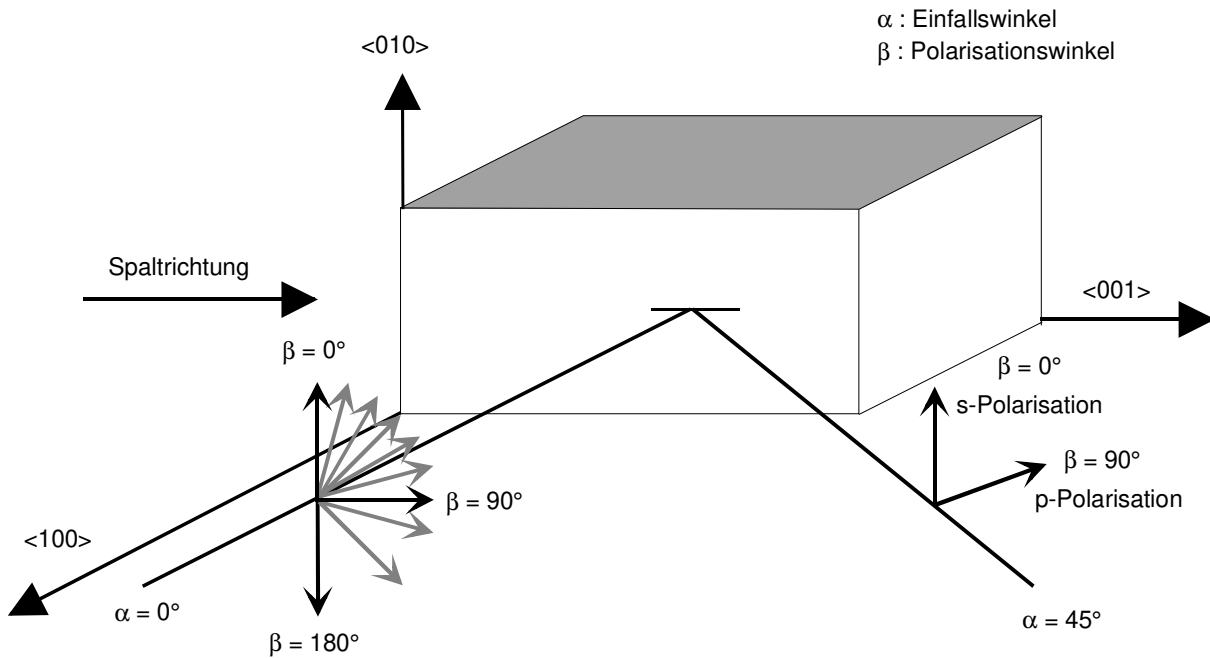


Abb. 3.2 : Koordinatensystem zur Beschreibung der elektrischen Feldvektoren des einfallenden Lichtes und der an der Oberfläche adsorbierten Moleküle.

Zur Berechnung der integralen Absorption wurde von PERSSON und RYBERG ein Ausdruck angegeben, der gegenüber Gleichung 3.12 um die relative Feldstärke an der Oberfläche und die Ausrichtung der Übergangsdipolmomente zum elektrischen Feld, ausgedrückt durch den Faktor  $G$ , erweitert wurde [332]:

$$\begin{aligned}
 A_{int} &= 4 \cdot \pi^3 \cdot \tilde{\nu}_0^2 \cdot \frac{2 \cdot |\bar{\mu}|^2}{h \cdot c \cdot \tilde{\nu}_0} \cdot G \cdot \frac{N}{F \cdot \cos \alpha} \\
 &= 4 \cdot \pi^3 \cdot \tilde{\nu}_0^2 \cdot \alpha_v \cdot G \cdot \frac{N}{F \cdot \cos \alpha} \\
 &= \sigma_{int} \cdot G \cdot \frac{N}{F \cdot \cos \alpha}
 \end{aligned}
 \tag{3.15}$$

Zur Berechnung des Verhältnisses der integralen Absorptionen in s- und p-Polarisation  $A_s/A_p$  leitete HUSTEDT, basierend auf den vorgestellten Gleichungen unter Anwendung des Zweischichtmodells der Absorption, Ausdrücke ab, die allgemeingültig auf die Adsorption von Molekülen an Isolatoreinkristalloberflächen anwendbar sind [169]; sie werden im folgenden kurz vorgestellt. Für die integrale Absorption gilt danach unter Berücksichtigung einer möglichen Domänenungleichverteilung:

$$A_{int} = \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \left( 1 - \frac{I_t(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})} \right) d\tilde{\nu} = \frac{N}{F \cdot \cos \alpha} \cdot \sum_{k=1}^S \sigma_{int,k} \cdot \sum_{i=1}^M x_i \cdot P_{pol,ki} \quad 3.16$$

mit:	N/F	Dichte der auf der Kristalloberfläche adsorbierten Gasmoleküle
	$\alpha$	Einfallswinkel der IR-Strahlung relativ zur Oberflächennormale
	$\sigma_{int,k}$	integraler Absorptionsquerschnitt der k-ten der insgesamt S Dipolsorten
	$x_i$	Molenbruch der Domäne i von insgesamt M Adsorbatdomänen
	$P_{pol,ki}$	Polarisationsabhängigkeit der jeweiligen Dipolsorte und Domäne.

Die Polarisierbarkeit errechnet sich gemäß:

$$P_{pol,ki} = \left( \frac{|\vec{E} \cdot \vec{\mu}_{ki}|}{|\vec{\mu}_{ki}|} \right)^2 = \left( \vec{E} \cdot \vec{P}_{ki} \right)^2 = \frac{(\mu_{x,ki} \cdot E_x + \mu_{y,ki} \cdot E_y + \mu_{z,ki} \cdot E_z)^2}{|\vec{\mu}_{ki}|^2} \quad 3.17$$

$$= |\vec{E}|^2 (\cos \vartheta_k \cos \varphi_{ki} \cos \alpha \sin \delta + \cos \vartheta_k \sin \varphi_{ki} \cos \delta + \sin \vartheta_k \sin \alpha \sin \delta)^2$$

mit:	$\vartheta_k$ :	Neigungswinkel des Übergangsdipolmomentes relativ zur Oberfläche
	$\varphi_{ki}$ :	Azimuthwinkel
	$\delta$ :	Polarisationswinkel der IR-Strahlung.

Die Stärke des elektrischen Feldes  $\vec{E}$  an der Oberfläche, bezogen auf den Betrag der elektrischen Feldstärke des Bezugsmediums (Vakuum), kann mit den Fresnel-Gleichungen berechnet werden (vgl. Anhang C). Die Feldstärken  $E_x$ ,  $E_y$ ,  $E_z$  sind danach abhängig vom Brechungsindex des Substrates, dem Einfallswinkel des Lichtes relativ zur Oberflächennormale und der Polarisation des Lichtes. Vernachlässigt wird in dieser Betrachtung eine Veränderung der elektrischen Feldstärke durch das Adsorbat.

Für die weitere Betrachtung muß berücksichtigt werden, daß die für eine isotrope, d.h. vom jeweiligen Azimuthwinkel der adsorbierten Dipole unabhängige Behandlung der Absorption mindestens erforderliche  $C_{4v}$ -Symmetrie<sup>1</sup> nicht für jedes Substrat gegeben sein muß, und daß darüber hinaus Adsorbatüberstrukturen die Oberflächensymmetrie erniedrigen können. Es entstehen Adsorbatdomänen, die zwar durch Rotation ineinander überführbar, aber im elektrischen Feld nicht identisch sind. Beispielhaft sei die MgO(100)-Elementarzelle betrachtet, die  $C_{4v}$ -Symmetrie besitzt. Bei Ausbildung einer rechteckigen Adsorbatüberstruktur mit  $C_{2v}$ -Symmetrie kann die höhere  $C_{4v}$ -Symmetrie auch in der Mittelung nur erhalten bleiben, wenn die vier denkbaren Adsorbatelementarzellen, die durch Rotation um 90° ineinander überführbar sind, mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten. Sie wird auf  $C_{2v}$  erniedrigt, wenn eine bevorzugte Orientierung der Adsorbatdomänen vorliegt. Diese Aspekte sind allgemeingültig in den folgenden Gleichungen zusammengefaßt; für eine umfassendere Darstellung der Ableitung sei auf [169] verwiesen.

<sup>1</sup> Diese Bedingung kann auf  $\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi = 1$  mit dem Azimuthwinkel  $\varphi$  zurückgeführt werden.

$$\frac{A_s}{A_p} = \frac{n^2 \cdot \left( \cos \alpha + \frac{1}{n} \cdot \cos \delta \right)^2 \cdot \cos^2 \vartheta \cdot \sum_{i=1}^k x_i \cdot \sin^2 \varphi_i}{\cos \alpha \cdot (\cos \alpha + n \cdot \cos \delta) \cdot (B_1 + B_2 + B_3)} \quad 3.18$$

$$\text{mit: } B_1 = n \cdot \cos \delta \cdot \left( \cos \alpha + \frac{\cos \delta}{n} \right) \cdot \cos^2 \vartheta \cdot \sum_{i=1}^k x_i \cdot \sin^2 \varphi_i$$

$$B_2 = \left( n^2 + \frac{n \cdot \cos \delta}{\cos \alpha} \right) \cdot \sin^2 \alpha \cdot \sin^2 \vartheta$$

$$B_3 = 4 \cdot n \cdot \sin \alpha \cdot \cos \delta \cdot \sin \vartheta \cdot \cos \vartheta \cdot \sum_{i=1}^k x_i \cdot \cos \varphi_i$$

$A_s, A_p$  : integrale Absorptionen bei s- und p-Polarisation

$n$  : Brechungsindex des Substrates in dem betrachteten Wellenzahlbereich

$\vartheta$  : Neigungswinkel des Moleküls bzw. des Übergangsdipolmoments relativ zur Oberfläche

$\varphi$  : Azimuthwinkel

$x_i$  : Molenbruch einer Adsorbatdomäne.

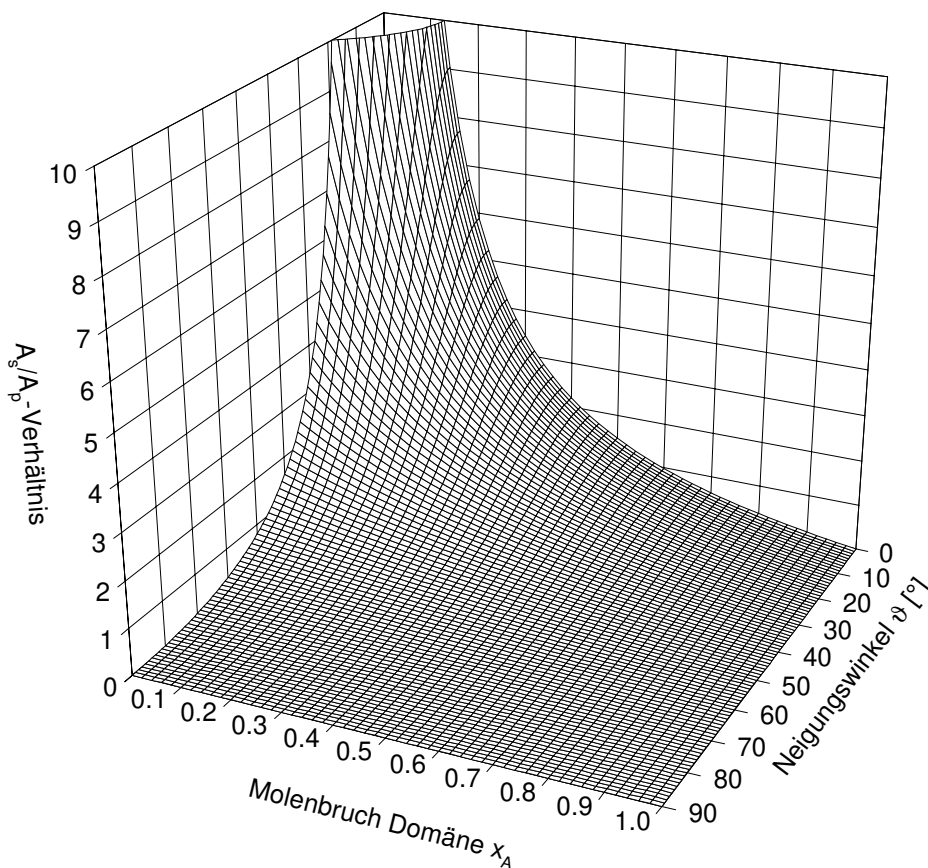


Abb. 3.3: Graphische Darstellung des Zusammenhangs zwischen  $A_s/A_p$ -Verhältnis, Verteilung der Adsorbatdomänen und Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente für einen festen Einfallswinkel  $\alpha = 45^\circ$  und Brechungsindex  $n(\text{MgO}) = 1.66$ .



Für einen festen Einfallswinkel und Brechungsindex des Substrates kann Gleichung 3.18 dreidimensional dargestellt werden. In Abbildung 3.3 ist der sich ergebende Zusammenhang zwischen  $A_s/A_p$ -Verhältnis, Domänenverteilung und Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente gezeigt; aus ihm kann z.B. mit dem experimentell bestimmten  $A_s/A_p$ -Verhältnis bei bekannter Domänenverteilung der zugehörige Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente ermittelt werden.

Bei unbekannter Domänenverteilung ist die Auswertung mit Hilfe von Abbildung 3.3 schwierig bzw. unmöglich. Bestimmte Voraussetzungen erlauben jedoch eine Vereinfachung der Gleichung 3.18; für zwei in der vorliegenden Arbeit wichtige Fälle sollen die hierfür resultierenden Formeln angegeben werden (für die Ableitung siehe [169]).

Bei senkrechtem Strahlungseinfall ergibt sich für ein System wie  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$ , in dem eine Korrelationsfeldaufspaltung und daher eine In- und Außer-Phase-Schwingung auftreten, die in der Major- bzw. Minordomäne in  $\langle 010 \rangle$ - bzw.  $\langle 001 \rangle$ -Richtung orientiert sind (vgl. Kapitel 5.3.1.5), bei vier Adsorbatdomänen, die durch die Molenbrüche  $x_1, x_2, x_3$  und  $x_4$  gekennzeichnet sind und bei denen die jeweils um  $180^\circ$  gedrehten Domänen zu  $x_1+x_3=x_A$  und  $x_2+x_4=x_B$  zusammengefaßt werden können, die integrale Absorption bei s- und p-Polarisation zu <sup>1</sup>:

$$A_s = \frac{N}{F} \cdot |\bar{E}_s|^2 \cdot (x_B \cdot \sigma_{int}^+ \cdot \cos^2 \vartheta^+ + x_A \cdot \sigma_{int}^-) \quad 3.19a$$

$$A_p = \frac{N}{F} \cdot |\bar{E}_p|^2 \cdot (x_A \cdot \sigma_{int}^+ \cdot \cos^2 \vartheta^+ + x_B \cdot \sigma_{int}^-). \quad 3.19b$$

Wegen  $|E_s| = |E_p|$  bei  $\alpha = 0^\circ$  folgt

$$\frac{A_s}{A_p} = \frac{x_B \cdot \sigma_{int}^+ \cdot \cos^2 \vartheta^+ + x_A \cdot \sigma_{int}^-}{x_A \cdot \sigma_{int}^+ \cdot \cos^2 \vartheta^+ + x_B \cdot \sigma_{int}^-} \quad 3.20$$

und unter Aufteilung der Absorptionen in die In- und Außer-Phase-Schwingung

$$\frac{A_s^+}{A_p^+} = \frac{x_B}{x_A} = \frac{1 - x_A}{x_A} \quad \text{und} \quad \frac{A_s^-}{A_p^-} = \frac{x_A}{x_B} = \frac{x_A}{1 - x_A}, \quad 3.21$$

so daß der Molenbruch der Adsorbatdomänen bei bekannter Zuordnung zu In- und Außer-Phase-Schwingung direkt aus den experimentell bestimmten integralen Absorption berechnet werden kann:

$$x_A = \frac{A_p^+}{A_s^+ + A_p^+} \quad \text{und} \quad x_A = \frac{A_s^-}{A_s^- + A_p^-}. \quad 3.22$$

<sup>1</sup> Die Notation s und p steht bei senkrechter Einstrahlung für die Polarisationswinkel  $\delta = 0^\circ$  und  $\delta = 90^\circ$ .

Im Fall von nicht-senkrechtem Strahlungseinfall gilt dagegen für das  $A_s/A_p$ -Verhältnis der In- und Außer-Phase-Schwingung allgemein

$$\frac{A_s^+}{A_p^+} = \frac{f_y^2 x_B \cos^2 \vartheta^+}{f_x^2 x_A \cos^2 \vartheta^+ \cos^2 \alpha + 2f_x f_y \cos \vartheta^+ \cos \alpha \sin \vartheta^+ \sin \alpha (x_1 - x_3) + f_z^2 \sin^2 \vartheta^+ \sin^2 \alpha} \quad 3.23a$$

bzw.

$$\frac{A_s^+}{A_p^+} = \frac{f_y^2 x_B \cos^2 \vartheta^+}{f_x^2 x_A \cos^2 \vartheta^+ \cos^2 \alpha + f_z^2 \sin^2 \vartheta^+ \sin^2 \alpha} \quad \text{mit } x_1 = x_3 \quad 3.23b$$

$$\frac{A_s^-}{A_p^-} = \frac{f_y^2}{f_x^2} \cdot \frac{x_A}{x_B} \cdot \frac{1}{\cos^2 \alpha}, \quad 3.23c$$

so daß bei bekannter Domänenverteilung aus Gleichung 3.23b der Neigungswinkel  $\vartheta^+$  der In-Phase-Schwingung zur Oberfläche bestimmt werden kann. Für den ausgewählten Fall der Polarisation mit  $\delta=45^\circ$  und  $\delta=135^\circ$  folgt:

$$\frac{A_{45^\circ}^+}{A_{135^\circ}^+} = 1 \quad \text{für } x_2 = x_4 \quad \text{und} \quad 3.24a$$

$$\frac{A_{45^\circ}^-}{A_{135^\circ}^-} = 1 \quad \text{für alle Domänenverteilungen.} \quad 3.24b$$

Diese Gleichungen bieten somit die Möglichkeit zur Überprüfung der Zuordnung zu In- und Außer-Phase-Schwingung.

Für den zweiten Fall der schwingungsentkoppelten Spezies, d.h. der Singulettabsorption, gilt bei senkrechttem Strahlungseinfall auf die Oberfläche

$$A_{int} = \frac{N}{F} \cdot \sigma_{int} \cdot |\vec{E}|^2 \cdot \cos^2 \vartheta \cdot \sum_{i=1}^8 x_i' \cdot \sin^2(\varphi_i + \delta). \quad 3.25$$

Dabei ist zu berücksichtigen, daß die vier möglichen Domänen mit den Molenbrüchen  $x_i$  zu acht unterscheidbaren molekularen Dipolmomenten mit den Molenbrüchen  $x_i'$  und den Azimuthwinkeln  $\varphi_i$  führen. Die Molenbrüche  $x_i$  und  $x_i'$  hängen wie folgt zusammen:

$$x_i' = x_{i+4}' = \frac{1}{2} \cdot x_i. \quad 3.26$$

Das Verhältnis der integralen Absorptionen für die Polarisationswinkel  $\delta = 0^\circ$  und  $\delta = 90^\circ$  ist damit:

$$\frac{A_s}{A_p} = \frac{x_A \cdot \sin^2 \varphi_0 + x_B \cdot \cos^2 \varphi_0}{x_B \cdot \sin^2 \varphi_0 + x_A \cdot \cos^2 \varphi_0} \quad 3.27$$

Somit ergibt sich aus der Messung der Singulettabsorption bei senkrechtem Strahlungseinfall eine Möglichkeit, den Winkel  $\varphi_0$  zwischen der Projektion des Übergangsdipolmoments auf die Oberfläche und der x-Achse direkt zu bestimmen, wobei  $\varphi_0$  den halben intermolekularen Winkel bezeichnet:

$$\varphi_0 = \arctan \sqrt{\frac{(A_s / A_p) \cdot x_A - x_B}{x_A - (A_s / A_p) \cdot x_B}} \quad 3.28$$

mit  $|\vec{E}_s| = |\vec{E}_p|$  bei  $\alpha = 0^\circ$  und  $x_A = \sum_{i=1}^4 x'_{2i-1}$  und  $x_B = \sum_{i=1}^4 x'_{2i}$  ;

$x_A$  und  $x_B$  können dabei über Gleichung 3.22 aus der Dublettabsorption bestimmt werden.

Bei nicht-senkrechtem Strahlungseinfall folgt für das Singulett

$$\frac{A_s}{A_p} = \frac{f_y^2 \cdot \cos^2 \vartheta \cdot (x_A \cdot \sin^2 \varphi_0 + x_B \cdot \cos^2 \varphi_0)}{f_z^2 \cdot \sin^2 \vartheta \cdot \sin^2 \alpha + f_x^2 \cdot (x_A \cdot \cos^2 \varphi_0 + x_B \cdot \sin^2 \varphi_0) \cdot \cos^2 \vartheta \cdot \cos^2 \alpha} \quad 3.29$$

mit  $x_1 = x_3$ .

Durch geeignete Substitution

$$\begin{aligned} x &= x_A \cdot \sin^2 \varphi_0 + x_B \cdot \cos^2 \varphi_0 \\ 1 - x &= x_A \cdot \cos^2 \varphi_0 + x_B \cdot \sin^2 \varphi_0 \end{aligned}$$

geht Gleichung 3.28 in Gleichung 3.24b über. Durch Bestimmung von x gemäß

$$\frac{A_s}{A_p} = \frac{x}{1-x} \quad 3.30$$

kann damit direkt aus diesen Werten des Singulett der Neigungswinkel  $\vartheta$  des Moleküls zur Oberfläche ermittelt werden.

Mit diesen Gleichungen ergeben sich also verschiedene Möglichkeiten, geometrische Parameter der Adsorbatschicht zu bestimmen; es muß hier jedoch betont werden, daß sie in der speziellen Form (Gleichungen 3.19a bis 3.30) nur für ein Adsorbat mit ähnlicher Symmetrie, wie für  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$  gefunden, gültig sind. Anwendungen dieser Formeln werden in der Auswertung der Infrarotspektren der Adsorbatsysteme  $\text{CO}_2\text{-}$  und  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  in Kapitel 5.3.1.4 vorgestellt und diskutiert.

### 3.1.1.2 Experimentelle Realisierung

Zur Durchführung der infrarotspektroskopischen Untersuchungen standen zwei evakuierbare FTIR-Spektrometer der Firma Bruker zur Verfügung, ein IFS 113v und ein IFS 120 HR. Eine sehr detaillierte Beschreibung der Geräte und der verfügbaren optischen und elektronischen Komponenten ist in der Dissertation von WETTER zu finden [199]. Im folgenden sollen daher nur die für die vorliegende Arbeit wesentlichen Punkte angesprochen werden.

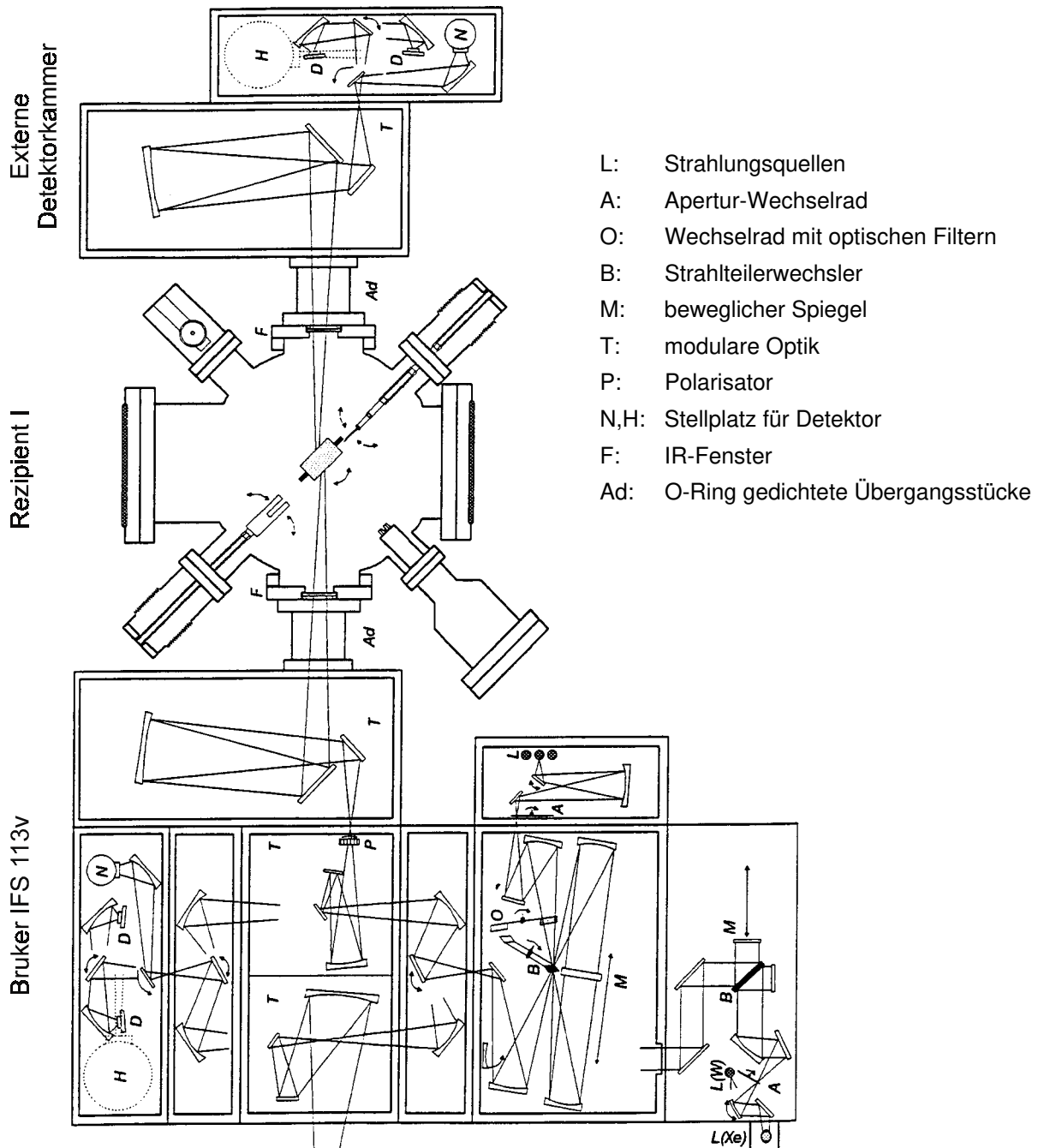


Abb. 3.4: Aufbauskinne des FTIR-Spektrometers Bruker IFS 113v mit adaptiertem UHV-Pumpstand Rezipient I (nach [199]).

Der experimentelle Aufbau der FTIR-Spektrometer ist in den Abbildungen 3.4 und 3.5 schematisch dargestellt. Im Vergleich zu kommerziell erhältlichen "Standardgeräten" sind für die Untersuchungen zur Adsorption einfacher Gase an Isolatoreinkristalloberflächen entscheidende Modifikationen vorgenommen worden. Der Strahlengang, der im allgemeinen auf Messungen in internen oder erweiterten Probenkammern im oder am Gerät ausgelegt ist, wurde in beiden Geräten durch modulare Umlenkoptiken nach HEIDBERG erweitert [157]; der IR-Strahl wird durch sie aus dem Hauptgerät durch den UHV-Rezipienten geführt, in dem er den Kristall transmittiert, und gelangt in eine externe Detektor-kammer. Das Bruker IFS 113v verfügt dabei über zwei Umlenkoptiken, die durch Spiegelanordnungen aus sechs bzw. drei Spiegeln realisiert sind, so daß zwei UHV-Pumpstände gleichzeitig an das Gerät adaptiert werden können. Das Bruker IFS 120 HR ist mit einer modularen Optik, bestehend aus drei Spiegeln, zur Adaption eines Rezipienten ausgerüstet. Um die Evakuierbarkeit der gesamten Strahlengänge zu gewährleisten, werden die speziell konstruierten IR-Fenster der UHV-Pumpstände über bewegliche, mit Viton-O-Ring-Dichtungen versehene Schlauchstücke mit den Hauptgeräten und den externen Detektorkammern verbunden. Beide Spektrometer sind mit schrittmotorgesteuerten, drehbaren Polarisatoreinheiten ausgerüstet, mit denen die Polarisationssebene des Lichtes zwischen  $0^\circ$  und  $180^\circ$  variiert werden kann.

#### *Bruker IFS 113v*

Das Bruker IFS 113v ist ein Interferometer vom Genzel-Typ, d.h. es gibt keinen feststehenden Spiegel, vielmehr wird der Strahlengang so geführt, daß Vorder- und Rückseite des beweglichen Interferometerspiegels getroffen werden, wodurch sich die optische Weglänge viermal so groß wie die mechanische ergibt. Da der Strahl auf den Strahlteiler fokussiert wird, zeichnen sich diese Spektrometer durch eine sehr kompakte Bauweise aus, was z.B. den Einbau eines Wechselrades für die automatisierte Wahl der Strahlteiler im Vakuum erlaubt. Der Scanner wird auf einem Stickstoff-Gaspolster gelagert und bewegt. Die maximale nominelle Auflösung des Spektrometers beträgt  $0.033 \text{ cm}^{-1}$ . Das Hauptgerät des IFS 113v ist bis herab zu ca. 5 mbar evakuierbar; die Grenze ist bedingt durch das Stickstoffpolster des Scanners und vermutlich durch eine schadhafte Kapselung des Gerätes, so daß auch bei Verwendung von trockenem Stickstoff störende Restgasabsorptionen vor allem im Spektralbereich von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  auftreten. Die externe Detektoreinheit kann bis zu  $10^{-2}$  mbar evakuiert werden.

Der verfügbare Strahlungsbereich geht durch Integration eines zusätzlichen Interferometers Bruker IFS 88 in das Bruker IFS 113v unter Verwendung von Quecksilberdampf- und Xenonlampe, Global, Halogenlampe und Xenonlampe vom FIR über MIR, NIR, VIS bis UV ( $5\text{-}45000 \text{ cm}^{-1}$ ). Neben den erforderlichen Strahlteilern und Detektoren stehen zur Begrenzung der spektralen Bereiche verschiedene optische Filter zur Verfügung.

Als Frequenzstandard wird in diesem Gerät ein in den Strahlengang eingekoppelter, nicht extern stabili-sierter HeNe-Laser eingesetzt. Den Startpunkt der Datenerfassung definiert das Interferogramm einer Weißlichtquelle. Die Datenerfassung und -verarbeitung erfolgt mit einem Aspect 3000 Mikrocomputer, der unter dem Betriebssystem Adakos mit dem Multitasking-fähigen Programm ATS arbeitet.

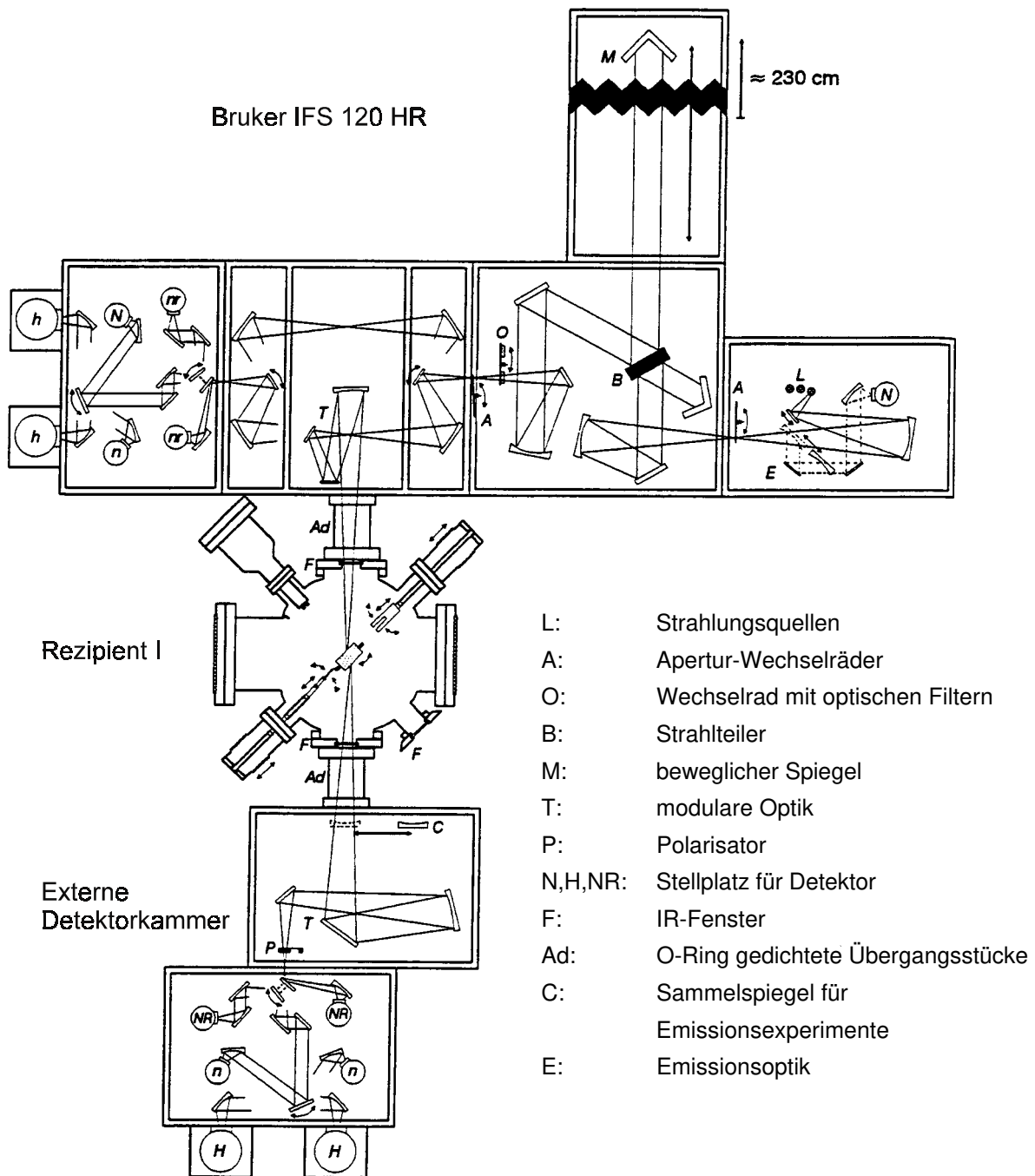


Abb. 3.5: Aufbauskinne des FTIR-Spektrometers Bruker IFS 120 HR mit adaptiertem UHV-Pumpstand Rezipient I (nach [199]).

#### Bruker IFS 120 HR

Das äußerst hochauflösende und nachweisempfindliche Bruker IFS 120 HR ist ein Interferometer vom Michelson-Typ; in diesem Fall ist die optische Weglänge nur zweimal so groß wie die mechanische. Es zeichnet sich durch den für Höchstauflösung erforderlichen langen Scannerweg aus, mit dem nominell eine Auflösung von bis zu  $< 0.002 \text{ cm}^{-1}$  erreicht werden kann. Da die Scannerlagerung in diesem Gerät nicht durch ein Stickstoff-Gaspolster sondern mechanisch realisiert ist, kann das Gerät bis  $< 1 \cdot 10^{-2}$

mbar evakuiert werden (Zeitbedarf zum Erreichen dieses Wertes ca. 2 Tage). Die externe Detektor-kammer wird ebenfalls bis  $< 1 \cdot 10^{-2}$  mbar evakuiert. Dies ist für die vorliegende Arbeit insofern von Bedeutung, als im Spektrum keine bzw. kaum Restgasabsorptionen von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  detektierbar sind. Für die Bewegung des Scanners sind zwei Antriebsmodi vorgesehen: Für Auflösungen  $\geq 1.5 \text{ cm}^{-1}$ , d.h. geringe Auslenkungen, wird der Spiegel in einer flexiblen Halterung durch einen Elektromagneten bewegt, während für höhere Auflösungen der gesamte Scannerschlitten an einem Drahtseil auf Führungsstangen durch einen Elektromotor gezogen wird. Die Datenaufnahme kann mit dem IFS 120 HR in Vorwärts- und Rückwärtsbewegung des Scanners erfolgen, was insbesondere für zeitintensive, hochauflösende Messungen von Interesse ist, da die Datenaquisition so (deutlich) beschleunigt werden kann. Zu beachten ist allerdings, daß in diesem Betriebsmodus zum einen bei Verwendung der Korrelationsfunktion Probleme mit der Genauigkeit des Center-Bursts auftreten können, die zu "Bad-Scans" führen. Zum anderen enthält das Interferogramm bei Messungen ohne digitale Filterung doppelt so viele Datenpunkte wie ein vergleichbares Spektrum im Vorwärtsscan-Modus, da die Daten des Rückwärtsscans einfach angehängt werden. Somit treten die durch elektronische und optische Störungen hervorgerufenen Spikes im Interferogramm doppelt auf, was die Korrektur der Spektren erheblich erschweren kann. Ein weiterer Punkt bei Verwendung des "double sided" Modus ist, daß bei Einsatz der digitalen Filterung die Datenerfassung in zwei einzelnen Interferogrammen erfolgt, die nur durch Mittelung nachträglich kombiniert werden können.

Die Spiegel des Michelson-Interferometers im IFS 120 HR sind als Retroreflektoren aufgebaut. Diese Bauweise garantiert, daß der einfallende und der reflektierte Strahl immer parallel laufen; allerdings kann ein Scheren der Strahlen, das zu Polarisierungseffekten im Spektrometer führt, nicht verhindert werden. Als Frequenzstandard dient ein in den Strahlengang eingekoppelter, frequenzstabiler HeNe-Laser mit einer Frequenzabweichung  $< 3.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ . Der Startpunkt der Datenaufnahme wird nicht wie beim IFS 113v durch ein zusätzliches Weißlichtinterferogramm, sondern durch eine definierte Anzahl Nulldurchgänge des HeNe-Lasers von einem ortsfesten Startpunkt aus festgelegt.

Der am IFS 120 HR verfügbare Strahlungsbereich umfaßt das MIR und NIR unter Verwendung von Globar und Halogenlampe ( $400\text{-}10000 \text{ cm}^{-1}$ ). Für diesen Meßbereich stehen verschiedene Strahlteiler, Detektoren und optische Filter, montiert auf einem Wechselrad zum automatischen Wechsel im Vakuum, zur Verfügung. Bedingt durch die Ausführung des Spektrometers als Michelson-Typ erlaubt der Durchmesser der Strahlteiler von ca. 15 cm nicht den automatischen Wechsel im Vakuum, so daß für einen Wechsel das Vakuum im gesamten Gerät gebrochen werden muß. Separat belüftet werden kann der Bereich der Probenkammer, in dem die modulare Optik und die internen Probenpositionen enthalten sind. Durch Einbau von KBr-Fenstern in die die Interferometerkammer abdichtenden Flaps ist es so möglich, den Strahlengang aus dem Hauptgerät durch den Rezipienten in die Detektor-kammer zu justieren, ohne das Vakuum im gesamten Gerät zu brechen. Die in der Detektor-kammer eingebaute Polarisatoreinheit erlaubt die Änderung der Polarisierung des Lichtes von  $0^\circ$  bis  $180^\circ$ ; zusätzlich ist durch einen zweiten Schrittmotor auch ein Herausfahren des Polarisators aus dem Strahlengang unter Vakuum möglich.

Eine besondere Modifikation stellt die in das Gerät integrierte Emissionserweiterung dar. Dafür wurde in der erweiterten Strahlungsquellenkammer ein zusätzlicher Stellplatz für einen Detektor mit den erforderlichen optischen Komponenten integriert. Die Position der Emissionsquelle kann sich in einer der beiden Probenkammern oder im UHV-Rezipienten befinden. Für letzteren Fall ist in der Detektor-kammer ein auf einen Schlitten montierter, zusätzlicher Kollimationsspiegel vorhanden, der automa-

tisch in den Strahlengang gefahren werden kann, um einen Teil der in alle Richtungen gleichberechtigt emittierten Strahlung der Emissionsquelle zu kollimieren. Eine Beschreibung des experimentellen Aufbaus und der Durchführung von Emissionsmessungen ist in der Diplomarbeit von SCHRÖDER zu finden [335].

Die Datenerfassung und -verarbeitung wird am IFS 120 HR mit einem Personal Computer durchgeführt, der mit einem sogenannten "Aquisitionsboard" (AQP-Board) zur Datenübermittlung und Durchführung der Fourier-Transformation ausgerüstet ist. Das AQP-Board ist mit 7 Parallelprozessoren ausgestattet, die unter anderem den Einsatz von digitalen Filtern erlauben. Dies ist insbesondere bei höchstauflösenden Messungen von Interesse, da durch die digitale Filterung die Anzahl der Datenpunkte dramatisch reduziert werden kann; die maximale Größe eines Interferogramms, für die noch eine Fourier-Transformation durchgeführt werden kann, beträgt 2 MB. Testmessungen unter Verwendung verschiedenster optischer, elektronischer und digitaler Parameter im Frequenzbereich von 2000-2500  $\text{cm}^{-1}$  mit einem InSb-Detektor bei maximaler Auflösung zeigen allerdings, daß die besten Bedingungen, d.h. das beste SNR und die größte Basislinienstabilität, nur durch eine Kombination aus optischen, elektronischen und digitalen Filtern zu erreichen sind. Durch das optische Filter wird zwar die Breitbandigkeit der Abtastung eingebüßt, die Verbesserung des SNR liegt aber im Bereich zwischen 2 und 5.

#### *Allgemeine Aufnahmebedingungen und Korrektur der IR-Spektren*

Die genauen experimentellen und Berechnungsparameter werden, soweit sie von Bedeutung sind, zusammen mit den Ergebnissen dargestellt; hier sind nur die allen Experimenten gemeinsamen Punkte zusammengetragen. Die Spektrenaufnahme erfolgte in der Regel immer nach dem gleichen Muster: Zunächst wurden bei Meßtemperatur ein Referenz- und ein Sample-Spektrum der unbelegten Probe und anschließend eine Sample-Spektren-Serie der bedeckten Probe aufgenommen. Die erhaltenen Interferogramme wurden durch Fourier-Transformation in Einkanalspektren umgewandelt; die zur Auswertung herangezogenen Transmissionsspektren berechnen sich daraus durch Division des Sample- durch das Referenz-Einkanalspektrum. In einer Meßserie wurden in der Regel abwechselnd p- und s-polarisierte Spektren aufgenommen.

Bei Berechnung aus den Originalinterferogrammen werden häufig Störungen in den Einkanal- und Transmissionsspektren gefunden, die durch elektronische und optische Artefakte bewirkt sind. So ist den Spektren, die am Bruker IFS 113v aufgenommen wurden, in der Regel eine Welle der Periodizität 30  $\text{cm}^{-1}$  überlagert; sie wird durch einen elektronischen Schaltverstärker, den sogenannten "gain switch" verursacht, der beim Schaltvorgang einen Spike im Interferogramm erzeugt. Zur Korrektur wurde dieser Spike aus dem Interferogramm herausgeschnitten und durch eine gerade Linie ersetzt. Weitere elektronische Störungen traten am IFS 113v sowie am IFS 120 HR im allgemeinen nicht auf; nur bei Verwendung des Sandwich-Detektors wurden zusätzliche Spikes beobachtet, die in gleicher Weise behoben werden konnten. Störungen, die durch die Hoch- oder Tiefpaßfilter verursacht sind und sich als periodische Spikes im Spektrum zeigten, wurden nicht korrigiert. Darüber hinaus wurden insbesondere in hochaufgelösten Spektren mit beiden Spektrometern weitere Wellen mit Periodizitäten im Bereich von einer Wellenzahl gefunden, die durch optische Bauteile wie KBr-Fenster und Polarisator bedingt sind. Ihre planparallelen Flächen bilden ein Fabry-Perot-Interferometer; es kommt dadurch zur Überlagerung eines zusätzlichen Interferogramms über das eigentlich zu messende. Die Zahl der



Datenpunkte, bei der diese Störung im Haupt-Interferogramm beobachtet wird, läßt sich dabei aus dem Brechungsindex des Materials und der Dicke des optischen Bauteils berechnen [328]. Als Korrektur wurde hier ebenfalls eine "Straight-Line-Generation" durchgeführt. Anzumerken ist, daß derartige Korrekturen nur dann erfolgreich angewandt werden können, wenn das Gesamtsystem durch große Stabilität gekennzeichnet ist. Bereits kleine Änderungen z.B. der Temperatur der Umgebung führen zu einer Verschiebung des Interferogramms, so daß das Auftreten der Störung in Referenz und Sample nicht mehr exakt bei denselben Datenpunkten liegt und eine Verbesserung nur teilweise oder gar nicht gelingt.

Neben diesen Maßnahmen in den jeweiligen Interferogrammen wurde für alle Spektren eine Basislinienkorrektur durchgeführt. Durch Instabilitäten der Optik, des Detektors und der Umgebung kommt es im Verlauf einer Meßserie zu Intensitätsveränderungen in der Basislinie, die eine Auswertung der Daten erschweren. Diese wurden durch Einfügen von zusätzlichen Stützpunkten auf 100% Transmission korrigiert. Dabei wurde der Bereich der Absorptionen jeweils ausgeklammert, um keine Verfälschung der Banden herbeizuführen.

Weitere Schwierigkeiten bereiteten am Bruker IFS 113v die durch Restgasabsorption bedingten, dem Spektrum überlagerten Gasphasen-Absorptionsbanden von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Diese konnten teilweise eliminiert oder minimiert werden, indem von den Transmissionsspektren ein mit gleicher Auflösung aufgenommenes Gasspektrum mit entsprechender Gewichtung abgezogen wurde.

### 3.1.2 Beugung langsamer Elektronen

#### 3.1.2.1 Prinzip und Informationsgehalt

Das Prinzip der Beugung langsamer Elektronen ("low energy electron diffraction", LEED) beruht auf der Wellennatur des Elektrons, die erstmalig von DE BROGLIE durch eine Verknüpfung von Wellenlänge und Impuls postuliert [336] und experimentell durch Untersuchungen von DAVISSON und GERMER zur "Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel" bestätigt wurde [337]:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m_e \cdot e \cdot U}} = \frac{12.26}{\sqrt{U [V]}} \text{ [Å]}. \quad 3.31$$

Niederenergetische Elektronen sind hierfür aus zwei Gründen besonders geeignet. Die erste Bedingung für die Abbildung von Oberflächenstrukturen ist, daß die Wellenlänge der abbildenden Teilchen im Bereich atomarer Dimensionen liegt. Setzt man in Beziehung 3.28 für die Elektronenenergie Werte von 20 bis 500 eV ein, ergibt sich die Wellenlänge zu 0.5 bis 3 Å, d.h. Elektronen sind gut geeignet zur Abbildung atomarer Strukturen. Zweite Bedingung ist die Forderung nach großer Oberflächenempfindlichkeit, d.h. geringer Eindringtiefe, die durch einen großen elastischen oder inelastischen Streuquerschnitt erreicht werden kann. Nach einer Studie von SEAH und DENCH [338] folgt diese Eindringtiefe als Funktion der Energie für zahlreiche Materialien der sogenannte "Universalkurve"; bei Energien zwischen 10 und 500 eV beträgt sie 5-30 Å, so daß die Forderung nach Oberflächenempfindlichkeit sehr gut erfüllt ist. Für schlechtleitende Materialien ergibt sich nach [17] eine größere mittlere freie Weglänge der Elektronen, gleichbedeutend mit einer größeren Eindringtiefe.

Die Beugung von Elektronen an Einkristalloberflächen erlaubt vielfältige Aussagen über eine reine oder adsorbatbedeckte Oberfläche. Im folgenden sollen kurz einige Grundlagen vorgestellt werden; für einen allgemeinen und ausführlicheren Überblick sei auf die Bücher von HENZLER und GÖPEL [17], WOODRUFF und DELCHAR [18] sowie ERTL und KÜPPERS [339] verwiesen.

#### Oberflächensymmetrie und Adsorbatüberstrukturen

Die Kristallographie ist Grundlage des Verständnisses und der Beschreibung von Strukturen kristalliner Materialien sowohl im Volumen wie auch an der Oberfläche. Die Symmetrie von Oberflächen wird beschrieben durch die Translation parallel zur Oberfläche, die durch die Periodizität der Oberfläche definiert wird, und durch zusätzliche Symmetrieeoperationen: Identität, zwei-, drei-, vier- und sechszählige Drehachsen, Spiegelungen an einer Ebene senkrecht zur Oberfläche und Gleitspiegelebenen. Für einen generellen Überblick sei hier auf die "International Tables of X-Ray Crystallography" [340] verwiesen; im folgenden sollen nur kurz die wichtigsten Punkte angesprochen werden.

Alle periodisch geordneten Oberflächen werden durch eines der in Abbildung 3.6 dargestellten fünf Bravais-Gitter repräsentiert. Die Kombination dieser Bravais-Gitter mit den zehn verschiedenen Punktgruppen führt zu 17 verschiedenen Raumgruppen, die generell die Symmetrien von Oberflächen beschreiben.

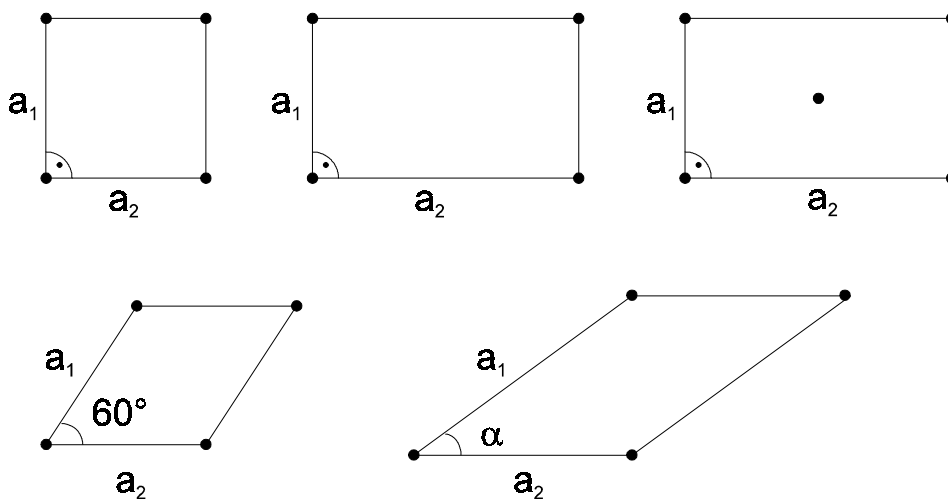


Abb. 3.6 : Die fünf Bravais-Gitter der Oberfläche.

Zur Beschreibung von Überstrukturen, d.h. von rekonstruierten Oberflächen oder Adsorptionssystemen, sind verschiedene Nomenklaturen eingeführt worden; die allgemeinste wurde von PARK und MADDEN vorgeschlagen [341]. Wenn  $\vec{a}$  und  $\vec{b}$  die primitiven Gittervektoren der Substrateinheitszelle und  $\vec{a}'$  und  $\vec{b}'$  die des Überstrukturgitters sind, können diese wie folgt verknüpft werden:

$$\begin{aligned} \vec{a}' &= G_{11} \cdot \vec{a} + G_{12} \cdot \vec{b} \\ \vec{b}' &= G_{21} \cdot \vec{a} + G_{22} \cdot \vec{b} \end{aligned} \quad \text{mit:} \quad G = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix}. \quad 3.32$$

Damit ergibt sich für die beiden Gitter der Zusammenhang:

$$\begin{pmatrix} \bar{a}' \\ \bar{b}' \end{pmatrix} = G \cdot \begin{pmatrix} \bar{a} \\ \bar{b} \end{pmatrix}. \quad 3.33$$

Eine Klassifizierung möglicher Überstrukturen kann damit über  $\det G$ , das Verhältnis der Flächen der beiden Einheitszellen, eingeführt werden; es gilt:

- (i)  $\det G$  und alle Matrixelemente sind ganzzahlig.  
Das Gitter ist kommensurat, Adsorbat- und Oberflächentranslationssymmetrie sind in Übereinstimmung.
- (ii)  $\det G$  ist rational bzw.  $\det G$  ist ganzzahlig und einige Matrixelemente sind rational.  
Die Struktur ist kommensurabel, Adsorbat- und Substratgitter sind jedoch erst in größerem Abstand wieder in Koinzidenz ("Koinzidenzgitter").
- (iii)  $\det G$  ist irrational.  
Adsorbat und Substrat bilden kein gemeinsames Oberflächengitter, sie sind inkommensurabel.

Eine anschauliche, aber weniger vielseitige Nomenklatur zur Beschreibung von Überstrukturen wurde von WOOD eingeführt [342]; sie wird auch in der vorliegenden Arbeit verwendet. Ein Adsorbat A auf der (hkl)-Fläche eines Substrates S, mit einem Winkel  $\phi$  zwischen Adsorbat- und Substrat-Elementarzelle und den primitiven Translationsvektoren  $|\bar{a}'| = p \cdot |\bar{a}|$  und  $|\bar{b}'| = p \cdot |\bar{b}|$  wird demnach als S(hkl)(pxq)R $\phi^\circ$ -A bezeichnet. Diese Nomenklatur kann natürlich nur auf Gitter vergleichbarer Symmetrie angewendet werden.

#### Das reziproke Gitter

Beugungsmethoden geben über das reziproke Gitter für periodische, zwei- oder dreidimensionale Systeme direkten Zugang zur Translationssymmetrie. Für ein dreidimensionales System werden die auftretenden Serien von Beugungsreflexen erklärt durch die Erhaltungsbedingungen für Energie und Impuls. Für ein zweidimensionales System gelten die gleichen Prinzipien mit der Einschränkung, daß aufgrund der zweidimensionalen Periodizität parallel zur Oberfläche nur die Komponente des Wellenvektors parallel zur Oberfläche, erweitert um einen reziproken Gittervektor, erhalten bleibt; die Senkrechtkomponente wird nicht konserviert. Die Energieerhaltung für den zweidimensionalen Fall fordert daher

$$k_i^2 = k_f^2 \quad \text{bzw.} \quad \bar{k}_i^2_{\parallel} + \bar{k}_i^2_{\perp} = \bar{k}_f^2_{\parallel} + \bar{k}_f^2_{\perp}; \quad 3.34$$

die Impulserhaltung des parallelen Wellenvektors führt zu

$$\bar{k}_f_{\parallel} = \bar{k}_i_{\parallel} + \bar{g}_{hk} \quad ; \quad \bar{g}_{hk} = h \cdot \bar{a}^* + k \cdot \bar{b}^* \quad 3.35$$

$$\bar{a}^* = 2\pi \frac{\bar{b} \times \bar{n}}{A} \quad ; \quad \bar{b}^* = 2\pi \frac{\bar{n} \times \bar{a}}{A} \quad ; \quad A = \bar{a} \cdot \bar{b} \times \bar{n}$$

mit dem Einheitsvektor  $\bar{n}$  senkrecht zur Oberfläche. Diese Bedingungen der Bragg'schen Gleichungen müssen erfüllt sein, wenn konstruktive Interferenz beobachtet werden soll. Das Fehlen einer drit-

ten Dimension entspricht einer Periodizität Unendlich senkrecht zur Oberfläche, so daß die reziproken Gitterpunkte, die die Beugungsbedingungen in dieser Richtung erfüllen, unendlich dicht zusammenfallen und es zur Ausbildung von "Gitterstangen" kommt, die im reziproken Raum durch die Translationsfaktoren  $(hk)$  indiziert werden.

Eine gebräuchliche graphische Darstellung der Gleichungen 3.34 und 3.35 ist die für den zweidimensionalen Fall modifizierte Ewald-Konstruktion (s. Abbildung 3.7), mit deren Hilfe geometrisch die Richtung gebeugter Strahlen bestimmt werden kann. Dazu wird durch die Stangen des reziproken Gitters ein Kreis (bzw. eine Kugel) vom Radius  $2\pi/\lambda$  um ein Zentrum mit dem Ortsvektor  $-\vec{k}_i$ , der auf der (00)-Gitterstange endet, gelegt; jeder Schnittpunkt des Kreises (bzw. der Kugel) mit den reziproken Gitterstangen stellt eine Richtung konstruktiver Interferenz dar. Die Ewald-Konstruktion ist damit eine direkte Abbildung des auf dem Fluoreszenzschirm eines optischen LEED-Systems sichtbaren Beugungsmusters. Im Gegensatz zur Beugung an einem dreidimensionalen System werden für das zweidimensionale System mit unendlichen Gitterstangen bei hinreichend kleinen Wellenlängen  $\lambda$  stets Beugungsreflexe beobachtbar sein, und es müssen nicht für jeden Beugungsreflex spezielle Winkel oder Wellenlängen aufgesucht werden. Eine Verkleinerung der Wellenlänge durch Erhöhung der Beschleunigungsspannung der Elektronen führt zu einer Vergrößerung des Radius der Ewald-Kugel, so daß die Beugungsreflexe kontinuierlich auf den (00)-Reflex zuwandern und mit zunehmender Elektronenenergie höhere Beugungsordnungen beobachtet werden können.

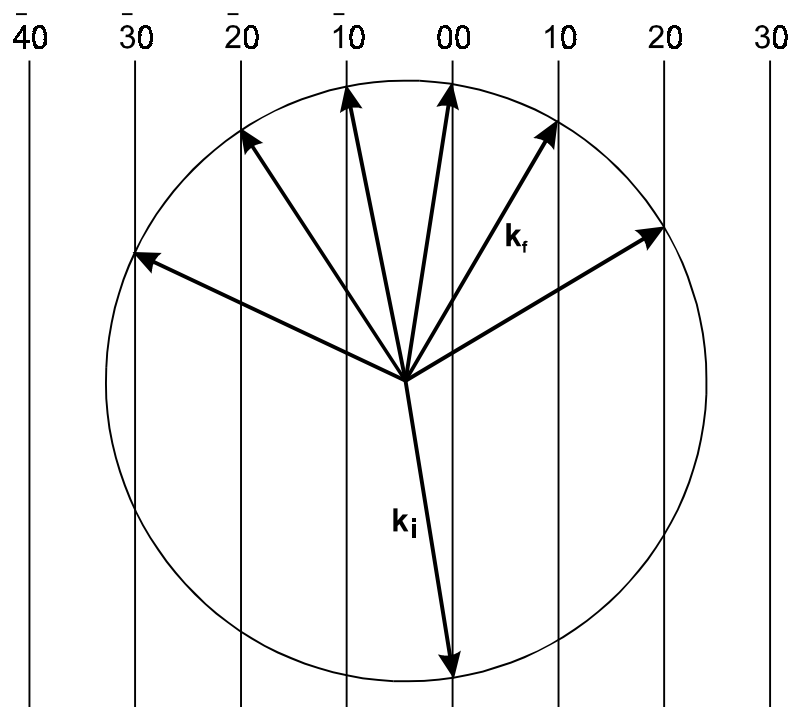


Abb. 3.7: Modifizierte Ewald-Konstruktion zur Bestimmung des Beugungsmusters im zweidimensionalen System.

Der Konvention folgend wird die Indizierung der Beugungsreflexe durch das reziproke Gitter des Substrates festgelegt. Da rekonstruierte Oberflächen oder Adsorbatsysteme größere Periodizitäten aufweisen als das Substrat, ist ihr reziprokes Gitter kleiner; zusätzlich zum Beugungsbild des Substrates erscheinende Beugungsreflexe werden durch Brüche indiziert. Für eine Übersicht von

realen und reziproken Gittern verschiedener Überstrukturen an z.B. MgO(100) sei auf die Arbeit von WEISS verwiesen [75].

Erwähnt werden soll an dieser Stelle noch ein Spezialfall, in dem fehlende Überstrukturereflexe zusätzliche Informationen über die Symmetrie der Überstruktur liefern können. Wie von HOLLAND und WOODRUFF allgemeingültig gezeigt wurde, fehlen für Symmetrien, die eine Gleitspiegelebene enthalten und bei denen der einfallende und gebeugte Wellenvektor in der Gleitspiegelebene senkrecht zur Oberfläche liegt, alle Überstrukturereflexe mit ungradzahliger Ordnung [343].

#### *Kinematische und dynamische Theorie, Temperatureffekte*

Neben den Informationen über Periodizitäten und Translationssymmetrien, die aus der Existenz von Beugungsreflexen abgeleitet werden, können durch Analyse ihrer Intensitäten auch Aussagen über die Position der Atome oder Moleküle in der Elementarzelle sowie über Defekte, d.h. ihre Art und Verteilung, gewonnen werden.

In der kinematischen Näherung wird die Beugung durch einen Prozeß beschrieben, in dem jedes Wellenpaket, das ein Elektron repräsentiert, nur ein einziges Mal elastisch an der Oberfläche gestreut wird. Dazu wird die Oberfläche, teilweise auch unter Berücksichtigung darunter liegender Lagen, in Elementarzellen unterteilt. Diese Beschreibung führt zu einer relativ einfachen Theorie, die sehr erfolgreich zur Interpretation von Röntgen- oder Neutronenbeugungsexperimenten eingesetzt wurde; ihre Grenzen werden aber im folgenden aufgezeigt.

Eine vom 0-ten Atom ausgehende Streuwelle kann in großem Abstand zu diesem beschrieben werden durch

$$\psi_0 = f_0(\bar{k}_i, \bar{k}_f, \bar{r}) \cdot \exp(i\bar{k} \cdot \bar{r}) \quad 3.36$$

mit  $f_0$  als sogenanntem Atomformfaktor. Betrachtet man nun die vom  $i$ -ten, gleichartigen Atom in gleicher Umgebung ausgehende Welle, so kann sie nur durch einen Phasenfaktor unterschieden werden:

$$\psi_i = \psi_0 \cdot \exp(i(\bar{k}_f - \bar{k}_i) \cdot \bar{R}_i) = \psi_0 \cdot \exp(i\bar{K} \cdot \bar{R}_i) \quad 3.37$$

mit:  $\bar{K} = \bar{k}_f - \bar{k}_i$  Streuvektor.

Unterschiedliche Atome  $j$  in der Elementarzelle der periodischen Anordnung besitzen unterschiedliche Atomformfaktoren  $f_{0j}$  und sind daher durch verschiedene  $\psi_{0j}$  gekennzeichnet. Die Gesamtintensität der am Detektor ankommenden Welle ergibt sich als Summation über alle Atome, d.h. als Absolutquadrat der Amplituden:

$$I = |\psi|^2 = \left| \sum_i \psi_i \right|^2 = \left| \sum_{\substack{j=1 \\ \text{Basis}}}^J \psi_{0j} \right|^2 \cdot \left| \sum_{\substack{j=1 \\ \text{Gitter}}}^N \exp(i\bar{K} \cdot \bar{R}_i) \right|^2 = |F|^2 \cdot |G|^2. \quad 3.38$$

$G$  ist die Gitteramplitude und  $|G|^2$  der Gitterfaktor, entsprechend  $F$  die Strukturamplitude und  $|F|^2$  der Strukturfaktor. Der Gitterfaktor wird allein durch die Periodizität der Oberfläche und den Streuvektor bestimmt, d.h. er enthält Informationen über die Anordnung identischer Einheiten, so daß er verhältnismäßig leicht zu berechnen ist. Durch den Gitterfaktor werden der Ort und die Schärfe der Reflexe bestimmt. Der Strukturfaktor dagegen ist sehr komplex und schwer ermittelbar; er enthält Informationen über das Streuverhalten des Einzelatoms, Mehrfachstreuungsprozesse, inelastische Prozesse, Zusammensetzung und Anordnung innerhalb der Basis. Die Intensitäten der Beugungsreflexe werden entscheidend durch den Strukturfaktor bestimmt.

Daraus ergibt sich, daß die kinematische Näherung zuvor gut geeignet ist, um Aussagen über Translationssymmetrie und Periodizität, typische Abstände und Art sowie Verteilung von Defekten zu machen. Sie versagt jedoch bei der Analyse von Beugungsintensitäten insbesondere als Funktion der Elektronenenergie, wie sie z.B. in sogenannten I/V-LEED-Untersuchungen gemessen werden, bei denen insbesondere die Anordnung senkrecht zur Oberfläche geprobt wird; für einen Reflex kommt es dabei abwechselnd zu konstruktiver und destruktiver Interferenz. Die kinematische Näherung kann der Beschreibung dieser Prozesse nicht gerecht werden, da

- (i) der Streuquerschnitt von niederenergetischen Elektronen sehr hoch ist und somit Vielfachstreuungsprozesse zur exakten Berechnung von Intensitäten zwingend berücksichtigt werden müssen (im Gegensatz zur Beugung von Röntgenstrahlen oder Neutronen, die durch einen wesentlich geringeren Streuquerschnitt charakterisiert sind und deren Beugung sehr erfolgreich durch die kinematische Näherung beschrieben werden kann) [18] und
- (ii) bei der Streuung an der Oberfläche eine Phasenverschiebung  $\delta_i$  auftritt, die von der Art des Atoms und seiner Lage in der Elementarzelle abhängig ist [18].

Unter sehr hohem Rechenaufwand werden in der sogenannten dynamischen Theorie neben der Einfachstreuung, die die Grundlage der kinematischen Näherung darstellt, Vielfachstreuungsprozesse, inelastische Streuung und auch Temperatureffekte berücksichtigt. Mit dieser Theorie können - im allgemeinen iterativ - für ein angenommenes Oberflächengitter die Beugungsintensitäten und die Feinstruktur der Beugungsreflexe berechnet und mit dem experimentellen Untersuchungsergebnis verglichen werden, bis bestmögliche Übereinstimmung erzielt wird. Die direkte Berechnung der Struktur aus den gemessenen Beugungsbildern ist nicht möglich.

Im folgenden sollen nur kurz die grundlegenden Ansätze zur Berechnung von Beugungsbildern und I/V-Kurven vorgestellt werden; für weitere Erläuterungen sei z.B. auf [344] verwiesen. Das Potential für die Einzelstreuung kann hier in der Regel durch ein muffin-tin-Potential beschrieben werden, da für diesen Prozeß der Kern den größten Beitrag liefert und die Beugung an den Valenzelektronen vernachlässigbar ist. Mit dem so definierten Potential können aus der "logarithmischen Ableitung" der Radialkomponente der Wellenfunktion die Phasenverschiebungen  $\delta_i$  bei der Beugung an der Oberfläche bestimmt werden.

Neben diesem allgemein angewandten Ansatz zur Einzelstreuung gibt es im wesentlichen zwei Ansätze zur Beschreibung der Vielfachstreuung: Im ersten Ansatz wird im Realraum über die erfolgreichen Vielfachstreuungsprozesse summiert, indem sie als partielle Wellen oder "spherical harmonics" beschrieben werden, die die Streuzentren emittieren; im zweiten Ansatz werden die Streuprozesse zwischen den Lagen explizit durch zweidimensionale Bloch-Wellen beschrieben (die sogenannte "Band-Struktur-Methode").

Der Einfluß inelastischer Streuung wird durch Einführen einer Dämpfungsfunktion in die Wellenfunktion beschrieben. Aufgrund der geringen mittleren freien Weglänge der inelastisch gestreuten Elektronen ist eine Abschwächung des einfallenden und gestreuten Elektronenstrahls zu erwarten.

Der letzte in der dynamischen Theorie zu berücksichtigende Effekt ist der Einfluß der Temperatur, entsprechend der Zunahme der thermischen Bewegungen bei Erhöhung derselben. Mit zunehmender Temperatur kann eine Abnahme der Intensität der Beugungsreflexe bei konstanter Halbwertsbreite beobachtet werden, die durch eine Anhebung des diffusen Untergrundes kompensiert wird. Bei der Berechnung dieses Effektes zeigt sich, daß es hinreichend ist, den individuellen Streufaktor eines Atoms nach Gleichung 3.42 zu reduzieren, bevor die Vielfachstreuprozesse berechnet werden; generell wird angesetzt:

$$\exp\left(-\frac{1}{2} \bar{K}^2 \langle u^2 \rangle\right) = \exp(-M) \quad 3.39$$

mit :  $\langle u^2 \rangle$  mittlere quadratische Schwingungsamplitude in Richtung des Streuvektors für einen bestimmten Streuprozeß  
 M Debye-Waller-Faktor.

Für ausreichend hohe Temperaturen wächst das mittlere Quadrat der Schwingungsamplitude proportional mit der Temperatur; unter Annahme des Debye'schen Frequenzspektrums gilt:

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3 \cdot h^2}{4 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot k_B} \cdot \frac{T}{\theta_D^2} \quad 3.40$$

mit: m Masse der Atome  
 $\theta_D$  Debye-Temperatur  
 $k_B$  Boltzmann-Konstante.

Aufgrund der verringerten Koordinationszahl eines Oberflächenatoms ist zu erwarten, daß die Schwingungsamplitude gegenüber der eines Atoms im Kristallvolumen stark vergrößert ist, d.h. die Debye-Temperatur niedriger als die des Volumens ist. Wie bereits erwähnt, probt LEED allerdings nicht nur die oberste Schicht, sondern auch darunterliegende Lagen, so daß die aus einer  $\log(I)=f(T)$ -Darstellung bestimmbare "effektive" Debye-Temperatur stark von der Eindringtiefe und damit auch von der Elektronenenergie abhängig ist. Die Debye-Temperatur durchläuft daher für kleine Elektronenenergien ein Minimum und nähert sich dann mit zunehmender Energie immer weiter dem Volumenwert als Grenzwert. Allgemein wurde gefunden, daß typische Minimalwerte für  $\theta_{D,eff}$  ungefähr halb so groß sind wie  $\theta_{D,bulk}$ .

Generell kann festgestellt werden, daß der Einfluß der Temperatur hinreichend genau über die kinematische Näherung ohne Berücksichtigung der Vielfachstreuung beschrieben werden kann, da der Betrag des Streuvektors der nur in der dynamischen Theorie berücksichtigten Vorwärts-Streuprozesse sehr klein ist, so daß kaum Beiträge zur Debye-Waller-Abschwächung auftreten. Im Rahmen der kinematischen Näherung kann die Abschwächung der Intensität dann über

$$I = I_0 \cdot \exp(-\bar{K}^2 \cdot \langle u^2 \rangle) \quad 3.41$$

ermittelt werden; damit gilt:

$$I = I_0 \cdot \exp(-2M) \quad 3.42$$

mit: 
$$2M = \frac{12 \cdot h^2}{m \cdot k_B} \cdot \left( \frac{\cos \varphi}{\lambda} \right)^2 \cdot \frac{T}{\theta_D^2}.$$

$\varphi$ : Winkel des Streuvektors relativ zur Oberflächennormale.

Bei aus zwei Ionensorten zusammengesetzten Gittern muß die effektive Masse beider Ionensorten eingesetzt werden.

#### *Defekte und Domäneneinflüsse*

Theoretisch sind für die Beugung an einem unendlich ausgedehnten, ideal periodischen Gitter beliebig scharfe Beugungsreflexe zu erwarten. Real werden jedoch Verbreiterungen, d.h. Beugungsreflexe mit endlicher Breite beobachtet; sie können auf Beiträge des LEED-Systems und der Oberfläche zurückgeführt werden. Dabei ergibt sich die experimentell beobachtete Intensität als Faltung aus der Instrumentenfunktion  $T(\bar{K})$  mit der zu erwartenden Intensität  $I(\bar{K})$  bei idealem Gerät:

$$I_{\text{exp}}(\bar{K}) = T(\bar{K}) * I(\bar{K}). \quad 3.43$$

Bei der Instrumentenfunktion sind im wesentlichen zwei Mechanismen zu berücksichtigen, die zur Verbreiterung der Beugungsreflexe führen:

- (i) Die Elektronen, die emittiert werden, weisen keine feste Phasenbeziehung zueinander auf, so daß die räumliche Kohärenz reduziert wird, und
- (ii) das Auflösungsvermögen des Gerätes, das über die Transferweite beschrieben wird (s. Kapitel 3.1.2.2), wird im wesentlichen durch die Unvollkommenheit der Elektronenkanone, d.h. die Strahldivergenz und die Energieunschärfe, limitiert.

Für die Oberfläche selbst wurde in den bisherigen Betrachtungen immer eine einzige, periodisch perfekte Domäne angenommen. Diese Voraussetzung ist nicht real, da selbst unter Vernachlässigung von Defekten eine Adsorbatstruktur als Folge eines statistischen Auftreffens von Atomen oder Molekülen auf das Substrat gebildet wird. Dadurch wird an vielen verschiedenen Stellen die Strukturbildung gleichzeitig ausgelöst, so daß in der geschlossenen Schicht viele Domänen - quasi einkristalline Bereiche - nebeneinander vorliegen können, die durch Domänengrenzen voneinander getrennt sind. Im Beugungsbild führt die endliche Domänengröße zu :

- (i) einer Verbreiterung des Reflexprofils,
- (ii) der Aufspaltung von Beugungsreflexen, wenn die Domänengrenzen regelmäßig angeordnet sind, und



- (iii) der Ausbildung von Domänen mit gegeneinander rotierten Beugungsmustern, wenn das Adsorbatgitter eine niedrigere Symmetrie als das Substratgitter aufweist (z.B. ein rechteckiges Adsorbat- auf einem quadratischen Substratgitter); das Beugungsbild der gemischten Domänen weist dann mehr Reflexe auf als das einer einzelnen Domäne.

Für den Fall, daß die in Kapitel 3.1.1.2 näher erläuterte Transferweite des Gerätes kleiner ist als die mittlere Domänengröße der untersuchten Oberfläche oder des Adsorbatsystems, wird die Breite der Beugungsreflexe unabhängig von der Domänengröße. Ist allerdings die Kohärenzlänge größer als die Domänengröße, bekommt der Fall der Beugung an einem endlichen Gitter Bedeutung, für den Reflexverbreiterungsmechanismen gelten und zusätzlich auch die Interferenz von Elektronenwellen eingeht, die insbesondere bei Interferenz von Wellen nahezu identischer Streuzentren zu Effekten wie Peakaufspaltungen führen kann.

Im folgenden soll kurz auf im Rahmen dieser Arbeit wichtige Defekte und ihre Auswirkungen auf das Beugungsbild sowie auf LEED an Isolatoren eingegangen werden. Für einen umfassenden Überblick sei auf weiterführende Literatur verwiesen [17,345-348].

#### *Punktdefekte*

Statistisch verteilte Punktdefekte stören die ideal unendliche Gitterperiodizität. Da sie in alle Streurichtungen gleichermaßen wirken, werden die im Idealfall punktförmigen Beugungsreflexe kreisförmig verbreitert. Das Beugungsprofil bleibt aber rotationssymmetrisch, die Intensität der Beugungsreflexe nimmt zugunsten einer Erhöhung des isotropen Untergrundes ab. Ein wichtiges Merkmal für die Reflexverbreiterung durch Punktdefekte ist, daß für sie keine Abhängigkeit von der Elektronenenergie festgestellt werden kann. Beschränkt man sich auf eine Streurichtung, kann man die mittlere ungestörte Terrassenlänge in dieser Richtung als Vielfaches der Periodenlänge verstehen.

#### *Stufen*

Statistisch auftretende Stufen führen ähnlich wie Punktdefekte zu einer Reflexverbreiterung, da die ideale periodische Oberfläche gestört wird. Über die Auswertung der Reflexverbreiterung kann eine mittlere Stufenverteilung und, bei genauer Analyse der Profilform, auch eine Verteilung der Terrassenbreiten erhalten werden. Im Gegensatz zu den Punktdefekten ist zu berücksichtigen, daß Stufen ein-dimensionale Oberflächendefekte sind und damit eine Ausrichtung besitzen. Für rotationssymmetrische Reflexverbreiterung, d.h. isotrope Streuung, müßten die Stufen in alle Azimuthrichtungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten. Dies ist für Kristalle, bei denen Stufen in der Regel entlang von Hauptsymmetrierichtungen orientiert sind, nicht zu erwarten; es resultiert eine Anisotropie der Verbreiterung. Dabei wird die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes kleiner sein für Streurichtungen, die parallel zur bevorzugten Stufenausrichtung verlaufen, da in dieser Richtung die mittlere Terrassenlänge größer als in allen anderen Richtungen ist. Darüber hinaus wird für zufällig verteilte Stufen auch eine Abhängigkeit des Reflexprofils von der Elektronenenergie festgestellt: Bei Variation derselben ist ein periodisches Alternieren der Halbwertsbreite der Beugungsreflexe zu beobachten. Die Ursache liegt in der Variation des Gangunterschiedes der Streuwellen von Atomen auf verschiedenen, durch Stufen getrennten Kristallterrassen. Dadurch entsteht eine Periodizität senkrecht zur Kristalloberfläche, die die Einführung einer dritten Laue-Bedingung erfordert und - bei Variation der Elektronenenergie -

zum alternierenden Auftreten von In- und Außer-Phase-Streuung führt. Die Oszillationen in der Breite der Reflexprofile bewirken natürlich auch eine Oszillation der maximalen Beugungsintensität der Reflexe; aus der Periode kann die Stufenhöhe, aus der Halbwertsbreite die mittlere Domänengröße bestimmt werden.

Wie bereits kurz angesprochen, führen mehr oder weniger periodisch angeordnete Stufen zu einer Aufspaltung der Beugungsreflexe, die aber für die vorliegende Arbeit von geringem Interesse sind.

#### *LEED an Isolatoren*

Bei LEED-Untersuchungen an Isolator-Einkristallflächen ist zunächst die potentiell destruktive Wirkung des Elektronenstrahls auf die Oberfläche zu beachten, die zu einer dramatischen Erhöhung der Defektdichte führen kann. Daneben erschwert die mögliche Aufladung des Nichtleiters sowohl das Experiment als auch die Interpretation der Meßergebnisse: Bei Beschuß des Isolatoreinkristalls mit Elektronen ist mit deren Einfang, aber auch mit der Erzeugung von Sekundärelektronen zu rechnen. In beiden Fällen resultiert eine effektive Aufladung der Kristalloberfläche; eine Sekundärelektronenrate kleiner eins führt zu negativer Aufladung der Oberfläche, bei einer Rate größer eins ist positive Aufladung zu erwarten. Bei negativer Aufladung der Kristalloberfläche, entsprechend kleinen Elektronenenergien oder aber auch sehr großen Elektronenenergie, wird der eintreffende Elektronenstrahl durch die Abstoßung defokussiert, d.h. er wird diffus; bei sehr kleinen Energien und großer negativer Aufladung erreicht er die Probe gar nicht mehr. Die Energie, unterhalb der keine Beugung mehr zu erwarten ist, ist die Schwellenenergie, die unter anderem auch eine Funktion der Reinheit des Kristalls ist und ein Richtwert für die Qualität der untersuchten Oberfläche sein kann. Für den Bereich positiver Aufladung wird der eintreffende Elektronenstrahl angezogen und somit seine Energie erhöht; im Grenzfall stellt sich eine stationäre Aufladung der Kristalloberfläche ein. Bei den hier untersuchten MgO(100)-Flächen wird eine Sekundärelektronenausbeute  $> 1$  für Elektronenenergie  $> 60$  eV berichtet [277]. Inwieweit potentielle Leitungsmechanismen, wie sie z.B. für NaCl(100) diskutiert wurden [75], auch bei MgO eine Aufladung zu vermeiden helfen, ist unklar.

#### **3.1.2.2 Experimentelle Realisierung**

Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente zur Beugung langsamer Elektronen erfolgten mit einem SPA-LEED-System (Spot Profile Analysis of Low Energy Electron Diffraction; Hersteller: Leybold) [349,350] in den in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Rezipienten I und II. In Rezipient I wurden LEED-Messungen an der unbedeckten MgO(100)-Oberfläche, die durch Spaltung in situ unter UHV erzeugt wurde, und an adsorbatbedeckten MgO(100)-Oberflächen durchgeführt. Eine gleichzeitige Charakterisierung der Proben mit IR-Spektroskopie und LEED war in Rezipient I aufgrund des Platzbedarfs des SPA-LEED-Systems nicht möglich. In Rezipient II konnten die Proben mit IR-Spektroskopie und SPA-LEED untersucht werden, allerdings war hier keine Spaltung unter UHV-Bedingungen möglich.

Im folgenden wird kurz der Aufbau des SPA-LEEDs im Vergleich zu konventionellen optischen LEED-Systemen erläutert. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.8 dargestellt; für einen Überblick über den Aufbau konventioneller LEED-Systeme sei auf die Übersichtsliteratur verwiesen [17,339].

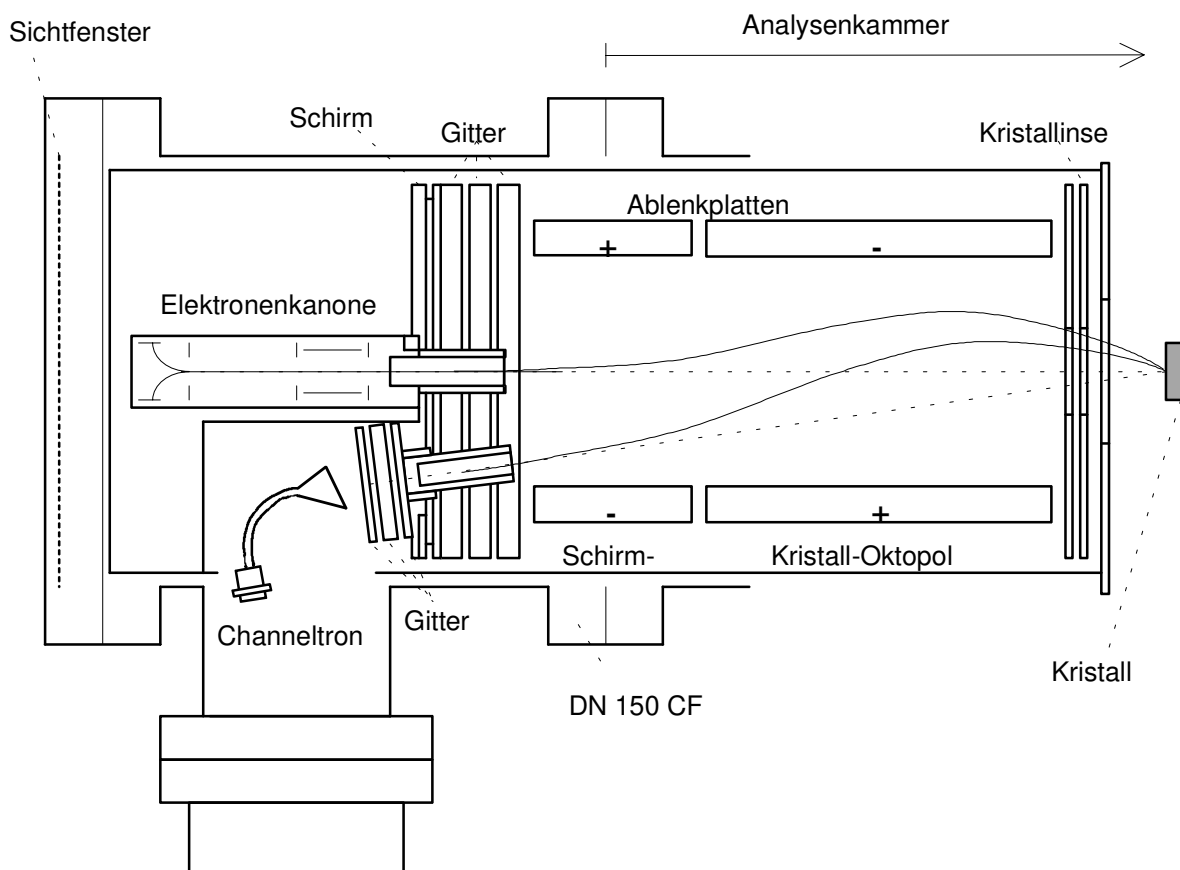


Abb. 3.8: Schematischer Aufbau des SPA-LEED-Systems (nach [349]).

In der Elektronenkanone werden die vom Wolfram-Filament emittierten Elektronen zunächst durch den Extraktor in Richtung der Anode beschleunigt; dabei bilden Extraktor und Anode eine Einzel-Linse ("Focus 1"), die die Elektronen fokussiert. Nach Verlassen der Elektronenkanone passieren die Elektronen nacheinander zwei Oktopol-Systeme (Schirm- bzw. Kristallplatten; Längenverhältnis 1:2, Spannungsverhältnis  $-0.59:1$ ). Die Oktopol-Systeme sind so geschaltet, daß gegenüberliegende Platten eines Systems und benachbarte Platten der beiden Systeme unterschiedlich gepolt sind. Durch Variation der Ablenkspannungen wird der Elektronenstrahl unter verschiedenen Einfallswinkeln auf die Probe gelenkt. Die gebeugten Elektronen unterliegen ebenfalls der Ablenkung durch die Oktopol-systeme. Dabei werden nur solche Elektronen durch die Eintrittsöffnung auf dem Channeltron-Detektor abgebildet, die einen Winkel von  $7.5^\circ$  mit dem Primärstrahl einschließen. Die Fokussierung auf die Eintrittsöffnung, die maximale Auflösung gewährleistet, ist durch eine zweite Einzel-Linse ("Focus 2") gegeben. Inelastisch gestreute Elektronen werden durch einen Repeller, an dem eine Spannung geringfügig unter der eingestellten Elektronenenergie anliegt, vor dem Detektor abgefangen.

Das Ablenkensystem des SPA-LEEDs erfordert gegenüber der in Kapitel 3.2.1.1 beschriebenen Ewald-Kugel eine modifizierte Ewald-Konstruktion, da der Winkel zwischen dem eingestrahlt und dem gebeugten Wellenvektor durch die räumliche Anordnung von Elektronenkanone und Channeltron fixiert ist; sie ist in Abbildung 3.9 dargestellt. Bei Änderung der Spannungen am Oktopolsystem wird der Einfallswellenvektor und damit die ganze Kugel um einen Punkt auf dem (00)-Gitterstab gedreht; der gestreute Wellenvektor schneidet so nacheinander die verschiedenen Gitterstäbe, und Elektronen, die diese Bedingungen erfüllen, werden vom Channeltron registriert. Theoretisch ergibt sich für das SPA-

LEED aufgrund der Rotation der Ewald-Kugel im Vergleich zum optischen LEED, bei dem diese im allgemeinen fixiert gehalten wird, ein doppelt so großer Scanbereich im reziproken Raum; bei Berücksichtigung des tatsächlichen, für ein konventionelles LEED größeren Öffnungswinkels sind diese für beide Systeme jedoch ungefähr gleich groß. Von Vorteil ist, daß das SPA-LEED den gesamten reziproken Raum abbildet; für das optische LEED ist im allgemeinen die Mitte des Scanbereichs, d.h. der (00)-Beugungsreflex und eventuell auch die erste Beugungsordnung, nicht beobachtbar, da die Elektronenkanone diesen Bereich abschattet.

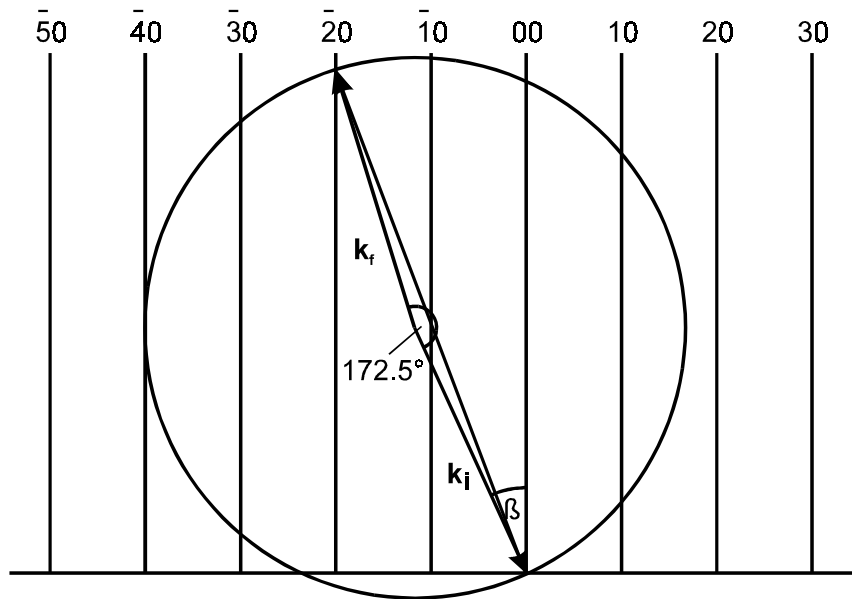


Abb. 3.9: Modifizierte Ewald-Konstruktion für das SPA-LEED.

Die Auflösung eines LEED-Systems wird durch die Transferweite  $t_w$  definiert; nur Störungen einer ideal periodischen Anordnung mit mittleren Abständen  $< t_w$  führen zu meßbaren Reflexverbreiterungen. Experimentell abgeschätzt werden kann die Transferweite daher für eine "perfekte" Probenoberfläche mit einer Periodizität über Bereiche  $\gg t_w$ . Hier gilt die Beziehung

$$\frac{\Delta \bar{k}_1}{g_{10}} = \frac{a}{t_w} \quad 3.44$$

zwischen dem reziproken Gittervektor  $g_{10}$ , der Halbwertsbreite  $\Delta k_1$  des (10)-Beugungsreflexes, der zu dem Gittervektor  $g_{10}$  korrespondierenden Gitterkonstante  $a$  und der Transferweite  $t_w$ . Nach Herstellerangaben beträgt die Transferweite des SPA-LEEDs, bei einer Elektronenenergie von 95.3 eV an einer Si(111)-Oberfläche gemessen, 830 Å [349]. HENSELER bestimmte für das auch in dieser Arbeit eingesetzte SPA-LEED-System sogar einen Wert von  $> 1000$  Å [351]. Konventionelle LEED-Systeme weisen im allgemeinen Transferweiten von 50 bis 200 Å auf.

Im Gegensatz zu konventionellen Systemen, bei denen das Beugungsbild direkt auf einem Fluoreszenzschirm nachgewiesen wird, wird im SPA-LEED ein hochempfindliches Channeltron als Detektor eingesetzt. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit und Linearität gelingen auf diese Weise z.B. quantita-

tive Intensitätsauswertungen von Reflexprofilen. Der für die Untersuchung von Isolatoren wesentliche Vorteil basiert auf der großen Verstärkung des Channeltrons, die extrem niedrige Primärströme von  $< 200$  pA erlaubt. Eine direkte Messung des Primärstroms ist für isolierende Substrate nicht möglich; in einem Testdatenblatt des Herstellers wird er bei einem Heizstrom des Filaments von 2.3 A zu 234 pA angegeben [349]. Der für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit verwendete Heizstrom lag zwischen 2.25 und 2.3 A. Die unter diesen Bedingungen gemessenen Intensitäten der Überstrukturreflexe von ca. 100-200 cps (counts per second) konnten nur aufgrund der Pulszählung durch das Channeltron überhaupt nachgewiesen werden.

Der Durchmesser des Elektronenstrahls ist eine Funktion der Einfallenergie; er beträgt bei 100 eV ca. 3 mm und fällt auf ca. 1.5 mm bei 200 eV [349]. Aufgrund der Ablenkung durch die Oktopole und der Rasterung im reziproken Raum ist er nicht ortskonstant auf der Probe; während eines Scans wandert er vielmehr bis zu ca. 5 mm [352], wobei der auf der Probe jeweils abgetastete Bereich im Beugungsbild spiegelsymmetrisch wiederzufinden ist.

Neben dem Betriebsmodus mit Channeltron kann das LEED-System bei abgeschalteten Oktopolplatten unter Verwendung eines Fluoreszenzschirmes auch als optisches LEED-System genutzt werden. Aufgrund der dazu erforderlichen Erhöhung des Primärstroms in den  $\mu$ A-Bereich wurde von dieser Möglichkeit kein Gebrauch gemacht.

Die Steuerung und Datenerfassung im Channeltron-Betriebsmodus erfolgt mit einem "Personal Computer", der mit Erweiterungskarten zur Digital-Analog-Wandlung und Impulszählung ausgerüstet ist. Die Meßsoftware enthält neben den Justierfunktionen und Routinen zur Aufnahme von ein- und zweidimensionalen Scans mit variabler Auflösung und Meßzeit mehrere Funktionen zur Datenbearbeitung und -ausgabe. Die von WEISS modifizierte Programmversion ermöglicht darüber hinaus die Aufnahme von Beugungsbildern mit höherer Auflösung und die Automatisierung verschiedener Meßprogramme im unbedienten Betrieb. Die verwendeten Meßparameter und die nachgeschalteten Bearbeitungsprozeduren sind jeweils in den experimentellen Kapiteln angegeben.

### 3.1.3 Raster-Kraftmikroskopie

Mit der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie und der Beugung langsamer Elektronen standen in der vorliegenden Arbeit zwei Methoden zur Verfügung, die - jeweils innerhalb ihrer Grenzen - Informationen über die Beschaffenheit der Oberfläche geben können, allerdings über einen makroskopischen Bereich im Realraum integrieren. Für eine lokale Charakterisierung der Oberfläche im mikroskopischen Bereich muß auf direkt im Realraum abbildende Methoden zurückgegriffen werden. Für Untersuchungen an Isolatorkristallen bietet sich das 1986 von BINNIG, QUATE und GERBER vorgestellte und seitdem vielfach modifizierte Raster-Kraftmikroskop (atomic force microscope, AFM) an, das die Untersuchung sowohl leitender als auch nichtleitender Proben erlaubt [353]. Die universelle Einsetzbarkeit des Gerätes eröffnete eine Vielzahl von Forschungsfeldern und sorgte somit für schnelle Verbreitung über die reine Oberflächenforschung hinaus; so ist die Raster-Kraftmikroskopie mittlerweile eine etablierte Methode in der Elektrochemie und auch in der Biologie, da mit ihr ein hochauflösendes Mikroskop zur Verfügung steht, das in Flüssigkeiten arbeiten kann, d.h. unter anderem in der natürlichen Umgebung von lebenden Zellen [354-357].

In der vorliegenden Arbeit wurden mit einem Raster-Kraftmikroskop unter atmosphärischen Bedingungen erste charakterisierende Testmessungen an MgO-Oberfläche am Institut für Biophysikalische Chemie im Zentrum Biochemie der Medizinischen Hochschule Hannover in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. G. MAAß / Dr. C. URBANKE durchgeführt. In der Arbeitsgruppe HEIDBERG werden mittlerweile von WIESNER systematische AFM-Messungen unter Variation der Präparationsbedingungen der MgO(100)-Einkristallfläche angestrebt. Die Methode soll hier nur kurz vorgestellt werden, um einen Einblick in die Grundlagen zu geben; für einen Überblick über das Prinzip sowie AFM-Untersuchungen an MgO(100) sei auf [358] und [296,297,359,360] verwiesen.

Das Prinzip der Raster-Kraftmikroskopie beruht auf der Interaktion, d.h. Attraktion und Repulsion, zwischen der zu untersuchenden Probe und einer möglichst scharfen, im Idealfall aus einem oder sehr wenigen Atomen bestehenden Spitze. Bei Annäherung der Spitze an die Oberfläche kommt es zunächst zu attraktiven Wechselwirkungen; mit abnehmender Distanz zur Oberfläche kehrt sich dann das attraktive Potential in ein repulsives um, bis es zum Kontakt zwischen Spitze und Oberfläche kommt. Diese Wechselwirkungen führen zu geringen positiven oder negativen Auslenkungen eines Hebelarms ("Cantilever"), an dem die Spitze befestigt ist. Die Detektion der Auslenkung beim Rastern über die Oberfläche ohne Kontakt zwischen Probe und Spitze erlaubt die Bestimmung der Oberflächentopographie.

Die Realisierung dieses einfachen Prinzips stellt an den experimentellen Aufbau große mechanische und elektronische Ansprüche. Um eine Auflösung im atomaren, d.h. Ångstroem- oder Sub-Ångstroem-Bereich zu erzielen, muß zum einen die Manipulation von Spitze bzw. Probe oder Cantilever mit dieser Genauigkeit erfolgen, zum anderen muß die Detektionseinheit Auslenkungen des Cantilevers in diesem Bereich reproduzierbar nachweisen können. Zur mikroskopischen Abtastung kommt hinzu, daß die Eigenfrequenz der Schwingung des Cantilevers groß sein sollte, um maximale Unempfindlichkeit gegenüber Vibrationen z.B. des Gebäudes zu erreichen. Da die Eigenfrequenz  $\omega$  mit der Kraftkonstante  $k$  über  $\omega^2=k/m$  mit der Masse verknüpft ist, muß  $m$  für ein gegebenes  $k$  minimiert werden. Grundvoraussetzung für empfindliche Raster-Kraftmikroskopie ist die möglichst vollkommene Schwingungsisolierung des ganzen Systems.

Im Gegensatz zum Raster-Tunnelmikroskop (STM) wird beim AFM im allgemeinen die Probe unter der Nadel bewegt. Durch den Einsatz von Piezokristallen ist dabei die Manipulation im (Sub-)Ångstroem-Bereich relativ einfach und reproduzierbar zu erreichen. Wesentlich mehr Aufwand ist mit der Detektion der Auslenkung des Cantilevers verbunden. Bei der ersten Version des AFMs wurde dieser Nachweis durch ein auf den Cantilever aufgesetztes Tunnelmikroskop realisiert [353,361], eine aus praktischen Gründen nicht beibehaltene Methode, die jedoch eine sehr hohe Auflösung garantiert (eine Änderung von 1 Å im Abstand bewirkt eine Änderung des Tunnelstroms um eine Größenordnung). Alternative Methoden basieren auf optischen Prinzipien; die Detektion mit einem Interferometer liefert dabei die höchste Auflösung, ist aber experimentell sehr anspruchsvoll. Die einfachste und mittlerweile allgemein gebräuchliche Methode beruht auf der von AMER und MEYER entwickelten Strahlablenkungstechnik [362-365]. Dabei wird der Strahl einer Laserdiode auf die Spitze des Cantilevers fokussiert, reflektiert und mittels einer positionsempfindlichen Photodiode nachgewiesen. Bei Auslenkung des Cantilevers registriert die Zwei- oder Vierquadrant-Photodiode eine Veränderung der Position des Laserstrahls. Aus dieser Strahlwanderung kann entweder bei bekannter Kraftkonstante  $k$

des Cantilevers die Wechselwirkung mit der Oberfläche quantitativ berechnet und dargestellt werden, oder das Signal wird genutzt, um über eine Rückkopplung mit der senkrechten Verstellung der Piezokristalle einen gleichbleibenden Abstand zwischen Spitze und Oberfläche einzuhalten.

Prinzipiell können zwei verschiedene Betriebsmodi unterschieden werden:

- (i) Der Kontakt-Modus, in dem die Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche schwach repulsiv ist und die Spitze sehr nahe zur Oberfläche über die Probe fährt, und
- (ii) der kontaktlose Modus, in dem die Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche attraktiv ist und die Spitze sich 50-150 Å oberhalb der Probe befindet.

Im kontaktlosen Modus wird der Abstand zwischen Spitze und Probe über die Eigenfrequenz des Cantilevers kontrolliert und geregelt. Der grundsätzliche Vorteil liegt darin, daß Veränderungen der Oberflächentopographie durch einen Kontakt zwischen Spitze und Oberfläche ausgeschlossen werden können. Anders ist dies für den Kontakt-Modus, der im allgemeinen Verwendung findet, wenn die Gefahr der Veränderung der Probe durch die Spitze nicht gegeben ist.

Bei der Interpretation von Oberflächenuntersuchungen mit dem Raster-Kraftmikroskop zeigt sich, daß die Auflösung nicht allein durch die Positionierung der Spitze bzw. Probe und die Genauigkeit der Detektion gegeben ist, sondern daß weitere Systemeigenschaften zu berücksichtigen sind. Ein ganz entscheidender Einfluß kommt dabei der Geometrie und Größe der abtastenden Spitze zu: Beim Abtasten der Oberfläche mit üblichen Spitzen, die mittlerweile im allgemeinen durch Krümmungsradien in der Größenordnung von 10 nm gekennzeichnet sind, können zwar "atomar aufgelöste" Bilder periodischer Strukturen erzeugt werden, in diesen Aufnahmen werden jedoch keine oder kaum Leerstellen gefunden. Diese "pseudo-atomare" Auflösung ist auch für die Abbildung von Adatomen auf der Oberfläche und Stufen zu erwarten, da die Auflösung in diesem Fall ebenfalls durch die Breite und den Öffnungswinkel der Spitze limitiert wird. Unbeeinflusst davon liegt die Auflösung vertikal zur Oberfläche im (Sub-) Ångstroem-Bereich. Die die Wechselwirkung von Spitze und Oberfläche betreffenden Punkte werden bei der Interpretation von AFM-Ergebnissen kontrovers diskutiert; für weitere Informationen sei an dieser Stelle auf [366-372] verwiesen.

Das für die Experimente in der vorliegenden Arbeit verwendete AFM "NanoScope II" der Firma Digital Instruments ist ein an Atmosphäre arbeitendes Gerät mit durch x,y,z-Piezoantrieb verschiebbarer Probe und einer zweigeteilten Photodiode zur Detektion der Ablenkung des Laserstrahls bei Auslenkung des Cantilevers. Der x,y-Scanbereich des Piezoantriebs beträgt nominell  $12 \cdot 12 \mu\text{m}^2$  und ist besonders für mittlere laterale Auflösung geeignet. Die vorgestellten Messungen wurden mit kommerziellen Cantilevern unterschiedlicher Kraftkonstante durchgeführt; der angegebene Krümmungsradius betrug 40-50 nm, die Pyramidenwinkel ca.  $45^\circ$ . Die unter Luft oder Stickstoffatmosphäre gespaltenen MgO-Einkristalle wurden vor dem Spalten auf Metallplättchen aufgeklebt, die magnetisch am Piezoantrieb gehalten wurden. Die Annäherung der Cantilever-Spitze auf einen Abstand  $\ll 1 \text{ mm}$  an die Probenoberfläche erfolgte mit Mikrometerschrauben unter Sichtkontrolle durch ein Mikroskop, die Feinjustierung mit dem Piezoantrieb. Zur Entkopplung der Gebäudeschwingungen war das System auf einem Stein gelagert, der an Expanderseilen frei schwebend aufgehängt wurde. Details der Präparation und Messung sind mit den Ergebnissen in Kapitel 5.1 angegeben.

Das im Arbeitskreis HEIDBERG zur Verfügung stehende STM / AFM der Firma Omicron ist im Gegensatz zum NanoScope II für Untersuchungen unter UHV-Bedingungen geeignet. Die Schwingungsiso-

lierung des Systems wird über Federn und eine Wirbelstrombremse realisiert; weitergehende Schwingungsdämpfung ist nicht erforderlich. Die Annäherung und die Rasterung über die Probe wird durch einen x,y,z-Piezoantrieb ermöglicht. Der Nachweis erfolgt auch hier mit der Strahlableitungstechnik unter Verwendung einer IR-Laserdiode und einer Vierquadrant-Photodiode. Spezielle Anpassungen an die Erfordernisse der Untersuchungen von Isolatoreinkristallen, unter anderem als Funktion der Präparationsbedingungen, wurden von WIESNER konstruiert. Das System verfügt über ein Probentransfersystem, eine Spaltvorrichtung unter UHV und - allerdings nicht im AFM - die Möglichkeit zur Kühlung der Kristalle. Für weitere Einzelheiten sei auf [373-375] verwiesen.

## 3.2 Experimenteller Aufbau

### 3.2.1 Die Rezipienten

Die FTIR-spektroskopischen und SPA-LEED-Untersuchungen zur Adsorption einfacher Moleküle an MgO(100)-Oberflächen wurden in zwei unterschiedlichen UHV-Rezipienten durchgeführt. Rezipient I zeichnet sich durch die Möglichkeit aus, Kristalle in situ unter UHV-Bedingungen zu spalten, wogegen Rezipient II über zwei Meßebenen verfügt, die es erlauben, IR- und LEED-Messungen an einem Kristall bzw. an ein und derselben Adsorbatschicht durchzuführen.

#### 3.2.1.1 Rezipient I

Der Rezipient I der Firma Varian war ursprünglich für LEED- und Auger-Messungen konzipiert worden und wurde von MEINE und WETTER für FTIR-spektroskopische Untersuchungen an in situ im UHV gespaltenen Einkristallen umgebaut. Im folgenden sollen nur kurz die wesentlichen Aufbau Merkmale des Systems beschrieben werden; für weitere Details sei auf [195] und [199] verwiesen.

Der Rezipient I kann im wesentlichen in drei Ebenen gegliedert werden. In der untersten Ebene befindet sich eine durch ein Plattenventil absperrbare Ionenzerstäuberpumpe vom Diodentyp (Varian) mit einer Pumpleistung von 140 l/s sowie eine nicht-kühlbare Titansublimationspumpe (Varian). Zusätzlich ist auf dieser Ebene ein Eckventil angebracht, über das das Vorvakuum für den Start der Ionenzerstäuberpumpe erzeugt werden kann.

In der mittleren Ebene befinden sich 10 CF35 DN-Flansche, an denen im Rahmen dieser Arbeit in der Regel zwei UHV-Gasdosierventile, ein Gasreibungsmanometer der Firma MKS-Instruments und zwei Ionisationsmanometer der Firmen Varian und Leybold angebracht waren.

Die oberste Ebene stellt die eigentliche Meßebene dar. Da es aufgrund des Platzbedarfs des SPA-LEED-Systems nicht möglich war, in Rezipient I gleichzeitig FTIR- und SPA-LEED-Experimente durchzuführen, sind in den Abbildungen 3.10 und 3.11 Schnitte durch diese Meßebene dargestellt, die den jeweiligen experimentellen Aufbau zeigen. Für IR-Messungen in Transmissionsgeometrie wurde der Rezipient mit zwei gegenüberliegenden, vitongedichteten KBr-Fenstern mit einem Durchmesser von 5 cm und einer Dicke von 5 mm ausgestattet (in einer Meßserie wurden vitongedichtete CaF<sub>2</sub>-Fenster eingesetzt). Für Messungen in Reflexionsgeometrie war ein zusätzliches KBr-Fenster eingebaut, das



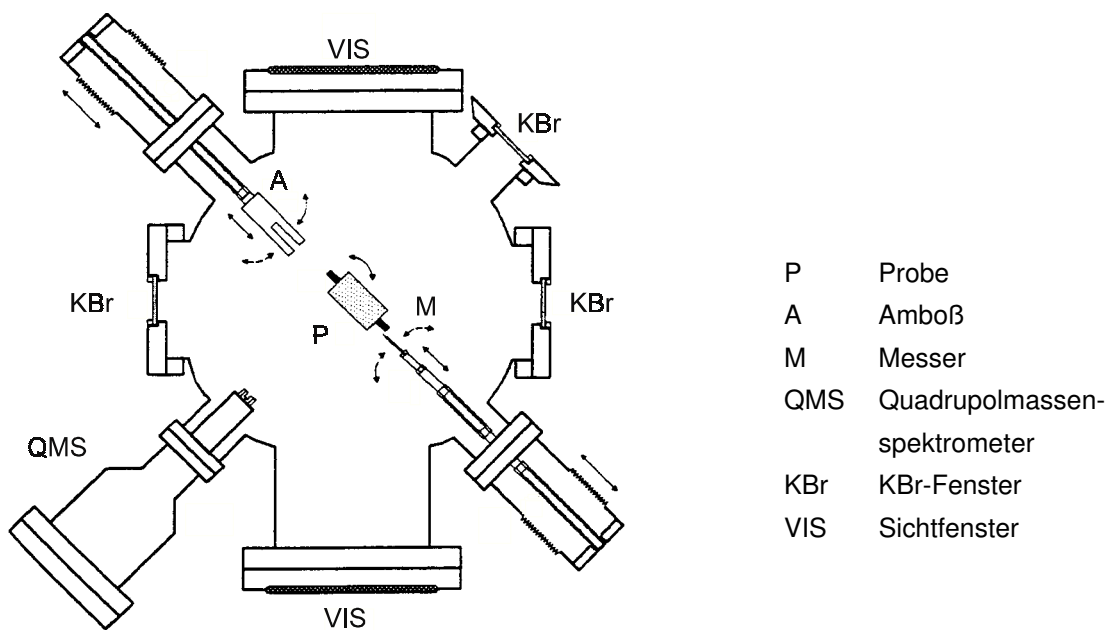


Abb. 3.10: Schnitt durch die Meßebe des Rezipienten I mit Aufbau für FTIR-Messungen (aus [199]).

mit einem der anderen KBr-Fenster einen Winkel von  $135^\circ$  einschloß. Außerdem befinden sich auf dieser Ebene die Spaltapparatur, das Quadrupolmassenspektrometer QMG 111 der Firma Balzers und zwei CF150 DN-Sichtfenster. Für Untersuchungen mit dem SPA-LEED mußte der gesamte Aufbau geändert werden; das SPA-LEED ersetzte eines der Sichtfenster, und die Spaltapparatur wurde in der Position der IR-Fenster montiert (vgl. Abbildung 3.11).

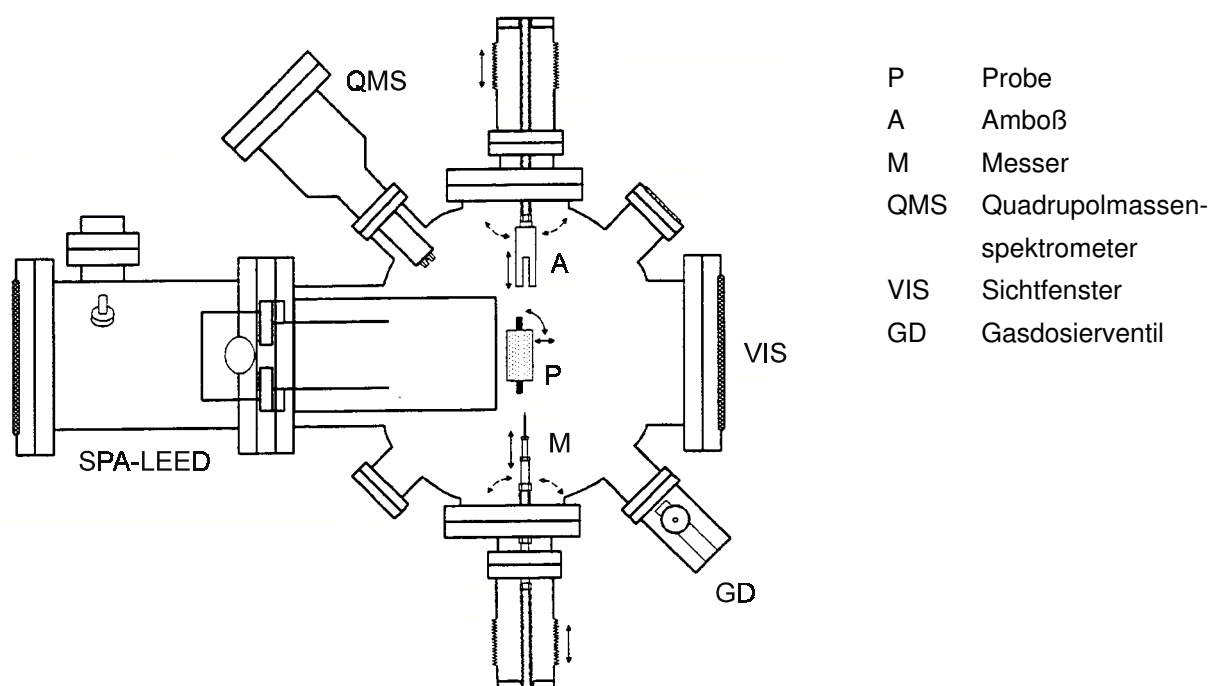
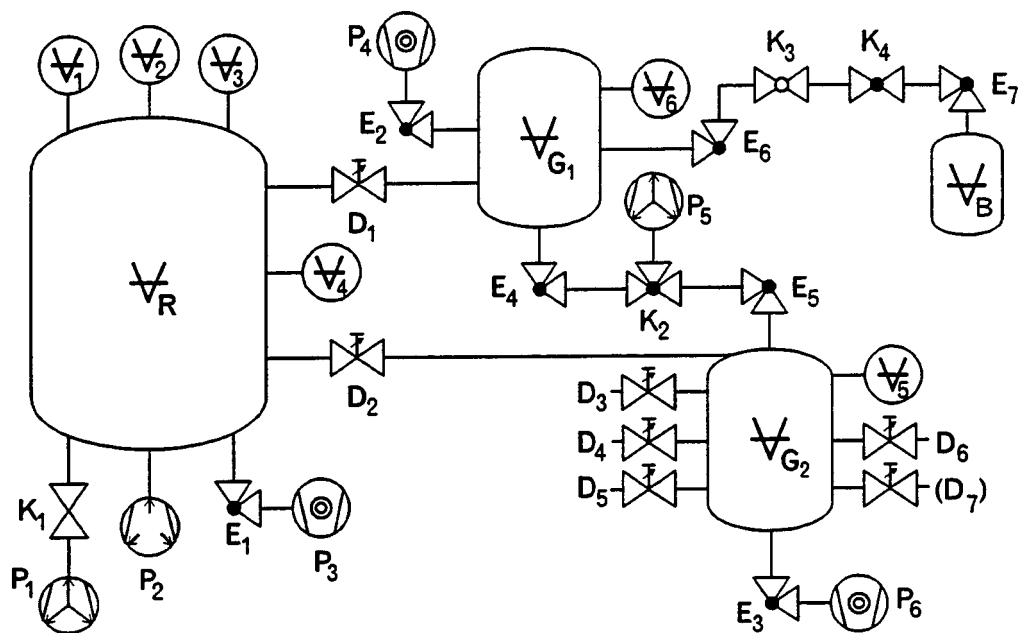


Abb. 3.11: Schnitt durch die Meßebe des Rezipienten I mit Aufbau für SPA-LEED-Messungen (aus [199]).

Das Ausheizen des Rezipienten wird über permanent installierte Heizelemente ermöglicht und durch zusätzlich an Spaltapparatur, Quadrupolmassenspektrometer, Kryostat und ggf. SPA-LEED angebrachte Heizmanschetten unterstützt. Die Ausheiztemperatur betrug maximal  $160^{\circ}\text{C}$ , limitiert durch die vitongedichteten Komponenten wie die IR-Fenster und das Plattenventil der Ionenzerstäuberpumpe. Nach ca. fünftägigem Ausheizen betrug der Basisdruck nach Abkühlen ca.  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar und sank innerhalb der nächsten drei Tage auf  $< 2 \cdot 10^{-10}$  mbar.

In Abbildung 3.12 ist in einem Blockdiagramm der Aufbau des Rezipienten mit Gaseinlaßteil schematisch dargestellt. Der Gaseinlaß besteht aus zwei separierbaren Teilen, die jeweils über eine Edelstahlkapillare und ein Gasdosierventil mit dem Rezipienten verbunden sind. Ein Teil des Gaseinlasses bietet Anschlußmöglichkeiten für bis zu fünf Glaskolben, die jeweils über ein Dosierventil verbunden werden. Die Druckkontrolle erfolgt hier mit einem Gasreibungsmanometer der Firma MKS-Instruments. Der andere Teil erlaubt über eine "swage-lock"-Adaption den Anschluß verschiedener Druckdosen oder Kleinsteelflaschen. Der Druck wird in diesem Teil mit einem Piranimanometer gemessen. Die beiden Teile können getrennt über zwei Eckventile durch eine mobile Turbomolekularpumpe oder eine Ionenzerstäuberpumpe (Varian, 60 l/s) evakuiert werden. Der



$V_R$	Hauptrezipient	$P_5$	Ionenzerstäuberpumpe
$V_{G1,G2}$	Gaseinlaßvolumina	$D_{1-7}$	Dosierventile
$V_B$	Druckdose bzw. lecture bottle	$E_{1-5}$	Eckventile
$V_{1,2}$	Ionisationsmanometer	$E_6$	vitongedichtetes Eckventil zu Swagelok
$V_{3,6}$	Quadrupolmassenspektrometer	$E_7$	Absperrventil Swagelok
$V_4$	Gasreibungsmanometer	$K_1$	Vitongedichtetes Plattenventil
$V_5$	Pirani-Manometer	$K_2$	T-Ventil zur Ionenzerstäuberpumpe
$P_1$	Ionenzerstäuberpumpe	$K_3$	Kipphebelventil Swagelok
$P_2$	Titansublimationspumpe	$K_4$	Ventil Swagelok
$P_{3,4,6}$	Anschluß für Turbomolekularpumpe		

Abb. 3.12: Blockdiagramm des Rezipienten I mit Gaseinlaßteil (aus [199]).

Basisdruck im Gaseinlaß ist besser als  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar, so daß auf weiteres Ausheizen dieses Bereiches bzw. Reinigung der Gase verzichtet werden konnte.

Die Spaltapparatur besteht, wie in den Abbildungen 3.10 und 3.11 zu sehen ist, aus einem Messer und einem Amboß, die einander gegenüberliegend eingebaut sind; die Beweglichkeit in alle drei Raumrichtungen ist durch Membranbälge gewährleistet. Zur Spaltung des Kristalls werden die Backen des Ambosses um den Probenhalter herum an die überstehenden Seiten des Kristalls herangefahren und fixiert, von der anderen Seite wird das Edelmesser in Form einer Speerspitze an die gewünschte Spaltstelle des Kristalls herangeführt und der Spaltprozeß durch einen Schlag mit einem Hammer auf das Messer ausgelöst. Bei der verwendeten Geometrie des Probenhalters betragen die zu beiden Seiten des Probenhalters überstehenden Kristallstücke je ca. 7 mm, so daß bei einer Dicke der Spaltstücke von ca. 2 mm auf jeder Seite des Kristalls drei Spaltvorgänge möglich waren. Für FTIR-Messungen in Transmissionsgeometrie müssen beide Seiten des Kristalls gespalten werden, so daß aus einem Kristall drei UHV-Spaltflächenpaare erzeugt werden konnten. Für FTIR-Messungen in Reflexion und SPA-LEED-Messungen ist jeweils nur eine frisch gespaltene Oberfläche erforderlich, d.h. für diese Experimente standen sechs Oberflächen zur Verfügung, bevor ein Kristallwechsel notwendig wurde. Für die Spaltungen in der SPA-LEED-Geometrie (s. Abbildung 3.11) ist anzumerken, daß auf der vom LEED abgewandten Seite gespalten wurde, um dieses vor Kristallsplintern zu schützen, und daß anschließend der Kristall in Meßposition gedreht wurde.

Der Aufbau des Probenhalters, der für die unter UHV-gespaltenen Kristalle eingesetzt wurde, ist in Abbildung 3.13 dargestellt. Der Probenhalter besteht, wie der Kaltkopf des Kryostaten, aus OFHC-Kupfer; thermische Kontaktierung und mechanische Befestigung erfolgen über planparallele Flächen und drei M4-Schrauben. Ein Kristall wird in den Probenhalter eingespannt, indem ein in einer Nut beweglicher Kupferblock über Gewindestangen von unten gegen ihn gepreßt wird; ein variabler Abstand und Anpreßdruck wird dabei über eine Konstruktion aus Gewindestangen, Molybdänfedern und Muttern ermöglicht. Die verwendeten Kristalle mit Abmessungen von  $20 \times 20 \times 10$  mm<sup>3</sup> wurden über die  $20 \times 20$  mm<sup>2</sup> Flächen in den Probenhalter gespannt, so daß sie, wie oben erwähnt, auf jeder Seite ca. 7 mm überstanden.

Im oberen Teil des Probenhalters befindet sich eine Bohrung, in die die Probenhalterheizung eingesetzt wird. Sie besteht aus einer gewickelten Wolframwendel von ca. 1 mm Durchmesser, die mit einem Keramikröhrchen zur elektrischen Isolierung gegen den Probenhalter eingebaut wird. Die Stromzuführung wird über zwei Molybdänstäbe, an denen die Wendel befestigt ist, realisiert; diese werden ebenfalls durch Keramiken elektrisch isoliert.

Der so konstruierte Probenhalter ist für ein am Kristall gemessenes Temperaturintervall von 20-700 K einsetzbar. Der untere Wert ist durch die Kühlleistung des Kryostaten und die fehlende thermische Abschirmung des Probenhalters limitiert, das obere Temperaturlimit ist durch die Lötstellen des Kryostaten gegeben. Mit einem vergleichbaren Probenhalter wurden unter anderen Bedingungen Temperaturen bis zu 5 K erreicht [377].

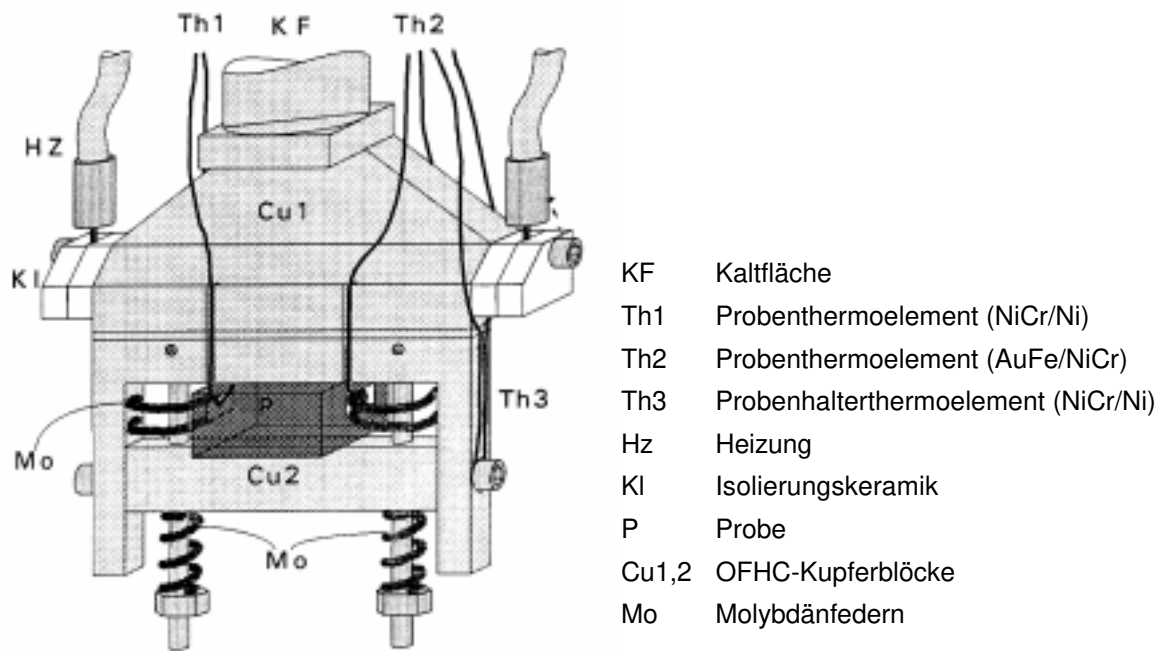


Abb. 3.13: Skizze des Probenhalters für die Experimente in Rezipient I (aus [195]).

Der als Verdampferkryostat ausgeführte Kryostat des Rezipienten I besteht aus einem an einen CF35 DN-Flansch angeschweißten Edelstahlrohr, das mit dem OFHC-Kaltkopf verlötet ist. In dieses Edelstahlrohr wird die "Lanze", ebenfalls ein Edelstahlrohr des Durchmessers 4 mm und der Wandstärke 0.5 mm, eingeführt. Durch Anlegen eines Ölpumpenvakuums an den Kryostaten wird die Kühlflüssigkeit durch die Lanze gegen den Kaltkopf geleitet, wo sie verdampft; das kalte Gas kühlt die Kryostatenwand und verstärkt so den Kühleffekt. Die Regelung der Temperatur bzw. des Durchflusses kann zum einen durch das angelegte Ölpumpenvakuum und zum anderen durch eine an der Lanze befestigte Widerstandsheizung variiert werden; auf diese Weise waren Temperaturen zwischen 20 und 250 K einstellbar. Die Temperaturmessung erfolgte dabei über NiCr/Ni- und AuFe/NiCr-Thermoelemente (s.u.).

Die Manipulierbarkeit der Probe wird zum einen durch eine differentiell gepumpte Drehdurchführung, die eine Rotation um 360° erlaubt, und zum anderen durch einen x,y,z-Manipulator mit Tilt gewährleistet. Diese Manipulationsmöglichkeiten sind zwingend erforderlich, um einerseits beim Spaltprozeß die Probe in die richtige Position zu bewegen und andererseits für die IR- bzw. LEED-Messungen die optimale Justierung zu erreichen.

### 3.2.1.2 Rezipient II

Der Rezipient II verfügt über zwei Meßebenen, so daß die Möglichkeit besteht, FTIR- und SPA-LEED-Experimente an einer Probe bzw. einer Adsorbatschicht durchzuführen. Der prinzipielle Aufbau der beiden Meßebenen ist in Abbildung 3.14 dargestellt.

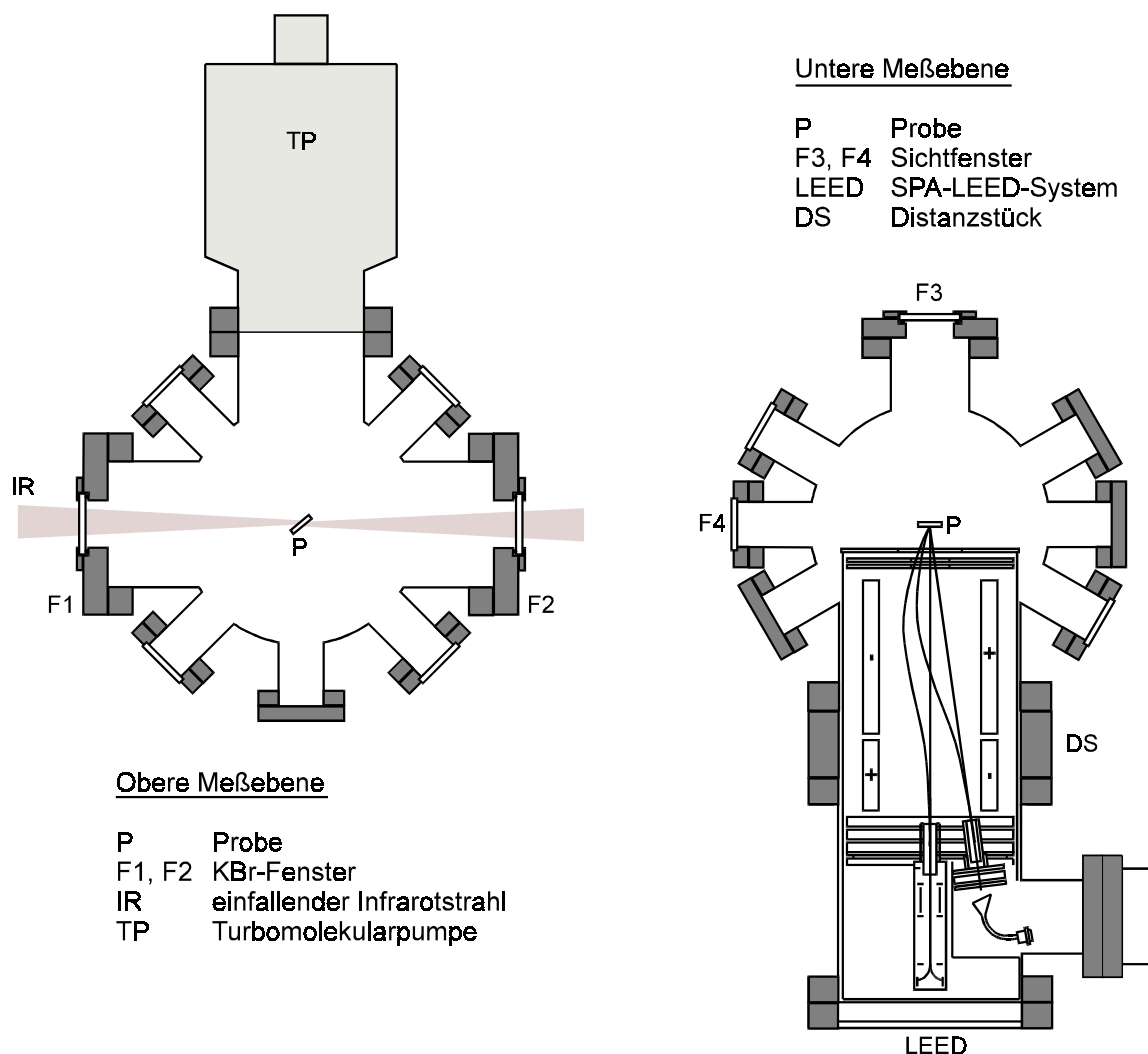


Abb. 3.14: Schematische Darstellung der oberen und unteren Meßebene des Rezipienten II (aus [75]).

Die obere Ebene ist für FTIR-Messungen in Transmissionsgeometrie mit zwei gegenüberliegenden, vitongedichteten KBr-Fenstern ausgestattet (Durchmesser 5 cm; Dicke 5 mm). In dieser Ebene ist auch die mit einer Vorpumpe verbundene Turbomolekularpumpe (Leybold Turbovac 360) eingebaut. In der unteren Meßebene werden die SPA-LEED-Untersuchungen durchgeführt. In beiden Ebenen sind mehrere CF35 DN-Fenster angebracht, die eine optische Kontrolle der Probenposition gestatten. In einer noch weiter unten gelegenen Ebene befinden sich ein Ionisationsmanometer zur Messung des Gesamtdrucks sowie zwei Gasdosierventile. Von unten ragt ein mit einer Cross-Beam-Ionenquelle ausgestattetes Quadrupolmassenspektrometer (Quadrupac Q 201, LEYBOLD) zur Restgasanalyse und Partialdruckbestimmung in den Rezipienten.

Der Rezipient II wird durch mehrere Heizmanschetten bei Temperaturen von ca. 150° C für zwei bis drei Tage ausgeheizt. Nach Abkühlen beträgt der Basisdruck ca.  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar.

Der Gaseinlaß ist in zwei Teile gegliedert und ermöglicht durch eine "swage-lock"-Adaption den Anschluß von Druckdosen und Kleinstahlflaschen. Die Verbindung zum Rezipienten erfolgt über zwei

Edelstahlkapillaren und zwei UHV-Gasdosierventile, so daß auch hier die Möglichkeit zur Präparation von (in situ-) Mischungen gegeben ist.

Der Probenhalter aus OFHC-Kupfer ist ebenfalls über eine planpolierte Fläche an den Kaltkopf des Kryostaten angeschraubt; die Dicke der in ihn einsetzbaren Proben liegt ca. zwischen 3 und 10 mm. In seinem oberen Teil ist eine Bohrung angebracht, durch die wie beim Rezipienten I eine Wolframwendel in einem Keramikröhrchen elektrisch isoliert als Probenheizung eingebracht ist.

Der Kryostat ist ein ähnlich dem, der in Kapitel 3.2.1.1 beschrieben wurde, aufgebauter Verdampferkryostat, der zur Kühlung mit flüssigem Stickstoff oder Helium geeignet ist; mit ihm sind Probentemperaturen zwischen 5 und 550 K erreichbar. Die im Vergleich zum Rezipienten I tiefere Endtemperatur bei geringerem Kühlmitteldurchsatz ist dadurch bedingt, daß Kaltkopf und Probenhalter durch ein Strahlungsschild thermisch besser abgeschirmt werden.

Die Manipulation der Probe wird durch eine differentiell gepumpte Drehdurchführung ( $\alpha = 360^\circ$ ) und einen x,y,z-Manipulator mit Tilt möglich. Durch den x,y,z-Manipulator mit einem Hub von 20 cm ist der Wechsel zwischen den beiden Meßebenen des Rezipienten innerhalb von wenigen Minuten möglich.

### 3.2.2 Druck- und Temperaturmessung

#### 3.2.2.1 Gesamtdruckbestimmung

Zur Gesamtdruckbestimmung wurden in beiden Rezipienten Ionisationsmanometer eingesetzt; ihre Anzeige ist aufgrund verschiedener Ionisierungswahrscheinlichkeiten allerdings gasartabhängig, so daß der abgelesene Wert mit einem gasartspezifischen Korrekturfaktor multipliziert werden muß.

Im Rezipienten I standen zwei Ionisationsmanometer der Firmen Varian und Leybold zur Verfügung, die mit verschiedenen Gasen im sich überschneidenden Druckbereich zwischen  $1 \cdot 10^{-4}$  und  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar gegen ein geeichtes Gasreibungsmanometer der Firma MKS-Instruments kalibriert wurden. Für hinreichend hohe Drücke gilt der Zusammenhang:

$$p_i = p_{IM} \cdot f_i \cdot c = p_{IM} \cdot c \cdot \frac{1}{W_{ION}} \quad \text{mit:} \quad \begin{array}{ll} p_i : & \text{Partialdruck des Gases } i \\ p_{IM} : & \text{Druck am Ionisationsmanometer} \\ f_i : & \text{gasartspezifischer Korrekturfaktor} \\ W_{ION} : & \text{Ionisierungswahrscheinlichkeit des Gases } i \\ c : & \text{Kalibrierungsfaktor} \end{array} \quad 3.45$$

Für Stickstoff als Probengas ( $f_i=1$ ) betragen die Kalibrierungsfaktoren für das Varian-Ionisationsmanometer 2.6 und für das Leybold-Ionisationsmanometer 0.77. Die in dieser Arbeit angegebenen Gesamtdrucke wurden mit diesen Eichfaktoren multipliziert. Da für das im Rezipienten II eingesetzte Ionisationsmanometer keine Eichung durchgeführt wurde, werden die abgelesenen Werte ohne gerätespezifische Korrektur angegeben. Für die Ionisierungswahrscheinlichkeit  $W_{ION}$  bzw. den reziproken Wert  $f_i$  wurden die in Tabelle 3.2 angegebenen Literaturwerte verwendet.

### 3.2.2.2 Partialdruckbestimmung

Die Restgasanalyse wurde in beiden Rezipienten mit Hilfe von Quadrupolmassenspektrometern durchgeführt. Wie für die Absolutdruckbestimmung mit dem Ionisationsmanometer, muß bei der Partialdruckbestimmung ein gasartspezifischer Korrekturfaktor  $f_i$  berücksichtigt werden. Im einfachsten Fall wird nur der Peak des Muttermoleküls in der Bestimmung des Partialdrucks berücksichtigt; da allerdings viele Gase wie z.B.  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  stark fragmentieren, ist prinzipiell über sämtliche Fragmente des Gases zu summieren. Für den zu bestimmenden Partialdruck des Gases  $i$  gilt dann:

$$p_i = p_{IM} \cdot \frac{f_i \cdot c \cdot \sum_j I_{ji}}{\sum_i \sum_j I_{ji}} \quad 3.46$$

mit :  $\sum_j I_{ji}$       Summe der Ionenströme aller Fragmente  $j$  des Gases  $i$   
 $\sum_i \sum_j I_{ji}$       Summe der Ionenströme aller Fragmente  $j$  aller Gase  $i$

Für einige Gase gibt es Schlüsselfragmente bei  $m/e$ -Werten, die unter den typischen Restgaszusammensetzungen im Rezipienten von keinem anderen Gas geliefert werden können, so daß bei bekannten Eichfaktoren und Fragmentierungsmustern auch in Gemischen der Partialdruck dieses Gases allein aus dem Signal des Schlüsselfragmentes  $I_{i,S}$  bestimmt werden kann. Dies gilt z.B. für die Trennung der Partialdrücke von  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$ . Da  $\text{CO}$  im Gemisch mit  $\text{CO}_2$  kein Schlüsselfragment besitzt, muß das Fragmentierungsmuster von  $\text{CO}_2$  bekannt sein, um die einzelnen Partialdrücke angeben zu können. Für den Berechnungsfaktor ergibt sich folgender Ausdruck:

$$z_{i,S} = \frac{\sum_j I_{ji}}{I_{i,S}} \quad 3.47$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurde im Rezipienten I bei der Zugabe von  $\text{CO}_2$  in erheblichen Mengen eine Reduktion zu  $\text{CO}$  beobachtet, die vermutlich an den reaktiven Oberflächen der Ionenzerstäuberpumpe, eventuell aber auch an den Wendeln der nicht-kühlbaren Titansublimationspumpe abläuft. Dieser Effekt war so stark, daß die bekannten Fragmentierungsmuster für  $\text{CO}_2$  nicht angewandt werden konnten. Auch für  $\text{N}_2\text{O}$  als Probengas wurde eine extrem starke Fragmentierung gefunden, so daß der Mutterpeak bei  $m/e$  44 kaum beobachtet werden konnte. In Abbildung 3.15 ist ein typisches Restgasspektrum und ein typisches Probengasspektrum von  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  in Rezipienten I dargestellt. Aus diesen Daten wurden Fragmentierungsmuster bestimmt, die zur Auswertung herangezogen wurden. Für den Rezipienten II wurden vergleichbare Beobachtungen nicht gemacht, so daß hier für die Auswertung der Massenspektren die in der Literatur angegebenen Muster eingesetzt wurden.

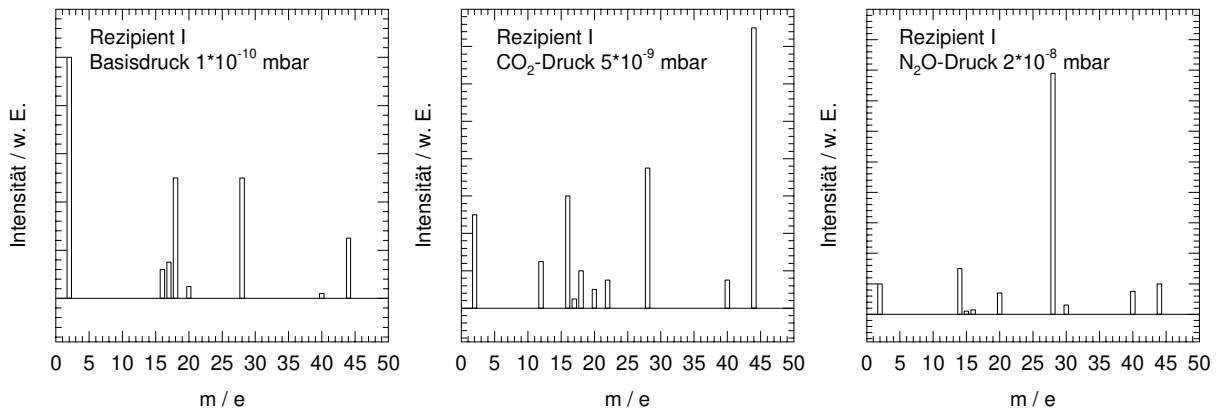


Abb. 3.15: Typische Massenspektren im Rezipienten I vom Restgas (links), Probengas  $\text{CO}_2$  (Mitte) und  $\text{N}_2\text{O}$  (rechts).

Massenzahl	$\text{H}_2$	He	$\text{CH}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	Ne	$\text{N}_2$	CO	$\text{O}_2$	Ar	$\text{CO}_2$	$\text{N}_2\text{O}$
1	3		16.5	2.4							
2	<b>100</b>										
4		<b>100</b>									
12			3.0				6.3			9.7	
13			7.8								
14			16.0			14	0.8				
15			85.0								
16			<b>100</b>	1.8			2.8	18		16.0	
17			1.2	26							
18				<b>100</b>							
20					<b>100</b>				22.6		
22					10.2					2.1	
28						<b>100</b>	<b>100</b>			13.0	
29						0.7	1.2				
32								<b>100</b>			
34								0.4			
36									0.34		
38									0.06		
40									<b>100</b>		
44										<b>100</b>	
45										1.2	
relative Ionisierungswahrscheinlichkeit	0.44	0.15	1.60	1.00	0.30	1.00	1.05	1.00	1.20	1.40	1.70

Tab. 3.2: Relative Ionenströme von Fragmentionen (bei 90 eV Ionisierungsenergie) und relative Ionisierungswahrscheinlichkeiten verschiedener Rest- und Probengase (bezogen auf Stickstoff, ca. 100 eV Ionisierungsenergie). Daten aus [376].



Die in der Literatur angegebenen relativen Ionisierungswahrscheinlichkeiten und Fragmentierungsmuster sind in Tabelle 3.2 zusammengefaßt. Vereinfachend für die Auswertung wurde vorausgesetzt, daß die Höhe des Signals des Gases  $i$  jeweils seinem Integral proportional ist. Diese Annahme ist für den gegebenen Fall konstanter Peakbreiten gerechtfertigt.

### 3.2.2.3 Temperaturmessung

Die Temperaturmessung im Rezipienten I erfolgte mit Hilfe von zwei AuFe/NiCr- und zwei NiCr/Ni-Thermoelementpaaren, wobei jeweils eines von jeder Sorte mit Hilfe von Molybdänklammern und Keramikplättchen zur elektrischen Isolierung an der Probe bzw. am Probenhalter angebracht war. Im Rezipienten II waren drei Thermoelementpaare (zwei AuFe/NiCr-Paare und ein NiCr/Ni-Paar) an verschiedenen Stellen des Probenhalters befestigt. Der Anwendungsbereich der NiCr/Ni-Thermoelemente liegt zwischen 100 und 1500 K, der der AuFe/NiCr-Thermoelemente zwischen  $< 10$  und ca. 300 K. Der im Rezipienten II zusätzlich eingesetzte Pt100-Widerstand ermöglicht eine Temperaturbestimmung durch Messung des in Abhängigkeit von der Temperatur in einer DIN-Tabelle und an anderen Stellen aufgelisteten Widerstands zwischen  $< 77$  und 500 K.

Die ex situ-Kalibrierung der Thermoelemente wurde jeweils im Anschluß an einen Meßzyklus über eine Dreipunkt-Eichung bei Raumtemperatur, 273 K (Eis/Wasser-Mischung) und 77 K (siedender Stickstoff) durchgeführt. Die abgelesenen Spannungen wurden mit den Sollspannungen über eine Gerade korreliert. In situ wurde die Temperatur, soweit experimentell möglich, zusätzlich geeicht, indem der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck bestimmt wurde, bei dem das Einsetzen des Wachstums von  $\text{CO}_2$ -Festkörper auf der Oberfläche mit FTIR-Spektroskopie oder SPA-LEED zu beobachten war.

Die auf diese Art erreichte absolute Genauigkeit der Temperaturmessung an der Probe wird auf  $\pm 3$  K abgeschätzt; die zeitliche Temperaturkonstanz während einer Meßserie betrug je nach Temperaturbereich zwischen  $\pm 0.2$  K und  $\pm 1.5$  K.

### 3.2.3 Kristallpräparation

In allen Experimenten wurden MgO-Einkristalle der Reinheit 4N (99.99%) eingesetzt. Von den Mutterkristallen (bezogen von den Firmen Kelpin, L&K, BEC und Goodfellow) mit den Abmessungen  $20 \times 20 \times 30 \text{ mm}^3$  wurden die Probenkristalle jeweils durch Spaltung an Luft gewonnen und keiner weiteren Behandlung, wie z.B. Politur oder ähnlichem, unterzogen.

Für die Messungen in Rezipient I wurden an Raumluft Spaltstücke der Abmessung  $20 \times 20 \times 10 \text{ mm}^3$  erzeugt und in den beschriebenen Probenhalter eingespannt, der Kryostat mit Probenhalter in den Rezipienten eingesetzt und dieser evakuiert. Während des Ausheizvorgangs des Rezipienten I betrug die Temperatur am Kristall zwischen 250-400°C. Vor der ersten Messung wurde der Kristall dann auf die vorgesehene Meßtemperatur abgekühlt (in der Regel 80 K) und mit der beschriebenen Spaltapparatur einseitig oder beidseitig bei einem Basisdruck von  $\leq 2 \cdot 10^{-10}$  mbar gespalten. Zwischen den Experimenten wurde der Kristall jeweils für mindestens 12 Stunden bei einer Temperatur von 250-400°C ausgeheizt.

Im Gegensatz zum Rezipienten I ist es im Rezipienten II nicht möglich, Kristalle in situ unter UHV-Bedingungen zu spalten. Die Kristalle wurden hier durch Spaltung unter Luft- bzw. trockener Stickstoffatmosphäre präpariert, innerhalb weniger Minuten in den Probenhalter eingebaut und schnellstmöglich, d.h. in der Regel in weniger als 10 Minuten, unter Vakuum gebracht. Bei dieser Vorgehensweise lag der Druck im Rezipienten II nach einer halben Stunde bereits unterhalb  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar. Der Kristall wurde dann wie auch zwischen den Meßserien bei einer Temperatur von 250-350°C ausgeheizt (für Vergleiche zwischen den durch Spaltung unter UHV und unter Stickstoffatmosphäre präparierten MgO(100)-Oberflächen s. Kapitel 5.1.3.2.)

Ergänzende Messungen wurden darüber hinaus an MgO(100)-Einkristallen durchgeführt, die an Luft gespalten waren sowie auch an kommerziell erhältlichen MgO(110)-Oberflächen und MgO-Filmen. Die kommerzielle durch Sägen aus dem (100)-Einkristall, anschließende Politur und chemisches Ätzen präparierte MgO(110)-Oberflächen wurden vor dem Einbau in den Rezipienten im Ultraschallbad mit Petrolether gereinigt, anschließend unmittelbar eingebaut und unter Vakuum gebracht; trotz Ausheizens bei Temperaturen bis zu 1000 K konnte dabei keine Rekonstruktion bzw. Facettierung der Oberfläche beobachtet wurde [351]. Die MgO-Filme wurden durch Laserablation bei einer Wellenlänge von 355 nm mittels eines frequenzverdreifachten Nd-YAG-Lasers erzeugt, indem MgO von einem Einkristall verdampft, auf einem gegenüberliegenden MgO-Einkristall abgeschieden und der so erzeugte MgO-Film auf MgO(100) bei Temperaturen von bis zu 150°C getempert wurde [377].

## 4. Theoretische Modellierung der Adsorptionssysteme

Ergänzend zu den experimentellen Untersuchungen wurden theoretische Modellierungen der Adsorptionssysteme  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{MgO}(100)$  durchgeführt; Ziel war die Erweiterung des Kenntnisstandes über die experimentell zugänglichen Parameter hinaus bzw. deren Bestätigung durch die Rechnungen. In der vorliegenden Arbeit wurden hierfür zwei verschiedene Ansätze gewählt: (i) Spektrensimulationen auf der Basis der dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung und (ii) Potentialberechnungen mittels Zweikörper-Paar-Potentialen. Die Methoden sollen in diesem Kapitel kurz vorgestellt werden; die erhaltenen Ergebnisse werden in Kapitel 6. beschrieben und diskutiert.

### 4.1 Dynamische Dipol-Dipol-Wechselwirkung in hochgeordneten Adsorptionssystemen

Die Simulationen der Spektren der Adsorptionssysteme  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{MgO}(100)$  bei 80 K basieren auf von MAHAN und LUCAS [331] sowie PERSSON und RYBERG [332] entwickelten Modellen, die von KAMPSHOFF [167] und HUSTEDT [169] erweitert wurden. Sie wurden erfolgreich z.B. auf die Adsorptionssysteme CO [161, 167],  $\text{CO}_2$  [157,159,166,167,169,184] und  $\text{HN}_3$  [174] an  $\text{NaCl}(100)$  angewendet. Die in diesen Arbeiten vorgestellten Rechnungen wurden auf die Adsorbate  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{MgO}(100)$  angepaßt und durchgeführt. In den folgenden Abschnitten sollen kurz die Grundlagen der Modelle zusammengefaßt werden.

Vergleichbar den Adsorptionssystemen CO und  $\text{CO}_2$  an  $\text{NaCl}(100)$  [149-151,155,157-159,161,162,165,166,184] wird auch für  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  an  $\text{MgO}(100)$  eine Frequenzverschiebung der Adsorbatbanden relativ zur Gasphase beobachtet. Wie in Kapitel 3.1 erläutert, ist die Verschiebung der Resonanzfrequenz einer Schwingung eines adsorbierten Moleküls an der Oberfläche durch einen statischen und einen dynamischen Anteil gegeben; sie kann damit auf belegungsabhängige Änderungen des Adsorptionspotentials und auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen benachbarten Molekülen zurückgeführt werden. Statischer und dynamischer Anteil an der Frequenzverschiebung können in Isotopomerenmischexperimenten separiert werden. Für die hier durchgeführten Spektrensimulationen auf der Basis der Dipol-Dipol-Kopplung ist allein der dynamische Anteil wichtig; abgekoppelt von den Wechselwirkungen zum Substrat reagiert er sehr empfindlich auf Änderungen der Adsorbatgeometrie, so daß durch Vergleich von Experiment und Theorie detaillierte Aussagen über molekulare Orientierungen im adsorbierten Zustand möglich werden.

#### *Dipol-Dipol-Wechselwirkung*

Die dynamische Frequenzverschiebung wird verursacht durch die Kopplung adsorbierter Moleküle über die elektrischen Felder ihrer induzierten Dipole. Es wurden verschiedene theoretische Ansätze und Modelle entwickelt, um den Einfluß dieser Dipol-Dipol-Wechselwirkung auf die Absorptionsfrequenz zu beschreiben [331,332,378-380]; im allgemeinen wurde dabei der Spezialfall der Adsorption eines Moleküls je Substratelementarzelle behandelt. Der von KAMPSHOFF [167] und HUSTEDT [169] gewählte allgemeinere Ansatz aus der klassischen Elektrodynamik ist nicht auf diesen Spezialfall

beschränkt; er wird im folgenden vorgestellt und folgt im wesentlichen ihren Ausarbeitungen. Betrachtet wird dabei ein geordnetes System mit mehr als einem Adsorptionsplatz (Indizes a, b, ...) pro Elementarzelle. Im Modell ist der frequenzabhängige Absorptionsquerschnitt der einzelnen Moleküle gegeben durch den Imaginärteil des Skalarproduktes von elektrischem Feld und induziertem Dipolmoment; letzteres kann über die dynamische Polarisierbarkeit bestimmt werden.

Allgemein ist die meßbare Absorption  $A$  als Funktion der Wellenzahl proportional dem Absorptionsquerschnitt  $\sigma$  in Abhängigkeit von der Wellenzahl; die Proportionalitätskonstante ist die adsorbierte Teilchenzahl, dividiert durch das Produkt aus der bedeckten Fläche und dem Kosinus des Einfallswinkels (vgl. Kapitel 3.1.1.1):

$$A(\tilde{\nu}) = \frac{N}{F \cdot \cos \alpha} \cdot \sigma(\tilde{\nu}). \quad 4.1$$

Der Absorptionsquerschnitt ist durch Gleichung 4.2 gegeben:

$$\sigma(\tilde{\nu}) = \frac{8 \cdot \pi^2 \cdot \tilde{\nu}}{|\bar{E}_{vac}|} \cdot \text{Im}[\bar{p}(\tilde{\nu}) \cdot \bar{E}_{ext}] \quad 4.2$$

$\bar{E}_{vac}$  : Vektor des elektrischen Feldes im Bezugsmedium

$\bar{E}_{ext}$  : Vektor des elektrischen Feldes an der Kristalloberfläche, berechenbar nach den Fresnel-Gleichungen

$\bar{p}(\tilde{\nu})$  : induziertes Dipolmoment.

MAHAN und LUCAS [331] wählten zur Beschreibung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung einen Ansatz der klassischen Elektrodynamik. Das induzierte Dipolmoment ist für die  $N$  an der Oberfläche adsorbierten Moleküle zu formulieren, so daß sich ein 3N-dimensionales Gleichungssystem ergibt, es gilt:

$$\begin{aligned} \bar{p}_m(\tilde{\nu}) &= \alpha_m(\tilde{\nu}) \cdot (\bar{E}_m^{ext} + \bar{E}_m^{dipol}(\tilde{\nu})) \\ &= \alpha_m(\tilde{\nu}) \cdot \left[ \bar{E}_m^{ext} - \sum_{\substack{n=1 \\ n \neq m}}^N \frac{\bar{p}_n(\tilde{\nu}) - 3 \cdot \bar{n}_{mn} \cdot (\bar{n}_{mn} \cdot \bar{p}_n(\tilde{\nu}))}{r_{mn}^3} \right] \end{aligned} \quad 4.3$$

$\bar{E}_m^{dipol}(\tilde{\nu})$  : durch die Nachbarmoleküle verursachtes elektrisches Feld am Ort des Moleküls  $m$

$\alpha_m(\tilde{\nu})$  : dynamische Polarisierbarkeit des Moleküls  $m$  als Funktion der Wellenzahl

$\bar{n}_{mn}$  : Einheitsvektor parallel zur Verbindungslinie zwischen den Molekülen  $m$  und  $n$

$r_{mn}$  : Abstand der beiden Moleküle  $m$  und  $n$ .

Die dynamische Polarisierbarkeit  $\alpha_m$  eines linearen Moleküls ergibt sich allgemein als Tensor

$$\alpha_m(\tilde{\nu}) = \begin{pmatrix} \alpha_{mx}'(\tilde{\nu}) & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{my}'(\tilde{\nu}) & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{mz}'(\tilde{\nu}) \end{pmatrix} \quad 4.4$$

mit den Tensorkomponenten  $\alpha_{mx}(\tilde{\nu})$ ,  $\alpha_{my}(\tilde{\nu})$ ,  $\alpha_{mz}(\tilde{\nu})$  im molekülegeigenen Koordinatensystem. Unter Annahme eines Lorentzprofils der Absorptionsbanden kann für jede dieser Komponenten der Ansatz

$$\alpha_{mq}(\tilde{\nu}) = \alpha_{e,mq} + \frac{\alpha_{v,mq}}{1 - \frac{\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_{0,mq}} \cdot \left( \frac{\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_{0,mq}} + i \cdot \frac{\Delta\tilde{\nu}_{0,mq}}{\tilde{\nu}_{0,mq}} \right)} \quad 4.5$$

- $\alpha_{e,mq}$  : elektronische Polarisierbarkeit  
 $\alpha_{v,mq}$  : Schwingungspolarisierbarkeit  
 $\tilde{\nu}_{0,mq}$  : Singleton-Frequenz der Komponente q  
 $\Delta\tilde{\nu}_{0,mq}$  : Parameter zur Berücksichtigung der Schwingungsdämpfung

gemacht werden. Die Transformation in das Koordinatensystem der reinen MgO(100)-Oberfläche, die zur Berechnung der Übergangsdipolmomente nach Gleichung 4.6 erforderlich ist, erfolgt über

$$S = \begin{pmatrix} \cos\vartheta \cdot \cos\varphi & \cos\vartheta \cdot \sin\varphi & \sin\vartheta \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ -\sin\vartheta \cdot \cos\varphi & -\sin\vartheta \cdot \sin\varphi & \cos\vartheta \end{pmatrix}. \quad 4.6$$

Da das ideale Adsorbat eine Translationsinvarianz für die "Q=0"-Mode, d.h. die In-Phase-Schwingung aller Elementarzellen, aufweist, kann Gleichung 4.3 vereinfacht werden; es ergibt sich eine Reduktion des 3N-dimensionalen auf ein 3M-dimensionales Gleichungssystem. Dabei bezeichnet M die Zahl der Moleküle in der Adsorbatelementarzelle, m bzw. n die Nummer des gerade betrachteten Moleküls darin und i bzw. j die Nummer der Elementarzelle, deren Anzahl K beträgt:

$$\bar{p}_m(\tilde{\nu}) = \alpha_m(\tilde{\nu}) \left( \begin{aligned} & \bar{E}_m^{ext} - \sum_{\substack{n=1 \\ n \neq m}}^M \sum_{j=1}^K \frac{1}{r_{jmn}^3} \left[ \bar{p}_n(\tilde{\nu}) - 3\bar{n}_{jmn}(\bar{n}_{jmn} \bar{p}_n(\tilde{\nu})) \right] \\ & - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^K \frac{1}{r_{jmn}^3} \left[ \bar{p}_m(\tilde{\nu}) - 3\bar{n}_{jmm}(\bar{n}_{jmm} \bar{p}_m(\tilde{\nu})) \right] \end{aligned} \right) \quad 4.7$$

Durch Einführung der Wechselwirkungsmatrix  $U_{mn}$ , die keine Funktion der Wellenzahl mehr ist, läßt sich diese Beziehung zu

$$\bar{p}_m(\tilde{\nu}) = \bar{\alpha}_m(\tilde{\nu}) \cdot \left( \bar{E}_m^{ext} - \sum_{\substack{n=1 \\ n \neq m}}^M U_{mn} \cdot \bar{p}_n(\tilde{\nu}) - (U_{mm} \cdot \bar{p}_m(\tilde{\nu})) \right) \quad 4.8$$

$$\text{mit: } U_{mn} = \sum_{j=1}^K \frac{U'_{jmn}}{r_{jmn}^3}, \quad U_{mm} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^K \frac{U'_{jmm}}{r_{jmm}^3} \quad \text{und}$$

$$U'_{jmn} = \begin{pmatrix} 1 - 3n_x^2 & -3n_x n_y & -3n_x n_z \\ -3n_x n_y & 1 - 3n_y^2 & -3n_y n_z \\ -3n_x n_z & -3n_y n_z & 1 - 3n_z^2 \end{pmatrix}$$

vereinfachen. Dabei sind  $n_x, n_y, n_z$  die Komponenten des Einheitsvektors parallel zur Verbindungslinie zwischen den Molekülen  $i, m$  und  $j, n$ .

Basierend auf diesen Grundgleichungen kann das Absorptionsverhalten einer hochgeordneten Adsorbatschicht berechnet werden. Im folgenden werden hier kurz die Spezialfälle einer Korrelationsfeldaufspaltung betrachtet. Unter den folgenden Annahmen

- das Adsorbat bildet an der Oberfläche eine geordnete Überstruktur,
- die zweidimensionale Elementarzelle enthält zwei translatorisch inäquivalente, aber energetisch äquivalente Moleküle und
- für die Polarisierbarkeiten gilt  $\alpha_y = \alpha_z = 0, \alpha_x = \alpha \neq 0$  ( $\alpha$  nach Gleichung 4.5)

ergeben sich dann analytische Ausdrücke im Molekülkoordinatensystem für die Bandenlage

$$\tilde{\nu}^\pm = \tilde{\nu}_0 \cdot \sqrt{1 + \frac{\alpha_v \cdot (U^{mm} \pm U^{mn})}{1 + \alpha_e \cdot (U^{mm} \pm U^{mn})}}, \quad 4.9$$

die integrale Absorption

$$A_{int}^\pm \propto \frac{\alpha_v}{[1 + \alpha_e \cdot (U^{mm} \pm U^{mn})]^2} \quad 4.10$$

und die Polarisationsabhängigkeit

$$E^\pm = (\bar{\epsilon}^m \pm \bar{\epsilon}^n) \cdot \bar{E}^{ext} \quad 4.11$$

$\bar{\epsilon}$ : Einheitsvektor parallel zum induzierten Dipolmoment

der Absorptionen;  $\pm$  symbolisiert hier den + bzw. - Operator für die Berechnung der In- und Außer-Phase-Schwingung. Für den von MAHAN und LUCAS [331] behandelten Fall eines Moleküls in der Elementarzelle ist interessant zu sehen, daß sich  $U_{mn}$  zu 0 ergibt.

### Zielsetzung

Für die Simulation komplexer Spektren wurden diese Gleichungen von HUSTEDT in Computerprogrammen umgesetzt und letztere im Vergleich zu den ursprünglichen Programmen von KAMPSHOFF wesentlich erweitert: Neben der jetzt getrennt möglichen Berechnung der elektrischen Felder an der Vorder- und Rückseite des Kristalls wurde die Berechnung von IR-Spektren bei Ungleichverteilung der Adsorbentdomänen implementiert, die, wie die in Kapitel 5 vorgestellten experimentellen Resultate zeigen, für die korrekte Beschreibung der Adsorptionssysteme  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  an  $\text{MgO}(100)$  zu berücksichtigen ist. Weiterhin wurde die Berechnung der IR-Spektren von Isotopomerenmischungen in 0. Näherung eingeführt. Wegen der statistischen Verteilung der Isotopomere wird in der Monoschicht die Translationssymmetrie verletzt, so daß Gleichung 4.7 eigentlich nicht anwendbar ist; sie wird jedoch formal wieder hergestellt durch die Einführung einer mittleren dynamischen Polarisierbarkeit nach der APA-Theorie (Average Polarizability Approximation) [332,380]:

$$\bar{\alpha}_m(\tilde{\nu}) = \sum_{i=1} c_i \cdot \alpha_{mi}(\tilde{\nu}). \quad 4.12$$

Danach werden die dynamischen Polarisierbarkeiten der Isotopomere  $i$  mit den jeweiligen Konzentrationen  $c_i$  gewichtet. Dieser Ansatz liefert gute Ergebnisse für die Absorptionsfrequenzen und die integralen Absorptionen, gibt jedoch keine korrekte Beschreibung der Bandenform. Eine Erweiterung des APA-Modells, die "Coherent Potential Approximation" (CPA), wird in Kapitel 4.2 beschrieben.

In der vorliegenden Arbeit wurden mit den von HUSTEDT implementierten Programmen Rechnungen mit den folgenden Zielsetzungen durchgeführt:

- (i) Bestimmung struktureller Parameter der Adsorbatschicht  
Spektrensimulationen wurden durchgeführt für die geordneten Monoschichten  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  adsorbiert an der  $\text{MgO}(100)$ -Oberfläche. Die Anpassung der simulierten Spektren erfolgte auf vorgegebene Daten aus den experimentell ermittelten Spektren, wie z.B. die Frequenzen der Banden und ihre integrale Absorption; dadurch wurden strukturelle Parameter wie Neigungswinkel, Azimutwinkel, Molekülpositionen usw. bestimmt. Diese Werte sind mit den aus der geometrischen Auswertung (vgl. Kapitel 3.1.1.1) erhaltenen zu vergleichen.
- (ii) Untersuchung der Einflußgrößen  
Bei der Untersuchung des Variableneinflusses wurden zwei Gesichtspunkte näher betrachtet: (i) Die Abhängigkeit des simulierten Spektrums von Neigungswinkel, Azimutwinkel, Molekülposition etc. wurde untersucht. (ii) Durch Simulation von Spektren unter der Annahme einer definierten Verteilung verschiedener Parameter, wie z.B. Singleton-Frequenz oder Neigungswinkel, kann der Einfluß der "Schärfe" dieser Parameter auf das spektrale Verhalten überprüft werden.

## (iii) Variation der Inselgröße

Der Einfluß der vorgegebenen Inselgröße auf das simulierte Spektrum wurde unter dem Aspekt der Bestimmung der minimalen Terrassengröße, die für die Ausbildung eines Korrelationsfeld-dubletts erforderlich ist, untersucht. Darüber hinaus kann die Simulation insbesondere von rechteckigen Adsorbatinselfen Hinweise liefern, welchen Einfluß die experimentell gefundene Stufen-Uniformverteilung an der Oberfläche auf das Monolagenspektrum nimmt.

## (iv) Isotopomerenmischungen

Mit Hilfe der Spektrensimulation wurden Spektren von Isotopomerenmischungen simuliert und mit den experimentell erhaltenen verglichen.

Die Definition der Simulationsparameter wie auch die Vorstellung und Diskussion der erzielten Resultate erfolgt in Kapitel 6.

## 4.2 Die CPA-Theorie

Bei der Simulation der Spektren von Isotopomerenmischungen ist im Vergleich zu der oben vorgestellten Simulation von Monolagenspektren eines Isotopomers zu berücksichtigen, daß die Translationssymmetrie, die Grundlage der exakten Lösung von Gleichung 4.7 ist, nicht mehr besteht. Wie schon bei der APA-Theorie ist der Grundgedanke der sogenannten CPA-Theorie (Coherent Potential Approximation), die Translationssymmetrie wieder herzustellen, indem für jeden Adsorptionsplatz eine mittlere dynamische Polarisierbarkeit ermittelt wird. Diese Theorie wurde in einem "eindimensionalen" Fall, d.h. bei senkrechter Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche und Einschränkung der Polarisierbarkeit auf eine Richtung in der Molekülachse, von PERSSON und RYBERG z.B. auf Isotopomerenmischungen des Adsorbats CO auf Cu(100) angewandt [332,379]; die mittlere Polarisierbarkeit ergibt sich iterativ nach Gleichung 4.13:

$$\alpha = \sum_n \frac{c_n \cdot \alpha_n}{1 + (\alpha_n - \alpha) \cdot (1/A^*) \cdot \int d^2k \frac{\tilde{U}(k)}{(1 + \alpha \cdot \tilde{U}(k))}}. \quad 4.13$$

Die Integration erfolgt dabei über die gesamte Adsorbat-Brillouinzone der Fläche  $A^*$ ;  $\tilde{U}(k)$  ist das jeweilige Wechselwirkungspotential beim Wellenvektor  $k$ . KAMPSHOFF zeigte, daß die mittlere Polarisierbarkeit auch für den "dreidimensionalen" Fall, d.h. beliebig orientierte Moleküle und Polarisierbarkeit in die drei Raumrichtungen, iterativ bestimmt werden kann [167]. Grundgedanke ist, daß  $N-1$  Adsorptionsplätze mit Molekülen der mittleren Polarisierbarkeit  $\alpha$  besetzt sind. Der letzte Adsorptionsplatz wird von einem Molekül mit der Polarisierbarkeit  $\alpha^a$  eingenommen, dessen Dipolmoment in der Umgebung von Spezies  $b$   $p^a$  beträgt; das Dipolmoment der Schicht, bestehend aus lauter mittleren Molekülen  $b$ , sei  $p$ . Unter der Voraussetzung, daß für die an der Adsorbatschicht beteiligten Spezies  $a, b, \dots$  gilt:  $\alpha_x^a \neq \alpha_x^b \dots$ ,  $\alpha_y^a = \alpha_y^b \dots$  und  $\alpha_z^a = \alpha_z^b \dots$ , ist  $\alpha_x$  die zu berechnende mittlere Polarisierbarkeit. Über ein 3N-dimensionales Gleichungssystem kann dann das mittlere Dipolmoment  $p_x^a$  des Moleküls  $a$  in der Umgebung  $N$  mittlerer Moleküle über



$$\begin{pmatrix} 1 & \alpha_x^a \cdot U^{12} & \alpha_x^a \cdot U^{13} & \alpha_x^a \cdot U^{14} & \alpha_x^a \cdot U^{15} & \dots \\ \alpha_y \cdot U^{21} & 1 & \alpha_y \cdot U^{23} & \alpha_y \cdot U^{24} & \alpha_y \cdot U^{25} & \dots \\ \alpha_z \cdot U^{31} & \alpha_z \cdot U^{32} & 1 & \alpha_z \cdot U^{34} & \alpha_z \cdot U^{35} & \dots \\ \alpha_x \cdot U^{41} & \alpha_x \cdot U^{42} & \alpha_x \cdot U^{43} & 1 & \alpha_x \cdot U^{45} & \dots \\ \vdots & & & & & \dots \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} p_x^a \\ p_2 \\ p_3 \\ p_4 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_x^a \cdot E_1 \\ \alpha_y \cdot E_2 \\ \alpha_z \cdot E_3 \\ \alpha_x \cdot E_4 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad 4.14$$

bestimmt werden. Dieses Gleichungssystem wurde von KAMPSHOFF unter Anwendung der Cramer'schen Regel gelöst [167]. Für das Dipolmoment  $p_x^a$  in der Umgebung von mittleren Molekülen mit den Dipolmomenten  $p_x$  ergibt sich dann:

$$p_x^a = \frac{\alpha_x^a / \alpha_x}{1 + (\alpha_x^a - \alpha_x) \cdot Q_s} \cdot p_x \quad 4.15$$

mit:

$$\alpha_x \cdot Q_s = \frac{\begin{vmatrix} 0 & \alpha_x \cdot U^{12} & \alpha_x \cdot U^{13} & \dots \\ \alpha_y \cdot U^{21} & 1 & \alpha_{yx} \cdot U^{23} & \dots \\ \alpha_z \cdot U^{31} & \alpha_{zx} \cdot U^{32} & 1 & \dots \\ \vdots & & & \dots \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & \alpha_x \cdot U^{12} & \alpha_x \cdot U^{13} & \dots \\ \alpha_y \cdot U^{21} & 1 & \alpha_{yx} \cdot U^{23} & \dots \\ \alpha_z \cdot U^{31} & \alpha_{zx} \cdot U^{32} & 1 & \dots \\ \vdots & & & \dots \end{vmatrix}}.$$

Für die mittlere Polarisierbarkeit gilt Gleichung 4.17, aus der die in die Simulation einzusetzende mittlere dynamische Polarisierbarkeit iterativ bestimmt wird:

$$p_x = \sum_n c_n \cdot p_x^n \quad 4.16$$

$$\alpha_x = \sum_n \frac{c_n \cdot \alpha_x^n}{1 + (\alpha_x^n - \alpha_x) \cdot Q_s} \quad 4.17$$

Die Umsetzung der Gleichungen in ein FORTRAN-Programm wurde von HUSTEDT auf dem Vektorrechner des RRZN realisiert. Die Vorstellung der Strukturparameter sowie der Ergebnisse der Rechnungen erfolgt in Kapitel 6.

### 4.3 Berechnungen der potentiellen Energie und der Struktur

Die theoretische Beschreibung der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung ist eine wichtige Methode, um experimentell nicht zugängliche Werte zu ermitteln oder experimentelle Daten zu stützen. Insbesondere die Interaktion einfacher Moleküle mit ionischen Oberflächen wurde häufig behandelt, da die Struktur der Substratoberfläche wohldefiniert ist; erste Ansätze wurden bereits von LENNARD-JONES und DENT [381,382] sowie HÜCKEL [383] geliefert. Eine fortgeschrittene, moderne Untersuchung scheint über quantenmechanische Ansätze, wie ab initio-Verfahren und semi-empirische Methoden, wie CNDO, MINDO oder SINDO, möglich. Quantenmechanische Verfahren können jedoch in der Regel aufgrund des hohen Rechenaufwandes nur Cluster begrenzter Größe behandeln, so daß sie

häufig nur die relative Lage von Minima der potentiellen Energie gut wiedergeben, aber mit den experimentell ermittelten Absolutwerten nicht verglichen werden können. Für einen derartigen Vergleich sind Potentialrechnungen auf der Basis eines klassischen elektrostatischen Atom-Ion- bzw. Atom-Atom-Paarpotentialansatzes wesentlich besser geeignet; sie werden im folgenden kurz vorgestellt. Basierend auf dem eingeführten Potentialansatz wurden sowohl Rechnungen durchgeführt, die auf der Wechselwirkung von Punktladungen basieren [322], als auch solche, die auf der Beschreibung der Wechselwirkung der Ladungsverteilungen durch die sogenannte Multipolentwicklung beruhen. Die dabei im Mittelpunkt stehenden Ziele waren:

- (i) Bestimmung der Adsorbatgeometrie, d.h. wie ist die bevorzugte Orientierung eines einzelnen Moleküls bzw. von Molekülen in einer geordneten Monoschicht im Energieminimum relativ zur Oberfläche?
- (ii) Bestimmung der Wechselwirkungsenergie der isolierten Moleküle bzw. der Monoschicht im jeweiligen Energieminimum. Diese Werte liefern den Zugang zu thermodynamischen Größen, die mit experimentell ermittelten Daten verglichen werden können.
- (iii) Ermittlung des Migrationskanals eines Moleküls auf der Oberfläche zwischen benachbarten Adsorptionsplätzen. Die zu überwindende Schwellenenergie bei der Migration liefert eine Abschätzung für die Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion.
- (iv) Vergleich der mit den verschiedenen Modellen (Punktladung, Multipole) erzielten Resultate.

#### 4.3.1 Potentialansatz

Das Wechselwirkungspotential zwischen einem physisorbierten Molekül und dem elektrischen Feld über einem ionischen Kristall kann als Summe von elektrostatischem, induziertem und van der Waals-Anteil beschrieben werden:

$$V_{AD} = V_{COU} + V_{IND} + V_{WA} \quad 4.18$$

Zur Berechnung des gesamten Wechselwirkungspotentials werden die einzelnen Paarpotentiale unter Verwendung der für die jeweiligen Atom-Atom- bzw. Atom-Ion-Paare charakteristischen Koeffizientensätze gemäß Gleichung 4.18 zerlegt. In der Literatur sind bereits ausführliche Beschreibungen der Potentialanteile verfügbar, so daß in den folgenden Abschnitten nur eine kurze Vorstellung erfolgt.

#### 4.3.2 Induktionsterm

Am Ort des Atoms  $i$  eines adsorbierten Moleküls führt die Gesamtheit der umgebenden Ladungen zu einem elektrischen Feld der Stärke  $\vec{E}$ , das in Abhängigkeit von der Polarisierbarkeit  $\alpha_i$  des Atoms ein Dipolmoment  $\mu_i$  induziert; es liefert den Anteil

$$V_{IND} = - \sum_i \frac{1}{2} \cdot \alpha_i \cdot \vec{E}^2 \quad 4.19$$

zur potentiellen Energie. Zur Berechnung von Atompolarisierbarkeiten auch für beliebige Ladungszahlen werden die in [384] tabellierten Werte von verschiedenen, ganzzahlig geladenen Spezies eines Elements ( $q_1$  und  $q_2$ ) durch die Interpolationsformel

$$\alpha_i(q) = \alpha_i(q_1) \cdot \exp \left[ \left( \ln \alpha_i(q_2) - \ln \alpha_i(q_1) \right) \cdot \frac{q - q_1}{q_2 - q_1} \right] \quad 4.20$$

auf die entsprechende Teilladung  $q$  skaliert.

### 4.3.3 Van der Waals-Terme

Der van der Waals-Anteil der potentiellen Energie kann in einen Dispersions- und einen Repulsionsanteil zerlegt werden, wobei ersterer die attraktive Interaktion temporärer Multipolmomente, letzterer die Abstoßung der Elektronenhüllen und Atomkerne sich einander nähernder Teilchen beschreibt:

$$V_{WA} = V_{DIS} + V_{REP} \quad 4.21$$

Die aus einer Multipolentwicklung entstehende Reihe des Dispersionsanteils enthält eine mit  $R^{-2n}$  abfallende Abstandsabhängigkeit; Dipol-Dipol-Wechselwirkungen können danach mit  $R^{-6}$  beschrieben werden, Dipol-Quadrupol-Wechselwirkung mit  $R^{-8}$ , Dipol-Oktupol- sowie Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungen mit  $R^{-10}$ , usw. Dieser Ansatz für das Dispersionspotential hat den Nachteil, daß er für sehr kleine Werte von  $R$  einen Pol aufweist, was physikalisch nicht sinnvoll ist. Daher wurde das Dispersionspotential mit einer von TANG und TOENNIES [385] eingeführten Dämpfungsfunktion  $f_{2n}(R)$  der folgenden Form versehen:

$$f_{2n}(R) = 1 - \left( \sum_{k=0}^{2n} \frac{(b \cdot R)^k}{k!} \right) \cdot \exp(-b \cdot R) \quad 4.22$$

Diese Dämpfung bewirkt, daß das Potential für sehr kleine  $R$  gegen Null geht, das asymptotische Verhalten von  $R$  gegen Unendlich aber unverändert bleibt. Der Ausdruck für das Dispersionspotential ist in Gleichung 4.23 angegeben:

$$V_{DIS} = - \sum_{n=3}^{\infty} f_{2n} \cdot \frac{C_{2n}}{R^{2n}} = \sum_i \sum_{j(\pm)} - f_6(R) \cdot \frac{C_6}{R^6} - f_8(R) \cdot \frac{C_8}{R^8} - f_{10}(R) \cdot \frac{C_{10}}{R^{10}} - \dots \quad 4.23$$

Das Repulsionspotential wurde durch einen Born-Mayer-Ansatz beschrieben. Der Koeffizient  $b$  ist nach TANG und TOENNIES [385] identisch mit dem in Gleichung 4.22 auftretenden  $b$ :

$$V_{REP} = \sum_i \sum_{j(\pm)} A \cdot \exp(-b \cdot R) \quad 4.24$$

Zur Berechnung der Dispersions- und Repulsionspotentiale müssen die eingehenden Wechselwirkungskoeffizienten aller im System enthaltenen Atom-Atom- und Atom-Ion-Paare bekannt sein. Die verwendeten Dispersions- und Repulsionskoeffizienten  $A_{ii}$  und  $b_{ii}$  sowie  $C_6(ii)$  bis  $C_{10}(ii)$  sind der Arbeit von BÖSE [386] entnommen, in der die Werte für neutrale und geladene Atome der Ordnungszahl 3 (Li) bis 20 (Ca) tabelliert sind; sie basieren für den Fall der Repulsionskoeffizienten auf dem Gordon-Kim-Modell für Elektronengase [387] sowie auf den Slater-Kirkwood-Formeln [388], die einen von der Dipolpolarisierbarkeit abhängenden Ausdruck zur Bestimmung der Dispersionskoeffizienten liefern. Sowohl für die Repulsion als auch für die Dispersion wird dabei aus den Wechselwirkungen zwischen Homopaaren mit Hilfe von Kombinationsregeln auf die Wechselwirkungskoeffizienten von Heteropaaren geschlossen, wobei die Teilladungen der interagierenden Partner berücksichtigt werden. Zur Berechnung der Wechselwirkungskoeffizienten der einzelnen Atome eines Moleküls müssen daher zunächst die für ganzzahlige Ladungen in [386] tabellierten Werte  $q_1$  und  $q_2$  auf die nicht-ganzzahligen Teilladungen  $q$  umgerechnet werden. Dazu werden die Repulsionskoeffizienten nach folgenden Formeln interpoliert:

$$A_{ii}(q) = A_{ii}(q_1) \cdot \exp \left[ \left( \ln A_{ii}(q_2) - \ln A_{ii}(q_1) \right) \cdot \frac{q - q_1}{q_2 - q_1} \right] \quad 4.25$$

$$b_{ii}(q) = b_{ii}(q_1) + \left( b_{ii}(q_2) - b_{ii}(q_1) \right) \cdot \frac{q - q_1}{q_2 - q_1} \quad 4.26$$

Die Repulsionskoeffizienten der Heteropaare wurden nach den von BÖHM und AHLRICHS angegebenen Kombinationsregeln ermittelt [389]:

$$A_{ij} = \sqrt{A_{ii} \cdot A_{jj}} \quad 4.27$$

$$b_{ij} = \frac{2 \cdot b_{ii} \cdot b_{jj}}{b_{ii} + b_{jj}} \quad 4.28$$

Die  $C_6(ij)$ -Dispersionskoeffizienten für Heteropaar-Wechselwirkungen können aus den Homopaar-Wechselwirkungen unter Verwendung der Atompolarisierbarkeiten berechnet werden. Für die Atompolarisierbarkeiten wurden die in [384] tabellierten Werte logarithmisch auf die nicht-ganzzahligen Teilladungen des jeweiligen Atoms skaliert (vgl. Formel 4.20); mit dem gleichen Ansatz erfolgt auch die Skalierung der Dispersionskoeffizienten  $C_{2n}(ij)$  in Abhängigkeit von der Ladungszahl:

$$C_6(ij) = \frac{2 \cdot C_6(ii) \cdot C_6(jj)}{\left( \frac{\alpha_j}{\alpha_i} \right) \cdot C_6(ii) + \left( \frac{\alpha_i}{\alpha_j} \right) \cdot C_6(jj)} \quad 4.29$$

Die höheren Dispersionskoeffizienten der Heteropaare können unter Anwendung der Kombinationsregel von COHEN und PACK [390] mit Hilfe des  $C_6(ij)$ -Dispersionskoeffizienten wie folgt berechnet werden:

$$C_{8,a}(ij) = \frac{C_6(ij)}{2} \cdot \left( \frac{C_8(ii)}{C_6(ii)} + \frac{C_8(jj)}{C_6(jj)} \right) \quad 4.30a$$

$$C_{8,b}(ij) = \frac{1}{2} \cdot \left( C_8(ii) \cdot \sqrt{\frac{C_6(jj)}{C_6(ii)}} + C_8(jj) \cdot \sqrt{\frac{C_6(ii)}{C_6(jj)}} \right) \quad 4.30b$$

$$C_8 = \frac{1}{2} \cdot (C_{8,a}(ij) + C_{8,b}(ij)) \quad 4.30c$$

$$C_{10,a}(ij) = \frac{C_6(ij)}{2} \cdot \left( \frac{C_{10}(ii)}{C_6(ii)} + \frac{C_{10}(jj)}{C_6(jj)} \right) - \frac{7}{30} \cdot C_6(ij) \cdot \left( \frac{C_8(ii)}{C_6(ii)} - \frac{C_8(jj)}{C_6(jj)} \right)^2 \quad 4.30d$$

$$C_{10,b}(ij) = \frac{1}{2} \cdot \left( \sqrt{\frac{C_6(ii)}{C_6(jj)}} \cdot C_{10(jj)} + \sqrt{\frac{C_6(jj)}{C_6(ii)}} \cdot C_{10(ii)} \right) - \frac{7}{30} \cdot \left( \frac{C_6^{1/2}(ii) \cdot C_8^2(jj)}{C_6^{3/2}(jj)} + \frac{C_6^{1/2}(jj) \cdot C_8^2(ii)}{C_6^{3/2}(ii)} \right) \quad 4.30e$$

$$+ \frac{7}{15} \cdot \left( \frac{C_8(ii) \cdot C_8(jj)}{\sqrt{C_6(ii) \cdot C_6(jj)}} \right)$$

$$C_{10} = \frac{1}{2} \cdot (C_{10,a}(ij) + C_{10,b}(ij)) \quad 4.30f$$

Höhere Terme der Dispersionskoeffizienten der Heteropaare ergeben sich nach [386] mit Hilfe von Rekursionsformeln [391] zu:

$$C_{12}(ij) = \left( \frac{C_{10}(ij)}{C_8(ij)} \right)^3 \cdot C_6(ij) \quad 4.31a$$

$$C_{14}(ij) = \left( \frac{C_{12}(ij)}{C_{10}(ij)} \right)^3 \cdot C_8(ij) \quad 4.31b$$

Die unter Anwendung der vorgestellten Formeln mit einem Programm von KANDEL erhaltenen Koeffizientensätze zur Berechnung der van der Waals-Anteile sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Dabei wurden verschiedene Sätze von Koeffizienten bestimmt, da auf der Basis der in der Arbeit von BÖSE [386] angegebenen Repulsionskoeffizienten  $b$  aus Tabelle 2 verschiedene Ladungsverteilungen für das  $\text{CO}_2$ - und das  $\text{N}_2\text{O}$ -Molekül angenommen wurden.

-ij-	$A_{ij} / 10^5$ [kJ/mol]	$b_{ij} / 10^{-10}$ [m <sup>-1</sup> ]	$C_6 / 10^{-57}$ [kJ·m <sup>6</sup> /mol]	$C_8 / 10^{-77}$ [kJ·m <sup>8</sup> /mol]	$C_{10} / 10^{-96}$ [kJ·m <sup>10</sup> /mol]	$C_{12} / 10^{-115}$ [kJ·m <sup>12</sup> /mol]	$C_{14} / 10^{-134}$ [kJ·m <sup>14</sup> /mol]
C-C	0.8945	3.3554	1.2717	6.2797	3.9476	3.1590	3.2181
O-O	1.4789	3.4657	1.7408	7.6954	4.9333	4.5864	6.1835
C-O	1.1502	3.4096	1.4420	6.8550	4.3404	3.6604	4.1115
Mg <sup>n+</sup> -C	0.8076	3.3577	1.9217	10.246	7.2770	6.8840	8.6744
Mg <sup>n+</sup> -O	1.0384	3.4120	2.2235	11.342	8.1087	8.1242	11.407
O <sup>n-</sup> -C	0.6156	2.7566	3.7175	25.297	28.617	53.819	168.27
O <sup>n-</sup> -O	0.7915	2.7931	4.1216	27.725	31.627	61.182	200.71

Tab. 4.1a: Repulsions- und Dispersionskoeffizienten für CO<sub>2</sub>-MgO(100) mit den Elementarladungen  $q_C = +0.54 \cdot e_0$  und  $q_O = -0.27 \cdot e_0$  [183,392].

-ij-	$A_{ij} / 10^5$ [kJ/mol]	$b_{ij} / 10^{-10}$ [m <sup>-1</sup> ]	$C_6 / 10^{-57}$ [kJ·m <sup>6</sup> /mol]	$C_8 / 10^{-77}$ [kJ·m <sup>8</sup> /mol]	$C_{10} / 10^{-96}$ [kJ·m <sup>10</sup> /mol]	$C_{12} / 10^{-115}$ [kJ·m <sup>12</sup> /mol]	$C_{14} / 10^{-134}$ [kJ·m <sup>14</sup> /mol]
C-C	1.2687	3.7139	0.7429	3.1790	1.6928	1.1217	0.9249
O-O	1.1610	3.2476	2.4855	12.510	9.4447	10.697	18.172
C-O	1.2137	3.4652	1.3371	6.2763	4.0789	3.6703	45.724
Mg <sup>n+</sup> -C	0.9618	3.5281	1.4694	7.3481	4.9058	4.3725	5.2029
Mg <sup>n+</sup> -O	0.9200	3.3029	2.6811	14.438	11.107	12.206	19.165
O <sup>n-</sup> -C	0.7331	2.8704	2.8402	18.393	20.340	38.410	123.86
O <sup>n-</sup> -O	0.7013	2.7195	5.0247	35.023	41.210	81.857	274.48

Tab. 4.1b: Repulsions- und Dispersionskoeffizienten für CO<sub>2</sub>-MgO(100) mit den Elementarladungen  $q_C = +0.90 \cdot e_0$  und  $q_O = -0.45 \cdot e_0$ , ermittelt mit einer RHF-Rechnung mittels des Programmes Gaussian 94.

-ij-	$A_{ij} / 10^5$ [kJ/mol]	$b_{ij} / 10^{-10}$ [m <sup>-1</sup> ]	$C_6 / 10^{-57}$ [kJ·m <sup>6</sup> /mol]	$C_8 / 10^{-77}$ [kJ·m <sup>8</sup> /mol]	$C_{10} / 10^{-96}$ [kJ·m <sup>10</sup> /mol]	$C_{12} / 10^{-115}$ [kJ·m <sup>12</sup> /mol]	$C_{14} / 10^{-134}$ [kJ·m <sup>14</sup> /mol]
N <sub>1</sub> -N <sub>1</sub>	0.9375	3.0992	3.3606	0.1948	15.959	18.481	30.251
N <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	2.5823	4.1441	0.6533	2.2916	1.0230	0.5812	4.2019
N <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	1.5559	3.5463	1.4611	6.8450	4.4659	4.0578	5.1347
O-O	1.3104	3.3567	2.0801	9.8116	6.8260	7.0042	10.600
N <sub>2</sub> -O	1.8395	3.7090	1.1636	4.7894	2.7830	2.2830	2.6439
Mg <sup>n+</sup> -N <sub>1</sub>	0.8267	3.2243	3.1329	18.025	14.466	16.195	25.289
Mg <sup>n+</sup> -N <sub>2</sub>	1.3721	3.7111	1.3552	6.3063	3.9855	3.4211	3.9884
Mg <sup>n+</sup> -O	0.9774	3.3583	2.4429	12.793	96.4741	9.9212	14.691
O <sup>n-</sup> -N <sub>1</sub>	0.6301	2.6661	5.9449	0.4337	51.871	101.73	327.13
O <sup>n-</sup> -N <sub>2</sub>	1.0458	2.9904	2.5009	15.725	17.128	32.322	105.66
O <sup>n-</sup> -O	0.7450	2.7570	4.5531	31.154	3.6056	70.588	233.75

Tab. 4.1c: Repulsions- und Dispersionskoeffizienten für N<sub>2</sub>O-MgO(100) mit den Elementarladungen  $q_{N1} = -0.32 \cdot e_0$ ,  $q_{N2} = +0.68 \cdot e_0$  und  $q_O = -0.36 \cdot e_0$  [393].

-ij-	$A_{ij} / 10^5$ [kJ/mol]	$b_{ij} / 10^{-10}$ [m <sup>-1</sup> ]	$C_6 / 10^{-57}$ [kJ·m <sup>6</sup> /mol]	$C_8 / 10^{-77}$ [kJ·m <sup>8</sup> /mol]	$C_{10} / 10^{-96}$ [kJ·m <sup>10</sup> /mol]	$C_{12} / 10^{-115}$ [kJ·m <sup>12</sup> /mol]	$C_{14} / 10^{-134}$ [kJ·m <sup>14</sup> /mol]
N <sub>1</sub> -N <sub>1</sub>	1.3152	3.3921	1.8720	8.8185	5.5474	4.6600	5.2275
N <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	2.4857	4.0999	0.6926	2.4675	1.1211	0.6496	0.4800
N <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	1.8081	3.7126	1.1350	4.7026	2.5695	1.8514	1.7591
O-O	0.9974	3.1108	3.1082	16.971	14.199	18.202	35.754
N <sub>2</sub> -O	1.5745	3.5375	1.4545	6.5905	4.3963	4.3174	6.2418
Mg <sup>n+</sup> -N <sub>1</sub>	0.9792	3.3760	2.3244	12.147	8.6293	8.3326	10.937
Mg <sup>n+</sup> -N <sub>2</sub>	1.3462	3.6933	1.3965	6.5344	4.1503	3.5782	4.1876
Mg <sup>n+</sup> -O	0.8527	3.2306	3.0085	16.816	13.626	16.007	27.261
O <sup>n-</sup> -N <sub>1</sub>	0.7464	2.7689	4.3491	29.640	33.609	63.406	199.03
O <sup>n-</sup> -N <sub>2</sub>	1.0261	2.9788	2.5787	16.275	17.753	33.472	109.07
O <sup>n-</sup> -O	0.6500	2.6703	5.6783	40.598	48.924	99.375	340.23

Tab. 4.1d: Repulsions- und Dispersionskoeffizienten für N<sub>2</sub>O-MgO(100) mit den Elementarladungen  $q_{N1} = -0.07 \cdot e_0$ ,  $q_{N2} = +0.64 \cdot e_0$  und  $q_O = -0.56 \cdot e_0$ , ermittelt mit einer RHF-Rechnung mittels des Programmes Gaussian 94.

-ij-	$A_{ij} / 10^5$ [kJ/mol]	$b_{ij} / 10^{-10}$ [m <sup>-1</sup> ]	$C_6 / 10^{-57}$ [kJ·m <sup>6</sup> /mol]	$C_8 / 10^{-77}$ [kJ·m <sup>8</sup> /mol]	$C_{10} / 10^{-96}$ [kJ·m <sup>10</sup> /mol]	$C_{12} / 10^{-115}$ [kJ·m <sup>12</sup> /mol]	$C_{14} / 10^{-134}$ [kJ·m <sup>14</sup> /mol]
N <sub>1</sub> -N <sub>1</sub>	1.3027	3.3838	1.9032	9.0180	5.7154	4.8448	5.4931
N <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	1.9243	3.8037	1.0251	4.0532	2.0728	1.3709	1.1727
N <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	1.5833	3.5815	1.3946	6.0658	3.4866	2.6484	2.6584
O-O	1.5111	3.4851	1.6866	7.3701	4.6566	4.2539	5.6185
N <sub>2</sub> -O	1.7052	3.6374	1.3148	5.4723	3.1392	2.4819	2.7046
Mg <sup>n+</sup> -N <sub>1</sub>	0.9746	3.3719	2.3442	12.282	8.7516	8.4809	11.177
Mg <sup>n+</sup> -N <sub>2</sub>	1.1845	3.5681	1.7072	8.3050	5.4692	4.8755	5.8834
Mg <sup>n+</sup> -O	1.0496	3.4214	2.1864	11.103	7.8901	7.8466	10.920
O <sup>n-</sup> -N <sub>1</sub>	0.7428	1.7661	4.3880	29.957	34.010	64.208	201.58
O <sup>n-</sup> -N <sub>2</sub>	0.9028	2.8968	3.1661	20.526	22.643	42.501	135.74
O <sup>n-</sup> -O	0.8000	2.7994	4.0489	27.158	30.906	59.676	195.50

Tab. 4.1e: Repulsions- und Dispersionskoeffizienten für N<sub>2</sub>O-MgO(100) mit den Elementarladungen  $q_{N1} = -0.08 \cdot e_0$ ,  $q_{N2} = +0.33 \cdot e_0$  und  $q_O = -0.25 \cdot e_0$ , ermittelt mit einer UMPU-Rechnung mittels des Programmes Gaussian.

Ergebnisse der Rechnungen mit den hier vorgestellten verschiedenen Koeffizientensätzen für das isoliert adsorbierte Molekül und für die Monoschicht CO<sub>2</sub> bzw. N<sub>2</sub>O an MgO(100) werden in Kapitel 6. vorgestellt und dort auch unter dem Aspekt des Einflusses der Koeffizienten auf die Resultate diskutiert.

#### 4.3.4 Coulombterm

Im Gegensatz zu den bislang vorgestellten Induktions-, Repulsions- und Dispersions-Termen, für die in allen Rechnungen der gleiche, hier beschriebene Ansatz benutzt wurde, wurden für den Coulombterm zwei verschiedene Ansätze gewählt.

##### (i) Punktladungsmodell

Dieser erste Ansatz basiert auf der Aufspaltung der zu berücksichtigenden Multipolmomente in Punktladungen. Höhere Multipolmomente der Moleküle werden dabei in niedrigere, relativ zueinander orientierte Momente aufgeteilt; dadurch wird es möglich, den Atomen eines Moleküls Teilladungen zuzuweisen. Das vollständige Coulombpotential berechnet sich dann durch Summation über alle Atom-Atom- und Atom-Ion-Paarwechselwirkungen:

$$V_{COU} = \sum_i \sum_{j(\pm)} \frac{q_i \cdot q_{j(\pm)}}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot R} \quad 4.32$$

Dabei indiziert  $i$  die Atome im zentralen, adsorbierten Molekül,  $j$  die Atome der benachbarten Moleküle,  $+$  die positiv geladenen Ionen des Substrates und  $-$  die mit negativer Ladung.  $R$  gibt den Abstand zwischen den jeweils interagierenden Teilchen an.

Erfolgreich wurde dieser Ansatz z.B. von SCHÖNEKÄS [173] zur Beschreibung der Adsorption von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  an  $\text{NaCl}(100)$  angewendet und von DAGEFÖRDE [322] auf die Adsorption von  $\text{CO}_2$  an  $\text{MgO}(100)$  übertragen. Die Resultate für das Adsorbat  $\text{CO}_2$ - $\text{MgO}(100)$  werden in Kapitel 6.3 zusammengefaßt.

Die Aufspaltung der Multipolmomente in Teilladungen kann nicht generell für alle Moleküle durchgeführt werden. Für  $\text{CO}_2$  ist sie gerechtfertigt, da das niedrigste Moment des  $\text{CO}_2$  ein Quadrupolmoment ist. Dieses kann durch zwei aufeinander gerichtete Dipolmomente beschrieben werden. Das Dipolmoment ist wiederum darstellbar durch zwei Teilladungen. Gleiches gilt für das Methan; hier ist das Oktupolmoment das niedrigste Multipolmoment, das analog auch in die niedrigeren Momente aufgespalten und letztendlich durch Teiladungen beschrieben wird. Die Methode ist jedoch nicht mehr anwendbar für Moleküle, die, wie z.B.  $\text{CO}$ , neben dem Quadrupolmoment auch noch ein permanentes Dipolmoment aufweisen; für sie ist keine sinnvolle Aufspaltung der Momente in Teilladungen möglich. Statt dessen führt in diesen Fällen, wie z.B. von SCHULZ für das System  $\text{CO}$ - $\text{NaCl}(100)$  angegeben, die Bestimmung der atomaren Multipolmomente des Adsorptivs zu einer guten Beschreibung der Wechselwirkung [187].

Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch die Adsorption von  $\text{N}_2\text{O}$  an  $\text{MgO}(100)$  untersucht wurde, also die eines Moleküls, das neben dem Quadrupolmoment auch noch ein nicht zu vernachlässigendes, permanentes Dipolmoment aufweist, wurde hierfür ein Multipol-Ansatz zur Bestimmung der Coulombterme gewählt; er wird im folgenden Abschnitt beschrieben. Schon an dieser Stelle sei angemerkt, daß das von SCHULZ für  $\text{CO}$  an  $\text{NaCl}(100)$  beschriebene Verfahren zur Erzeugung atomarer Multipolmomente nur auf zweiatomige, lineare Molekülen anwendbar ist [187]. Bei drei- und mehratomigen Molekülen müssen die Translationseigenschaften der Kugelfunktionen für die Translation in



alle drei kartesischen Richtungen berücksichtigt werden, was zu einem inhomogenen linearen Gleichungssystem führt, aus dem die atomaren Momente nicht eindeutig bestimmt werden können.

(ii) Multipolentwicklung

Multipolmomente dienen allgemein zur Beschreibung von Ladungsverteilungen; Momente höherer Ordnung als Null charakterisieren dabei Abweichungen von der Kugelsymmetrie einer Ladungsverteilung, d.h. sie beschreiben die Abweichung von der Punktladung. Eine ausführliche Beschreibung der Multipolentwicklung ist z.B. in [187] zu finden. An dieser Stelle sollen nur kurz die grundlegenden Beziehungen dargestellt werden. Die Ableitungen folgen denen von KANDEL; sie wurden von ihm in ein auch hier verwendetes Computerprogramm implementiert, das die Multipolmomente bis zum Quadrupol umfaßt.

*Potential einer begrenzten Ladungsverteilung*

Das Potential  $\phi$  einer begrenzten Ladungsverteilung an einem Beobachtungspunkt P ist gegeben durch:

$$\phi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV' \quad 4.33$$

mit:  $\rho(\vec{r}')$  Dichte einer lokalisierten Ladungsverteilung.

Die Entwicklung von  $|\vec{r} - \vec{r}'|$  in Kugelkoordinaten liefert bei Betrachtung des Potentials im Außenraum:

$$\phi(\vec{r}) = 4\pi \cdot \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \frac{1}{2l+1} \cdot M_{l,m} \cdot \frac{Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)}{r^{l+1}} \quad 4.34$$

mit den Konstanten  $M_{l,m}$ ,

$$M_{l,m} = \int r'^l \cdot Y_{l,m}^*(\vartheta', \varphi') \rho(\vec{r}') dV', \quad 4.35$$

die die Multipolmomente bezeichnen, der Kugelflächenfunktion sowie den Legendre-Polynomen

$$Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{2 \cdot l + 1}{4 \cdot \pi} \cdot \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \cdot P_l^m(\cos \vartheta) \cdot e^{i \cdot m \cdot \varphi} \quad 4.36$$

bzw.

$$P_l^m(x) = \frac{(-1)^m}{2^l \cdot l!} \cdot (1-x^2)^{m/2} \cdot \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} \cdot (x^2-1)^l. \quad 4.37$$

Werden die Multipole in kartesischen Koordinaten mit einer Taylor-Reihe des Typs

$$f(x_1, \dots, x_N) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \cdot \left( \sum_{i=1}^N x_i \cdot \frac{\partial}{\partial x_i} f(x_1=0, \dots, x_N=0) \right)^k \quad 4.38$$

entwickelt, die die allgemeinste Formulierung darstellt und in der hier  $i=1,2,3$  ( $N=3$ ) entsprechend  $x,y,z$  einzusetzen sind, so ergibt sich für die ersten Terme der Multipolentwicklung

$$\phi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{q}{r} + \frac{1}{r^3} \sum_{i=1}^3 x_i \cdot p_i + \frac{1}{r^5} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 x_i x_j Q_{ij} + \dots \right] \quad 4.39$$

mit : 
$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 = \sum_{i=1}^3 x_i^2 .$$

Die Definition der Komponenten der Multipolmomente lautet

$$\begin{aligned} q &= \int \rho(\vec{r}') dV' \\ p_i &= \int x'_i \rho(\vec{r}') dV' \\ Q_{ij} &= \int \frac{1}{2} (3x'_i x'_j - \delta_{ij} r'^2) \rho(\vec{r}') dV' \end{aligned} \quad 4.40$$

Das Moment nullter Ordnung ist die Gesamtladung  $q$ , d.h. ein Skalar. Das Moment 1. Ordnung ist das Dipolmoment  $p_i$ , eine vektorielle Größe, und das Quadrupolmoment  $Q_{ij}$  stellt einen Tensor 2. Stufe dar. Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß gilt:  $Q_{ij} = Q_{ji}$  und  $Q_{xx} = Q_{yy}$  (für  $z =$  Hauptachse), so daß auch im kartesischen Koordinatensystem 5 Terme zur Beschreibung des Quadrupolmomentes genügen. Weitere Vereinfachungen für das Potential können eingeführt werden, wenn das Molekül eine axialsymmetrische Ladungsverteilung aufweist, da es dann keine azimuthale Abhängigkeit mehr aufweist, und wenn das betrachtete System insgesamt elektrisch neutral ist, da dann das nullte Multipolmoment verschwindet.

#### *Wechselwirkung einer Ladungsverteilung mit einem externen Feld*

Durch die Ionen des Substrates wird ein elektrisches Feld erzeugt, das mit den permanenten elektrischen Momenten des Moleküls wechselwirkt. Die Interaktion einer Ladungsverteilung mit einem externen Feld ist gegeben durch:

$$W = \int \rho(\vec{r}) \cdot \phi(\vec{r}) dV . \quad 4.41$$

Das externe Potential kann durch eine Taylor-Reihenentwicklung um den Ursprung des Koordinatensystems, der in der Ladungsverteilung fixiert ist, geeignet dargestellt werden. Unter Berücksichtigung der allgemeinen Definition der Multipolmomente aus Gleichung 4.40 ergibt sich damit für die Wechselwirkungsenergie im kartesischen Koordinatensystem zu

$$W = q \cdot \phi_0 + \sum_{i=1}^3 p_i \left( \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \right)_0 + \frac{1}{3} \cdot \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 Q_{ij} \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 + \dots \quad 4.42$$

Diese Gleichung macht deutlich, wie die Multipolmomente mit dem elektrischen Feld in Wechselwirkung treten: die Gesamtladung interagiert mit dem Potential, das Dipolmoment mit dem elektrischen Feld und das Quadrupolmoment mit dem elektrischen Feldgradienten. Es handelt sich dabei um eine "Einzentren-Entwicklung" um den in der Ladung fixierten Ursprung, die durch den Index 0 zum Ausdruck kommt.

#### *Wechselwirkung von zwei Ladungsverteilungen*

Im Gegensatz zu der Wechselwirkung eines elektrischen Feldes mit einer Ladungsverteilung muß bei der Interaktion zweier Ladungsverteilungen eine "Zweizentren-Entwicklung" durchgeführt werden, in die die Ursprünge beider eingehen. Unter der Voraussetzung, daß der Abstand der beiden Ladungsverteilungen zueinander sehr viel größer ist als ihre jeweilige räumliche Ausdehnung, ist das Problem wieder auf eine "Einzentren-Entwicklung" reduzierbar: Eine der beiden Ladungsverteilungen wird dann als Quelle eines Feldes aufgefaßt, mit dem die zweite Ladungsverteilung in Wechselwirkung tritt. Gleichung 4.41 kann daher wieder angewendet werden, indem das externe Feld durch das Feld der einen Ladungsverteilung am Ort des Ursprungs der anderen Ladungsverteilung ersetzt wird.

Die Resultate der Berechnungen der potentiellen Energie und der Struktur mit den hier vorgestellten Potentialansätzen für die isolierten Moleküle CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O an MgO(100) sowie für die Monolagen beider Adsorbate werden in Kapitel 6.3 vorgestellt und diskutiert.

## 5. Ergebnisse und Diskussion der experimentellen Untersuchungen

### 5.1 Charakterisierung der Oberfläche

Bei Untersuchungen von Adsorbaten an definierten Einkristallspaltflächen ist die Kenntnis der Oberflächenmorphologie, d.h. insbesondere die Bestimmung der Größe der "perfekten" Terrassen, der Art der Defekte, der Defektdichte usw., von besonderer Bedeutung. Für die Charakterisierung der gespaltenen MgO-Oberflächen standen im Rahmen der vorliegenden Arbeit vor allem die Beugung langsamer Elektronen, die eine Analyse von Defekten gestattet, aber jeweils den Mittelwert über den betrachteten Bereich liefert, und die polarisationsabhängige FTIR-Spektroskopie, die indirekt durch Adsorption von Sondenmolekülen Rückschlüsse auf die Qualität der Oberfläche zuläßt, zur Verfügung; daneben waren aber auch einige Experimente mit der Raster-Kraftmikroskopie, die eine Untersuchungsmöglichkeit mit (quasi-) atomarer Auflösung darstellt und somit eine Charakterisierung der lokalen Defektstruktur erlaubt, möglich. Durch die Kombination dieser Methoden konnte unter anderem gezeigt werden, daß die Präparation, insbesondere das Verfahren und die Bedingungen bei der Spaltung der Einkristalle, entscheidenden Einfluß auf die Qualität der Oberfläche hat.

#### 5.1.1 Raster-Kraftmikroskopie an MgO(100)

Die Raster-Kraftmikroskop-Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit WEISS an dem in Kapitel 3.1.3 beschriebenen, an Luft arbeitenden Nanoscope II der Firma Digital Instruments durchgeführt. Es soll bereits hier darauf hingewiesen werden, daß diesen Messungen, die extern durchgeführt wurden, für endgültige Aussagen keine hinreichende Statistik zugrundeliegt. Sie sind jedoch gut geeignet, um zumindest eine Vorstellung von der Oberflächenmorphologie zu gewinnen.

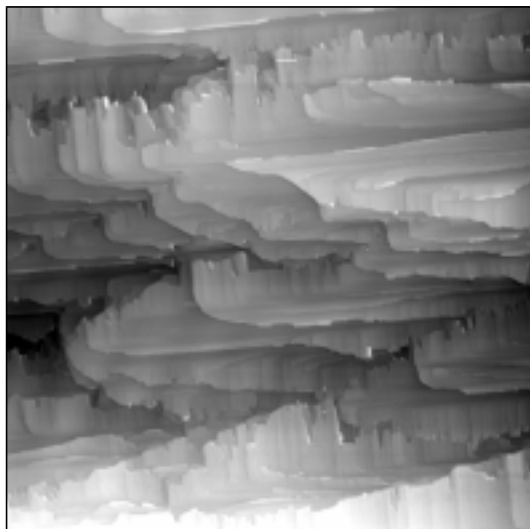


Abb. 5.1: AFM-Aufnahme einer inhomogenen Spaltstruktur einer MgO(100)-Spaltfläche; Ausschnitt  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ ; Höhenmodus (aus [75]).

In ersten Messungen von NOSECK und WEISS wurden MgO(100)-Einkristalloberflächen durch Spalten an Raumluft präpariert [75]; dabei wurden, abhängig von dem eingesetzten Spaltmesser, stark unterschiedliche Oberflächenmorphologien gefunden. In Abbildung 5.1 ist ein  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$  großer Ausschnitt einer Probe gezeigt, die mit einer Klinge in Form einer Speerspitze gespalten wurde, wie sie auch für die in situ-Spaltung von MgO(100) unter

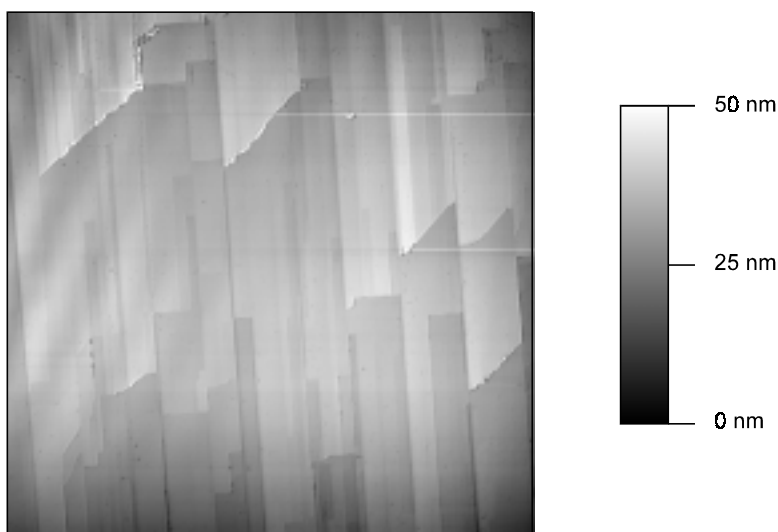


Abb. 5.2: AFM-Aufnahme einer durch Stufen charakterisierten Spaltstruktur einer MgO(100)-Spaltfläche; Ausschnitt 15x15  $\mu\text{m}^2$ ; Höhenmodus (aus [75]).

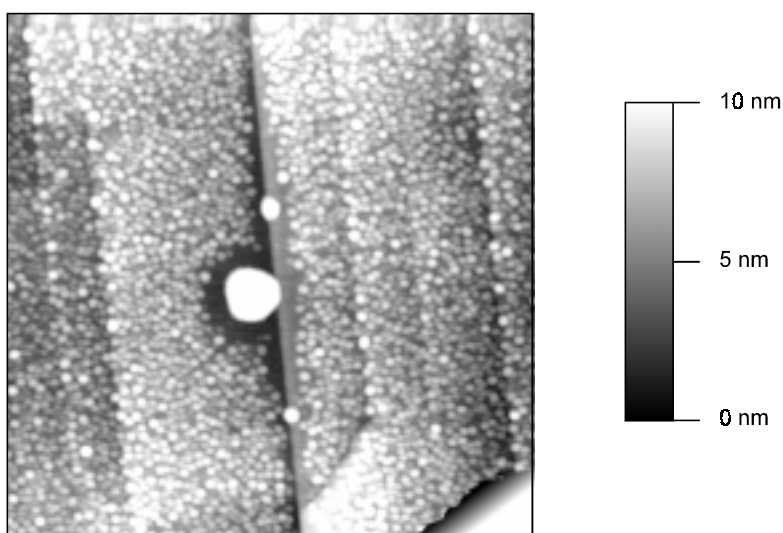


Abb. 5.3: AFM-Aufnahme der in Abbildung 5.2 dargestellten MgO(100)-Spaltfläche nach neuntägiger Exposition gegen Raumluft; Ausschnitt 3x3  $\mu\text{m}^2$ ; Höhenmodus (aus [75]).

gegen Luft dargestellt. Deutlich zu erkennen sind zahlreiche kegelartige Strukturen, die sich auf der ursprünglich glatten Fläche gebildet haben. Der große Kegel, der an der sonst unbesetzten Stufenkante sitzt und scheinbar auf Kosten der kleinen Strukturen wächst, deutet auf erhöhte Mobilität entlang der Kante.

Diese Ergebnisse von NOSECK und WEISS für MgO(100), gespalten an Luft und charakterisiert durch eine hohe Defektdichte, waren die Motivation zu den im Rahmen dieser Arbeit erstmalig durchgeführten AFM-Messungen an unter trockener Stickstoffatmosphäre gespaltenen MgO(100)-Oberflächen.

UHV-Bedingungen bei allen Messungen, die in der vorliegenden Arbeit vorgestellt werden, benutzt wurde. Die Oberfläche ist sehr inhomogen und ohne glatte Bereiche; sie weist im gezeigten Ausschnitt Höhenunterschiede bis zu 120 nm auf. Ein ganz anderes Bild ergab sich für Oberflächen, die unter sonst gleichen Bedingungen mit einer rasiermesserähnlichen Klinge gespalten wurden (s. Abbildung 5.2): Für diese Flächen wurden breite, atomar glatte Terrassen beobachtet, die durch Stufen in  $\langle 010 \rangle$ - und  $\langle 001 \rangle$ -Richtung begrenzt werden; dabei ist die Stufendichte in  $\langle 001 \rangle$ -Richtung wesentlich höher. In einem  $45^\circ$ -Winkel zu diesen verlaufen darüber hinaus einige wenige Stufen, deren Ursprung vermutlich im Spaltprozeß liegt, der über die Kristallecke erfolgte, so daß die Spaltfront in  $\langle 011 \rangle$ -Richtung lief.

Wie die AFM-Untersuchungen zeigten, ist die MgO(100)-Fläche im Vergleich zu NaCl(100) offenbar chemisch wesentlich reaktiver [75]. In Abbildung 5.3 ist ein Ausschnitt der bereits in Abbildung 5.2 gezeigten Oberfläche nach neuntägiger Exposition

Die Kristalle wurden dabei mit einem Messer mit gebogener Klinge, das auch für die FTIR- und LEED-Untersuchungen an stickstoffgespaltenen Proben verwendet wurde, in einem Strom aus trockenem Stickstoff präpariert und am Probenhalter befestigt. Für die Messungen wurde die Abdeckhaube des AFMs eingehend mit Stickstoff gespült und die Probe dann - durch die Haube isoliert von Raumluft - untersucht und konserviert.

Generell war an derartig präparierten Proben auffällig, daß bei der Nadelannäherung nur wenige Minuten nach Spaltung der Cantilever bereits in einer Entfernung von ca. 1  $\mu\text{m}$  stark angezogen wurde. Da Kapillarkräfte durch dünne Wasserfilme unter den gegebenen Bedingungen auszuschließen sind, wird diese Anziehung auf elektrostatische Attraktion durch eine Aufladung der Probe beim Spaltprozeß zurückgeführt. Mit zunehmender Zeit zwischen Spaltung und Messung wurde dieser Effekt weniger stark; bei an Raumluft gespaltenen Flächen war er dagegen bereits direkt nach Präparation wesentlich schwächer bzw. nicht zu beobachten. Vergleichbare Effekte wurden von WIESNER auch für unter UHV-Bedingungen gespaltene MgO(100)-Oberflächen gemacht, an denen nach dem Spaltprozeß für einige Stunden keine AFM-Bilder aufgenommen werden konnten [394]. Die Interpretation, derzufolge der Spaltprozeß und die damit verbundene Ladungstrennung eine Aufladung der Oberfläche erzeugt, wird gestützt durch LEED-Messungen, in denen an verschiedenen Flächen direkt nach der Spaltung im UHV kein Beugungsbild zu beobachten war (vgl. Kapitel 5.1.2); unabhängig von der Elektronenenergie wurden nur diffuse Intensitäten beobachtet, und erst nach einigen Stunden konnten an diesen Flächen stabile Beugungsbilder erhalten werden.

Untersuchungen über Ladungstrennung bei einem Spaltprozeß liegen für MgO nicht vor; für NaCl-Kristalle konnte jedoch gezeigt werden, daß die Spaltung zu Aufladung führt, wobei die Spaltstücke positiv oder negativ aufgeladen werden und das kleinere Spaltstück die positive Ladung tragen soll [395].

In keiner der durchgeführten Untersuchungen konnte mit dem verwendeten AFM an den MgO(100)-Spaltflächen (quasi-) atomare Auflösung erreicht werden. Dies steht in Übereinstimmung mit Beobachtungen von SHLUGER, WILSON und WILLIAMS [369], die diesen Befund als einen Hinweis auf eine Verzerrung der Spitze während des Abtastvorganges deuten, und mit AFM-Untersuchungen von ABRIOU et al. [359], in denen ebenfalls auf wohldefinierten, durch große Terrassen ausgezeichneten Flächen keine atomare Auflösung beobachtet wurde, die z.B. für Graphit oder Glimmer leicht gesehen werden kann. Anzumerken ist jedoch, daß in mehreren Untersuchungen die atomare Abbildung von MgO(100)-Spaltflächen berichtet wird [296,297,360]. Im Arbeitskreis HEIDBERG konnte WIESNER für unter UHV gespaltenes und auch abgebildetes MgO mittlerweile atomare Auflösung erreichen [375]. Die Wahl geeigneter AFM-Spitzen scheint hier ein kritischer Parameter zu sein.

Die im folgenden vorgestellten AFM-Bilder wurden weitestgehend an einer repräsentativen MgO(100)-Spaltfläche gemessen; teilweise wurden dieselben Ausschnitte mit und ohne Filterung abgetastet, sie sind hier auch entsprechend dargestellt. Die sich daraus manchmal ergebende Redundanz soll der Veranschaulichung bestimmter, nur mit der jeweiligen Parameterwahl gut darstellbarer Faktoren dienen und zeigen, daß nur für bestimmte Parametersätze unverfälschte Informationen erhalten werden können.

In Abbildung 5.4 sind im Kraftmodus ca. 10 Minuten nach Spaltung des Kristalls unter Stickstoffatmosphäre aufgenommene AFM-Bilder dargestellt; der Ausschnitt beträgt jeweils  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ . Alle Aufnahmen stammen von derselben Stelle des Kristalls, und es wurde jeweils nur die Scanrichtung durch

Drehung um  $90^\circ$  variiert. Im Vergleich zu den unter Luftatmosphäre gespaltenen Kristallen in den Abbildung 5.1 und 5.2 zeichnet sich diese Stickstoff-Spaltfläche offenbar durch geringe Defektdichte und große Bereiche mit flachen Terrassen aus, die durch Stufen getrennt werden. Abbildung 5.4 verdeutlicht den großen Einfluß der Scanrichtung auf das Erscheinungsbild der Aufnahme: Bei einer Scanrichtung parallel zu den Stufen werden diese kaum gesehen, bei senkrechter Orientierung dagegen treten sie deutlich hervor.

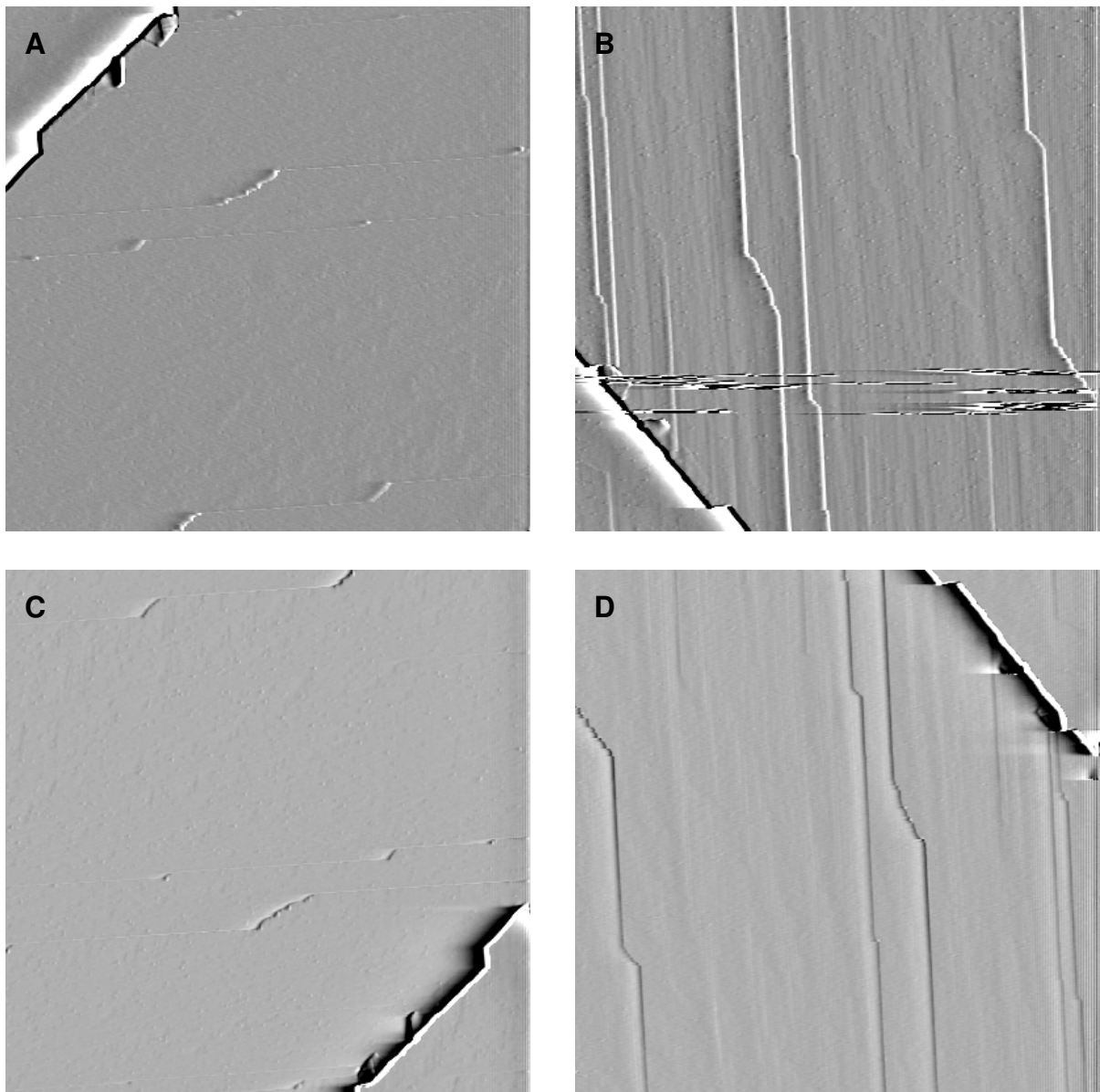


Abb. 5.4: AFM-Aufnahme einer MgO(100)-Oberfläche 10 Minuten nach Spaltung unter Stickstoffatmosphäre bei Variation der Scanrichtung um jeweils  $90^\circ$ . Ausschnittsgröße  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ , Kraftmodus, mit Filter.

In Abbildung 5.5 sind die Aufnahmen A und B aus Abbildung 5.4 im Höhenmodus dargestellt. Auch hier wird der Eindruck aus der Kraftaufnahme, daß die MgO-Oberfläche durch große Terrassen charakterisiert ist, die durch Stufen getrennt werden, bestätigt. Die Stufen verlaufen parallel bzw. senkrecht zueinander, nur an einigen Stellen sind direkte Verbindungen zu erkennen, die relativ zu den

anderen Stufen unter einem Winkel von  $45^\circ$  verlaufen. Profilschans kann entnommen werden, daß die Oberfläche über Bereiche von bis zu 5000 nm nahezu eben ist.

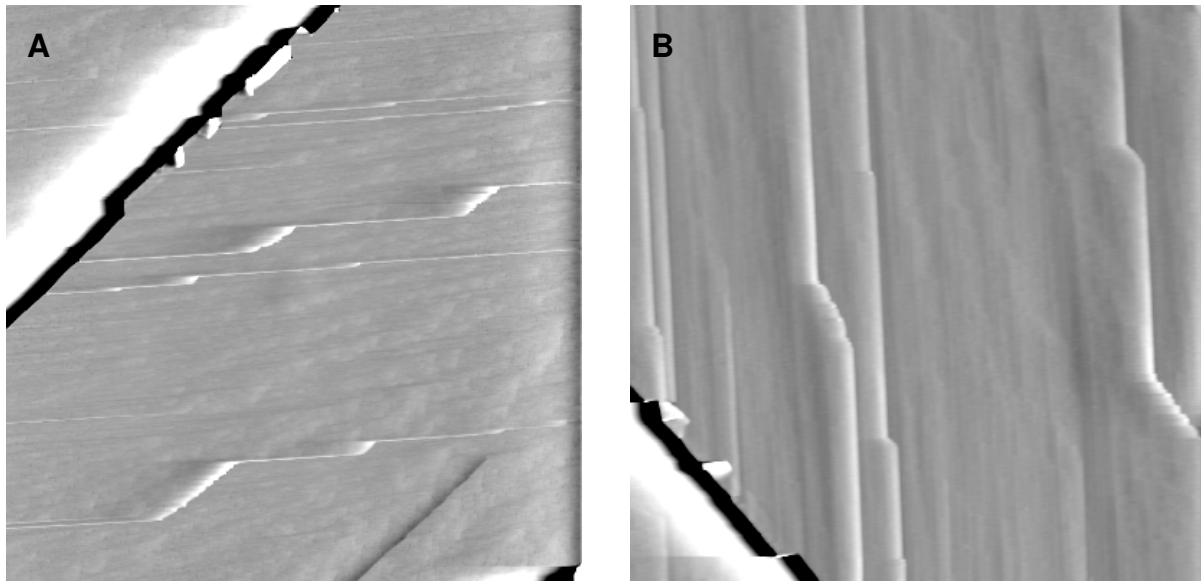


Abb. 5.5: AFM-Aufnahme derselben Stelle der MgO(100)-Oberfläche wie in Abbildung 5.4. Scanrichtung wie in Abbildung 5.4 A und B, Ausschnittgröße  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ , Höhenmodus, mit Filter.

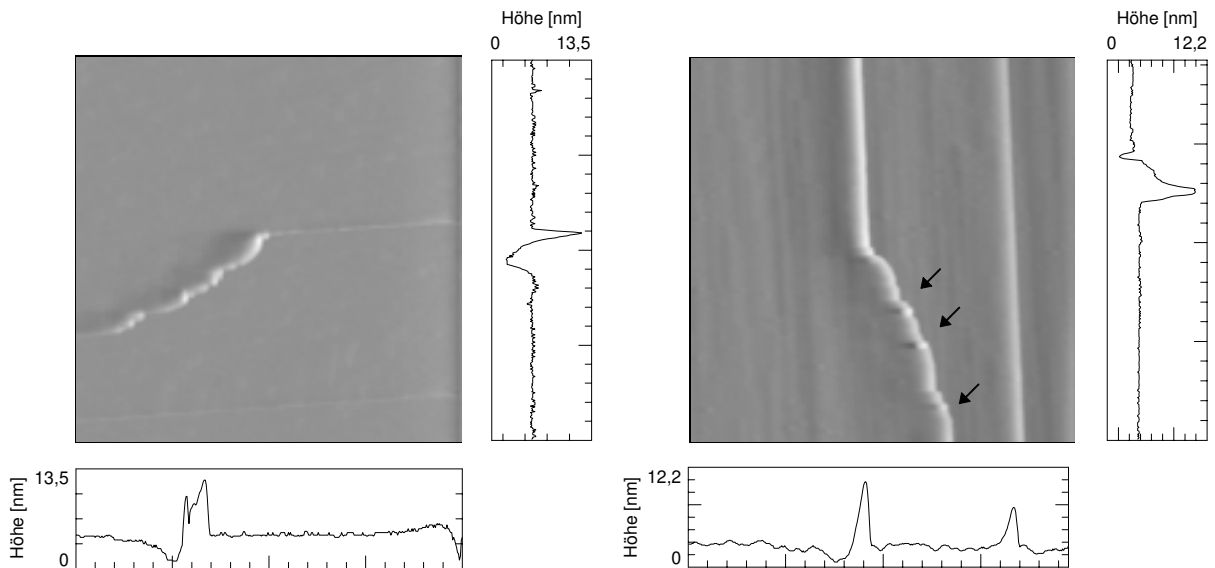


Abb. 5.6: Ausschnittsvergrößerung (ca.  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ ) jeweils einer Stufe aus Abbildung 5.5 A und B. Höhenmodus, mit Filter.

In Abbildung 5.6 sind Stufen aus Abbildung 5.5 A und B jeweils vergrößert dargestellt. Erstmals ist in diesen Aufnahmen zu erkennen, daß es auf der Oberfläche auch Bereiche gibt, wo sich auf den Stufen runde "Hügel" gebildet haben (insbesondere in der rechten Abbildung durch Pfeil gekennzeichnet); auf sie wird weiter unten noch eingegangen. Auch diese Aufnahme zeigt, daß die Terrassen der MgO-Oberfläche offenbar atomar eben sind; über die Stufenhöhe können allerdings keine Rückschlüsse gezogen werden, da, wie die Profilschans zeigen, die eingeschalteten Filter im Bereich der Stufe wie



eine Ableitung wirken. Im folgenden werden daher ausschließlich AFM-Aufnahmen gezeigt, die ohne Filterung aufgenommen wurden und unverfälschte Höheninformationen enthalten. In Abbildung 5.7 ist ein weiterer Übersichtsscan des gleichen Bereichs auf der MgO-Probe wie in Abbildung 5.4 gezeigt.

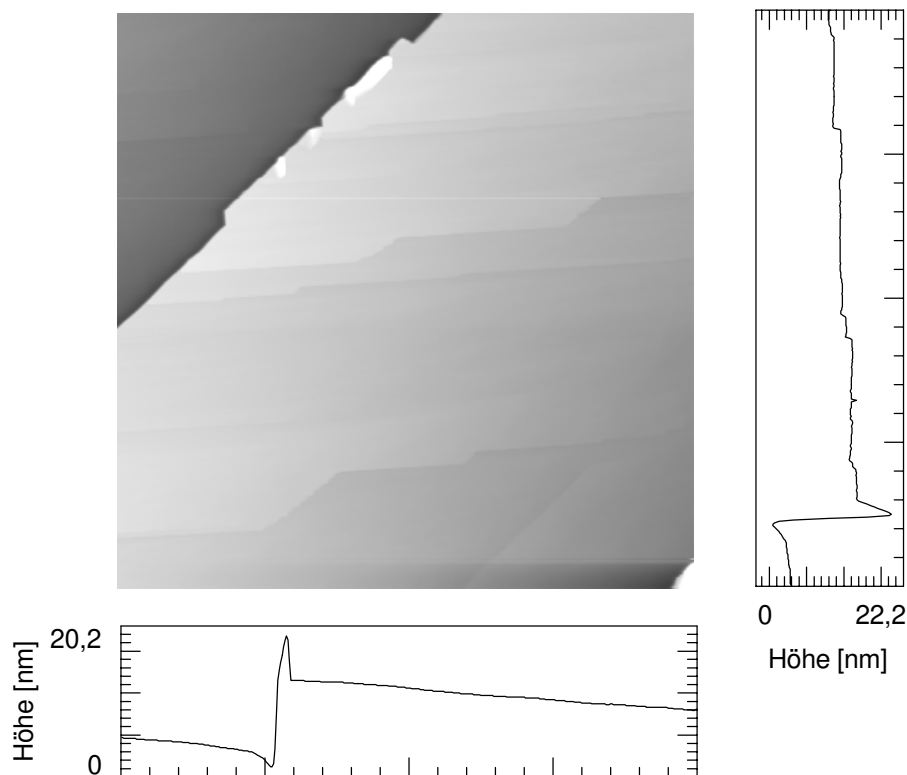


Abb. 5.7: AFM-Aufnahme derselben Stelle der MgO(100)-Oberfläche wie in Abbildung 5.4 A nach Spaltung unter Stickstoffatmosphäre. Ausschnittsgröße  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ , Höhenmodus, ohne Filter.

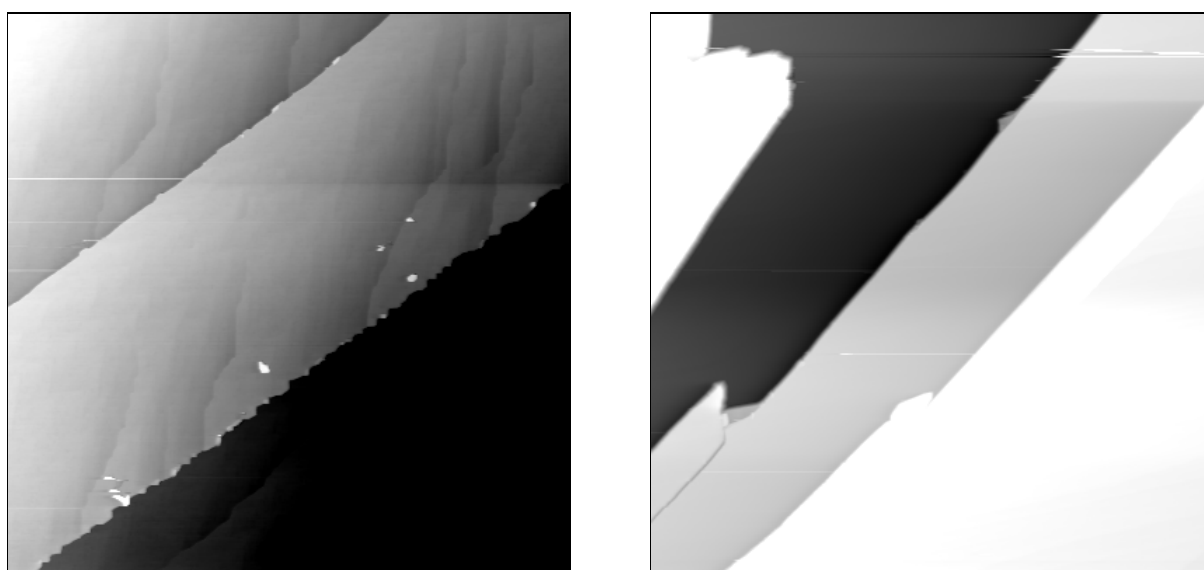


Abb. 5.8: AFM-Aufnahme von zwei verschiedenen Positionen der unter Stickstoff gespaltenen MgO(100)-Oberfläche. Ausschnittsgröße  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ , Höhenmodus, ohne Filter.

Auch ohne Filterung sind die ausgeprägten Terrassen zu beobachten; deutlich wird jedoch vor allem, daß es auf der MgO(100)-Spaltfläche auch Stufen - allerdings mit offenbar sehr geringer Dichte - mit einer Höhe von einigen nm, entsprechend wenigstens 20 Gitterkonstanten, gibt. Direkt an der Stufenkante - auf der obersten Terrasse - werden wiederum "Hügel" beobachtet, deren chemische Natur nicht eindeutig geklärt werden kann.

Abbildung 5.8 zeigt AFM-Aufnahmen an zwei anderen Positionen auf der MgO-Probe; diese weisen zwar alle teilweise Stufen mit mehreren nm Höhe auf, aber der Großteil der Stufen scheint jedoch nur wenige Atomlagen hoch zu sein und zwischen ihnen erstrecken sich im Mittel mehrere hundert bis tausend Gitterkonstanten große Terrassen.

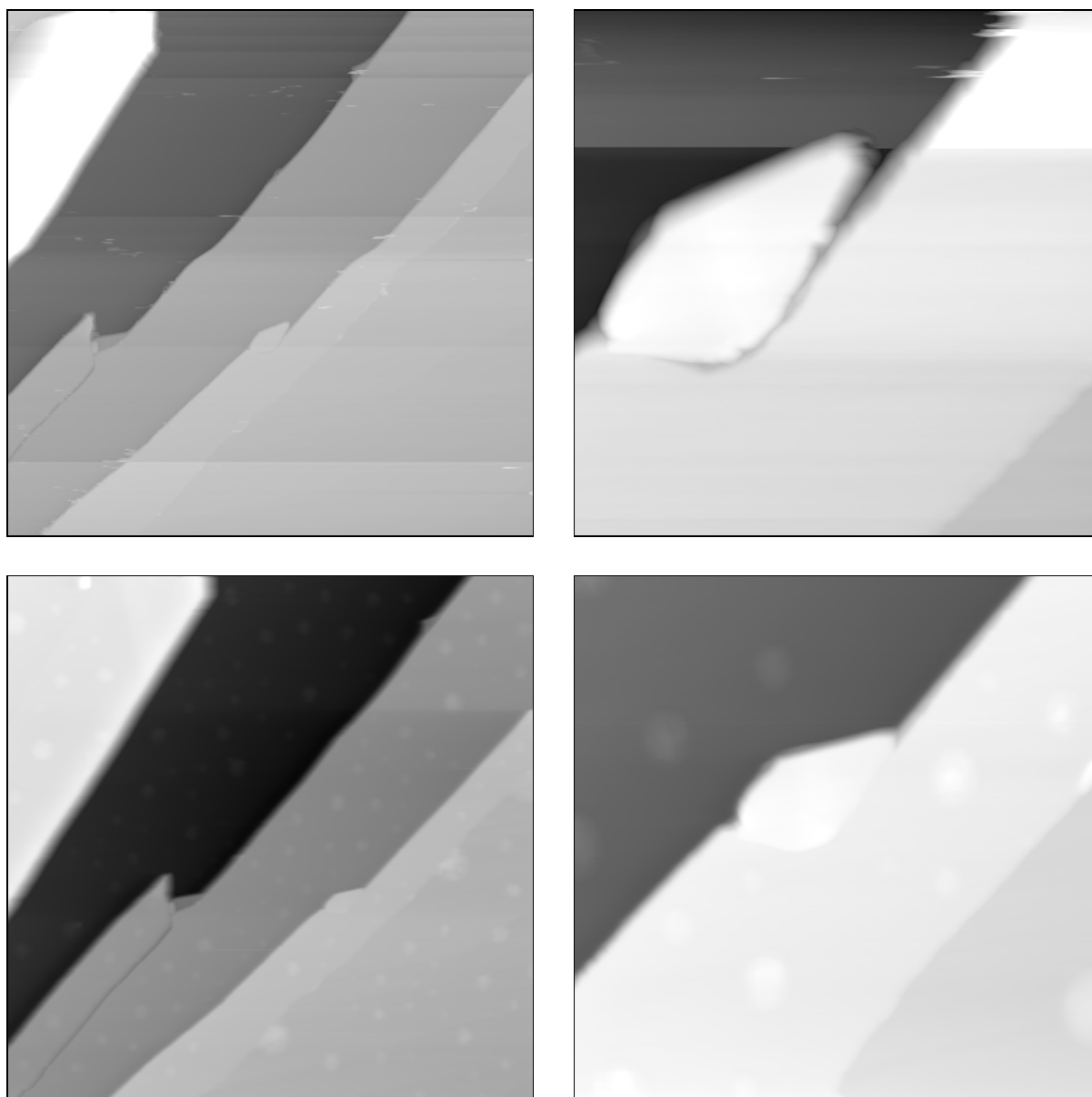


Abb. 5.9: AFM-Aufnahme derselben Stelle der unter Stickstoff gespaltenen MgO(100)-Oberfläche wie in Abbildung 5.8 nach 16-stündiger Exposition gegen Stickstoffatmosphäre (oben) bzw. Luftfeuchtigkeit durch Anhauchen der Probe (unten). Ausschnittsgröße  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$  (links) bzw. ca.  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  (rechts oben) und ca.  $3.5 \times 3.5 \mu\text{m}^2$  (rechts unten), Höhenmodus, ohne Filter.

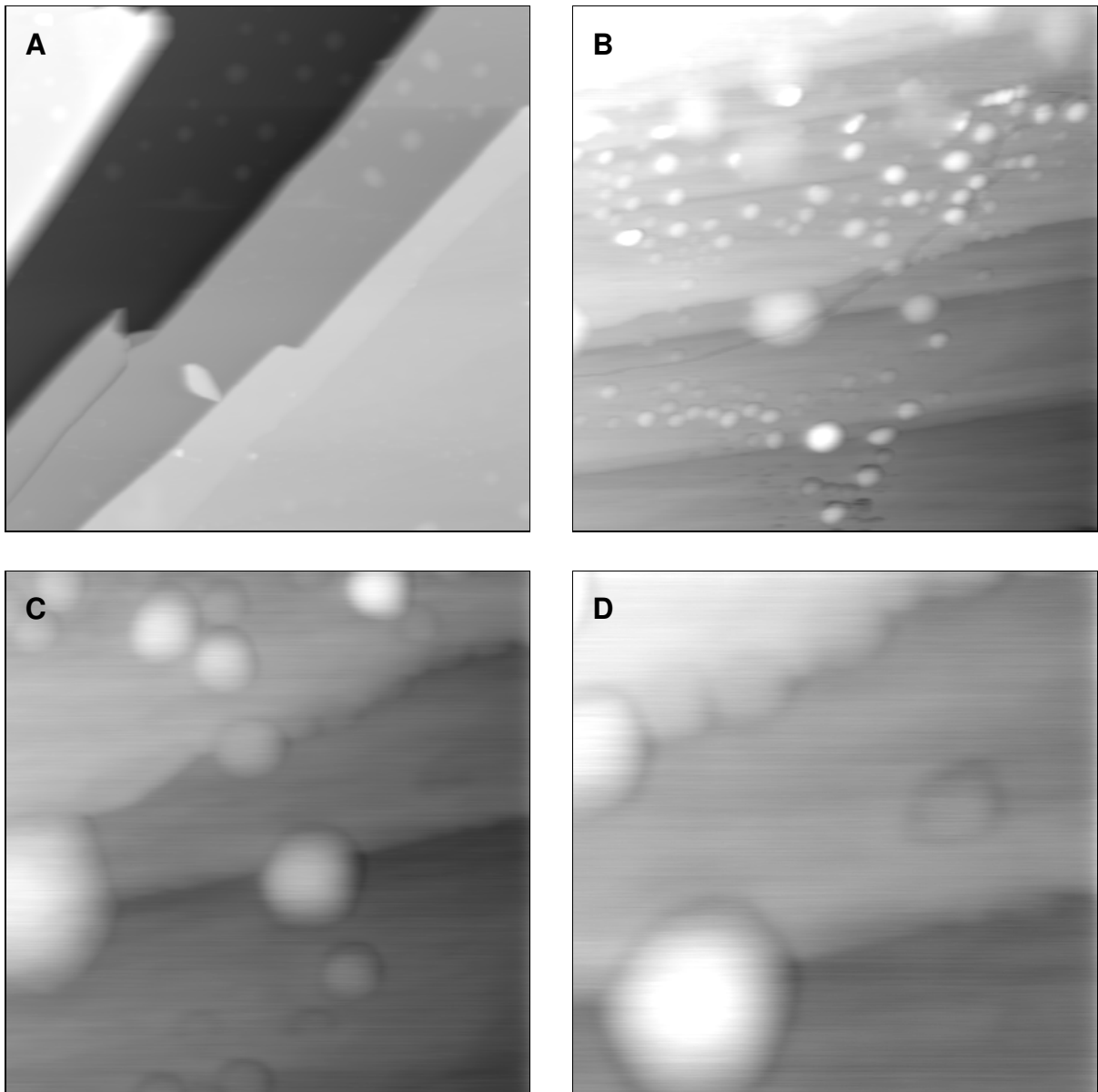


Abb. 5.10: AFM-Aufnahme der MgO(100)-Oberfläche nach mehrmaligem Anhauchen der Probe. Ausschnittsgröße A  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ , B  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ , C  $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$  und D  $0.8 \times 0.8 \mu\text{m}^2$ , Höhenmodus, ohne Filter.

Im folgenden soll kurz die Stabilität der Oberfläche z.B. gegen Raumluft diskutiert werden. Abbildung 5.9 (oben) zeigt AFM-Scans, die nach Stehen der Probe über Nacht unter der mit Stickstoff gefüllten Haube des AFM aufgenommen wurden; sie sind direkt mit den in Abbildungen 5.8 dargestellten Aufnahmen zu vergleichen. Es zeigt sich, daß die Exposition gegen Stickstoffatmosphäre offenbar wenig Einfluß auf die Oberflächenmorphologie hat; insbesondere die Anzahl der "Hügel" ist offenbar unter diesen Bedingungen keine Funktion der Zeit. Die für die Oberfläche relevanten Morphologieveränderungen finden somit vermutlich im Moment der Spaltung bzw. direkt im Anschluß an diese statt; die weitere Exposition gegen Stickstoffatmosphäre scheint keinen entscheidenden Beitrag zu liefern. Um das Verhalten bei Exposition gegen Luft ebenfalls zu untersuchen, wurde die Probe zur Beschleunigung feuchtigkeitsinduzierter Prozesse mehrmals angehaucht. Die direkt danach

aufgenommenen AFM-Bilder weisen eine deutlich höhere Zahl "Hügel" als die ursprüngliche Spaltfläche auf; sie sind in Abbildung 5.9 (unten) dargestellt.

In Abbildung 5.10 ist eine weitere Fläche nach mehrmaligem Anhauchen im Übersichtsscan und in verschiedenen Ausschnittsscans dargestellt. Insbesondere in dem Ausschnittsscans ist zu sehen, daß die gesamte Oberfläche jetzt mit den an unter Stickstoff gespaltenen Kristallen nur sporadisch beobachteten "Hügeln" bedeckt ist, deren Durchmesser bei typischerweise einigen zehn bis hundert nm und deren Höhen bei einigen wenigen nm liegen. Die Vergrößerungen zeigen, daß die "Hügel" wiederum bevorzugt an Stufenkanten auftreten oder dorthin migrieren (vgl. C und D). Auch hier kann die chemische Zusammensetzung nicht geklärt werden; in Anbetracht der Reaktivität von MgO gegenüber Wasser scheint jedoch die Bildung anderer chemischer Verbindungen, wie z.B. des Hydroxids, wahrscheinlich. Ähnliche Phänomene wurden auch bei Untersuchungen zur Einwirkung von Wasser auf die NaCl(100)-Spaltfläche gefunden; als Ursache werden in diesem System An- oder Auflösungsprozesse mit anschließender Rekristallisation bzw. Bildung neuer chemischer Verbindungen, wie z.B. Oxid oder Hydroxid, diskutiert [373].

Das zeitabhängige Verhalten der "Hügel"-Struktur wurde anhand der in Abbildung 5.10A dargestellten, unter Stickstoff gespaltenen Oberfläche untersucht. Nachdem sich durch mehrmaliges Anhauchen der Probe die "Hügel" auf der Oberfläche gebildet hatten, wurde sie ohne äußere Einwirkung unter Stickstoffatmosphäre konserviert. Drei Aufnahmen derselben Stelle im Abstand von jeweils drei Stunden sowie ein Bild am folgenden Tag zeigen, daß die Morphologieänderungen unter diesen Bedingungen nur sehr langsam erfolgen, aber auch hier ist zu beobachten, daß größere "Hügel" auf Kosten der kleineren wachsen.

In der Arbeitsgruppe HEIDBERG wurden mit einem unter UHV-Bedingungen arbeitenden AFM/STM der Firma Omicron (s. Kapitel 3.1.3) von WIESNER Untersuchungen an im UHV und unter trockener Stickstoffatmosphäre gespaltenen MgO(100)-Oberflächen durchgeführt [375], die als Vergleich zu den eigenen Messungen im folgenden kurz vorgestellt werden.

Zusammenfassend kann dabei gesagt werden, daß in diesen Untersuchungen keine signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen präparierten Kristallen gefunden wurden. In guter Übereinstimmung mit den im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhaltenen Resultaten wurden für die bei Raumtemperatur im Stickstoffstrom gespaltenen MgO(100)-Oberflächen Spaltstrukturen gefunden, die durch Spaltstufen in Hauptsymmetrierichtung, zwischen denen atomar glatte Terrassen vorliegen, charakterisiert sind (vgl. Abbildung 5.11). Vergleichbare Resultate werden für die bei 80 K unter UHV-Bedingungen gespaltenen Oberfläche erhalten. Die beobachteten Stufen sind an beiden Spaltflächen mit einigen Nanometern ebenfalls mehrere Gitterkonstanten hoch; unterbrochen werden diese Bereiche durch extrem hohe Stufen, von denen eine in Abbildung 5.12 im linken Bereich der Aufnahme zu erkennen ist. Unabhängig von der Präparation fand WIESNER neben den hier dargestellten Bereichen mit großen, atomar glatten Terrassen auch Oberflächenbereiche auf den Kristallen, die derart inhomogen sind, daß keine AFM-Scans erhalten werden können [375]; ähnliche Ergebnisse wurden von NOSECK und WEISS an Luftspaltflächen erhalten (vgl. Abbildung 5.1) [75]. Darüber hinaus wurde nicht nur an den unter Stickstoff, sondern auch an den unter UHV präparierten Flächen jeweils bereits in den ersten Aufnahmen die Bildung von "Hügeln" gefunden. Experimente zum Einfluß von Wasser auf MgO(100), in denen die Fläche für einige Stunden einem Wasserdampfpartialdruck von  $10^{-7}$  bis

$10^{-6}$  mbar ausgesetzt wurde, ergaben unter diesen Bedingungen jedoch keine Veränderung der Oberflächenmorphologie. In analogen Untersuchungen an der NaCl(100)-Oberfläche wurden dagegen starke Veränderungen gefunden; es bilden sich unter der Einwirkung von Wasserdampf "Hügel", die bevorzugt an den Stufen auftreten und mit der Zeit wachsen, deren chemische Zusammensetzung allerdings noch unklar ist [373]. Neuste Untersuchungen zeigen, daß bei einer relativen Luftfeuchte von ca. 40% an den MgO((100)-Oberflächen die Bildung der "Hügel" einsetzt. Für weitere Details sei hier auf die Arbeit von WIESNER verwiesen [375].

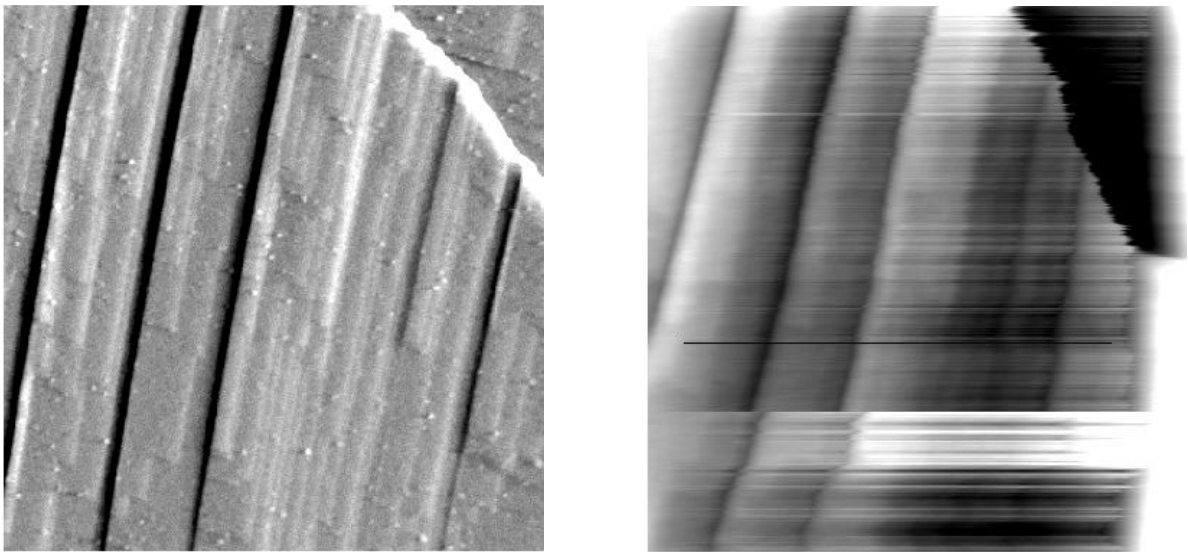


Abb. 5.11: AFM-Aufnahme einer unter Stickstoff gespaltenen MgO(100)-Oberfläche. Kraftmodus (links), Höhenmodus (rechts)

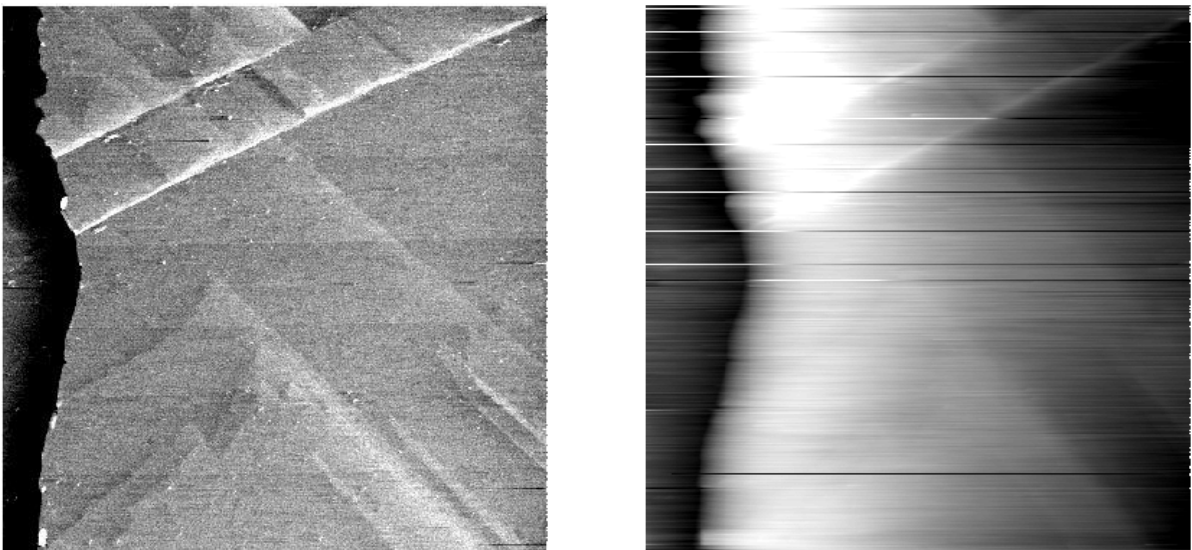


Abb. 5.12: AFM-Aufnahme einer unter UHV gespaltenen MgO(100)-Oberfläche. Kraftmodus (links), Höhenmodus (rechts)

Unter Berücksichtigung der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten AFM-Untersuchungen sowie der Experimente von NOSECK und WEISS [75] bzw. WIESNER [375] kann festgestellt werden, daß insbesondere unter UHV oder Stickstoffatmosphäre gespaltene MgO(100)-Einkristallflächen durch ausgedehnte Terrassen charakterisiert sind, die durch teilweise bis zu einigen nm hohe Stufen getrennt werden. Unabhängig von den Umgebungsbedingungen werden bei der Spaltung jedoch offenbar auch zerklüftete Bereiche erzeugt. Überraschend ist, daß die bei Spaltung unter Stickstoff und stärker noch bei späterem Anhauchen der Kristalle beobachteten "Hügel", die wahrscheinlich auf Reaktion von MgO mit Wasser zurückzuführen sind, auch bei Spaltung im UHV beobachtet werden; mit dem AFM ist also keine Diskrepanz zwischen diesen beiden Präparationsmethoden festzustellen. In einem Vorgriff auf die Ergebnisse der LEED- und FTIR-Experimente soll allerdings schon an dieser Stelle darauf verwiesen werden, daß demnach die Qualität der durch Spaltung unter Stickstoff erzeugten Oberflächen nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ von der einer UHV-Spaltfläche unterschieden werden kann. Mit FTIR-Spektroskopie wurden bei Adsorption des Sondenmoleküls CO<sub>2</sub> bei T = 80 K an unter Stickstoff- oder Luftatmosphäre im Vergleich zu unter UHV-Bedingungen bei ansonsten ähnlichen experimentellen Bedingungen gespaltenen Kristallen verschiedene Adsorbatphasen beobachtet. Als Ursache kommt einerseits eine unterschiedliche Oberflächenmorphologie, andererseits eine andere chemische Umgebung in Frage. Nach den bislang vorliegenden Untersuchungsergebnissen liegt es nahe, daß durch Kontakt mit Wasser eine Änderung der Oberflächenmorphologie bewirkt werden kann, die Einfluß auf die Bildung von Adsorbatphasen in den Adsorbaten CO<sub>2</sub>- sowie N<sub>2</sub>O-MgO(100) nimmt.

### 5.1.2 SPA-LEED-Untersuchungen an MgO(100)

Die Charakterisierung von MgO(100)- und anders orientierten Oberflächen mittels Beugung langsamer Elektronen wurde bereits vielfach durchgeführt (s. z.B. [246,257,258,263,277,282,396,397]). Unter anderem untersuchte HENSELER intensiv im Rahmen seiner Diplomarbeit mit dem auch in der vorliegenden Arbeit verwendeten SPA-LEED-System das Verhalten von MgO(100)- und MgO(110)-Oberflächen in Abhängigkeit von der Temperatur [351]. Die dort erhaltenen I/V-Kurven für verschiedene Beugungsordnungen stehen in ausgezeichneter Übereinstimmung mit anderen Messungen [257,258,277]; bezüglich der Temperatur- und I/V-Abhängigkeit der MgO(100)-Oberfläche sei daher auf diese Arbeiten verwiesen [257,258,277,351].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden vor allem SPA-LEED-Messungen mit dem vorrangigen Ziel der Bestimmung der Struktur der Adsorptionssysteme CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>O-MgO(100) und nur wenige zur Charakterisierung der Oberfläche durchgeführt. Allerdings wurden in der Regel vor Gasdosierung einige Beugungsbilder der unbelegten Oberflächen aufgenommen, die Aussagen bezüglich der Energieabhängigkeit der Reflexe und der Defektstruktur sowie -verteilung zulassen und im folgenden kurz vorgestellt werden sollen.

In Abbildung 5.13 sind Beugungsbilder der MgO(100)-Oberfläche, jeweils nach dem Spaltprozeß unter UHV aufgenommen, dargestellt; alle vier Spaltflächen stammen von demselben Mutterkristall. Die Meß- und Spalttemperatur betrug ~ 80 K und der Basisdruck < 5 · 10<sup>-10</sup> mbar; die Elektronenenergie lag zwischen 203.6 und 205.8 eV. Die Beugungsbilder zeigen die für MgO(100) erwarteten Reflexe der

(1x1)-Struktur. Auffällig ist, daß die Spotform in allen Beugungsordnungen nicht kreisrund ist, wie für eine perfekte Oberfläche und ein ideales Gerät erwartet werden kann: Jedes Bild zeigt scheinbar unterschiedlich starke Verzerrungen der Spots aller Beugungsordnungen, wobei für alle eine bevorzugte Verzerrung in  $\langle 001 \rangle$ - und  $\langle 010 \rangle$ -Richtung aufweisen, die auf eine bevorzugte Orientierung von Stufen in diese Raumrichtungen deutet.

Wie in Kapitel 5.1.1 bereits angesprochen, wurden auch in den SPA-LEED-Untersuchungen an MgO(100) Hinweise gefunden, die für eine Aufladung der Oberfläche nach dem Spaltvorgang sprechen. An den in Abbildung 5.13 dargestellten Oberflächen wurden allerdings keine derartigen Beobachtungen gemacht; die gezeigten Beugungsbilder konnten immer direkt nach erfolgter Spaltung aufgenommen werden. Anzumerken ist jedoch, daß nach Spaltung zunächst eine Drehung des

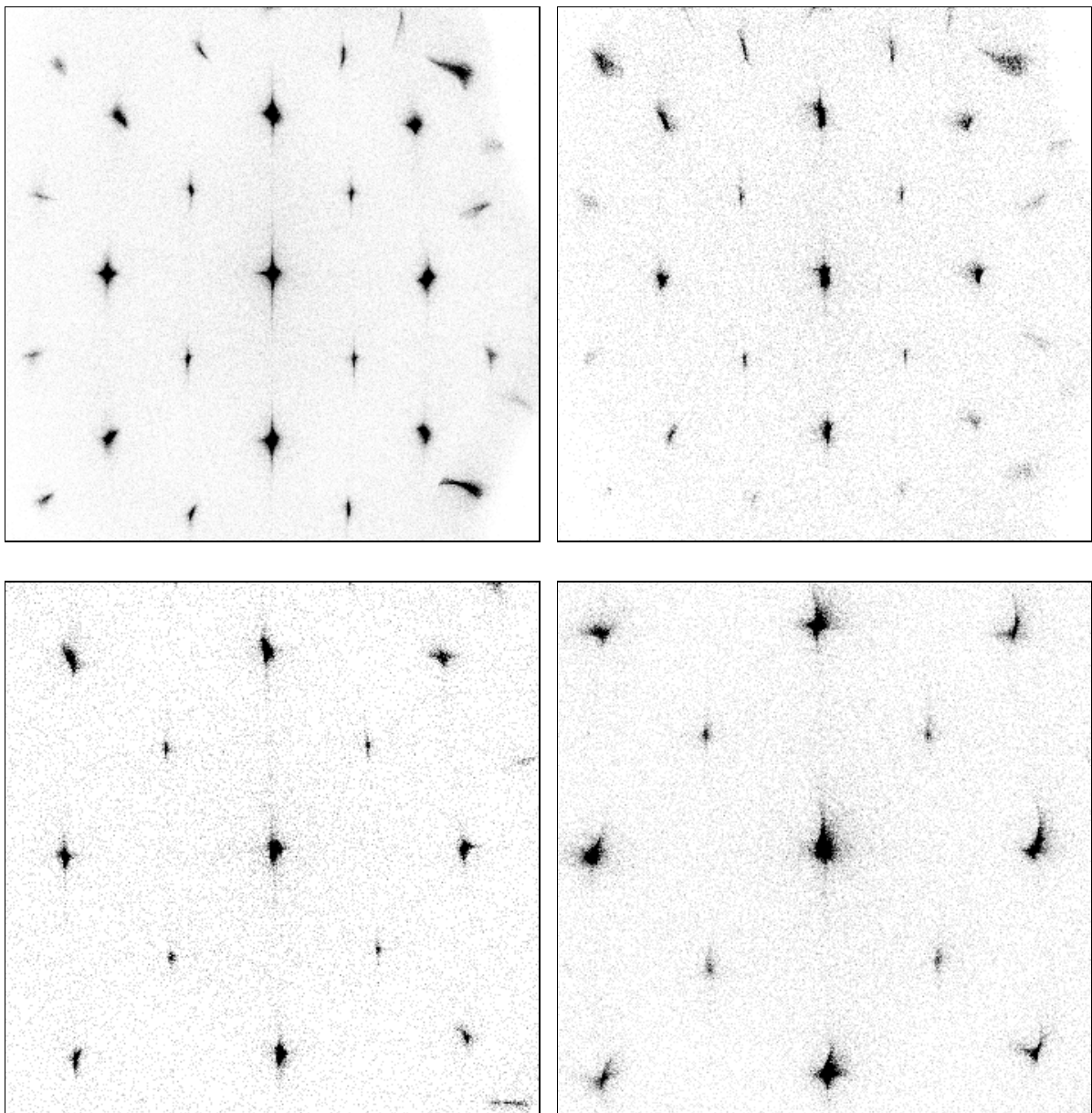


Abb. 5.13: Beugungsbilder verschiedener, frisch unter UHV gespaltener MgO(100)-Oberflächen bei  $\sim 80$  K und  $p < 5 \cdot 10^{-10}$  mbar. Elektronenenergie 203.6-205.8 eV. Verschiedene Ausschnitte der Brillouinzone. Skalierung aller Bilder: cps high 2500, cps low 0.

Kristalls um  $180^\circ$  erforderlich war, da dieser auf der vom LEED abgewandten Seite gespalten wurde; anschließend mußte er vor der LEED-Optik justiert werden. Der Zeitbedarf für diese Vorgänge betrug in der Regel 1-2 Stunden. Hier können daher keine Rückschlüsse gezogen werden, ob diese Zeitspanne hinreichend ist, um die Aufladung der Kristalle abzubauen, oder ob gar keine Aufladung durch den Spaltprozeß vorgelegen hat. Denkbar scheint z.B., daß eine Eigenleitfähigkeit des MgO aufgrund von Volumenverunreinigungen bestehende Aufladungsphänomene auf dieser (oder einer kürzeren) Zeitskala abbaut. Für einige Kristalle war jedoch die angegebene Zeit zwischen Spaltung und Messung nicht hinreichend, um die Aufladung der Oberfläche abzubauen; für diese konnten für einige Stunden bei verschiedenen Elektronenenergien keine stabilen Beugungsbilder erhalten werden. Sie wurden über Nacht bei bis zu  $400^\circ\text{C}$  ausgeheizt; am nächsten Tag waren dann generell Beugungsbilder beobachtbar, die sich nicht von denen anderer Oberflächen unterschieden. Eine Systematik, welche Kristalle Aufladung zeigen und welche nicht, konnte nicht abgeleitet werden.

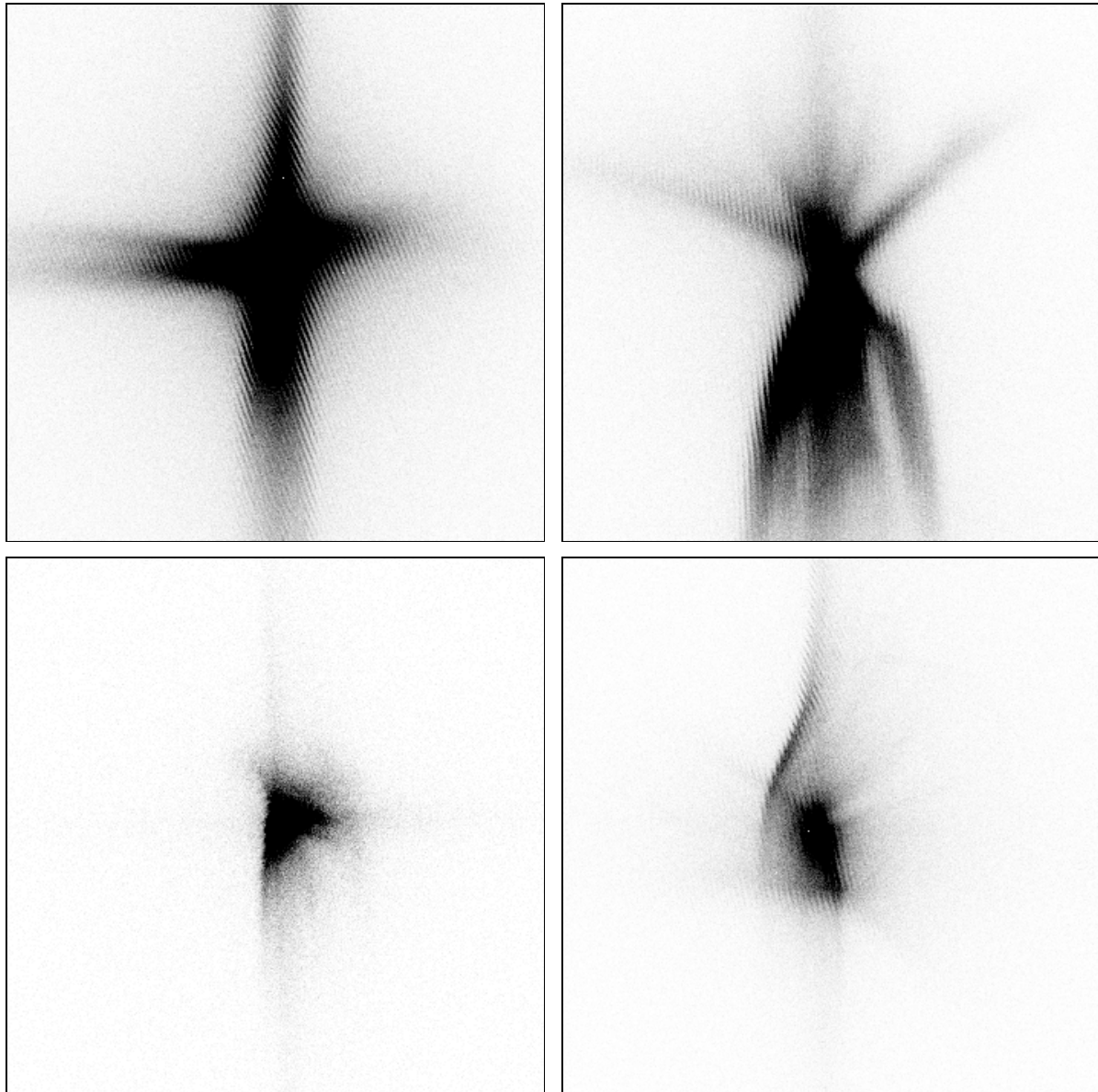


Abb. 5.14: Beugungsbilder der (00)-Reflexe der in Abbildung 5.13 gezeigten Oberflächen unter identischen Meßbedingungen. Skalierung aller Bilder: cps high 25000, cps low 0.



In Abbildung 5.14 sind stark vergrößert die (00)-Reflexe der in Abbildung 5.13 vorgestellten vier Oberflächen dargestellt. Die Spotformen variieren offenbar stark. Zusätzlich wird beobachtet, daß der Untergrund der Beugungsreflexe stark inhomogen ist. Dies deutet darauf hin, daß auf der Oberfläche neben relativ ungestörten Bereichen Bereiche vorliegen, die eine starke Störung der Oberflächenperiodizität aufweisen (vgl. Kapitel 5.1.1). Unklar ist allerdings, inwieweit auch stationäre Aufladungsphänomene zu den teilweise sehr asymmetrischen Profilen beitragen.

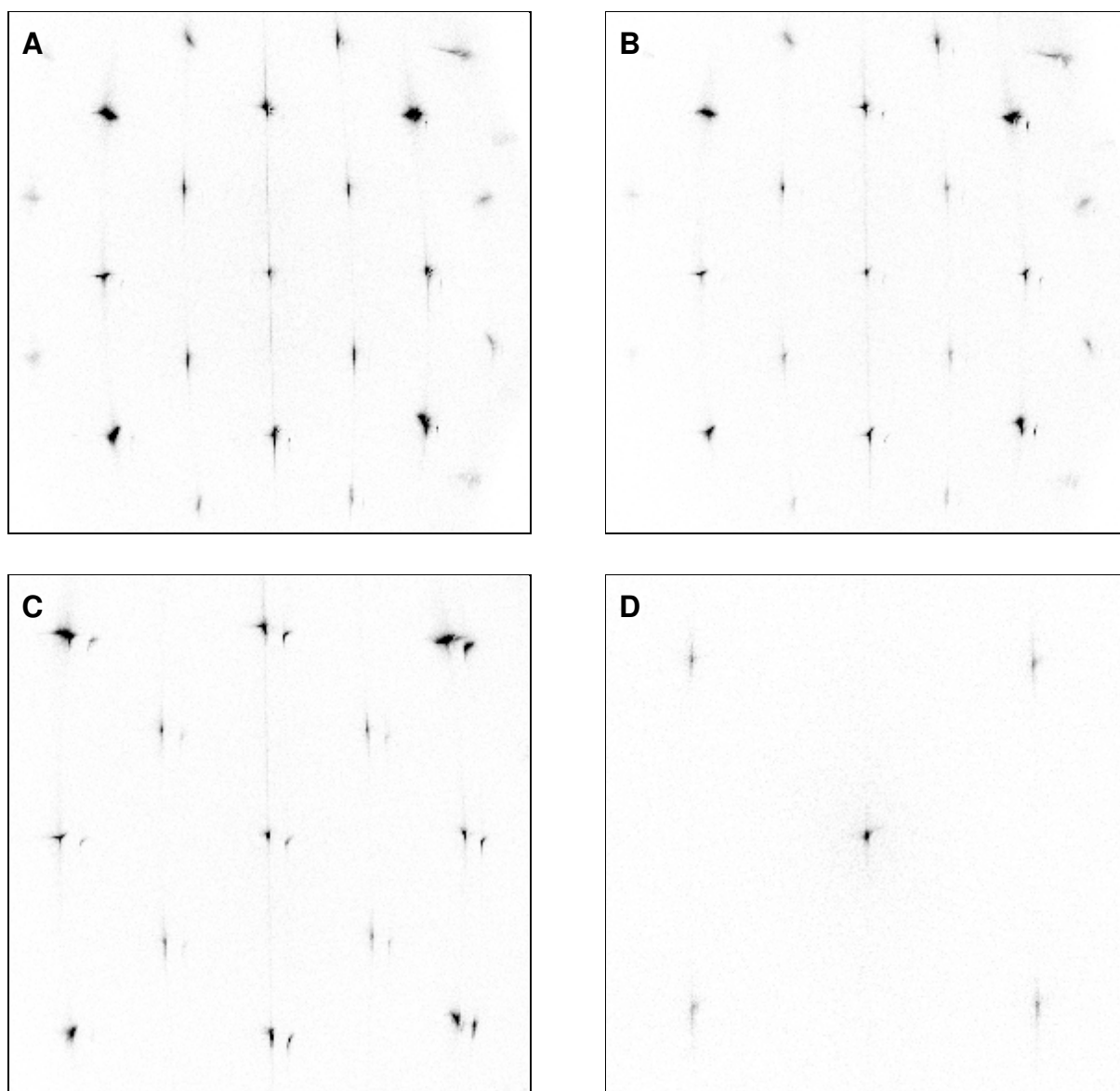


Abb. 5.15: Beugungsbilder verschiedener, frisch unter UHV gespaltener MgO(100)-Oberflächen bei 80 K und  $p < 5 \cdot 10^{-10}$  mbar. Elektronenenergie 214.8 eV. Verschiedene Ausschnitte der Brillouinzone. Skalierung aller Bilder: cps high 2500, cps low 0.

In Abbildung 5.15 sind weitere Beugungsbilder von MgO(100)-Oberflächen dargestellt, die direkt nach dem Spaltvorgang unter vergleichbaren Bedingungen bei einer Elektronenenergie von 214.8 eV aufgenommen wurden; sie stammen jedoch von einem anderen Mutterkristall. Auch für diese Oberflächen wird beobachtet, daß die Reflexe nicht kreisförmig sind, sondern eine Rautenform mit Verzerrung

ebenfalls in Hauptsymmetrierichtung aufweisen. Der Untergrund ist auch hier nicht homogen, aber im Gegensatz zu den in Abbildung 5.14 gezeigten Reflexprofilen des (00)-Spots, die eher regellos scheinen, werden für diese Oberflächen Intensitäten in  $\langle 010 \rangle$ -Richtung, d.h. langgezogene Streifen, gefunden, die auf eine stark gestörte Periodizität in diese Richtung hindeuten. Als weitere Besonderheit werden für die Oberfläche C alle Beugungsreflexe doppelt beobachtet; dies deutet auf eine Kristallregion mit Kleinwinkelkorngrenzen hin, in der das beobachtete Bild durch die Überlagerung von zwei Beugungsmustern von gegeneinander verkippten Bereichen entsteht.

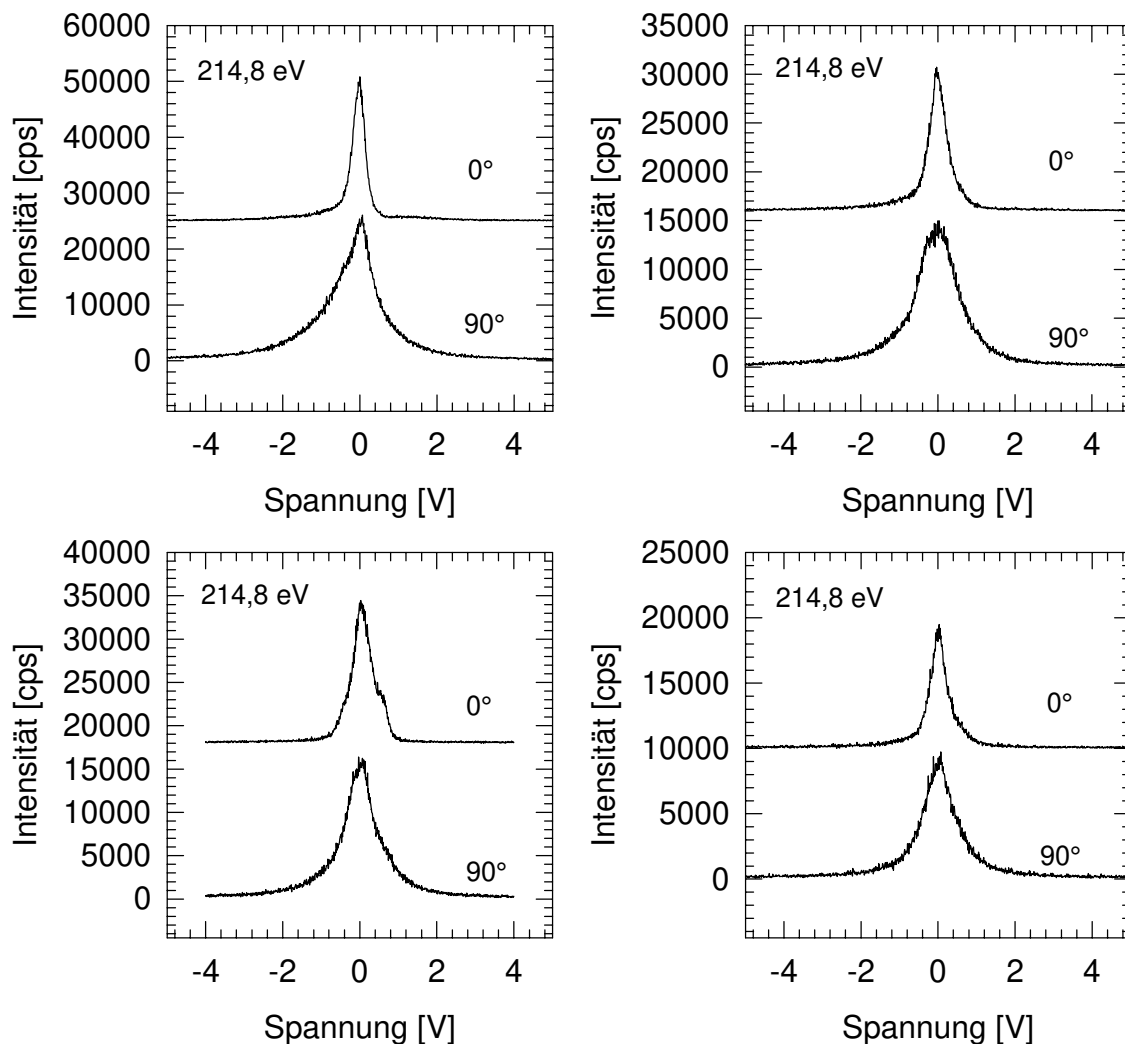


Abb. 5.16: Eindimensionale Profilschans durch die Maxima der in Abbildung 5.15 dargestellten (00)-Reflexe in  $\langle 010 \rangle$ - und  $\langle 001 \rangle$ -Richtung bei gleichen experimentellen Parametern.

In Abbildung 5.16 sind eindimensionale Profilschans durch die (00)-Reflexe der Beugungsbilder aus Abbildung 5.15 in Richtung der Kristallhauptachsen dargestellt. Auffällig ist zunächst, daß für die verschiedenen Spaltflächen dieses Mutterkristalls bei gleicher Elektronenenergie stark variierende maximale Intensitäten des (00)-Reflexes gefunden werden, und daß für alle Oberflächen eine stärkere Verbreiterung des nicht-kreisförmigen Spots in  $90^\circ$ -Richtung erfolgt. Im Rahmen dieser Arbeit sollen aus den Intensitäten allerdings keinerlei den Kristall betreffende Rückschlüsse gezogen werden, da die Intensität durch eine Vielzahl von Parametern beeinflusst wird: Neben der Justierung der Elektronenoptik

des SPA-LEED-Systems selbst ist für auch die Entfernung zwischen LEED und Probe von entscheidender Bedeutung. Laut Herstellerangabe ist eine Position letzterer ca. 1 cm vor der LEED-Optik optimal; dieser Abstand konnte bei der gegebenen Pumpstandgeometrie für die ersten MgO-Spaltstücke erreicht werden, für die letzten, d.h. dünnen Kristalle mußte allerdings entweder ein größerer Abstand zugelassen oder eine Verkippung in Kauf genommen werden, die zur Verzerrung der Abbildung führt. Messungen des Elektronenstroms an der Probe mit einem Channelplate-LEED zeigen außerdem, daß die Einstellung eines konstanten Filamentstroms nicht unbedingt zu reproduzierbaren Elektronenströmen führt [398], so daß für das SPA-LEED, bei dem der Elektronenstrom an der Probe nicht gemessen wird, keine Aussage bezüglich der Stromstabilität möglich scheint.

Quantitative Aussagen über Stufenverteilungen bzw. mittlere Terrassenbreiten können nur für Energien gewonnen werden, für die die sogenannte Außer-Phase-Bedingung gilt; sie ist für Isolatoroberflächen nicht so leicht vorherzuberechnen wie für andere Substrate, da die stabile, positive Aufladung der Probe bei konstanter Sekundärelektronenrate eine Verschiebung der tatsächlichen Elektronenenergie am Kristall bewirkt. In Abbildung 5.17 sind Beugungsbilder der ersten Beugungsordnung und des (00)-Reflexes bei Variation der Elektronenenergie im Bereich von 200.8 bis 214.8 eV dargestellt.

Bereits in den Bildern des (00)-Reflexes ist zu erkennen, daß eine Variation der Spotform mit der Elektronenenergie stattfindet. In Abbildung 5.18 sind die jeweiligen eindimensionalen Scans bei Winkeln von  $0^\circ$  und  $90^\circ$  in Abhängigkeit von der Elektronenenergie dargestellt. Die mit dem SPA-LEED-Programm bzw. mittels eines Entfaltungsprogramms ermittelten Halbwertsbreiten bei halber maximaler Intensität sind dort ebenfalls als Funktion der Elektronenenergie aufgetragen. Die eingezeichnete Regression 2. Grades dient nur als optische Hilfslinie. Es zeigt sich, daß die Halbwertsbreiten des (00)-Reflexes als Funktion der Elektronenenergie unabhängig von der Scanrichtung gleichermaßen variieren und zwischen 205 und 210 eV ein Minimum durchlaufen. Eine derartige Meßreihe muß zur Bestimmung von In- und Außer-Phase-Bedingung eigentlich über den gesamten Energiebereich durchgeführt werden; sie wurde aber hier beschränkt, da die gezeigten Daten in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der I/V-Kurven von HENSELER stehen [351]. Im Fall der Außer-Phase-Beugungsbedingung bei ca. 200 eV ist es möglich, direkt aus der Halbwertsbreite die mittlere Terrasengröße abzuschätzen; für die gezeigten Daten ergeben sich damit Werte bis zu ca. 200 Å in  $\langle 010 \rangle$ - und bis zu ca. 400 Å in  $\langle 001 \rangle$ -Richtung.

Die Ungleichverteilung der Stufen wurde an allen untersuchten Kristallen gefunden; die Absolutwerte unterliegen zwar einer Schwankung, aber stets ist die Verbreiterung in  $\langle 010 \rangle$ - stärker als in  $\langle 001 \rangle$ -Richtung, d.h. es werden immer mehr Stufen mit  $\langle 001 \rangle$ -Ausrichtung gefunden. Es ist anzunehmen, daß diese Ungleichverteilung durch den Spaltprozeß induziert wird, der in  $\langle 001 \rangle$ -Richtung erfolgt. Gestützt wird diese Vermutung durch LEED-Untersuchungen an unter Stickstoffatmosphäre gespaltenen MgO(100)-Kristallen. Der Spaltvorgang unter Stickstoff verlief nicht wie an den UHV-Spaltflächen über die Kante in  $\langle 001 \rangle$ -, sondern über die Kristallecke in  $\langle 011 \rangle$ -Richtung. Vor Aufnahme der Beugungsbilder wurden die Kristalle bei Temperaturen bis zu  $300^\circ\text{C}$  für mehrere Tage im UHV ausgeheizt. In Abbildung 5.19 sind Beugungsbilder von zwei verschiedenen Stickstoff-Spaltflächen bei zwei Elektronenenergien gezeigt. Die Beugungsreflexe weisen im Gegensatz zu denen der UHV-Spaltflächen für alle Beugungsordnungen nahezu kreisrunde Form auf.

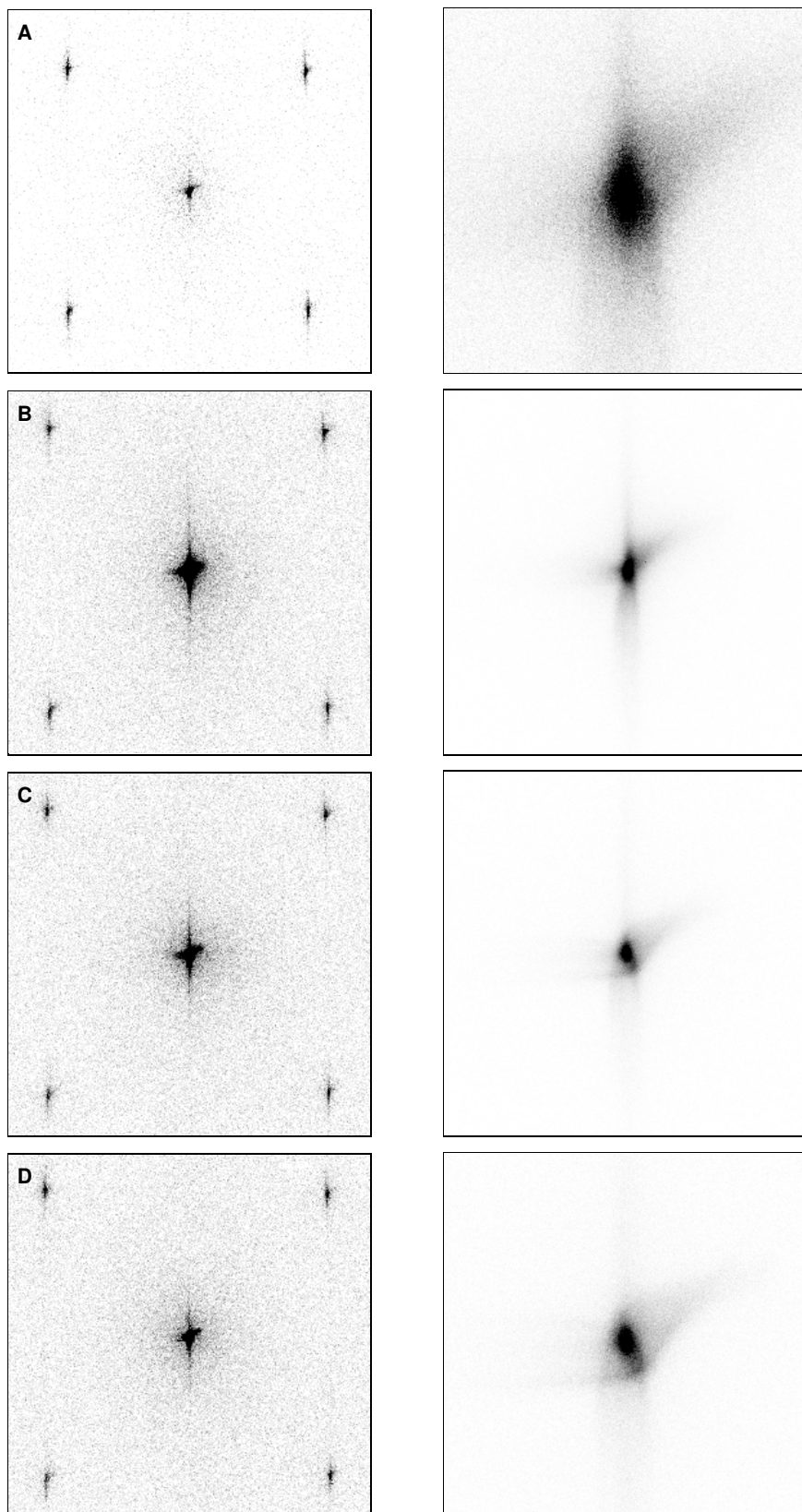


Abb. 5.17: Beugungsbilder einer MgO(100)-Oberfläche nach Spaltung im UHV bei 80 K und Variation der Elektronenenergie (A: 200.8 eV; B: 204.8 eV; C: 209.8 eV; D: 214.8 eV). Links: Bereich der ersten Beugungsordnung, Skalierung: cps high = 500, cps low = 0; rechts: (00)-Reflex, Skalierung cps high =  $\frac{1}{2}$  cps max, cps low = 0.

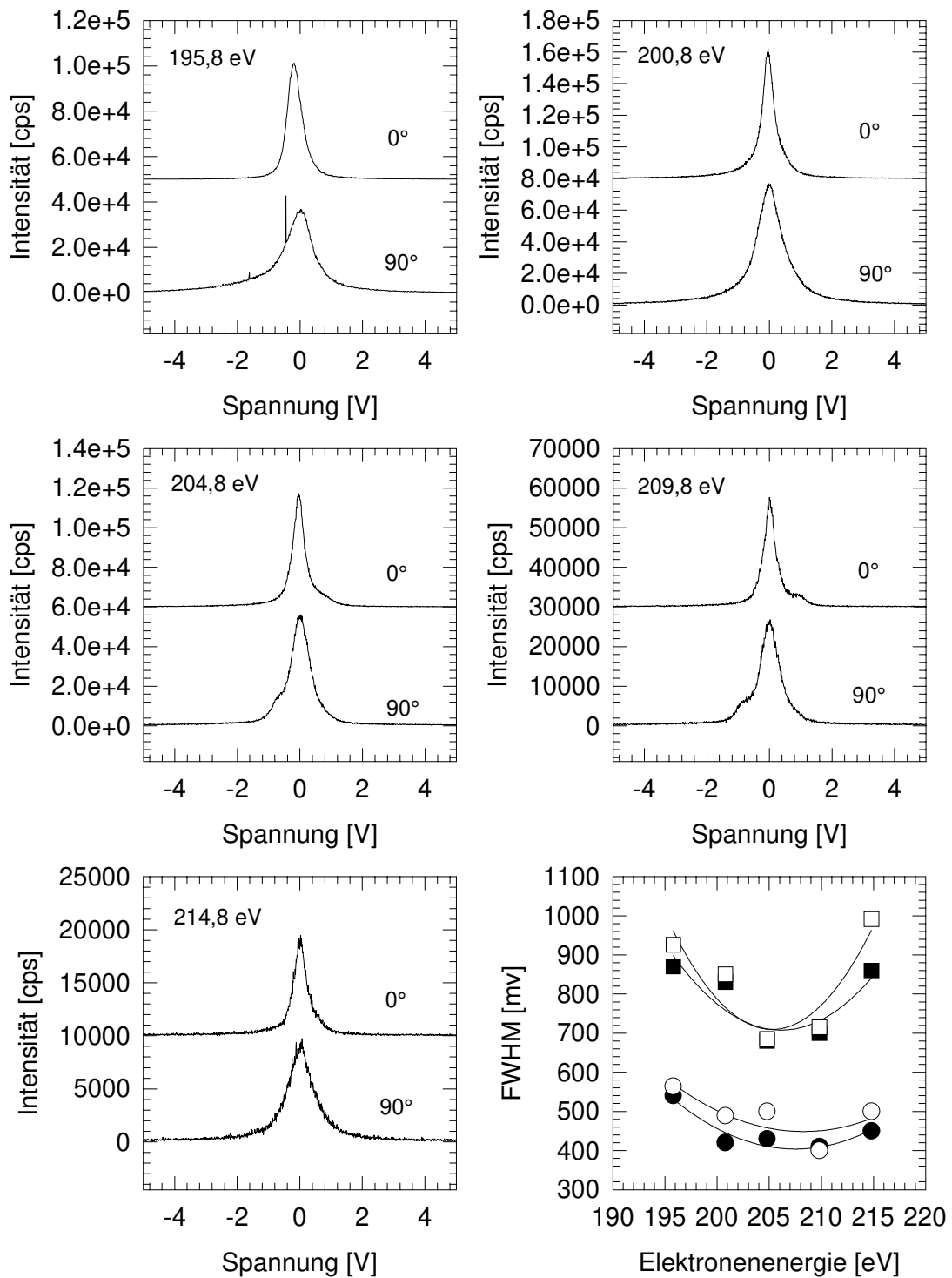


Abb. 5.18: Eindimensionale Profilschans durch die Maxima der in Abbildung 5.17 dargestellten (00)-Reflexe in  $\langle 010 \rangle$ - und  $\langle 001 \rangle$ -Richtung bei fünf verschiedenen Elektronenenergien. Die bestimmten Halbwertsbreiten der (00)-Reflexe in  $\langle 010 \rangle$ - (Quadrate) und  $\langle 001 \rangle$ -Richtung (Kreise) sind ebenfalls als Funktion der Elektronenenergie aufgetragen. Ausgefüllte Symbole entsprechen den mit dem SPA-LEED-Programm erhaltenen Werten, die unausgefüllten Symbole denen des Entfaltungsprogramms.

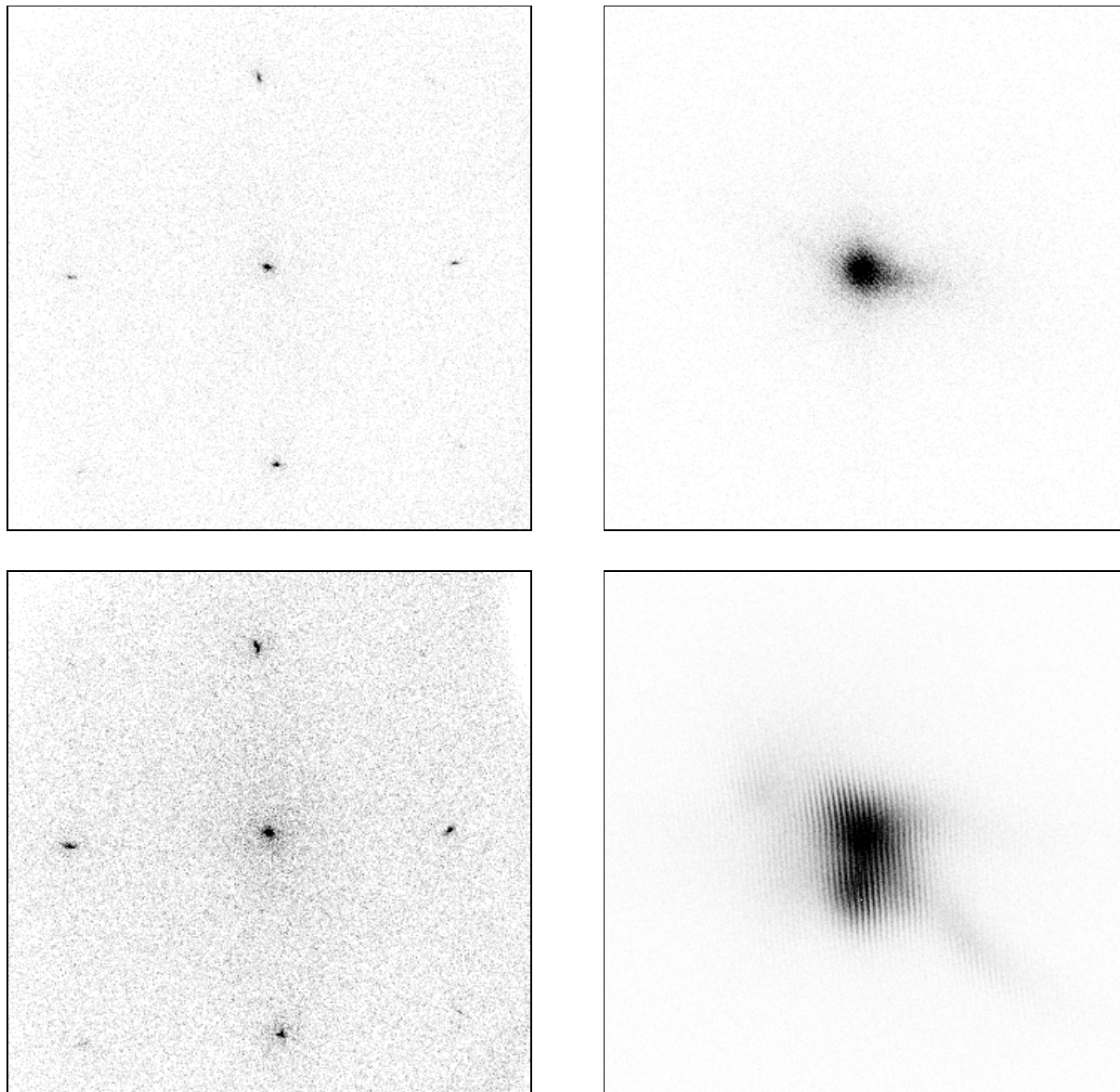


Abb. 5.19: Beugungsbilder von zwei unter Stickstoffatmosphäre gespaltenen MgO(100)-Einkristallflächen bei Elektronenenergien von 200.8 (oben) und 205.0 eV (unten) und  $T=80$  K. Skalierung links: cps high = 1000, cps low = 0; rechts: cps high =  $\frac{1}{2}$  cps max.

In Abbildung 5.20 sind die zugehörigen eindimensionale Scans in  $\langle 010 \rangle$ - und  $\langle 001 \rangle$ -Richtung durch den (00)-Spot dargestellt. Das asymmetrische Linienprofil deutet zwar auf Inhomogenitäten der Oberfläche hin, aber die Halbwertsbreite ist für beide Richtungen nahezu konstant. Dies steht in guter Übereinstimmung mit Messungen von HENSELER, in denen für Luftspaltflächen bei gleichem Spaltvorgang ebenfalls keine Abhängigkeit der Halbwertsbreite von der Scanrichtung gefunden wurde [351]; eine Ungleichverteilung von Stufen tritt in diesen Fällen nicht in dem Maß wie an UHV-Spaltflächen auf.

Die Auswertung der LEED-Bilder von unter UHV und an Stickstoffatmosphäre gespaltenen MgO(100)-Oberflächen zeigt, abgesehen von der oben diskutierten Vorzugsorientierung der Stufen, die aber auf die unterschiedliche Spaltgeometrie zurückgeführt werden kann, keine generellen Unterschiede. Qua-

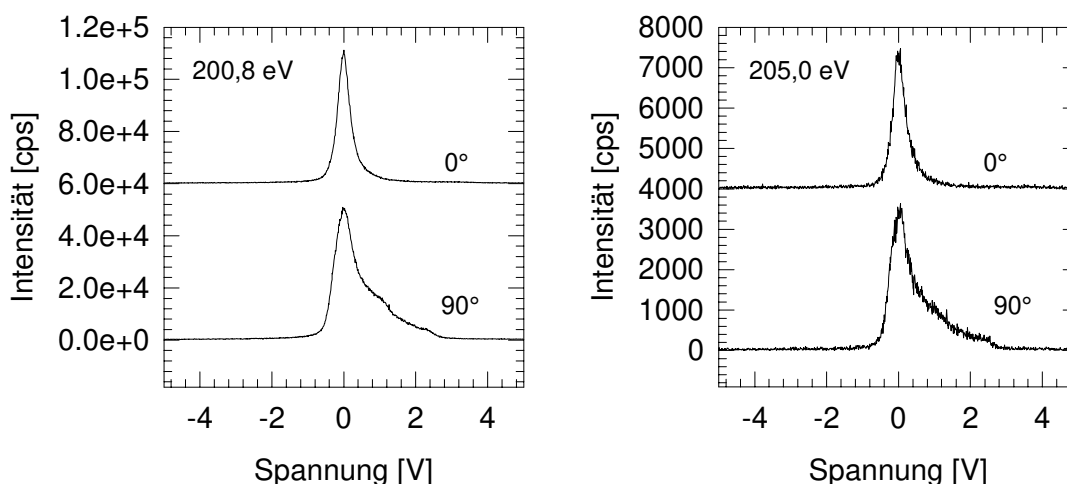


Abb. 5.20: Eindimensionale Scans in  $\langle 010 \rangle$ - und  $\langle 001 \rangle$ -Richtung durch die (00)-Reflexe der in Abbildung 5.19 gezeigten Beugungsbilder bei gleichen experimentellen Parametern. Die MgO(100)-Flächen wurden durch Spalten unter Stickstoffatmosphäre präpariert.

litativ sind die für beide Oberflächen gefundenen Intensitäten, der Untergrund und die Halbwertsbreiten vergleichbar. In der Literatur wird die Qualität des LEED-Bildes der Substratoberfläche häufig als Kriterium für die Reinheit der Oberfläche verwandt, aber teilweise auch kontrovers diskutiert, da LEED-Bilder der (1x1)-Struktur auch für MgO-Oberflächen erhalten werden können, die eine deutliche Kontamination z.B. mit Kohlenstoff aufweisen [247,251,254,256]. Im folgenden Kapitel wird für die vorliegende Arbeit gezeigt, daß auch hier das Beugungsbild nicht hinreichend für die Beurteilung der Oberflächenqualität ist, und daß mit der FTIR-Spektroskopie unter Verwendung von Sondenmolekülen ein wesentlich sensitiverer Standard zur Verfügung stand.

### 5.1.3 FTIR-Spektroskopie

Für die Charakterisierung einer Oberfläche vermag die polarisationsabhängige FTIR-Spektroskopie auf indirektem Weg Beiträge zu leisten: Durch Messung der IR-Spektren ausgewählter, systematisch studierter Adsorptive als Sondenmoleküle können aus spektralen Parametern wie z.B. der maximalen Intensität, der integralen Absorption, der Halbwertsbreite etc. Informationen gewonnen werden. Die Aussagen aus diesen Messungen sind zwar selten quantitativ zu fassen, es ist aber festzustellen, daß hochgeordnete Adsorptionssysteme wie z.B. CO<sub>2</sub>- oder CO-NaCl(100) empfindlich auf Änderungen z.B. der Oberflächenqualität oder der Präparationsbedingungen reagieren. Die Adsorption der Sondenmoleküle erlaubt den Vergleich von unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen dargestellten Oberflächen, die Einordnung der Oberflächenqualität für verschiedene Präparationsbedingungen und das Studium von äußeren Einwirkungen, wie z.B. Adsorption aus dem Restgas (insbesondere die Adsorption von Wasser) oder auch Beschuß der Oberfläche mit Elektronen in den LEED-Experimenten.

Für die Charakterisierung der MgO(100)-Oberflächen können als Sondenmoleküle CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O, die auch Thema der vorliegenden Arbeit sind, eingesetzt werden; beide scheinen gleichermaßen geeignet, da ihre Spektren bei Adsorption an MgO(100) sehr gut bekannt sind. Bemerkenswert ist, daß für das Adsorptionssystem N<sub>2</sub>O-MgO(100) bei 80 K teilweise Absorptionen mit Halbwertsbreiten kleiner als

$0.3 \text{ cm}^{-1}$ , d.h. die schärfsten bekannten Banden in Adsorbaten an Isolatoren bei dieser Temperatur, beobachtet werden können.

### 5.1.3.1 Präparation der MgO(100)-Oberfläche unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen

Bei Isolatoreinkristalloberflächen sollte die Präparation durch Spaltung in situ unter UHV-Bedingungen zu defektarmen, "nahezu perfekten" Oberflächen führen. Auch für unter scheinbar identischen, optimalen Bedingungen dargestellten MgO(100)-Oberflächen muß jedoch die Qualität der Oberflächen als deutlich verschieden eingestuft werden, wenn die polarisationsabhängigen IR-Spektren der Monoschicht von Sondenmolekülen als Maß herangezogen werden. In den Abbildungen 5.21 und 5.22 sind

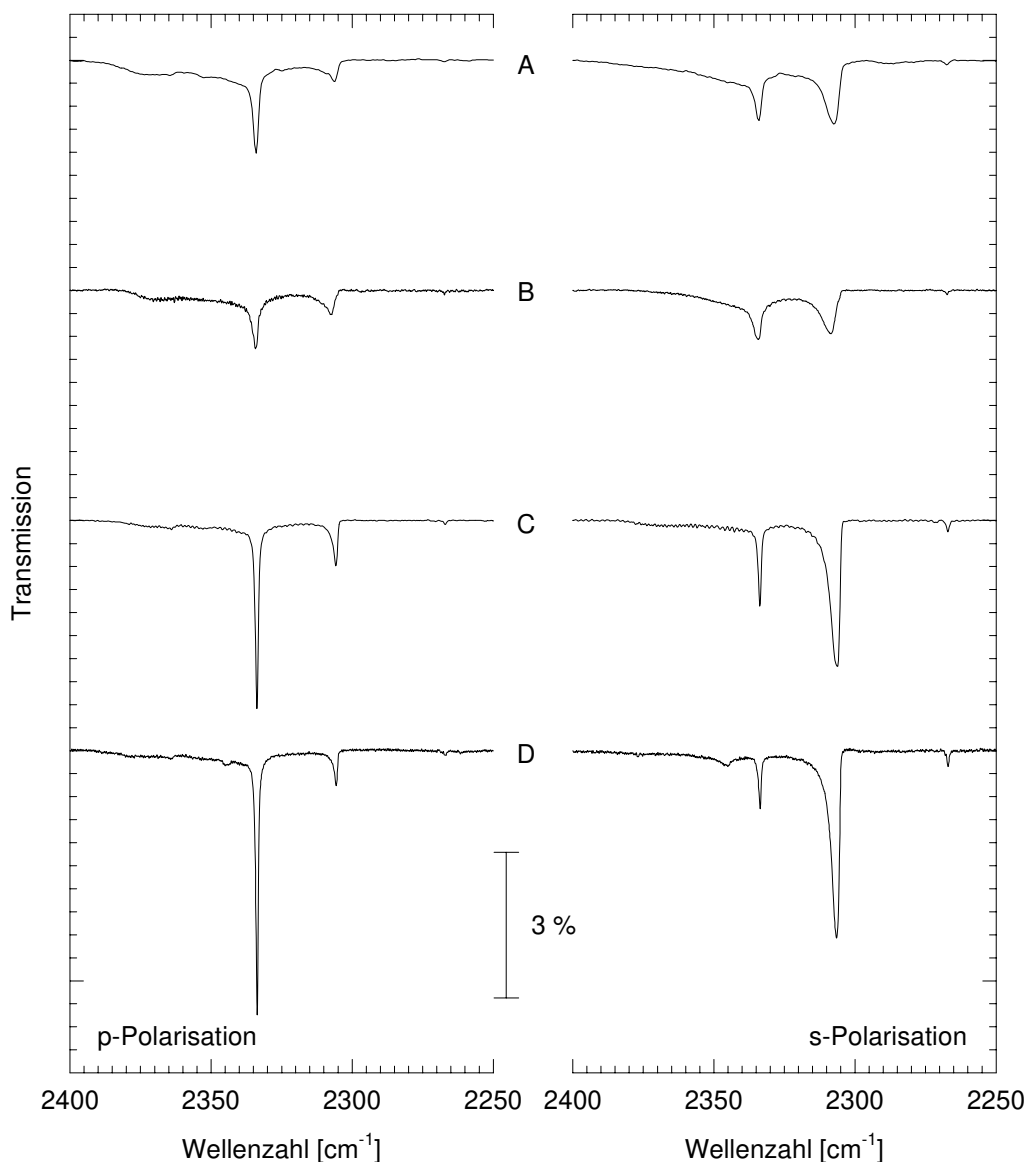


Abb. 5.21: Polarisationsabhängige IR-Spektren der Monolage CO<sub>2</sub> adsorbiert an frisch in situ unter UHV gespaltenen MgO(100)-Flächen bei 80 K.



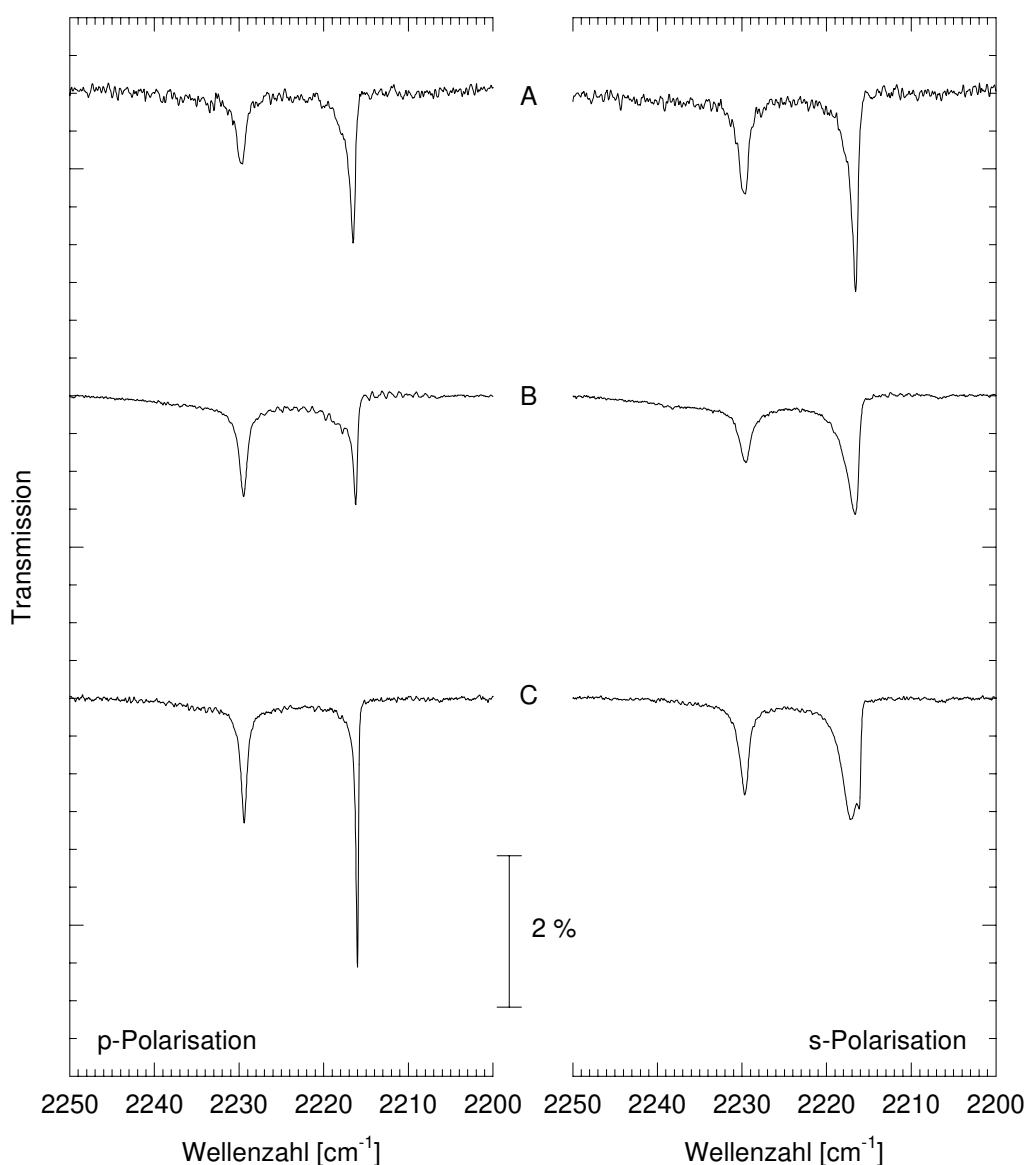


Abb. 5.22: Polarisationsabhängige IR-Spektren der Monolage  $N_2O$  adsorbiert bei 80 K an frisch in situ unter UHV gespaltenen MgO(100)-Flächen (A und B). Zum Vergleich Adsorption an einer ebenfalls unter UHV gespaltenen Fläche (C), die bereits mehrfach für einige Stunden bei 250°C ausgeheizt wurde.

polarisationsabhängige IR-Spektren von  $CO_2$  und  $N_2O$  adsorbiert an jeweils frisch unter UHV gespaltenen MgO(100)-Flächen dargestellt, die im Anschluß an die Spaltung bei 80 K und einem Basisdruck von  $< 2 \cdot 10^{-10}$  mbar aufgenommen wurden. Die experimentell bedingte Zeitspanne zwischen der Spaltung und der Aufnahme der IR-Spektrenpaare bei Monolagenbedeckung betrug ca. 2-3 Stunden.

Die Spektren bei Monolagenbedeckung zeigen qualitativ alle die für  $CO_2$ -MgO(100) und für  $N_2O$ -MgO(100) bei 80 K typischen Absorptionen (für die ausführliche Vorstellung und Diskussion s. Kapitel 5.3). Die integrale Absorption, die unter Annahme gleicher Orientierung der Moleküle in der Schicht ein Maß für die Anzahl der Absorber ist, ist mit Ausnahme der Spektrenpaare B für  $CO_2$  und  $N_2O$ , für die ein um ca. 20% kleinerer Wert bestimmt wird, im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich; sie wurde durch Spektrenentfaltung ermittelt. Deutliche quantitative Unterschiede sind jedoch in den spektralen Eigen-

schaften wie der Absorptionsfrequenz, der Halbwertsbreite, der maximalen Absorption und auch der Linienform der Banden festzustellen. Für ein Korrelationsfeld (s. Kapitel 3.1 und 5.3) ist bei unendlicher Terrassenbreite die größte Frequenzaufspaltung der Banden zu erwarten, d.h. eine Störung führt zu einer Verringerung der Aufspaltung. Die Änderungen der Frequenzen sind in den dargestellten Spektren sehr gering; es kann aber festgestellt werden, daß die Spektren, in denen wenig intensive, breite Banden beobachtet werden, auch eine geringere Aufspaltung aufweisen. Ein kritischer Parameter ist die Halbwertsbreite bzw. die maximale Intensität, die sowohl für  $\text{CO}_2$  als auch für  $\text{N}_2\text{O}$  in den in Abbildung 5.21 und 5.22 gezeigten Spektren ungefähr um den Faktor 3 variiert. Die Linienform aller Absorptionen ist stark asymmetrisch, aber ohne detaillierte Untersuchung der Verbreiterungsmechanismen quantitativ schwierig auszuwerten.

Als Ursache für das verschiedenartige spektrale Verhalten, das in den Monolagenspektren von  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  adsorbiert an  $\text{MgO}(100)$ -Oberflächen gefunden wird, sind vermutlich verschiedene Defektdichten, die auch durch den Spaltvorgang verursacht werden können, zu diskutieren. Makroskopisch werden stark variierende Stufendichten auf den Oberflächen beobachtet, deren Verteilung sich vermutlich auch im mikroskopischen Bereich bemerkbar macht. Unterschiede können eventuell auch durch die bei der mechanischen Spaltung verursachte Aufladung der Oberfläche durch Ladungstrennung bewirkt werden; unterschiedlich geladene Oberflächen könnten z.B. verschiedene Reaktionen mit Molekülen wie  $\text{H}_2\text{O}$  aus dem Restgas eingehen, deren Konsequenz eine unterschiedliche (irreversible) Kontamination der Oberfläche und damit auch eine verschiedene Defektverteilung sein mag. Nicht überprüft werden konnte im Rahmen dieser Arbeit die Qualität der  $\text{MgO}$ -Mutterkristalle, die ebenfalls eine Einflußgröße darstellt. Alle verwendeten Einkristalle hatten die Reinheit 99.99%; sie wurden allerdings von unterschiedlichen Herstellern bezogen, wobei aber keine Koinzidenz zwischen Oberflächenqualität und Hersteller festgestellt werden konnte, so daß im folgenden auf die Angabe des jeweiligen Lieferanten verzichtet wird. Optisch variierten die Kristalle in ihrer Färbung von nahezu transparent bis hin zu stark gelb verfärbt, was Rückschlüsse auf Eisen als eine der Hauptverunreinigungen des Kristalls zuläßt. Diese Unterschiede können sicher einen Einfluß auf die intrinsische Defektdichte und mechanische Eigenschaften wie die Härte haben, die ein verschiedenartiges Verhalten der Kristalle beim Spaltprozeß bewirkt, aber schwierig qualitativ und quantitativ zu fassen sind.

### 5.1.3.2 Verschiedenartig präparierte Oberflächen

Im Gegensatz zu den eben beschriebenen quantitativen Unterschieden zwischen unter gleichen experimentellen Bedingungen dargestellten  $\text{MgO}(100)$ -UHV-Spaltflächen sind bei Präparation der Oberfläche unter verschiedenartigen Bedingungen auch qualitative Unterschiede zu beobachten. Anstelle der scharfen Absorptionen des Korrelationsfelddoublets (vgl. Abbildung 5.21 und 5.22) an im UHV gespaltenen Kristallen wurden für alle anders präparierten Oberflächen für beide Adsorptive breite, ebenfalls polarisationsabhängige und stark blauverschobene Absorptionen beobachtet, die einer offenbar anderen Adsorptionsphase zuzuordnen sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dabei durch Spaltung an Raumluft bzw. an trockener Stickstoffatmosphäre erzeugte  $\text{MgO}$ -Oberflächen, ein durch Laserablation hergestellter  $\text{MgO}$ -Film [377] und eine kommerziell erhältliche, durch Sägen und anschließende Politur hergestellte  $\text{MgO}(110)$ -Fläche untersucht.

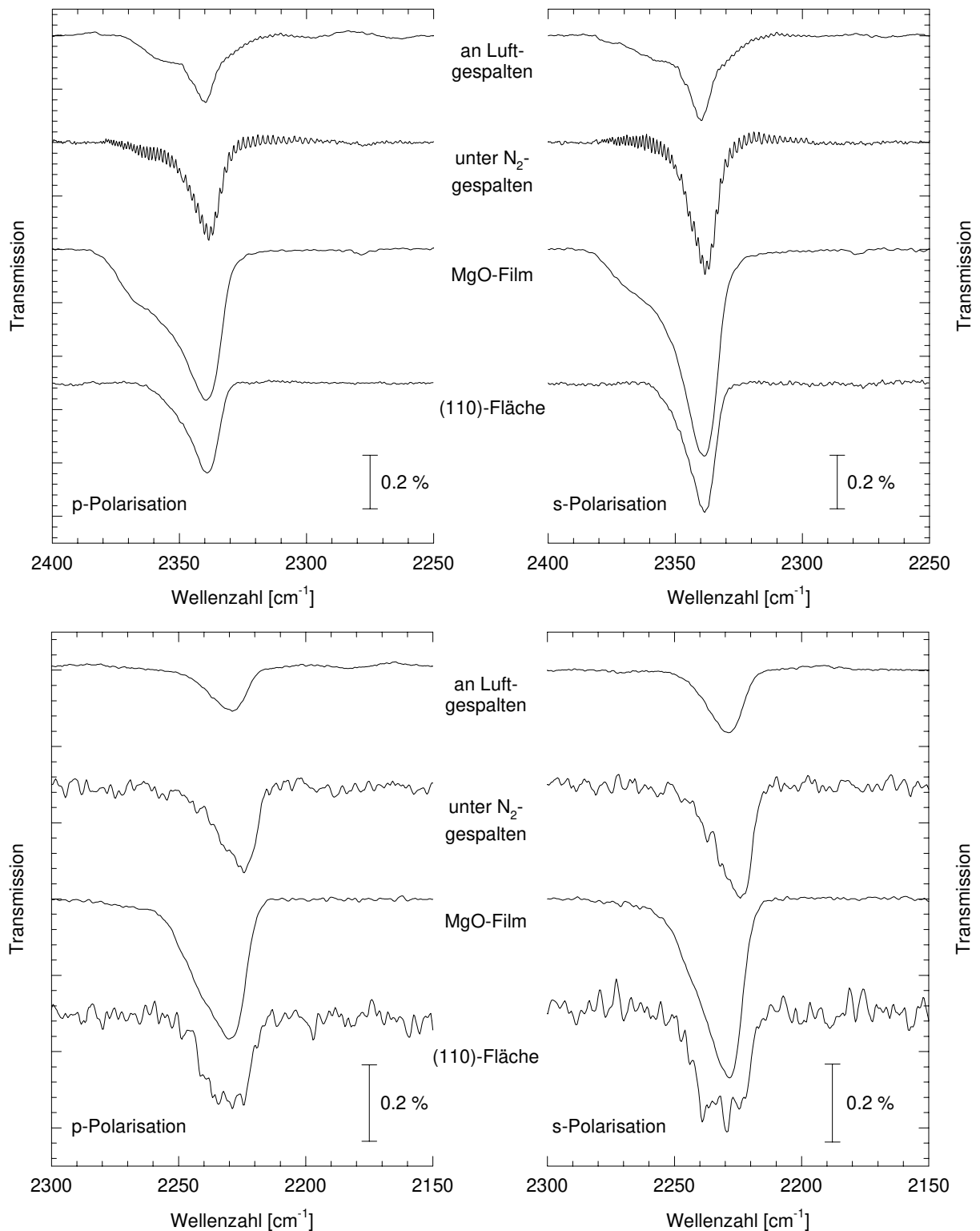


Abb. 5.23a: Polarisationsabhängige IR-Spektren von CO<sub>2</sub> (oben) und N<sub>2</sub>O (unten) adsorbiert bei 80 K an unterschiedlich präparierten MgO-Substraten im Submonolagenbereich.

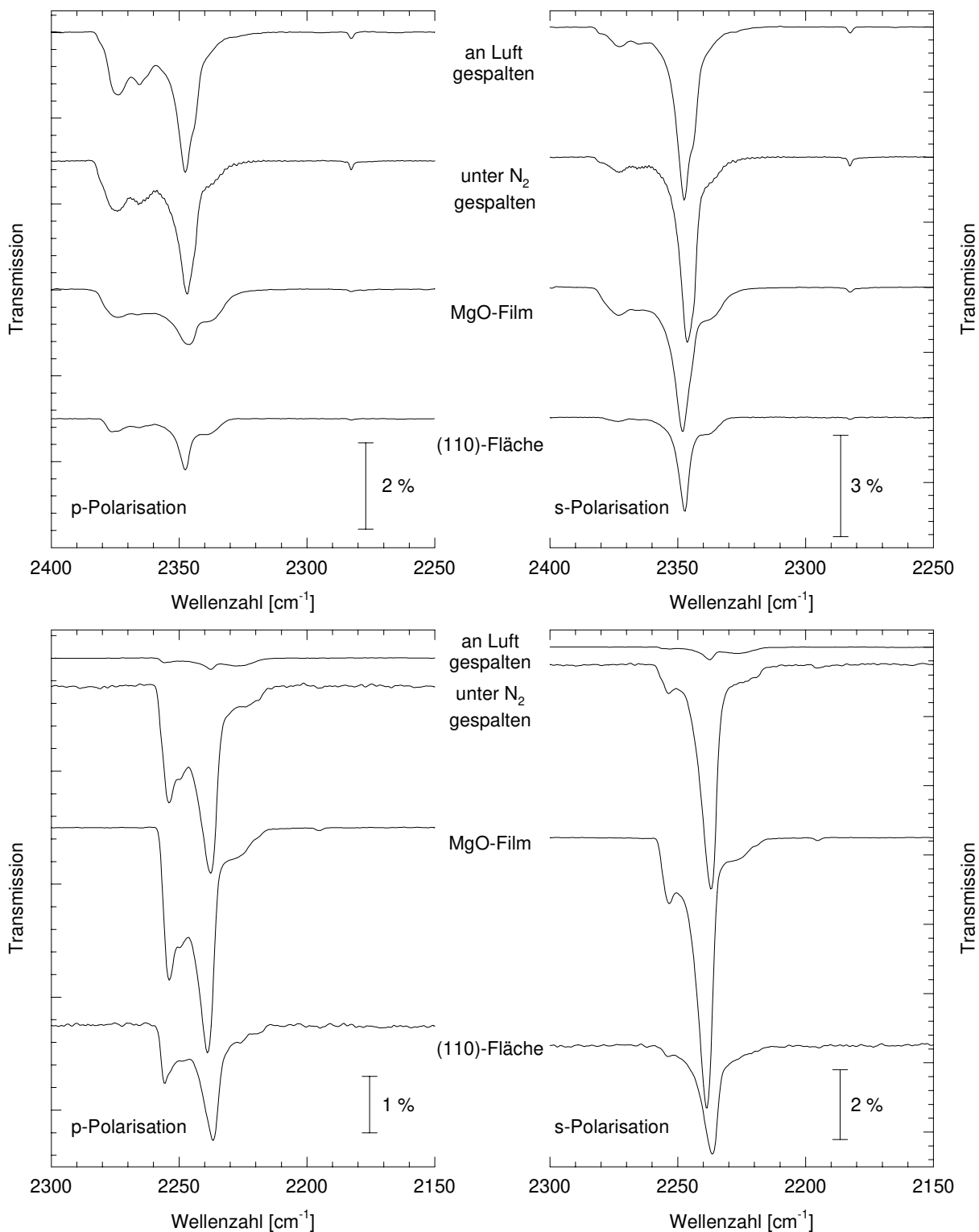


Abb. 5.23b: Polarisationsabhängige IR-Spektren von CO<sub>2</sub> (oben) und N<sub>2</sub>O (unten) adsorbiert bei 80 K an unterschiedlich präparierten MgO-Substraten bei höheren Bedeckungen.

Die scharfen, einem Korrelationsfeld zuzuordnenden Absorptionen konnten im Gegensatz zu der NaCl(100)-Oberfläche, für die die Präparation unter UHV-Bedingungen bzw. Stickstoffatmosphäre zu vergleichbaren Spektren von CO<sub>2</sub>-NaCl(100) führt [75,169], nur an den unter UHV gespaltenen Kristallen beobachtet werden.

Die an allen nicht unter UHV präparierten Flächen erhaltene Adsorptionsphase bildet im Gegensatz zu der an der UHV-Spaltfläche erhaltenen keine durch ein Plateau in der Adsorptionsisotherme ausgezeichnete Mono- oder definierte Multilage aus. Die in Abbildung 5.23a gezeigten Spektren entsprechen bei Normierung der integralen Absorption auf die Monoschicht an UHV-Spaltflächen bei 80 K Absorptionen im Submonolagenbereich. Bei Überschreiten eines "Schwellendrucks" bei gegebener Adsorptionstemperatur wächst die Lage kontinuierlich; typische IR-Spektren sind in Abbildung 5.23b dargestellt. Sie sind charakteristisch für ex situ-präparierte Proben. Ihre spektralen Eigenschaften sind denen der jeweiligen CO<sub>2</sub>- bzw. N<sub>2</sub>O-Festkörper vergleichbar, aber durch die Absorptionsfrequenzen zu unterscheiden (vgl. Kapitel 5.3.3.2.2).

### 5.1.3.3 Einfluß der Ausheizzyklen auf die Oberfläche

Bezüglich des Einflusses des Ausheizens der Probe auf die Qualität der Oberfläche kann für unter UHV gespaltene Kristalle allgemein festgehalten werden, daß die Qualität einer "hochwertigen" Oberfläche durch Ausheizen zwischen den Messungen bei Temperaturen von 200 bis 250°C erhalten werden kann, während eine qualitativ "schlechte" Oberfläche auch bei Ausheiztemperaturen bis zu 400°C nicht ausgeheilt wird. Dies ist in den folgenden Abbildungen dargestellt. Abbildung 5.24 zeigt IR-Spektren der Monolage CO<sub>2</sub> an einer unter UHV erzeugten, qualitativ "hochwertigen" Fläche direkt nach der Spaltung (oben) und nach über zwei Wochen Meßzeit (unten). Zwischen den Messungen wurde die Oberfläche für jeweils mindestens 12 Stunden bei 200-250°C ausgeheizt. Die spektralen Eigenschaften sind für beide Messungen im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich, d.h. die Qualität der Oberfläche ist offenbar nicht verändert.

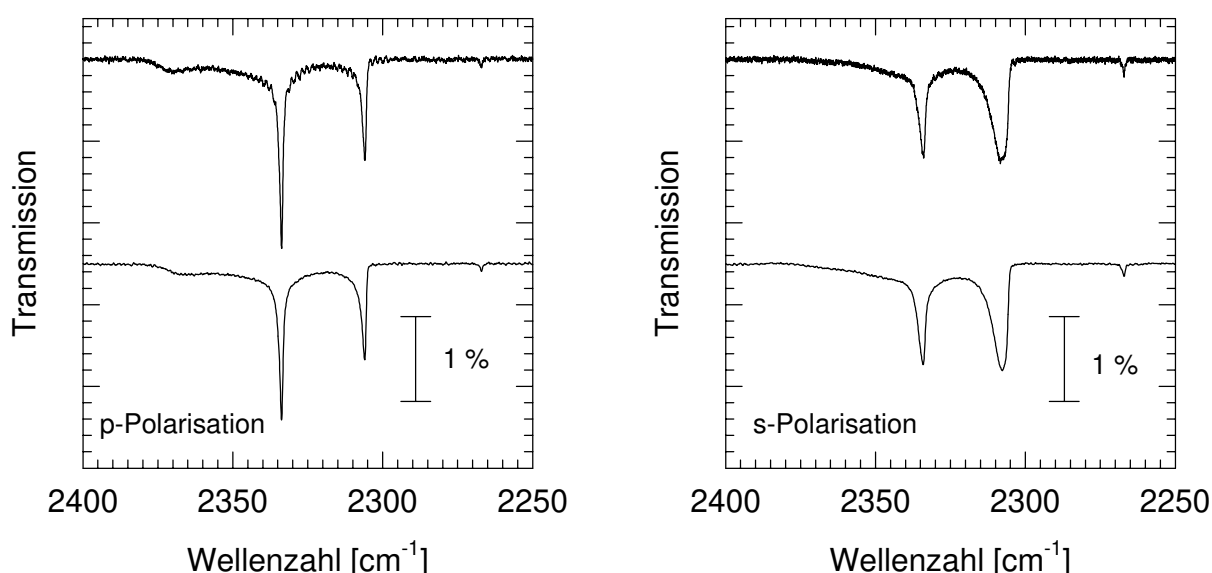


Abb. 5.24: P- und s-polarisierte Spektren der Monolage CO<sub>2</sub>-MgO(100) bei 80 K an einer qualitativ "hochwertigen" UHV-Spaltfläche. Zwischen den dargestellten Spektrenserien liegen 8 Messungen und Ausheizzyklen von mindestens 12 Stunden bei 200-250°C.

Abbildung 5.25 zeigt im Vergleich dazu Spektrenpaare der Monolage  $^{13}\text{CO}_2$  ebenfalls an einer im UHV präparierten MgO(100)-Oberfläche, deren Qualität bereits nach der Spaltung jedoch eher als "schlecht" einzuordnen war <sup>1</sup>. Ausheizen der Probe bei Temperaturen bis zu 400°C zwischen den Meßzyklen führt zu keiner Verbesserung; vielmehr wird in ihrem Verlauf sogar noch eine geringfügige weitere Verschlechterung der Qualität, angezeigt durch größere Halbwertsbreiten und geringere maximale Absorption, gefunden.

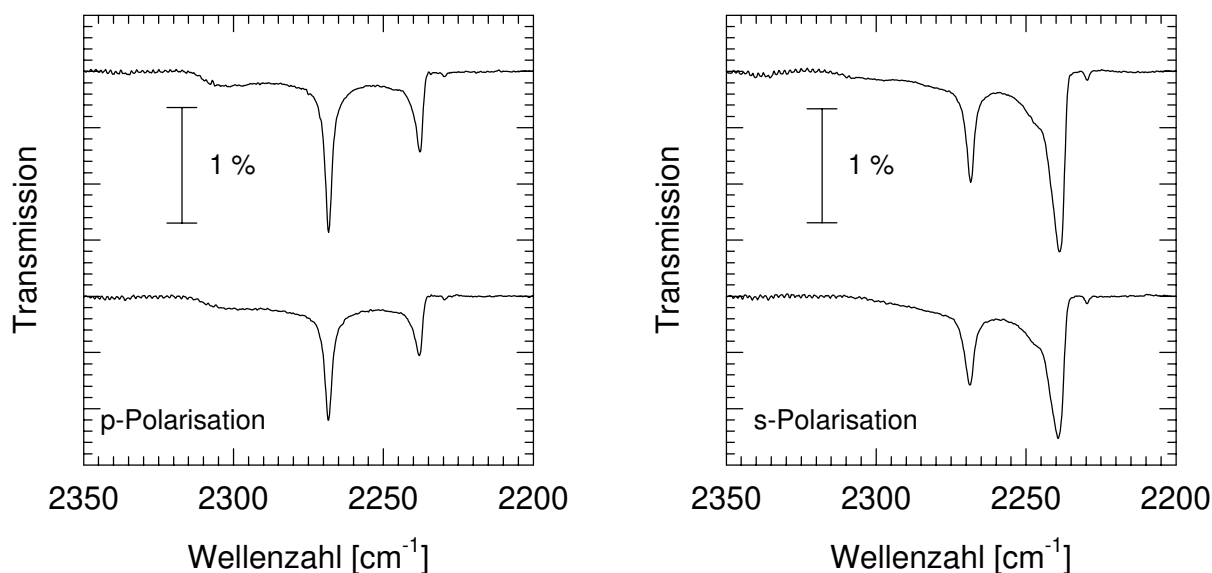


Abb. 5.25: P- und s-polarisierte Spektren der Monolage  $^{13}\text{CO}_2$ -MgO(100) bei 80 K an einer "schlechten" UHV-Spaltfläche. Zwischen den dargestellten Spektrenserien liegen 10 Messungen und Ausheizzyklen von mindestens 12 Stunden bei ca. 350°C.

#### 5.3.1.4 Adsorption aus dem Restgas

Die Präparation von Kristalloberflächen unter UHV-Bedingungen minimiert a priori die Gefahr von Oberflächenverunreinigungen und maximiert zwar die Wiederbedeckungszeit einer Oberfläche, jedoch ist auch hier Kontamination aus dem Restgas nicht auszuschließen. Kritischer Parameter ist die Standzeit des Kristalls bei Temperaturen unterhalb der Ausheiz-/Raumtemperatur ohne hinreichend hohe Gasdosierung des Adsorptivs. In nennenswerten Konzentrationen werden im Restgas mit dem Massenspektrometer  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{Ar}$  und  $\text{CO}_2$  nachgewiesen; bei einer Meßtemperatur von 80 K ist allerdings im wesentlichen nur die Adsorption von bzw. die Kontamination mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  zu befürchten, da alle anderen Gase erst bei deutlich tieferen Temperaturen adsorbieren. Kritisch ist vor allem, wie in Kapitel 2.3.1 angesprochen und in dem folgenden Abschnitt gezeigt wird, die Adsorption von  $\text{H}_2\text{O}$ , da sie zur Schädigung der Oberfläche führen kann. Nach der kinetischen Gastheorie ist unter der Annahme, daß der Haftkoeffizient eines Moleküls eins beträgt, die Wiederbedeckungszeit durch die Zahl der Wandstöße berechenbar. Legt man einen Partialdruck des  $\text{H}_2\text{O}$  im Restgas von  $5 \cdot 10^{-11}$  mbar zugrunde, so wäre die Oberfläche nach  $\sim 7.4$  Stunden vollständig mit  $\text{H}_2\text{O}$  bedeckt.

<sup>1</sup> Ein Zusammenhang mit dem eingesetzten Isotopomer des  $\text{CO}_2$  kann ausgeschlossen werden; vgl. Kapitel 5.3.1.3

In Abbildung 5.26 ist der Einfluß der Präparationsgeschwindigkeit auf die Ausbildung der Monolage CO<sub>2</sub>-MgO(100) dargestellt. Mit zunehmender Präparationszeit, entsprechend einem geringeren Dosierungsdruck des Adsorptivs, wird eine Erhöhung der Halbwertsbreite der Absorptionen des Korrelationsfeldes bzw. eine Abnahme der maximalen Peakintensität sowie eine Erhöhung des Untergrundes beobachtet. Indiz dafür, daß als Ursache Adsorption aus dem Restgas angenommen werden kann und nicht die Kinetik der Adsorption selbst, ist, daß für diese Spektrenpaare eine Erniedrigung der integralen Absorption mit längerer Präparationszeit ermittelt wird, d.h. den CO<sub>2</sub>-Molekülen stehen bei längerer Präparationszeit auf der Oberfläche offenbar weniger Adsorptionsplätze zur Verfügung. Ein Nachweis, daß H<sub>2</sub>O an der Oberfläche adsorbiert ist, kann bedingt durch den sehr geringen Absorptionsquerschnitt des H<sub>2</sub>O-Moleküls mittels IR-Spektroskopie nicht erfolgen; die Nachweisgrenze für das Adsorbat H<sub>2</sub>O an MgO(100) liegt etwa im Bereich einer halben Monolage (vgl. Kapitel 7.).

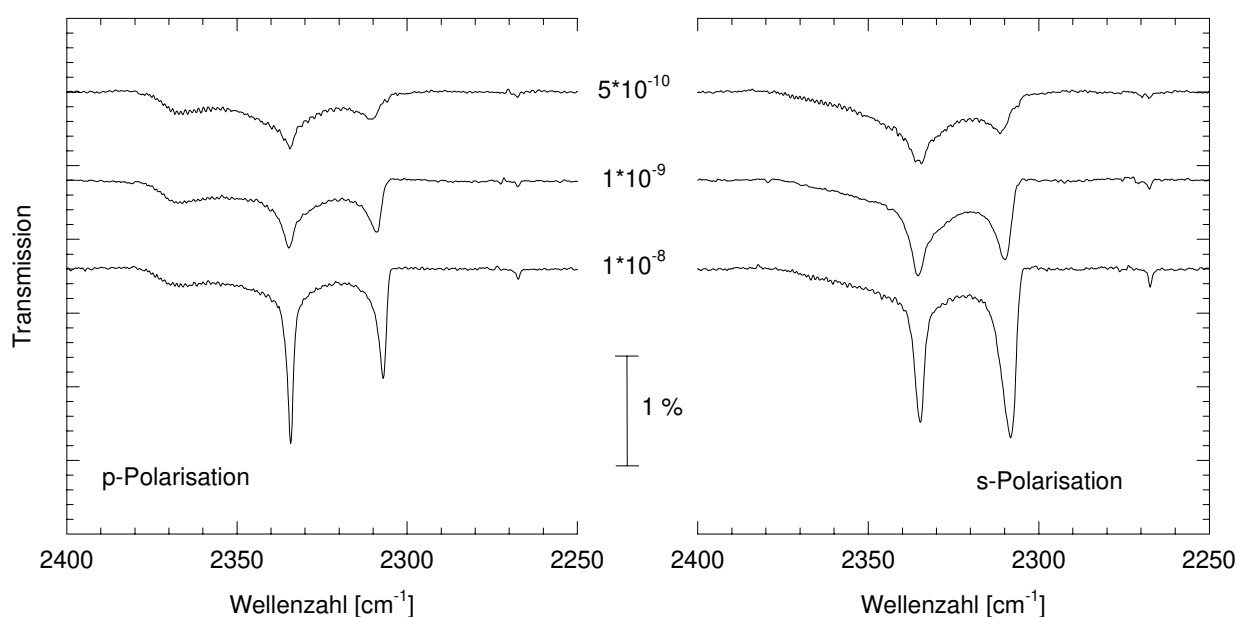


Abb. 5.26: P- und s-polarisierte IR-Spektren der Monolage CO<sub>2</sub> adsorbiert an MgO(100), präpariert unter verschiedenen Dosierungsdrücken bei 80 K an derselben MgO(100)-Oberfläche.

### 5.1.3.5 Einfluß der Vor-Adsorption von Wasser

In Kapitel 7.1 werden die aus der Literatur bekannten Untersuchungen zum Einfluß der Adsorption von Wasser auf die MgO-Oberfläche vorgestellt. Insbesondere in [195] ist eine ausführliche Zusammenstellung der Präparationsbedingungen und Ausheilungsprozesse gegeben. Die Ergebnisse bezüglich der Reversibilität der durch molekular oder dissoziativ adsorbierte Wassermoleküle verursachten Schädigung der Oberfläche werden dabei kontrovers diskutiert; auch die Beschreibung der erfolgversprechenden Ausheilmethoden variiert stark in Bezug auf die einzustellende Ausheiztemperatur und die zu wählenden Bedingungen, wie z.B. Ausheizen im Vakuum mit und ohne Angebot von Sauerstoff. Die Untersuchungen wurden allerdings im wesentlichen an Filmen oder Pulvern durchgeführt und selten an gespaltenen Einkristallen.

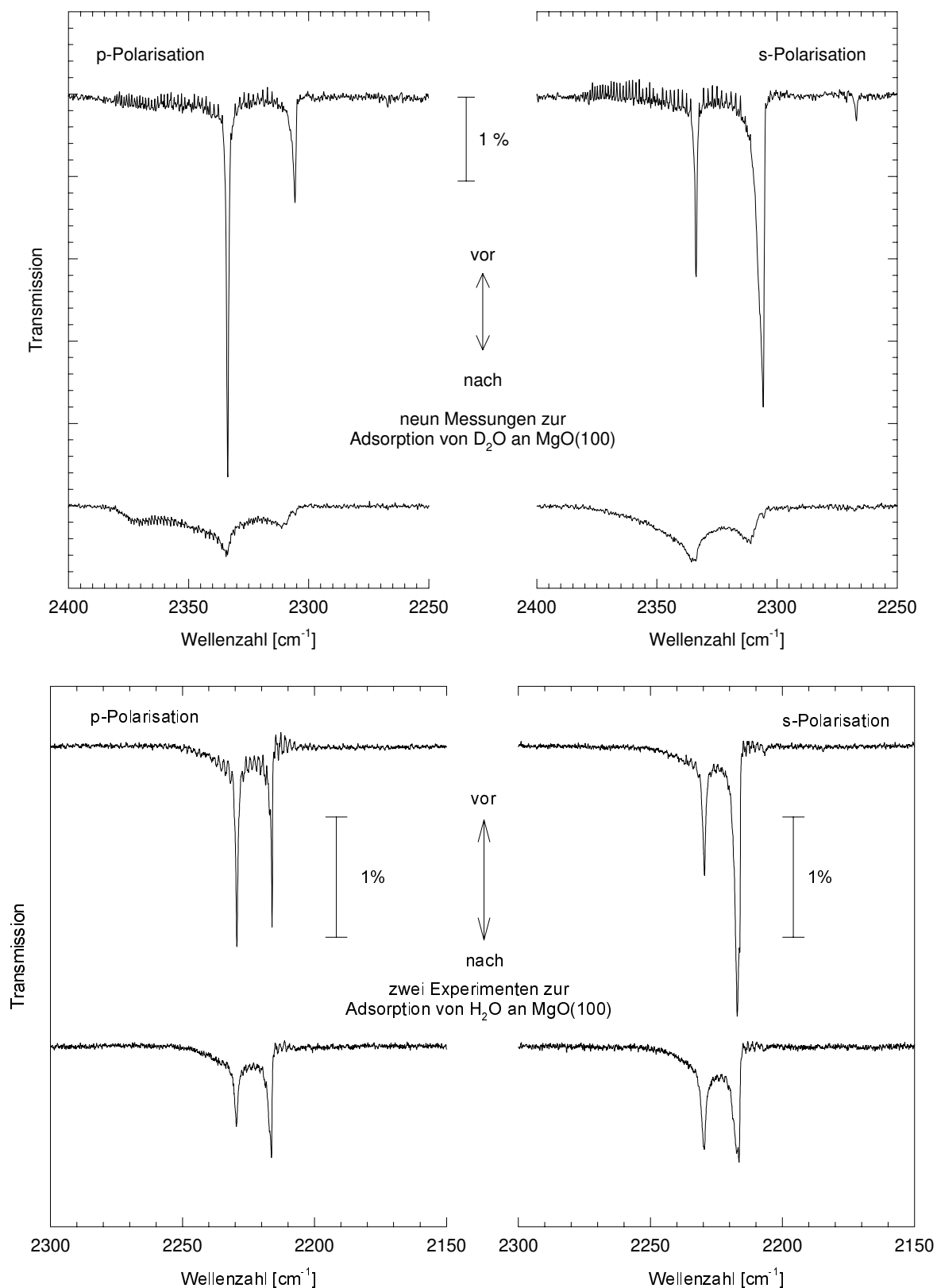


Abb. 5.27: P- und s-polarisierte IR-Spektren der Monolage  $\text{CO}_2$ -MgO(100) (oben) und  $\text{N}_2\text{O}$ -MgO(100) (unten) bei 80 K vor und nach Experimenten zur Adsorption von Wasser den MgO(100)-UHV-Spaltflächen. Zwischen den Experimenten wurden die Flächen jeweils für mehr als 12 Stunden bei Temperaturen über 300°C ausgeheizt.



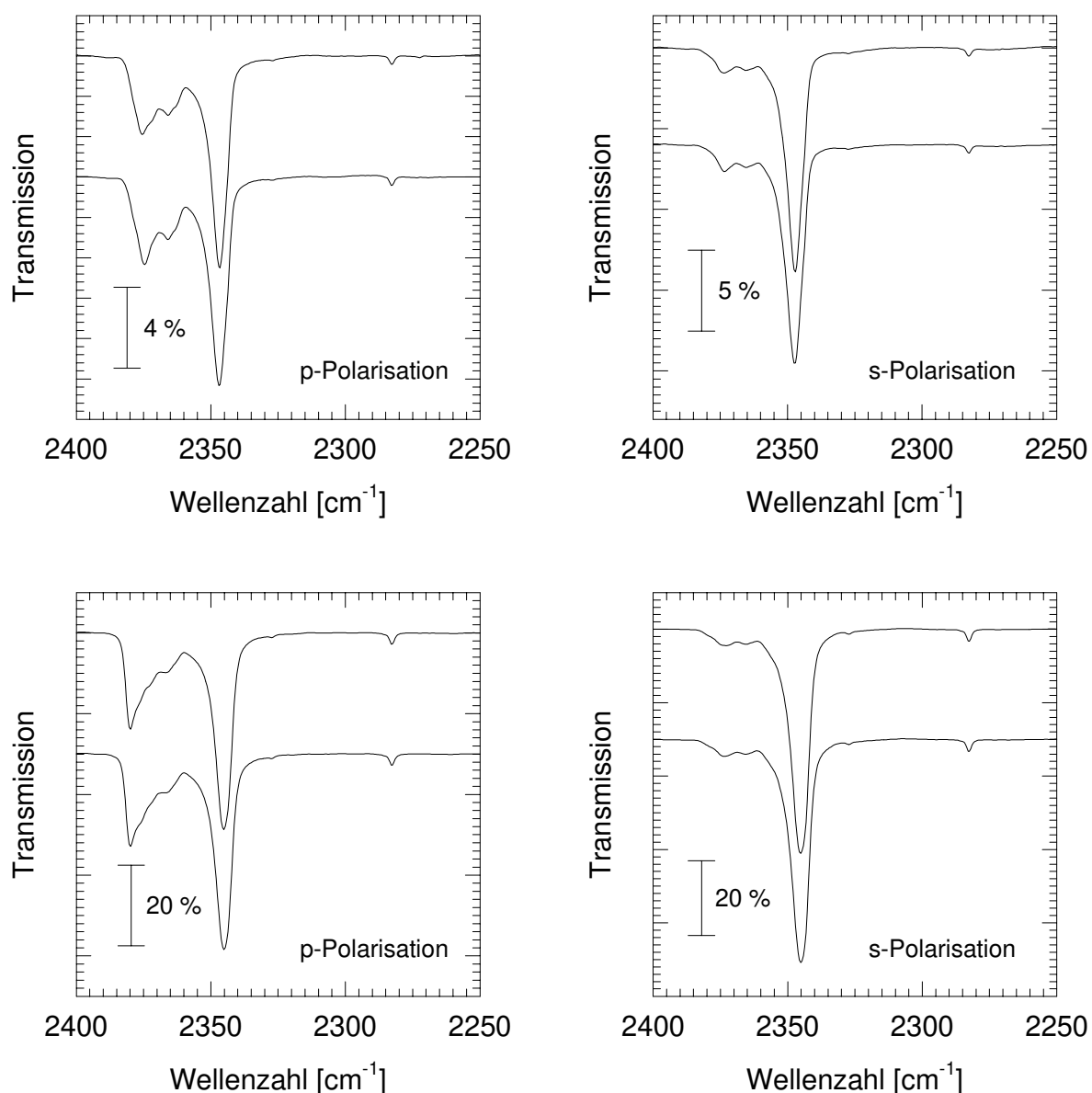


Abb. 5.28: P- und s-polarisierte IR-Spektren von CO<sub>2</sub> adsorbiert an einer unter Stickstoffatmosphäre gespaltenen MgO(100)-Oberfläche bei 80 K und verschiedenen Bedeckungen, bevor und nachdem die Adsorbatschicht mittels LEED untersucht wurde. Vor den LEED-Untersuchungen wurde jeweils die Gasdosierung unterbrochen; der Basisdruck lag danach bei  $4\text{-}6\cdot 10^{-10}$  mbar. Die Zeit zwischen den IR-Spektrenpaaren betrug jeweils ungefähr 2 Stunden.

Der Einfluß der Adsorption von Wasser auf eine im Ultrahochvakuum dargestellte Oberfläche wird in Abbildung 5.27 gezeigt. Die Spaltflächen wurden dazu direkt nach der Spaltung unter UHV sowie im Anschluß an die Experimente zur H<sub>2</sub>O-Adsorption mit den Sondenmolekülen CO<sub>2</sub> bzw. N<sub>2</sub>O charakterisiert. Mit beiden Sondenmolekülen wird eine deutliche Veränderung des spektralen Verhaltens der Monolage nach Adsorption von Wasser gefunden: Die maximale Intensität der Absorptionen nimmt deutlich ab und ist mit einem Anstieg der Halbwertsbreiten korreliert. Eine Änderung der integralen Absorption der Monolage ist für beide Moleküle dagegen nicht zu beobachten; die mittels Spektrenentfaltung bestimmten Werte vor und nach den Experimenten mit Wasser sind im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich. Dieser Befund läßt den Schluß zu, daß die Änderung der Spektren nicht oder nur

zu einem geringen Teil auf eine Verringerung der Adsorptionsplätze durch irreversibel molekular oder dissoziativ adsorbierte Wassermoleküle zurückzuführen ist. Festzustellen ist aber eine starke Zunahme der integralen Absorption des "Untergrundes", d.h. einer breiten Absorption im Spektralbereich des CO<sub>2</sub> bzw. N<sub>2</sub>O, so daß geschlossen werden kann, daß die Bereiche der Oberfläche, die die Ausbildung der hochgeordneten Monolagenstruktur erlauben, abgenommen haben. Denkbar ist, daß die Adsorption von Wasser zur Bildung von Punktdefekten auf der Oberfläche führt, die die Größe der ungestörten Terrassen verringern. Generell kann jedoch festgestellt werden, daß die Adsorption von Wasser selbst bei Drücken von bis zu  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar an einer unter UHV gespaltenen Oberfläche keine derartige Störung bewirken kann, die eine Beobachtung der hochgeordneten Phase der Monolage bei 80 K verhindert.

#### 5.1.3.6 Einfluß des Elektronenbeschusses im LEED

Wie bereits in Kapitel 3.2.1 dargestellt, war es aus experimentellen Gründen nicht möglich, an im UHV gespaltenen Kristallen gleichzeitig IR- und LEED-Untersuchungen durchzuführen; daher kann bezüglich der Empfindlichkeit der hochgeordneten Monolage bei 80 K gegenüber Elektronenbeschuss keine Aussage getroffen werden. In Rezipient II, der über zwei Meßebenen verfügt, aber keine Spaltung des Kristalls in situ erlaubt, war die Charakterisierung der Adsorbatschicht mit IR und LEED möglich. In Abbildung 5.28 sind p- und s-polarisierte Spektren von CO<sub>2</sub> adsorbiert an unter Stickstoffatmosphäre gespaltenem MgO(100) bei zwei verschiedenen Bedeckungen vor und nach Untersuchung der Probe für zwei Stunden im LEED dargestellt. In den IR-Spektren ist kein Einfluß des Elektronenbeschusses auf die Oberfläche bzw. die Adsorbatschicht festzustellen; die spektralen Eigenschaften wie integrale bzw. maximale Absorption, Halbwertsbreite und Linienform sind auch nach einer Beschusszeit von ca. 2 Stunden unverändert. Eine Readsorption ist bei dem angegebenen Basisdruck hier zu vernachlässigen.

#### 5.1.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Resultate der Untersuchungen verschiedenartig präparierter MgO(100)-Einkristallobereflächen zusammenfassend kann festgestellt werden, daß alle Methoden - AFM, LEED und FTIR-Spektroskopie - Unterschiede, aber auch viele Gemeinsamkeiten zwischen den an Luftatmosphäre, unter trockenem Stickstoffstrom und unter UHV gespaltenen Kristallen aufzeigen.

Die Untersuchung der lokalen Oberflächenmorphologie mit dem AFM zeigt, daß unter Luft gespaltene Kristalle insbesondere nach längerer Exposition gegen Atmosphäre durch Bildung von "Hügeln" auf der Oberfläche stark gestört sind. Für Spaltung unter Stickstoff wird die Bildung dieser "Hügel", die vermutlich durch Reaktion des MgOs mit Wasser entstehen können, vermindert; die Kristalle weisen über weite Bereiche ungestörte Terrassen auf, die im wesentlichen durch Stufen entlang den Hauptsymmetrierichtungen  $\langle 010 \rangle$  und  $\langle 001 \rangle$  getrennt werden. Ein vergleichbares Erscheinungsbild ist bei Spaltung im UHV gegeben [375].

Mit LEED wird nur die über den Raum gemittelte Defektstruktur erhalten. Es konnte gezeigt werden, daß die Stufenausrichtung offenbar durch den Spaltvorgang induziert wird; die Stufen verlaufen bevorzugt in Spalttrichtung.

Die polarisierten FTIR-Spektren von Sondenmolekülen wie  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  reagieren sehr sensitiv auf Veränderungen der Oberflächenmorphologie, bieten aber auch die Möglichkeit, den Einfluß anderer experimenteller Parameter auf das Adsorbat zu studieren. So konnte gezeigt werden, daß bei Präparation der MgO(100)-Oberflächen unter UHV bei vergleichbaren experimentellen Bedingungen die Qualität der Spaltflächen sehr verschieden sein kann und daß Spaltung an Luft- oder Stickstoffatmosphäre zu Oberflächen führt, an denen keine Beobachtung der an der UHV-Spaltfläche gefundenen hochgeordneten Adsorbatphase möglich ist, sondern immer nur eine scheinbar ungeordnete, Festkörper-ähnliche Phase erhalten wird. FTIR-Spektroskopie belegt auch, daß "qualitativ hochwertige" UHV-Spaltflächen durch Ausheizen bei Temperaturen um  $250^\circ\text{C}$  zwischen den Messungen über Wochen erhalten werden können, wohingegen "qualitativ schlechte" UHV-Spaltflächen auch durch Ausheizen bei Temperaturen bis zu  $400^\circ\text{C}$  nicht ausheilen. Die Untersuchung des Einflusses der Präparationsgeschwindigkeit auf die IR-Spektren der Sondenmoleküle ergibt, daß vermutlich durch Adsorption von Wasser aus dem Restgas bei langsamer Gasdosierung die Zahl der Adsorptionsplätze für das Sondenmolekül verringert wird. Eine irreversible Schädigung der Oberfläche durch molekular oder dissoziativ adsorbierte Wassermoleküle kann jedoch für diesen Fall durch Vergleich mit FTIR-Spektren, die vor und nach Meßserien zur Adsorption von Wasser aufgenommen wurden, ausgeschlossen werden; die Veränderungen der Spektren deuten aber darauf hin, daß die Zahl oder Ausdehnung der ungestörten Terrassen, die die Ausbildung der hochgeordneten Monolagenstruktur erlauben, vermindert wird. Wie allerdings nur für die "ungeordnete" Phase gezeigt werden konnte, hat der Beschuß mit Elektronen im LEED auch über mehrere Stunden keinen Einfluß auf die Adsorbatschicht.

## 5.2 SPA-LEED-Untersuchungen der Adsorbate $\text{CO}_2$ - und $\text{N}_2\text{O}$ -MgO(100)

Die SPA-LEED-Untersuchungen der Adsorbate  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  an unter UHV-Bedingungen bzw. unter Stickstoffatmosphäre präparierten MgO(100)-Oberflächen wurden mit dem Ziel ausgeführt, die Adsorbatstruktur zu bestimmen. Weitergehende Untersuchungen wie die Aufnahme von I/V-Kurven, deren Analyse die Bestimmung von Strukturparametern wie z.B. des Adsorptionsplatzes ermöglichen kann, sind mit diesem Gerät nicht praktikabel.

### 5.2.1 Wachstumskinetik der Adsorbate $\text{CO}_2$ und $\text{N}_2\text{O}$ an MgO(100)

Das Wachstum geordneter Schichten kann in LEED-Messungen prinzipiell anhand des zeitlichen Verlaufs der Änderung der Intensitäten der Substratreflexe und, soweit vorhanden, anhand der erstmaligen Beobachtung und der Intensitätszunahme von Überstruktureflexen verfolgt werden, indem bei Gasdosierung in möglichst schneller Folge Beugungsbilder registriert und die Intensitätsverläufe der einzelnen Beugungsreflexe ausgewertet werden. Mit dem im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwen-

deten SPA-LEED-System sind diese Informationen nicht ohne weiteres zugänglich, da die Aufnahme eines Beugungsbildes mit guter Auflösung und einem Signal-zu-Rausch-Verhältnis, das die Beobachtung von Überstruktureffekten erlaubt, einige Minuten bis Stunden in Anspruch nimmt. Hier wird das Wachstum daher geeignet verfolgt, indem die Peakintensität bzw. die integrale Intensität eines einzelnen Beugungsreflexes (in der Regel des (00)-Reflexes) und nicht das gesamte Beugungsbild als Funktion der Zeit während der Adsorption aufgenommen wird.

Das ideale Verhalten beim Wachstum (epitaktischer) Schichten ist geprägt von der Zahl der Wachstumskeime auf der Oberfläche, d.h. von der Größe der sich beim Wachstum ausbildenden Inseln:

- (i) Wächst eine Schicht unter Ausbildung von sehr vielen Wachstumskeimen auf, so geht die glatte zunächst in eine sehr rauhe und bei Vervollständigung der Schicht wieder in eine glatte Oberfläche über. Da die rauhe Oberfläche diffus streut, fällt die Intensität der Beugungsreflexe in ein intermediäres Minimum und steigt erneut auf den Anfangswert an, wodurch Adsorption einer vollständigen Schicht angezeigt wird. Die Anzahl adsorbierter Schichten ist damit häufig direkt über die Anzahl der Oszillationen der Intensität zugänglich.
- (ii) Für das Wachstum in Inseln, das lokal wie die Bildung einer Stufe verstanden werden kann, sollte für den experimentellen Nachweis eine Außer-Phase-Bedingung der Beugung gewählt werden. Hier sind zwei Wachstumsmodi zu unterscheiden:
  - Für kleine Inseln ist, ähnlich wie für statistisches Wachstum, eine Oszillation der Intensität zu erwarten, die allerdings geringer als dort ist.
  - Für große Inseln, d.h. Inseln, die im Mittel größer sind als die Transferweite des eingesetzten LEED-Systems, wird auch für die Außer-Phase-Bedingung kein Durchlaufen eines Minimums der Intensität erwartet.

Prinzipiell sollte bei perfektem Wachstum von epitaktischen Schichten für jede vollständige Schicht die gleiche Beugungsintensität erreicht werden. Im allgemeinen Fall gilt dies allerdings nur, wenn tatsächlich perfekte Schichten des gleichen Materials wie das Substrat, oder aber Schichten mit gleichem Debye-Waller-Verhalten gewachsen werden. Bei der Physisorption von kleinen Molekülen auf Isolatoreinkristallobereflächen ist die Adsorbatschicht sehr weich im Vergleich zu dem starren Kristallgitter des Substrates, so daß die Beugungsreflexe infolge des Debye-Waller-Faktors bei der Adsorption abgeschwächt werden. Daher kann in diesen Systemen auch die Adsorption in großen Inseln nachgewiesen werden, da sie mit einem monotonen Abfall der Intensität auf einen konstanten Endwert verbunden ist.

Für die Adsorption von  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  an durch Spalten unter UHV bzw. unter Stickstoffatmosphäre präparierten  $\text{MgO}(100)$ -Oberflächen wurden Adsorptionsisothermen bei 80 K aufgenommen, indem der Verlauf der integralen Intensität des (00)-Beugungsreflexes mit der Zeit verfolgt wurde. In Abbildung 5.29 ist dieser Verlauf für verschiedene, unter UHV gespaltene Oberflächen dargestellt. Für beide Adsorptive wird an den UHV-Spaltflächen ein monoton abfallender Verlauf der integralen Intensität ohne Extremwert als Funktion der Zeit gefunden, d.h. ein Wachstumsmodus, der über die Bildung von großen Inseln verläuft, erscheint wahrscheinlich. Kritisch ist hier allerdings anzumerken, daß mit dieser Methode in der Arbeitsgruppe HEIDBERG bei Adsorption einfacher Gase an Ionenkristallen noch kein Beispiel gefunden wurde, das einen anderen Wachstumsmodus zeigt; bereits an dieser Stelle sei jedoch darauf verwiesen, daß das Ergebnis dieser LEED-Untersuchung durch FTIR-Experimente gestützt wird (vgl. Kapitel 5.3.1.1). In guter Übereinstimmung mit den in den FTIR-Experimenten

gewonnenen Ergebnissen wird auch mit LEED die Vervollständigung der Monolage bei dem angegebenen Dosierungsdruck nach ca. 20 Minuten beobachtet; dies geht aus den in Abbildung 5.29 gezeigten Daten allerdings nicht gut hervor.

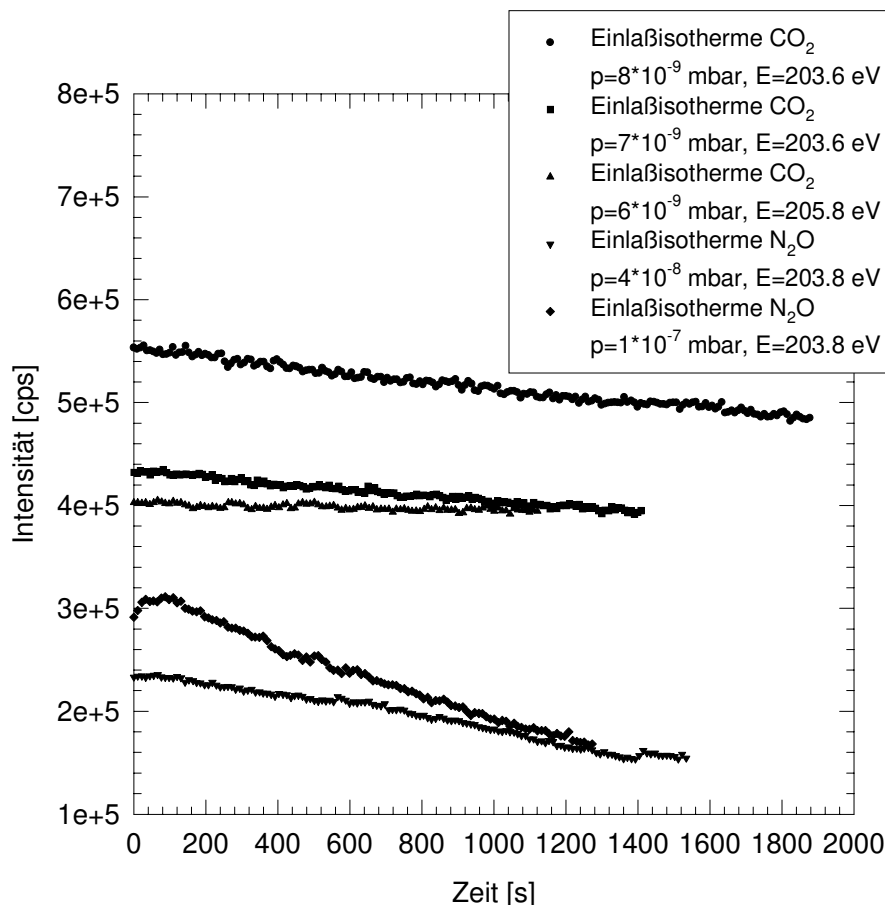


Abb. 5.29: Zeitlicher Verlauf der integralen Intensität des (00)-Beugungsreflexes von unter UHV gespaltenen MgO(100)-Kristallen bei Adsorption von  $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{N}_2\text{O}$  bei 80 K. Die Aufnahme der Datenpunkte wurde mit Beginn der Gasdosierung gestartet.

Das Ergebnis des vergleichbaren Experimentes an unter Stickstoffatmosphäre gespaltenen Kristallen ist in Abbildung 5.30 dargestellt. Es wird ebenfalls ein monotoner Abfall der Beugungsintensität mit der Zeit beobachtet, ohne daß ein Minimum durchlaufen wird; auch hier kann also auf einen Wachstumsmodus geschlossen werden, der über die Bildung von Inseln verläuft. Im Gegensatz zu dem an UHV-Flächen gefundenen Verlauf ist an den Stickstoffspaltflächen jedoch zum einen festzuhalten, daß die Adsorption offensichtlich schneller erfolgt, zum anderen ist der gefundene Kurvenverlauf näherungsweise durch zwei Geraden mit deutlich verschiedenen Steigungen zu beschreiben, ein Verhalten, das auf zwei verschiedene Adsorptionsperioden schließen läßt. Dabei ist bemerkenswert, daß die jeweiligen Steigungen der Geraden im ersten bzw. zweiten Abschnitt für das Adsorbat  $\text{CO}_2$  wie auch für das Adsorbat  $\text{N}_2\text{O}$  vergleichbar sind. Denkbare Erklärungsansätze für das Adsorptionsverhalten sind:

- (i) Adsorption zuerst an Defekten und anschließend an Terrassenplätzen.
- (ii) Zunächst schnelle Adsorption einer (Mono-) Lage und anschließend Wachstum weiterer Schichten.

Für die Erklärung (ii) spricht, daß auch im Verlauf langer Messungen kein Endwert für die Beugungsintensität des (00)-Reflexes gefunden wird, sondern eine kontinuierliche Abnahme, bis keine Intensität mehr detektiert wird. Dieses Ergebnis wird in Kapitel 5.3.3.2 im Zusammenhang mit den FTIR-Messungen an diesen Adsorptionssystemen näher diskutiert.

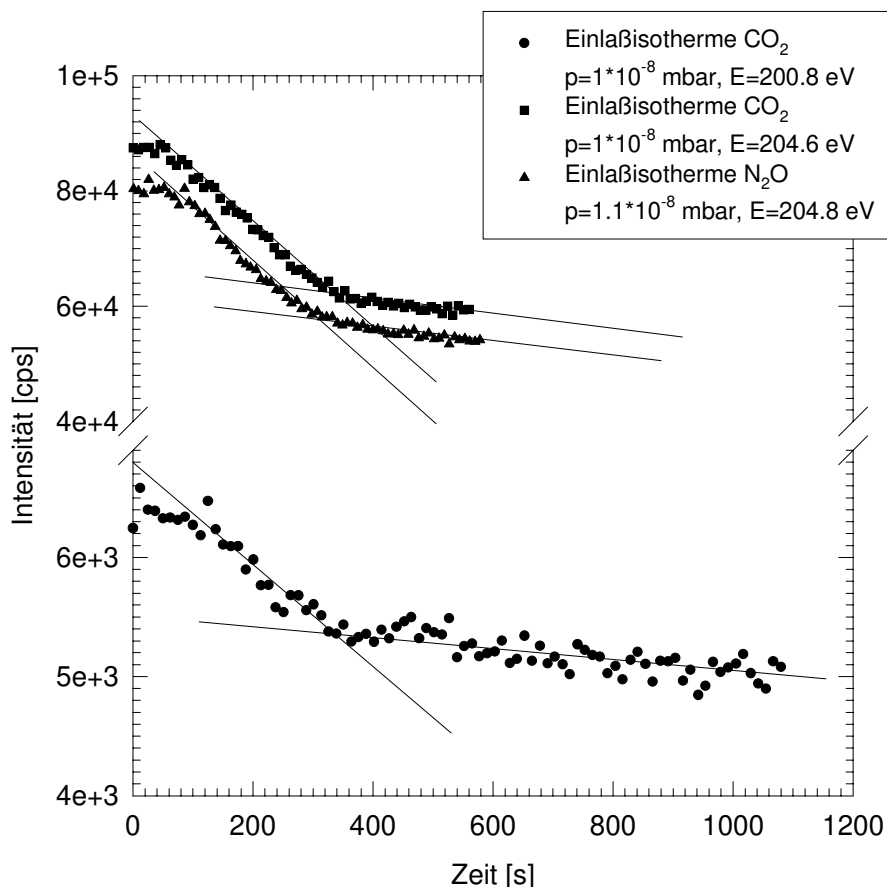


Abb. 5.30: Zeitlicher Verlauf der integralen Intensität des (00)-Beugungsreflexes von unter Stickstoffatmosphäre gespaltenen MgO(100)-Kristallflächen bei der Adsorption von  $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{N}_2\text{O}$  bei 80 K. Die Aufnahme der Datenpunkte wurde mit Beginn der Gasdosierung gestartet.

### 5.2.2 LEED am Adsorbat $\text{CO}_2$ -MgO(100) bei 80 K

Für die Monolage  $\text{CO}_2$  adsorbiert an einer unter UHV gespaltenen MgO(100)-Oberfläche bei 80 K wurde bereits durch LEED-Messungen [80,82,195,318] eine  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur bestimmt und mit HAS [317] bestätigt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit lag der Schwerpunkt der LEED-Untersuchungen daher auf der Untersuchung der Struktur des Adsorbates  $\text{CO}_2$  an MgO(100) in Abhängigkeit von der Präparation der Oberfläche. Im folgenden werden kurz die Ergebnisse der Adsorption an UHV-Spaltflächen zusammengefaßt.

### 5.2.2.1 $\text{CO}_2$ -Adsorption an der MgO(100)-UHV-Spaltfläche

Beugungsbilder der Monolage  $\text{CO}_2$  adsorbiert an MgO(100)-UHV-Spaltflächen wurden aufgenommen, nachdem die vollständige Bedeckung der Oberfläche durch direkte Beobachtung des zeitlichen Verlaufs der Intensität des (00)-Reflexes oder aber durch hinreichende Dosierungszeit sichergestellt war. Die Präparation der Monolage erfolgte immer bei 80 K unter einem Präparationsdruck zwischen  $5 \cdot 10^{-9}$  und  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar. In Abbildung 5.31 sind unter diesen Bedingungen an ein und derselben Spaltfläche erhaltene Beugungsbilder bei Variation der Elektronenenergie dargestellt. In allen sechs sind im Vergleich zu der reinen Oberfläche, deren Qualität vor jedem Experiment mittels LEED kontrolliert wurde, Überstruktureflexe zu beobachten; sie zeigen als Funktion der Energie eine Oszillation der Intensität, wobei einige Reflexe bei bestimmten Energien nahezu vollständiger Auslöschung unterliegen. Am eindeutigsten ist die Überstruktur in Abbildung 5.31 C und D bei 204.8 eV zu erkennen. Das beobachtete Beugungsbild entspricht auch hier einer  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur, die aus zwei um  $90^\circ$  gegeneinander gedrehten Adsorbatdomänen gebildet wird. Bei allen Elektronenenergien fehlen die Überstruktureflexe der (h0)-Beugungsordnung mit ungeradem h, ein Hinweis auf eine Gleitspiegelebene, deren Orientierung parallel zur langen Kante der Elementarzelle verläuft. Da, wie bereits beschrieben, die Methode der Beugung langsamer Elektronen eine endliche Eindringtiefe in den Kristall besitzt, die zum Auftreten der dritten Laue-Bedingung und zur Variation der Intensität mit der Elektronenenergie führt, kann mittels LEED der eindeutige Nachweis der Gleitspiegelebene nur durch Messung der Beugungsbilder über einen weiten Energiebereich, in dem die fehlenden Reflexe nie beobachtet werden, geführt werden. Für das System  $\text{CO}_2$ -MgO(100) wurde in den LEED-Messungen die Energie aufgrund des hohen Zeitbedarfs mit dem SPA-LEED-System nur in den dargestellten, engen Grenzen variiert. Das Vorhandensein der Gleitspiegelebene parallel zur langen Kante der Elementarzelle wird aber durch HAS-Messungen bestätigt, in denen ebenfalls die Überstruktureflexe mit (h0)-Beugungsordnung bei ungeradem h fehlen [317]. Mit HAS kann diese Aussage wesentlich zuverlässiger auch durch Messung bei nur einer Einfallenergie getroffen werden, da die Streuung an einer Iso-Elektroendichte-Fläche der Schicht erfolgt und die Helium-Atome nicht in das Gitter eindringen, so daß nur zwei Laue-Bedingungen zu berücksichtigen sind.

Das reziproke und das reale Gitter der  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur sind in Abbildung 5.32 zusammen mit der verwendeten Nomenklatur der Überstruktureflexe dargestellt.

Sowohl in LEED-Untersuchungen von SUZANNE et al. [80,82] als auch Messungen von MEINE [195] wurde bei bestimmten Kristallen und Elektronenenergien beobachtet, daß weitere Überstruktureflexe vollständig ausgelöscht waren. In Abbildung 5.33 ist ein von MEINE nach Adsorption von  $\text{CO}_2$  an einer frisch unter UHV gespaltenen Oberfläche erhaltenes Beugungsbild abgebildet [195]. Ausgelöscht sind alle Reflexe, die nur von einer der Adsorbatdomänen geliefert werden können (mit Pfeilen markiert), d.h. für diesen Kristall wird eine extreme Ungleichverteilung der beiden um  $90^\circ$  gegeneinander gedrehten Adsorbatdomänen unter Umständen sogar das völlige Fehlen einer von ihnen gefunden.

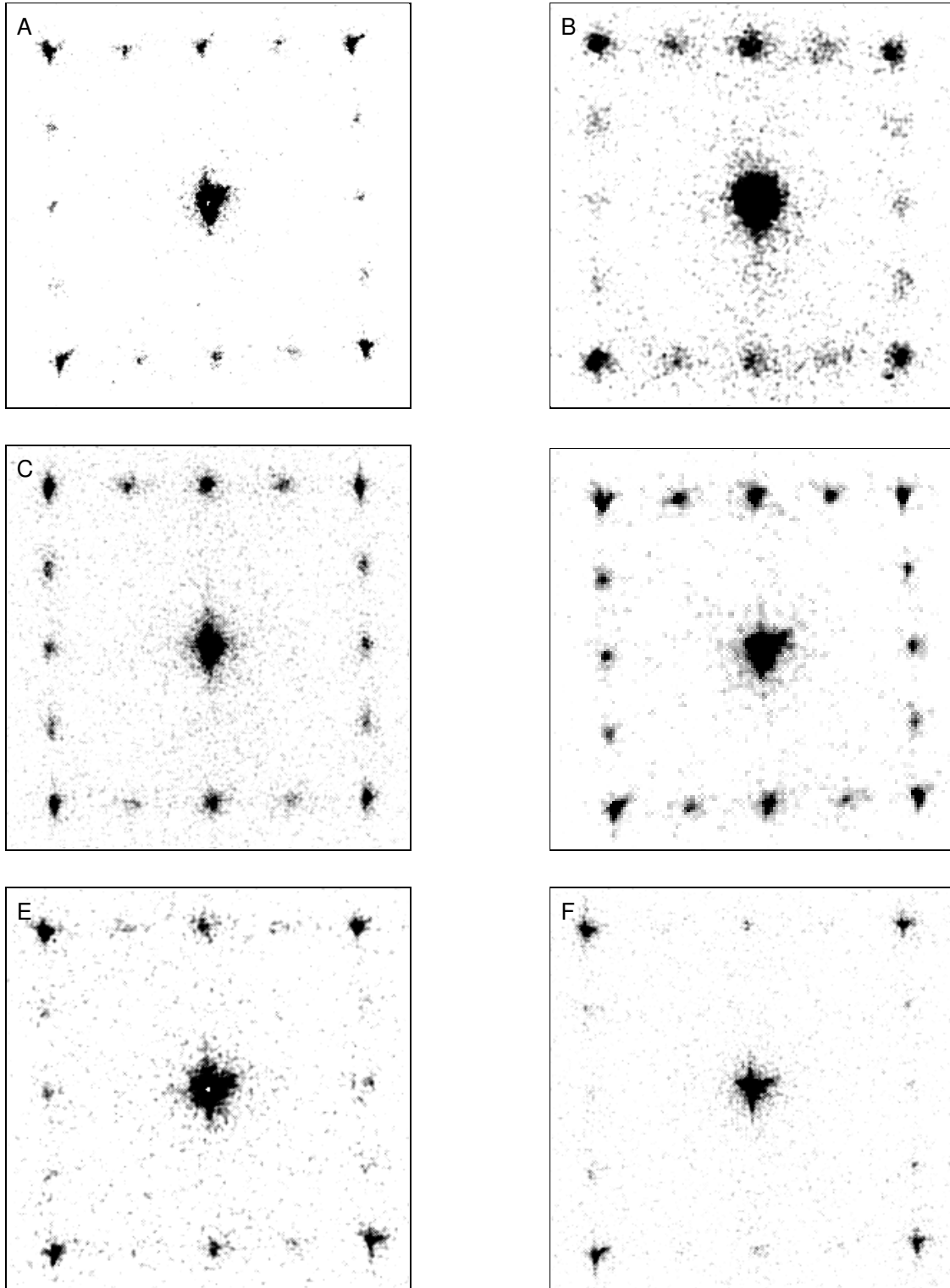


Abb. 5.31: Beugungsbilder der Monolage  $\text{CO}_2$  adsorbiert an  $\text{MgO}(100)$  bei 80 K und einem Dosierungsdruck von  $p(\text{CO}_2)=1 \cdot 10^{-8}$  mbar unter Variation der Elektronenenergie. Alle Bilder sind einmal geglättet.

- A Elektronenenergie 195.8 eV; Skalierung: cps high=80, cps low=30
- B Elektronenenergie 200.8 eV; Skalierung: cps high=80, cps low=30
- C Elektronenenergie 204.8 eV; Skalierung: cps high=150, cps low=30
- D Elektronenenergie 204.8 eV; Skalierung: cps high=120, cps low=30
- E Elektronenenergie 209.8 eV; Skalierung: cps high=120, cps low=30
- F Elektronenenergie 214.8 eV; Skalierung: cps high=150, cps low=30



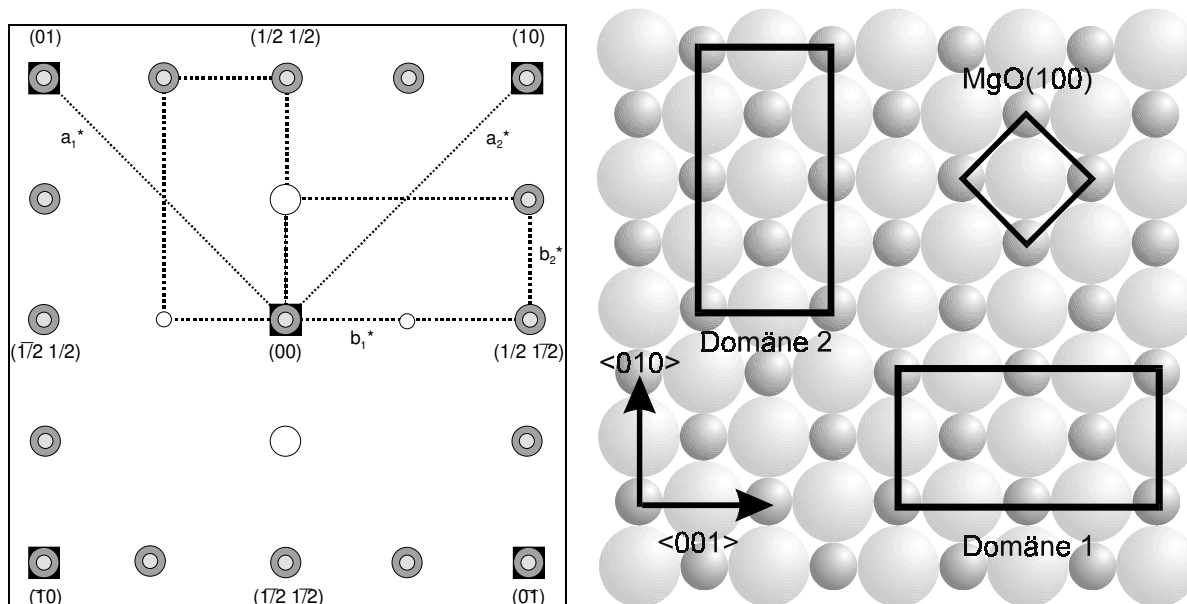


Abb. 5.32 Reziprokes und reales Gitter der  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur des Adsorbates  $\text{CO}_2$ - $\text{MgO}(100)$ .

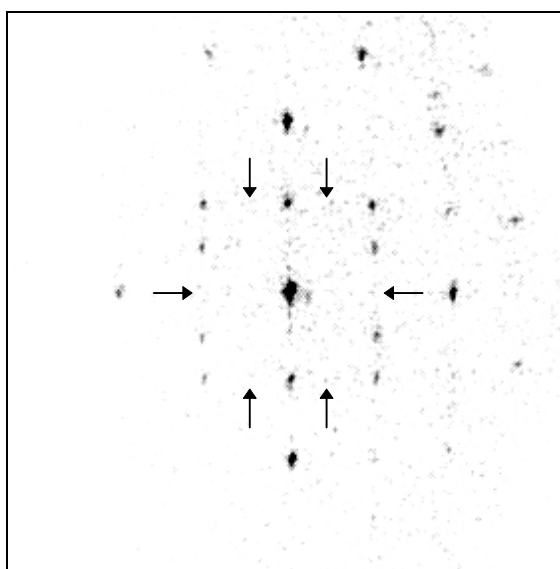


Abb. 5.33: Beugungsbild der Monolage  $\text{CO}_2$  adsorbiert an einer frisch unter UHV gespaltenen  $\text{MgO}(100)$ -Oberfläche bei 82 K und einem Gasdosierungsdruck von  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar. Elektronenenergie 200.8 eV (aus [195]).

Die Beobachtung, daß hier auch die  $(0k)$ -Beugungsreflexe mit ungradzahligem  $k$  fehlen, wird von SUZANNE et al. [80] und von MEINE [195] als Beweis eines weiteren Symmetrieelements, einer zweiten Gleitspiegelebene parallel zur kurzen Kante der Adsorbatelementarzelle, gedeutet. Auch hier müssen aus den oben genannten Gründen die Überstrukturreflexe über den gesamten Energiebereich fehlen. In beiden Untersuchungen werden allerdings keine  $I/V$ -Kurven der interessierenden Reflexe

gezeigt, so daß das Postulat einer zweiten Gleitspiegelebene einer kritischen Diskussion nicht unbedingt standhält. Mit HAS konnte in diesem Fall kein Nachweis geführt werden, da bei allen damit untersuchten Kristallen, offenbar aufgrund der Symmetrie des Spaltprozesses, eine Gleichverteilung der Adsorbatdomänen vorlag und unter diesen Voraussetzungen die potentielle zweite Gleitspiegelebene ohnehin nicht beobachtbar ist. Von MEINE wurde dagegen an allen untersuchten Kristallen eine Ungleichverteilung der Adsorbatdomänen gefunden, die durch Intensitätsunterschiede der Überstrukturreflexe, die nur von jeweils einer Adsorbatdomäne geliefert werden können, angezeigt ist und ebenfalls die Existenz einer zweiten Gleitspiegelebene unterstützen kann [195].

Eine eindeutige Ungleichverteilung der Intensitäten von Überstrukturreflexen gleicher Beugungsordnung wird in den in Abbildung 5.31 vorgestellten Beugungsbildern nicht gefunden. Aufgrund der geringen Intensitäten ist eine quantitative Auswertung mit großen Fehlern behaftet; allerdings deuten die erhaltenen Daten eher auf eine umgekehrte Vorzugsorientierung hin, bei der die Adsorbatdomäne mit der langen Kante der Elementarzelle in  $\langle 001 \rangle$ -Richtung orientiert ist. Der Schluß auf die Existenz einer zweiten Gleitspiegelebene erscheint anhand der vorliegenden Daten nicht eindeutig, so daß an dieser Stelle nur sicher auf eine 2D-Raumgruppe mit mindestens pg-Symmetrie geschlossen werden kann.

Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß der für das Adsorbat beobachtete Bruch der Vierfachsymmetrie bereits für die reine Oberfläche nach Spaltung in  $\langle 001 \rangle$ -Richtung gefunden werden konnte. Wie in Kapitel 5.1.2 beschrieben, wird die beobachtete Rautenform der Substratspots, deren Halbwertsbreite mit der Elektronenenergie variiert, durch eine bevorzugte Orientierung der beim Spaltprozeß induzierten Stufen in  $\langle 001 \rangle$ -Richtung interpretiert. Diese Stufenverteilung kann vermutlich orientierend auf die Ausrichtung der Wachstumskeime bei der Adsorption wirken.

Die Stabilität der Beugungsbilder mit der Zeit bei Elektronenbeschuß ist begrenzt; qualitativ gute Bilder werden nur für wenige Stunden erhalten. Die Degradation der  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur durch Elektronenbeschuß kann entweder auf eine Veränderung des Substrates oder Adsorbates direkt durch die Einwirkung des Elektronenstrahls oder aber auf die Akkumulation von Fremdmolekülen aus dem Restgas auf der Oberfläche zurückzuführen sein. Eine Störung des Adsorbates, wie z.B. für das System CO-NaCl(100) beobachtet [75,156], erscheint hier allerdings weniger wahrscheinlich, da der Beobachtungszeitraum nicht direkt eine Funktion der Beschußzeit des Adsorbates mit Elektronen ist: Es zeigt sich, daß der Beobachtungszeitraum der Monoschicht auch durch Untersuchungen des reinen Substrates vor der Adsorption verkürzt wird. Daher ist eine Einwirkung des Elektronenstrahls auf die Oberfläche selbst oder eine Kontamination durch Koadsorption oder Verdrängungsadsorption aus dem Restgas wahrscheinlicher. Eine genaue Analyse der Ursache, z.B. durch gezielte Untersuchung der Reflexprofile des Substrats und des Adsorbats als Funktion der Beschußzeit oder durch gezielte Zudosierungsexperimente mit  $H_2O$  oder anderen Adsorptiven aus dem Restgas, konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht ausgeführt werden.

Der Befund, daß das Beugungsbild der hochgeordneten  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur mit der Zeit degradiert, bei den Experimenten an unter Stickstoff gespaltenen Oberflächen jedoch kein Einfluß des Elektronenstrahls auf die unter diesen Bedingungen gebildete Adsorptionsphase festgestellt werden konnte (vgl. Kapitel 5.1.3.6), deutet auf eine von vornherein geringere Ordnung in der letztgenannten Schicht hin; sie wird im folgenden Abschnitt näher untersucht.

### 5.2.2.2 $\text{CO}_2$ -Adsorption an unter Stickstoffatmosphäre präparierten MgO(100)-Spaltflächen

Bei der Adsorption von  $\text{CO}_2$  an unter Stickstoffatmosphäre gespaltenen MgO(100)-Kristallen wurden den Experimenten an UHV-Spaltflächen vergleichbare experimentelle Parameter eingestellt; die Adsorption erfolgte bei 80 K und Dosierungsdrücken von  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar bis  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar und wurde durch Verfolgen des zeitlichen Verlaufs der Intensität des (00)-Beugungsreflexes kontrolliert (s. Kapitel 5.2.1). In Abbildung 5.34 sind die bei Variation der Elektronenenergie erhaltenen Beugungsbilder dargestellt.

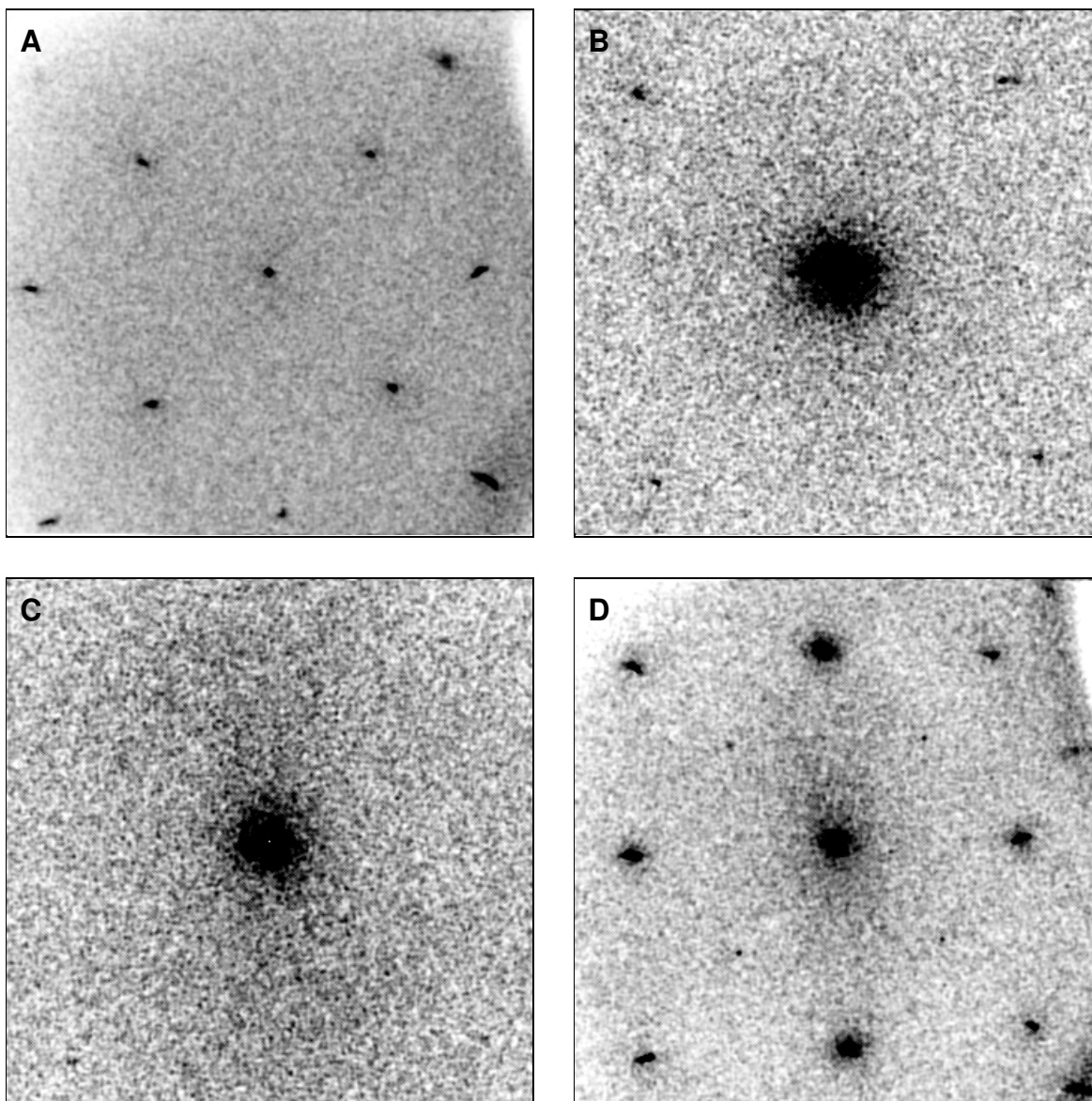


Abb. 5.34: Beugungsbilder des Adsorbates  $\text{CO}_2$  an zwei verschiedenen, unter Stickstoffatmosphäre gespaltenen MgO(100)-Oberflächen bei 80 K und einer Gasdosierung von  $5 \cdot 10^{-9}$ - $1 \cdot 10^{-8}$  mbar. Alle Bilder sind zweimal geglättet.

- A Elektronenenergie 142.0 eV; Skalierung cps high=400, cps low 30
- B Elektronenenergie 183.0 eV; Skalierung cps high=150, cps low 30
- C Elektronenenergie 200.8 eV; Skalierung cps high=150, cps low 30
- D Elektronenenergie 204.8 eV; Skalierung cps high=200, cps low 30

Obwohl in allen Fällen  $\text{CO}_2$ -Adsorption anhand der Abnahme der Intensität aller Reflexe integraler Ordnung nachgewiesen werden konnte, sind in keinem der dargestellten Beugungsbilder Anzeichen für eine Überstruktur enthalten; es werden lediglich Reflexe an denselben Positionen wie auch beim unbedeckten Substrat mit verminderter Intensität beobachtet. Dies stünde in Übereinstimmung mit einer (1x1)-Überstruktur des Adsorbates  $\text{CO}_2$  auf der unter Stickstoffstrom gespaltenen Oberfläche. Zu berücksichtigen ist allerdings das in Abbildung 5.30 dargestellte Aufwuchsverhalten, das auch für lange Dosierungszeiten, d.h. Zeiten, nach denen die Monolage auch unter Annahme sehr kleiner Haftkoeffizienten etabliert sein sollte, keinen konstanten Endwert für die Intensität des (00)-Beugungsreflexes zeigt, sondern eine weitere Abnahme. Dieser Intensitätsverlust mit der Zeit wird auch in den Beugungsbildern für alle beobachtbaren Reflexe gefunden; er deutet auf eine eher ungeordnete Phase vergleichbar dem nicht epitaktischen, polykristallinen Wachstum von 3D-Kondensat hin.

Wie beschrieben, wurden diese Messungen in Rezipient II ausgeführt, in dem LEED- und FTIR-Messungen an derselben Probe möglich waren; die FTIR-Ergebnisse wurden bereits in Kapitel 5.1.3 vorgestellt. Das gegenüber dem an der UHV-Spaltfläche beobachteten völlig andere spektrale Verhalten deutet aufgrund der großen Halbwertsbreiten der Absorptionen ebenfalls auf eine ungeordnete Struktur. Auch das dort gefundene, scheinbar dreidimensionale Wachstum der Absorptionen ist in Einklang mit den LEED-Messungen.

Den eben beschriebenen Resultaten vergleichbare Ergebnisse wurden im Rahmen dieser Arbeit für die Adsorption von  $\text{CO}_2$  an UHV-Spaltflächen bei Temperaturen oberhalb 95 K erhalten. Da nur drei Messungen in diesem Temperaturbereich durchgeführt wurden und die Ergebnisse von den Beugungsbildern in Abbildung 5.34 nicht unterscheidbar sind, werden sie hier nicht näher vorgestellt. Die Daten stehen in guter Übereinstimmung mit LEED-Messungen von SUZANNE et al. [80,82] und HAS-Experimenten von GERLACH [317], in denen für die Adsorption von  $\text{CO}_2$  an  $\text{MgO}(100)$ -UHV-Spaltflächen bei  $T \geq 93$  K ebenfalls keine Hinweise auf eine geordnete, zweidimensionale Lage gefunden wurden. SUZANNE et al. deuten das Verhalten dieser Phase als ungeordnete Struktur, die durch einen Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang entsteht [82].

Eine umfassende Diskussion der Ergebnisse bezüglich der beiden Adsorbatphasen insbesondere an unter UHV gespaltenen  $\text{MgO}(100)$ -Flächen erfolgt anhand der FTIR-spektroskopischen Daten in Kapitel 5.3.3.2.

## 5.2.3 LEED am Adsorbat $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{MgO}(100)$ bei 80 K

### 5.2.3.1 $\text{N}_2\text{O}$ -Adsorption an der $\text{MgO}(100)$ -UHV-Spaltfläche

Im Rahmen der Untersuchung homologer, isoelektronischer Moleküle wurde erstmalig die Adsorption von  $\text{N}_2\text{O}$  an unter UHV gespaltenen  $\text{MgO}(100)$ -Einkristallflächen mit LEED untersucht. Die experimentellen Bedingungen waren den für die LEED-Experimente mit  $\text{CO}_2$  gewählten vergleichbar. Wie in Kapitel 5.2.1 beschrieben, wurde die Adsorption bei 80 K und einem Präparationsdruck von  $5 \cdot 10^{-8}$  bis  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar über den zeitlichen Verlauf der Intensitätsabnahme des (00)-Beugungsreflexes direkt verfolgt.

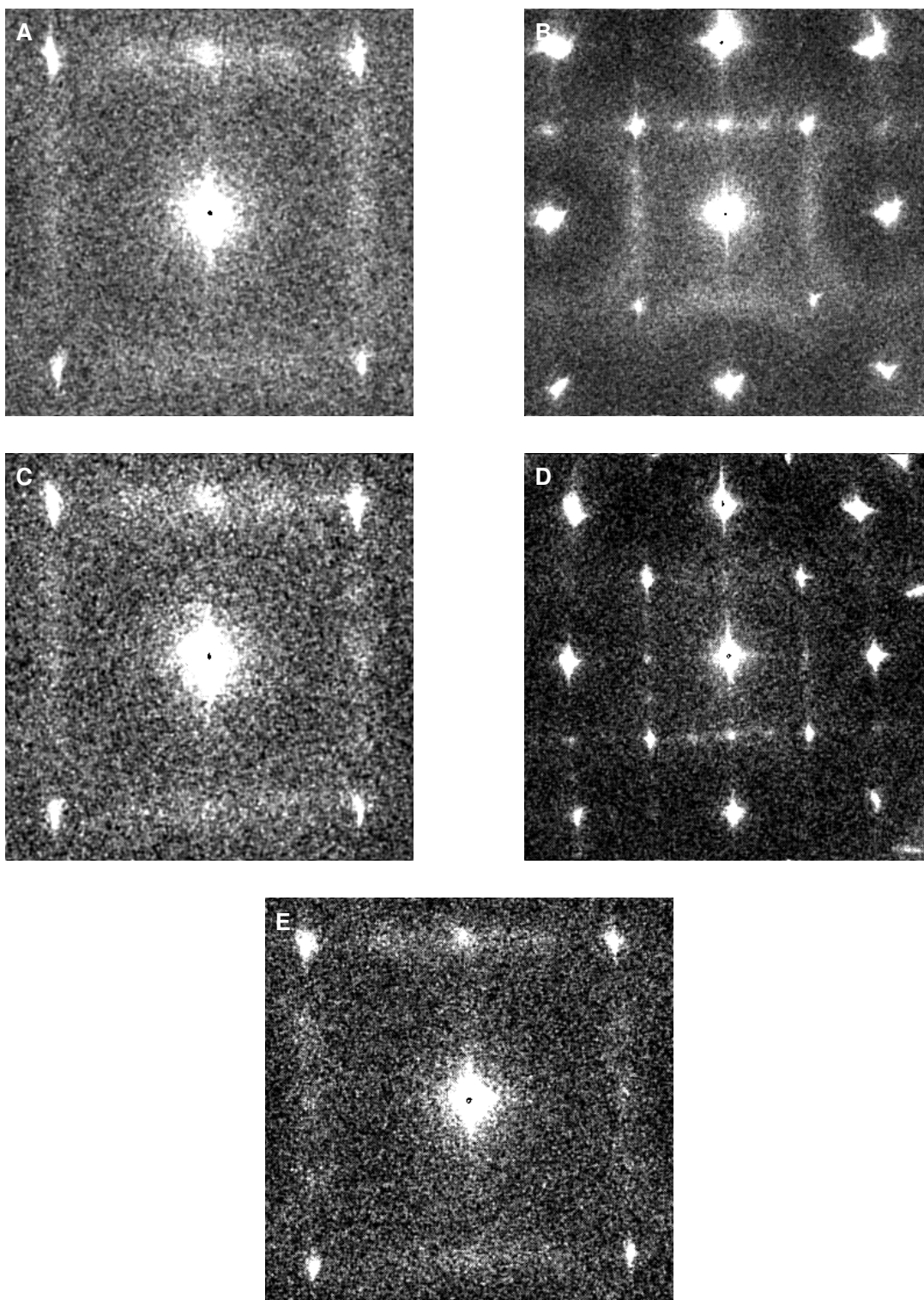


Abb. 5.35: Beugungsbilder des Adsorbates  $\text{N}_2\text{O}$  an verschiedenen, unter UHV gespaltenen MgO(100)-Oberflächen bei 80 K und einem Präparationsdruck  $p(\text{N}_2\text{O}) = 5 \cdot 10^{-8}$  bis  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar. Alle Bilder sind 1x geglättet.

- A Elektronenenergie 205.0 eV; Skalierung: cps high = 180, cps low=30
- B Elektronenenergie 205.0 eV; Skalierung: cps high = 200, cps low=30
- C Elektronenenergie 203.8 eV; Skalierung: cps high = 180, cps low=30
- D Elektronenenergie 203.9 eV; Skalierung: cps high = 200, cps low=30
- E Elektronenenergie 203.9 eV; Skalierung: cps high = 200, cps low=30

Beugungsbilder der Schicht  $\text{N}_2\text{O}$  adsorbiert an  $\text{MgO}(100)$  sind in Abbildung 5.35 dargestellt. In allen Bildern sind Überstrukturreflexe zu beobachten, die auch für das Adsorbat  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{MgO}(100)$  eine  $(2\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur und um  $90^\circ$  gedrehte Adsorbatdomänen anzeigen. Im Vergleich zu den für  $\text{CO}_2$ - $\text{MgO}(100)$  beobachteten Intensitäten der Überstrukturreflexe sind die für  $\text{N}_2\text{O}$  geringer, aber noch deutlich oberhalb der Intensität des Untergrundes. Die Stabilität der LEED-Bilder ist ebenfalls geringer als beim  $\text{CO}_2$ , wo die Überstruktur über einige Stunden beobachtet werden konnte; für  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{MgO}(100)$  verkürzt sich der Beobachtungszeitraum auf ungefähr eine Stunde. Hierfür kann neben den in Kapitel 5.2.2. besprochenen Unsicherheiten bezüglich des Elektronenstroms auf der Probe und der ohnehin geringen Beugungsintensität auch die Empfindlichkeit des vergleichsweise labilen  $\text{N}_2\text{O}$  gegen Elektronenbeschuss verantwortlich sein. Da bei SPA-LEED-Messungen das Beugungsbild Zeile für Zeile über das Channeltron gerastert wird, ergibt sich für Bilder mit hoher Auflösung und gutem Signal-zu-Rausch-Verhältnis eine Meßzeit von mindestens einer Stunde, d.h. im Bereich der maximalen Beobachtungszeit der Adsorbatschicht. Wird das Beugungsbild nach Komplettierung der Monolage gestartet, macht sich die Degradation im unteren Bereich des Scans schon bemerkbar (vgl. Abbildung 5.35 B); wird es dagegen bereits vor Vervollständigung der Monolage gestartet, ist das Beugungsbild im oberen Ausschnitt noch unvollkommen und dafür im unteren Bereich etabliert (vgl. Abbildung 5.35 D). Auch hier wird das Fehlen von  $(h_0)$ -Überstrukturreflexen mit ungeradem  $h$  beobachtet, so daß auch für  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{MgO}(100)$  eine Struktur mit einer Gleitspiegelebene parallel zur langen Kante der Elementarzelle angenommen werden kann.

### 5.2.3.2 $\text{N}_2\text{O}$ -Adsorption an unter Stickstoffatmosphäre präparierten $\text{MgO}(100)$ -Spaltflächen

Wie für das Adsorptiv  $\text{CO}_2$  wurde auch für  $\text{N}_2\text{O}$  die Adsorption an unter Stickstoffatmosphäre gespaltenen  $\text{MgO}(100)$ -Kristallen bei 80 K und einem Dosierungsdruck von  $5\cdot 10^{-8}$  bis  $1\cdot 10^{-7}$  mbar untersucht. Die Adsorption des Gases konnte indirekt durch die Abnahme der Intensität des  $(00)$ -Beugungsreflexes des Substrates gezeigt werden (vgl. Kapitel 5.2.1). Die an zwei verschiedenen Meßtagen nach zwischenzeitlichem 12-stündigen Ausheizen der Probe bei ca.  $250^\circ\text{C}$  erhaltenen Beugungsbilder sind in Abbildung 5.36 dargestellt. Die Ergebnisse sind dem System  $\text{CO}_2$ - $\text{MgO}(100)$  vollkommen vergleichbar. Überstrukturreflexe werden nicht beobachtet, und die Intensität der Beugungsreflexe erreicht mit der Zeit keinen Endwert, sondern sinkt kontinuierlich. Dies weist wieder auf ein wenig geordnetes System hin, das dem 3D-Kondensat vergleichbare Eigenschaften zeigt.

Auch bei diesen Messungen wurden parallel FTIR-spektroskopische Experimente durchgeführt, die ein von der Tieftemperaturphase vollkommen abweichendes Verhalten zeigen und in Kapitel 5.1.3 vorgestellt wurden.

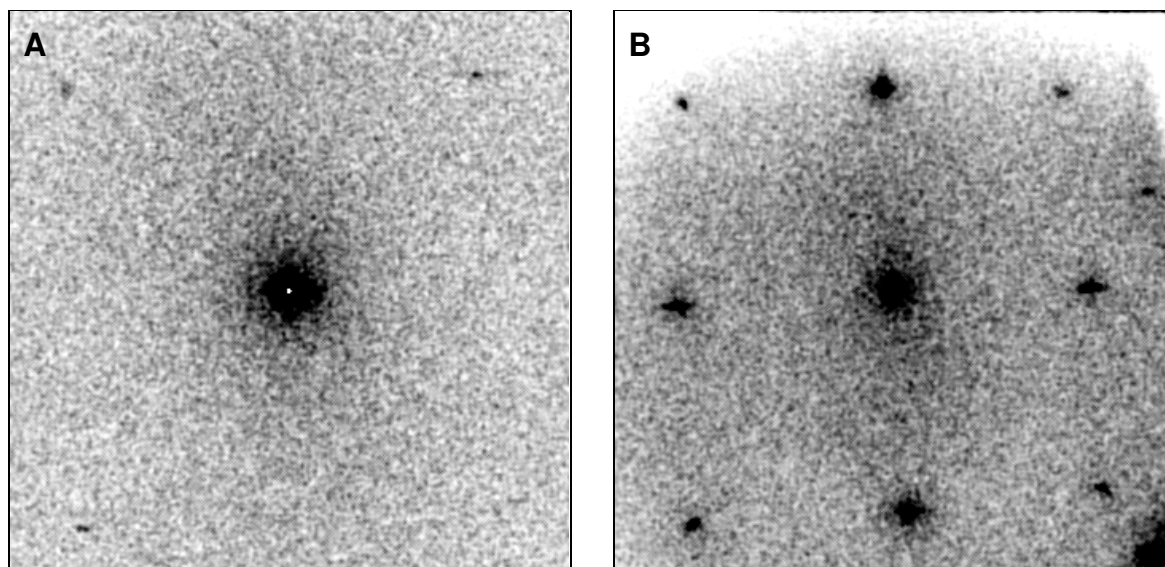


Abb. 5.36: Beugungsbilder des Adsorbats  $\text{N}_2\text{O}$  an einer unter Stickstoffatmosphäre präparierten MgO(100)-Einkristallfläche bei 80 K und  $2 \cdot 10^{-8}$  mbar. Alle Bilder sind 2x geglättet.  
A Elektronenenergie 204.8 eV; Skalierung: cps high 200, cps low 30  
B Elektronenenergie 204.8 eV; Skalierung: cps high 400, cps low 30

#### 5.2.4 $\text{CO}_2$ -Adsorption an MgO(110)

Aufbauend auf Messungen von HENSELER [351] zur Temperatur- und Energieabhängigkeit der LEED-Beugungsbilder der MgO(110)-Oberfläche wurden in dieser Arbeit daran Messungen zur Adsorption von  $\text{CO}_2$  durchgeführt. Die MgO(110)-Einkristalloberflächen (laut Herstellerangabe durch Sägen und Polieren präpariert) wurden kommerziell von der Firma Kelpin erworben und zur Nachbehandlung nur noch einer Reinigung mit absolutem Petrolether im Ultraschallbad unterzogen, bevor der Einbau in den UHV-Rezipienten erfolgte, wo der Kristall dann unter UHV bei Temperaturen bis zu  $700^\circ\text{C}$  ausgeheizt wurde. Die Adsorption von  $\text{CO}_2$  wurde bei 80 K und einem Dosierungsdruck von bis zu  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar durchgeführt. Die so erhaltenen Beugungsbilder der reinen MgO(110)-Oberfläche und des Adsorbates bei zwei verschiedenen Elektronenenergien sind in Abbildung 5.37 dargestellt.

Die Elektronenenergien von 212.0 und 266.0 eV wurden gewählt, da die Untersuchungen von HENSELER bei diesen Energien ein Maximum der gebeugten Intensität gezeigt hatten [351]; die in dieser Arbeit gemessenen Beugungsbilder der reinen Oberfläche zeigten keine signifikanten Unterschiede. Nach Adsorption von  $\text{CO}_2$  wurde, vergleichbar dem geschilderten Verhalten für die Stickstoff-Spaltflächen mit (100)-Orientierung, eine Verringerung der Beugungsintensität, aber keine Ausbildung von Überstrukturreflexen beobachtet. Auch an dieser Fläche liegt also offenbar eine (1x1)-Struktur oder eine ungeordnete Phase vor. Die IR-Spektren von  $\text{CO}_2$ -MgO(110) stützen dieses Resultat (vgl. Kapitel 5.1.3); wie für an unter Stickstoffatmosphäre gespaltene MgO(100)-Flächen werden breite, polarisationsabhängige Absorptionen beobachtet, die denen des  $\text{CO}_2$ -Festkörpers ähneln.



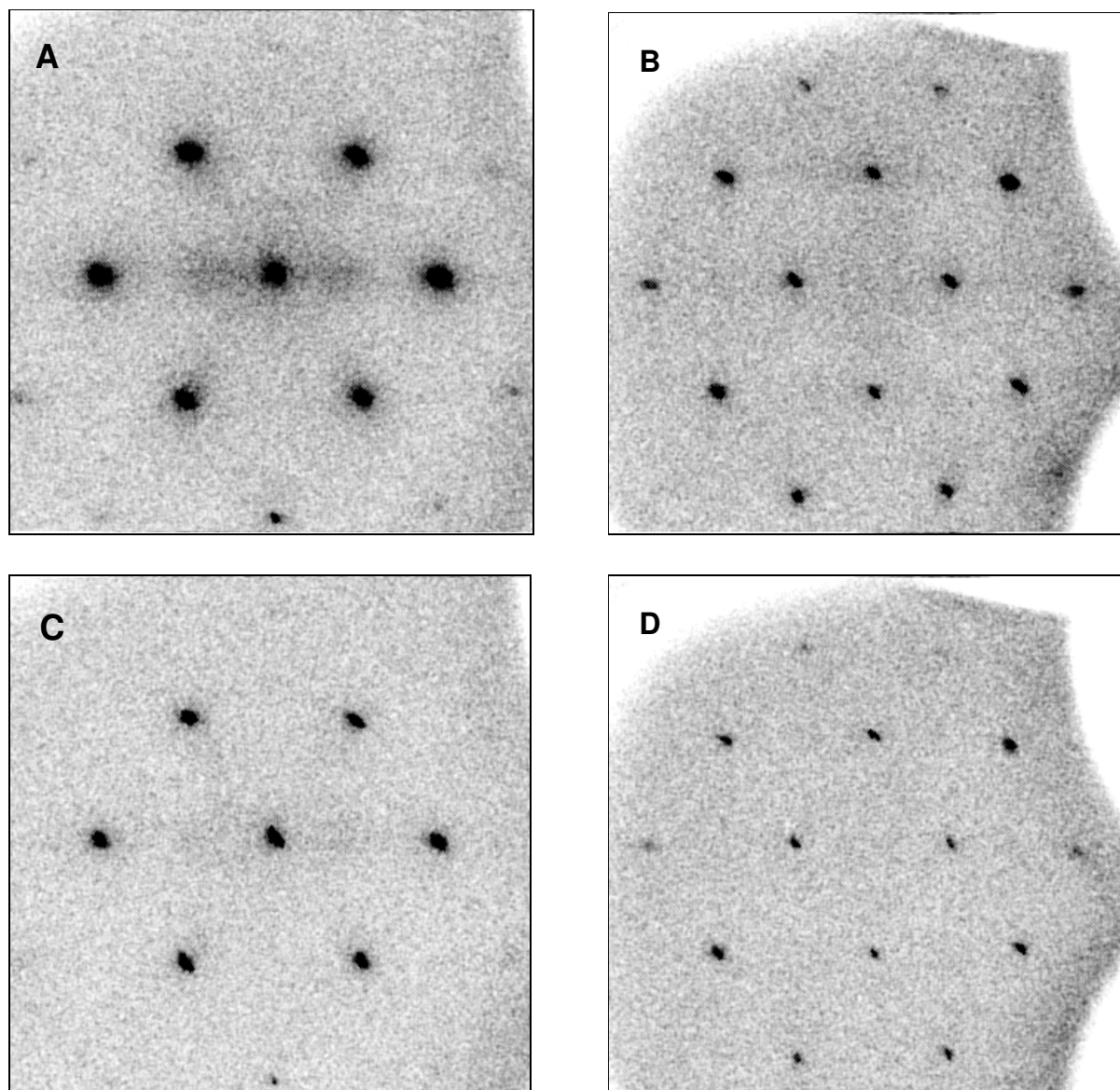


Abb. 5.37: Beugungsbilder der reinen MgO(110)-Oberfläche bei 80 K (oben) und des Adsorbats CO<sub>2</sub> an einer MgO(110)-Einkristalloberfläche bei 80 K und einem Dosierungsdruck von bis zu  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar (unten). Alle Bilder sind einmal geglättet.

A,C Elektronenenergie 266.0 eV; Skalierung: cps high=1500, cps low=100

B,D Elektronenenergie 212.0 eV; Skalierung: cps high=1500, cps low=100

### 5.2.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die LEED-Untersuchungen zur Adsorption von CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O an unterschiedlich präparierten MgO-Einkristallflächen machen deutlich, daß das homologe und isoelektronische Molekül N<sub>2</sub>O dem CO<sub>2</sub> vergleichbare Adsorbate bildet und damit als weitere Informationsquelle auch bezüglich des CO<sub>2</sub> zu einem tieferen Verständnis beitragen kann.

Bei Adsorption an Flächen, die nicht durch Spaltung in situ unter UHV-Bedingungen sondern unter Stickstoffatmosphäre hergestellt wurden, zeigen beide Adsorptive gleiches Verhalten. Es werden für alle Flächen keine von der (1x1)-Struktur des Substrates abweichenden Überstrukturreflexe beobachtet.



tet, obwohl die Adsorption an der Oberfläche unter den gegebenen Bedingungen aufgrund der Intensitätsabnahme aller Reflexe integraler Ordnung während der Gasdosierung sichergestellt ist. Daraus kann geschlossen werden, daß die Einheitszelle dieser Adsorbate entweder ebenfalls  $(1 \times 1)$ -Symmetrie besitzt, oder daß keine langreichweitige Ordnung gegeben ist. Letztere Erklärung wird dabei favorisiert, da die Intensität der Beugungsreflexe mit zunehmender Dosierung wie im Fall von normalem dreidimensionalen Wachstum kontinuierlich sinkt. Eine eindeutige Aussage kann anhand der Daten aus den LEED-Messungen nicht getroffen werden. An dieser Stelle sei auf die weitere Diskussion der Ergebnisse für diese Adsorbatphase im Zusammenhang mit FTIR-spektroskopischen Untersuchungen in Kapitel 5.3.3.2 verwiesen.

Für die Adsorption von  $\text{CO}_2$  oder  $\text{N}_2\text{O}$  bei 80 K an in situ unter UHV gespaltenen MgO(100)-Kristallen wird jeweils eine hochgeordnete Phase gefunden, die eine  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur besitzt und aus um  $90^\circ$  gegeneinander rotierten Adsorbatdomänen gebildet wird. Das Fehlen der  $(h0)$ -Beugungsreflexe mit ungeradem  $h$  zeigt das Vorhandensein einer Gleitspiegelebene parallel zur langen Kante der rechteckigen Elementarzelle an. Die durchgeführten Messungen lassen keine weitere Einschränkung durch zusätzliche Symmetrieelemente zu. Die Ergebnisse gestatten aber dennoch eine deutliche Einschränkung der in Frage kommenden Raumgruppen. Geht man zunächst von allen rechteckigen

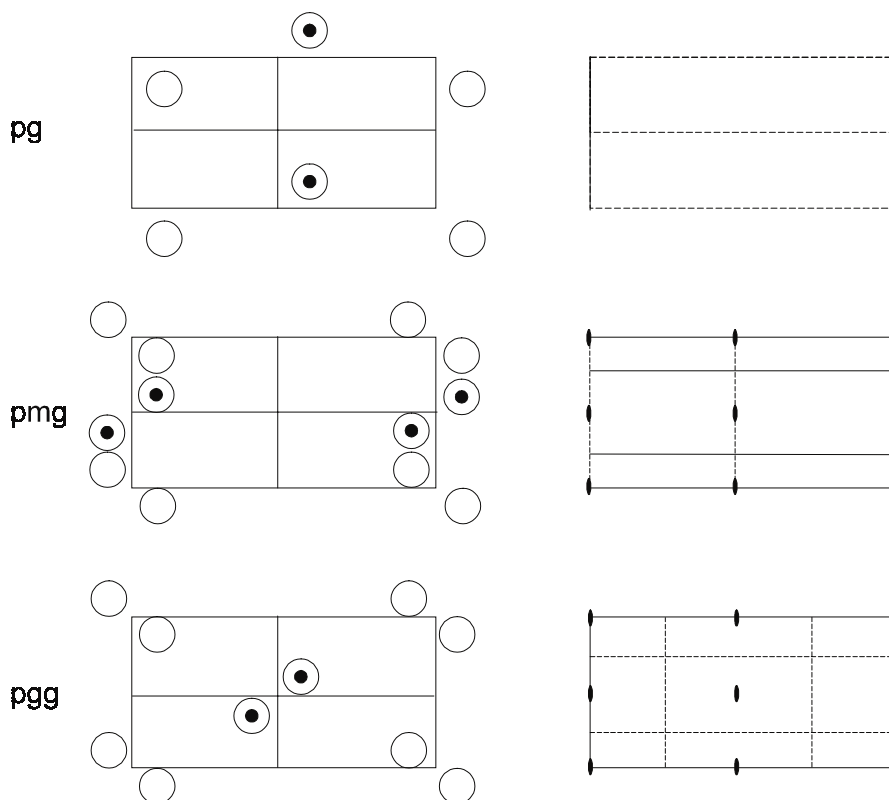


Abb. 5.38: Die für die Adsorbate  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  an der in situ unter UHV präparierten MgO(100)-Oberfläche unter Berücksichtigung der LEED-Experimente für die  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur in Frage kommenden Raumgruppen unter Angabe der Adsorptionsplätze in allgemeiner Lage (links) und der in der Elementarzelle enthaltenen Symmetrieelemente (rechts) nach [399].

Raumgruppen (pm, pg, cm, pmm, pmg, pgg, cmm) erweitert um p1 und p2 aus, so entfallen die Raumgruppen p1, p2, pm und pmm sofort, da diese Strukturen keine Gleitspiegelebenen besitzen. Da außerdem die Auslöschungsregel für zentrierte Elementarzellen, daß nur Reflexe mit Miller-Indizes  $h + k = 2n$  beobachtbar sind, verletzt ist, können auch die Raumgruppen cm und cmm ausgeschlossen werden, so daß im folgenden nur noch die Raumgruppen pmg, pg und pgg Berücksichtigung finden müssen; sie sind in Abbildung 5.38 dargestellt.

Die Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle kann durch diese Messungen nicht direkt ermittelt werden; sie muß aufgrund der Existenz einer Gleitspiegelebene jedoch gradzahlig sein. Die mit LEED bestimmte Elementarzelle nimmt eine Fläche von  $35.45 \text{ \AA}^2$  ein. Unter der Annahme von 2 bzw. 4 Molekülen je Elementarzelle ergibt sich eine Flächendichte des Adsorbates von  $5.64 \cdot 10^{14}$  bzw.  $1.13 \cdot 10^{15} \text{ CO}_2$ - oder  $\text{N}_2\text{O}$ -Molekülen je  $\text{cm}^2$ . Verglichen mit der Adsorbatdichte von  $6.31 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  im Adsorbat  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(100)$ , das eine  $(2 \times 1)$ -Struktur bildet, oder mit der im  $\text{CO}_2$ -Festkörper größten Dichte von  $7.45 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  in der  $(111)$ -Fläche erscheint eine Anzahl von zwei Molekülen je Adsorbatelementarzelle plausibel. Nicht in Betracht gezogen wird hier eine Bilage  $\text{CO}_2$ , in der aus sterischen Gründen problemlos vier Moleküle enthalten sein könnten, da bisher kein System bekannt ist, in dem für  $\text{CO}_2$  die Bildung einer Bilage nachgewiesen wurde.

Mit einer Dichte von zwei Molekülen in der Adsorbatelementarzelle können für die Raumgruppen pg, pmg und pgg mögliche Adsorptionsplätze aufgezeigt werden; sie sind in Abbildung 5.39 dargestellt. pgg-Symmetrie erfordert liegende, pmg-Symmetrie antiparallel ausgerichtete Moleküle; der Azimutwinkel der Moleküle in pg- und pgg-Symmetrie ist beliebig.

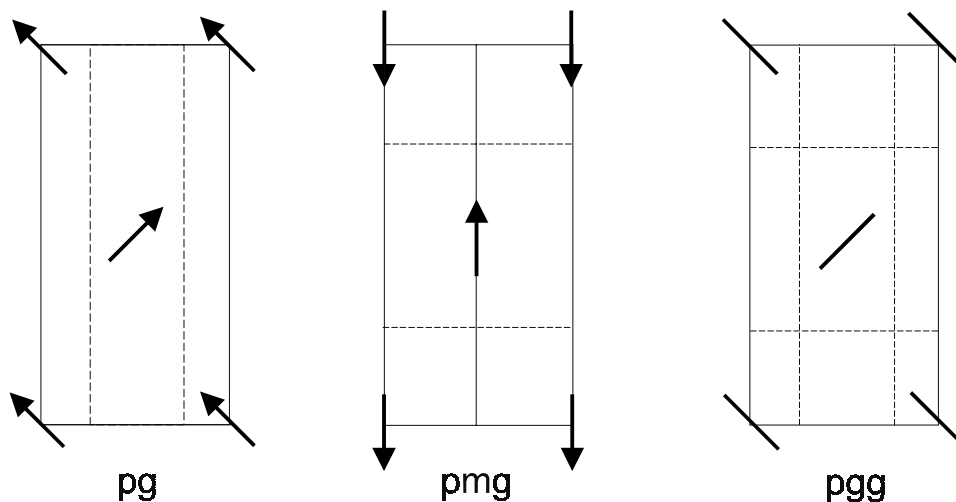


Abb. 5.39: Molekülorientierungen in der  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur in den in Frage kommenden Raumgruppen unter der Voraussetzung von zwei Molekülen in der Elementarzelle. Striche symbolisieren liegende, Pfeile geneigte Moleküle.

Die hier zusammengefaßten Strukturparameter ergeben sich direkt aus den SPA-LEED-Messungen an den Adsorbaten  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{MgO}(100)$ . Zusätzliche Informationen wurden mit polarisationsabhängiger FTIR-Spektroskopie gewonnen; die spektroskopischen Ergebnisse werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

### 5.3 FTIR-Spektroskopie an den Adsorbaten CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>O-MgO(100)

Infrarotspektroskopische Untersuchungen mit polarisierter Strahlung eignen sich hervorragend zur Untersuchung geordneter Adsorbate an definierten Isolator-Einkristallflächen. Dies wird eindrucksvoll anhand der Systeme CO<sub>2</sub>-NaCl(100) [46,47,57,67,68,74,148,157-159,161,163-166,184] und CO-NaCl(100) [44,45,49-54,56,58,66,148-154] belegt, für die eine Vielzahl derartiger Experimente genaue Kenntnisse über Struktur, Thermodynamik, Kinetik und Dynamik des jeweiligen Adsorbates geliefert haben. Ähnlich detaillierte Informationen wurden auch hier für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Adsorbate CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>O-MgO(100) erwartet; gleichzeitig kann der Vergleich dieser beiden mit den bereits wohluntersuchten Systemen an Isolator-Einkristallflächen dazu beitragen, das Verständnis der Physisorption an Isolator-Einkristallflächen auf eine breitere Basis zu stellen.

#### 5.3.1 Polarisationsabhängige Transmissions-FTIR-Spektroskopie an den Monolagen CO<sub>2</sub>-MgO(100) und N<sub>2</sub>O-MgO(100) bei 80 K

Erste Untersuchungen zur Adsorption von Kohlendioxid an Magnesiumoxid-Einkristallflächen wurden im Arbeitskreis HEIDBERG bereits von MEINE und im Rahmen einer Diplomarbeit von REDLICH ausgeführt (vgl. Kapitel 2.3.2; [189,190,193-195,318]). An in situ-präparierten MgO(100)-Spaltflächen wurde die Ausbildung einer hochgeordneten Monolage, die spektroskopisch durch scharfe, polarisationsabhängige Absorptionen bei 2334 und 2306 cm<sup>-1</sup> gekennzeichnet ist, beobachtet. Die Aufklärung der Struktur für diese Schicht, die von MEINE [195] insbesondere durch Isotopomerenmischexperimente und anhand der Auswertung der Polarisationsabhängigkeit bei senkrechtem Strahlungseinfall versucht wurde, gelang jedoch nicht eindeutig, da einige spektrale Parameter wie z.B. die Linienform kein konsistentes Bild ergaben. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden diesbezügliche Untersuchungen systematisch fortgesetzt und durch Studien an dem homologen und isoelektronischen Molekül N<sub>2</sub>O erweitert. Wie bereits die Experimente mittels SPA-LEED gezeigt haben (vgl. Kapitel 5.2), bilden die beiden Adsorptive vergleichbare Adsorbatstrukturen aus, was erwarten läßt, daß durch den Vergleich der beiden Adsorbate weitergehende Informationen gewonnen werden können. Darüber hinaus wurde eine Erweiterung des Kenntnisstandes auch bezüglich Thermodynamik, Dynamik und Kinetik dieser Systeme angestrebt.

Im folgenden Kapitel werden die spektroskopischen Resultate der Transmissionsmessungen im Spektralbereich der asymmetrischen Streckschwingung  $\nu_3$  für die Monolagen CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O adsorbiert an in situ unter UHV präparierten MgO(100)-Oberflächen bei 80 K vorgestellt. Soweit möglich, werden die Resultate für beide Adsorptive nebeneinander gezeigt, da viele Ergebnisse unter den gleichen Gesichtspunkten zu diskutieren sind und durch den direkten Vergleich weiterführende Schlüsse gezogen werden können. Bereits hier sei vorweg bemerkt, daß die Auswertung der Infrarotspektren bezüglich struktureller Parameter, wie molekularer Azimuth- oder Neigungswinkel, nicht so geradlinig möglich ist wie z.B. für die "Modellsysteme der Physisorption" CO<sub>2</sub>- und CO-NaCl(100); die hier vorgestellten Spektren werden diesbezüglich daher teilweise in den folgenden Abschnitten, teilweise aber auch erst später in Kapitel 6. im Zusammenhang mit Modellrechnungen ausgewertet und diskutiert.

### 5.3.1.1 Wachstum und Existenzbereich der Adsorbatschichten CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>O-MgO(100) bei 80 K

Der Wachstumsmechanismus geordneter Schichten CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O adsorbiert an in situ unter UHV präparierten MgO(100)-Einkristallspaltflächen, für die mit SPA-LEED (vgl. Kapitel 5.2) eine  $(2\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur und Wachstum in großen Inseln gefunden wurde, wurde auch infrarotspektroskopisch untersucht. In Abbildung 5.40 sind während fortschreitender Adsorption von CO<sub>2</sub> an MgO(100) bei 80 K aufgezeichnete IR-Spektren im Spektralbereich der asymmetrischen Streckschwingung  $\nu_3$  darge-

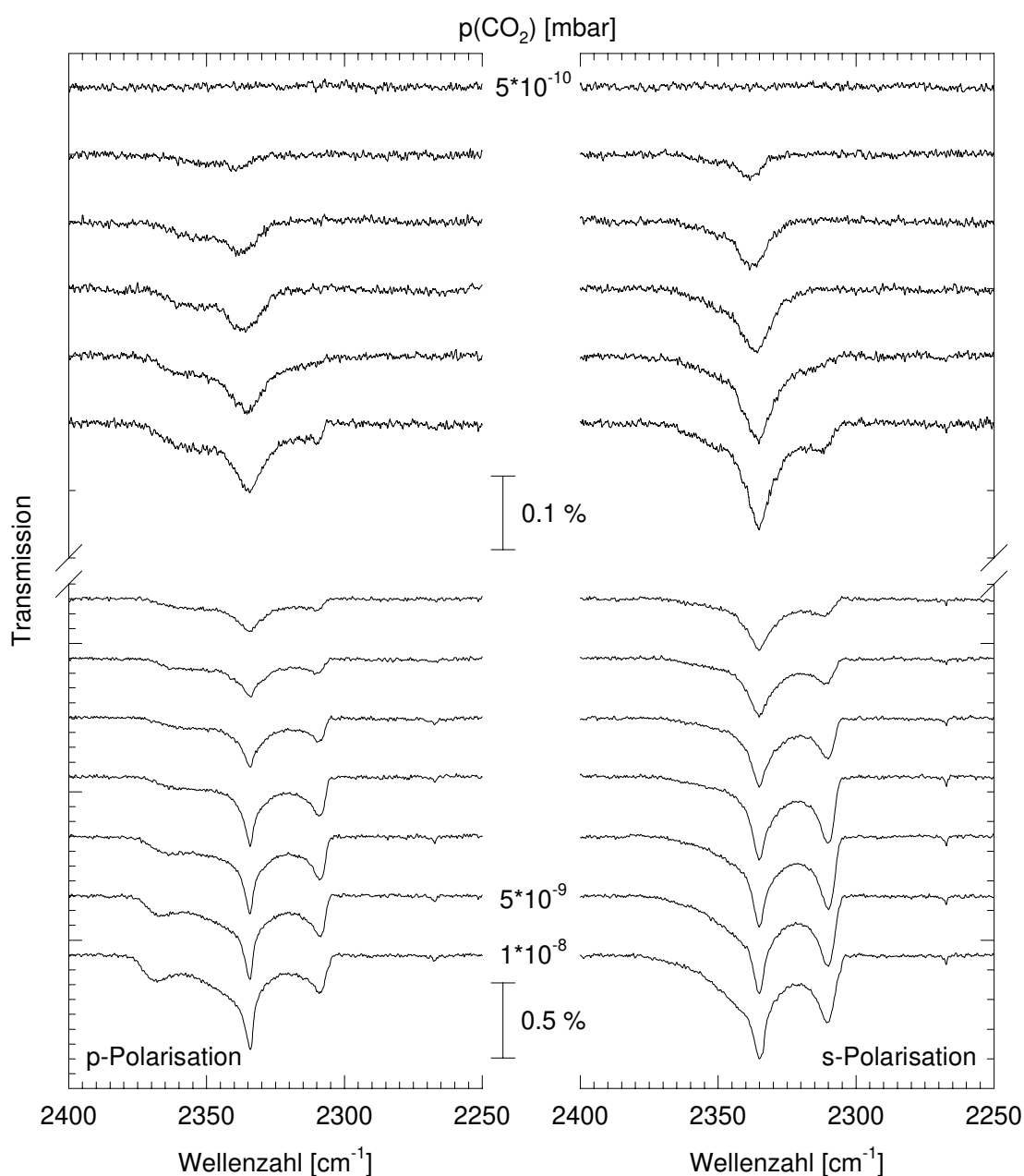


Abb. 5.40: Aufwuchsverhalten von CO<sub>2</sub> adsorbiert an MgO(100) unter isothermen Bedingungen bei  $T = 80 \text{ K}$  und  $p(\text{CO}_2) = 5 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$  bzw.  $p(\text{CO}_2) = 5 \cdot 10^{-9}$  und  $1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$  für die unteren beiden Spektrenpaare. Auflösung  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ , Einfallswinkel  $\alpha = 45^\circ$ .

stellt. Das Aufwachsen der Monolage wurde bei dieser Temperatur zunächst bei einem integralen Dosierungsdruck von  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar als Funktion der Zeit verfolgt; nach Erreichen eines Gleichgewichtszustandes wurde eine Druckerhöhung auf  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar und anschließend  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar durchgeführt (vgl. die unteren beiden Spektrenpaare). Die gesamte Dosierungszeit, d.h. die Zeit zwischen dem ersten und dem letzten dargestellten Spektrenpaar, betrug unter diesen Bedingungen mehr als 5 Stunden. Ausgehend von der reinen MgO(100)-Oberfläche kann nach einer Dosierungsdauer von ca. 30 Minuten unter diesen experimentellen Bedingungen eine erste, breite Absorption bei einer Frequenz von  $2338 \text{ cm}^{-1}$  in p- und s-Polarisation nachgewiesen werden; mit zunehmender Belegung verschiebt sie sich zu  $2334 \text{ cm}^{-1}$ , d.h. zu kleineren Wellenzahlen. Parallel dazu bildet sich ein breiter Untergrund aus, der insbesondere als Schulter bei  $\sim 2355 \text{ cm}^{-1}$  deutlich wird; er ist auch allen weiteren Spektren unterlegt. Im letzten Spektrenpaar der oberen Sequenz in Abbildung 5.40 ist erstmalig neben der Absorption bei  $2334 \text{ cm}^{-1}$  eine weitere bei  $2308 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten; gleichzeitig wird eine Verringerung der Halbwertsbreite der erstgenannten Bande gefunden. Beide wachsen bei dem gegebenen Druck von  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar mit zunehmender Bedeckung im gleichen Verhältnis zueinander und erfahren keine Frequenzverschiebung. Die letzten beiden Spektrenpaare, die nach Druckerhöhung aufgenommen wurden, zeigen lediglich eine sehr geringe Zunahme der integralen Absorption, d.h. die vollständige Schicht CO<sub>2</sub> an MgO(100) ist bei 80 K und einem Präparationsdruck von ca.  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar herstellbar.

Im Vergleich dazu ist das Wachstumsverhalten von N<sub>2</sub>O adsorbiert an MgO(100) in Abbildung 5.41 gezeigt. Die isotherme Adsorption wurde hier bei 80 K und einem Anfangsdruck  $p(\text{N}_2\text{O}) = 1 \cdot 10^{-9}$  mbar unter anschließenden Druckerhöhungen bis auf  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar durchgeführt. Die gesamte Dosierungszeit zwischen erstem und letztem dargestellten Spektrum betrug mehr als 5.5 Stunden.

Die erste Absorption von N<sub>2</sub>O wird nach ca. 30 Minuten bei einer Frequenz von  $2240 \text{ cm}^{-1}$  detektiert; sie nimmt im Verlauf der Adsorption nur noch geringfügig zu und erfährt bei zunehmender Gesamtbelegung eine leichte Rotverschiebung. In den folgenden Spektrenpaaren werden zwei weitere, sehr scharfe Absorptionen bei  $2229.4 \text{ cm}^{-1}$  und  $2216.1 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet, deren integrale Absorptionen im gleichen Verhältnis wachsen und deren Frequenzen und Halbwertsbreiten belegungsunabhängig sind. Bei 80 K wird bei einem Gleichgewichtsdruck von  $2 \cdot 10^{-8}$  mbar die Sättigung der N<sub>2</sub>O-Schicht gefunden.

Die in Abbildung 5.40 und 5.41 dargestellten Spektren zeigen, wie bereits die LEED-Experimente, daß auch das spektrale Verhalten der Adsorptive CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O bei Adsorption an MgO(100) beim Wachstum des im folgenden so bezeichneten 2D-Kondensats bis zur Sättigungsbelegung vergleichbar ist: Zunächst werden relativ breite Absorptionen gefunden, die schnell sättigen und eine belegungsabhängige Frequenzverschiebung erfahren. Die Tatsache, daß diese Absorptionen vor allen anderen beobachtbar sind, und ihre großen Halbwertsbreiten sind Indiz für Adsorption an Defekten, wie z.B. den mit LEED nachgewiesenen Stufen; allerdings ist auch ein "regulärer", energetisch ausgezeichneter Adsorptionsplatz durch diese Messungen a priori nicht auszuschließen. Die hochgeordnete Schicht ist dagegen durch zwei klar nachweisbare, scharfe Banden charakterisiert, deren integrale Absorptionen im gleichen Verhältnis zueinander wachsen und deren Frequenzen und Halbwertsbreiten belegungsunabhängig sind. Diese Resultate sprechen in Übereinstimmung mit den LEED-Ergebnissen für ein Wachstum der CO<sub>2</sub>- bzw. N<sub>2</sub>O-Schicht(en) in (großen) Inseln.

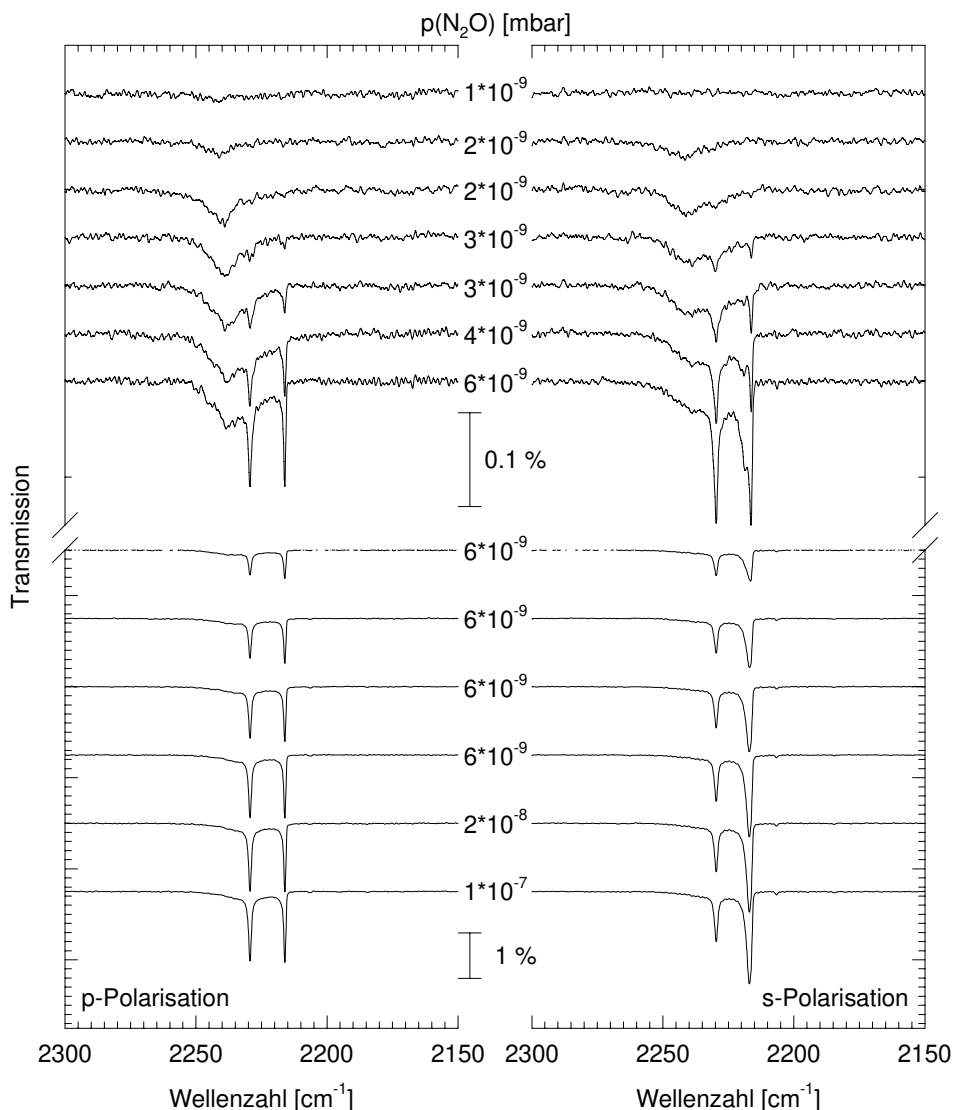


Abb. 5.41: Aufwuchsverhalten von N<sub>2</sub>O adsorbiert an MgO(100) unter isothermen Bedingungen bei T = 80 K und  $p(\text{N}_2\text{O}) = 1 \cdot 10^{-9}$  und  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar. Auflösung  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ , Einfallswinkel  $\alpha = 45^\circ$ .

In Übereinstimmung mit dem im Vergleich zu CO<sub>2</sub> höheren Dampfdruck des N<sub>2</sub>O ist bei gleicher Adsorptionstemperatur die Sättigung der N<sub>2</sub>O-Schicht erst bei einem um mehr als eine Zehnerpotenz höheren Druck erreichbar; unter Annahme vergleichbarer Haftkoeffizienten der beiden Adsorptive ergibt sich daher eine kleinere Adsorptionswärme für N<sub>2</sub>O.

Um den Existenzbereich der zweidimensionalen gesättigten Schicht gegenüber demjenigen des 3D-Kondensats abzustecken, wurde der Dosierungsdruck nach Sicherstellung der Sättigungsbelegung sukzessive erhöht. Die für CO<sub>2</sub> erhaltenen Spektren sind in Abbildung 5.42 gezeigt; sie wurden an einer anderen Oberfläche und unter geringfügig anderen Präparationsbedingungen erhalten als die in der Abbildung 5.40 gezeigten Spektren. Eine Veränderung des spektralen Verhaltens der 2D-kondensierten Phase, die sich bei 77 K unter  $p(\text{CO}_2) = 5 \cdot 10^{-9}$  mbar innerhalb von 30 Minuten gebildet hatte, konnte erst bei Druckerhöhung um eine Zehnerpotenz auf  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar nachgewiesen werden: Zusätzlich zu den Absorptionen bei  $2334 \text{ cm}^{-1}$  und  $2306 \text{ cm}^{-1}$  sind jetzt weitere Absorptionen bei  $2345 \text{ cm}^{-1}$

mit p- und s-Polarisation sowie bei 2376 cm<sup>-1</sup> nur mit p-Polarisation beobachtbar. Die erstgenannte Absorption steht in Übereinstimmung mit den Literaturwerten für den CO<sub>2</sub>-Festkörper [215,216]. Die hochfrequente Absorption wurde bei dünnen CO<sub>2</sub>-Filmen in Transmissionsmessungen bei nicht-senkrechttem Strahlungseinfall ebenfalls bereits früher beobachtet und in der Literatur als longitudinale optische Mode interpretiert [46,400-402]; sie kann allerdings auch als Multireflexionsbande aufgefaßt werden [173,208].

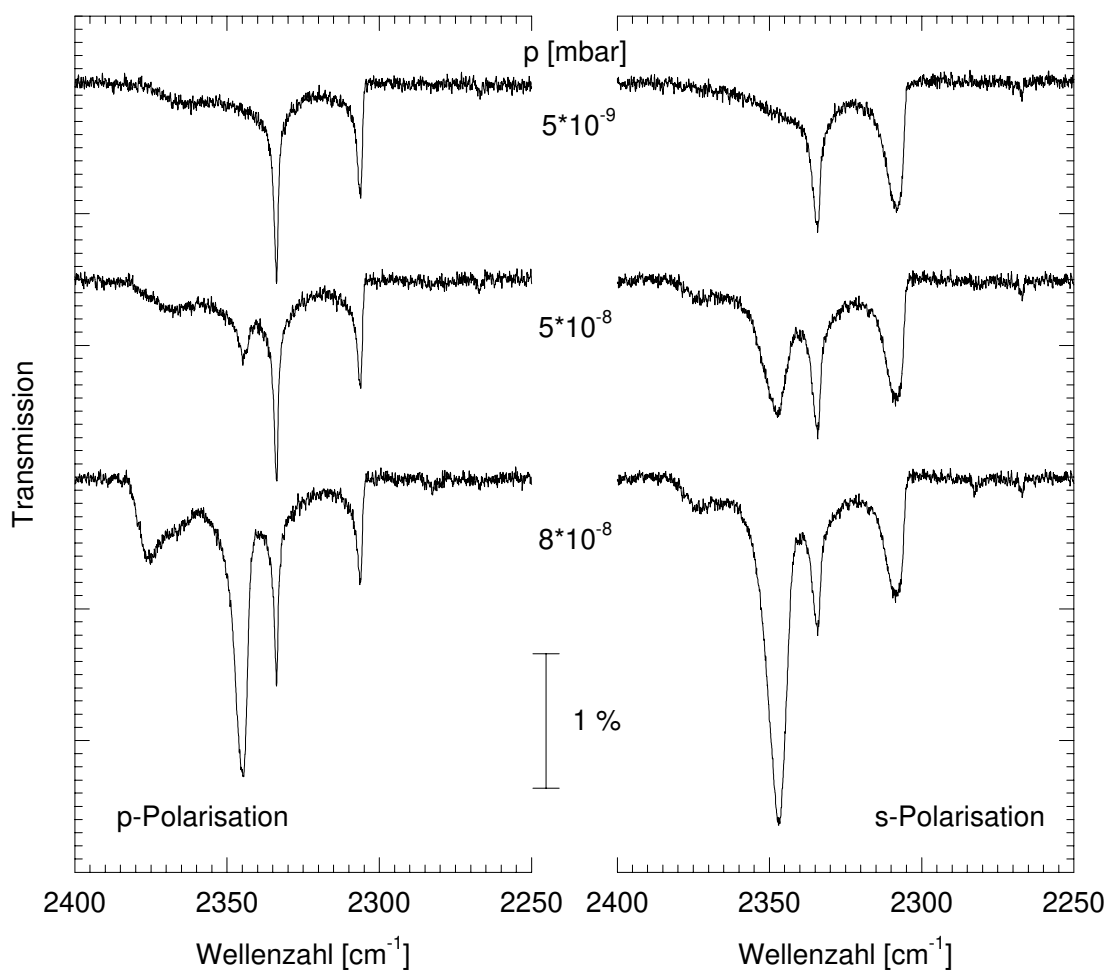


Abb. 5.42: Vergleich von Spektren der zweidimensionalen, gesättigten Lage CO<sub>2</sub>-MgO(100) und des 3D-Kondensats nach Erhöhung der Gasdruckes bei 77 K. Auflösung 0.1 cm<sup>-1</sup>, Einfallswinkel  $\alpha = 45^\circ$ .

Die Absorptionen bei 2334 cm<sup>-1</sup> und 2306 cm<sup>-1</sup> bleiben bis auf eine geringfügige Zunahme der Halbwertsbreite bei der Kondensation des dreidimensionalen CO<sub>2</sub>-Festkörpers unverändert erhalten; daraus kann geschlossen werden, daß die Adsorption weiterer Lagen ohne größeren Einfluß auf die molekulare Orientierung innerhalb der ersten ist.

Ein vergleichbares Experiment mit N<sub>2</sub>O als Adsorptiv zeigt, daß bei 77 K eine Druckerhöhung von 1·10<sup>-8</sup> mbar auf 3·10<sup>-7</sup> mbar erforderlich ist, um Kondensation zu bewirken (s. Abbildung 5.43). Auch hier wird ein dem System CO<sub>2</sub>-MgO(100) vergleichbares spektrales Verhalten beobachtet. Für den N<sub>2</sub>O-Festkörper charakteristische Absorptionen werden in p-Polarisation bei 2239 cm<sup>-1</sup> und 2254 cm<sup>-1</sup> gefunden. Von diesen ist nur die erstgenannte auch in s-Polarisation detektierbar; die Absorptions-

frequenz steht in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten [206]. Der Einfluß der Kondensation von  $N_2O$  auf die unterliegende gesättigte Lage ist vernachlässigbar.

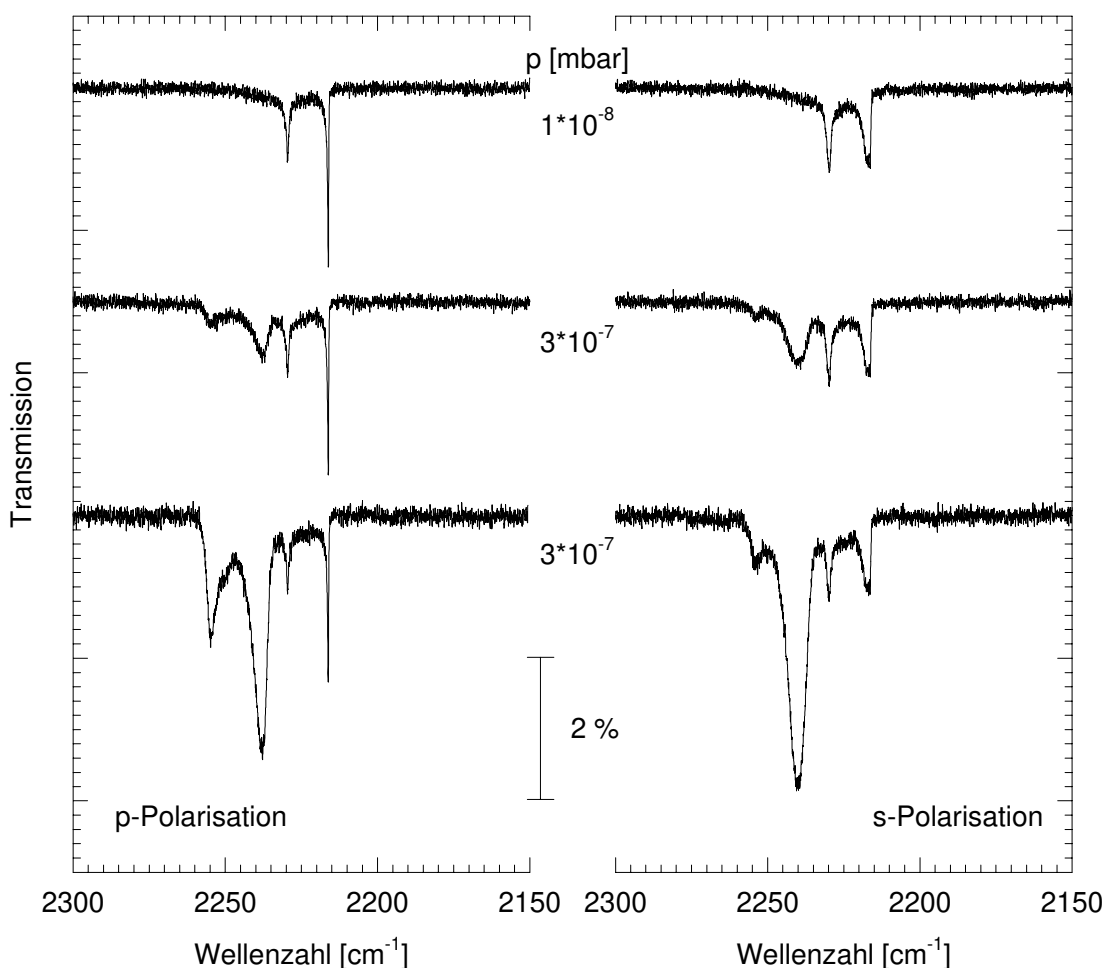


Abb. 5.43: Vergleich von Spektren der zweidimensionalen, gesättigten Lage  $N_2O$ - $MgO(100)$  und des 3D-Kondensats nach Erhöhung des Gasdruckes bei 77 K. Auflösung  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ , Einfallswinkel  $\alpha = 45^\circ$ .

Die für die Adsorbate  $CO_2$  und  $N_2O$  an  $MgO(100)$  beobachteten, scharfen Infrarotabsorptionen weisen auf die Bildung einer hochgeordneten Schicht hin, die unter isothermen Bedingungen bei Druckveränderungen über mehr als eine Zehnerpotenz unverändert bleibt; sie kann daher einer stabilen zweidimensionalen Lage zugeordnet werden. Aus der Beobachtung, daß die Isotherme nur ein Plateau aufweist, ist nicht direkt zu schließen, daß es sich um eine Monoschicht handelt, da auch eine komplexe Struktur wie z.B. eine Bilage unter Umständen nur als Ganzes stabil sein kann und daher auch nur ein einziges Plateau erzeugen würde. Bei Kenntnis der molekularen Orientierung an der Oberfläche und des Absorptionsquerschnitts ist jedoch eine Abschätzung der Teilchenzahl auf der Oberfläche aus der experimentell bestimmten integralen Absorption möglich. Für das System  $CO_2$ - $NaCl(100)$  wird für die Monolage der  $(2 \times 1)$ -Struktur, die zwei Moleküle je Elementarzelle enthält, eine integrale Absorption von  $\sim 0.18 \text{ cm}^{-1}$  gefunden. Da diese Elementarzelle mit  $31.8 \text{ \AA}^2$  nur um ca. 11% kleiner ist als die  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Elementarzelle der Adsorbate  $CO_2$ - und  $N_2O$ - $MgO(100)$  mit einer Größe von jeweils  $35.45 \text{ \AA}^2$ , und für  $CO_2$ - $MgO(100)$  eine integrale Absorption zwischen 0.10 und 0.14



cm<sup>-1</sup> beobachtet wurde, kann auf eine vergleichbare Oberflächendichte, d.h. zwei Moleküle je Elementarzelle, geschlossen werden. Daher darf von einer Mono- anstelle einer Bilagenstruktur ausgegangen werden. Da der Gasphasen-Absorptionsquerschnitt des CO<sub>2</sub> ungefähr doppelt so groß ist wie der des N<sub>2</sub>O und dieses Verhältnis auch an der MgO(100)-Oberfläche beobachtet wird, ist auch für N<sub>2</sub>O-MgO(100) eine Monolagenstruktur anzunehmen.

Zusammenfassend kann hier festgehalten werden, daß sowohl die SPA-LEED- als auch die FTIR-Ergebnisse mit einer Oberflächenbelegung von zwei Molekülen je Elementarzelle im Einklang sind. Im folgenden wird daher das 2D-Kondensat als Monoschicht mit einer Belegung von 0.5 CO<sub>2</sub>-Molekülen je MgO-Ionenpaar interpretiert, deren Existenzbereich durch ein breites Plateau in der Isothermen charakterisiert ist.

### 5.3.1.2 Monolagenspektren der asymmetrischen Streckschwingung $\nu_3$ von CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O an MgO(100) bei 80 K

Infrarotspektroskopisch ist in Transmissionsgeometrie von den Fundamentalschwingungen des CO<sub>2</sub> und des N<sub>2</sub>O lediglich die asymmetrische Streckschwingung  $\nu_3$  zugänglich. Die nur für N<sub>2</sub>O IR-aktive symmetrische Streckschwingung  $\nu_1$  war nicht beobachtbar, da einerseits ihre Intensität wesentlich geringer als die der  $\nu_3$ -Schwingung und andererseits die Transmission des Substrates MgO in diesem Spektralbereich bereits sehr weit abgesunken ist (vgl. Kapitel 2.1). Die Beobachtung der in der Gasphase zweifach entarteten Knickschwingungen  $\nu_2$  ist aufgrund der fehlenden Transmission des MgOs im Spektralbereich um 650 cm<sup>-1</sup> und 580 cm<sup>-1</sup> auszuschließen. Diese Schwingungen sind jedoch teilweise in Reflexionsgeometrie untersuchbar (s. Kapitel 5.3.2).

In Abbildung 5.44 ist ein ausgewähltes, polarisationsabhängiges Infrarotspektrenpaar der asymmetrischen Streckschwingung  $\nu_3$  der Monolage CO<sub>2</sub> adsorbiert an einer in situ unter UHV präparierten, mehrmals bei Temperaturen oberhalb 250°C ausgeheizten MgO(100)-Einkristallspaltfläche dargestellt, das sich durch besonders intensive Absorptionen und sehr geringe Halbwertsbreiten auszeichnet. Die Spektren wurden bei einer Proben temperatur von 80 K und einem Präparationsdruck von  $p(\text{CO}_2) = 5 \cdot 10^{-9}$  mbar in Transmissionsgeometrie aufgenommen; Sättigung der Absorptionen wurde unter diesen Bedingungen nach einer Dosierungszeit von ca. 40 Minuten erreicht. Die Spektren sind in diesem Spektralbereich durch zwei scharfe, polarisationsabhängige Absorptionen bei  $\sim 2334$  cm<sup>-1</sup> und  $\sim 2306$  cm<sup>-1</sup> charakterisiert.

Zum Vergleich sind in Abbildung 5.45 ausgewählte Spektren der asymmetrischen Streckschwingung  $\nu_3$  der Monolage N<sub>2</sub>O dargestellt. Sie wurde isotherm bei 80 K und einem Partialdruck  $p(\text{N}_2\text{O}) = 2 \cdot 10^{-8}$  mbar präpariert, Monolagenbedeckung war unter diesen Bedingungen ebenfalls nach ca. 40 Minuten erreicht. Auch hier werden zwei sehr scharfe, polarisationsabhängige Absorptionen bei  $\sim 2229$  cm<sup>-1</sup> und  $\sim 2216$  cm<sup>-1</sup> gefunden; dies deutet für beide Adsorbate auf eine hochgeordnete, kommensurable Phase hin. Der Vergleich zeigt, daß, wie bereits in den LEED-Messungen beobachtet und aufgrund der Homologie der Moleküle erwartet wurde, offenbar stark verwandte Strukturen gebildet werden. Indizien dafür sind in der FTIR-Spektroskopie z.B. die integralen Absorptionen, die für vergleichbare Strukturen linear mit dem Verhältnis der Absorptionsquerschnitte skalieren sollten; genau dies wird für die Systeme CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O adsorbiert an MgO(100) beobachtet.

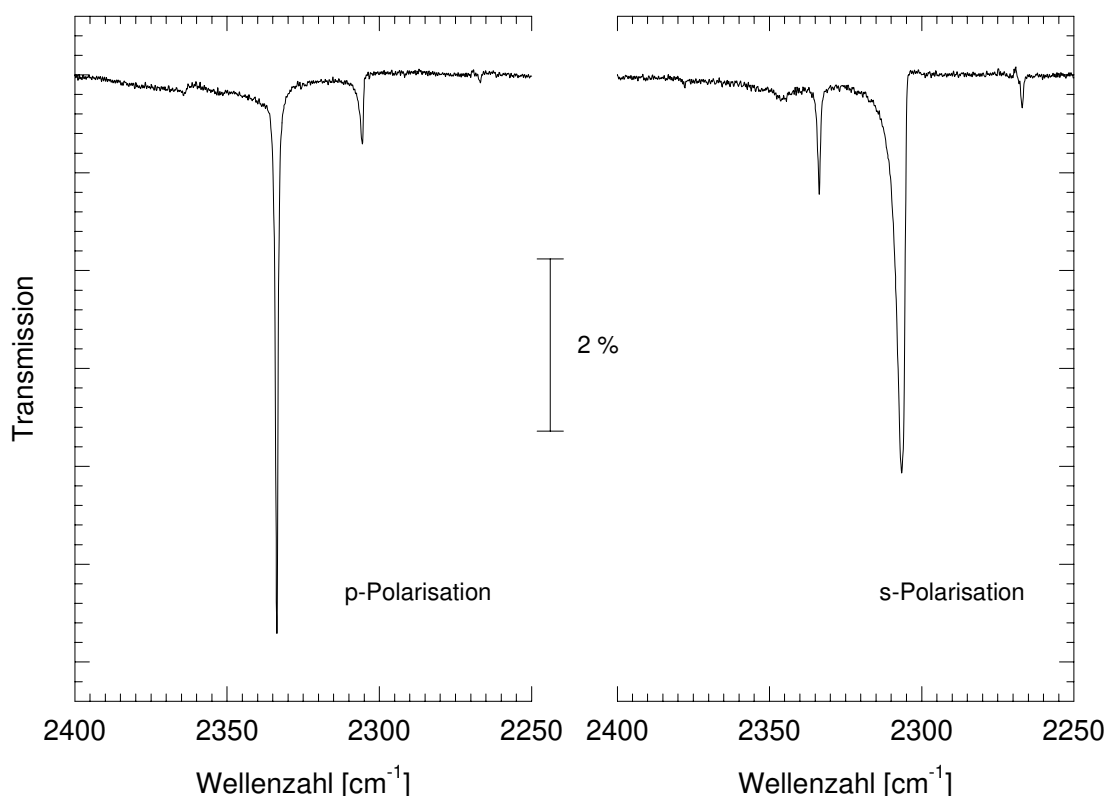


Abb. 5.44: P- und s-polarisierte FTIR-Spektren im Spektralbereich der  $\nu_3$ -Schwingung der Monolage  $\text{CO}_2$ -MgO(100) bei 80 K und  $p(\text{CO}_2) = 5 \cdot 10^{-9}$  mbar. Auflösung  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ ; Einfallswinkel  $\alpha = 45^\circ$ .

Eine weiterführende Diskussion der spektralen Komponenten der dargestellten Spektren und insbesondere der stark polarisationsabhängigen Linienformen erfolgt im weiteren Verlauf dieses Kapitels.

Grundsätzlich gilt, wie bereits in Kapitel 3.1.1.1 dargestellt, daß die Zahl der mindestens in einer Elementarzelle enthaltenen Absorber durch die Anzahl der beobachteten Banden gegeben ist, d.h. für die betrachteten Adsorbate müssen mindestens zwei Moleküle in der Elementarzelle der  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur berücksichtigt werden; unter Beachtung der in Kapitel 5.3.1.1. auf Basis der integralen Absorptionen durchgeführten Belegungsabschätzung kann dieser Wert auch gleichzeitig als obere Grenze festgelegt werden. Die Beobachtung von zwei Absorptionen kann dann auf zwei prinzipiell unterschiedliche Szenarien zurückzuführen sein:

(i) *Adsorption an translatorisch und energetisch unterschiedlichen Adsorptionsplätzen*

An zwei translatorisch und energetisch verschiedenen Adsorptionsplätzen in der Elementarzelle erfahren die Moleküle unterschiedliche Umgebungen, d.h. die Adsorptionspotentiale variieren und führen zu einer unterschiedlichen Beeinflussung der molekularen Kraftkonstanten und damit zu verschiedenen Absorptionsfrequenzen.

(ii) *Adsorption an energetisch äquivalenten, aber translatorisch inäquivalenten Adsorptionsplätzen*

Die Adsorption an energetisch äquivalenten, aber translatorisch unterscheidbaren Adsorptionsplätzen führt zu einer Korrelationsfeld- oder Davydov-Aufspaltung der in der Gasphase nicht entarteten  $\nu_3$ -Fundamentalschwingung; Ursache hierfür ist die dynamische Kopplung der Übergangsdipolmomente in der Adsorbatschicht und die Ausbildung kollektiver Schwingungen der ge-

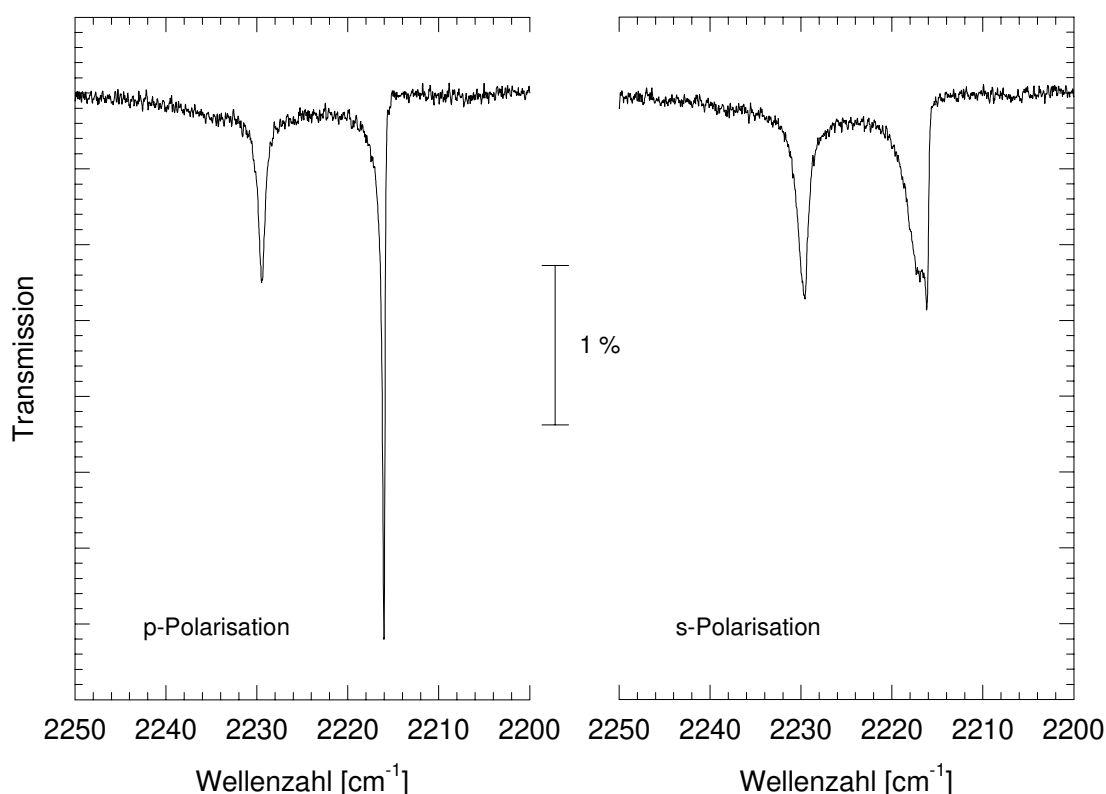


Abb. 5.45: P- und s-polarisierte FTIR-Spektren im Spektralbereich der  $\nu_3$ -Schwingung der Monolage  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  bei 80 K und  $p(\text{N}_2\text{O}) = 2 \cdot 10^{-8}$  bar. Auflösung  $0.05 \text{ cm}^{-1}$ ; Einfallswinkel  $\alpha = 45^\circ$ .

samten Schicht. Für den hier gegebenen Spezialfall von zwei Molekülen in der Elementarzelle erfolgt dadurch eine Aufspaltung der Fundamentalschwingung in zwei Moden, die sogenannte In-Phase-Schwingung  $\nu^+$ , die in der geometrischen Näherung gut durch Vektoraddition der dynamischen Dipolmomente der Moleküle beschrieben werden kann, und die Außer-Phase-Schwingung  $\nu^-$ , die durch Vektorsubtraktion entsteht (vgl. Kapitel 3.1.1.1, Abbildung 3.1). Daraus resultiert, daß das Übergangsdipolmoment der Außer-Phase-Schwingung für jede Molekülorientierung parallel zur Oberfläche ausgerichtet sein muß.

Aus den polarisierten Infrarotspektren kann mit Hilfe dieses einfachen vektoriellen Modells auf die Orientierung der Molekülachsen in der Zelle geschlossen werden, so daß Strukturparameter, wie z.B. der Neigungswinkel der Moleküle in der Adsorbatschicht relativ zur Oberfläche oder der von den adsorbierten Molekülen in der Elementarzelle eingeschlossene Winkel, im Rahmen dieser geometrischen Näherung bestimmbar sind.

Grundvoraussetzung für die effektive Kopplung in einer Adsorbatschicht ist gleiche Frequenz der einzelnen Oszillatoren und ihre räumliche Nähe. Für den beschriebenen Fall (i) der energetisch unterschiedlichen Adsorptionsplätze ist diese Art der kollektiven Schwingung daher nur stark eingeschränkt möglich. Für Fall (ii) tritt eine Störung oder ein Zusammenbruch der Kopplung ein, wenn es sich um verschiedene Isotopomere handelt: Verteilt man stark verdünnte Isotopomere statistisch innerhalb der Adsorbatschicht, wird der Abstand dieser Moleküle voneinander zu groß, um eine effektive Kopplung zu erlauben; im Grenzfall unendlicher Verdünnung ist die Kopplung unmöglich und es wird nur eine

Absorption bei der sogenannten Singleton-Frequenz  $\nu_0$  beobachtet. Somit kann der Nachweis eines mit großer Verdünnung im Probengas enthaltenen Isotopomers Aufschluß über die eingenommenen Adsorptionsplätze geben: Für Fall (i) ist auch im stark verdünnten Isotopomer die Beobachtung von zwei Absorptionen zu erwarten, da die Moleküle die unterschiedliche Umgebung auch auf statistisch belegten Adsorptionsplätzen erfahren, in Fall (ii) dagegen ist nur eine Absorption beobachtbar, da keine effektive Kopplung der Moleküle und damit keine Aufspaltung in In- und Außer-Phase-Schwingung mehr möglich ist.

Für das Adsorptiv  $\text{CO}_2$  ist im verwendeten Probengas natürlicher Isotopenzusammensetzung immer ein Anteil von 1.1 % des Isotops  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  enthalten. In Abbildung 5.46 ist eine Vergrößerung der in Abbildung 5.44 dargestellten Spektren der Monolage  $\text{CO}_2$ -MgO(100) im Spektralbereich dieser Spezies gezeigt. In beiden Polarisierungen wird eine einzelne scharfe, polarisationsabhängige Absorption bei  $\sim 2267\text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen, die dem  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  zuzuordnen ist. Für das Adsorbat  $\text{CO}_2$  an MgO(100) kann daher auf eine Korrelationsfeldaufspaltung als Ursache für das beobachtete Dublett geschlossen werden. Durch gezielte Variation des Mischungsverhältnisses verschiedener Isotopomere wird dieses Resultat zusätzlich gestützt; Ergebnisse dieser Experimente werden in Kapitel 5.3.1.2 besprochen.

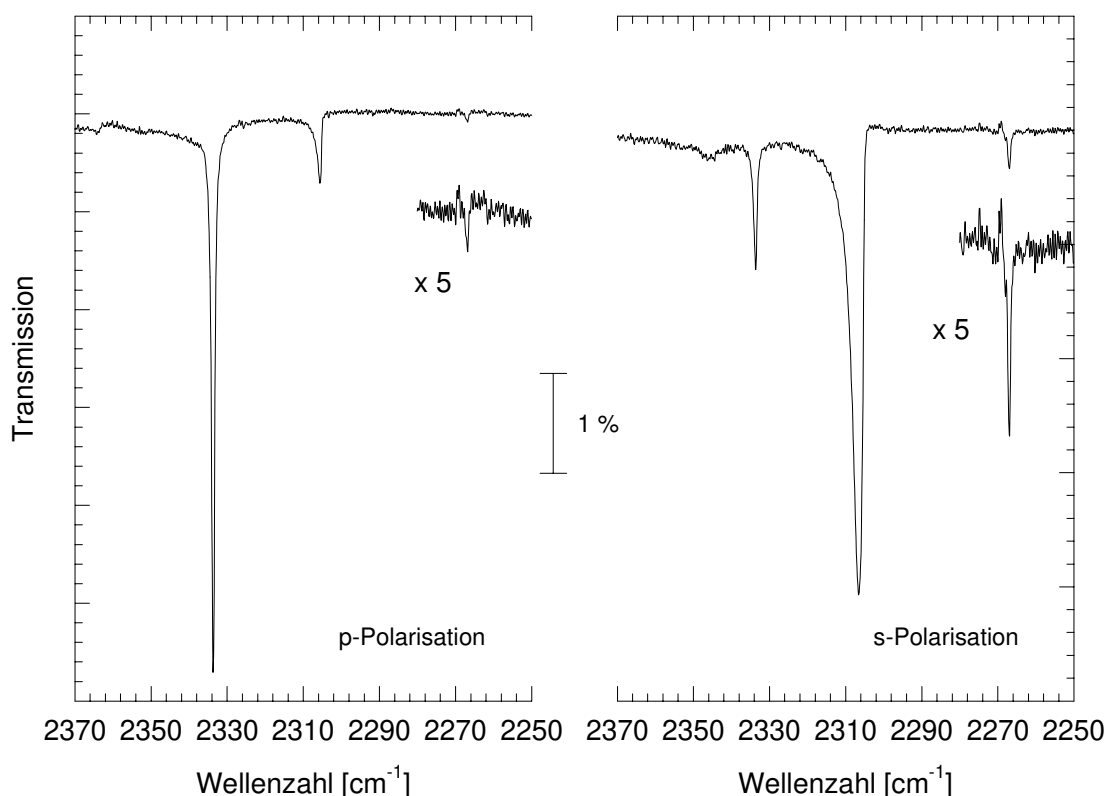


Abb. 5.46: P- und s-polarisierten Spektren der Monolage  $\text{CO}_2$ -MgO(100) bei 80 K aus Abbildung 5.44 und der um den Faktor 5 vergrößerten Absorption des Isotopomers  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ .

Für  $\text{N}_2\text{O}$  war der Nachweis des mit 0.37 % im Probengas enthaltenen Isotops  $^{15}\text{N}$  nur schwer möglich, da die Intensität der  $\nu_3$ -Fundamentalschwingung des  $\text{N}_2\text{O}$  geringer ist als die des  $\text{CO}_2$ . In Abbildung 5.47 sind polarisationsabhängige IR-Spektren der Monolage  $\text{N}_2\text{O}$  dargestellt, in denen aufgrund der

Verminderung der spektralen Auflösung auf 0.3 cm<sup>-1</sup>, d.h. bei verbessertem SNR, die Singleton-Frequenzen der Isotopomere <sup>15</sup>N<sup>14</sup>N<sup>16</sup>O und <sup>14</sup>N<sup>15</sup>N<sup>16</sup>O bei ~ 2206.5 cm<sup>-1</sup> und ~ 2184.5 cm<sup>-1</sup> beobachtet werden. Auch für das Adsorbat N<sub>2</sub>O-MgO(100) kann somit auf eine Korrelationsfeldaufspaltung als Ursache für das Dublett der ν<sub>3</sub>-Schwingung geschlossen werden.

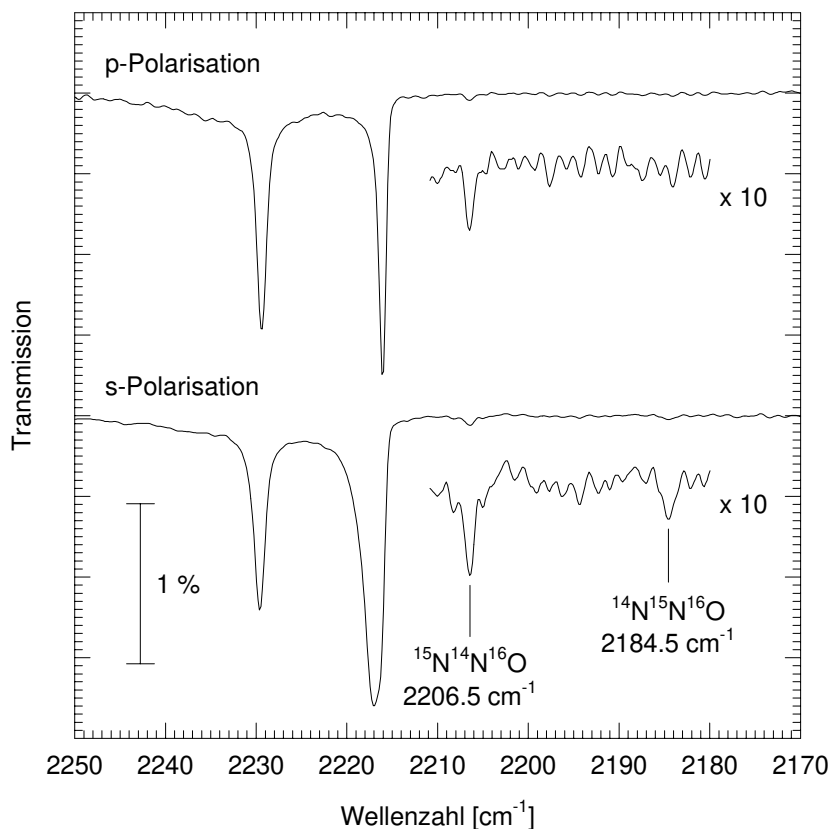


Abb. 5.47: P- und s-polarisierte IR-Spektren der Monolage N<sub>2</sub>O-MgO(100) bei 77 K und der um den Faktor 10 vergrößerten Absorptionen der Isotopomere <sup>15</sup>N<sup>14</sup>N<sup>16</sup>O und <sup>14</sup>N<sup>15</sup>N<sup>16</sup>O.

Bei genauer Betrachtung der Bandenform der Adsorbate CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O adsorbiert an MgO(100) fällt eine für p- und s-Polarisation stark variierende Linienform der niederfrequenten und, weniger stark ausgeprägt, auch eine Asymmetrie der hochfrequenten Absorption auf. In den Abbildungen 5.48 und 5.49 sind exemplarisch Spektrenentfaltungen der in den Abbildungen 5.44 und 5.45 gezeigten Spektren der Monolagen CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>O-MgO(100) dargestellt, aus denen im folgenden die in die Auswertung eingehenden spektralen Parameter bestimmt werden. Die Anpassung der Spektren erfolgte mit dem kommerziellen Programm "PeakFit" (Jandel Scientific) jeweils mit Voigt-Funktionen, deren Anzahl bei gleichzeitig möglichst guter Beschreibung der vorliegenden Spektren minimiert wurde. Voigt-Funktionen wurden gewählt, da diese sich aus variablem Gauß- und Lorentz-Anteil zusammensetzen und eine optimale Anpassung erlauben. Asymmetrische Funktionen sind in dem Programm zwar vorgesehen, wurden aber nicht verwendet, da ihr sinnvoller Einsatz das physikalische Verständnis des Verbreiterungsmechanismus voraussetzt; die hier beobachtete Asymmetrie, die weniger stark ausgeprägt z.B. auch in dem System CO<sub>2</sub>-NaCl(100) gefunden wird [167-169], ist jedoch bislang nicht vollständig verstanden.

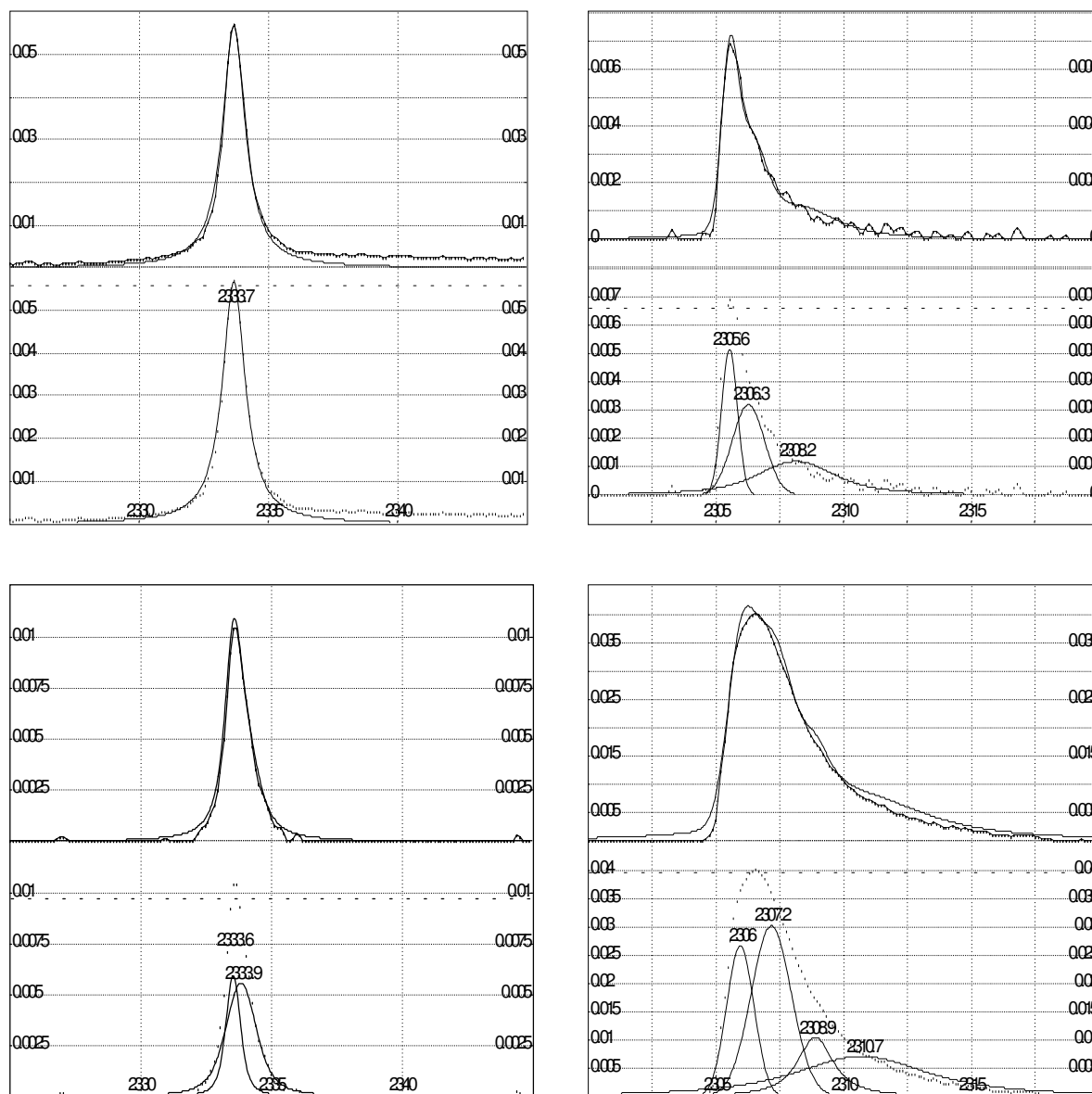


Abb. 5.48: Entfaltung der Monolagenspektren  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$  aus Abbildung 5.44; oben p-Polarisation, unten s-Polarisation.

Wie die Abbildungen 5.48 und 5.49 zeigen, sind die hochfrequenten Absorptionen weitgehend symmetrisch; sowohl für  $\text{CO}_2\text{-}$  als auch für  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  wird gefunden, daß sie in p-Polarisation mit einer Voigt-Funktion beschrieben werden können, daß zur Beschreibung der Banden in s-Polarisation aber mindestens zwei Funktionen anzupassen sind, um die leichte Asymmetrie zu erfassen. Damit geht einher, daß die Frequenzen maximaler Absorption für p- und s-Polarisation nicht bei exakt gleichem Wert beobachtet werden und daß die Halbwertsbreiten nicht in beiden Polarisationen identisch sind, sondern daß immer eine Verbreiterung in s-Polarisation zu beobachten ist. Die Anpassung eines Lorentz-Profiles, wie es zur Beschreibung einer rein homogen verbreiterten Absorption theoretisch zu erwarten ist, ist für diese Absorptionen nicht in allen Fällen hinreichend.

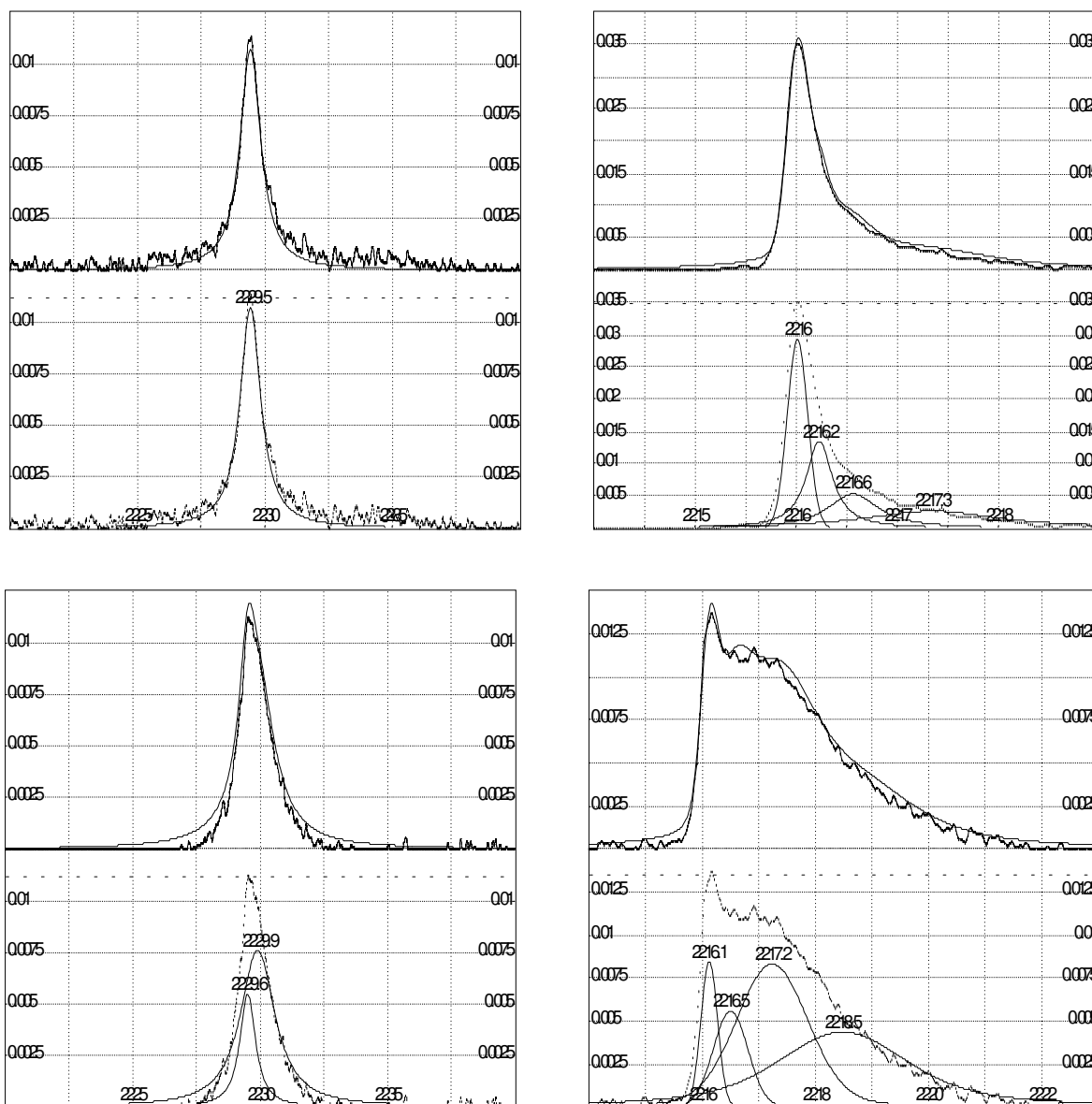


Abb. 5.49: Entfaltung der Monolagenspektren N<sub>2</sub>O-MgO(100) aus Abbildung 5.45; oben p-Polarisation, unten s-Polarisation. Die Wellenzahlskalierung für die niederfrequente Absorption ist in p- und s-Polarisation zur besseren Darstellung nicht identisch gewählt worden.

Wesentlich deutlicher werden diese Effekte für die niederfrequente Absorption, die extrem asymmetrisch ist und nur durch eine Schar von Voigt-Funktionen angepaßt werden konnte. Für diese Bande ist die Abweichung der Frequenzen maximaler Absorption mit bis zu 2 cm<sup>-1</sup> in p- und s-Polarisation wesentlich auffälliger, und die Halbwertsbreite der Bande in s-Polarisation beträgt ein Vielfaches der Halbwertsbreite, die für p-Polarisation bestimmt wird.

Bei Entfaltung vieler, an verschiedenen Oberflächen gemessener Spektren gelang es nicht, einen "Satz" von Funktionen mit gleichen Parametern zusammenzustellen, mit dem alle Banden zufriedenstellend beschrieben werden können. Grundsätzlich wurden zur Beschreibung der beiden Hauptabsorptionen bis zu 6 Voigt-Funktionen angenommen (max. 2 für die hochfrequente und max. 4 für die niederfrequente). Zusätzlich war es häufig erforderlich, eine weitere Funktion anzupassen, um die breite Absorption im Untergrund zu erfassen, die der Adsorption an Defekten zugeordnet wird. Diese

Absorption wird im folgenden bei der Auswertung der Spektren bezüglich der Struktur von der gesamten integralen Absorption subtrahiert; sie muß allerdings in Kapitel 5.3.4.3 bei der Auswertung der Thermodynamik berücksichtigt werden. Zur Anpassung wurden, wenn nicht anders angegeben, die variablen Parameter wie Frequenz, Intensität und Halbwertsbreiten für alle Funktionen freigegeben.

Die Beobachtungen bezüglich der Variation von Frequenz und Halbwertsbreite der Absorptionen in p- und s-Polarisation stehen nicht mit dem für ein Korrelationsfeld erwarteten Verhalten in Einklang. Bei der dynamischen Kopplung von Oszillatoren gleicher Oszillatorstärke in gleicher Umgebung wird die Aufspaltung in eine In-Phase- und eine Außer-Phase-Schwingung erwartet, die unabhängig von der Polarisation der IR-Strahlung durch gleiche Frequenzen und - im Rahmen des Modells - gleiche Halbwertsbreiten gekennzeichnet sein sollten. Dieses Verhalten wird z.B. für  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  adsorbiert an  $\text{NaCl}(100)$  annähernd gefunden [46,49,51,52,57,149-151,153,155,156,161,163,165-169]; einschränkend muß jedoch gesagt werden, daß auch in diesen Systemen eine bislang nicht vollständig verstandene Asymmetrie der Bandenform sowie leichte Variationen der Frequenz und der Halbwertsbreite in Abhängigkeit von der Polarisation beobachtet werden, allerdings bei weitem nicht in dem Maß wie für  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$ . Hier ist also zu bezweifeln, daß die Linienform der aufgenommenen Spektren nur in den beiden Absorptionen des Korrelationsfeldes begründet ist und es ist vielmehr zu prüfen, ob weitere Banden oder Effekte zu berücksichtigen sind.

In Abbildung 5.50 sind Monolagenspektren von  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  adsorbiert an einer ausgeheizten  $\text{MgO}(100)$ -Oberfläche bei 80 K gegenübergestellt; sie wurden an derselben Oberfläche aufgenommen, die insbesondere bei Adsorption des Sondenmoleküls  $\text{N}_2\text{O}$  durch extrem scharfe Absorptionen gekennzeichnet war. In diesen Spektren sind ganz eindeutig die Asymmetrie besonders der niederfrequenten Absorptionen, die Variation der Halbwertsbreite und die Verschiebung der Frequenz bei Wechsel von p- zu s-Polarisation zu erkennen. Darüber hinaus wird eine zusätzliche Aufspaltung gefunden: Im s-polarisierten Spektrum des Adsorbates  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  sind für die niederfrequente Ab-

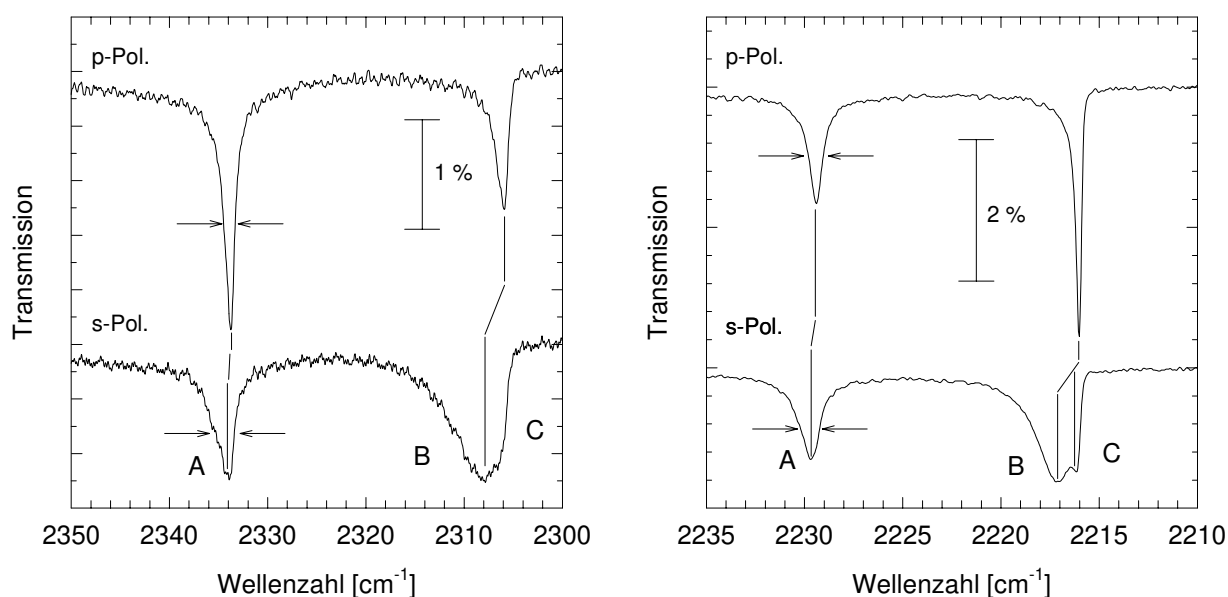


Abb. 5.50: P- und s-polarisierte Spektren der Monolagen  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  bei 80 K, aufgenommen an derselben Oberfläche. Einfallswinkel  $\alpha = 45^\circ$ , Auflösung  $=0.1 \text{ cm}^{-1}$ .



sorption eindeutig zwei Banden aufgelöst. Die im folgenden verwendete Bezeichnung der Absorptionen mit A, B und C, die auch für das Adsorbat  $\text{CO}_2$ -MgO(100) übernommen wird, ist ebenfalls in der Abbildung 5.50 angegeben.

An dieser Stelle sei erwähnt, daß eine derart deutliche Aufspaltung der Absorption B+C nur an dieser einen Kristalloberfläche gefunden werden konnte. Ermöglicht wurde ihre Beobachtung vermutlich durch die hervorragende Qualität der Oberfläche, die durch die Halbwertsbreite von  $< 0.3 \text{ cm}^{-1}$  der niederfrequenten Absorption des Adsorbates  $\text{N}_2\text{O}$  in p-Polarisation eindrucksvoll demonstriert wird; sie ist damit deutlich vor z.B. dem Adsorbat  $\text{N}_2\text{O}$ -NaCl(100) [403] die schärfste Bande, die bei einer Adsorptionstemperatur von 80 K an Isolatoreinkristallen gefunden wurde. Im Vergleich dazu wurde für das System  $\text{CO}_2$ -NaCl(100), dessen asymmetrische Streckschwingung bei Temperaturen unterhalb 10 K Halbwertsbreiten  $< 0.2 \text{ cm}^{-1}$  erreicht, bei 80 K eine Halbwertsbreite von  $\sim 0.5 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet [168]. An anderen MgO(100)-Oberflächen als der in Abbildung 5.50 gezeigten wurde für  $\text{N}_2\text{O}$  eine größere Halbwertsbreite bestimmt; die Beobachtung der separierten Absorptionen war aufgrund der geringen Aufspaltung von  $\sim 0.7 \text{ cm}^{-1}$  nicht mehr nachweisbar, wohl aber eine deutliche Verbreiterung beim Wechsel von p- zu s-Polarisation.

Das nach den vorliegenden Resultaten vergleichbare spektrale und auch strukturelle Verhalten der Adsorbate  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  adsorbiert an MgO(100) legt nahe, diese dritte Absorption auch für  $\text{CO}_2$  als Ursache für die extreme Verbreiterung der niederfrequenten Absorption bis zu einem Faktor von 3-5 in s- gegenüber p-Polarisation zu postulieren.

Nach den dargestellten Ergebnissen ist für die beiden Adsorbate  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ -MgO(100) die Zahl der den Spektren zugrundeliegenden Absorptionen unklar. An dieser Stelle sollen im folgenden lediglich mögliche Modelle und Erklärungsansätze vorgestellt werden; eine weitergehende Diskussion erfolgt im Verlauf der weiteren Kapitel und wird durch theoretische Simulation der Spektren ergänzt.

Das Korrelationsfeld, das aufgrund der mit LEED in der Adsorbatelementarzelle nachgewiesenen Gleitspiegelebene sowie der Beobachtung nur einer Absorption im Spektralbereich des jeweiligen verdünnten Isotopomers eindeutig nachgewiesen ist, führt für die Adsorbate  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ -MgO(100) zu mindestens zwei Absorptionen im IR-Spektrum. Die ebenfalls gefundene Aufspaltung der niederfrequenten Absorption im Adsorbat  $\text{N}_2\text{O}$ -MgO(100) erhöht die Zahl der Banden auf drei. Eine weitere Absorption, entsprechend einer experimentell nicht auflösbaren Aufspaltung der hochfrequenten Absorption in die Banden A und A', ist denkbar, wenn nicht sogar wahrscheinlich; sie könnte für die beobachtete Verschiebung der Frequenz und die Variation der Halbwertsbreite in Abhängigkeit von der Polarisation verantwortlich sein. Mögliche Modelle, die drei oder vier Banden erwarten lassen, sind:

- (i) Eine Struktur mit Korrelationsfeldaufspaltung, die eine Störung durch die Umgebung erfährt, wie z.B. durch variierende Domänengrößen etc. Als Funktion der Domänengröße kann es unter Umständen zur Ausbildung von Satellitenpeaks kommen, die als weitere Absorption im Spektrum beobachtet werden (s. Kapitel 6.).
- (ii) Eine Struktur mit einem Korrelationsfelddublett, neben dem noch ein weiterer scharf definierter, energetisch inäquivalenter Adsorptionsplatz, z.B. an den mit LEED beobachteten Stufen, vorliegt. Adsorption an diesem ausgezeichneten Platz kann bei entsprechender Orientierung des Übergangsdipolmomentes eine dritte, polarisationsabhängige Absorption im IR-Spektrum erzeugen.

(iii) Zwei Strukturen mit leicht unterschiedlichen Korrelationsfeldaufspaltungen, die nebeneinander vorliegen, können vier Absorptionen erzeugen, die nicht zwangsläufig spektral aufgelöst nebeneinander beobachtbar sein müssen.

Hier sollen nur diese drei Varianten ohne abschließende Diskussion angesprochen werden; das Problem wird in Kapitel 5.3.1.5 erneut aufgegriffen.

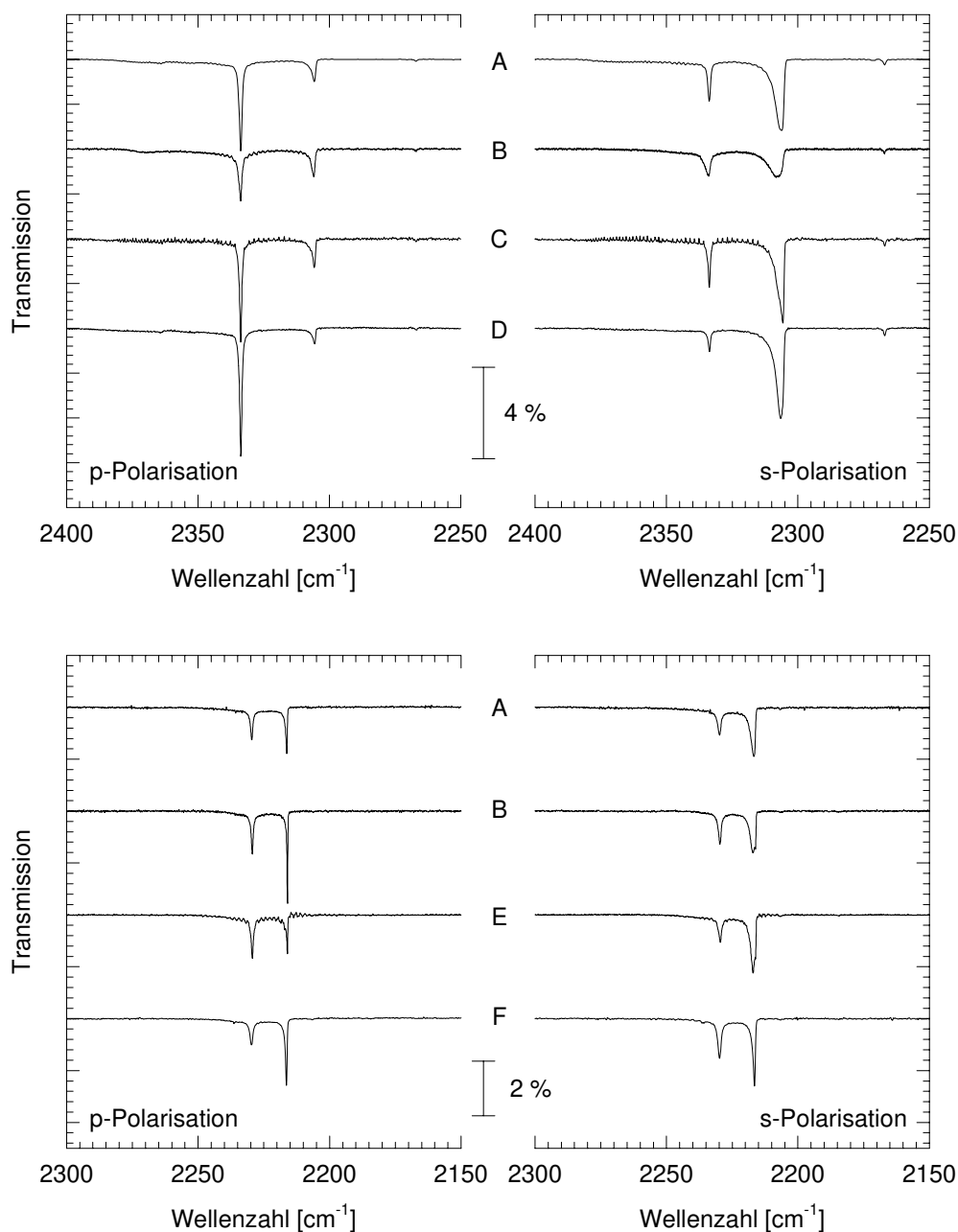


Abb. 5.51: P- und s-polarisierte Spektren der Monolagen  $\text{CO}_2^-$  (oben) und  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  (unten) bei einer Temperatur von  $T = 80 \text{ K}$  an sechs verschiedenen  $\text{MgO}(100)$ -Einkristallspaltflächen. Der Einfallswinkel der IR-Strahlung betrug  $\alpha = 45^\circ$ . Die mit gleichem Buchstaben gekennzeichneten Spektrenpaare wurden an derselben Spaltfläche erhalten.

$\text{CO}_2^- \text{MgO}(100)$ :	A	Auflösung = $0.44 \text{ cm}^{-1}$	B	Auflösung = $0.10 \text{ cm}^{-1}$
	C	Auflösung = $0.22 \text{ cm}^{-1}$	D	Auflösung = $0.22 \text{ cm}^{-1}$
$\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$ :	A	Auflösung = $0.11 \text{ cm}^{-1}$	B	Auflösung = $0.10 \text{ cm}^{-1}$
	E	Auflösung = $0.11 \text{ cm}^{-1}$	F	Auflösung = $0.22 \text{ cm}^{-1}$

Wie bereits in Kapitel 5.1.3.1 gezeigt wurde, sind trotz Präparation aller Proben in situ unter UHV starke Variationen des spektralen Verhaltens sowohl für CO<sub>2</sub> als auch für N<sub>2</sub>O adsorbiert an den verschiedenen MgO(100)-Oberflächen zu beobachten. In Abbildung 5.51 sind Spektren von Monolagen dargestellt, die entweder direkt an den frisch gespaltenen Oberflächen oder an solchen, die durch zwischenzeitliches Ausheizen der Probe bei Temperaturen oberhalb 250°C in ihrer Qualität erhalten werden konnten (vgl. Kapitel 5.1.3.3), gemessen wurden. Spektrenpaare der Adsorbate CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>O-MgO(100), die mit dem gleichen Buchstaben gekennzeichnet sind, wurden an derselben Probe gemessen.

Die ermittelten spektralen Parameter werden exemplarisch für die Oberfläche B in den Tabellen 5.1 und 5.2 zusammengefaßt; die Daten der anderen Spektrenpaare sind tabellarisch in Anhang F1 zusammengestellt. Alle wurden durch Entfaltung der Spektren mittels des bereits erwähnten Programms "PeakFit" erhalten, wobei das Verfahren in allen Fällen - soweit möglich - gleich gewählt wurde: Die erste Anpassung erfolgte immer an das p-polarisierte Monolagenspektrum, wobei in der Regel zur Anpassung der Absorption A eine, für die Absorptionen B und C drei bis vier Voigt-Funktionen angenommen wurden. Bei Angabe von nur einer Frequenz für die Banden wurde die zugehörige Frequenz maximaler Absorption gewählt. Der Untergrund wurde, wenn erforderlich, ebenfalls mit einer Voigt-Funktion angepaßt. Anschließend wurde dann das s-polarisierte Spektrum entfaltet, indem für die scharfen Banden A und C, deren Linienform relativ eindeutig vorgegeben ist, die Halbwertsbreiten und die Linienform konstant gehalten wurden, aber leichte Änderungen in der Frequenz sowie die Anpassung der Intensität freigegeben waren. Die verbleibende Absorption wurde durch die minimale Anzahl Voigt-Funktionen beschrieben; in der Regel mußte in s- teilweise aber auch in p-Polarisation für die hochfrequente Bande eine weitere Voigt-Funktion angepaßt werden, die im folgenden mit A' bezeichnet wird.

Bande	$\nu / \text{cm}^{-1}$		FWHM/ $\text{cm}^{-1}$	$A_s / \text{cm}^{-1}$	$A_p / \text{cm}^{-1}$	$A_s / A_p$
	s-Pol.	p-Pol.	s- / p-Pol.			
A	2333.91	2333.84	1.21	0.01246	0.03741	0.33
A'	2334.96	-	2.76	0.01888	-	-
B	-	-	-	0.08920	0.02490	3.58
C	2306.01	2305.88	0.85	0.00411	0.01126	0.37
B+C	-	-	-	0.09331	0.03616	2.58
A+B+C	-	-	-	0.19798	0.10827	1.83
D	2267.09	2267.14	1.01	0.003722	0.000990	3.76

Tab. 5.1: Zusammenstellung der durch Entfaltung ermittelten spektralen Parameter für die in Abbildung 5.51 (oben) dargestellten polarisationsabhängigen Spektren der Monolage CO<sub>2</sub>-MgO(100) an Oberfläche B sowie des Verhältnisses der integralen Absorptionen in s- und p-Polarisation.

Bande	$\nu / \text{cm}^{-1}$		FWHM/ $\text{cm}^{-1}$	$A_s / \text{cm}^{-1}$	$A_p / \text{cm}^{-1}$	$A_s / A_p$
	s-Pol.	p-Pol.	s- / p-Pol.			
A	2229.58	2229.43	1.03	0.01303	0.02323	0.56
A'	2230.09	-	1.90	0.01323	-	-
B	-	-	-	0.04224	0.00742	5.69
C	2216.15	2216.06	0.40	0.00459	0.01575	0.29
B+C	-	-	-	0.04683	0.02350	1.99
A+B+C	-	-	-	0.08681	0.04641	1.87

Tab. 5.2: Zusammenstellung der durch Entfaltung ermittelten spektralen Parameter für die in Abbildung 5.51 (unten) dargestellten polarisationsabhängigen Spektren der Monolage  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  an Oberfläche B sowie des Verhältnisses der integralen Absorptionen in s- und p-Polarisation.

Die Entfaltung der Spektren zeigt, daß einerseits eine große Schwankung der integralen Absorptionen der einzelnen Banden von Fläche zu Fläche beobachtet wird, daß andererseits aber das aus dem Gesamtintegral, welches ebenfalls bei den jeweiligen Oberflächen variiert, bestimmbare Verhältnis der integralen Absorptionen  $A_s/A_p$  unabhängig von der Fläche für beide Adsorptive einen Wert von  $\sim 1.8$ - $1.9$  ergibt. Da insgesamt keine Systematik in den Schwankungen der einzelnen Absorptionen relativ zueinander gefunden wird, sind an dieser Stelle noch keine weiteren Aussagen über Zahl oder Zuordnung der Banden möglich. Drei Schlußfolgerungen können jedoch bereits hier gezogen werden:

- (i) Da  $A_s/A_p$ -Verhältnisse auch deutlich kleiner eins ermittelt werden, muß das Adsorbatgitter Moleküle enthalten, die mit der Oberfläche einen Neigungswinkel einschließen, und die Struktur kann somit nicht zwei Gleitspiegelebenen enthalten, d.h. pgg-Symmetrie aufweisen.
- (ii) pmg-Symmetrie ist aufgrund der in p- und s-Polarisation beobachtbaren Banden des Korrelationsfelddoublets ebenfalls auszuschließen. Wie Abbildung 5.39 zeigt, fordert pmg-Symmetrie antiparallel verkippte Moleküle; das Übergangsdipolmoment der In-Phase-Schwingung eines Korrelationsfelddoublets antiparalleler Moleküle ist senkrecht zur Oberfläche orientiert und daher allein mit p-Polarisation detektierbar (vgl. das Adsorptionssystem  $\text{CO-NaCl}(100)$  [149-151,155,156]).
- (iii) Für die Erklärung der  $A_s/A_p$ -Verhältnisse  $> 1.5$  muß eine Ungleichverteilung der Adsorbatdomänen angenommen werden.

### 5.3.1.3 Isotopomerenmischungen von $^{12}\text{CO}_2$ und $^{13}\text{CO}_2$ an $\text{MgO}(100)$ bei 80 K

Die Untersuchung der Monolage von  $^{12}\text{CO}_2$  und  $^{13}\text{CO}_2$  in verschiedenen Mischungsverhältnissen an  $\text{MgO}(100)$  erlaubt die Unterscheidung zwischen Adsorption an energetisch äquivalenten oder inäquivalenten Plätzen, da für den Fall der energetisch äquivalenten Plätze mit zunehmender Verdünnung eine Abnahme der Frequenzaufspaltung zu erwarten ist, die für das isolierte Molekül in unendlicher

Verdünnung in einer einzigen Absorption mündet (vgl. Kapitel 3.1.1.1). Für CO<sub>2</sub> adsorbiert an MgO(100) war bereits durch die LEED-Ergebnisse und vor allem durch die IR-spektroskopische Untersuchung der Schwingung des stark verdünnten Isotopomers <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> in der Monoschicht des Isotopomers <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> gezeigt worden, daß das beobachtete Dublett durch eine Korrelationsfeldaufspaltung von energetisch äquivalenten, aber translatorisch inäquivalenten Molekülen in der Elementarzelle verursacht wird. Die Experimente mit Isotopomerenmischungen sollen einerseits diese Zuordnung weiter stützen, andererseits können eventuell Aufspaltungen weiterer Komponenten und damit Anhaltspunkte über die Anzahl der Absorptionen erwartet werden.

In Abbildung 5.52 sind IR-Spektren der Monolage aus <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> und <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> bei Variation des Mischungsverhältnisses dargestellt. Alle Spektren wurden an derselben MgO(100)-Oberfläche gemessen, um Effekte durch die Kristallpräparation auszuschließen. Die Präparation der Adsorbatschicht erfolgte immer nach dem gleichen Verfahren: Bei einer Temperatur von 80 K und einem Präparationsdruck von 5·10<sup>-9</sup> mbar wurde die Monolage innerhalb von ca. einer Stunde hergestellt. Die Mischungen wurden jeweils bereits am Vortag in dem zweigeteilten Gaseinlaß (vgl. Kapitel 3.2.1.1) vorbereitet, um hinreichende Zeit für die Durchmischung der Gase zu gewährleisten. Das Verhältnis <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> zu <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> wurde massenspektroskopisch analysiert sowie aus den integralen Absorptionen der beiden Isotopomere bestimmt; die Werte der beiden Methoden stehen in guter Übereinstimmung, so daß die Tatsache, daß gegen Ende der Messungen die Kathode des Quadrupolmassenspektrometers durchbrannte, nicht zu weitergehenden Störungen führte. Auffällig ist allerdings, daß mit zunehmendem Anteil <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> die Analyse anhand der integralen Absorptionen immer etwas niedrigere Werte für den Anteil <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> liefert als die Massenspektroskopie. Dies steht in Übereinstimmung mit Vorhersagen und Messungen [158,167,332], die zeigen, daß bei kleinen Neigungswinkeln relativ zur Oberfläche ein Intensitätstransfer zum schwereren Isotopomer auftritt, der zu einer Beobachtung des leichteren Isotopomers mit verminderter Intensität führt.

Da die MgO(100)-Oberfläche bei Meßzyklen nach vollständiger Desorption der Schicht bei Temperaturen nur bis hin zu Raumtemperatur und sich sofort anschließender erneuter Präparation der Lage bei tiefer Temperatur signifikante Änderungen in den IR-Spektren zeigt und nur Ausheizen der Probe bei Temperaturen oberhalb von 250°C die reproduzierbare Regeneration der Oberfläche ermöglicht, wurde jedes der abgebildeten Spektrenpaare an einem anderen Meßtag aufgenommen. Zwischen den Spektrenpaaren liegt jeweils ein Ausheizzyklus der Probe von ca. 12 Stunden bei ~ 250°C. Unter diesen Bedingungen ändert sich die Qualität der Oberfläche im Verlauf der Messungen nicht, wie durch eine Kontrollmessung der Monolage <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> vor und nach der gesamten Meßserie gezeigt werden konnte.

Ausgehend von dem untersten Spektrenpaar des natürlichen <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> mit einem Anteil von 1.1 % <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>, der, wie bereits in Abbildung 5.46 gezeigt, zu nur einer Absorption führt, wird mit zunehmender Erhöhung des Anteils <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> in der Mischung eine Abnahme der Frequenzaufspaltung der Absorptionen im Spektralbereich des <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> gefunden, die mit einer Zunahme der Halbwertsbreite einhergeht. Gleichzeitig mit dieser Abnahme der Frequenzaufspaltung des <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> wird im Spektralbereich des <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> mit zunehmender Konzentration dieses Isotopomers eine zunehmende Aufspaltung der Singulettabsorption beobachtet. Dieses Verhalten bestätigt den Befund, daß den Absorptionen eine Korrelationsfeldaufspaltung zugrunde liegt.

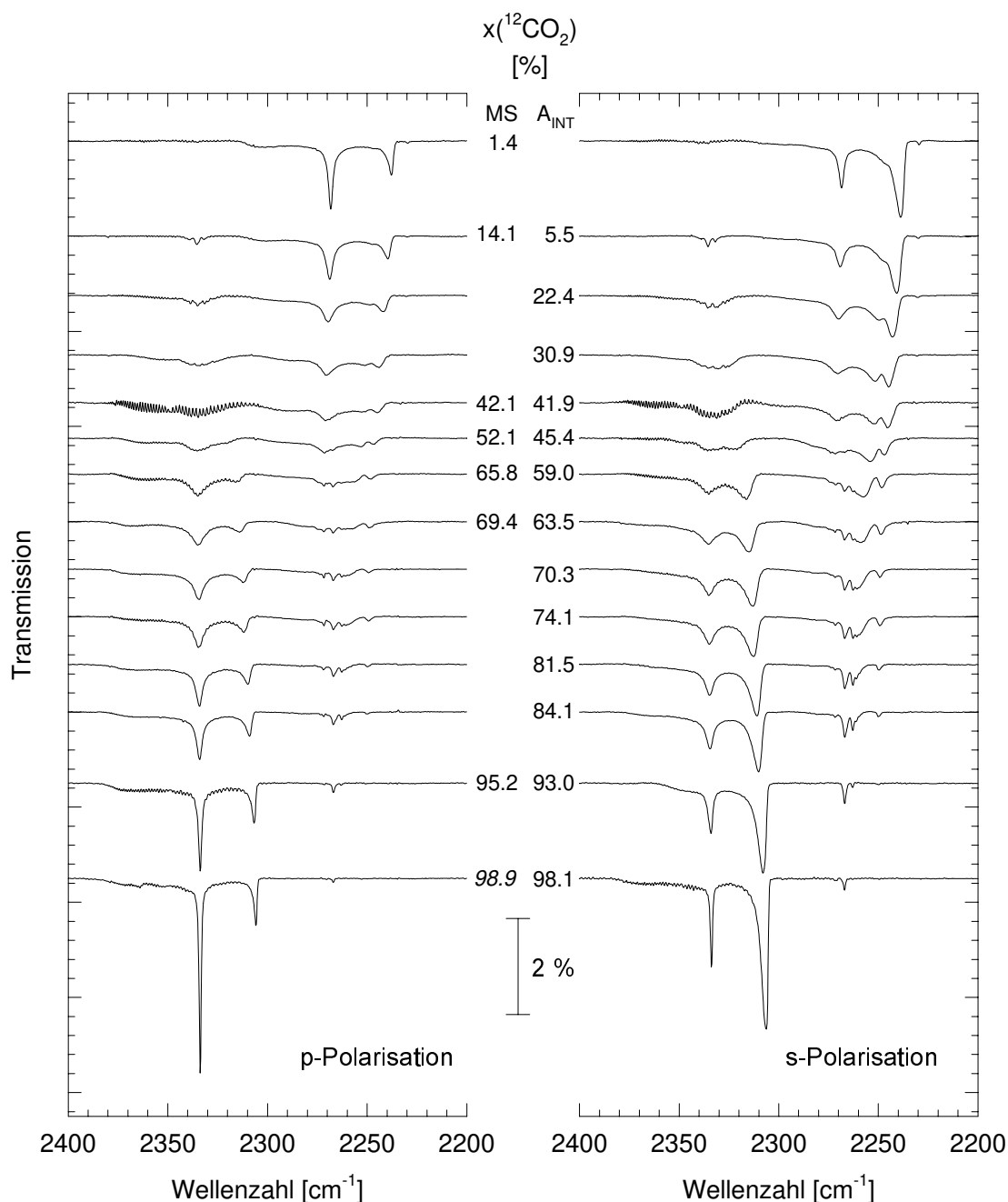


Abb. 5.52: P- und s-polarisierte Spektren der Monolage  $\text{CO}_2$  adsorbiert an  $\text{MgO}(100)$  bei Variation des Mischungsverhältnisses der Isotopomere  $^{12}\text{CO}_2$  und  $^{13}\text{CO}_2$  bei 80 K und  $p(\text{CO}_2) = 5 \cdot 10^{-9}$  mbar. Der zum einen massenspektroskopisch, zum anderen aus den integralen Absorptionen bestimmte Anteil  $x(^{12}\text{CO}_2)$  des Isotopomers  $^{12}\text{CO}_2$  ist in der Abbildung angegeben (der kursiv dargestellte Wert entspricht der Herstellerangabe). Der Einfallswinkel betrug  $45^\circ$ , die Auflösung  $0.22 \text{ cm}^{-1}$  für die reinen Isotopomere und  $0.44 \text{ cm}^{-1}$  für die Mischungen.

Interessanterweise ist das auf 1.4 % verdünnte Isotopomer  $^{12}\text{CO}_2$  in  $^{13}\text{CO}_2$  nicht beobachtbar, so daß die Singleton-Frequenz  $\nu_0$  nicht direkt aus den Messungen bestimmt werden kann. Die Ursache für das Fehlen dieser Absorption kann durch den oben angesprochenen Abschirmungseffekt bzw. Intensitätstransfer erklärt werden [158,167,332].

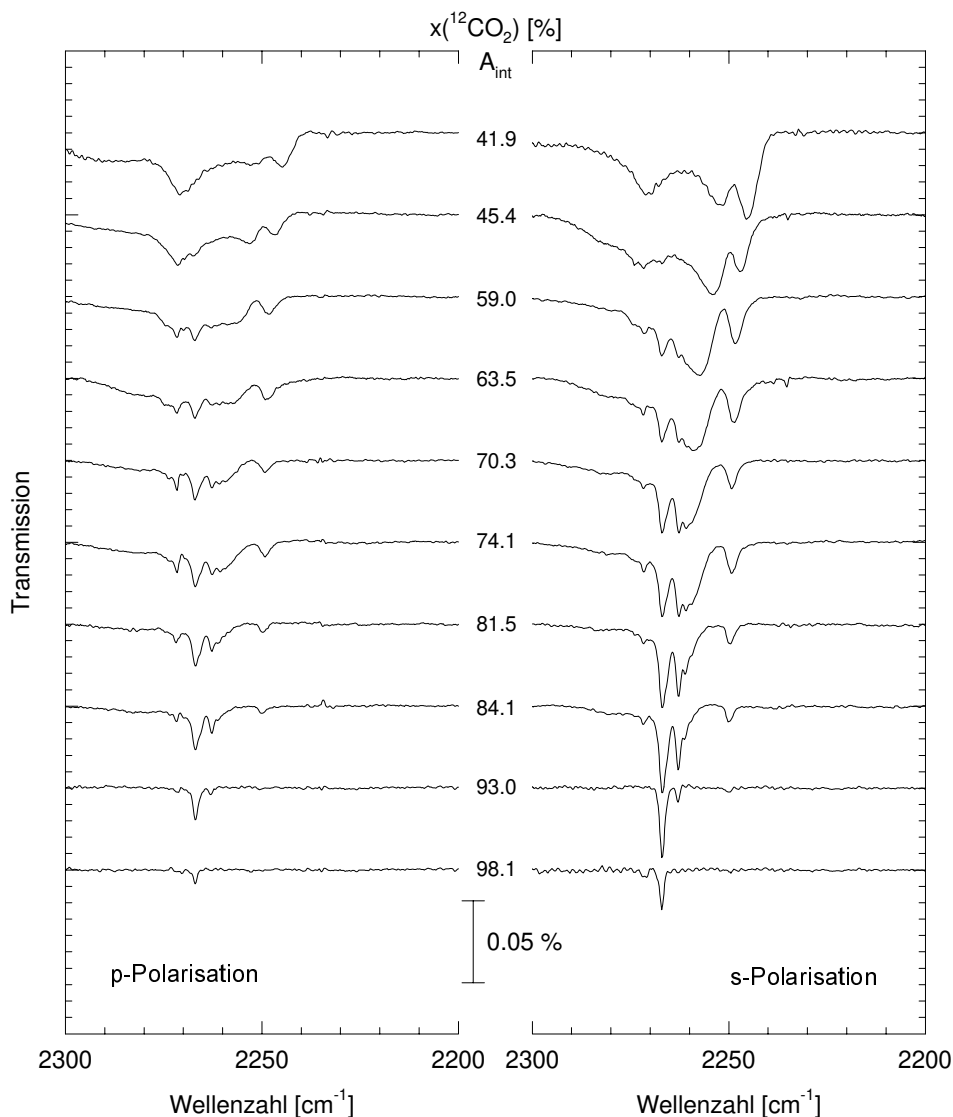


Abb. 5.53: Vergrößerung der Spektren aus Abbildung 5.52 im Spektralbereich des Isotomers <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> für verschiedene, in der Abbildung angegebene Mischungsverhältnisse.

Insgesamt sind in den Spektren der verschiedenen Mischungen eindeutig mehr als zwei Absorptionen je Isotopomer zu erkennen; eine ähnliche Beobachtung wurde auch für das System CO<sub>2</sub>-NaCl(100) gemacht [169]. Im Gegensatz zu diesen Messungen, in denen vergleichbares Verhalten der beiden Isotopomere bei vergleichbarem Anteil in der Mischung beobachtet wird, findet man für das Adsorbat CO<sub>2</sub>-MgO(100) jedoch signifikante Unterschiede zwischen den Isotopomeren: Das <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> ist über den gesamten Bereich der Mischungen durch einzelne separierte Absorptionen gekennzeichnet, wohingegen <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> im Bereich mittlerer Mischungen eine breite, unstrukturierte Absorption aufweist. In Abbildung 5.53 sind die Spektren der Mischungen aus Abbildung 5.52 mit einem Anteil von ca. 40 % bis 99 % <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> zur Verdeutlichung vergrößert dargestellt. Der Frequenzgang bei abnehmendem Anteil an <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> in der Mischung ist in diesen Spektren eindeutig nachzuweisen. Mindestens 6 Banden bzw. Schultern können unterschieden werden, wobei die Absorptionen bei 2249.5 cm<sup>-1</sup> und 2230 cm<sup>-1</sup> (aufgrund der geringen Intensität nur in einigen Spektren detektierbar), die annähernd frequenzstabil beobachtet werden, den in der Mischung enthaltenen Isotopomeren <sup>13</sup>C<sup>18</sup>O<sup>16</sup>O und <sup>13</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>

zuzuordnen sind [205]. Ein derartiges Verhalten wird im Spektralbereich des  $^{12}\text{CO}_2$  auch bei entsprechender Vergrößerung des betreffenden Ausschnitts nicht gefunden.

In Abbildung 5.54 sind die Absorptionsfrequenzen aus Abbildung 5.52 als Funktion des Mischungsverhältnisses für p- und s-Polarisation aufgetragen. Sie wurden auch hier mit einem Programm zur Spektrenentfaltung ermittelt, wobei nur Absorptionen berücksichtigt wurden, die durch ein klares Maximum charakterisiert waren, auch wenn die auftretenden Linienformen nahelegten, daß eine Bande durch Überlagerung verschiedener Absorptionen verursacht wird.

Für beide Isotopomere wird gefunden, daß die hochfrequente Absorption unabhängig vom Mischungsverhältnis nahezu frequenzstabil ist, die niederfrequente Absorption erfährt dagegen bei Variation desselben eine deutliche Frequenzverschiebung. Die Frequenzaufspaltung des  $^{12}\text{CO}_2$  beträgt  $28.1\text{ cm}^{-1}$  für p- sowie  $27.2\text{ cm}^{-1}$  für s-Polarisation und ist mit der im  $^{13}\text{CO}_2$  gefundenen Aufspaltung von  $30.5\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $29.7\text{ cm}^{-1}$  vergleichbar. Die Singleton-Frequenz des  $^{13}\text{CO}_2$  wird bei einer Frequenz von  $2267.0\text{ cm}^{-1}$  detektiert, d.h.  $16.5\text{ cm}^{-1}$  rotverschoben relativ zur Gasphasenfrequenz. Unter der Voraussetzung, daß die schwingungs isolierten Isotopomere dieselbe Verschiebung der Frequenz relativ zur Gasphase erleiden, kann die Singleton-Frequenz des  $^{12}\text{CO}_2$  damit zu  $2332.8\text{ cm}^{-1}$  abgeschätzt werden. Diese Abschätzung scheint gerechtfertigt, da die für die Isotopomere  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  und  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$  beobachteten Singleton-Frequenzen mit  $\sim 2249.5\text{ cm}^{-1}$  und  $\sim 2230\text{ cm}^{-1}$  eine Frequenzverschiebung von  $16.5\text{ cm}^{-1}$  und  $17.2\text{ cm}^{-1}$  relativ zur Gasphase ergeben.

Nicht irritieren sollten in Abbildung 5.54 die insbesondere im Bereich der niederfrequenten Absorption eingezeichneten zahlreichen Punkte, die deutlich von den als Hilfslinien gedachten Geraden abweichen; sie sind teilweise auf das Isotopomer  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ , teilweise auch auf schwächere Satellitenpeaks zurückzuführen.

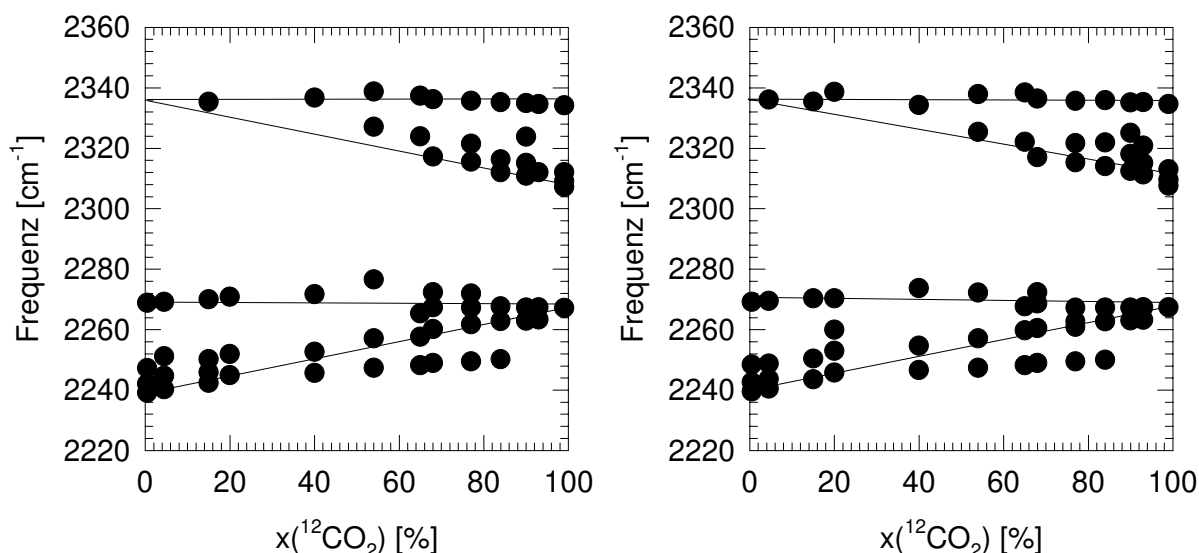


Abb. 5.54: Auftragung der Absorptionsfrequenzen der in Abbildung 5.52 gezeigten Spektren als Funktion des Mischungsverhältnisses  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2/^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  für p-Polarisation (links) und s-Polarisation (rechts). Die eingezeichneten Linien dienen lediglich als optische Hilfslinien.

Schlußfolgerungen bezüglich der Anzahl von Banden, die das spektrale Verhalten des Adsorbates bestimmen, sind anhand der hier vorgestellten Isotopomerenmischexperimente schwierig zu ziehen, da keine direkte Aufspaltung in weitere Komponenten z.B. der Absorptionen A, B und C gefunden wird



bzw. über den gesamten Mischungsbereich beobachtet werden kann. Dies ist allerdings in Mischungen auch nicht unbedingt zu erwarten, da die Störung des Adsorbates zu einer Verbreiterung der Absorptionen führt, die einer Bandenseparation entgegenwirkt. Mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden kann jedoch, daß die Bande B oder C durch eine Absorption verursacht wird, die durch Adsorption an energetisch inäquivalenten Adsorptionsplätzen ohne Kopplung der Moleküle hervorgerufen wird. Für diese Absorption wäre in der Mischung keine starke Frequenzverschiebung zu erwarten; alle Komponenten der niederfrequenten Absorptionen B und C erfahren jedoch eine relativ große Verschiebung auf Bande A zu. Die im <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>-Spektralbereich nahezu frequenzstabile Absorption bei 2249.5 cm<sup>-1</sup> ist auf <sup>13</sup>C<sup>18</sup>O<sup>16</sup>O zurückzuführen, das über den Anteil von 5.7 % <sup>18</sup>O im Probegas des <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> in der Mischung enthalten ist und offensichtlich durch Intensitätsübertrag überproportional große Intensität aufweist. Weitergehende Einschränkungen können an dieser Stelle nicht gemacht werden; die Isotopomerenmischungen zeigen jedoch deutliche Diskrepanzen zu gut untersuchten und verstandenen Systemen wie z.B. CO<sub>2</sub>-NaCl(100), so daß offenbar allein das Modell einer Korrelationsfeldaufspaltung zwischen zwei Molekülen in einer (2√2x√2)R45°-Struktur mit Gleitspiegelebene für CO<sub>2</sub>-MgO(100) nicht ausreicht, um das spektrale Verhalten zu erklären.

Abschließend soll erwähnt werden, daß die Isotopomerenmischexperimente an einer anderen Oberfläche reproduziert wurden und gleiches Verhalten ergeben; die entsprechenden Spektren und die Auftragung der Frequenz der eindeutig nachweisbaren Absorptionen als Funktion des Mischungsverhältnisses <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> / <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> sind in Anhang D dargestellt. Damit kann hier weitgehend ausgeschlossen werden, daß die Ursache des vorgestellten, in mehreren Details noch nicht verstandenen spektralen Verhaltens in einer "untypischen" MgO(100)-Oberfläche liegt.

#### 5.3.1.4 Das Koadsorbat CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O an MgO(100) bei 80 K

Zu den im letzten Kapitel beschriebenen Messungen analoge Experimente am Adsorptionssystem N<sub>2</sub>O-MgO(100) konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt werden, da ein entsprechend angereichertes Isotopomer des <sup>15</sup>N nicht verfügbar war. Aufgrund des vergleichbaren spektralen Verhaltens von CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O adsorbiert an MgO(100) wurde daher versucht, CO<sub>2</sub> als "Ersatzisotopomer" einzusetzen. Diese Messungen stellen dabei einen kritischen Test bezüglich der Vergleichbarkeit der beiden Adsorbate dar, da eine Durchmischung der Adsorptive auf der Oberfläche bei Erhalt der Fernordnung nur bei sehr ähnlichen Strukturen und geringer Störung durch das jeweils andere Gas zu erwarten ist. In Abbildung 5.55 sind Spektren des Koadsorbats bei Variation des Verhältnisses CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O für Monolagenbedeckung und 80 K dargestellt; alle Spektren wurden wieder auf derselben MgO(100)-Oberfläche gemessen. Die Präparationsbedingungen der Monolagen bei Variation des Mischungsverhältnisses sind vergleichbar mit den für die Messungen am CO<sub>2</sub> beschriebenen; der Präparationsdruck lag zwischen 1·10<sup>-8</sup> und 5·10<sup>-8</sup> mbar. Das Mischungsverhältnis wurde in guter Übereinstimmung einerseits massenspektroskopisch und andererseits durch das Verhältnis der integralen Absorptionen der beiden Adsorptive bestimmt, wobei zu berücksichtigen ist, daß der Absorptionsquerschnitt des N<sub>2</sub>O nur halb so groß ist wie der des CO<sub>2</sub>.

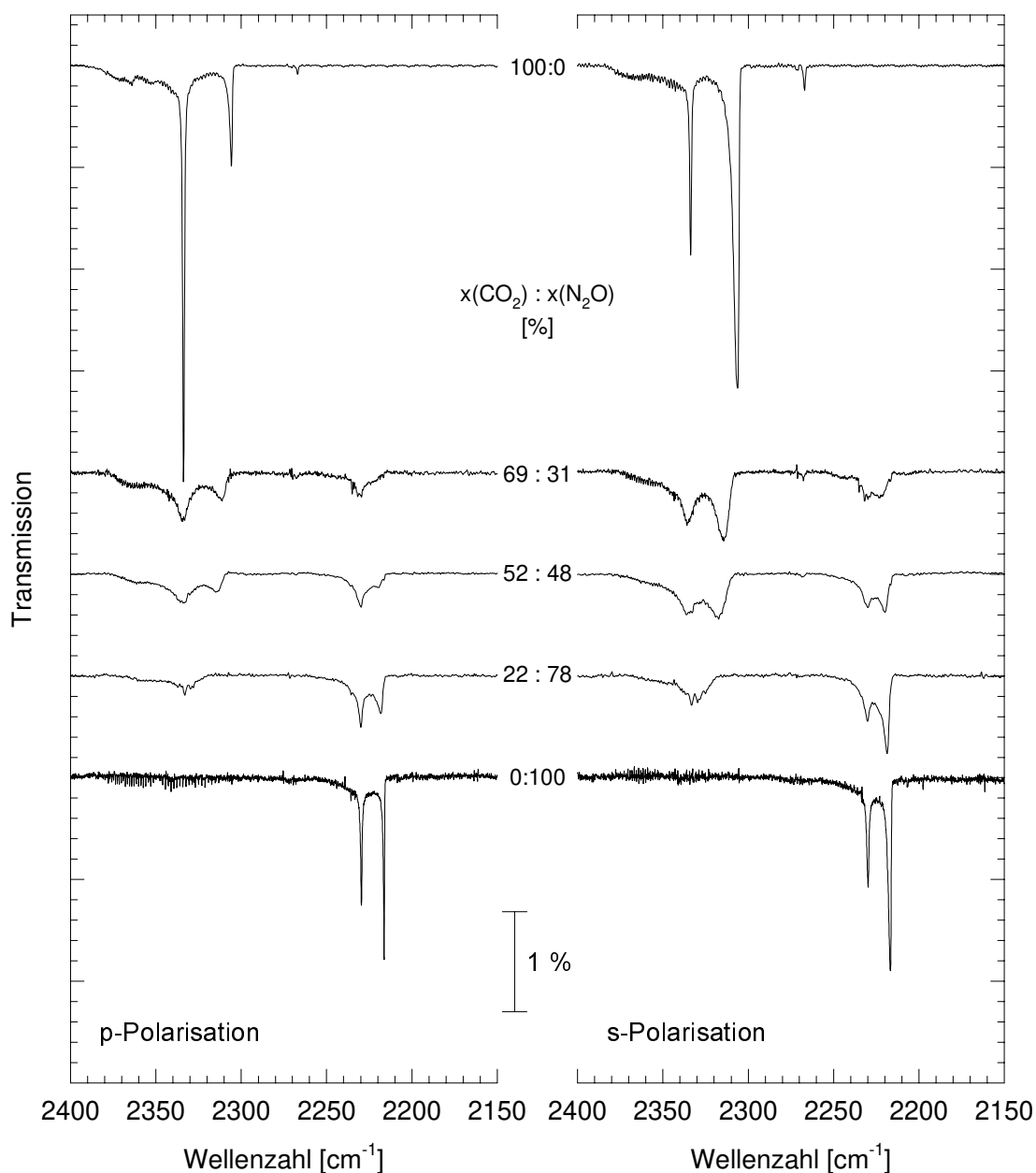


Abb. 5.55: P- und s-polarisierte Spektren der Monolage des Koadsorbats CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O adsorbiert an MgO(100) bei 80 K für variierende Mischungsverhältnisse CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O. Die Spektren wurden bei einem Einfallswinkel von 45° und Auflösungen von 0.22 cm<sup>-1</sup> für das reine CO<sub>2</sub>, 0.11 cm<sup>-1</sup> für das reine N<sub>2</sub>O und 0.44 cm<sup>-1</sup> für die Mischungen aufgenommen. Das Verhältnis der Mischungen  $x(\text{CO}_2):x(\text{N}_2\text{O})$  ist in der Abbildung angegeben.

Die Koadsorbate von CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O adsorbiert an MgO(100) zeigen tatsächlich ein spektrales Verhalten, das mit dem für Isotopomerenmischungen erwarteten vergleichbar ist. Ausgehend von der jeweiligen Dublettabsorption vermindert sich mit abnehmendem Anteil der entsprechenden Komponente in der Mischung die Aufspaltung. Mit abnehmender Aufspaltung wird gleichzeitig eine Zunahme der Halbwertsbreiten der Absorptionen gefunden.

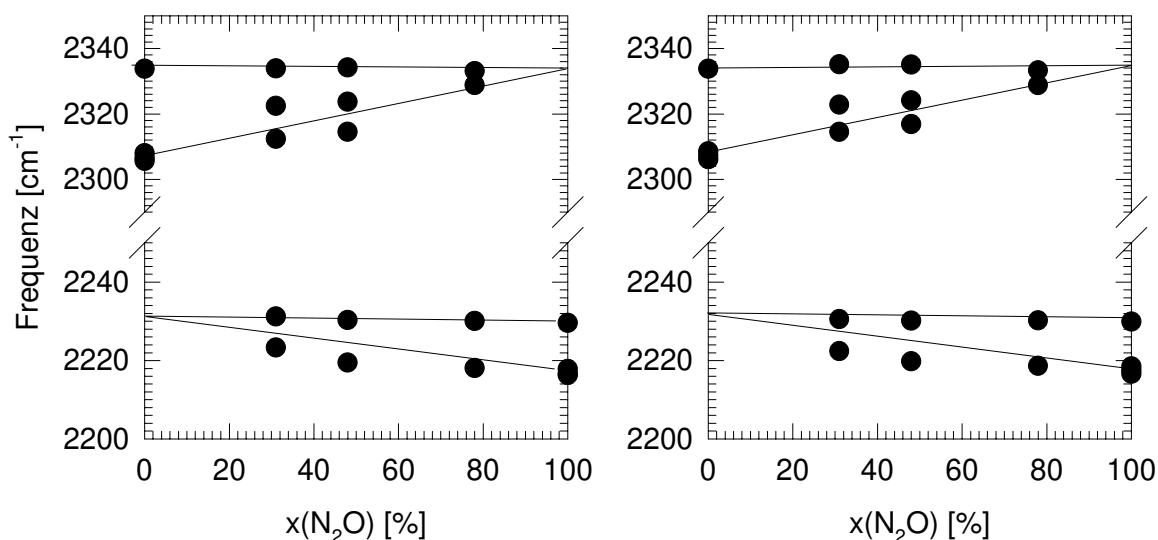


Abb. 5.56: Auftragung der Absorptionsfrequenzen der in Abbildung 5.55 gezeigten Spektren als Funktion des Mischungsverhältnisses CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O für p-Polarisation (links) und s-Polarisation (rechts). Die eingezeichneten Linien dienen lediglich als optische Hilfslinien.

Der Frequenzgang in Abhängigkeit vom Anteil  $x(\text{N}_2\text{O})$  in der Mischung ist in Abbildung 5.56 dargestellt. Die aufgetragenen Frequenzen wurden analog den CO<sub>2</sub>-Isotopomerenmischungen mittels eines Entfaltungsprogramms erhalten. Auch für diese Mischungen wurde eine Reproduktion der Ergebnisse durchgeführt, um Effekte der Oberfläche ausschließen zu können; die entsprechenden Spektren sind in Anhang E dargestellt.

Die vorgestellten Resultate zeigen, daß die beiden Gase CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O auf der Oberfläche vollständig mischbar sind, und stützen die Annahme, daß beide Adsorptive eine vergleichbare Struktur aufweisen; andernfalls wäre zu erwarten, daß die Strukturen nebeneinander in Inseln ohne Durchmischung aufwachsen und daher im IR-Spektrum von der Zusammensetzung unabhängige Absorptionsfrequenzen gefunden würden, die denen der jeweiligen reinen Schicht entsprechen. Dieses Verhalten wurde z.B. für das Adsorbat CO<sub>2</sub>/OCS an NaCl(100) gefunden [75].

Da zwei Adsorbate in der Regel nicht die gleiche Adsorptionswärme besitzen, ist es natürlich nicht möglich, beliebige Koadsorbate zu präparieren, da experimentelle Bedingungen gefunden werden müssen, bei denen beide Gase adsorbieren, keine große Desorptionswahrscheinlichkeit aufweisen und noch keine 3D-Kondensation auf der Oberfläche eintritt. Für CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O ist dieser Präparationsbereich bei 80 K und  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar einzuordnen. Andererseits können durch Koadsorptionsexperimente bei unbekannter Thermodynamik aber auch erste Rückschlüsse auf das Verhältnis der Adsorptionswärmen möglich werden.

Das Koadsorbat CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O wurde daher bei einer Temperatur von 80 K und einem Präparationsdruck von  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar an MgO(100) hergestellt; das Mischungsverhältnis  $x(\text{CO}_2):x(\text{N}_2\text{O})$  betrug 10%:90% und wurde durch Mischung in situ durch zwei Gaseinlaßventile in der Kammer eingestellt. Die Kontrolle der Mischung erfolgte anhand des Gesamtdrucks und des Partialdrucks von CO<sub>2</sub>, beobachtet über Masse 12.

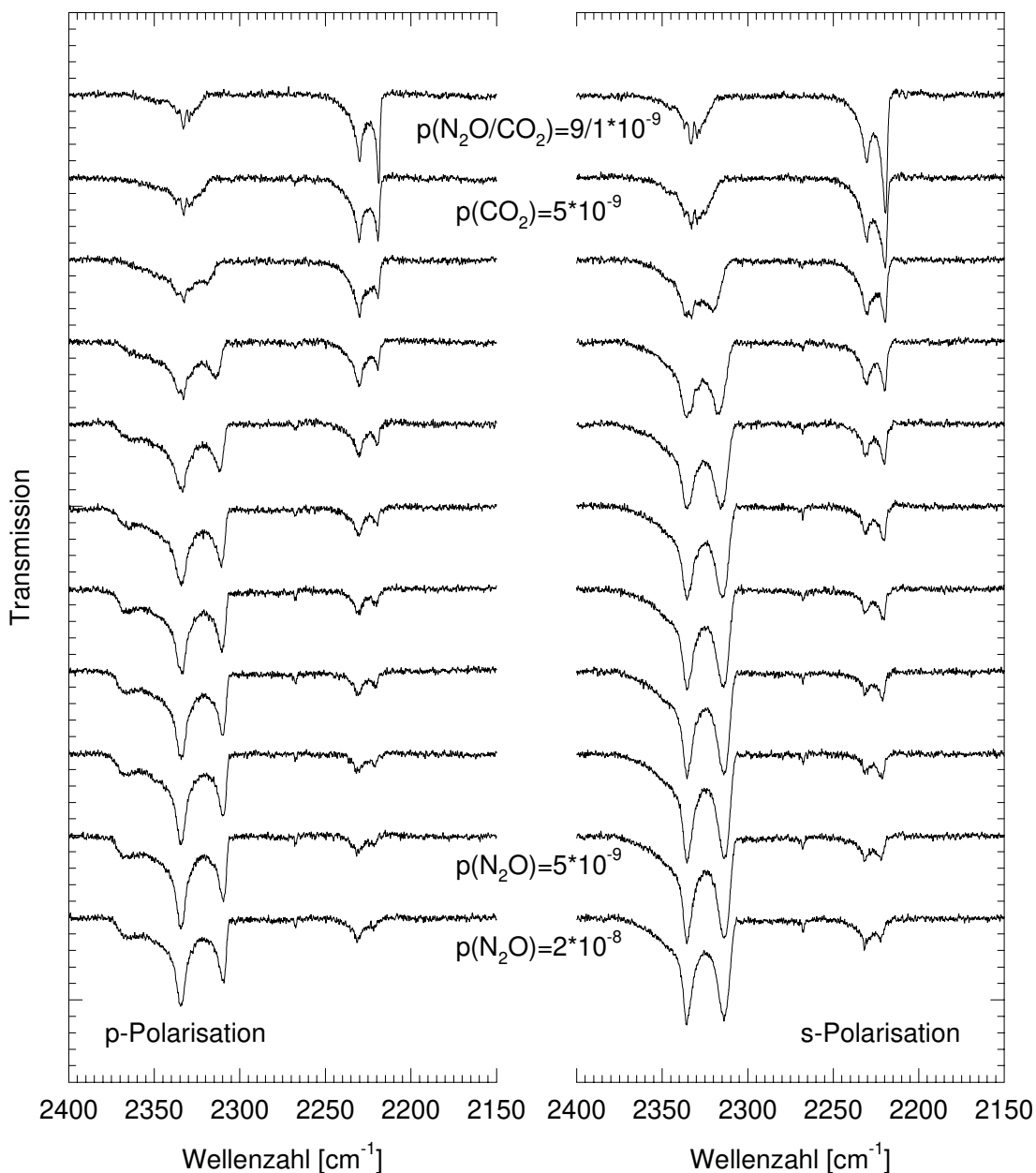


Abb. 5.57: P- und s-polarisierte Spektren der Monoschicht des Koadsorbats  $\text{CO}_2 / \text{N}_2\text{O}$  adsorbiert an  $\text{MgO}(100)$  bei 80 K in einem Mischungsverhältnis  $\text{CO}_2:\text{N}_2\text{O}$  von 10:90 (oberstes Spektrenpaar). Zeitabhängige Spektrenserie bei weiterer Dosierung von  $p(\text{CO}_2) = 5 \cdot 10^{-9}$  mbar ohne Gasangebot von  $\text{N}_2\text{O}$  sowie bei erneuter Dosierung von  $\text{N}_2\text{O}$  für die unteren beiden Spektrenpaare. Einfallswinkel  $45^\circ$ ; Auflösung  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ .

Das obere Spektrum in Abbildung 5.57 zeigt Monolagenbedeckung für das Mischungsverhältnis  $\text{N}_2\text{O}:\text{CO}_2 = 90:10$ . Im Anschluß wurden die Dosierung von  $\text{N}_2\text{O}$  unterbrochen, der Präparationsdruck von  $\text{CO}_2$  auf  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar eingestellt und in Abhängigkeit von der Zeit fortlaufend p- und s-polarisierte Spektren aufgenommen. Ein Spektrenpaar benötigte mit den gewählten experimentellen Parametern ca. 10 Minuten, d.h. der Verlauf wurde über eine Meßzeit von 2 Stunden verfolgt. Abschließend wurde die Gasdosierung von  $\text{CO}_2$  eingestellt und erneut  $\text{N}_2\text{O}$  bei einem Partialdruck von  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar und  $2 \cdot 10^{-8}$  mbar dosiert. Abbildung 5.57 ist zu entnehmen, daß gleichzeitig mit dem Ende der Dosierung des  $\text{N}_2\text{O}$  dessen Absorptionen sehr schnell abnehmen; in gleichem Maße gewinnt die Absorption des

CO<sub>2</sub> an Intensität, d.h. N<sub>2</sub>O wird durch CO<sub>2</sub> bei konstanter Gesamtbelegung von der Oberfläche verdrängt. Eine vollständige Verdrängung von N<sub>2</sub>O durch CO<sub>2</sub> findet allerdings im Beobachtungszeitraum von ca. 2 Stunden nicht statt. Bei der abschließenden erneuten Dosierung von N<sub>2</sub>O wurde keine Änderung in den Spektren mehr beobachtet, d.h. N<sub>2</sub>O kann unter diesen Bedingungen CO<sub>2</sub> nicht von der MgO(100)-Oberfläche verdrängen. Damit können diese Messungen als weiterer Hinweis gewertet werden, daß CO<sub>2</sub> adsorbiert an MgO(100) eine größere Adsorptionswärme aufweist als das Adsorbat N<sub>2</sub>O-MgO(100).

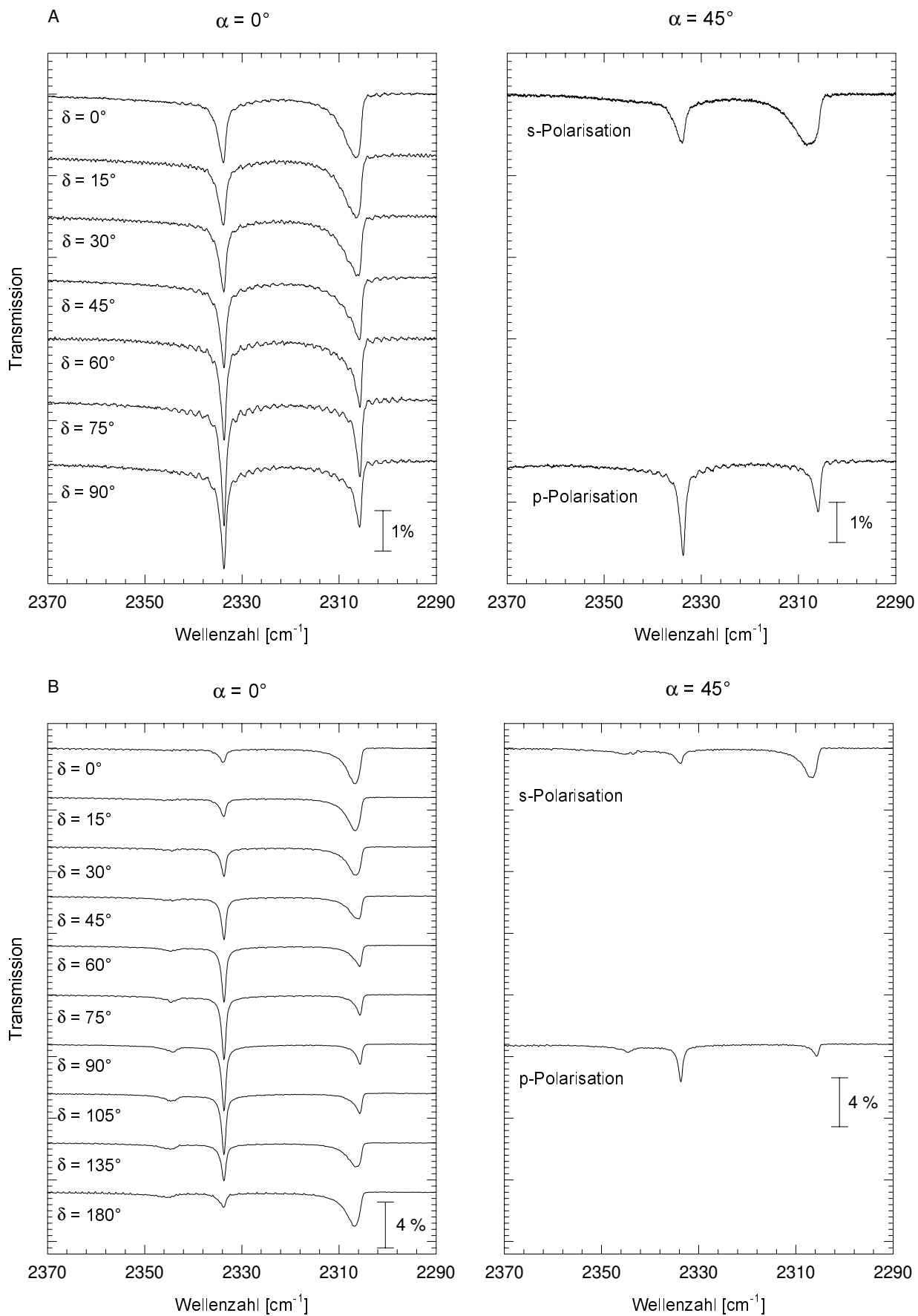
Weitergehende Untersuchungen zur Thermodynamik der Adsorbate CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>O-MgO(100) werden in Kapitel 5.3.4 vorgestellt.

### 5.3.1.5 Polarisationsabhängigkeit der Monolagen CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O an MgO(100)

Für die weitere Strukturuntersuchung der Adsorbate CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>O-MgO(100) wurden Messungen zur Polarisationsabhängigkeit bei Monolagenbedeckung und einer Temperatur von 80 K durchgeführt, indem der Kristall auf einen Einfallswinkel von  $\alpha = 0^\circ$ , d.h. parallel zur Oberflächennormale, eingestellt und der Polarisationswinkel  $\delta$  von 0-180° variiert wurde (vgl. Abbildung 3.2). Anschließend wurde der Einfallswinkel auf  $\alpha = 45^\circ$  justiert und jeweils ein Spektrenpaar der Monolage mit p- und s-polarisierter Strahlung aufgenommen. In Abbildung 5.58 sind drei derartige Spektrenserien zur Polarisationsabhängigkeit von CO<sub>2</sub>, aufgenommen an drei verschiedenen MgO(100)-Oberflächen, dargestellt; diese unterschiedlichen Messungen werden an dieser Stelle gezeigt, um erneut zu demonstrieren, welche große Variationsbreite das spektrale Erscheinungsbild unter gleichen Präparationsbedingungen besitzt.

Vergleichbare Messungen wurden, ebenfalls an drei verschiedenen MgO(100)-Einkristallspaltflächen, für das Adsorbat N<sub>2</sub>O-MgO(100) durchgeführt und sind in Abbildung 5.59 gezeigt. Die Spektrenserien A, die jeweils in den Abbildungen 5.58 und 5.59 dargestellt sind, wurden dabei an derselben MgO(100)-Oberfläche aufgenommen.

Wie den Abbildungen 5.58 und 5.59 zu entnehmen ist, bleibt die Polarisationsabhängigkeit der Absorptionen für beide Adsorbate, anders als für eine homogene Struktur mit Domänengleichverteilung und damit durch die Oberfläche vorgegebener statistischer C<sub>4v</sub>-Symmetrie erwartet, auch bei einem Einfallswinkel von  $\alpha = 0^\circ$  erhalten. Zur genaueren Analyse wurden die integralen Absorptionen in Abhängigkeit von der Polarisation der einfallenden IR-Strahlung ausgewertet. Die Bestimmung der Integrale erfolgte wiederum mit dem Entfaltungsprogramm "PeakFit"; dazu wurde für die Anpassung ein Satz von vier Voigt-Funktionen für die niederfrequente, zwei Voigt-Funktionen für die hochfrequente Absorption und einer Voigt-Funktion zur Anpassung des Untergrundes gewählt, welcher zur Beschreibung aller Spektren geeignet war. Eine geringere Anzahl von Funktionen erlaubte lediglich eine deutlich schlechtere Beschreibung der Linienform, insbesondere der niederfrequenten Flanke der Absorptionen B und C sowie der Asymmetrie der Banden. Bei der Entfaltung wurden Parameter wie Frequenz, Halbwertsbreite etc. nicht festgelegt; bei freier Anpassung wurde für die Frequenz auch nur eine geringe Verschiebung gefunden. Generell wurden in allen Fällen ähnliche Startparameter für die Anpassung gewählt. Für die absolute Intensität der einzelnen Banden ist allerdings mit einem relativ großen Fehler zu rechnen, da vermutlich auch andere Kombinationen zu einer ähnlich guten Anpassung führen würden.



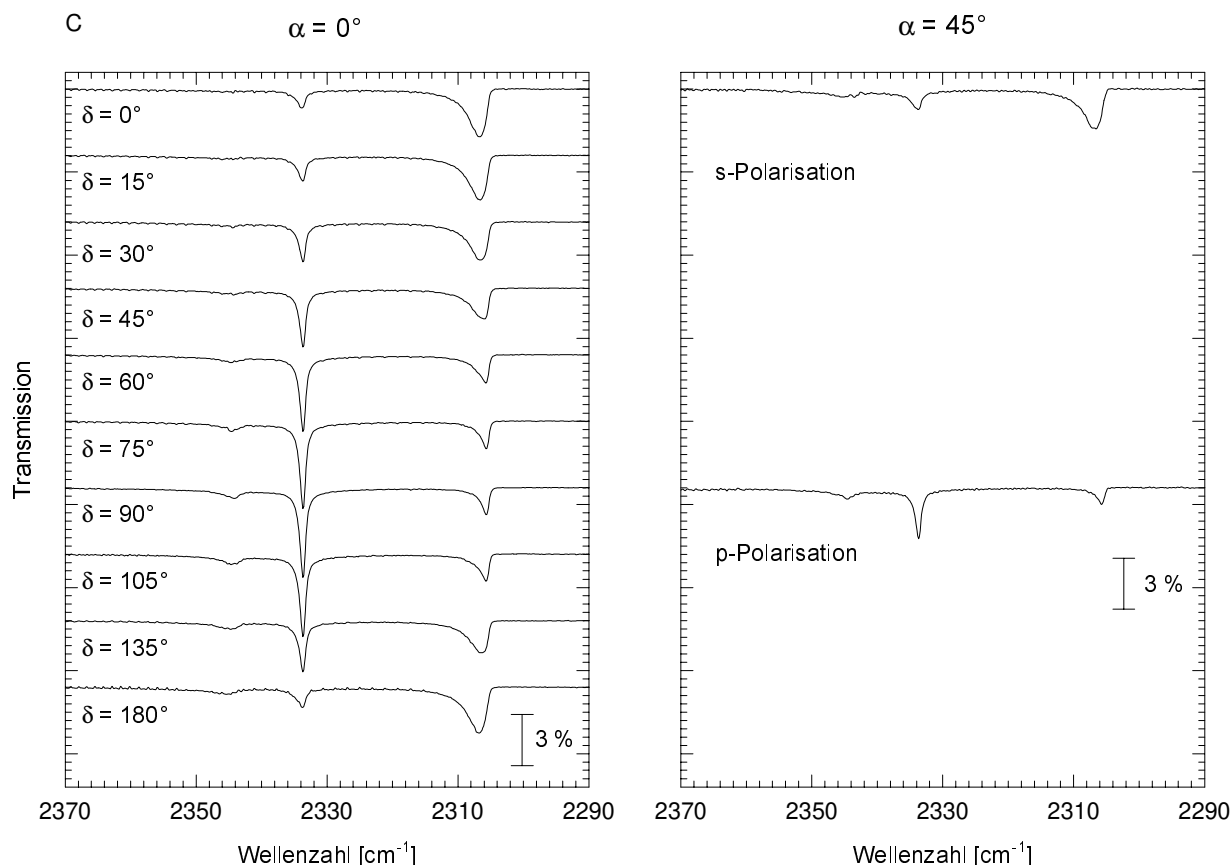
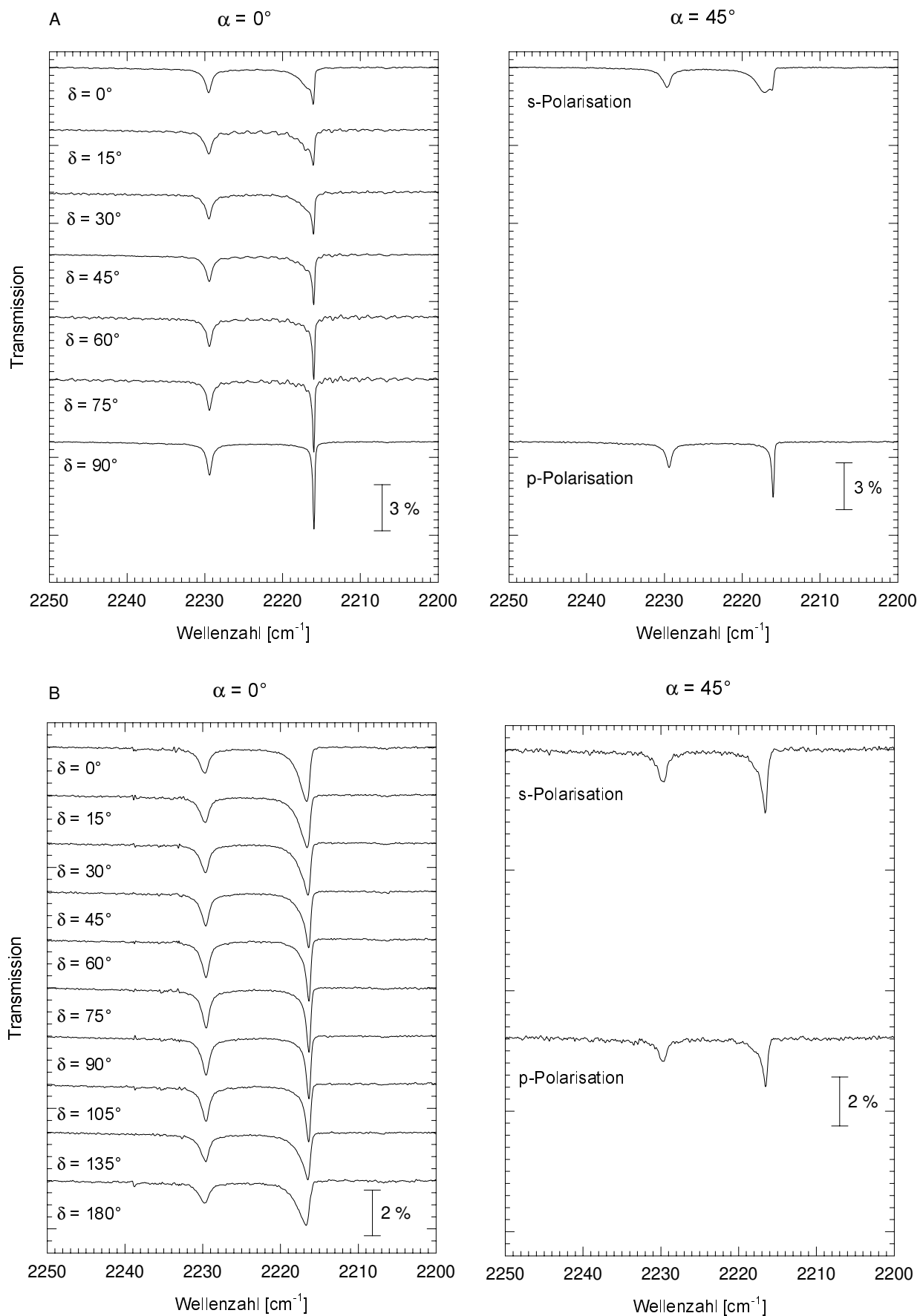


Abb. 5.58: Polarisationsabhängigkeit der Monolage  $\text{CO}_2$ - $\text{MgO}(100)$  bei 80 K. Variation der Polarisation von  $\delta = 0$ - $180^\circ$ , Einfallswinkel  $\alpha = 0^\circ$  (links). Im Vergleich s- ( $\delta=0^\circ$ ) und p-polarisierte ( $\delta=90^\circ$ ) Spektren derselben Meßserie nach Änderung des Einfallswinkels auf  $\alpha = 45^\circ$  (rechts).

- A ausgeheizte UHV-Spaltfläche; Präparationsdruck  $p(\text{CO}_2)=3 \cdot 10^{-9}$  mbar; Bruker IFS 120HR; InSb-Detektor; Auflösung  $0.1 \text{ cm}^{-1}$   
 B frische UHV-Spaltfläche; Präparationsdruck  $p(\text{CO}_2)=5 \cdot 10^{-9}$  mbar; Bruker IFS 113v; InSb-Detektor; Auflösung  $0.44 \text{ cm}^{-1}$   
 C ausgeheizte UHV-Spaltfläche; Präparationsdruck  $p(\text{CO}_2)=5 \cdot 10^{-9}$  mbar; Bruker IFS 113v; InSb-Detektor; Auflösung  $0.22 \text{ cm}^{-1}$

Für die drei mit  $\text{CO}_2$  untersuchten Oberflächen ist die so bestimmte Abhängigkeit der integralen Absorption vom eingestellten Polarisationswinkel des Lichtes in Abbildung 5.60 dargestellt.

Die Nomenklatur der Banden entspricht der für die Monolage eingeführten: Die Absorption A ist der hochfrequenten Bande bei  $\sim 2334 \text{ cm}^{-1}$  zuzuordnen, die, da eine Anpassung durch eine Voigt-Funktion aufgrund der leichten Frequenzverschiebung oder aber der asymmetrischen Linienform in vielen Fällen nicht gelang, immer durch eine zweite Voigt-Funktion A' ergänzt wurde. In der Abbildung sind sowohl die Einzelkomponenten als auch die Summe aus A + A' aufgetragen. Banden B und C, einzeln und als Summe in der Abbildung dargestellt, entsprechen den Komponenten der niederfrequenten Absorption bei  $2306 \text{ cm}^{-1}$  und Bande D dem Singulett des Isotopomers  $^{13}\text{CO}_2$  bei  $2267 \text{ cm}^{-1}$ . Der "Untergrund" der Spektren wurde für die folgenden Betrachtungen nicht berücksichtigt.





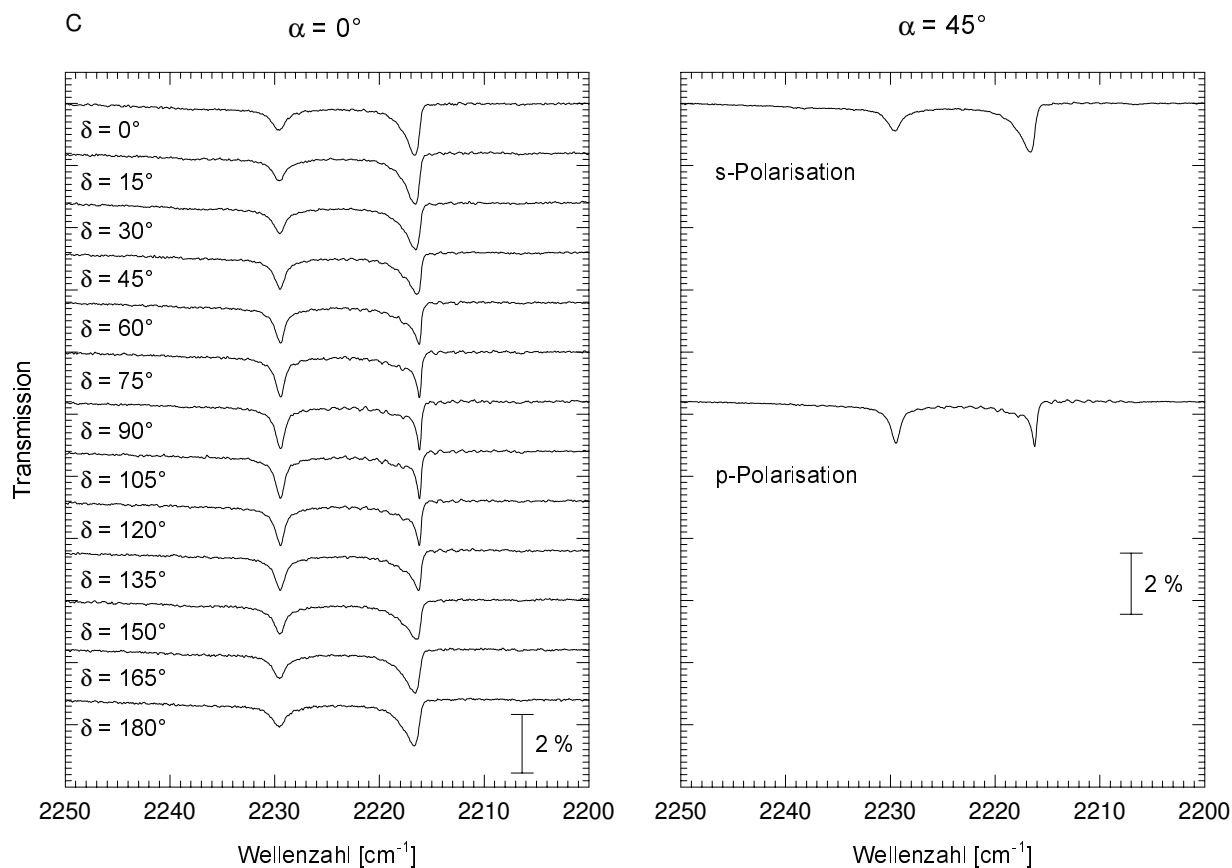


Abb. 5.59: Polarisationsabhängigkeit der Monolage  $\text{N}_2\text{O}$ -MgO(100) bei 80 K. Variation der Polarisation von  $\delta = 0$ - $180^\circ$ , Einfallswinkel  $\alpha = 0^\circ$  (links). Im Vergleich s- ( $\delta=0^\circ$ ) und p-polarisierte ( $\delta=90^\circ$ ) Spektren derselben Meßserie nach Änderung des Einfallswinkels auf  $\alpha = 45^\circ$  (rechts).

- A ausgeheizte UHV-Spaltfläche; Präparationsdruck  $p(\text{N}_2\text{O})=1 \cdot 10^{-8}$  mbar; Bruker IFS120 HR; InSb-Detektor; Auflösung  $0.1 \text{ cm}^{-1}$   
 B frische UHV-Spaltfläche; Präparationsdruck  $p(\text{N}_2\text{O})=3 \cdot 10^{-8}$  mbar; Bruker IFS 113v; InSb-Detektor; Auflösung  $0.11 \text{ cm}^{-1}$   
 C frische UHV-Spaltfläche; Präparationsdruck  $p(\text{N}_2\text{O})=3 \cdot 10^{-8}$  mbar; Bruker IFS 120 HR; InSb-Detektor; Auflösung  $0.1 \text{ cm}^{-1}$

Wie bereits bei den Spektren der Monolage in Transmission in Kapitel 5.3.1.1 festgestellt wurde, ist eine große Variation der spektralen Eigenschaften mit der Oberfläche zu finden. Dies spiegelt sich in den integralen Absorptionen der einzelnen Banden wie auch im Gesamtintegral und in der Abhängigkeit vom Polarisationswinkel der IR-Strahlung wieder. Als hervorstechende gemeinsame Eigenschaft ist die erwartungsgemäße Variation der integralen Absorptionen aller Banden mit einer Periodizität von  $180^\circ$  zu nennen; für praktisch alle Absorptionen sind Extremwerte der integralen Absorption bei Polarisationswinkeln von  $\delta = 0^\circ$  oder  $\delta = 90^\circ$  zu finden. Die Meßpunkte wurden dabei durch eine Funktion der Form  $A = a_1 \cdot (\sin^2(a_2 \cdot \delta) + a_3)$  mit den variablen Parametern  $a_1$ ,  $a_2$  und  $a_3$  angepaßt; die jeweiligen Ergebnisse entsprechen den durchgezogenen Kurven.

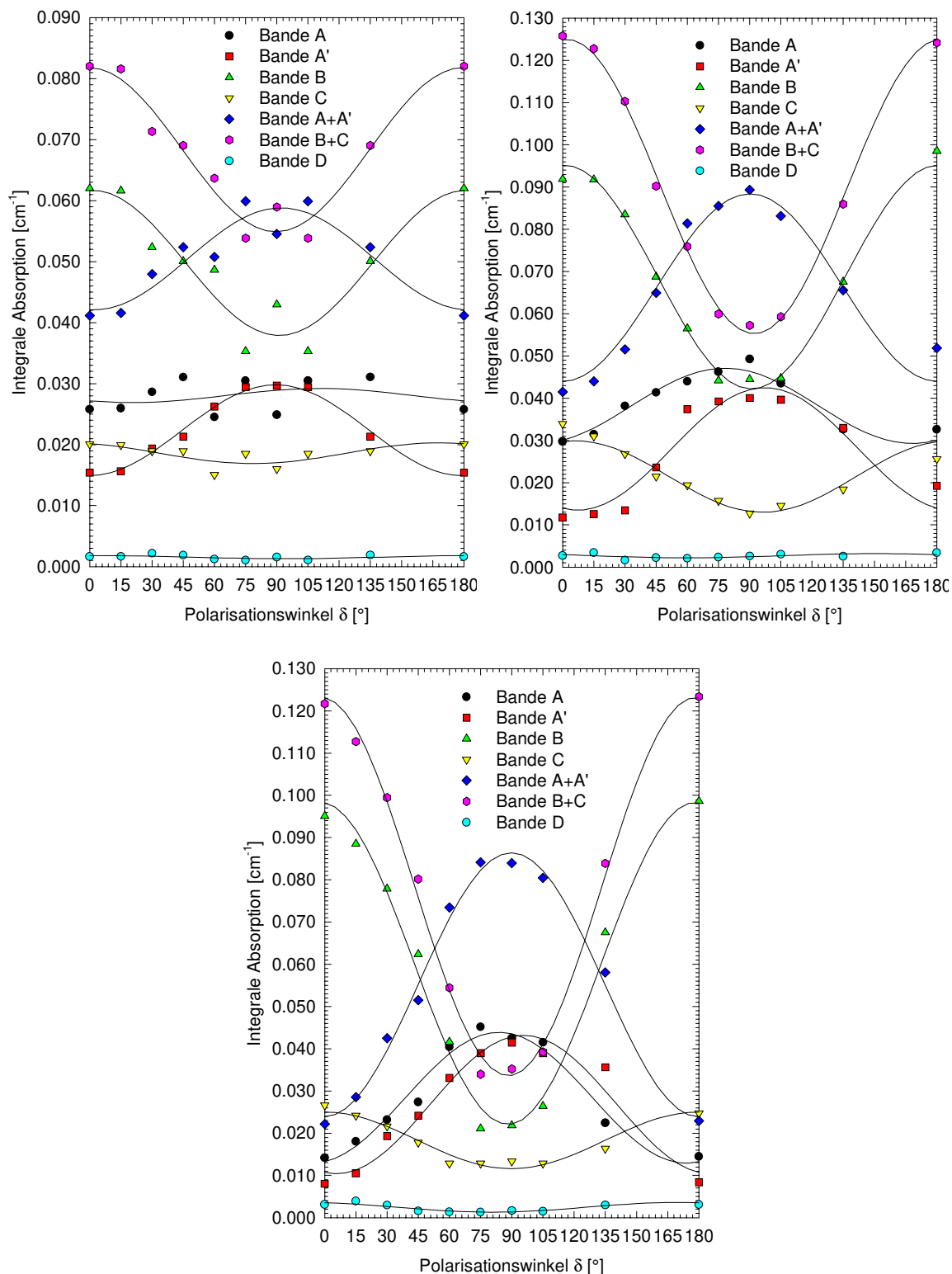


Abb. 5.60: Darstellung der integralen Absorptionen der einzelnen Banden der in Abbildung 5.58 gezeigten Spektren der Monolage CO<sub>2</sub>, adsorbiert an drei verschiedenen MgO(100)-Einkristalloberflächen, als Funktion des Polarisationswinkels der IR-Strahlung bei senkrechtem Strahlungseinfall. Die durchgezogenen Linien sollen als Hilfslinien dienen; sie sind durch Anpassung einer  $\sin^2$ -Funktion nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt.

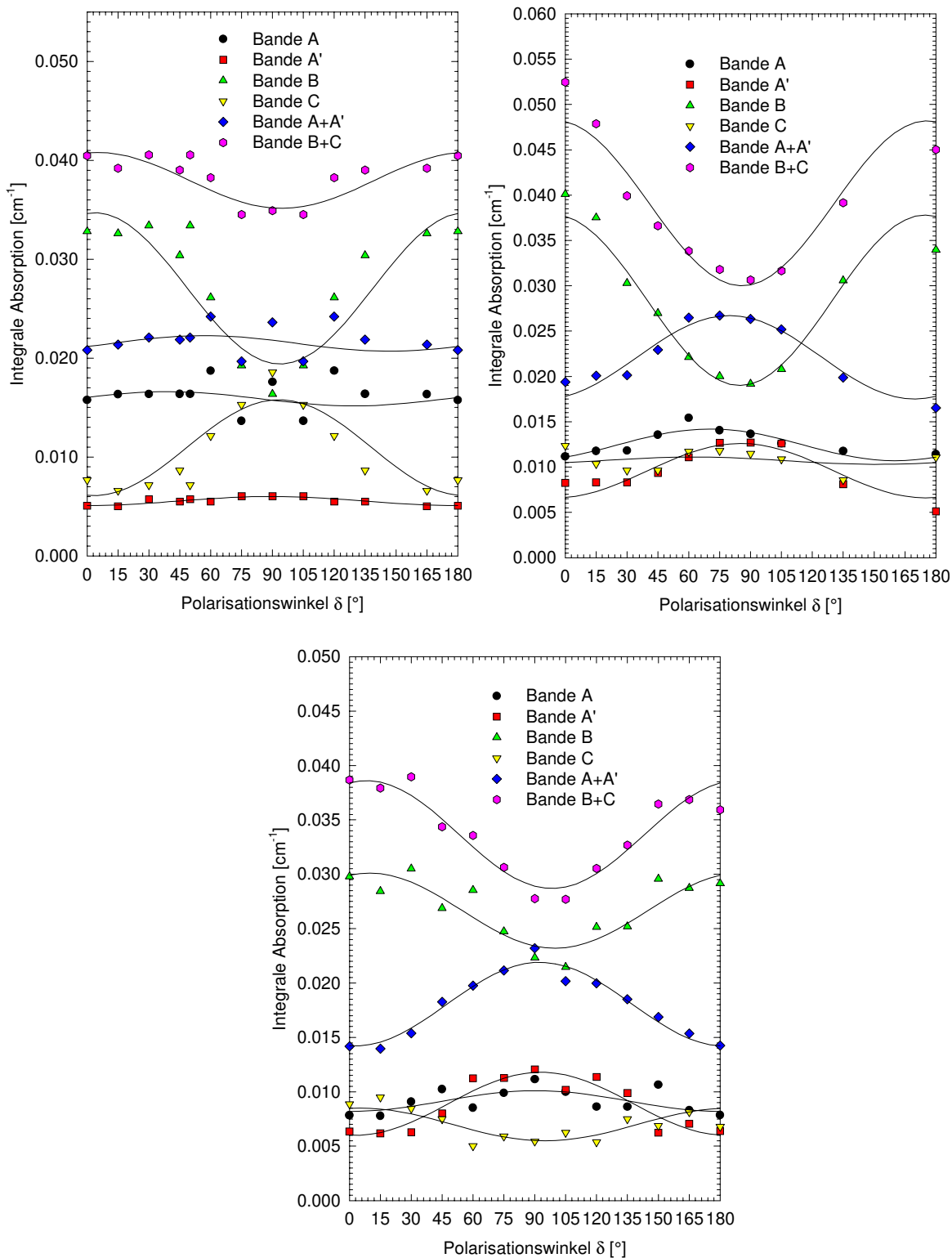


Abb. 5.61: Darstellung der integralen Absorptionen der einzelnen Banden der in Abbildung 5.59 gezeigten Spektren der Monolage N<sub>2</sub>O, adsorbiert an drei verschiedenen MgO(100)-Einkristalloberflächen, als Funktion des Polarisationswinkels der IR-Strahlung bei senkrechtem Strahlungseinfall. Die durchgezogenen Linien sollen als Hilfslinien dienen; sie sind durch Anpassung einer  $\sin^2$ -Funktion nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt.

Die Auswertung der polarisationsabhängigen Spektren bei senkrechtem Strahlungseinfall für das Adsorbat  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  erfolgte nach dem gleichen Prinzip. Auch für dieses System wird eine große Variationsbreite des spektralen Verhaltens sowie die Oszillation der integralen Absorptionen mit der Periodizität  $180^\circ$  in Abhängigkeit vom Polarisationswinkel beobachtet. Die entsprechenden Daten sind in Abbildung 5.61 dargestellt.

Zusammenfassend können für beide Adsorbate allgemein folgende Abhängigkeiten genannt werden:

- (i) Maximum bei  $\delta=90^\circ$  für die Banden A, A' und die Summe aus A+A',
- (ii) Maximum bei  $\delta=0^\circ$  für die Banden B, C und die Summe aus B+C.

Ausnahmen von diesen Abhängigkeiten werden zwar für einzelne Banden an speziellen Oberflächen gefunden; sie können allerdings auch wesentlich durch den Entfaltungsalgorithmus an sich bewirkt sein, so daß im Rahmen der weiteren Auswertung nur die oben vorgestellte Zuordnung berücksichtigt wird.

#### 5.3.1.5.1 Qualitative Auswertung der Polarisationsabhängigkeit

Allgemein gilt, daß bei senkrechtem Einfall ( $\alpha = 0^\circ$ ) der IR-Strahlung auf die Probe nur die Komponenten der Übergangsdipolmomente detektiert werden, die parallel zur Oberfläche orientiert sind; daher wird das Verhalten der integralen Absorption als Funktion des Polarisationswinkels bei senkrechtem Einfall ausschließlich durch die azimuthale Orientierung der Übergangsdipolmomente in der Monolage bestimmt. Messungen dieser Abhängigkeit erlauben Rückschlüsse auf die Orientierung der Übergangsdipolmomente der einzelnen Moleküle bezüglich der Kristallrichtungen bzw. der Moleküle in der Elementarzelle zueinander sowie auf die Domänenausrichtung und -verteilung.

Die für die Adsorbate  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  gefundene Oszillation der Absorptionen um  $180^\circ$  und die Extremwerte bei  $0^\circ$  und  $90^\circ$  erlauben mehrere qualitative Schlüsse:

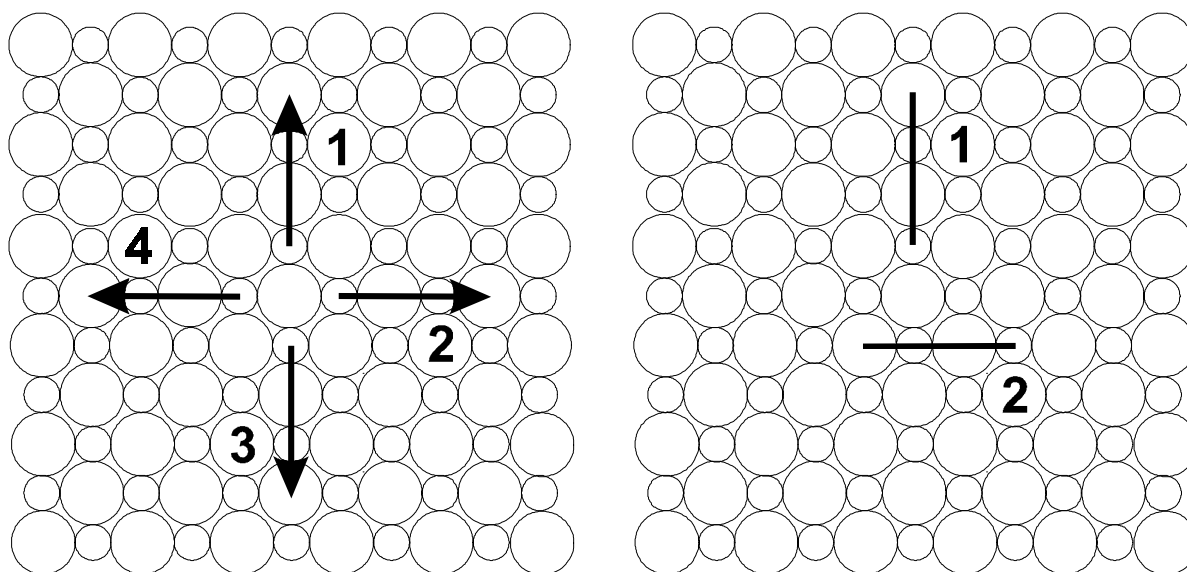


Abb. 5.62: Darstellung der möglichen Adsorbatdomänen für Strukturen mit pg- oder pmg-Symmetrie (links) bzw. pgg-Symmetrie (rechts).

- (i) Die Vierfach-Symmetrie der MgO(100)-Oberfläche ist gebrochen, da bei Erhalt der Symmetrie, d.h. bei statistisch gleich verteilten, um 90° gegeneinander gedrehten Adsorbatdomänen die integrale Absorption vom Polarisationswinkel bei senkrechtem Einfall unabhängig wäre. Das Adsorbat weist bezüglich der spektroskopischen Eigenschaften vielmehr Zweifach-Symmetrie auf, d.h. es gibt eine Vorzugsorientierung bzw. eine Ungleichverteilung der um 90° rotierten Adsorbatdomänen, wobei die Vorzugsorientierung auf allen untersuchten Oberflächen gleichgerichtet ist.
- (ii) Die Orientierung der Domänen relativ zu den Kristallrichtungen des Substrates ist aus den IR-Messungen nicht direkt bestimmbar. Zu berücksichtigen sind für die Systeme CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>O-MgO(100) mit der wahrscheinlichen Struktur mit mindestens pg-Symmetrie vier verschiedene, um 90° rotierte Adsorbatdomänen. Eine Struktur mit pgg-Symmetrie ist aufgrund der Ausführungen in Kapitel 5.3.1.2. vermutlich auszuschließen, wird aber im folgenden zunächst trotzdem weiter betrachtet; sie ist durch nur zwei um 90° gedrehte Domänen charakterisiert. Eine Struktur mit pmg-Symmetrie konnte in Kapitel 5.3.1.2 ebenfalls ausgeschlossen werden. Für Strukturen mit vier Adsorbatdomänen ist allerdings die IR-spektroskopische Unterscheidung der um 180° gegeneinander rotierten Bereiche nicht möglich, so daß diese jeweils zu einer "Domänensorte" zusammengefaßt werden können und daher entsprechend hier nur zwei Domänensorten ( $x_A = x_1 + x_3$  und  $x_B = x_2 + x_4$ ) zu berücksichtigen sind.

In Abbildung 5.62 sind die Adsorbatdomänen skizziert, die für eine rechteckige Elementarzelle mit pg-, pmg- oder pgg-Symmetrie, wie sie für CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>O-MgO(100) beobachtet wurde, relevant sind.

- (iii) Die "Orientierung" der Absorptionen und damit die Orientierung der Übergangsdipolmomente des Korrelationsfelddubletts relativ zum Kristallgitter kann aus den Extrema der Polarisationsabhängigkeit bestimmt werden. Absorptionen, die ein Maximum bei 0° aufweisen, sind in <010>-

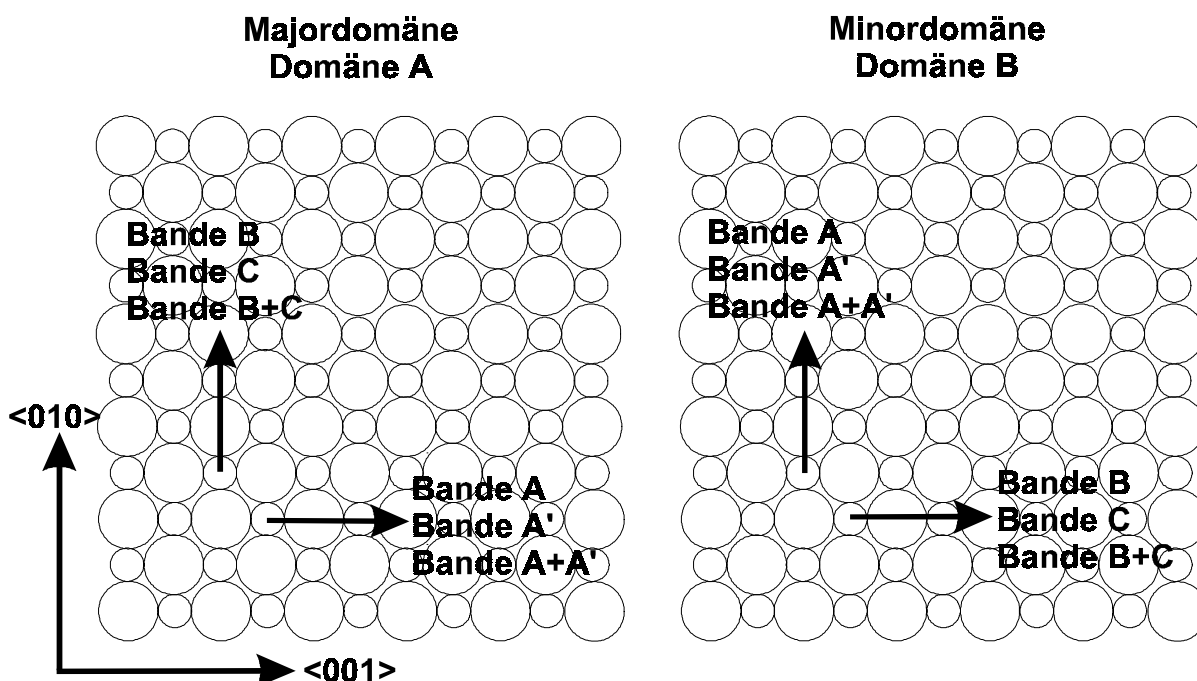


Abb. 5.63: Azimuthale Orientierung der Übergangsdipolmomente der Banden A, A', B und C sowie der Summen A+A' und B+C in der Major- und Minordomäne relativ zum Substratgitter.

Richtung orientiert, diejenigen, die dort ein Minimum besitzen, in  $\langle 001 \rangle$ -Richtung, d.h. alle Absorptionen sind parallel zu Hauptsymmetrierichtungen des unterliegenden Substrates ausgerichtet.

Die gefundene azimuthale Ausrichtung der Übergangsdipolmomente der Banden A, A', B und C in der Major- bzw. Minordomäne ist in Abbildung 5.63 dargestellt.

Die sich durch die Anpassung ergebende Aufspaltung der Absorptionen in mehrere Komponenten scheint auch aufgrund dieser Daten zur Polarisationsabhängigkeit prinzipiell nicht unvernünftig, da sich grundsätzlich ein einheitliches Bild ergibt und keine der Absorptionen stark abweichendes Verhalten, wie z.B. Extremwerte bei  $45^\circ$  und  $135^\circ$ , zeigt. Die für einige Meßserien auftretende Streuung der Datenpunkte sowie die unterschiedliche Stärke der Oszillation werden im wesentlichen auf die beschriebene Problematik bei der Anpassung zurückgeführt. Allerdings kann die Anzahl der zugrundeliegenden Absorptionen und die Zuordnung der Komponenten allein aufgrund der Anpassung auch hier noch nicht angegeben werden, da, wie bereits für die Spektren der Monolage in p- und s-Polarisation bei einem Einfallswinkel von  $45^\circ$  beschrieben, erhebliche Abweichungen vom erwarteten "idealen" Verhalten des Korrelationsfelddoublets gefunden werden:

- (i) die Absorptionen weisen in Abhängigkeit von der Polarisation um bis zu einige Wellenzahlen verschobene Frequenzen auf,
- (ii) die Halbwertsbreite der einzelnen Absorptionen variiert mit dem Polarisationswinkel, wobei bei einem Winkel von  $\delta = 0^\circ$  immer die größte Halbwertsbreite beobachtet wird, und
- (iii) die Halbwertsbreite der hochfrequenten Absorption ist bei gegebener Polarisation immer kleiner als die der niederfrequenten.

Für die folgende Auswertung der Spektren im Rahmen einer geometrischen Näherung wie auch für die theoretische Simulation der Spektren in Kapitel 6.1 werden vor allem drei Modelle betrachtet, die auf der Annahme beruhen, daß den IR-Spektren zwei bzw. vier Absorptionen zugrundeliegen, da diese die Strukturvoraussetzungen, die aufgrund der Gleitspiegelebene in der  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Elementarzelle nur eine gerade Anzahl von Molekülen zulassen, erfüllen. Eine auf drei Molekülen in der Elementarzelle basierende Struktur wird daher hier jetzt ausgeschlossen. Für das Modell mit zwei Absorptionen wird ein Korrelationsfelddoublett angenommen, das durch zwei energetisch äquivalente, aber translatorisch unterscheidbare Moleküle in der Elementarzelle verursacht wird (I). Mit drei Absorptionen ist die Möglichkeit zu diskutieren, daß eine der im postulierten zweiten Korrelationsfelddoublett angenommenen Absorptionen mit einer anderen zusammenfällt (II). Das auf vier Absorptionen basierende Modell nimmt die Koexistenz von zwei leicht verschiedenen Korrelationsfeldaufspaltungen an (III). Nicht in die geometrische Auswertung einfließen können Effekte, die z.B. durch das Vorliegen verschieden großer Domänen verursacht werden; diese Fälle werden jedoch im Rahmen der theoretischen Modellierung mit Hilfe der Spektrenberechnungen diskutiert (vgl. Kapitel 6.1). Strukturen, die anderen Modellen folgen oder die durch eine höhere Anzahl von Banden gekennzeichnet sind, sind sicherlich vorstellbar, allerdings gibt es keine konkreten Anhaltspunkte für derartige Annahmen.

### 5.3.1.5.2 Bestimmung der Domänenverteilung

Die Domänenverteilung für eine Struktur, die ein Korrelationsfelddublett enthält, kann direkt aus den Extrema der integralen Absorption als Funktion des Polarisationswinkels bei senkrechtem Einfall ( $\alpha = 0^\circ$ ) bestimmt werden; die Ableitung der Beziehungen aus den allgemeinen Gleichungen ist für diesen speziellen Fall in Kapitel 3.1.1.1 angegeben. Für die Bestimmung der Domänenverteilung ist die Zuordnung der Absorptionen zu In- und Außer-Phase-Schwingung zunächst unerheblich. Die hier im folgenden eingeführte Definition ordnet die Banden A, A' und A+A' daher der Bande 1 und die Banden B,C sowie B+C der Bande 2 zu. Damit ergibt sich aus der Gleichung 3.23, daß das Verhältnis der integralen Absorptionen an den Extremwerten, d.h.  $A_N^{0^\circ}$  und  $A_N^{90^\circ}$ , gleich dem Verhältnis der Domänen  $x_A$  und  $x_B$  ist, so daß der Molenbruch einer Domäne aus der integralen Absorption des Maximums oder Minimums dividiert durch die Summe der integralen Absorptionen der beiden berechnet werden kann:

$$\frac{A_N^{0^\circ}}{A_N^{90^\circ}} = \frac{x}{1-x} \tag{5.1}$$

$$x_A = \frac{A_N^{90^\circ}(\text{Bande 1})}{A_N^{0^\circ}(\text{Bande 1}) + A_N^{90^\circ}(\text{Bande 1})} \quad x_A = \frac{A_N^{0^\circ}(\text{Bande 2})}{A_N^{0^\circ}(\text{Bande 2}) + A_N^{90^\circ}(\text{Bande 2})} \tag{5.2a}$$

$$x_B = \frac{A_N^{0^\circ}(\text{Bande 1})}{A_N^{0^\circ}(\text{Bande 1}) + A_N^{90^\circ}(\text{Bande 1})} \quad x_B = \frac{A_N^{90^\circ}(\text{Bande 2})}{A_N^{0^\circ}(\text{Bande 2}) + A_N^{90^\circ}(\text{Bande 2})} \tag{5.2b}$$

Für die in Abbildung 5.60 und 5.61 dargestellten Ergebnisse der drei Meßserien an unterschiedlichen Oberflächen des Adsorbats CO<sub>2</sub>-MgO(100) wurden auf Basis dieser Gleichungen die Domänenverteilungen für die einzelnen Absorptionen A, A', B und C sowie für die Summen A+A' und B+C bestimmt; sie sind in Tabelle 5.3 zusammengefaßt.

Probe	$x_A$ (A)	$x_A$ (A')	$x_A$ (B)	$x_A$ (C)	$x_A$ (A+A')	$x_A$ (B+C)
A	0.515	0.667	0.619	0.542	0.566	0.582
B	0.607	0.750	0.693	0.692	0.668	0.693
C	0.767	0.800	0.816	0.683	0.783	0.785
	0.630	0.739	0.709	0.639	0.672	0.687

Tab. 5.3: Berechnete Domänenverteilung der Absorptionen A, A', B und C sowie der Summen aus A+A' und B+C für das Adsorbat CO<sub>2</sub>-MgO(100), gemessen an drei verschiedenen Proben.

Eine analoge Betrachtung wurde für das Adsorbat N<sub>2</sub>O-MgO(100) durchgeführt; die Ergebnisse sind in Tabelle 5.4 aufgeführt.

Probe	$x_A$ (A)	$x_A$ (A')	$x_A$ (B)	$x_A$ (C)	$x_A$ (A+A')	$x_A$ (B+C)
A	0.496	0.542	0.640	0.720	0.624	0.652
B	0.555	0.654	0.663	0.510	0.597	0.615
C	0.552	0.662	0.561	0.606	0.606	0.570
	0.534	0.619	0.621	0.612	0.609	0.612

Tab. 5.4: Berechnete Domänenverteilung der Absorptionen A, A', B und C sowie der Summen A+A' und B+C für das Adsorbat N<sub>2</sub>O-MgO(100), gemessen an drei verschiedenen Proben.

Für eine Korrelationsfeldaufspaltung gilt, daß die aus der In- und der Außer-Phase-Absorption bestimmte Domänenverteilung gleich sein muß; daher ist hier nach Kombinationen von Banden zu suchen, die dieses Merkmal erfüllen. Für Modell (I), basierend auf einem Korrelationsfeld zwischen zwei Molekülen in der Elementarzelle, sind hierfür die Summen A+A' und B+C die möglichen Kandidaten; für sie wird in fast allen Meßreihen eine relativ gute Übereinstimmung der bestimmten Domänenverteilung gefunden. Unter der Annahme, daß zwei leicht unterschiedliche Korrelationsfelder existieren (Modell III), sollte eine der Kombinationen der Banden A bzw. A' mit einer der Banden B und C vorliegen, die, betrachtet man die einzelnen Flächen, auch in guter Übereinstimmung gefunden wird, aber nicht durchgehend auf alle Kristalle anwendbar ist. Basierend auf der Bestimmung der Domänenverteilung aus den entfalteten Spektren und auf der für ein Korrelationsfeld zu fordernden vergleichbaren Halbwertsbreite der Absorptionen ist hier die Bildung von Korrelationsfeldern aus A und C sowie A' und B zu favorisieren, die umgekehrte Form (A/B sowie A'/C) aber nicht auszuschließen.

Für ein Korrelationsfelddoublett in der beobachteten  $(2\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur muß weiterhin gelten, daß das Verhältnis der integralen Absorptionen der Banden eines Korrelationsfeldes bei Polarisationswinkeln von  $\delta = 45^\circ$  und  $\delta = 135^\circ$  unabhängig von der Domänenverteilung sein sollte (vgl. Kapitel 3.1.1.1). Diese Bedingung wird von den Kombinationen (A+A')/(B+C) (Modell I) und A+C bzw. A'+B (Modell III) besser erfüllt als von der Kombination A+B bzw. A'+C (Modell III); wiederum wird jedoch keine für alle Oberflächen gültige Kombination gefunden.

Eine wichtige Möglichkeit, geometrische Strukturparameter der Adsorbatschicht zu gewinnen, ist mit der Auswertung der Singulettabsorption des schwingungsentkoppelten Isotopomers  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  gegeben (Bande D in Abbildung 5.60); sie beruht auf der Annahme, daß für die schwingungsisierte Spezies in allen Domänen vergleichbare Adsorptionsgeometrien auftreten. Dieses isolierte Molekül ist durch ein Übergangsdipolmoment gekennzeichnet, das parallel zur Achse des Moleküls verläuft. In der vorliegenden Struktur mit  $(2\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie und einer oder eventuell zwei Gleitspiegelebenen, d.h. pg- oder pgg-Symmetrie, sind  $2n$  Moleküle in der Zelle enthalten, die in Paaren von translatorisch inäquivalenten, aber energetisch äquivalenten Molekülen auftreten. Damit können sich in dieser Struktur für pg-Symmetrie acht, für pgg-Symmetrie aufgrund der zur Oberfläche zwangsläufig parallelen Molekülorientierung nur vier verschiedene Azimuthwinkel einstellen, die in Abbildung 5.64 dargestellt sind.



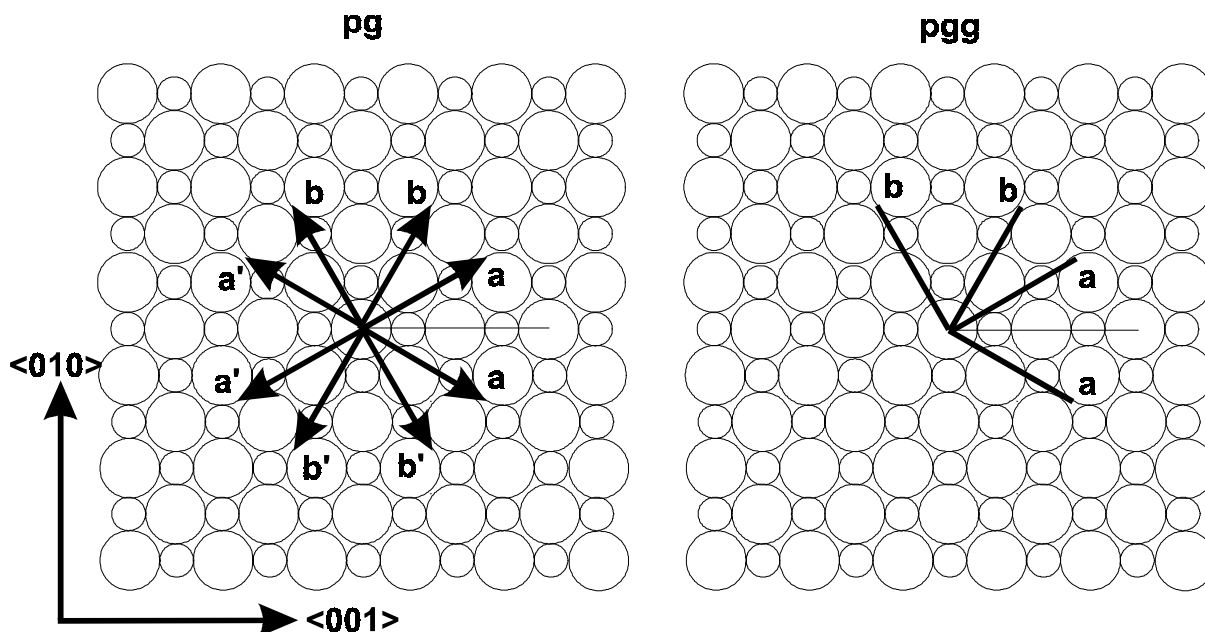


Abb. 5.64: Maximal mögliche Anzahl der azimuthalen Ausrichtungen in einer  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur mit pg- oder pgg-Symmetrie und zwei Molekülen je Elementarzelle. Die unterscheidbaren Domänensorten sind mit a und a' sowie b und b' gekennzeichnet.

Aufgrund der Symmetrieeigenschaften sind die Azimutwinkel  $\varphi$  der Moleküle relativ zur x-Achse miteinander verknüpft. Für den Fall von pg-Symmetrie können diese in der Domäne A = (a + a') die Werte  $\varphi$ ,  $-\varphi$ ,  $\varphi+180^\circ$  und  $-\varphi+180^\circ$  annehmen, für die Domäne B = (b + b') ergeben sich  $\varphi+90^\circ$ ,  $-\varphi+90^\circ$ ,  $\varphi+270^\circ$  und  $-\varphi+270^\circ$ . Über diese Winkel ist, wie bereits für die Dublettabsorptionen, aufzusummieren; für die Singulettabsorption geht damit die Gleichung 3.26 in die folgende Form

$$\frac{A_N^{0^\circ}(\text{Singulett})}{A_N^{90^\circ}(\text{Singulett})} = \frac{x_A \cdot \sin^2 \varphi_0 + x_b \cdot \cos^2 \varphi_0}{x_A \cdot \cos^2 \varphi_0 + x_b \cdot \sin^2 \varphi_0} = \frac{x}{1-x} \tag{5.3}$$

mit dem "scheinbarer Molenbruch" x über. Die für die drei Oberflächen, an denen die Polarisationsabhängigkeit des Adsorbates CO<sub>2</sub>-MgO(100) bei senkrechter Einstrahlung untersucht wurde, aus der Singulettabsorption D berechneten Werte für x sind in Tabelle 5.5 zusammengestellt.

Probe	$A_N^{0^\circ}$	$A_N^{90^\circ}$	x
A	0.001797	0.001303	0.580
B	0.002955	0.002449	0.547
C	0.003534	0.001366	0.721

Tab. 5.5: Berechnete "scheinbare Molenbrüche" aus der Singulettabsorption D des Isotopomers <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> für die drei in Abbildung 5.58 bzw. 5.60 vorgestellten Oberflächen.

Die Bestimmung der integralen Absorptionen des Singulett als Funktion des Polarisationswinkels ist aufgrund der sehr geringen integralen Absorption, die je nach Polarisation und gewählter Auflösung nur um einen Faktor von 2-10 über dem Rauschen liegt, mit einem großen Fehler behaftet. Allerdings zeigen die erhaltenen Werte für  $x$ , daß auch für das Singulett immer ein Domänentyp bevorzugt beobachtet wird.

Für das Adsorbat  $N_2O$ -MgO(100) ist eine direkte Bestimmung von  $x$  über die Absorption eines Singulett nicht möglich, da aufgrund der geringeren Intensität ein Nachweis in der Monolage bei hoher Auflösung nicht gelingt.

### 5.3.1.5.3 Abschätzung des Azimuthwinkels

Die Untersuchung der azimuthalen Abhängigkeit der Singulettabsorption bei senkrechtem Einfall erlaubt auch eine direkte Abschätzung des Azimuthwinkels. Der Vollständigkeit halber sollen alle denkbaren Fälle hier noch einmal zusammengestellt werden:

- (1) *Die integrale Absorption des Singulett ist unabhängig von dem Polarisationswinkel der IR-Strahlung bei senkrechtem Einfall.*
  - (a) Es liegt keine Ungleichverteilung der Domänen vor, d.h.  $x_A = x_B = 0.5$ . In diesem Fall ist der mit der  $x$ -Achse eingeschlossene Azimuthwinkel beliebig, und es kann keine nähere Bestimmung durch diese geometrische Auswertung erfolgen (s. z.B. CO-MgO(100) [197]). Experimentell wird dann allerdings auch für die anderen Absorptionen keine Variation der integralen Absorption mit dem Polarisationswinkel bei senkrechtem Einfall gefunden.
  - (b) Der mit der  $x$ -Achse eingeschlossene Winkel  $\varphi$  beträgt genau  $45^\circ$ . Für diesen Winkel ist auch bei Vorliegen einer Domänenungleichverteilung für die Singulettabsorption bei Variation des Polarisationswinkels keine Änderung der integralen Absorption zu erwarten, wohl aber für die anderen Absorptionen, so daß eine Unterscheidung von dem Fall (1a) möglich wird.
- (2) *Die integrale Absorption des Singulett ist abhängig vom Polarisationswinkel der IR-Strahlung bei senkrechtem Einfall.*
  - (a) Die integrale Absorption des Singulett weist ein Maximum bei einem Polarisationswinkel von  $\delta = 90^\circ$ , d.h. in Richtung der  $x$ -Achse, auf. Dieser Befund ist in Einklang mit einem mit der  $x$ -Achse eingeschlossenen Winkel von  $\varphi < 45^\circ$  in der Majordomäne.
  - (b) Die integrale Absorption des Singulett weist ein Minimum bei einem Polarisationswinkel von  $\delta = 90^\circ$  auf, entsprechend einem Azimuthwinkel von  $\varphi > 45^\circ$  in der Majordomäne.

Im Experiment wird, wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, immer letzterer Fall (2b) gefunden, so daß in der Majordomäne ein Azimuthwinkel relativ zur  $x$ -Achse von  $\varphi > 45^\circ$  angenommen werden kann.

Neben dieser qualitativen ist sogar eine absolute Bestimmung des Azimuthwinkels aus den integralen Absorptionen des Singulett bei senkrechtem Lichteinfall und der aus der Polarisationsabhängigkeit

der Absorptionen des angenommenen Korrelationsfelddoublets bestimmten Domänenverteilung möglich; es gilt ( s. Kapitel 3.1.1.1 und Gleichung 3.27):

$$\varphi = \arctan \sqrt{\frac{A_N^{0^\circ}(\text{Singulett})}{A_N^{90^\circ}(\text{Singulett})} \cdot x_A - x_B}{x_A - \frac{A_N^{0^\circ}(\text{Singulett})}{A_N^{90^\circ}(\text{Singulett})} \cdot x_B} \quad 5.4$$

Für die drei verschiedenen hier vorgestellten MgO(100)-Oberflächen ergeben sich danach die im Anhang F2 in Tabelle F2.1 zusammengestellten Azimuthwinkel in Abhängigkeit von der der Auswertung zugrundegelegten Absorption. Der Mittelwert aller nach der oben vorgestellten Bestimmungsgleichung ermittelten Azimuthwinkel für das Adsorbat CO<sub>2</sub>-MgO(100) wird daraus zu 62.7° bestimmt; dieser Wert ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem von MEINE angegebenen Wert von 66° ± 5° [195].

Die sich aus der bisherigen Auswertung unter Annahme einer Gleitspiegelebene und zweier Moleküle in der Elementarzelle ergebenden möglichen Adsorbatgitter in der Majordomäne sind schematisch in Abbildung 5.65 dargestellt. Ebenfalls eingezeichnet sind die jeweiligen In- und Außer-Phase-Schwingungen.

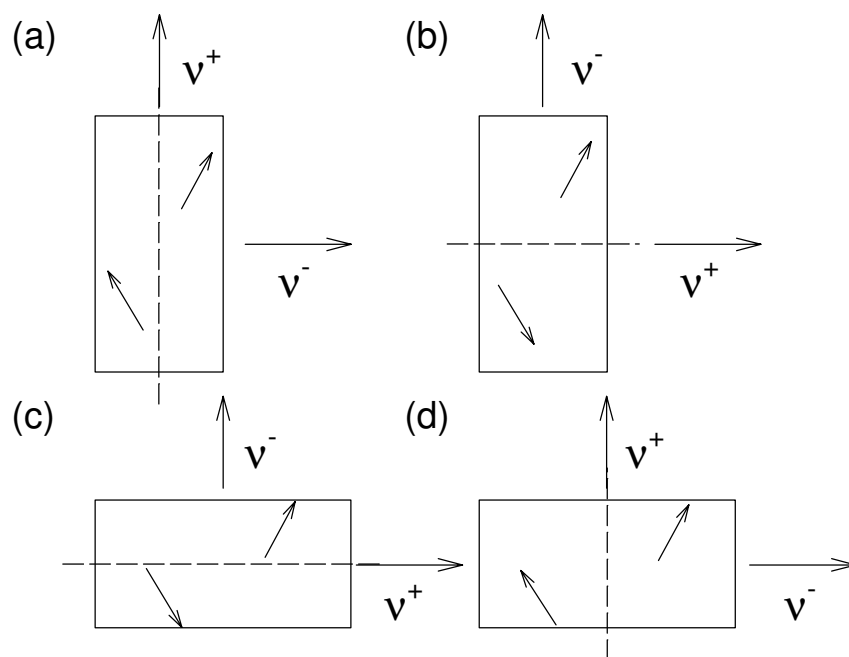


Abb. 5.65: Mögliche Elementarzellen in der Majordomäne, abgeleitet aus den Resultaten der Untersuchung der Singulettabsorption D.

Für das Adsorbat N<sub>2</sub>O-MgO(100) kann die Bestimmung des Azimuthwinkels nur auf indirektem Weg erfolgen, da die Singulettabsorption bei senkrechtem Strahlungseinfall in der Monolage nicht nachweisbar war. Für die indirekte Bestimmung gibt es verschiedene Ansätze, die allerdings alle die Kennt-

nis der Zuordnung der Banden zu In- und Außer-Phase-Schwingung voraussetzen; für Messungen, die bei senkrechtem Einfall der IR-Strahlung durchgeführt wurden, gilt:

$$\varphi_0 = \arctan \sqrt{\frac{A_N^{90^\circ} (\text{Außer-Phase-Schwingung})}{A_N^{0^\circ} (\text{In-Phase-Schwingung})}} \quad \text{für Domäne 1 und} \quad 5.5a$$

$$\varphi_0 = \arctan \sqrt{\frac{A_N^{0^\circ} (\text{Außer-Phase-Schwingung})}{A_N^{90^\circ} (\text{In-Phase-Schwingung})}} \quad \text{für Domäne 2.} \quad 5.5b$$

Diese Gleichungen sind unabhängig von der vorliegenden Domänenverteilung, da nur die In- und Außer-Phase-Schwingung jeweils einer Domäne in die Berechnung eingehen, denn in der Major-domäne ist die Ausrichtung von In- und Außer-Phase-Schwingung genau umgekehrt wie die in der Minordomäne. Zu beachten ist dabei allerdings, daß der hier bestimmte Azimuthwinkel  $\varphi_0$  in jedem Fall mit der jeweiligen Gleitspiegelebene eingeschlossen wird und damit nicht auf die x-Achse normiert ist. Eine Zuordnung der Banden zu den Schwingungen ist an dieser Stelle noch nicht direkt möglich, da dies z.B. die Bestimmung des Neigungswinkels der Moleküle voraussetzt. Die Berechnung kann natürlich für die verschiedenen denkbaren Kombinationen durchgeführt werden; Voraussetzung ist, daß die betrachteten Variationen eine gegensinnige Polarisationsabhängigkeit aufweisen. Im folgenden werden dabei, entsprechend der Auswertung von MEINE [195], zunächst die Banden A und A' der In-Phase-, die Banden B und C der Außer-Phase-Schwingung zugeordnet und daraus der Azimuthwinkel  $\varphi_0$  bestimmt; das Vertauschen der Zuordnung führt dann einfach zu  $(90^\circ - \varphi_0)$  als korrigiertem Azimuthwinkel.

Fläche	Außer-Phase	In-Phase	$A_N^{90^\circ}(\text{Außer})/A_N^{0^\circ}(\text{In})$	$A_N^{0^\circ}(\text{Außer})/A_N^{90^\circ}(\text{In})$	$\varphi_0 [^\circ]$	$\varphi_0 [^\circ]$
			Domäne 1	Domäne 2	Domäne 1	Domäne 2
A	B+C	A+A'	1.395332	1.489923	49.75	50.67
	B+C	A	2.162225	2.828770	55.78	59.27
	B	A	1.394603	2.133373	49.74	55.60
	C	A	0.697303	0.626719	39.86	38.37
	B+C	A'	3.94407	2.745033	63.27	58.89
	B	A'	2.544084	2.070221	57.91	55.20
	C	A'	1.143284	0.676661	46.92	39.44
	B	A+A'	0.899968	1.123655	43.49	46.67
	C	A+A'	0.404436	0.368231	32.45	31.25

Tab. 5.6: Azimuthwinkel  $\varphi_0$ , berechnet für verschiedene Kombinationen von In- und Außer-Phase-Schwingung des Adsorbates  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$ , an der in Abbildung 5.59 dargestellten  $\text{MgO}(100)$ -Fläche A, nach den Gleichungen 5.5a und b für die Domänen 1 und 2.

Fläche	Außer-Phase	In-Phase	$A_N^{90^\circ}(\text{Außer})/A_N^{0^\circ}(\text{In})$	$A_N^{0^\circ}(\text{Außer})/A_N^{90^\circ}(\text{In})$	$\varphi_0$ [°]	$\varphi_0$ [°]
			Domäne 1	Domäne 2	Domäne 1	Domäne 2
A	B+C	A+A'	1.030013	1.158654	45.42	47.11
	B+C	A	1.194894	2.701238	47.55	58.68
	B	A	1.038619	1.865914	45.54	53.79
	C	A	0.983544	0.389347	44.76	31.96
	B+C	A'	4.289610	6.788695	64.23	69.00
	B	A'	3.829874	5.767895	62.93	67.39
	C	A'	3.100813	1.020501	60.41	45.29
	B	A+A'	0.919622	0.984429	43.80	44.78
	C	A+A'	0.174173	0.744561	22.65	40.79

Tab. 5.7: Azimutwinkel  $\varphi_0$ , berechnet für verschiedene Kombinationen von In- und Außer-Phase-Schwingung des Adsorbates N<sub>2</sub>O-MgO(100), an der in Abbildung 5.59 dargestellten MgO(100)-Fläche A, nach den Gleichungen 5.5a und b für die Domänen 1 und 2.

Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind jeweils beispielhaft für eine einzelne Oberfläche in Tabelle 5.6 für CO<sub>2</sub> sowie in Tabelle 5.7 für N<sub>2</sub>O zusammengefaßt; die vollständige Auswertung für alle untersuchten Flächen ist im Anhang F2 in den Tabellen F2.2 und F2.3 zu finden. Wie den Daten zu entnehmen ist, ergeben sich unter dieser probeweise gewählten Zuordnung der Banden zu In- und Außer-Phase-Schwingung für praktisch alle Kombinationen, außer denjenigen mit Bande C, Azimutwinkel  $\varphi_0 > 45^\circ$  relativ zur Gleitspiegelebene. Unter Berücksichtigung der aus der Singulettabsorption für die Majordomäne abgeleiteten möglichen Strukturen (vgl. Abbildung 5.65) wird deutlich, daß sich für die Fälle (a) und (d), entsprechend der Gleitspiegelebene senkrecht zur x-Achse (<010>-Richtung), Azimutwinkel  $\varphi_0 < 45^\circ$  ergeben müßten; diese beiden Fälle können daher, im Gegensatz zu den Fällen (b) und (c) nur mit vertauschter Zuordnung insbesondere der Bande A zur Außer- und der Bande B zur In-Phase-Schwingung korrekt beschrieben werden.

Eine endgültige Zuordnung zu In- und Außer-Phase-Schwingung kann prinzipiell aufgrund der Neigungswinkel der den Absorptionen zugrundeliegenden Übergangsdipolmomente getroffen werden, die im anschließenden Abschnitt abgeschätzt werden.

#### 5.3.1.5.4 Bestimmung der Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente

Die Neigungswinkel der einzelnen Übergangsdipolmomente können bei nicht-senkrechttem Strahlungseinfall und bekanntem Molenbruch  $x$  der Domänen aus dem Verhältnis der integralen Absorptionen bestimmt werden, wobei für  $x$  jeweils die in den Tabellen 5.3 und 5.4 aufgeführten Werte einzusetzen sind; für die Banden mit einem Maximum bei  $\delta=0^\circ$  ist dies  $x_A$ , für die Banden mit einem Maximum bei  $\delta=90^\circ$   $x_B$ . Für die Absorptionen A, A', B und C ergibt sich dabei der Neigungswinkel des zugrundeliegenden Übergangsdipolmomentes relativ zur Oberfläche, für das schwingungsisierte

Singulett D des  $^{13}\text{CO}_2$  dagegen direkt derjenige des gesamten Moleküls, da sein Übergangsdipolmoment parallel zur Molekülachse verläuft.

In Abbildung 5.66 ist die Abhängigkeit des  $A_s/A_p$ -Verhältnisses vom Molenbruch und vom Neigungswinkel dargestellt, wobei die Berechnung nach Gleichung 3.18 für einen Einfallswinkel von  $\alpha = 45^\circ$  durchgeführt wurde; hierüber kann bei bekanntem  $x$  und  $A_s/A_p$ -Verhältnis  $\vartheta$  bestimmt werden.

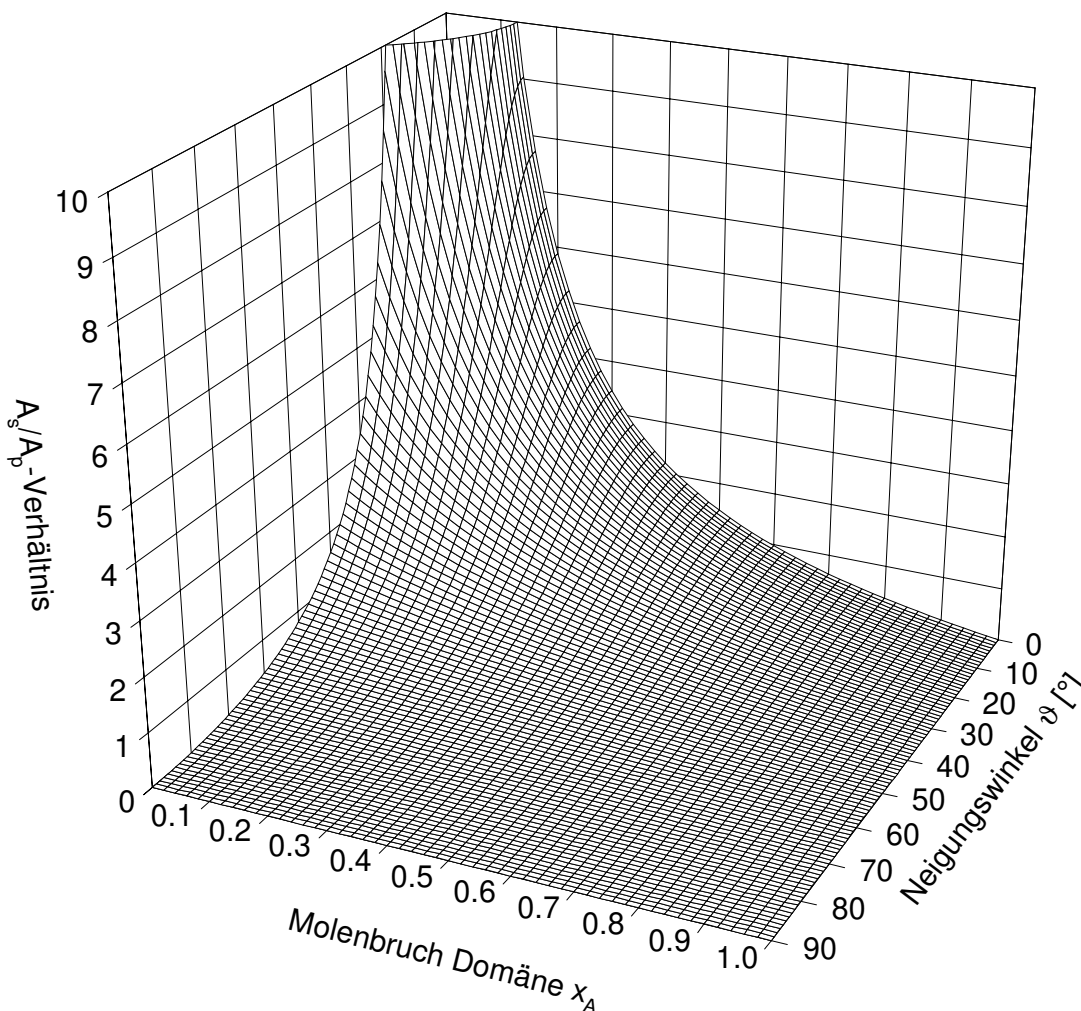


Abb. 5.66: Verhältnis der integralen Absorption  $A_s/A_p$  als Funktion des Molenbruchs  $x$  der Domänen und des Neigungswinkels  $\vartheta$ , berechnet für einen Einfallswinkel von  $\alpha = 45^\circ$  und einen Brechungsindex des Substrates von  $n = 1.66$ .

Die darüber für die einzelnen Banden und für die Summen der verschiedenen Absorptionen von  $\text{CO}_2$ -MgO(100) an den drei untersuchten Oberflächen erhaltenen Werte sind in Tabelle 5.8 für die Oberfläche A und in Tabelle F3.1 in Anhang F3 für die Oberflächen B und C zusammengefasst; Neigungswinkel  $\vartheta < 0^\circ$  kennzeichnen dabei  $A_s/A_p$ -Verhältnisse, die größer als die theoretisch maximal erwarteten sind. Die bestimmten Neigungswinkel ergeben in der vorgestellten geometrischen Auswertung kein abschließendes, eindeutiges Bild, jedoch können zumindest Tendenzen festgestellt werden; es folgen dabei für die Banden A und C sowie die Summe aus A+A' Neigungswinkel größer als  $\vartheta=0^\circ$ , während die anderen Dipolmomente, auch das der Singulettabsorption, annähernd parallel zur Oberfläche orientiert sind.

Probe	Bande	$A_s/A_p(\alpha=45^\circ)$	$x$	$\vartheta [^\circ](\alpha=45^\circ)$
A	A	0.452	0.485	42
	A'	1.350	0.333	<0
	B	3.700	0.619	<0
	C	1.155	0.542	23
	A + A'	0.812	0.434	23
	B + C	2.809	0.582	<0
	D	2.634	0.580	0

Tab. 5.8: Bestimmung der Neigungswinkel  $\vartheta$  der Übergangsdipolmomente der Absorptionen für das Adsorbat CO<sub>2</sub>-MgO(100) an der Oberfläche A gemäß Gleichung 3.19 unter Berücksichtigung der in Tabelle 5.3 angegebenen Molenbrüche  $x$ .

Völlig analog können Berechnungen für das Adsorbat N<sub>2</sub>O-MgO(100) ausgeführt werden. Die Ergebnisse für die drei verschiedenen MgO(100)-Oberflächen sind in Tabelle 5.9 für die Oberfläche A und in Tabelle F3.2 im Anhang F3 für die Oberflächen B und C zusammengefaßt. Sie sind für die verschiedenen Oberfläche durchgehend noch weniger konsistent, als es für CO<sub>2</sub>-MgO(100) der Fall ist. Dies ist sicherlich zum Teil in der geringeren integralen Absorption der Banden begründet, die einen größeren Fehler in den Bestimmungen für N<sub>2</sub>O-MgO(100) erwarten lassen.

Probe	Bande	$A_s/A_p(\alpha=45^\circ)$	$x$	$\vartheta [^\circ](\alpha=45^\circ)$
A	A	0.906	0.504	26
	A'	1.155	0.458	10
	B	2.412	0.640	8
	C	0.455	0.720	48
	A + A'	1.015	0.376	32
	B + C	0.828	0.652	0

Tab. 5.9: Bestimmung der Neigungswinkel  $\vartheta$  der Übergangsdipolmomente der Absorptionen für das Adsorbat N<sub>2</sub>O-MgO(100) gemäß Gleichung 3.19 unter Berücksichtigung der in Tabelle 5.4 angegebenen Molenbrüche  $x$ .

Generell ist bei dieser Abschätzung der Neigungswinkel kritisch anzumerken, daß der MgO(100)-Kristall bei Strahlungseinfall unter Winkeln von 0° bzw. 45° an anderen Orten getroffen wird; es können an diesen Orten unterschiedliche Domänenverteilungen gelten, woraus große Schwankungen und Abweichungen bei den Bestimmungen im Rahmen der geometrischen Näherung resultieren würden.

### 5.3.1.5.5 Zuordnung der Absorptionen zu In- und Außer-Phase-Schwingung

Die Abschätzung der Neigungswinkel für CO<sub>2</sub>- und auch N<sub>2</sub>O-MgO(100) ergibt, wie in Kapitel 5.3.1.5.4 gezeigt, Werte für die Übergangsdipolmomente der einzelnen Banden, die teilweise deutlich von 0° verschieden sind. Dieser Befund ist nicht mit einer Struktur mit pgg-Symmetrie vereinbar, für die sowohl für die Außer- als auch für die In-Phase-Schwingung eine zur Oberfläche parallele Orientierung zu fordern ist. Unter der Annahme einer pg-Adsorbatsymmetrie kann anhand der Neigungswinkel eine Zuordnung zur In- und Außer-Phase-Schwingung getroffen werden. Für Modell (I), entsprechend einem Korrelationsfeld, müssen aufgrund der gemessenen A<sub>s</sub>/A<sub>p</sub>-Abhängigkeit die hochfrequenten Banden A+A' der In- und die niederfrequenten Banden B+C der Außer-Phase-Schwingung zugeordnet werden. Komplizierter ist die Bestimmung für Modell (III), nach dem zwei Korrelationsfelder parallel vorliegen; zu fordern ist hier die gegenläufige Oszillation der Polarisationsabhängigkeit der Absorptionen sowie die Orientierung mindestens eines Übergangsdipolmomentes parallel zur Oberfläche. Erfüllt werden diese Forderungen im Modell (III) von Korrelationsfeldern aus A und B sowie A' und C, wobei A und C der jeweiligen In-Phase-Schwingung entsprechen würden. Der Vollständigkeit halber muß darauf hingewiesen werden, daß jede Zuordnung an dieser Stelle tentativen Charakter hat, da experimentell auch im Rahmen der geometrischen Näherung nicht erklärbar A<sub>s</sub>/A<sub>p</sub>-Verhältnisse gefunden werden. Hinzu kommt, daß für die Singulettabsorption schwingungsentkoppelter <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>-Moleküle ein aufgrund des hier geringen SNR allerdings mit starken Unsicherheiten behafteter Neigungswinkel um 0° bestimmt wurde, so daß also auch eine pgg-Symmetrie noch nicht völlig ausschließbar scheint.

### 5.3.1.5.6 Abschätzung der Molekülneigungswinkel

Der Neigungswinkel eines Moleküls in der Adsorbatschicht kann in der geometrischen Auswertung näherungsweise nach Gleichung 5.6 aus dem Neigungswinkel der In-Phase-Schwingung bestimmt werden:

$$\vartheta = \arctan\left(\tan \vartheta^+ \cdot \cos \varphi_0\right) \quad 5.6$$

Es wird dabei vereinfachend angenommen, daß sich das Übergangsdipolmoment der In-Phase-Schwingung durch Vektoraddition der Übergangsdipolmomente der beiden Moleküle in der Elementarzelle ergibt.

Wendet man Gleichung 5.6 gemäß der tentativ getroffenen Zuordnung auf die In-Phase-Schwingung und die zugehörigen Azimutwinkel  $\varphi$  an, erhält man im Mittel dabei die Molekülneigungswinkel  $\vartheta(\text{CO}_2) \approx 16.7^\circ$  bzw.  $\vartheta(\text{N}_2\text{O}) \approx 12.7^\circ$  relativ zur MgO(100)-Oberfläche.

Der erhaltene Molekülneigungswinkel für CO<sub>2</sub> an MgO(100) ist damit etwas geringer als der von MEINE angegebene Wert von  $20 \pm 6^\circ$  [195]. Wie für die Adsorbate CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>O-NaCl(100) [75] wird auch für die Adsorption an MgO(100) gefunden, daß bei für die beiden Adsorbate sehr ähnlichen Strukturen der vom N<sub>2</sub>O mit der Oberfläche eingeschlossene Winkel geringer ist als der des CO<sub>2</sub>.



### 5.3.1.6 Zusammenfassung der Ergebnisse der Transmissions-FTIR-Untersuchungen

FTIR-spektroskopisch werden für die Adsorbate CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>O-MgO(100) bei 80 K hochgeordnete Adsorbatstrukturen gefunden, deren Wachstum über die Bildung von (großen) Inseln verläuft. Die beobachteten Dublettabsorptionen werden jeweils einer Monoschicht zugeordnet, die durch ein ausgeprägtes Plateau in der Gleichgewichts-Adsorptionsisotherme gekennzeichnet ist. Der Nachweis der stark verdünnten Isotopomere sowie Isotopomerenmisch- und Koadsorptionsexperimente zeigen, daß die Aufspaltung als Korrelationsfelddublett zu interpretieren ist, welches als Folge zweier energetisch äquivalenter, aber translatorisch unterscheidbarer Moleküle in der Elementarzelle entsteht. Aufgrund polarisationsabhängiger Bandenverschiebung, teilweise auch -verbreiterung und sogar -aufspaltung, kann jedoch nicht eindeutig auf die Anzahl der zugrundeliegenden Absorptionen geschlossen werden; verschiedene, auf zwei, drei bzw. vier Absorptionen basierende Modelle werden diskutiert. Es ist nicht auszuschließen, daß zwei Korrelationsfeldaufspaltungen einander überlagert sind. Die Auswertung der Polarisationsabhängigkeit bei senkrechtem Strahlungseinfall ergibt für beide Adsorbate, daß die Adsorbatstrukturen in zwei unterscheidbaren Domänentypen auftreten, die zwar wechselnde Verhältnisse aufweisen, von denen aber immer die gleiche Domänensorte bevorzugt ist. Die Absorptionen in dieser Major- bzw. Minordomäne sind entlang den <010>- und <001>-Hauptsymmetrierichtungen orientiert. In der Majordomäne schließt die Projektion der Molekülachsen auf die Oberfläche einen Winkel von  $\varphi(\text{CO}_2) \approx 64^\circ \pm 10^\circ$  mit der ortsfesten <001>-Kristallrichtung ein. Im Rahmen der vorgeschlagenen Modelle werden die Neigungswinkel der Einzelabsorptionen sowie die daraus resultierende Zuordnung zu In- und Außer-Phase-Schwingung diskutiert. Die Bestimmung des Neigungswinkels der Moleküle in der Monoschicht relativ zur Oberfläche des Substrates ergibt Winkel von  $\vartheta(\text{CO}_2) = 16.7^\circ$  und  $\vartheta(\text{N}_2\text{O}) = 12.7^\circ$ ; es ist jedoch festzustellen, daß die geometrische Näherung offenbar kein in sich völlig konsistentes Bild ergibt.

### 5.3.1.7 Strukturmodelle der Monolagen CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>O-MgO(100) bei 80 K: Kombination der FTIR- und LEED-Resultate

An dieser Stelle sollen die experimentellen Ergebnisse der SPA-LEED- und FTIR-Experimente kombiniert und zusammengefaßt werden, um so die Anzahl denkbarer Modelle der Monoschichtstrukturen von CO<sub>2</sub>- bzw. N<sub>2</sub>O-MgO(100) bei 80 K einzuschränken. Aus den Beugungsbildern wird eindeutig eine  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Translationssymmetrie für beide Adsorbate bestimmt; die Kanten der zugehörigen rechteckigen Elementarzelle verlaufen parallel zur <010>- bzw. <001>-Richtung. Das Fehlen bestimmter Überstrukturreflexe zeigt die Existenz einer Gleitspiegelebene parallel zur langen Seite dieser Zelle an; dieses Resultat steht in Übereinstimmung mit allen anderen Beugungsuntersuchungen [80,82,193,195,317,318]. Die zugehörige Raumgruppe besitzt mindestens pg-Symmetrie. Untersuchungen, die auf eine zusätzliche Gleitspiegelebene parallel zur kurzen Kante der Elementarzelle schlossen [80,195] und daher aus der Beugung pgg-Symmetrie forderten, konnten hier nicht bestätigt werden. Diese Untersuchungen ergaben aber auch, daß ein Neigungswinkel ungleich 0° der Moleküle nicht auszuschließen [82] bzw. vorhanden [195] sein sollte, so daß auch von ihnen die Symmetrie auf pg reduziert wird.

Aufbauend auf den im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhaltenen schwingungsspektroskopischen Ergebnissen, die Strukturen mit pgg- und pmg-Symmetrie auszuschließen scheinen, können zwei Typen von Elementarzellen diskutiert werden, in denen die Gleitspiegelebene entweder parallel oder senkrecht zur langen Kante der Elementarzelle orientiert ist und die pg-Symmetrie besitzen. Beide genügen den mit PIRSS erhaltenen Resultaten, aus denen zwar die Adsorbatelementarzelle und die zugehörige Raumgruppe nicht direkt ermittelt werden können, die aber folgende Forderungen an die mögliche Struktur stellen:

- (i) die Adsorbatelementarzelle muß zwei energetisch äquivalente, aber translatorisch unterscheidbare Moleküle enthalten,
- (ii) die  $C_{4v}$ -Symmetrie ist zu  $C_{2v}$  reduziert, da zwei spektroskopisch unterscheidbare Domänenausrichtungen vorliegen, deren Verhältnisse zwar variieren, von denen aber immer die gleiche Sorte bevorzugt ist,
- (iii) die Projektionen der Übergangsdipolmomente der In- und der Außer-Phase-Schwingung(en) des/der Korrelationsfeldes(r) sind entlang der  $\langle 010 \rangle$ - und  $\langle 001 \rangle$ -Richtung orientiert,
- (iv) die Auswertung der azimuthalen Abhängigkeit der  $\text{CO}_2$ - und der  $\text{N}_2\text{O}$ -Moleküle ergibt für die Majordomäne einen Winkel von  $\varphi > 45^\circ$  zur  $\langle 001 \rangle$ -Kristallrichtung ( $\varphi(\text{CO}_2) \approx 64^\circ \pm 10^\circ$ ), und
- (v) der ermittelte Neigungswinkel  $\vartheta$  ist für  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  sehr wahrscheinlich von  $\vartheta = 0^\circ$  verschieden.

Unter diesen Voraussetzungen können vier verschiedene Adsorbatstrukturen für die Elementarzelle der Majordomäne in Betracht gezogen werden; sie wurden bereits in Abbildung 5.65 vorgestellt. Unter Berücksichtigung der LEED-Ergebnisse können zwei dieser möglichen Strukturen ausgeschlossen werden: Die Existenz einer Gleitspiegelebene entlang der langen Kante der Elementarzelle ist nur mit den beiden in Abbildung 5.67 nochmals gezeigten Modellen vereinbar. Dabei ist anzumerken, daß die Lage der beiden Moleküle in der Elementarzelle durch die Forderungen des Symmetrieelements Gleitspiegelebene und durch die Forderung nach energetischer Äquivalenz der Adsorptionsplätze zwar eingeschränkt, aber keinesfalls fixiert ist; gegensinnige Molekülverschiebungen in Richtung der Doppelpfeile in Abbildung 5.67 sind möglich.

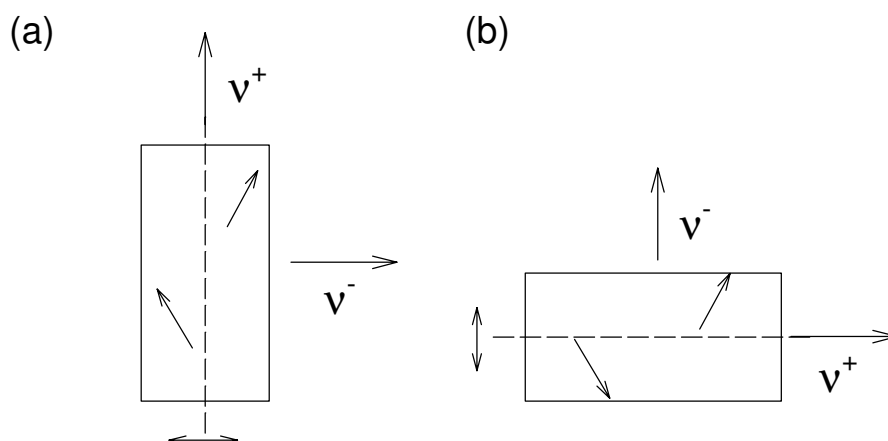


Abb. 5.67: Adsorbatelementarzellen für die Monolagen  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ -MgO(100) unter Berücksichtigung der LEED- und der FTIR-Ergebnisse.

Die beiden in Abbildung 5.67 gezeigten Strukturen unterscheiden sich im wesentlichen zunächst durch den Azimutwinkel  $\varphi_0$  zur Gleitspiegelebene, der für a) kleiner und für b) größer  $45^\circ$  ist. Eine Entscheidung darüber, welche Elementarzelle in der Majordomäne tatsächlich vorliegt, scheint möglich, wenn die Zuordnung insbesondere der durch Entfaltung erhaltenen Banden A und B zu In- und Außer-Phase-Schwingung gelingt; A ist in der Majordomäne in  $\langle 001 \rangle$ -, B in  $\langle 010 \rangle$ -Richtung orientiert. Die aus der Polarisationsabhängigkeit bei nicht-senkrecht einfallendem Strahlungswinkel bestimmten Neigungswinkel der jeweiligen Übergangsdipolmomente legen nahe, daß A einer In-Phase-Mode entspricht, daher also Struktur b) zu favorisieren ist. Vorweggenommen sei hier jedoch bereits, daß die in Kapitel 6. vorgestellten Spektrensimulationen ergeben, daß für den Fall einer Gleitspiegelebene entlang der langen Kante der Elementarzelle die höherfrequente Schwingung, entsprechend A, die Außer-Phase-Mode sein sollte. Eine endgültige Klärung ist daher an dieser Stelle nicht möglich.

Bislang weitgehend ausgeklammert wurde die Tatsache, daß sich die Spektren nicht durch zwei Absorptionen erklären lassen, sondern daß drei, wahrscheinlich sogar vier hierfür erforderlich sind. Verschiedene Modelle, die diese Beobachtung deuten könnten, wurden kurz erläutert; zwei seien hier nochmals erwähnt:

- (i) Ein Korrelationsfeld mit der Summe der Absorptionen  $A+A'$  als In- und  $B+C$  als Außer-Phase-Schwingung ist aufgrund der  $\langle 001 \rangle$ -Orientierung von  $A+A'$  in der Majordomäne vereinbar mit Strukturvorschlag b (Modell (I)).
- (ii) Es koexistieren zwei  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Strukturen mit jeweils einem Korrelationsfelddublett und den zugehörigen Absorptionen (a) A und B sowie (b)  $A'$  und C, wobei A bzw. C die jeweilige In-Phase-Schwingung ist. Da A in der Majordomäne in  $\langle 001 \rangle$ -Richtung orientiert ist, liegt hier Strukturvorschlag b nahe. C ist im zweiten Korrelationsfeld in  $\langle 010 \rangle$ -Richtung ausgerichtet, so daß hier Struktur a in Frage kommt (Modell (III)).

Weitere, auf den Ergebnissen aus LEED- und FTIR-Experimenten basierende Aussagen über die Struktur der Monolagenadsorbate  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{MgO}(100)$  erscheinen hier nicht angezeigt. Daher werden in Kapitel 6. theoretische Modellierungen einerseits der Dipol-Dipol-Kopplung zur Analyse der Struktur anhand der simulierten IR-Spektren, andererseits der Adsorptionsgeometrie im Rahmen von Berechnungen zur Bestimmung des Minimums der potentiellen Energie vorgestellt. In Kapitel 6.4 erfolgt dann eine abschließende Diskussion der Adsorbatstruktur unter Berücksichtigung experimenteller sowie theoretischer Resultate.

### 5.3.2 Polarisationsabhängige Reflexions-FTIR-Spektroskopie an den Adsorbaten CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>O-MgO(100) bei 80 K

#### 5.3.2.1 Grundlagen

Das Substrat Magnesiumoxid verfügt für die hier verwendeten Kristalldicken nur bei Wellenzahlen oberhalb von ca. 1300 cm<sup>-1</sup> über eine hinreichende Transparenz, um Messungen in Transmissionsgeometrie durchzuführen. Daher waren die bislang vorgestellten Experimente beschränkt auf die Untersuchung der asymmetrischen Streckschwingung  $\nu_3$  der Adsorbate CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O an MgO(100). Die Untersuchung anderer IR-aktiver Moden, d.h. der in der Gasphase zweifach entarteten Knickschwingung  $\nu_2$  des CO<sub>2</sub> sowie der symmetrischen Streckschwingung  $\nu_1$  und der in der Gasphase ebenfalls zweifach entarteten Knickschwingung  $\nu_2$  des N<sub>2</sub>O, bietet jedoch weitere Möglichkeiten zur Bestimmung von Strukturparametern. Dies wurde bereits für die Adsorbate CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>O-NaCl(100) gezeigt [75,159,165,167,169,403], für die aufgrund der Transmission des Natriumchlorids in den relevanten Spektralbereichen Untersuchungen in Transmissionsgeometrie durchgeführt werden konnten. So wurden für CO<sub>2</sub>-NaCl(100) im Bereich der Knickschwingung vier Absorptionen detektiert, die durch die an der Oberfläche vorliegende Lagesymmetrieaufspaltung und die zusätzliche Korrelationsfeldaufspaltung begründet sind.<sup>1</sup> Wie aufgrund der Orientierung der Knickschwingungen zu erwarten ist, werden dabei drei zur Oberfläche parallele Absorptionen und eine geneigte Bande gefunden.

Für das Monolagenadsorbat N<sub>2</sub>O-NaCl(100), das ebenfalls durch ein Korrelationsfelddublett der asymmetrischen Streckschwingung  $\nu_3$  gekennzeichnet ist, wurden im Spektralbereich der symmetrischen Streckschwingung  $\nu_1$  zwei Absorptionen gefunden, deren Intensität und Frequenzaufspaltung gegenüber der  $\nu_3$ , skaliert mit der Schwingungspolarisierbarkeit, vermindert ist. Im Spektralbereich der Knickschwingung  $\nu_2$  waren eindeutig nur zwei Absorptionen zu beobachten, obwohl wie für das Adsorbat CO<sub>2</sub>-NaCl(100) aufgrund von Lagesymmetrie- und Korrelationsfeldaufspaltung vier Absorptionen zu erwarten sind. Als Gründe für die Beobachtung von nur zwei Absorptionen werden diskutiert, daß (i) nicht alle Absorptionen IR-aktiv sind oder sie eine zu geringe Intensität besitzen, um nachgewiesen zu werden, daß (ii) aufgrund der kleinen  $\nu_2$ -Schwingungspolarisierbarkeit die Korrelationsfeldaufspaltung zu gering ist, oder daß (iii) die Lagesymmetrieaufspaltung durch eine leichte Abweichung des Molekülwinkels von 180° nicht mehr wirksam ist, so daß im IR-Spektrum nur zwei Absorptionen beobachtet werden können [75,403].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmalig der Nachweis der symmetrischen Streckschwingung und der Knickschwingungen in der Monolage der Adsorbate CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O adsorbiert an MgO(100) versucht. Um den erforderlichen Spektralbereich zwischen 1300 cm<sup>-1</sup> und 500 cm<sup>-1</sup> zugänglich zu machen, wurden diese Messungen in Reflexionsgeometrie ausgeführt. Der von Spektrometer und Detektorbox eingeschlossene Winkel war auf 135° fixiert, so daß der Einstrahlwinkel auf die Oberfläche für alle Messungen ca. 67.5° relativ zur Oberflächennormale betrug.

Die Reflektivität  $R$  für p- und s-polarisierte IR-Strahlung als Funktion des Einfallswinkels  $\alpha$  ist in Abbildung 5.68 dargestellt. Sie wurde berechnet über die Gleichungen 5.7a und b, die aus den klassi-

<sup>1</sup> In neuesten Untersuchungen wurde allerdings eine fünfte Bande beobachtet, deren Ursprung bislang nicht geklärt ist [169].

schen Fresnel-Formeln abgeleitet werden können. Die senkrechten und parallelen Komponenten ergeben sich dabei zu:

$$R_{\perp} = r_{\perp}^2 \quad \text{und} \quad 5.7a$$

$$R_{\parallel} = r_{\parallel}^2 \quad 5.7b$$

$$\text{mit:} \quad r_{\perp} \equiv \left( \frac{\bar{E}_{0r}}{\bar{E}_{0i}} \right)_{\perp} = \frac{n_i \cdot \cos \alpha_i - n_t \cdot \cos \alpha_t}{n_i \cdot \cos \alpha_i + n_t \cdot \cos \alpha_t} \quad \text{und} \quad 5.8a$$

$$r_{\parallel} \equiv \left( \frac{\bar{E}_{0r}}{\bar{E}_{0i}} \right)_{\parallel} = \frac{n_t \cdot \cos \alpha_i - n_i \cdot \cos \alpha_t}{n_t \cdot \cos \alpha_i + n_i \cdot \cos \alpha_t}. \quad 5.8b$$

Der Winkel des in das Medium transmittierten Strahls ist über das Gesetz von Snellius

$$n_i \cdot \sin \alpha_i = n_t \cdot \sin \alpha_t \quad 5.9$$

bestimmt, mit dem sich

$$\cos \alpha_t = \sqrt{1 - \frac{n_i^2}{n_t^2} \cdot \sin^2 \alpha_i} \quad 5.10$$

ergibt. Der Winkel des einfallenden Wellenvektors zur Oberfläche ist dabei  $\alpha_i$ , die Brechungsindizes beim Durchtritt von Vakuum in das Substrat MgO betragen  $n_i = 1$  und  $n_t = 1.66$ . Zum Vergleich ist in Abbildung 5.68 auch die Transmission als Funktion des Einfallswinkels angegeben, die nach folgenden Gleichungen für die senkrechte und die parallele Komponente berechenbar ist:

$$T_{\perp} = \left( \frac{n_t \cdot \cos \alpha_t}{n_i \cdot \cos \alpha_i} \right) \cdot t_{\perp}^2 = \left( \frac{n_t \cdot \cos \alpha_t}{n_i \cdot \cos \alpha_i} \right) \cdot \left( \frac{2 \cdot n_i \cdot \cos \alpha_i}{n_i \cdot \cos \alpha_i + n_t \cdot \cos \alpha_t} \right) \quad 5.11a$$

$$T_{\parallel} = \left( \frac{n_t \cdot \cos \alpha_t}{n_i \cdot \cos \alpha_i} \right) \cdot t_{\parallel}^2 = \left( \frac{n_t \cdot \cos \alpha_t}{n_i \cdot \cos \alpha_i} \right) \cdot \left( \frac{2 \cdot n_i \cdot \cos \alpha_i}{n_i \cdot \cos \alpha_i + n_t \cdot \cos \alpha_t} \right). \quad 5.11b$$

Abbildung 5.68 ist zu entnehmen, daß das Substrat bei einem größeren Einstrahlwinkel als dem gewählten ( $\alpha = 67.5^\circ$ ) eine deutlich höhere Reflektivität besitzt; solche Einfallswinkel waren experimentell im Rezipienten I jedoch nicht realisierbar.

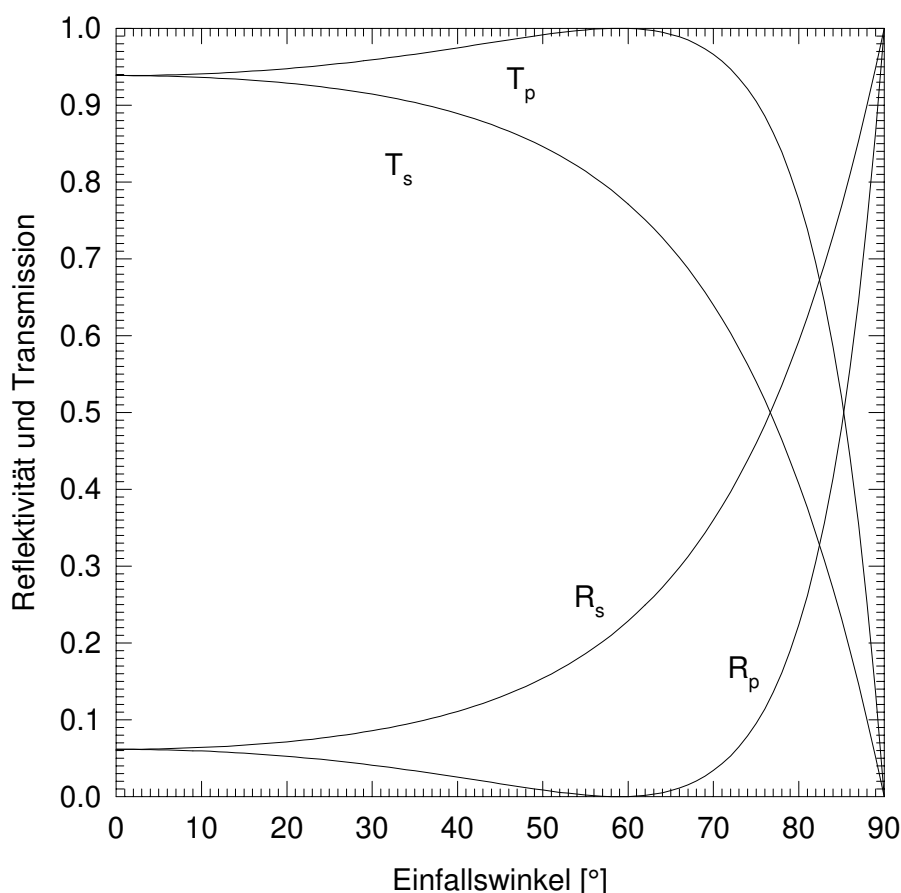


Abb. 5.68 Reflexion und Transmission von p- und s-polarisierter Strahlung als Funktion des Einfallswinkels  $\alpha$ , berechnet für MgO mit einem Brechungsindex von  $n = 1.66$ .

### 5.3.2.2 Die Monolagen $\text{CO}_2$ - und $\text{N}_2\text{O}$ -MgO(100) bei 80 K

Die Messungen an den Monolagen  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ -MgO(100) wurden unter Bedingungen durchgeführt, die den in Kapitel 5.3.1 für die Experimente in Transmissionsgeometrie beschriebenen vergleichbar sind. Messungen an frisch in situ unter UHV gespaltenen Oberflächen konnten allerdings nicht durchgeführt werden, da die Justierung des IR-Strahls für Messungen in Reflexion erst nach der Kristallspaltung erfolgen konnte. Im Anschluß daran war ein Wechsel des Strahlteilers von dem für sichtbares Licht durchlässigen  $\text{CaF}_2$ - auf den bis ca.  $400 \text{ cm}^{-1}$  transparenten KBr-Strahlteiler notwendig, der das Belüften der gesamten Optik des Spektrometers erforderte. Die Messungen erfolgten daher immer an für mindestens 12 Stunden bei Temperaturen oberhalb  $250^\circ\text{C}$  ausgeheizten Proben. Als Detektoren wurden für den Spektralbereich der asymmetrischen Streckschwingungen ein InSb-Detektor und für den Spektralbereich der symmetrischen Streckschwingung und der Knickschwingungen ein Sandwich-MCT-Detektor eingesetzt; diese konnten während der Messungen alternativ im Wechsel angesteuert werden. Die Präparation der Monolagen von  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ -MgO(100) wurde anhand der Spektren der jeweiligen  $\nu_3$ -Schwingung verfolgt und die Sättigung der Schicht sichergestellt, anschließend auf den Sandwich-MCT-Detektor umgestellt und der Bereich der  $\nu_2$ - und  $\nu_1$ -Schwingungen untersucht. Der Nachweis der symmetrischen Streckschwingung  $\nu_1$  des Adsorbates

$\text{CO}_2$ -MgO(100), die an der Oberfläche IR-aktiv wird, aber lediglich ein extrem geringes induziertes Dipolmoment aufweist, gelang nicht.

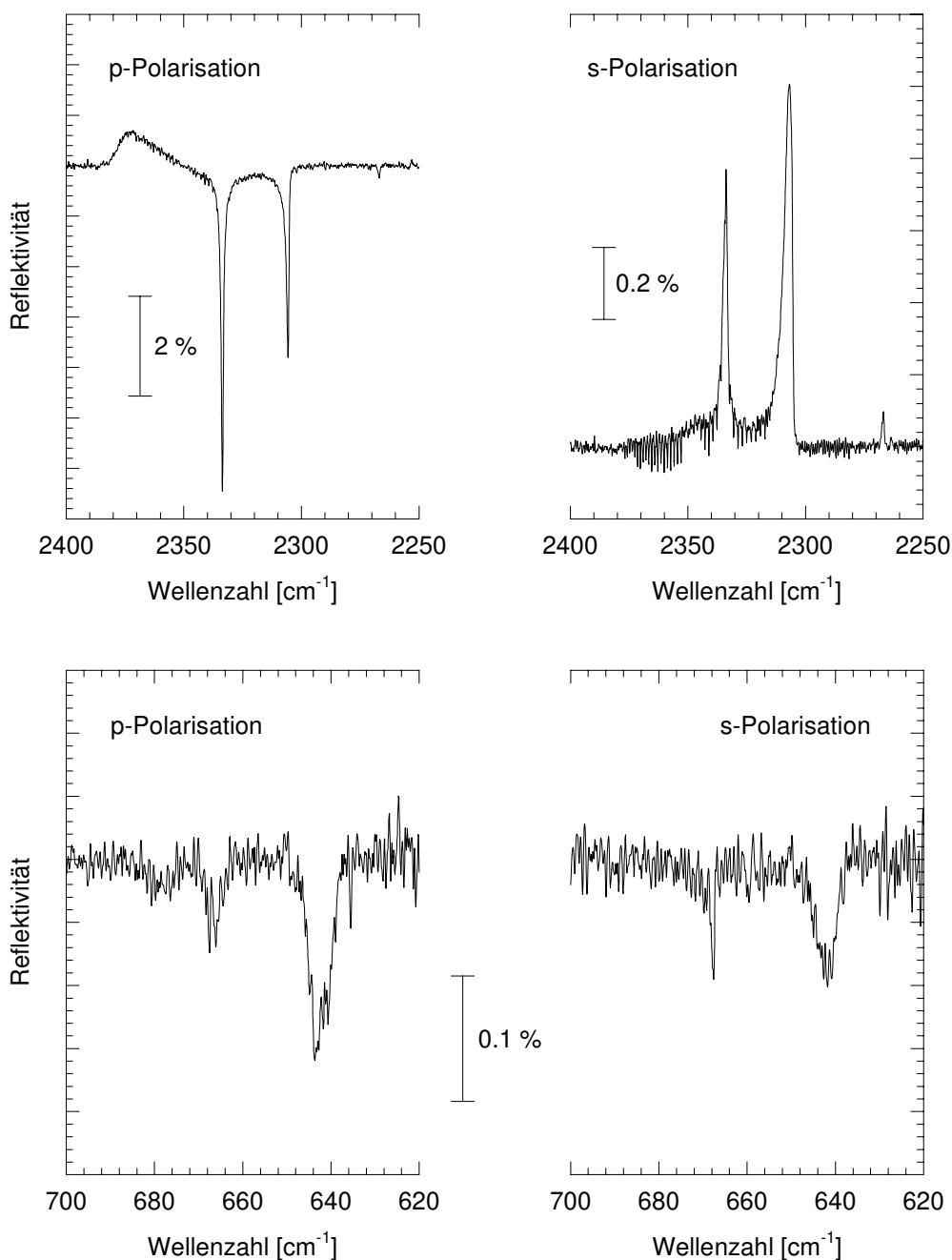


Abb. 5.69: P- und s-polarisierte IR-Spektren der asymmetrischen Streckschwingung (oben) und der Knickschwingung (unten) des Adsorbates  $\text{CO}_2$ -MgO(100) bei Monolagenbedeckung in Reflexion.

Temperatur  $T = 80 \text{ K}$ , Präparationsdruck  $p(\text{CO}_2) = 6 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ , Einfallswinkel  $\alpha = 67.5^\circ$ , Auflösung  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ , Detektoren: InSb (oben), Sandwich-MCT (unten).

Die polarisationsabhängigen Reflexionsspektren der  $\nu_3$ - (oben) und der  $\nu_2$ -Schwingung (unten) der Monolage  $\text{CO}_2$  adsorbiert an MgO(100) sind in Abbildung 5.69 dargestellt. Die Spektren der asymmetrischen Streckschwingung zeigen, wie auch in Transmission beobachtet wurde, eine Dublettabsorp-

tion mit Absorptionsfrequenzen von  $2333.7\text{ cm}^{-1}$  und  $2305.7$  (p-Polarisation) bzw.  $2306.7\text{ cm}^{-1}$  (s-Polarisation); ihre Halbwertsbreiten liegen zwischen  $1.2$  und ca.  $5\text{ cm}^{-1}$ , und die integralen Absorptionen betragen  $\sim 0.31\text{ cm}^{-1}$  für p-Polarisation und  $\sim 0.09\text{ cm}^{-1}$  für s-Polarisation bei Subtraktion des Untergrundes. Auffällig im Vergleich zu den Spektren der Monolage in Transmission ist zunächst das Verhalten der Spektren in s-Polarisation, wo die "Absorptionen" invertiert sind, d.h. es tritt im Vergleich zur unbedeckten Probe erhöhte Reflektivität auf. Diese Beobachtung wird auch für das Singulett des  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  gemacht, das bei  $2267.0\text{ cm}^{-1}$  gefunden wird und in s-Polarisation mit erhöhter Reflektivität erscheint. In p-Polarisation sind demgegenüber Dublett und Singulett als Absorption zu beobachten, die hochfrequente Untergrundabsorption bei ca.  $2370\text{ cm}^{-1}$  wird dagegen ebenfalls als erhöhte Reflektivität beobachtet. Die bereits in Kapitel 5.3.1 besprochenen Besonderheiten der Absorptionen, wie die unterschiedlichen Frequenzen und Halbwertsbreiten in Abhängigkeit von der eingestellten Polarisation sowie die starke Asymmetrie insbesondere der niederfrequenten Absorption werden in gleicher Weise in den Reflexionsspektren gefunden.

Die Spektren der in der Gasphase zweifach entarteten Knickschwingung lassen, wie bereits für das System  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(100)$  [159,165,167,169] gefunden wurde, auch für  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$  mindestens vier Absorptionen erwarten: Da eine senkrechte Absorptionsgeometrie mit  $C_{4v}$ -Symmetrie ausgeschlossen werden kann, kommt es zu einer Lagesymmetrieaufspaltung der  $\nu_2$ -Schwingungen in eine parallele und eine geneigte Komponente relativ zur Oberfläche des Substrates. Diese Schwingungen werden dann im Korrelationsfeld erneut in eine In- und eine Außer-Phase-Schwingung aufgespalten und es resultieren eine Absorption, die einen Winkel  $\vartheta \neq 0$  mit der Oberfläche einschließt, und drei Absorptionen, die parallel zur Oberfläche orientiert sein müssen. Die polarisationsabhängigen Spektren im Spektralbereich der  $\nu_2$ -Schwingung des Adsorbates  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$  zeigen eindeutig jedoch nur zwei Absorptionen in p- und s-Polarisation, mit sich aus der Entfaltung ergebenden Frequenzen bei  $\sim 667.5\text{ cm}^{-1}$  und bei  $643.2\text{ cm}^{-1}$  in p- bzw.  $642.1\text{ cm}^{-1}$  in s-Polarisation. Wie für die asymmetrische Streck-schwingung weichen auch hier die Halbwertsbreiten stark voneinander ab: Die hochfrequente Absorption besitzt in p-Polarisation eine Halbwertsbreite von  $\sim 3\text{ cm}^{-1}$  und ist aufgrund der Asymmetrie nur durch zwei Voigt-Funktionen anzupassen, wohingegen ihre Halbwertsbreite in s-Polarisation nur  $1.6\text{ cm}^{-1}$  beträgt und die Absorption gut durch eine einzelne Voigt-Funktion zu beschreiben ist. Für die niederfrequente Bande wird in p-Polarisation die Halbwertsbreite mittels Spektrenentfaltung zu  $\sim 7\text{ cm}^{-1}$  und in s-Polarisation zu  $4.8\text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Auch hier weist die Absorption in p-Polarisation eine Asymmetrie auf, die die Anpassung mittels zweier Voigt-Funktionen erfordert. Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß für die  $\nu_2$ -Schwingung zwar mit  $\sim 25\text{ cm}^{-1}$  eine sehr große Frequenzaufspaltung beobachtet wird, sie aber nicht ohne weiteres dem für eine Lagesymmetrie- und eine Korrelationsfeldaufspaltung erwarteten Verhalten entspricht.

Der erstmals gelungene Nachweis der Knickschwingung in Reflexion ist in Anbetracht der Intensitätsverhältnisse und des durch die experimentellen Bedingungen vorgegebenen niedrigen SNR erfreulich. Es soll an dieser Stelle jedoch darauf hingewiesen werden, daß der Nachweis nur mit einer vergleichsweise großen Fehlergrenze bezüglich der Frequenzen, Halbwertsbreiten, integralen Absorptionen und auch der Linienform möglich war trotz Verwendung eines höchstempfindlichen und höchstauflösenden Interferometers. Dazu sind in Abbildung 5.70 ausgewählte Spektren der  $\nu_2$ -Schwingung zusammengestellt, die an verschiedenen Meßtagen immer direkt nach Präparation der Monolage aufgenommen wurden. Während im Spektralbereich der asymmetrischen Streck-schwingung keine signifikanten Unterschiede zu beobachten sind, ist im Spektralbereich der Knick-



schwingung die Qualität der Spektren gegenüber der in Abbildung 5.69 gezeigten deutlich schlechter. Dies ist zum einen natürlich eine Funktion der gewählten Auflösung, zum anderen ist den Spektren eine zusätzliche Welle überlagert, die auch durch Korrektur der Interferogramme nicht eliminiert werden konnte. Die beschriebenen Absorptionen werden auch in diesen Spektren reproduziert, allerdings ist eine weitere detaillierte Auswertung bezüglich Orientierung etc. nicht möglich.

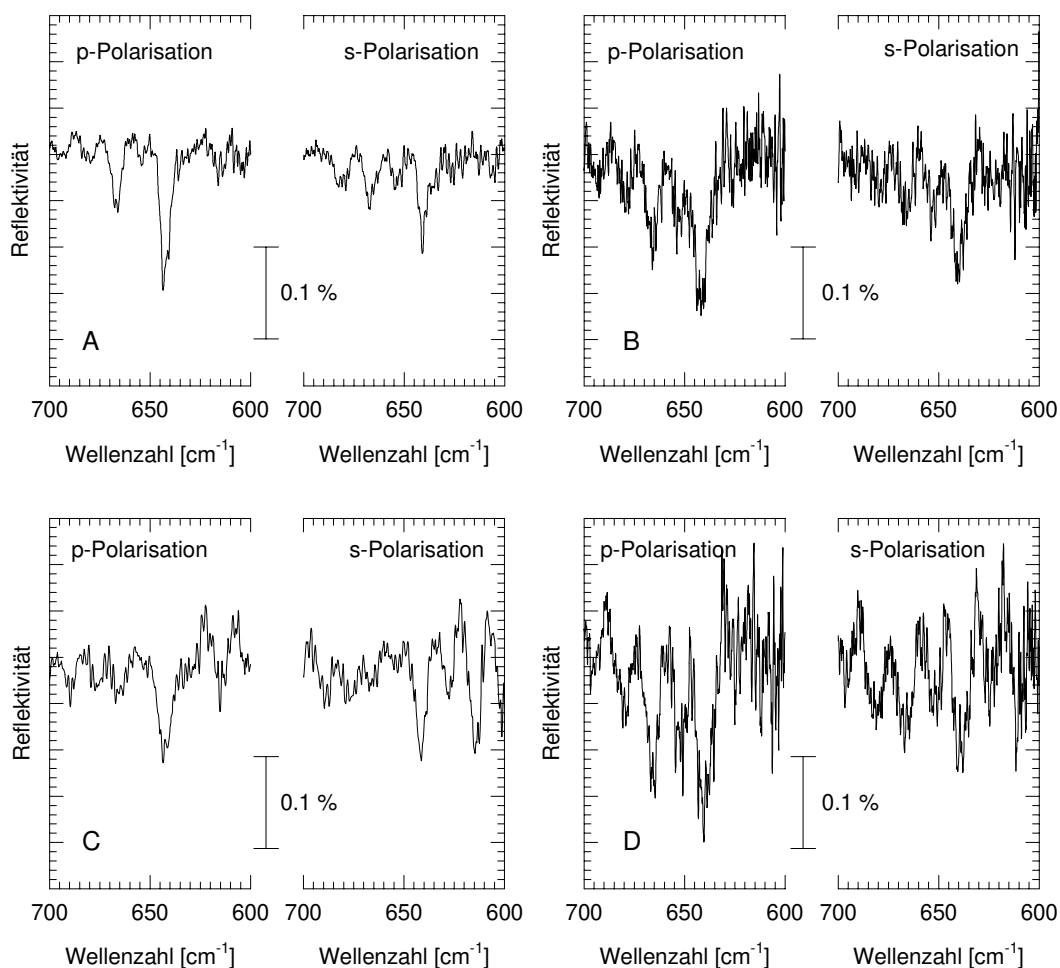
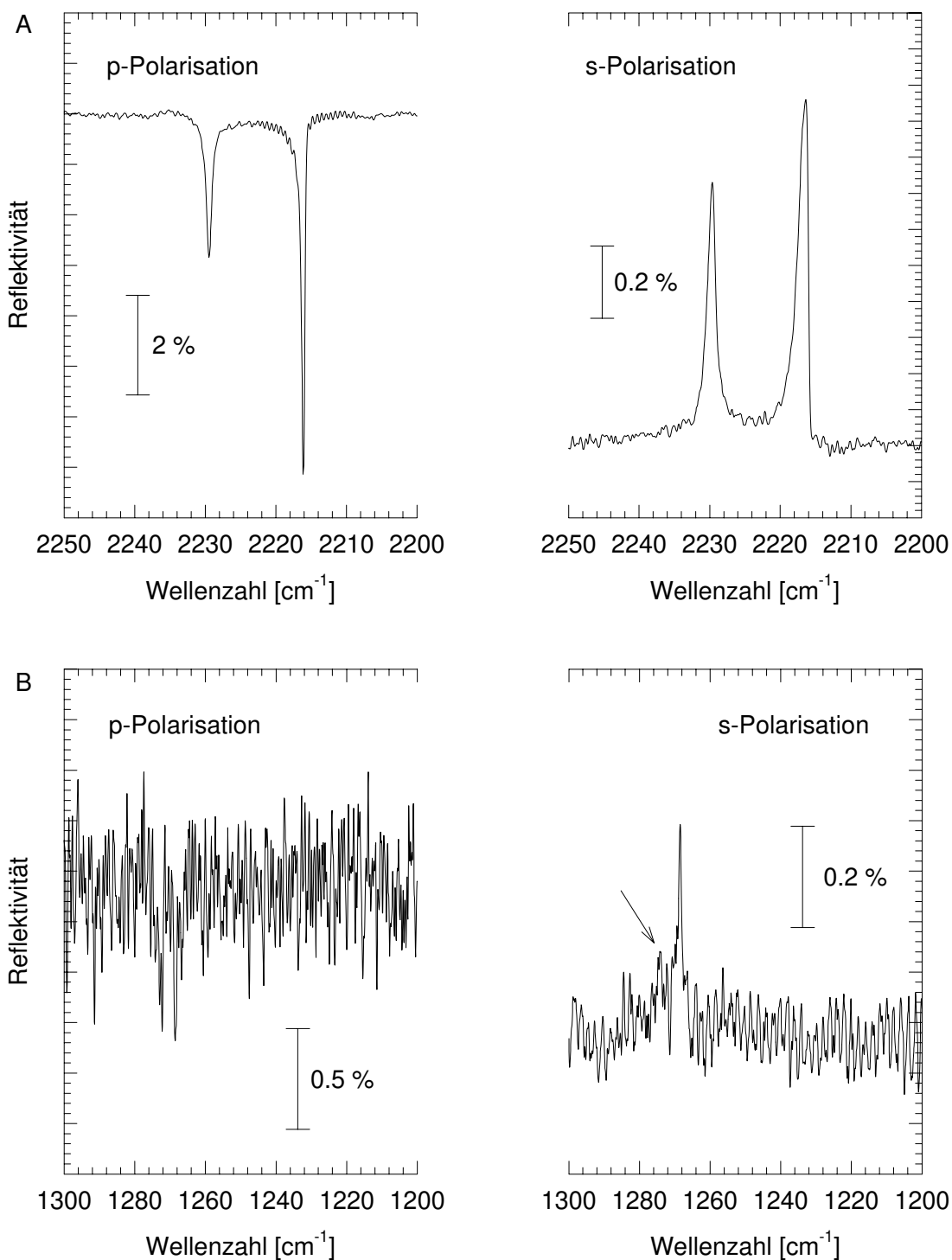


Abb. 5.70: P- und s-polarisierte Infrarotspektren der  $\nu_2$ -Schwingung des Adsorbates  $\text{CO}_2$ - $\text{MgO}(100)$  bei 80 K und  $p(\text{CO}_2)=5 \cdot 10^{-9}$  mbar in Reflexion ( $\alpha = 67.5^\circ$ ), aufgenommen an verschiedenen Meßtagen unter gleichen Präparationsbedingungen. Bruker IFS 120 HR, Sandwich-MCT. A: Auflösung  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ , B: Auflösung  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ , C: Auflösung  $0.4 \text{ cm}^{-1}$ , D: Auflösung  $0.2 \text{ cm}^{-1}$

Die Beobachtung von nur zwei anstelle der erwarteten vier Absorptionen im Spektralbereich der  $\nu_2$ -Knickschwingung von  $\text{CO}_2$ - $\text{MgO}(100)$  ist überraschend. Denkbare Erklärungsansätze sind ähnlich dem eingangs vorgestellten Adsorbat  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{NaCl}(100)$  [75,403]:

- (i) Nicht alle Absorptionen sind IR-aktiv und daher dem Experiment zugänglich.
- (ii) Die erwarteten vier Absorptionen werden nicht aufgelöst oder können mit dem erreichten SNR nicht detektiert werden.



(iii) Die erwarteten vier Absorptionen gelten nur unter der Voraussetzung, daß das  $\text{CO}_2$ -Molekül exakt linear ist; für den Fall einer leichten Abweichung vom Bindungswinkel  $180^\circ$  reduziert sich die Zahl der zu erwartenden Absorptionen auf zwei.

Erklärungsansatz (ii) erscheint vor allem aufgrund der für die nieder- im Vergleich zur hochfrequenten Absorption drei- bis viermal größeren Halbwertsbreite nicht unplausibel und es kann vermutet werden, daß sich die niederfrequente Absorption aus mehreren Komponenten zusammensetzt. Darüber hinaus sind sogar noch mehr Absorptionen denkbar; für die Überlagerung von zwei geringfügig verschiedenen

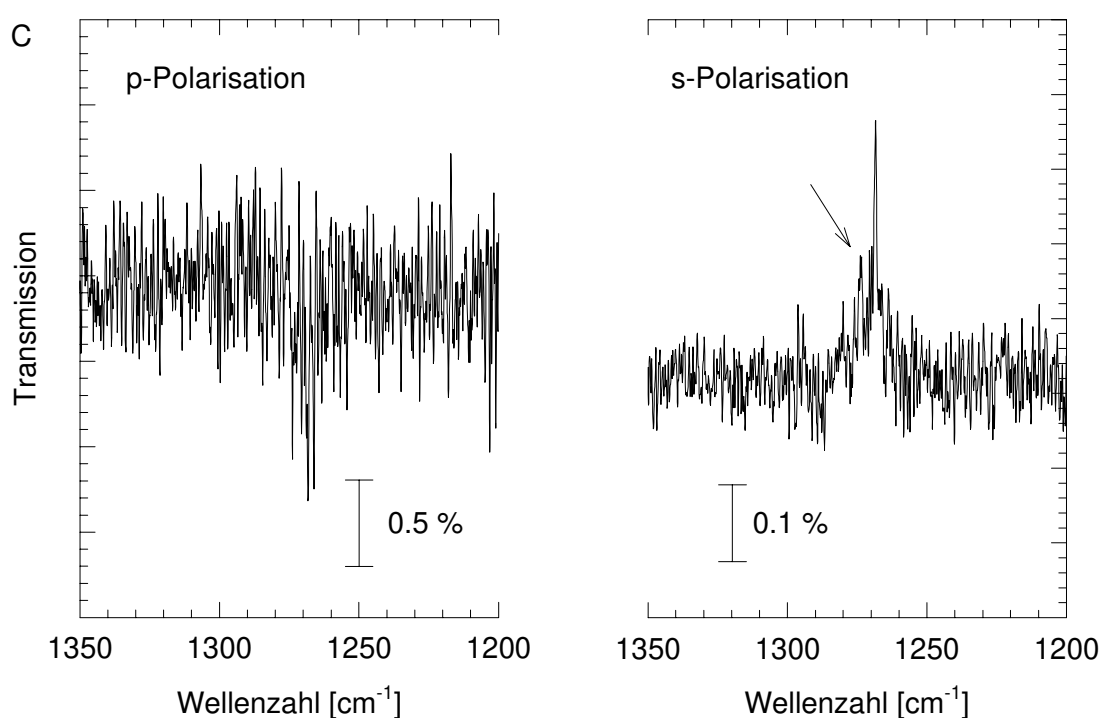


Abb. 5.71: Polarisationsabhängige IR-Spektren im Spektralbereich der  $\nu_3$ - (A) und der  $\nu_1$ -Schwingung (B,C) der Monolage  $\text{N}_2\text{O}$ -MgO(100) in Reflexion bei  $T = 80\text{ K}$  und  $p(\text{N}_2\text{O}) = 3 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$ . Die Spektren der symmetrischen Streckschwingung wurden an zwei verschiedenen Meßtagen erhalten. Bruker IFS 120 HR. A: InSb-Detektor, Auflösung  $0.2\text{ cm}^{-1}$ , B,C: Sandwich-MCT-Detektor, Auflösung  $0.2\text{ cm}^{-1}$ .

Korrelationsfeldern, wie in Kapitel 5.3.1 diskutiert, wären bis zu acht Absorptionen möglich, für die die oben angeführten Einschränkungen gelten. Eine endgültige Klärung scheint an dieser Stelle aufgrund der geschilderten experimentellen Randbedingungen nicht möglich; diesbezüglich sind weitere Untersuchungen erforderlich. Anzustreben ist hier ein größerer Einfallswinkel relativ zur Oberflächennormale, der zu höheren Reflektivitäten und damit besseren SNR führt.

Für das Adsorbat  $\text{N}_2\text{O}$ -MgO(100) war unter den gegebenen experimentellen Bedingungen der Nachweis der in der Gasphase zweifach entarteten Knickschwingung nicht möglich, da der Spektralbereich unter  $600\text{ cm}^{-1}$  von den verfügbaren MCT-Detektoren nicht abgedeckt wird. Es konnten jedoch Spektren der für  $\text{N}_2\text{O}$  IR-aktiven symmetrischen Streckschwingung  $\nu_1$  bei Monolagenbedeckung erhalten werden. In Abbildung 5.71 sind p- und s-polarisierte IR-Spektren der asymmetrischen und der symmetrischen Streckschwingung dargestellt, wobei die  $\nu_1$ -Spektren von zwei verschiedenen Messungen stammen. Die Spektren der asymmetrischen Streckschwingung zeigen ein denen des  $\text{CO}_2$ -MgO(100) vergleichbares Bild. Auch für  $\text{N}_2\text{O}$ -MgO(100) wird gefunden, daß die s-polarisierten Spektren keine Absorptionen, sondern Banden mit erhöhter Reflektivität aufweisen, wogegen die p-polarisierten Banden das gewohnte Bild zeigen. Auch für dieses System werden die in Kapitel 5.3.1 eingehend besprochenen Besonderheiten der Monolagenspektren in Reflexionsgeometrie wiedergefunden. Wie aufgrund des Absorptionsquerschnitts der  $\nu_1$ -Schwingung in der Gasphase zu erwarten ist (vgl. Tabelle 2.7), weist die Absorption der Monolage  $\text{N}_2\text{O}$ -MgO(100) im Spektralbereich dieser Mode nur geringe Intensität und ein sehr kleines SNR auf. Im Rahmen der diskutierten Struktur sind zwei Ab-

sorptionen zu erwarten, wie sie auch für das System  $\text{N}_2\text{O-NaCl}(100)$  beobachtet wurden [75,403]. Zweifelsfrei kann hier eine Bande in s-Polarisation nachgewiesen werden, die ebenfalls als erhöhte Reflektivität mit einer Absorptionsfrequenz von  $1268.5 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet wird. Aufgrund der in allen aufgenommenen Spektren reproduzierbaren Beobachtung kann auf eine weitere Mode bei  $\sim 1273 \text{ cm}^{-1}$  geschlossen werden; sie ist in Abbildung 5.71 durch einen Pfeil markiert. Auch in p-Polarisation scheinen beide Absorptionen vorhanden zu sein, allerdings ist der Nachweis mit sehr großer Unsicherheit behaftet.

Daß die hier mit dem Pfeil markierte Bande tatsächlich der Korrelationsfeldaufspaltung der  $\nu_1$  von  $\text{N}_2\text{O}$  auf  $\text{MgO}(100)$  zuzuordnen ist, wird nicht nur durch ihre reproduzierbare Beobachtung, sondern auch durch den Vergleich mit dem Adsorbat  $\text{N}_2\text{O-NaCl}(100)$  gestützt, da das Verhältnis der Aufspaltungen von asymmetrischer und symmetrischer Streckschwingung,  $\Delta\nu_3/\Delta\nu_1$ , durch das Verhältnis ihrer Schwingungspolarisierbarkeiten  $\alpha_\nu(\nu_3)/\alpha_\nu(\nu_1)$  gegeben ist und damit in erster Näherung systemunabhängig sein sollte. Aus dem dort gemessenen Aufspaltungsverhältnis  $\Delta\nu_3/\Delta\nu_1 = 7.98/2.95$ , und dem hier für die asymmetrische Streckschwingung bestimmten  $\Delta\nu_3 \approx 13 \text{ cm}^{-1}$  kann die erwartete Aufspaltung zu  $\Delta\nu_1 \approx 4.8 \text{ cm}^{-1}$  abgeschätzt werden, in sehr guter Übereinstimmung mit der gemessenen von  $\sim 4.5 \text{ cm}^{-1}$  [75].

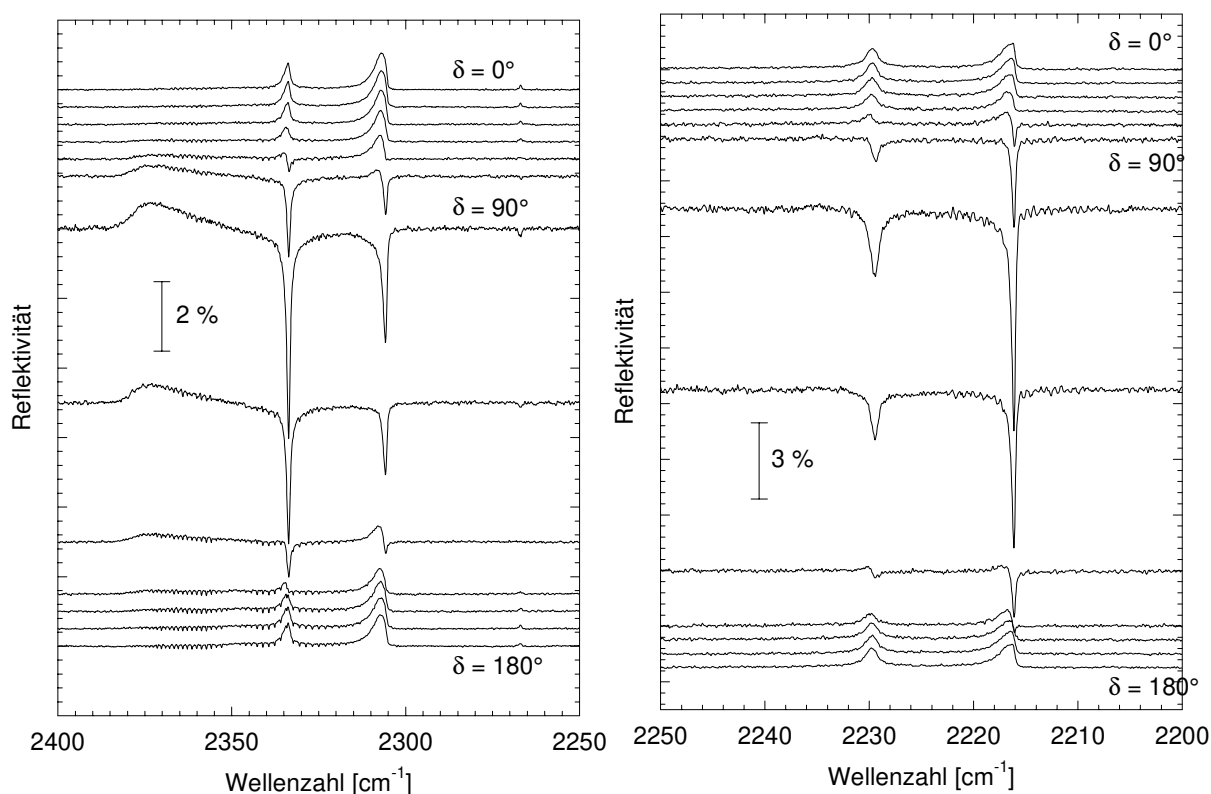


Abb. 5.72: IR-Spektren der Monolagen  $\text{CO}_2^-$  (links) und  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  (rechts) bei Variation des Polarisationswinkels von  $0^\circ$  bis  $180^\circ$  und einem Einfallswinkel von  $67.5^\circ$ .  $T = 80 \text{ K}$ , Präparationsdruck  $p(\text{CO}_2) = 5 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$  bzw.  $p(\text{N}_2\text{O}) = 3 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ , Bruker IFS 120 HR, Sandwich MCT-Detektor, Auflösung  $0.2$  bzw.  $0.08 \text{ cm}^{-1}$ .

Abschließend sollen in diesem Kapitel Reflexionsspektren der Monolagen  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{MgO}(100)$  als Funktion des Polarisationswinkels bei Variation von  $0^\circ$  bis  $180^\circ$  gezeigt werden. Sie sind in Abbildung 5.72 für einen festen Einfallswinkel von  $\alpha = 67.5^\circ$  dargestellt.

Besonders interessant ist an ihnen der Gang von erhöhter Reflektivität der Banden bei einem Polarisationswinkel von  $0^\circ$  zur Absorption bei  $90^\circ$ . Zur genaueren Darstellung sind in Abbildung 5.73 die Spektren im Übergangsbereich mit einer Schrittweite des Polarisationswinkels von  $5^\circ$  abgebildet. Sie zeigen, daß der Wechsel von erhöhter Reflexion zu Absorption nicht sprunghaft bei einer definierten Polarisierung auftritt, sondern daß der Verlauf eine kontinuierliche Funktion ist. Dabei erfolgt das "Umklappen" einer Bande auch nicht komplett; es gibt vielmehr Polarisationswinkel, bei denen der hochfrequente Anteil als erhöhte Reflektivität und der niederfrequente als Absorption erscheint, so daß die Bande Formen ähnlich Dispersionskurven annimmt.

Ein ähnliches Verhalten wurde bereits für Multischichten  $\text{CO}_2$ - $\text{NaCl}(100)$  beobachtet; dort konnte gezeigt werden, daß der Gradienten des Imaginärteils des Brechungsindex als Funktion der Frequenz bestimmt, ob eine Bande als Absorption oder erhöhte Reflektivität beobachtet wird [173,400].

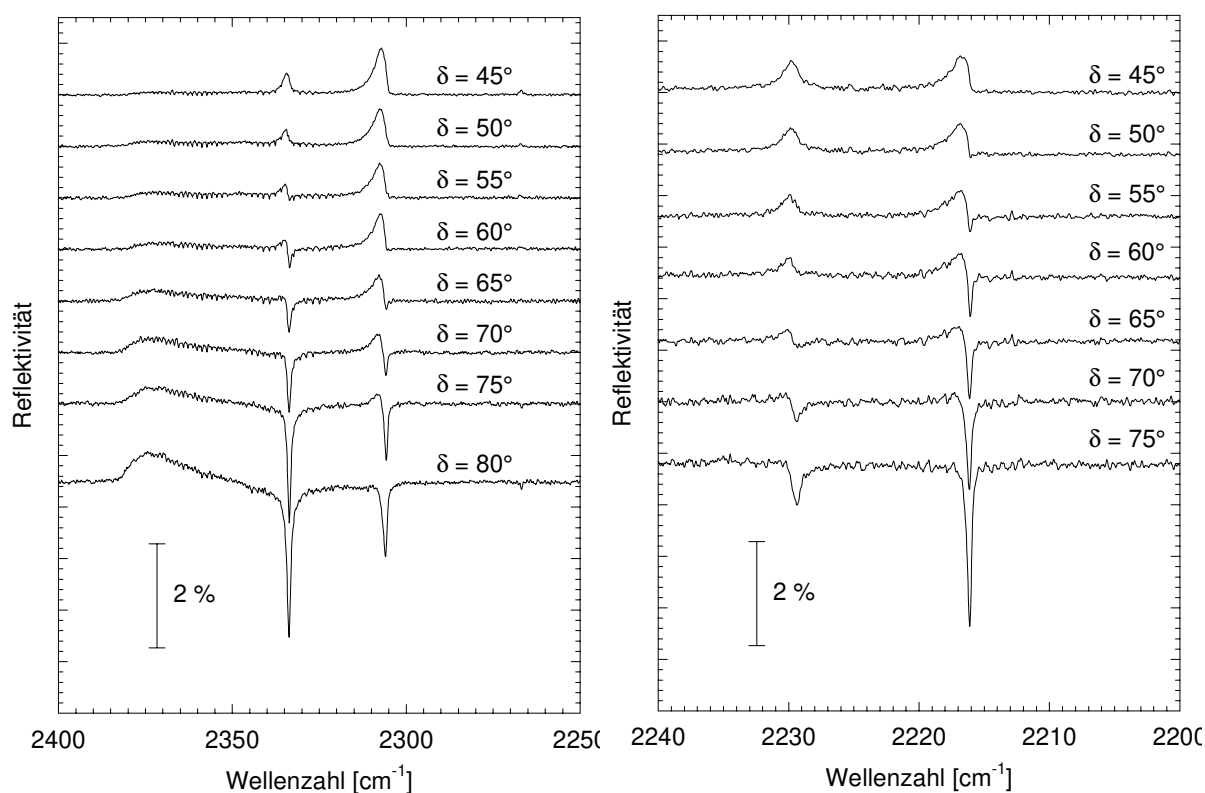


Abb. 5.73: Polarisationsabhängige IR-Spektren der Monolage  $\text{CO}_2$ - (links) und  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{MgO}(100)$  (rechts) für Polarisationswinkel zwischen  $45^\circ$  und  $80^\circ$  mit einer Auflösung von  $5^\circ$ , aufgenommen unter den in Abbildung 5.72 beschriebenen Meßbedingungen.

### 5.3.2.3 Reflexions-FTIR-Spektren von Multischichten CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O an MgO(100)

Polarisationsabhängige Reflexionsspektren im Multischichtbereich der Adsorbate CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>O-MgO(100) wurden bei großen Belegungen aufgenommen, um auch intensitätsschwache IR-Absorptionen empfindlich nachweisen zu können. Für das 3D-Kondensat von CO<sub>2</sub>-MgO(100) sind sie in Abbildung 5.74 dargestellt.

Die Reflexionsspektren des CO<sub>2</sub>-Festkörpers sind, ähnlich den Monolagenspektren, durch einen Wechsel von Absorption und erhöhter Reflektivität gekennzeichnet, wobei auch hier die aus Transmissionspektren bekannten Banden erhalten bleiben, sich aber wesentlich in ihrer relativen Intensität verändern. Wie bereits in Transmissionsgeometrie beschrieben, werden im Spektralbereich der  $\nu_3$ -Schwingung mit s-Polarisation nur eine, mit p-Polarisation dagegen zwei Banden gefunden. Der Monolage vergleichbar wird mit s-Polarisation dabei erhöhte Reflektivität beobachtet. In p-Polarisation ist die hochfrequente Bande, die nur hier zu detektieren ist, ebenfalls invertiert, die niederfrequente erscheint dagegen als Absorption. Die Frequenzen des Hauptisotopomers <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> liegen bei  $\sim 2378\text{ cm}^{-1}$  und  $\sim 2344\text{ cm}^{-1}$ . Die Banden der  $\nu_2$ -Schwingung treten in beiden Polarisationen als Absorptionen auf; in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten betragen die Frequenzen der Dublettabsorption  $660.3\text{ cm}^{-1}$  und  $654.7\text{ cm}^{-1}$  [215,216]. Weitere Absorptionen wurden durch Spektrenentfaltung in p-Polarisation bei  $664.4\text{ cm}^{-1}$  und  $673.1\text{ cm}^{-1}$  sowie in s-Polarisation bei  $667.5\text{ cm}^{-1}$  und  $674.5\text{ cm}^{-1}$  gefunden.

Der Vergleich der Spektren des CO<sub>2</sub>-Festkörpers an NaCl(100) in Transmission und Reflexion mit den hier erhaltenen ergibt im Spektralbereich der  $\nu_3$ -Schwingung bezüglich z.B. Bandenzahl, Absorptionsfrequenzen und Verhalten als Funktion des Einfallswinkel gute Übereinstimmung. An beiden Substraten wird eine p-polarisierte Bande bei  $2378\text{ cm}^{-1}$  gefunden und in Reflexionsmessungen als erhöhte Reflektivität beobachtet. Für CO<sub>2</sub>-NaCl(100) wurde diese Bande auf Multireflexion [173,400] zurückgeführt. Im Spektralbereich der  $\nu_2$  wird für CO<sub>2</sub>-NaCl(100) ebenfalls eine "Multireflexionsbande" bei  $676.6\text{ cm}^{-1}$  beobachtet; sie kann für den CO<sub>2</sub>-Festkörper an MgO(100) nicht nachgewiesen werden. Dieses Verhalten mag einen Hinweis auf den Ursprung der Bande geben, da MgO(100) im Gegensatz zu NaCl(100) um  $650\text{ cm}^{-1}$  nicht transparent ist und daher hohe Werte für den Imaginärteil des Brechungsindex aufweist.

Analoge Spektren wurden auch für das Kondensat N<sub>2</sub>O-MgO(100) aufgenommen; sie sind in Abbildung 5.75 dargestellt. Die asymmetrische Streckschwingung zeigt qualitativ bezüglich der Polarisationsabhängigkeit von erhöhter Reflektivität bzw. Absorption das bereits für CO<sub>2</sub> beschriebene Verhalten. Die Frequenzen der Hauptbanden liegen bei  $2254.9$  und  $\sim 2239.0\text{ cm}^{-1}$ . Im Bereich der symmetrischen Streckschwingung werden, wie für die asymmetrische, zwei Hauptbanden mit p- und eine mit s-Polarisation detektiert. Interessant ist, daß erhöhte Reflektivität und Absorption hier genau gespiegelt sind: In p-Polarisation wird die hochfrequente Bande als Absorption und die niederfrequente Bande als erhöhte Reflexion beobachtet, in s-Polarisation wird eine Absorption gefunden. Im Spektralbereich der Knickschwingung war auch bei der gewählten hohen Belegung der Oberfläche mit N<sub>2</sub>O-Festkörper kein Nachweis möglich.

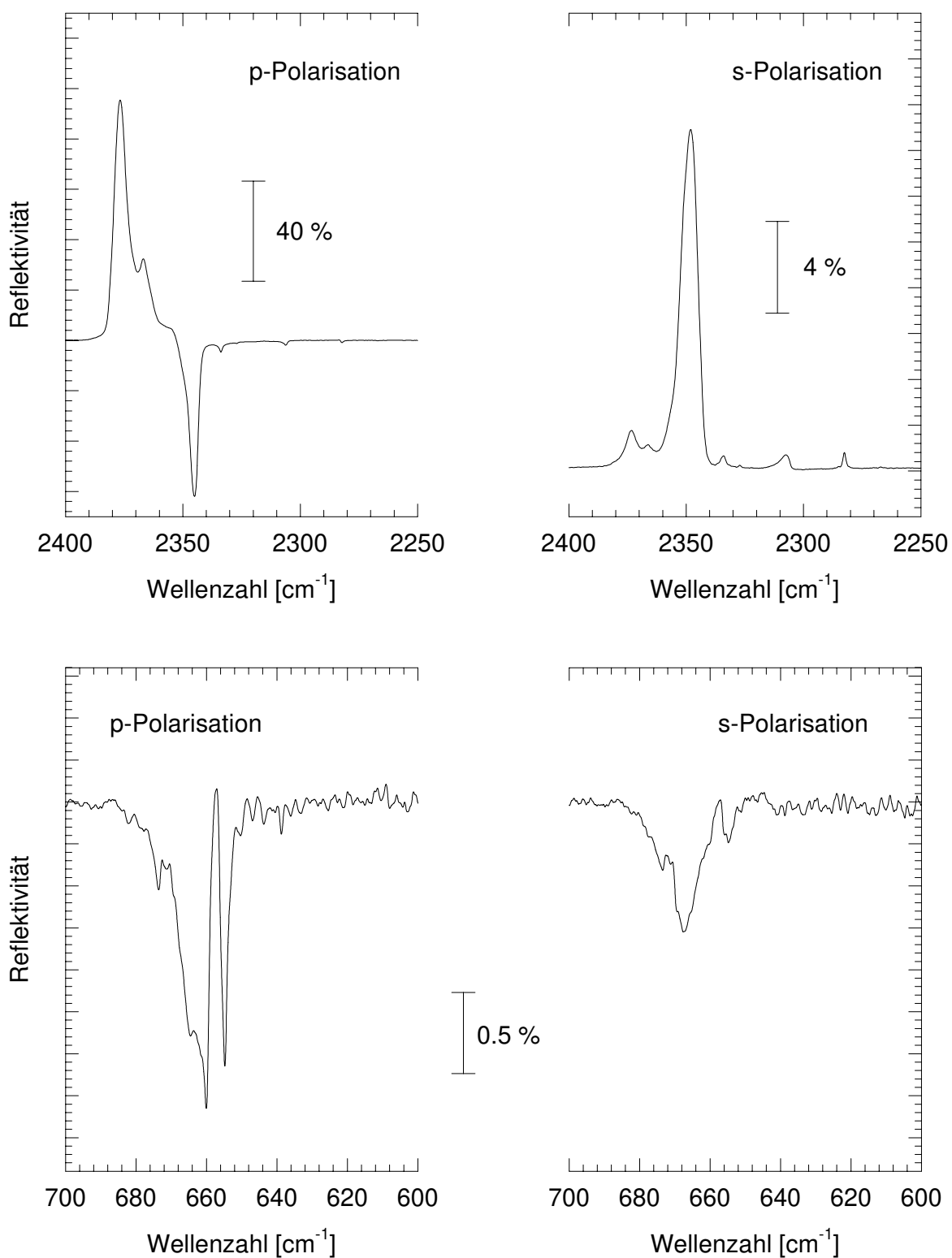


Abb. 5.74: P- und s-polarisierte Spektren der asymmetrischen Streckschwingung  $\nu_3$  und der Knickschwingung  $\nu_2$  des 3D-Kondensats von  $\text{CO}_2$ -MgO(100) bei hoher Belegung.  $T = 80$  K, Präparationsdruck  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar für drei Minuten, Bruker IFS 120 HR, InSb- bzw. Sandwich-MCT-Detektor, Einfallswinkel  $\alpha = 67.5^\circ$ , Auflösung  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ .

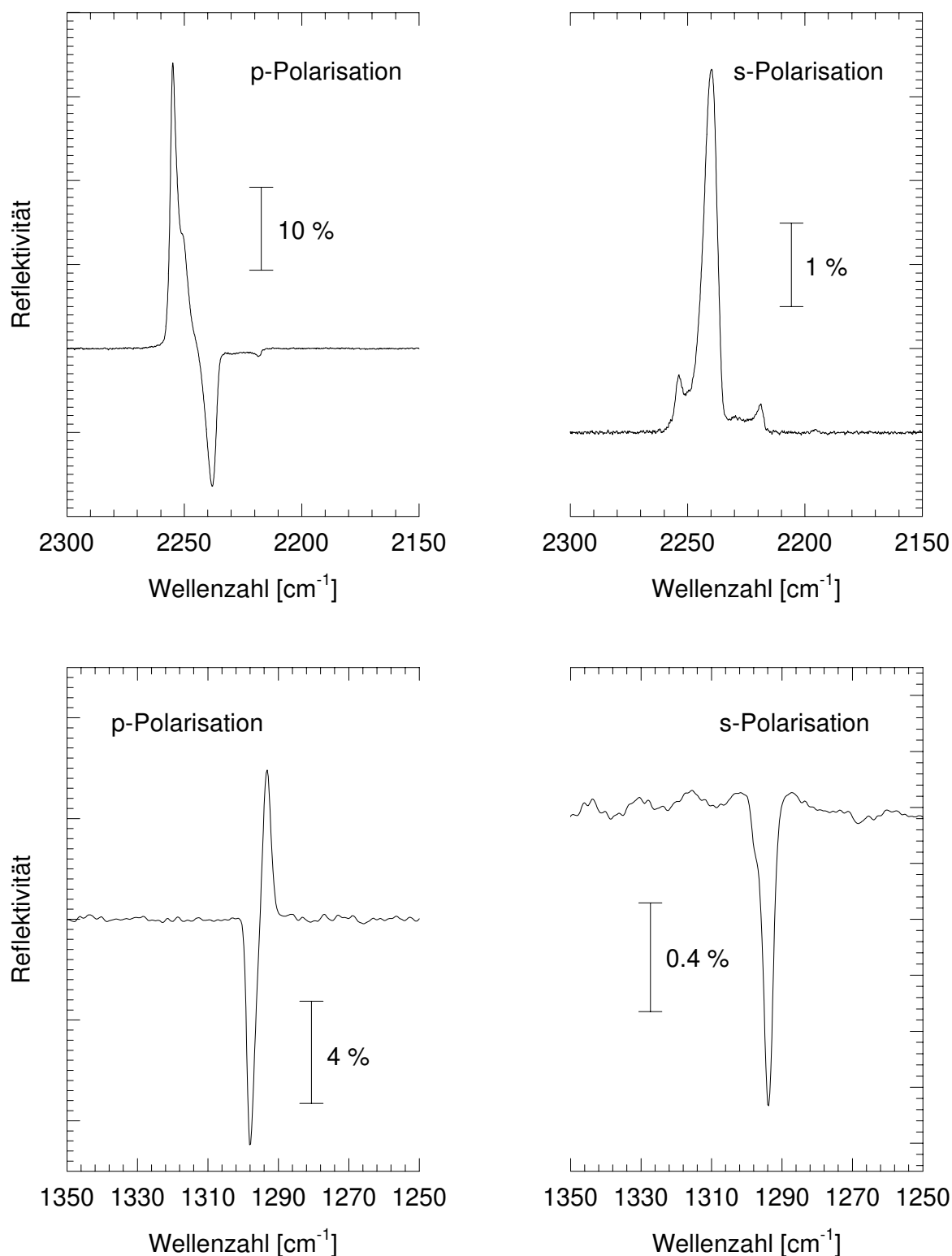


Abb. 5.75: P- und s-polarisierte Spektren der asymmetrischen und der symmetrischen Streck-schwingung des 3D-Kondensats von N<sub>2</sub>O-MgO(100) bei hoher Belegung. T = 77 K, Präparationsdruck 1·10<sup>-6</sup> mbar, Bruker IFS 120 HR, InSb- bzw. Sandwich-MCT-Detektor, Einfallswinkel  $\alpha = 67.5^\circ$ , Auflösung 0.2 cm<sup>-1</sup>.



### 5.3.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Mittels FTIR-Messungen in Reflexionsgeometrie gelang erstmals der Nachweis der in der Gasphase zweifach entarteten Knickschwingung  $\nu_2$  im System  $\text{CO}_2$ - $\text{MgO}(100)$  sowie der symmetrischen Streck-schwingung  $\nu_1$  im Adsorbat  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{MgO}(100)$ . Für  $\text{CO}_2$ - $\text{MgO}(100)$  wurden mit p- und s-Polarisation zwei Absorptionen bei  $\sim 667.5 \text{ cm}^{-1}$  und  $\sim 642.5 \text{ cm}^{-1}$  im Spektralbereich der  $\nu_2$  gefunden. Die Aufspaltung der Absorptionen um ca.  $25 \text{ cm}^{-1}$  kann auf eine starke Kopplung innerhalb der Schicht oder aber auf eine große Lagesymmetrieaufspaltung zurückzuführen sein. Aufgrund des geringen SNR ist eine quantitative Auswertung z.B. im Rahmen der geometrischen Näherung nicht möglich; die sehr unterschiedliche Halbwertsbreite der Absorptionen weist vermutlich jedoch auf eine höhere Anzahl zugrundeliegender, nicht aufgelöster Absorptionen, wie sie auch für eine Korrelationsfeld- und eine zusätzliche Lagesymmetrieaufspaltung zu erwarten ist. Für die  $\nu_1$ -Schwingung des Adsorbates  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{MgO}(100)$  wird in beiden Polarisationen eine Absorption bei  $1268.5 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet; eine zweite Bande liegt wahrscheinlich bei  $\sim 1273 \text{ cm}^{-1}$ . Auch hier ist eine quantitative Auswertung aufgrund des geringen SNR nicht möglich.

Die IR-Spektren der  $\nu_3$ -Schwingung zeigen für beide Adsorbate die Charakteristika, die bereits für die Transmissionsspektren beschrieben wurden. Interessant ist, daß die Banden in p-Polarisation als Absorption, in s-Polarisation dagegen als erhöhte Reflexion erscheinen. Untersuchungen des Übergangs zwischen Absorption und erhöhter Reflexion bei Variation des Polarisationswinkels zeigen, daß der Übergang kontinuierlich verläuft und kein plötzliches Umklappen erfolgt. Die Beobachtungen deuten darauf hin, daß als Ursache des beobachteten Effektes eine Eigenschaft zu suchen ist, die eine deutliche Abhängigkeit von der Frequenz aufweist.

Ergänzend wurden Reflexionsspektren der  $\nu_3$ - und  $\nu_2$ -Schwingung des Festkörpers von  $\text{CO}_2$  an  $\text{MgO}(100)$  und der  $\nu_3$ - und  $\nu_1$ -Schwingung des Festkörpers von  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{MgO}(100)$  gezeigt, die im Bereich der  $\nu_3$ - und  $\nu_1$ -Moden ebenfalls sowohl durch Absorptionsbanden als auch durch Banden erhöhter Reflexion gekennzeichnet sind.

Spektren beider Adsorbate im Bereich der Submonolage werden in Kapitel 5.3.4 vorgestellt.

### 5.3.3 Temperaturabhängigkeit der Adsorption von CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O an MgO(100)

Ausgehend von der in Kapitel 5.2 und 5.3 bislang beschriebenen Adsorption von CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O bei einer Temperatur von ca. 80 K werden in diesem Kapitel Experimente im Temperaturbereich von ~ 20 bis 110 K vorgestellt. Es wird dabei in zwei Abschnitte gegliedert: (a) das Temperaturintervall zwischen 80 und 20 K und (b) der Bereich oberhalb von 80 K.

#### 5.3.3.1 Untersuchung der Monolagen CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>O-MgO(100) im Temperaturintervall von ~ 20 bis 80 K

##### 5.3.3.1.1 Präparation der Adsorbatschicht

Die Experimente zur Temperaturabhängigkeit der Adsorption von CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O an MgO(100) im Temperaturbereich zwischen ~ 20 und 80 K bei Monolagenbedeckung wurden jeweils ausgehend von der Monolage bei 80 K durchgeführt, da ihre Präparation bei tieferen Temperaturen zu deutlich verbreiterten Banden führt. In Abbildung 5.76 sind zum Vergleich p- und s-polarisierte Spektren der Monolage N<sub>2</sub>O-MgO(100) abgebildet, die nach Präparation bei 65 K (oben) und 80 K (unten) erhalten wurden; der Präparationsdruck betrug  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar bzw.  $3 \cdot 10^{-8}$  mbar.

Für beide Präparationsbedingungen wurde dieselbe integrale Absorption erreicht; die bei höherer Präparationstemperatur erhaltenen Spektren zeichnen sich jedoch insbesondere in p-Polarisation durch eine wesentlich geringere Halbwertsbreite bzw. größere maximale Intensität aus. Zusätzlich wird für die tiefere Adsorptionstemperatur ein erhöhter Untergrund, gekennzeichnet durch eine Absorption um  $2236 \text{ cm}^{-1}$ , gefunden. Die Qualität der Oberfläche kann als Ursache für diesen Effekt ausgeschlossen werden, da die Spektren bei 65 K in einer Serie direkt vor der Messung bei 80 K erhalten wurden und die Vorbehandlung der Oberfläche durch Ausheizen über Nacht sowie die Zeiten nach Abschalten der Probenheizung bis zur ersten Gasdosierung vergleichbar waren. Adsorption aus dem Restgas sollte hier nicht wesentlich zu der beobachteten Verbreiterung beitragen, da die integrale Absorption in beiden Messungen den gleichen Wert besaß. Dies deutet darauf hin, daß bei der Ausbildung der hochgeordneten Monoschicht, die durch sehr scharfe Absorptionen gekennzeichnet ist, nach Adsorption der Moleküle eine molekulare Ausrichtung, gegebenenfalls auch eine Migration zu energetisch bevorzugten Adsorptionsplätzen erfolgt, die bei tieferen Temperaturen erschwert oder sogar unterbunden wird; die Absorptionen sind dann durch eine größere Halbwertsbreite charakterisiert, die als Indikator für eine schlechtere Ordnung innerhalb der Schicht gewertet werden kann.

Aufgrund dieser Erfahrungen wurde die Monolage auch für die Untersuchungen bei tieferen Temperaturen immer möglichst schnell bei einer Adsorptionstemperatur von 80 K hergestellt. Die vollständige Bedeckung wurde durch Sättigung der Absorptionen in mitlaufenden polarisierten IR-Spektren überprüft, anschließend die Gaszufuhr abgestellt und die Temperatur um ca. 5 K abgesenkt, so daß einerseits keine 3D-Kondensation erfolgen konnte, andererseits die Belegung aber nicht durch Desorption verringert wurde. Unter diesen Bedingungen mußte das Absinken des Basisdrucks auf unter  $\sim 5 \cdot 10^{-10}$  mbar abgewartet werden, um Kondensation während der weiteren Erniedrigung der Temperatur zu vermeiden. Konstante Belegung wurde dabei durch mitlaufende IR-Spektren anhand der integralen Absorption sichergestellt. Anschließend wurde die Temperatur schrittweise bis zu der minimal in Rezi-

piert I erreichbaren Temperatur von 24 K erniedrigt. Eine niedrigere Temperatur konnte auch bei großem Durchfluß von flüssigem Helium konstruktionsbedingt nicht erreicht werden, da das verwendete dickwandige Rohrmaterial und der Verzicht auf den Einsatz von Strahlungsschilden im Tieftemperaturbereich keine optimale Minimierung von Wärmeleitung und Strahlungsbelastung zulassen.

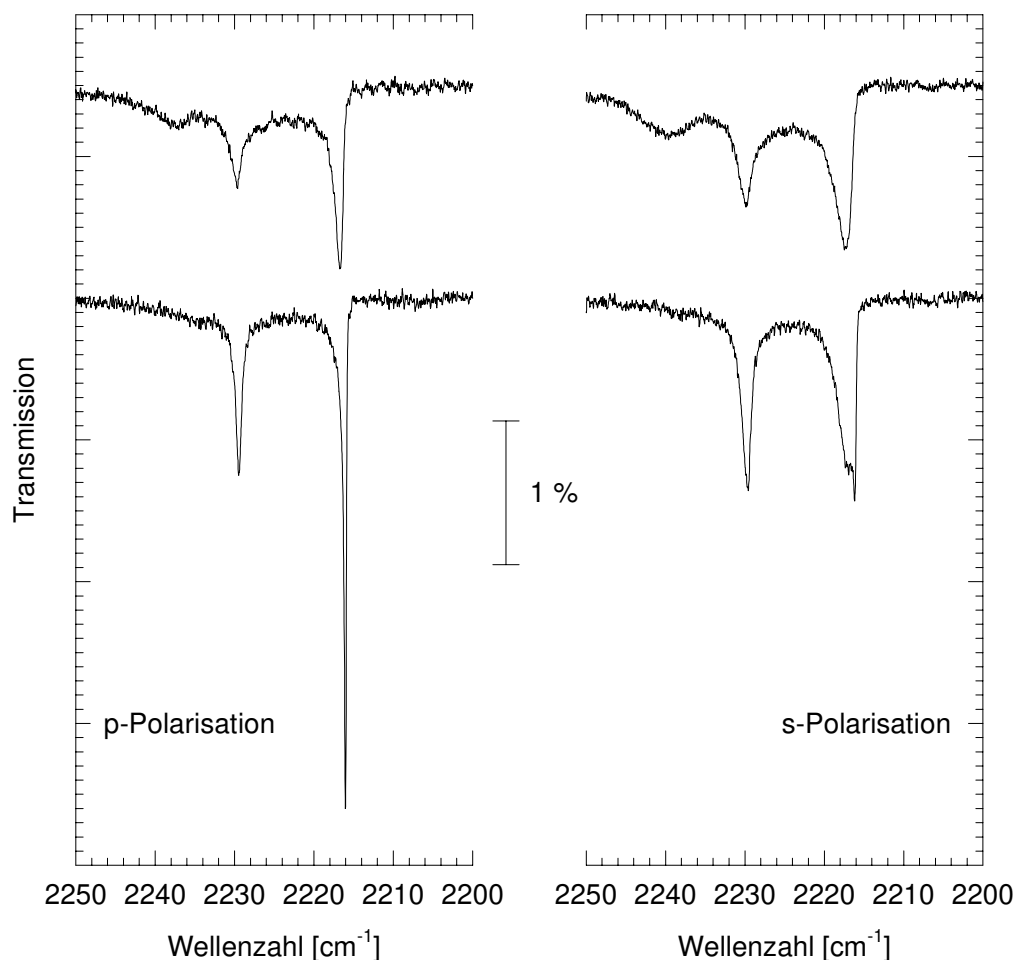


Abb. 5.76: P- und s-polarisierte IR-Spektren der Monolage  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$ , präpariert bei 65 K und  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar (oben) bzw. 80 K und  $3 \cdot 10^{-8}$  mbar (unten). Die Präparationszeit für die Monolage betrug in beiden Fällen ungefähr 60 Minuten.

### 5.3.3.1.2 Tieftemperaturspektren von $\text{CO}_2$ - und $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$

An den wie in Kapitel 5.3.3.1.1 beschriebenen präparierten Adsorbatschichten wurden Untersuchungen im Temperaturintervall von  $\sim 20$ -80 K durchgeführt. Ausgewählte Spektrenserien der Adsorbate  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  sind in Abbildung 5.77 dargestellt. Sie belegen, daß die bei 80 K erhaltene Adsorbatphase im Intervall von 80 K bis 24 K offensichtlich keine Phasenumwandlung durchläuft. Die charakteristischen Absorptionen werden im gesamten Bereich beobachtet; die Änderungen von Bandenlage und -form sind dabei so gering, daß sie ohne genauere Auswertung mittels eines Programms zur Spektrenentfaltung nicht erkennbar sind. In Abbildung 5.78 sind die durch Anpassung ermittelten integralen Absorptionen und Frequenzen der Banden als Funktion der Temperatur aufgetragen. Dabei

wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit auf eine Aufspaltung in die Komponenten A und A' sowie B und C verzichtet; es sind nur die Gesamtwerte von A+A' sowie B+C in Abhängigkeit von der Polarisation dargestellt.

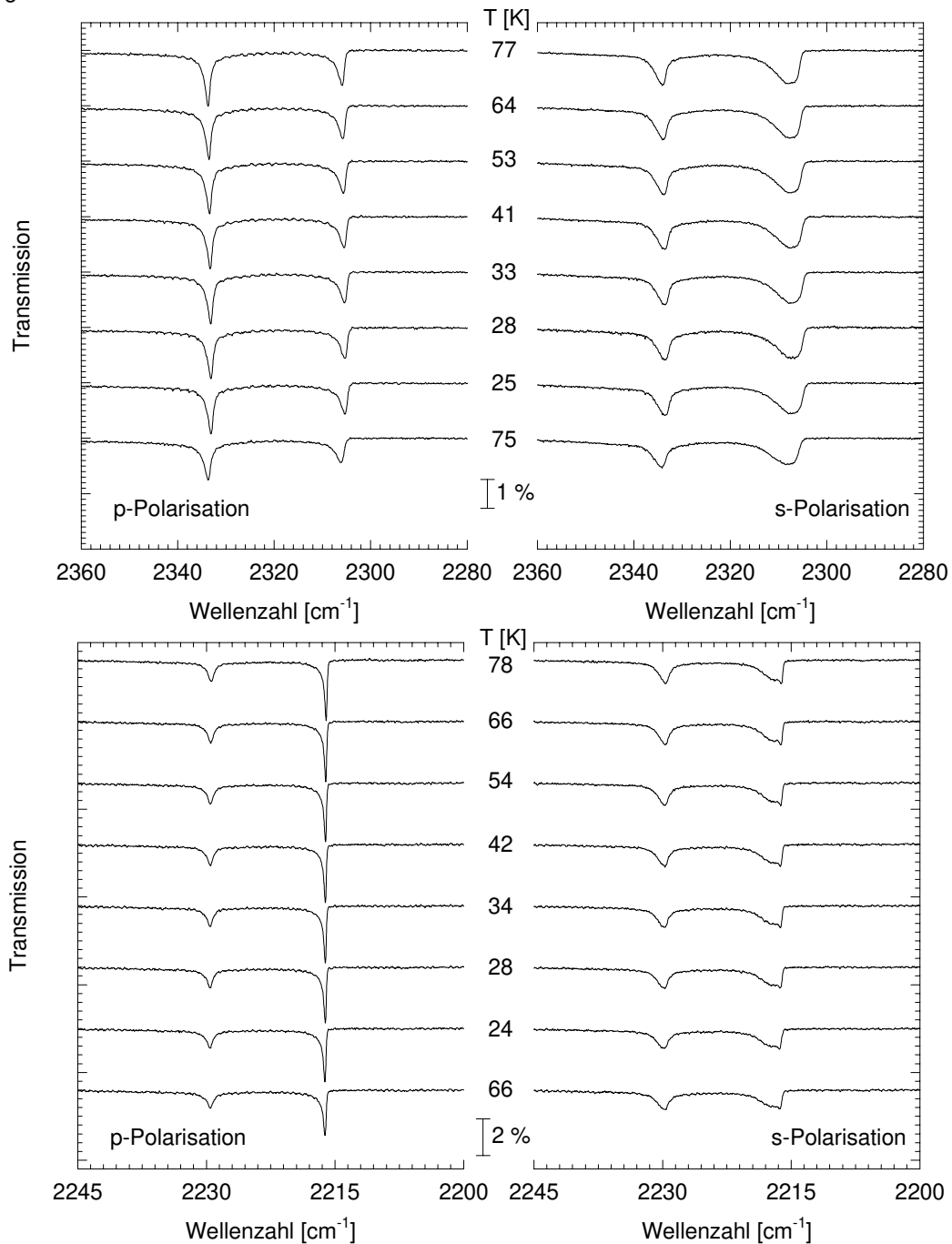


Abb. 5.77: P- und s-polarisierte IR-Spektren der Adsorbate CO<sub>2</sub>- (oben) und N<sub>2</sub>O-MgO(100) (unten) bei Monolagenbedeckung als Funktion der Temperatur im Intervall von 80 K bis 24 K. Das unterste Spektrum einer Serie wurde nach Temperaturerhöhung auf den Anfangswert aufgenommen.

oben: CO<sub>2</sub>-MgO(100)

Präparation der Monolage bei 77 K und einem Präparationsdruck von  $p(\text{CO}_2) = 5 \cdot 10^{-9}$  mbar. Bruker IFS 120 HR, InSb-Detektor, Auflösung 0.1 cm<sup>-1</sup>.

unten: N<sub>2</sub>O-MgO(100)

Präparation der Monolage bei 78 K und einem Präparationsdruck von  $p(\text{N}_2\text{O}) = 3 \cdot 10^{-8}$  mbar. Bruker IFS 120 HR, InSb-Detektor, Auflösung 0.1 cm<sup>-1</sup>.

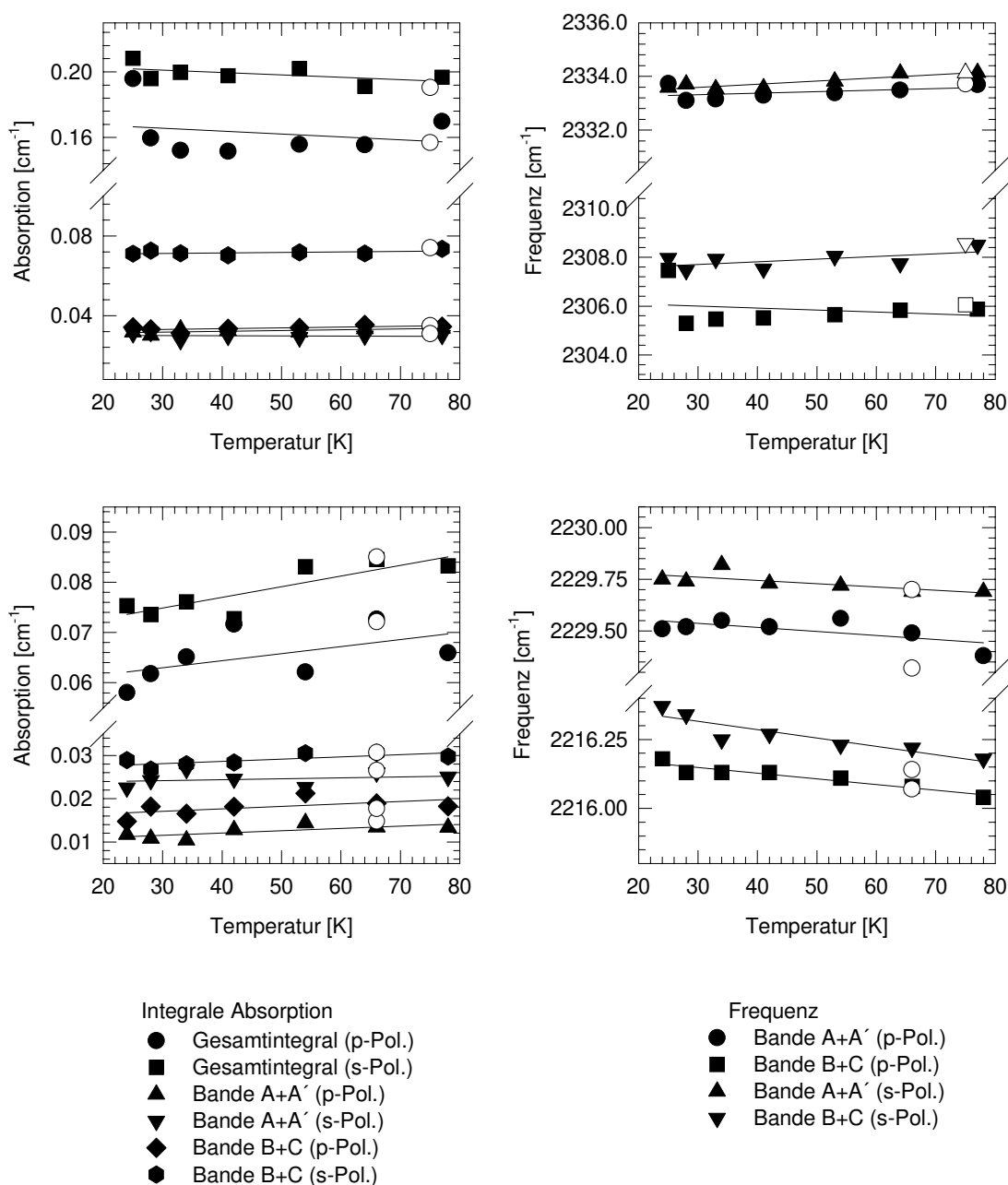


Abb. 5.78: Integrale Absorptionen und Frequenzen der in Abbildung 5.77 dargestellten Spektren in Abhängigkeit von der Polarisation als Funktion der Temperatur für CO<sub>2</sub>-MgO(100) (oben) und N<sub>2</sub>O-MgO(100) (unten).

Wie bereits anhand der in Abbildung 5.77 dargestellten Spektren zu vermuten war, werden auch bei der Auswertung mittels Spektrenentfaltung keine deutlichen Änderungen der integralen Absorption und der Frequenz mit der Temperatur gefunden. Insgesamt kann festgestellt werden, daß die integrale Absorption für das System CO<sub>2</sub>-MgO(100) im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant bleibt, die Frequenzen aber bei abnehmender Temperatur eine geringfügige Verschiebung um maximal 1 cm<sup>-1</sup> zu kleineren Wellenzahlen erfahren. Bei dem System N<sub>2</sub>O-MgO(100) ist für die integrale Absorption eine leichte Verringerung mit fallender Temperatur zu beobachten (maximal 0.01 cm<sup>-1</sup> für das Gesamtintegral in s-Polarisation), die mit einer Frequenzverschiebung aller Absorptionen um maximal 0.2 cm<sup>-1</sup> zu höheren

Wellenzahlen bei fallender Temperatur einhergeht. Diese Verläufe werden auch bei Betrachtung der einzelnen Komponenten gefunden und entstehen nicht erst durch die Summation der Banden zu den Beiträgen A+A' und B+C.

Die beobachteten geringfügigen Änderungen der integralen Absorption und der Frequenz sind reversibel, wie Vergleichsspektren zeigen, die im Anschluß an die Messungen bei tiefster Temperatur nach Temperaturerhöhung auf den Ausgangswert aufgenommen wurden. Die daraus ermittelten Datenpunkte sind in Abbildung 5.78 durch die ungefüllten Symbole dargestellt; sie stehen in guter Übereinstimmung mit den Ausgangswerten. Auf die Darstellung der Halbwertsbreite als Funktion der Temperatur wurde verzichtet, da keine signifikante Änderung mit der Temperatur beobachtet wurde. Auch die Linienform erfuhr in diesen Messungen keine erkennbare Änderung. Die leichte Verbreiterung und die Abnahme der maximalen Intensität der Vergleichsspektren sind auf die Alterung der Schicht zurückzuführen.

Vergleichbare Messungen zur Temperaturabhängigkeit der polarisationsabhängigen IR-Spektren der Monoschichten CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>O-MgO(100) wurden auch in Reflexionsgeometrie durchgeführt. Die Ergebnisse für das System CO<sub>2</sub>-MgO(100) sind in Abbildung 5.79 dargestellt. Im Spektralbereich der asymmetrischen Streckschwingung wird wie bereits bei den Messungen in Transmissionsanordnung keine deutliche Änderung der Spektren mit der Temperatur bezüglich Frequenz, Intensität und Halbwertsbreite der Banden gefunden. Im Spektralbereich der Knickschwingung war im gesamten untersuchten Temperaturbereich eine starke Welle dem Spektrum überlagert, so daß kein Nachweis der  $\nu_2$ -Knickschwingung möglich war.

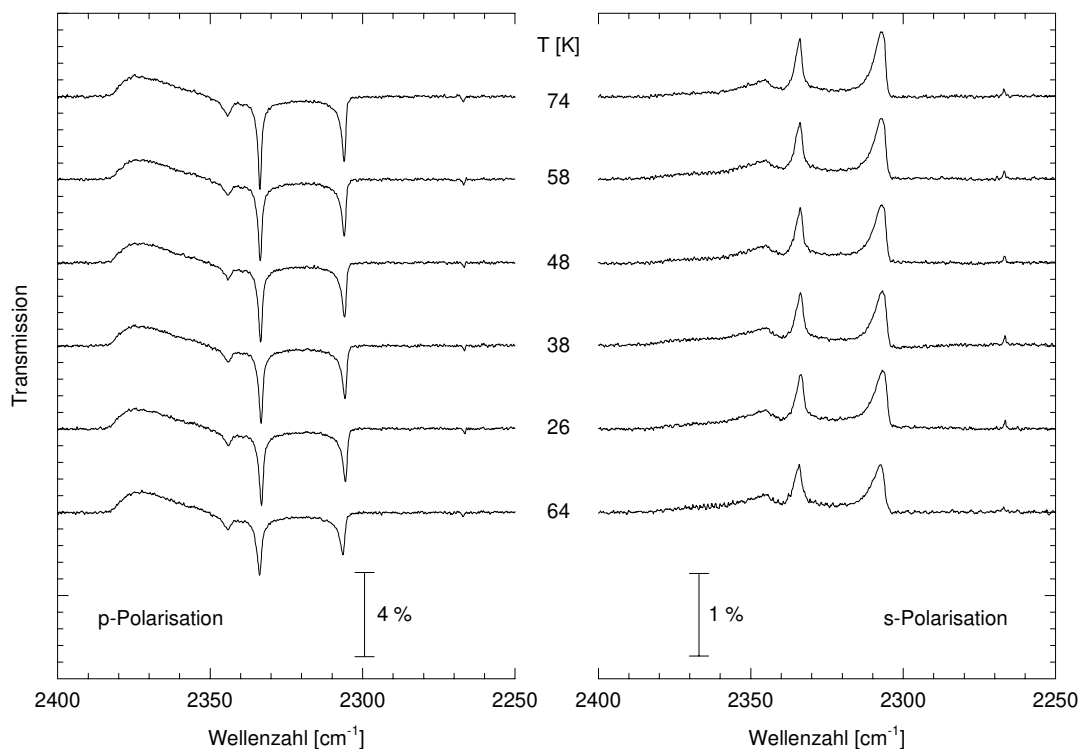


Abb. 5.79: Polarisierte IR-Spektren der asymmetrischen Streckschwingung  $\nu_3$  der Monolage CO<sub>2</sub>-MgO(100) im Temperaturbereich von 74 K bis 26 K, aufgenommen in Reflexionsgeometrie. Bruker IFS 120 HR; InSb- und Sandwich-MCT-Detektor; Auflösung 0.2 cm<sup>-1</sup>.

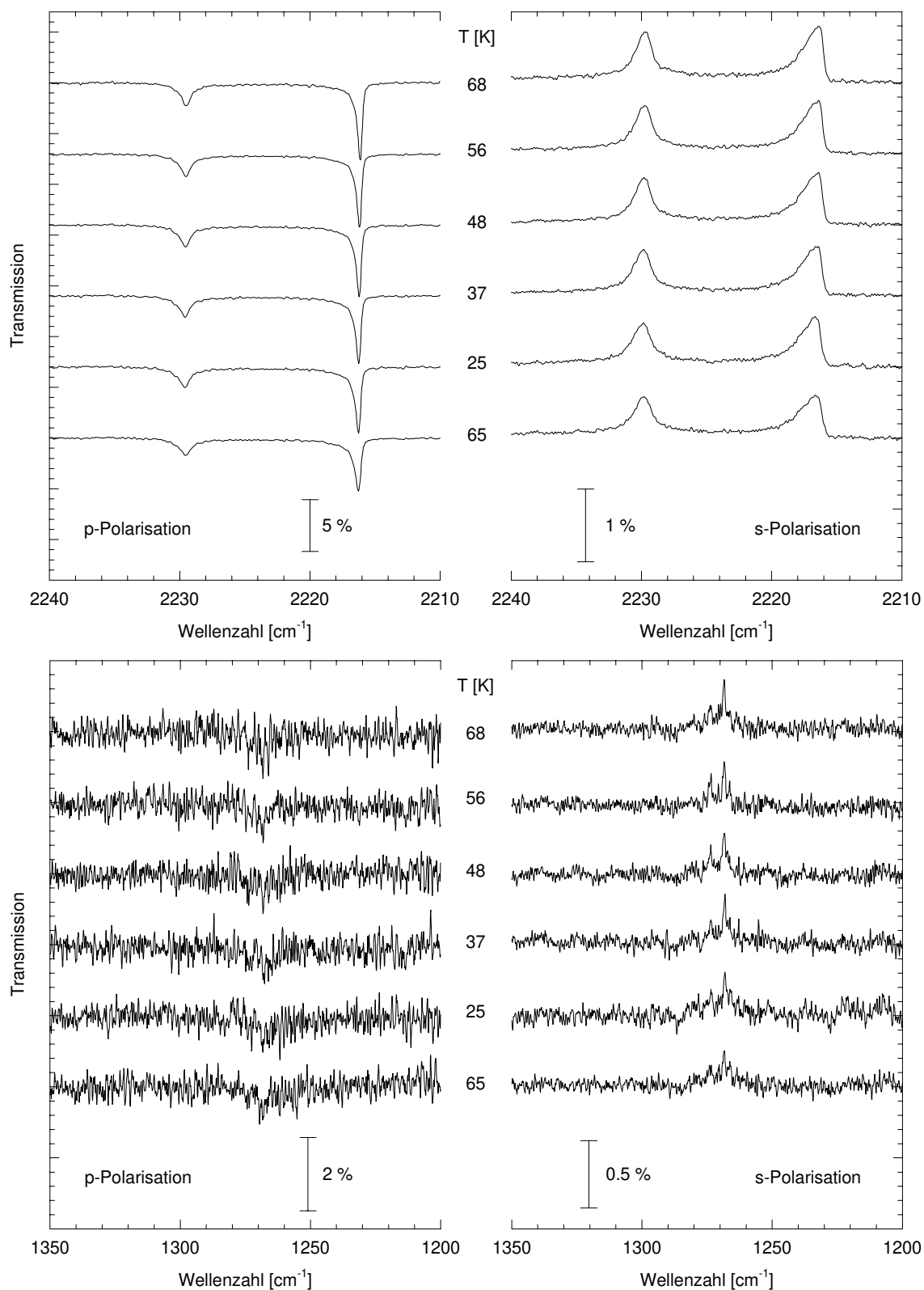


Abb. 5.80: Polarisierte IR-Spektren der asymmetrischen Streckschwingung  $\nu_3$  (oben) und der symmetrischen Streckschwingung  $\nu_1$  (unten) der Monolage  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{MgO}(100)$  im Temperaturbereich von 68 K bis 25 K, aufgenommen in Reflexionsgeometrie. Bruker IFS 120 HR; InSb- und Sandwich-MCT-Detektor; Auflösung 0.1 bzw. 0.2  $\text{cm}^{-1}$ .

Polarisierte Reflexions-FTIR-Spektren der asymmetrischen und der symmetrischen Streckschwingung des Adsorptionssystem  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  sind in Abbildung 5.80 gezeigt. Auch in diesen Messungen wird das Ergebnis der Untersuchungen in Transmission bestätigt. Die Absorptionen im Spektralbereich der asymmetrischen Streckschwingung  $\nu_3$  (oben) und der symmetrischen Streckschwingung  $\nu_1$  (unten) zeigen keine signifikanten Änderungen bei Variation der Temperatur.

### 5.3.3.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Im Vergleich zu dem bezüglich seiner Temperaturabhängigkeit gut untersuchten System  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(100)$  sind die hier beobachteten Änderungen der spektralen Parameter sehr gering. Bei im Rahmen der Meßgenauigkeit konstanter integraler Absorption wird für  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(100)$  eine Verringerung der Halbwertsbreite der Banden um 50% von ca.  $0.6 \text{ cm}^{-1}$  auf ca.  $0.4 \text{ cm}^{-1}$  und eine Erhöhung der Asymmetrie der Linienform gefunden. Weiterhin erfährt die In-Phase-Schwingung bei Abkühlen der Probe auf 5 K eine Verschiebung von bis zu  $2.2 \text{ cm}^{-1}$  zu höheren Frequenzen [168]; diese ist auf eine leichte Strukturänderung entsprechend einer geringfügigen Verkleinerung des intermolekularen Winkels und einer Vergrößerung des Neigungswinkels relativ zur Oberfläche zurückführbar [161,167,168]. Ähnliches kann auch die Erklärung für die geringen Änderungen der Frequenzen, die in dieser Arbeit für die Systeme  $\text{CO}_2\text{-}$  und  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  beobachtet wurden, sein; allerdings sind sie hier aufgrund der bereits bei der Bestimmung der Monolagenstruktur beschriebenen Probleme der Zuordnung und der Reproduzierbarkeit an verschiedenen Oberflächen nicht quantitativ auswertbar.

Die Strukturänderung erklärt allerdings nicht die Änderung der Linienform und der Halbwertsbreite der Absorptionen für  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(100)$ . Generell beeinflussen drei Mechanismen die Linienform von Adsorbat-Schwingungsabsorptionen (vgl. Kapitel 3.1.1.1):

- (i)  $T_1$ -Prozesse, die zur Energierelaxation bzw. Dämpfung führen,
- (ii)  $T_2$ -Prozesse, aufgrund von Phasenrelaxation bzw. Dephasing, sowie
- (iii) inhomogene Verbreiterungen.

$T_1$ -Prozesse und inhomogene Verbreiterungen sind nicht oder nur geringfügig temperaturabhängig,  $T_2$ - oder Phasenverlustprozesse dagegen im allgemeinen deutlich [404,405].

Für das Monolagenadsorbat  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(100)$  wurde gefunden, daß die  $T_2$ -Prozesse den dominierenden Einfluß auf die Linienform haben. Durch Anwendung des Dephasing-Modells, das ursprünglich von HARRIS et al. [406-408] für Ramanspektren von organischen Flüssigkeiten und Festkörpern entwickelt und von TRENARY et al. [409] sowie PERSSON et al. [410-414] auf IR-Spektren adsorbierter Moleküle übertragen wurde, konnte eine gute Anpassung an die Halbwertsbreiten und die Frequenzen der beobachteten Spektren erreicht werden. Allerdings beantwortet dieses Modell offene Fragen, z.B. nach der Ursache der unterschiedlichen Halbwertsbreite der Absorptionen des Korrelationsfeldes im Tieftemperaturlimit, nicht. Für eine genaue Beschreibung der verwendeten Ansätze und der berücksichtigten Parameter sei an dieser Stelle auf die Dissertationen von KÜHNEMUTH, KAMPSHOFF und HUSTEDT [167-169] verwiesen.

Im Vergleich zu dem System  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(100)$  weisen die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse sowohl für  $\text{CO}_2\text{-}$  als auch für  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  ein deutlich unterschiedliches Verhalten auf. Zunächst kann im Tieftemperaturlimit weder eine Verschärfung oder deutliche Frequenzverschiebung der Absorptionen



noch eine Veränderung der asymmetrischen Linienform gefunden werden, so daß T<sub>1</sub>-Prozesse oder Inhomogenitäten als wesentliche, temperaturunabhängige Verbreiterungsmechanismen anzunehmen sind; die temperaturabhängigen T<sub>2</sub>-Prozesse leisten offenbar keinen wesentlichen Beitrag. Die Ursachen für inhomogene Verbreiterungen sind vielfältig; Isotopenverunreinigungen, endliche, stark unterschiedliche Domänengrößen, Fehlstellenadsorption etc. leisten Beiträge dazu. Wie die Untersuchungen an verschiedenen gleichartig präparierten Oberflächen unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen zeigen, trägt offenbar vor allem die Beschaffenheit und damit die Homogenität der Oberfläche wesentlich zur Verbreiterung bei. Der Effekt unterschiedlicher Domänengröße wird in Kapitel 6.1.5 in theoretischen Modellierungen näher behandelt, da die mit LEED auf MgO(100) gefundene Stufendichte unter der Annahme einer durch die Stufenkanten induzierten Ausrichtung der adsorbierten Moleküle eine starke Richtungsabhängigkeit der Domänengröße in den Hauptsymmetrierichtungen erwarten läßt.

Rückschlüsse auf den Beitrag von T<sub>1</sub>-Prozessen zur Linienform der Monolagen CO<sub>2</sub>- bzw. N<sub>2</sub>O-MgO(100) können direkt aus den Meßergebnissen nicht gezogen werden. Im Vergleich zu CO<sub>2</sub>-NaCl(100) ist jedoch zu berücksichtigen, daß Rechnungen Werte für die Oberflächenphononen des MgO bis über 700 cm<sup>-1</sup> [334] und damit wesentlich größer als die des NaCl mit ~ 260 cm<sup>-1</sup> [334] ergeben. Die geringere Differenz der Frequenzen der inneren Schwingung und der Oberflächenphononen läßt den Beitrag eines T<sub>1</sub>-Prozesses, nämlich die Energieabgabe an das Substrat, für CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>O-MgO(100) wesentlich wahrscheinlicher erscheinen, da nur ca. 3 Phononen der Unterlage erforderlich sind, um ein Schwingungsquant zu vernichten. Die Relaxationsrate über einen derartigen Prozeß kann aus Gleichung 5.12 abgeschätzt werden [415,416]; es gilt:

$$k_{phon} = \frac{3 \cdot n_r \cdot n_i \cdot k_{rad}}{16 \cdot \pi^3 \cdot \tilde{V}^3 \cdot |n^2 + 1|^2 \cdot r^3} \quad 5.12$$

$$\text{mit : } k_{rad} = 8 \cdot \pi \cdot c \cdot \tilde{V}_0^2 \cdot \frac{\sigma}{3} \quad 5.13$$

$$r = 3.2 \text{ \AA}$$

Abstand des Moleküls zur Oberfläche (ermittelt in Kapitel 6.3)

$$n = n_r + i \cdot n_i$$

Brechungsindex des Substrats (s. Kapitel 2.1, Abbildung 2.2, [203]).

k<sub>rad</sub> ist die Übergangsrate durch Lichtemission und kann über den molekularen integralen Absorptionsquerschnitt σ bestimmt werden; für CO<sub>2</sub> ergibt sich daraus k<sub>rad</sub> ≈ 138.8 s<sup>-1</sup>, für N<sub>2</sub>O k<sub>rad</sub> ≈ 76 s<sup>-1</sup>. Nach den obigen Gleichungen ist somit die Phononenrelaxationsrate der asymmetrischen Streckschwingung des CO<sub>2</sub> bzw. N<sub>2</sub>O adsorbiert an MgO(100) zu 7.7·10<sup>-7</sup> cm<sup>-1</sup> bzw. 1.25·10<sup>-6</sup> cm<sup>-1</sup> abschätzbar. Das Ergebnis, daß die Energierelaxation durch Phononenanregung nicht wesentlich zur beobachteten Halbwertsbreite der ν<sub>3</sub>-Absorption beiträgt, ist nicht unerwartet, da die ν<sub>2</sub>-Absorption des CO<sub>2</sub>, die genau im Energiebereich der MgO-Phononen liegt, vergleichbare Halbwertsbreiten aufweist<sup>1</sup>; es muß daher also offenbar ein weitgehend frequenzunabhängiger Verbreiterungsmechanismus vorliegen.

<sup>1</sup> Die Relaxationsratenkonstante kann für die ν<sub>2</sub>-Schwingung zu ~ 2.35·10<sup>10</sup> s<sup>-1</sup>, entsprechend ~ 0.78 cm<sup>-1</sup> abgeschätzt werden.

### 5.3.3.2 Adsorption von CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O an MgO(100) bei Temperaturen > 80 K

Die Untersuchungen zur Adsorption von CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O an MgO(100) bei Temperaturen > 80 K waren einerseits motiviert durch die Festlegung des Existenzbereiches der bei 80 K beobachteten Phase, andererseits durch die Frage nach der Existenz anderer Phasen und dem Verlauf eines möglichen Phasenübergangs. MEINE fand für an Atmosphäre gespaltene Kristalle bei einer Adsorptionstemperatur  $\geq 95$  K IR-Spektren von CO<sub>2</sub>-MgO(100), deren Frequenzen sehr nahe an denen des 3D-Kondensats liegen und die in seiner Arbeit der Adsorption an Defekten zugeordnet wurden [195]. Vergleichbare Spektren wurden auch bei im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen an unter Luft- und Stickstoffatmosphäre präparierten MgO(100)-Spaltflächen sowie an MgO-Filmen gefunden; die Resultate dieser Messungen sind in Kapitel 5.1.3.2 beschrieben. Daneben gab es jedoch bereits Hinweise, daß diese Spektren, abhängig von den Präparationsbedingungen, auch an in situ unter UHV gespaltene Kristalle gemessen werden können [318].

#### 5.3.3.2.1 Adsorption bei T > 80 K

Polarisationsabhängige Transmissions-FTIR-Spektren von CO<sub>2</sub> an einer unter UHV in situ-präparierten MgO(100)-Einkristallfläche bei 96 K im Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht sind in Abbildung 5.81 dargestellt. Auch bei Adsorption an unter UHV gespaltene Kristalle werden offensichtlich, wie auch

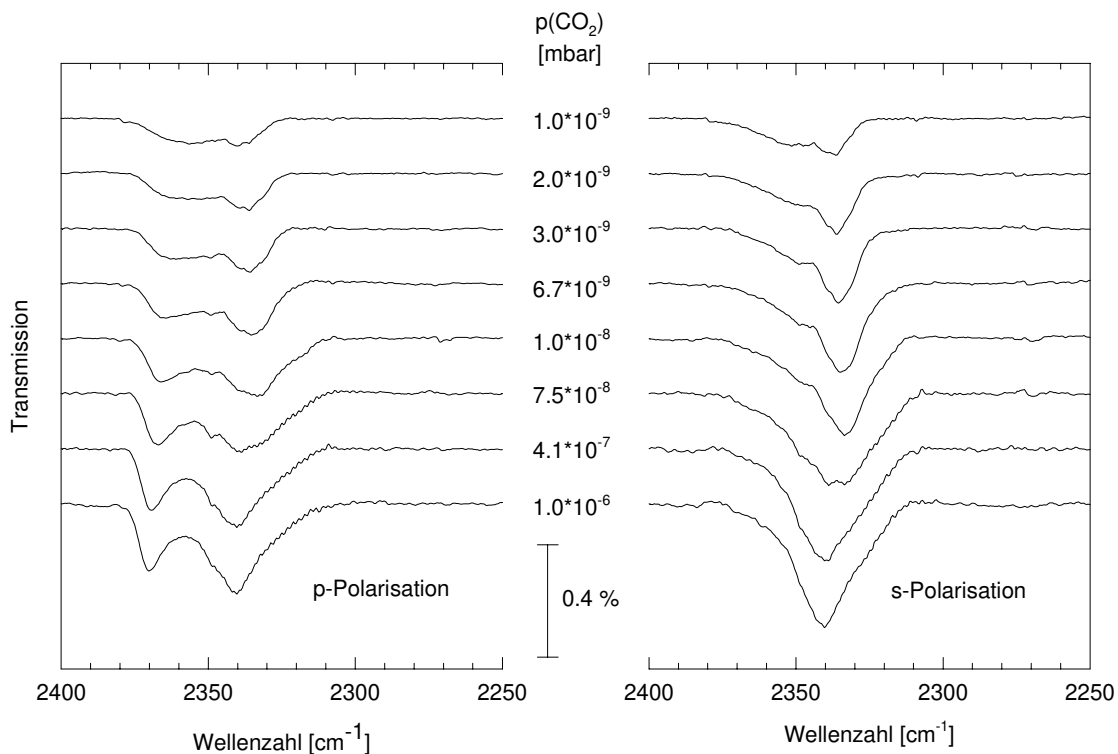


Abb. 5.81: Polarisationsabhängige IR-Spektren der Adsorption von CO<sub>2</sub> an einer unter UHV gespaltene MgO(100)-Oberfläche; T = 96 K, Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht. Die eingestellten CO<sub>2</sub>-Partialdrücke sind in der Abbildung angegeben. Bruker IFS 113v; InSb-Detektor; Auflösung 1.0 cm<sup>-1</sup>.

für anders präparierte Oberflächen, bei 96 K nicht dieselben Spektren erhalten, die bei 80 K beobachtet werden können. Die Absorptionen sind gegenüber letzteren um ca.  $30 \text{ cm}^{-1}$  blauverschoben und durch wesentlich größere Halbwertsbreiten ( $> 10 \text{ cm}^{-1}$ ) charakterisiert. Dies deutet auf eine andersartige Bindung an die Unterlage und eine geringere Ordnung in der Schicht hin. Im Gegensatz zum Wachstumsverhalten bei 80 K wird außerdem beobachtet, daß die Absorptionsfrequenz in Abhängigkeit von der Belegung verschoben wird. Ein Einfluß der Oberfläche als alleinige Ursache für das gegenüber der Adsorption bei 80 K geänderte Verhalten ist auszuschließen, da bei 80 K an den eingesetzten MgO(100)-UHV-Spaltflächen die Spektren der  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -Struktur erhalten werden konnten.

Die in Abbildung 5.81 vorgestellten Spektren sind charakterisiert durch eine hochfrequente, p-polarisierte Absorption und eine Bande, die polarisationsabhängig in p- und s-Polarisation detektiert wird. Die nur in p-Polarisation beobachtbare Absorption, deren Frequenz in der dargestellten Sequenz mit zunehmender Belegung bis zu  $2370.5 \text{ cm}^{-1}$  blauverschoben wird, ist in Übereinstimmung mit einem senkrecht zur Oberfläche orientierten Übergangsdipolmoment; die niederfrequente Absorption, die ein  $A_s/A_p$ -Verhältnis von ca. 1.40 aufweist, ist unter Annahme von Domänengleichverteilung mit einem Übergangsdipolmoment verknüpft, welches mit einem Winkel von  $< 10^\circ$  zur Oberfläche geneigt ist.

Die aus einer Anpassung an die Spektren in Abbildung 5.81 erhaltenen integralen Gesamtabsorptionen für p- und s-Polarisation sind in Abbildung 5.82 links gezeigt, der Frequenzgang ist rechts dargestellt. Für die Anpassung des beobachteten Dubletts bzw. Singulets waren zwei bzw. drei Voigt-Funktionen in p- und zwei in s-Polarisation erforderlich.

Der Verlauf der integralen Absorption als Funktion des  $\text{CO}_2$ -Partialdruckes zeigt auch bei dem maximal eingestellten Druck von  $p(\text{CO}_2) = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$  noch kein Plateau, wie es für eine definierte Lage zu erwarten wäre, sondern steigt stetig weiter; in an dieser Stelle nicht vorgestellten Experimenten konnte

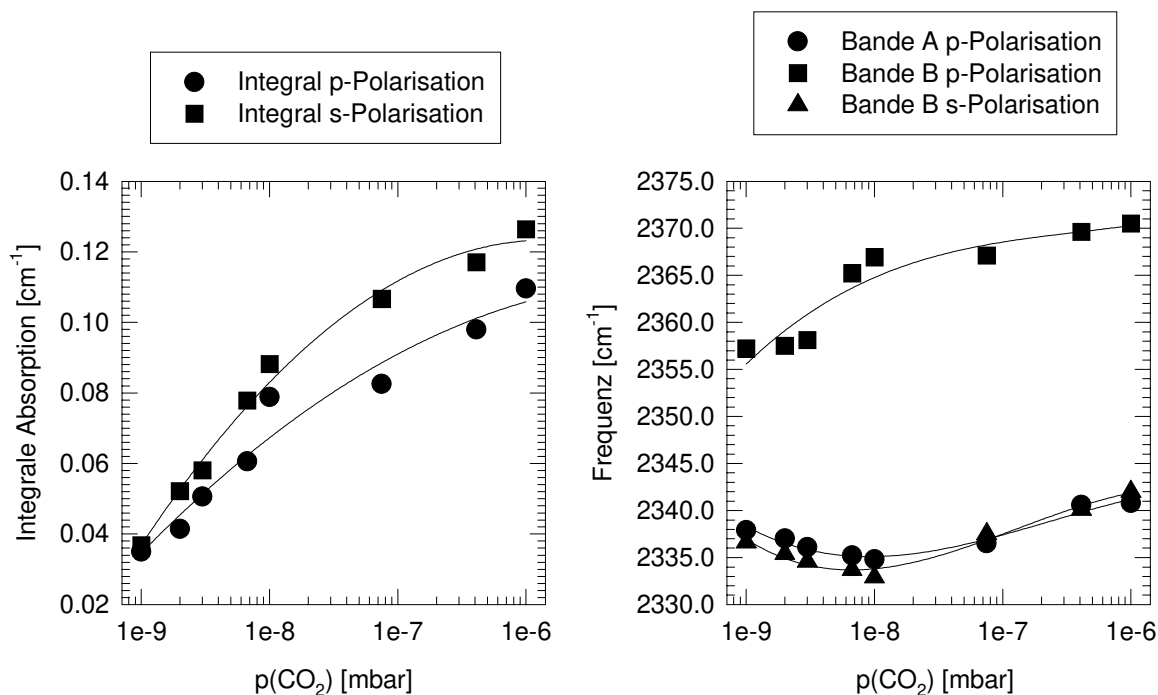


Abb. 5.82: Darstellung der integralen Absorptionen und der Frequenzen aus Abbildung 5.81 für p- und s-Polarisation als Funktion des Partialdruckes  $p(\text{CO}_2)$ . Die Meßwerte wurden durch Spektrenentfaltung bestimmt.

sogar gezeigt werden, daß ein kontinuierlicher Anstieg über 60 Stunden Dosierung und viele Einzelschichten auftritt. Ein derartiges Verhalten entspricht dem von 3D-Kondensat; die beobachteten Absorptionen sind jedoch unterscheidbar von denen des bekannten  $\text{CO}_2$ -Festkörpers und treten bei einem Druck unterhalb des normalen Dampfdruckes des letzteren auf.

Für das Adsorptionssystem  $\text{N}_2\text{O}$ -MgO(100) werden, wie bereits in Kapitel 5.1.3.2 beschrieben, auf Luft-Spalt-, Stickstoff-Spalt- und Film-Oberflächen wie für  $\text{CO}_2$ -MgO(100) ebenfalls Spektren gefunden, deren spektrales Verhalten dem des 3D-Kondensats vergleichbar zu sein scheint. Die Abbildung 5.83 zeigt, daß auch diese Spektren unter bestimmten experimentellen Bedingungen an UHV-Spaltflächen erhalten werden können. Der verfügbare Druck- und Temperaturbereich ist gegenüber dem des  $\text{CO}_2$  allerdings eingeschränkt, so daß die Präparation für  $\text{N}_2\text{O}$  erschwert wird.

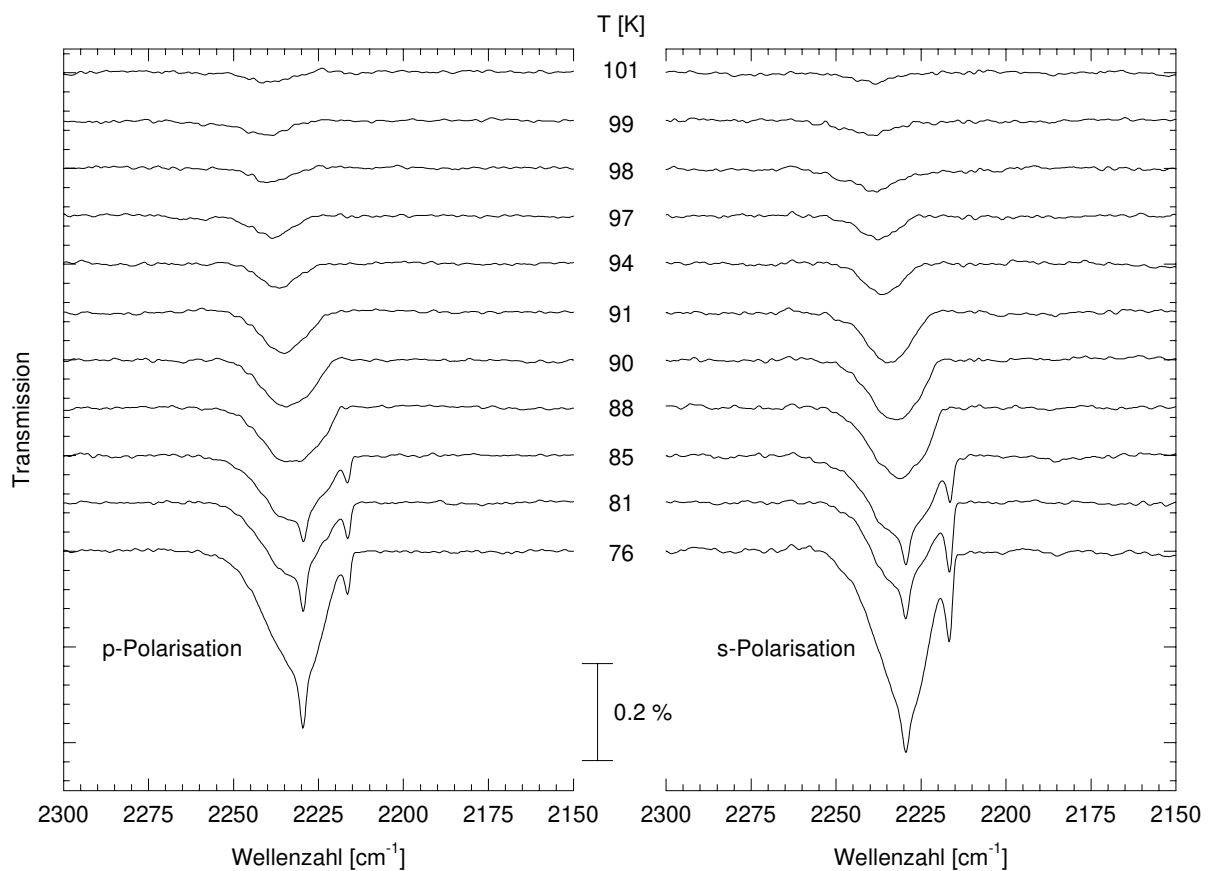


Abb. 5.83: P- und s-polarisierte IR-Spektren des Adsorbats  $\text{N}_2\text{O}$ -MgO(100) bei isobarer Gasdosierung von  $p(\text{N}_2\text{O}) = 5 \cdot 10^{-7}$  mbar. Die Temperatur der Probe wurde im Verlauf der Messung sukzessive von 101 auf 76 K erniedrigt; die Temperaturen sind in der Abbildung angegeben.

Bei einer Adsorptionstemperatur von 101 K und einem  $\text{N}_2\text{O}$ -Partialdruck von  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar wurde in beiden Polarisationen eine Absorption bei  $\sim 2238 \text{ cm}^{-1}$  gefunden. Sie tritt unter isobaren Bedingungen und bei schrittweisem Abkühlen der Probe bis herab zu 88 K auf; dabei wird mit zunehmender Belegung eine Verschiebung auf  $\sim 2230 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Ihre Halbwertsbreite beträgt mehr als  $15 \text{ cm}^{-1}$ . Absenken der Temperatur unter isobaren Bedingungen auf 85 K führt zu zwei weiteren Banden, die aufgrund ihrer wesentlich geringeren Halbwertsbreiten deutlich von der breiten Absorption unter-

schieden werden können und deren Frequenzen bei  $\sim 2229 \text{ cm}^{-1}$  und  $\sim 2216 \text{ cm}^{-1}$  liegen. Diese Frequenzen entsprechen denen des im Tieftemperaturbereich bei 80 K beobachteten Korrelationsfeld-dubletts.

Aus dem vorgestellten Temperaturverhalten kann geschlossen werden, daß bei einem Partialdruck von  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar der Übergangsbereich der beiden unterscheidbaren Phasen zwischen 88 und 85 K liegen muß. Bei Erreichen der Adsorptionstemperatur von 85 K bildet sich auf den offenbar noch verfügbaren Adsorptionsplätzen der MgO(100)-Oberfläche die 80 K-Struktur, ohne daß eine Änderung der hochfrequenten Absorptionen beobachtet wird.

Zusammenfassend ist damit festzustellen, daß bei Adsorption von CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O an MgO(100)-UHV-Spaltflächen bei Temperaturen oberhalb von 95 K bzw. 88 K eine zweite Adsorptionsphase beobachtet wird. Diese ist charakterisiert durch breite, polarisationsabhängige IR-Absorptionen, die bei isothermer Adsorption kein Sättigungsverhalten zeigen; die integrale Absorption dieser Phase wächst bei konstantem Druck, d.h. das Wachstumsverhalten entspricht dem des bekannten CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>O-Festkörpers, nicht jedoch die gemessenen Absorptionsfrequenzen. Im folgenden Kapitel werden die Unterschiede der hier vorgestellten Phase und des Festkörpers des jeweiligen Adsorptivs diskutiert. Defekte als alleinige Ursache für die Bildung dieser Phase können ausgeschlossen werden.

Im folgenden soll für die hier vorgestellte Phase die Bezeichnung "Hochtemperaturphase" und für die  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur bei 80 K die Bezeichnung "Tieftemperaturphase" eingeführt werden.

### 5.3.3.2 Hochtemperaturphase und 3D-Kondensat

Die Unterscheidung der Hochtemperaturphase und der normalen Modifikation des 3D-Kondensats, die bereits in Kapitel 5.3.1.1 vorgestellt wurde, ist zum einen über den Dampfdruck des jeweiligen Adsorptivs möglich, da der zur Bildung des Festkörpers bei gegebener Temperatur aufzuwendende Druck jeweils um mindestens eine Zehnerpotenz höher als der für das Wachstum der Hochtemperaturphase erforderliche liegt, zum anderen ist er spektroskopisch möglich; wie in Abbildung 5.84 gezeigt, ist hierfür insbesondere die scharfe, p-polarisierte Bande bei  $2378 \text{ cm}^{-1}$  von Bedeutung. In den folgenden Auswertungen wird auf eine Umrechnung in Extinktion verzichtet, da nur die Absorptionsfrequenzen bzw. sehr kleine Bedeckungen ausgewertet werden und somit eine Umrechnung nicht erforderlich ist.

Das in Abbildung 5.84 dargestellte oberste Spektrenpaar wurde an einer unter Stickstoffatmosphäre gespaltenen MgO(100)-Fläche im Rezipienten II bei 80 K und einem CO<sub>2</sub>-Partialdruck von  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar gemessen; es zeigt die gleichen spektralen Eigenschaften, wie sie an der UHV-Spaltfläche bei Adsorptionstemperaturen oberhalb 95 K beobachtet werden. Eindeutig kann bei Erhöhung des Gasdruckes um mehr als eine Größenordnung eine Änderung nachgewiesen werden: Einerseits ist eine geringe Verschiebung der niederfrequenten Absorption zu höheren Wellenzahlen zu beobachten, bis die in der Literatur genannte Frequenz des Festkörpers bei  $2344$  bzw.  $2345 \text{ cm}^{-1}$  erreicht wird [215,216], andererseits ist das Herauswachsen einer scharfen, p-polarisierten Absorption bei  $2378 \text{ cm}^{-1}$  klar zu erkennen. Diese Befunde zeigen, daß die bekannte Modifikation des CO<sub>2</sub>-Festkörpers mit der bei 96 K beobachteten Hochtemperaturphase nicht identisch ist.

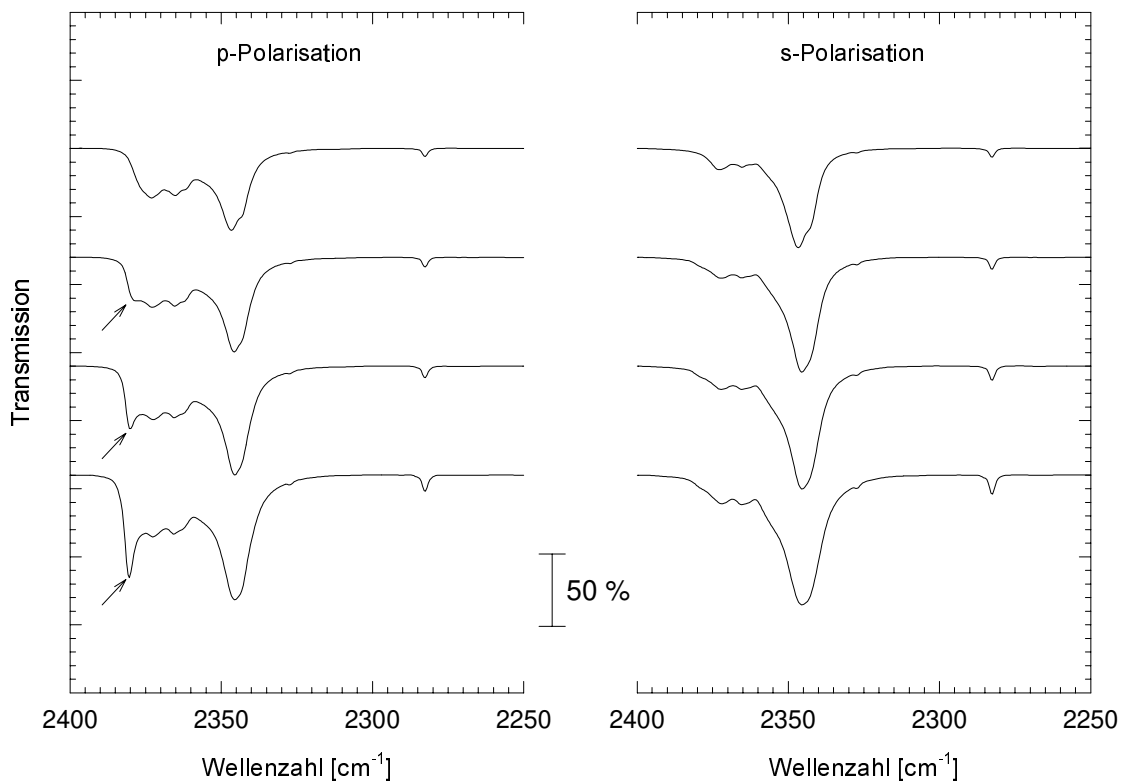


Abb. 5.84: Übergang von der Hochtemperaturphase (oberstes Spektenpaar) zum 3D-Kondensat ausgelöst durch Erhöhung des  $\text{CO}_2$ -Partialdruckes von  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar um mehr als eine Zehnerpotenz. Eindeutiges Indiz für die Existenz des 3D-Kondensats ist die scharfe, p-polarisierte Absorption bei  $2378 \text{ cm}^{-1}$  (mit Pfeil gekennzeichnet). Bruker IFS 113v; InSb-Detektor; Auflösung  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

Auch für das Adsorbat  $\text{N}_2\text{O}$  an  $\text{MgO}(100)$  kann ausgeschlossen werden, daß es sich bei seiner Hochtemperaturphase um die aus der Literatur bekannte Festkörpermodifikation handelt, da die im Experiment eingestellten  $\text{N}_2\text{O}$ -Partialdrücke deutlich unterhalb des tabellierten Dampfdruckes für die 3D-Kondensation liegen. Anhand der IR-Spektren kann diese Unterscheidung ebenfalls getroffen werden; wie für  $\text{CO}_2$  ist für das Kondensat des  $\text{N}_2\text{O}$  mit p-Polarisation eine scharfe, hochfrequente Absorption bei  $\sim 2257 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, die in den Spektren der Hochtemperaturphase mit wesentlich größerer Halbwertsbreite und verschoben zu niedrigeren Frequenzen gefunden wird (s. Abbildung 5.85).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Adsorbate  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{MgO}(100)$  auch für Adsorption bei Temperaturen oberhalb von 80 K ein vergleichbares Verhalten zeigen. Für beide werden Hochtemperaturphasen gefunden, die große Ähnlichkeit mit dem jeweiligen 3D-Kondensat aufweisen; diese liegt einerseits in den vergleichbaren Absorptionsfrequenzen und Halbwertsbreiten der Banden, andererseits wird beobachtet, daß keine Sättigung der Schicht eintritt, sondern unter gegebenen Bedingungen die Absorptionen kontinuierlich wachsen. Dennoch kann die Hochtemperaturphase über ihren Dampfdruck sowie IR-spektroskopisch eindeutig von den bekannten  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ -Festkörpermodifikationen unterschieden werden.

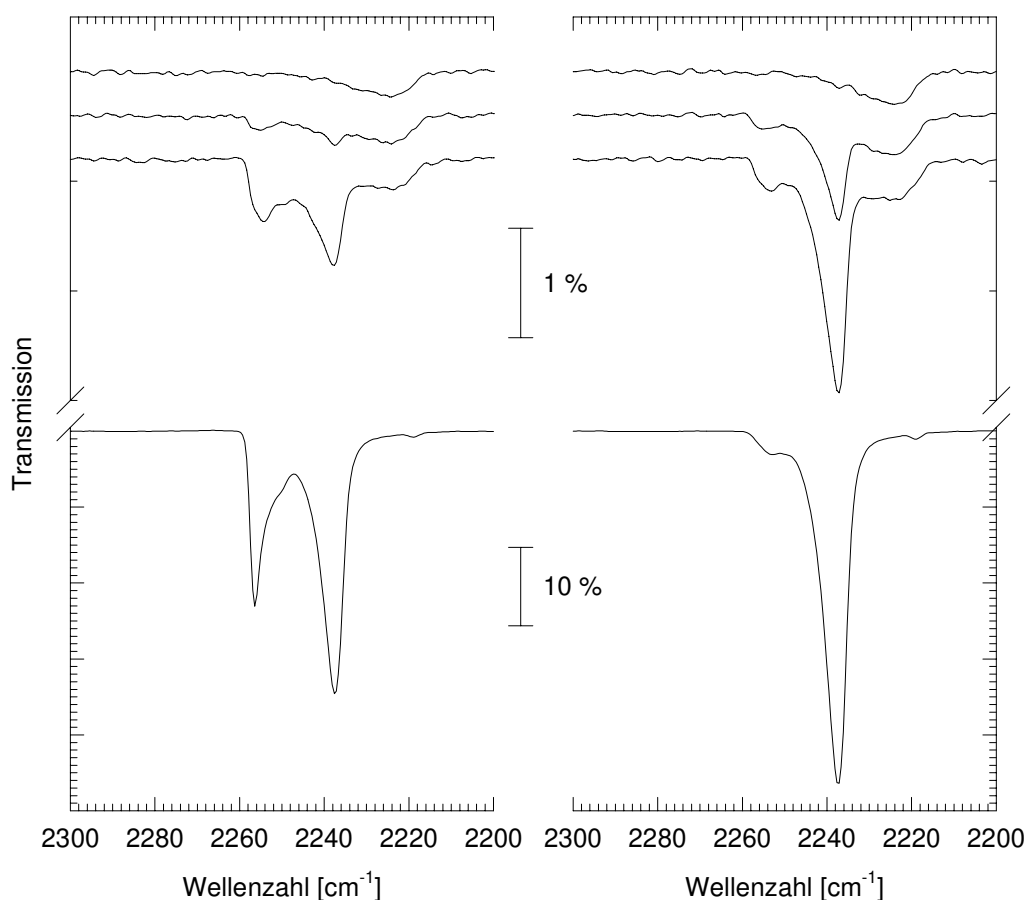


Abb. 5.85: P- und s-polarisierte IR-Spektren der Hochtemperaturphase und des 3D-Kondensats von  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{MgO}(100)$  an einer unter Stickstoffatmosphäre gespaltenen Oberfläche bei  $T = 80$  K. Bruker IFS 113v; MCT-Detektor; Auflösung  $1.0 \text{ cm}^{-1}$ .

Im folgenden sollen weiterführende Untersuchungen zur Struktur, zum Existenzbereich der Hochtemperaturphase sowie im Bereich der Phasenumwandlung vorgestellt werden; Ziel war unter anderem, Hinweise auf die vorliegende Adsorbatstruktur zu erlangen.

### 5.3.3.2.3 Polarisationsabhängigkeit der Hochtemperaturphase

In Analogie zu den Experimenten der Tieftemperaturphase wurden für die Hochtemperaturphase von  $\text{CO}_2$ - $\text{MgO}(100)$  Messungen zur Polarisationsabhängigkeit bei einem Einfallswinkel von  $\alpha = 0^\circ$  durchgeführt. Die Schicht wurde bei  $T = 100$  K unter einem Partialdruck von  $p(\text{CO}_2) = 5 \cdot 10^{-7}$  mbar präpariert. Die bei Variation des Polarisationswinkels erhaltenen IR-Spektren sind in Abbildung 5.86 dargestellt. Sie zeigen in Abhängigkeit von der Polarisation zunächst keine signifikante Änderung; Frequenzen und Halbwertsbreiten bleiben mit Änderung des Polarisationswinkels annähernd konstant. Mittels eines Entfaltungsprogramms kann gezeigt werden, daß die Banden durch zwei Voigt-Funktionen bei  $\sim 2336 \text{ cm}^{-1}$  und  $\sim 2348 \text{ cm}^{-1}$  angepaßt werden können; ihre integralen Absorptionen wie auch die integrale Gesamtabsorption sind in Abbildung 5.87 dargestellt.

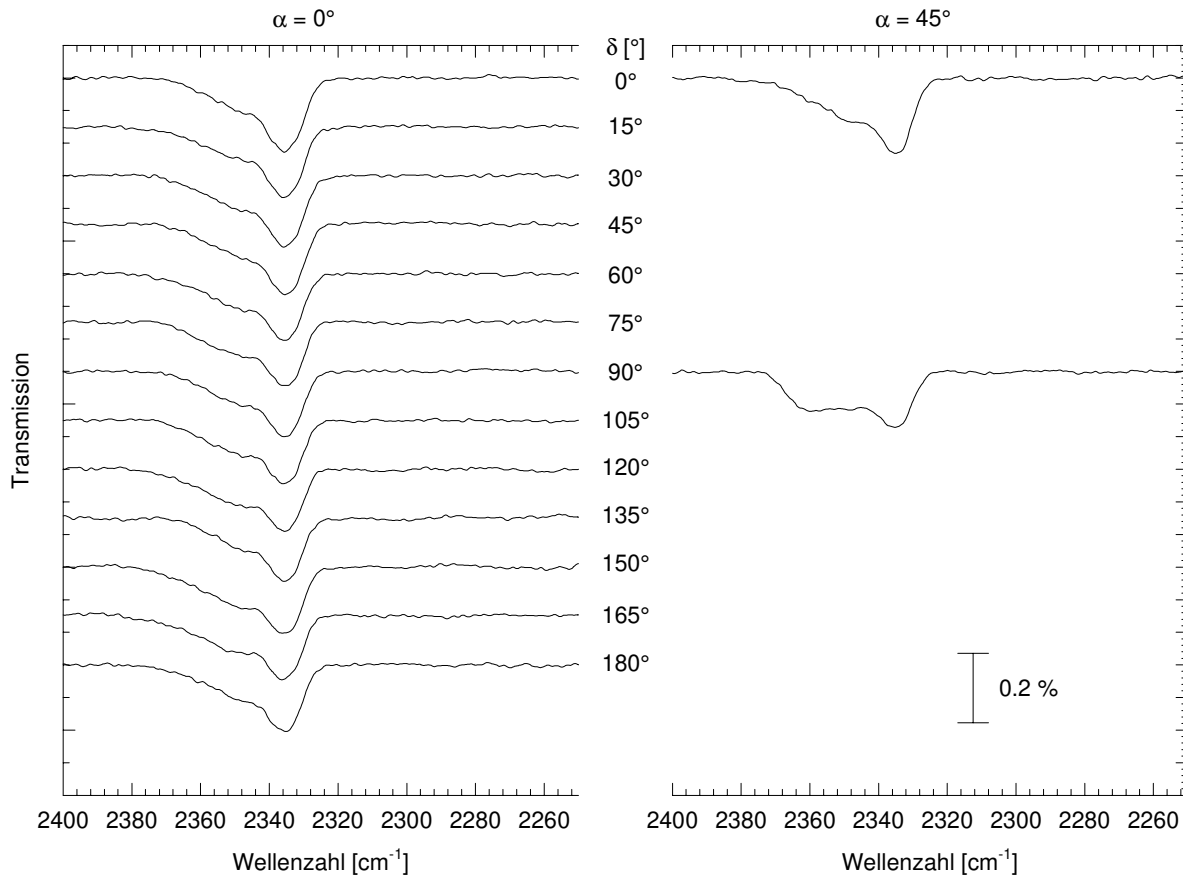


Abb. 5.86: Polarisationsabhängige IR-Spektren der Hochtemperaturphase bei  $T = 100 \text{ K}$  und  $p(\text{CO}_2) = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ . Der Einfallswinkel der IR-Strahlung betrug  $\alpha = 0^\circ$ . Bruker IFS 120 HR; InSb-Detektor; Auflösung  $1.0 \text{ cm}^{-1}$ .

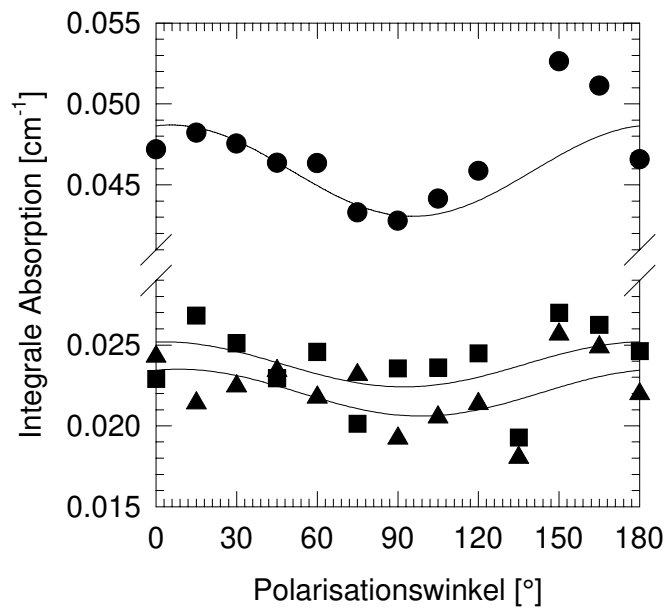


Abb. 5.87: Integrale Absorption als Funktion des Polarisationswinkels für die in Abbildung 5.86 dargestellten Spektren. Kreise kennzeichnen die gesamte integrale Absorption, Dreiecke und Quadrate die integralen Absorptionen der Banden bei  $\sim 2336 \text{ cm}^{-1}$  und  $\sim 2348 \text{ cm}^{-1}$ .



An die integralen Absorptionen als Funktion des Polarisationswinkels wurde eine  $\sin^2$ -Funktion angepaßt; sie zeigt bei einem Polarisationswinkel von 90° ein zwar wenig ausgeprägtes, aber dennoch deutliches Minimum sowohl für die integralen Absorptionen der beiden einzelnen Banden als auch für die integrale Gesamtabsorption. Unter der Annahme, daß die Zuordnung zu zwei Absorptionen und die Wahl der Anpassungsparameter richtig ist, kann somit für die Hochtemperaturphase die Existenz einer Korrelationsfeldaufspaltung ausgeschlossen werden, da für die In- und Außer-Phase-Schwingung eines Korrelationsfelddoublets eine gegensinnige Oszillation zu fordern ist. Die Daten zeigen jedoch für beide Banden Maximum und Minimum bei demselben Polarisationswinkel.

Die IR-Spektren bei einem Einfallswinkel von  $\alpha = 45^\circ$  sind in s-Polarisation durch die beiden beschriebenen Absorptionen charakterisiert. Unter Annahme von Gleichverteilung der Adsorbatdomänen kann für die Absorption bei  $\sim 2336 \text{ cm}^{-1}$  ein Neigungswinkel von  $\sim 20^\circ$ , für die Absorption bei  $\sim 2348 \text{ cm}^{-1}$  von  $\sim 0^\circ$  relativ zur Oberfläche bestimmt werden. In p-Polarisation wird eine weitere Komponente gefunden, deren Absorptionsfrequenz für diesen Bedeckungsgrad der Oberfläche bei  $2361 \text{ cm}^{-1}$  liegt und die mit einem senkrecht zur Oberfläche orientierten Übergangsdipolmoment vereinbar ist.

#### 5.3.3.2.4 Isotopomerenmischungen in der Hochtemperaturphase

Im Unterschied zur Tieftemperaturphase wurden Isotopomerenmischungen in der Hochtemperaturphase nicht über den gesamten Mischungsbereich gemessen, da die Spektren durch die stark verbreiterten Absorptionen für kleine Anteile eines Isotopomers nicht auswertbar sind. Wie in Abbildung 5.88 erkennbar ist, konnte die jeweilige Minorkomponente weder für das natürliche CO<sub>2</sub> noch in angereichertem <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>, das 5% <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> enthält, beobachtet werden; daher wurde für diese Phase nur eine weitere Mischung mit einem Mischungsverhältnis von ca. 50:50 untersucht; ihre polarisationsabhängigen Spektren sind ebenfalls in Abbildung 5.88 dargestellt. Die Präparation der Schichten erfolgte jeweils auf einer ausgeheizten UHV-Spaltfläche bei einer Proben temperatur von  $T = 100 \text{ K}$ . Der Präparationsdruck wurde von  $1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$  sukzessive bis auf  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$  erhöht und dabei wurden fortlaufend Spektrenpaare aufgenommen, so daß hier Spektren mit annähernd gleicher Belegung gezeigt werden können.

Wie Abbildung 5.88 zeigt, sind Spektren der nahezu reinen Isotopomere <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> und <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> einander vergleichbar<sup>1</sup>. Auch die Spektren bei einem Mischungsverhältnis von ca. 50:50 weisen ähnliche spektrale Charakteristika wie weitgehend reine Isotopomere auf, d.h. es gibt eine p-polarisierte Bande mit einem senkrecht zur Oberfläche orientierten Übergangsdipolmoment und eine Komponente, die in beiden Polarisierungen detektiert wird. Im Vergleich zu den reinen Isotopomeren werden in der Mischung die beobachteten Frequenzen jedoch verschoben; die hoch- und die niederfrequente Bande laufen aufeinander zu, d.h. die Aufspaltung nimmt ab. Dabei erfährt die hochfrequente Absorption die

<sup>1</sup> Die schlechtere Qualität der Spektren des <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> ist darauf zurückzuführen, daß diese Meßserie an demselben Meßtag im Anschluß an die Spektren des <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> aufgenommen wurde. Dazu wurde die Temperatur zwischenzeitlich bis über Raumtemperatur erhöht, um vollständige Desorption sicherzustellen, und anschließend wurde nach Abkühlen auf Meßtemperatur erneut adsorbiert. Auch für die Hochtemperaturphase zeigt sich, daß die Oberflächenqualität bei einer solchen Vorgehensweise deutlich abnimmt. Die im Anschluß mit einem vergleichbaren Zyklus aufgenommenen Spektren der Mischung waren qualitativ noch schlechter, d.h. die einzelnen Banden konnten nicht mehr separiert werden, so daß die Messung am folgenden Tag wiederholt wurde.

größere Verschiebung von ca.  $5\text{-}8\text{ cm}^{-1}$ . Dieser Effekt kann einerseits durch eine Korrelationsfeldaufspaltung, andererseits durch die beobachtete Belegungsabhängigkeit der Absorptionsfrequenz erklärt werden; auch andere Einflüsse können hier nicht ausgeschlossen werden. Da weder die stark verdünnten Isotopomere noch der gesamte Mischungsbereich untersucht werden konnten, kann an dieser Stelle keine abschließende Zuordnung getroffen werden. Die Ergebnisse der Polarisationsabhängigkeit der Hochtemperaturphase lassen eine Korrelationsfeldaufspaltung als Ursache der Frequenzverschiebung jedoch eher unwahrscheinlich erscheinen.

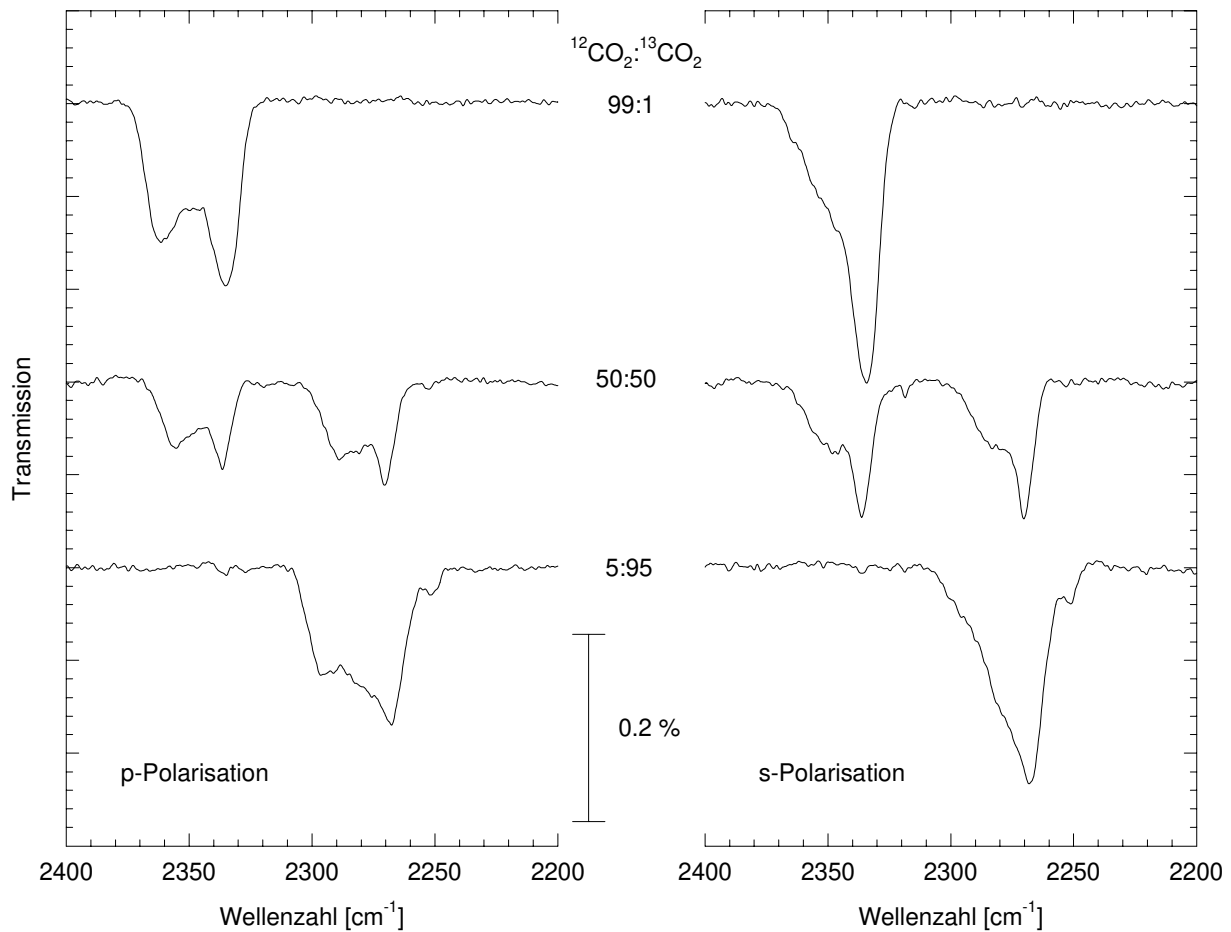


Abb. 5.88: P- und s-polarisierte IR-Spektren der Hochtemperaturphase von  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$  bei verschiedenen Mischungsverhältnissen der Isotopomere  $^{12}\text{CO}_2$  und  $^{13}\text{CO}_2$  sowie einer Adsorptionstemperatur von 100 K. Bruker IFS 120 HR; InSb-Detektor; Auflösung  $1.0\text{ cm}^{-1}$ .

### 5.3.3.2.5 Experimente zur Umwandlung zwischen Tief- und Hochtemperaturphase

Zur Festlegung der Existenzbereiche der beiden Phasen sowie einer möglichen Phasenumwandlung wurden Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit durchgeführt. Ausgehend von der Tieftemperaturphase wurde dabei die Temperatur unter isobaren Bedingungen schrittweise bis in das Gebiet der Hochtemperaturphase erhöht. In Abbildung 5.89 bzw. 5.90 sind zwei derartige Isobaren für das Adsorptionssystem  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$  vorgestellt.

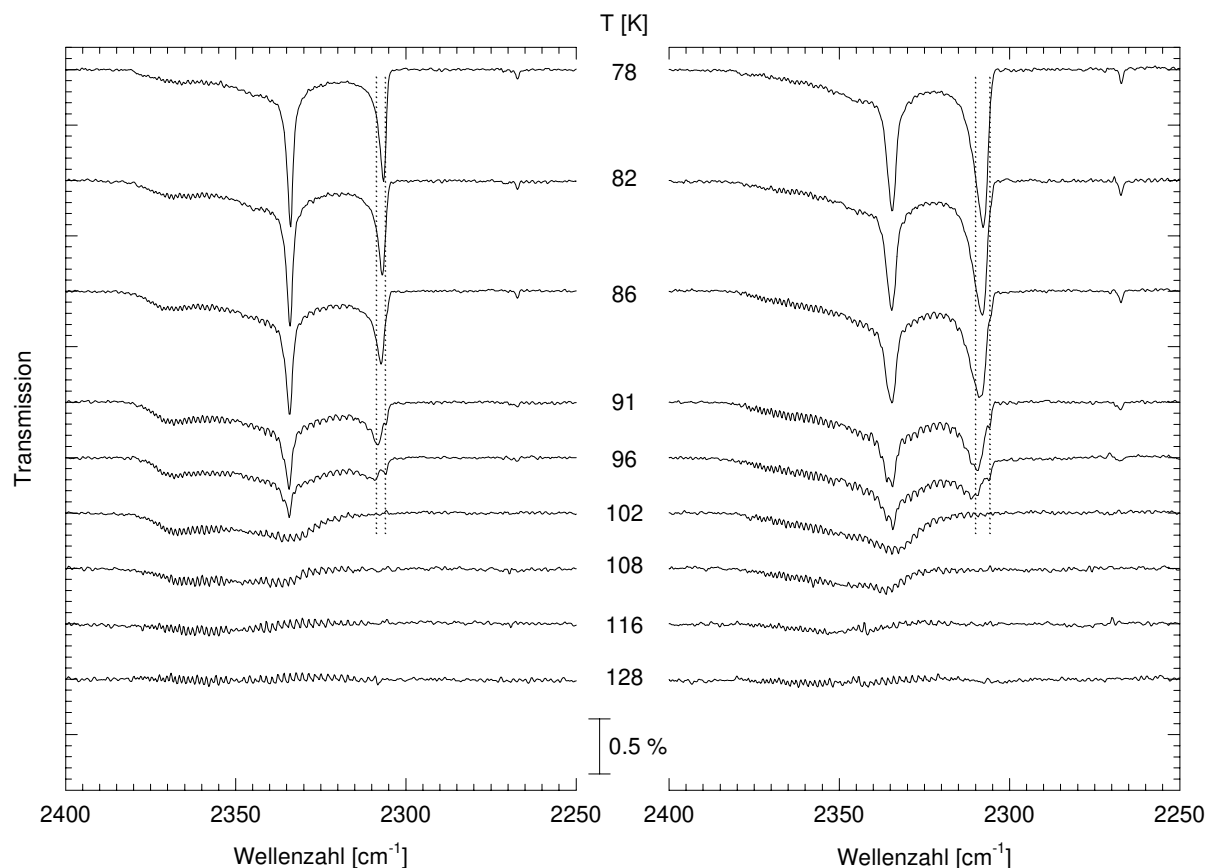


Abb. 5.89: P- und s-polarisierte Spektren des Adsorptionssystems  $\text{CO}_2$ - $\text{MgO}(100)$  bei isobarer Temperaturerhöhung, ausgehend von der Monolage bei 78 K und  $p(\text{CO}_2) = 1 \cdot 10^{-8}$  mbar bis zu 128 K bei konstantem Gasangebot. Die Temperaturen sind in der Abbildung angegeben. Bruker IFS 113v; InSb-Detektor; Auflösung  $0.22 \text{ cm}^{-1}$ .

Das oberste Spektrum in Abbildung 5.89 zeigt die Monolage der Tieftemperaturphase  $\text{CO}_2$ - $\text{MgO}(100)$  bei 78 K. Mit Temperaturerhöhung wird trotz Gasangebotes von  $p(\text{CO}_2) = 1 \cdot 10^{-8}$  mbar Desorption beobachtet; die Absorptionen, die dem Korrelationsfeld zuzuordnen sind, nehmen ab, während die des Untergrundes, die der Adsorption an Defekten zugeschrieben werden, unverändert bleiben. Bei einer Temperatur von 102 K sind erstgenannte nicht mehr detektierbar. Bei dem gegebenen Gasangebot wird keine weitere Absorption beobachtet, d.h. die Hochtemperaturphase ist unter diesen experimentellen Bedingungen nicht nachweisbar. Bei Temperaturerhöhung auf 128 K wird im Rahmen der Nachweisgrenze vollständige Desorption gefunden.

Besonders hingewiesen sei an dieser Stelle auf die bei Temperaturen von 91 und 96 K aufgenommenen Spektrenpaare; die Belegung der Oberfläche beträgt in diesen ca. 60% bzw. 32% der vollen Schicht. Für die niederfrequente Absorption bei ca.  $2307 \text{ cm}^{-1}$  wird hier eine Aufspaltung in zwei deutlich getrennte Absorptionen bei  $\sim 2306 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $\sim 2309 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet; diese Absorptionen sind in der Abbildung durch Linien markiert <sup>1</sup>. Gleichzeitig wird eine zunehmende Asymmetrie der hochfrequenten Absorption, jedoch keine eindeutige Aufspaltung in zwei Banden gefunden. Diese Befunde können mit der in Kapitel 5.3.1.5 diskutierten Frage nach der der Dublettabsorption zugrundeliegenden

<sup>1</sup> Die gefundene Aufspaltung kann nicht auf die den Spektren überlagerte Gasphasenabsorption des  $\text{CO}_2$  zurückgeführt werden, da im relevanten Spektralbereich nach vollständiger Desorption der Schicht keine Banden nachweisbar waren.

Anzahl von Banden als Hinweis darauf gewertet werden, daß es sich um mehr als zwei Absorptionen handeln sollte.

In Abbildung 5.90 ist eine vergleichbare Spektrenserie dargestellt, in der die isobare Erwärmung, ausgehend von der Tieftemperaturphase, bei einem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck von  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar durchgeführt wurde. Bis zu einer Temperatur von 95 K wurde zunächst ausschließlich Desorption aus der Tieftemperaturphase gefunden. Bei  $T = 104$  K waren die Banden des Korrelationsfelddubletts nicht mehr nachweisbar und neue Absorptionen wurden beobachtet, die aufgrund ihrer Frequenzen der oben beschriebenen Hochtemperaturphase zuzuordnen sind. Bei weiterer Temperaturerhöhung desorbierte auch diese Phase, wobei eine charakteristische Verschiebung der Frequenz mit der Temperatur und/oder der Belegung erfolgt.

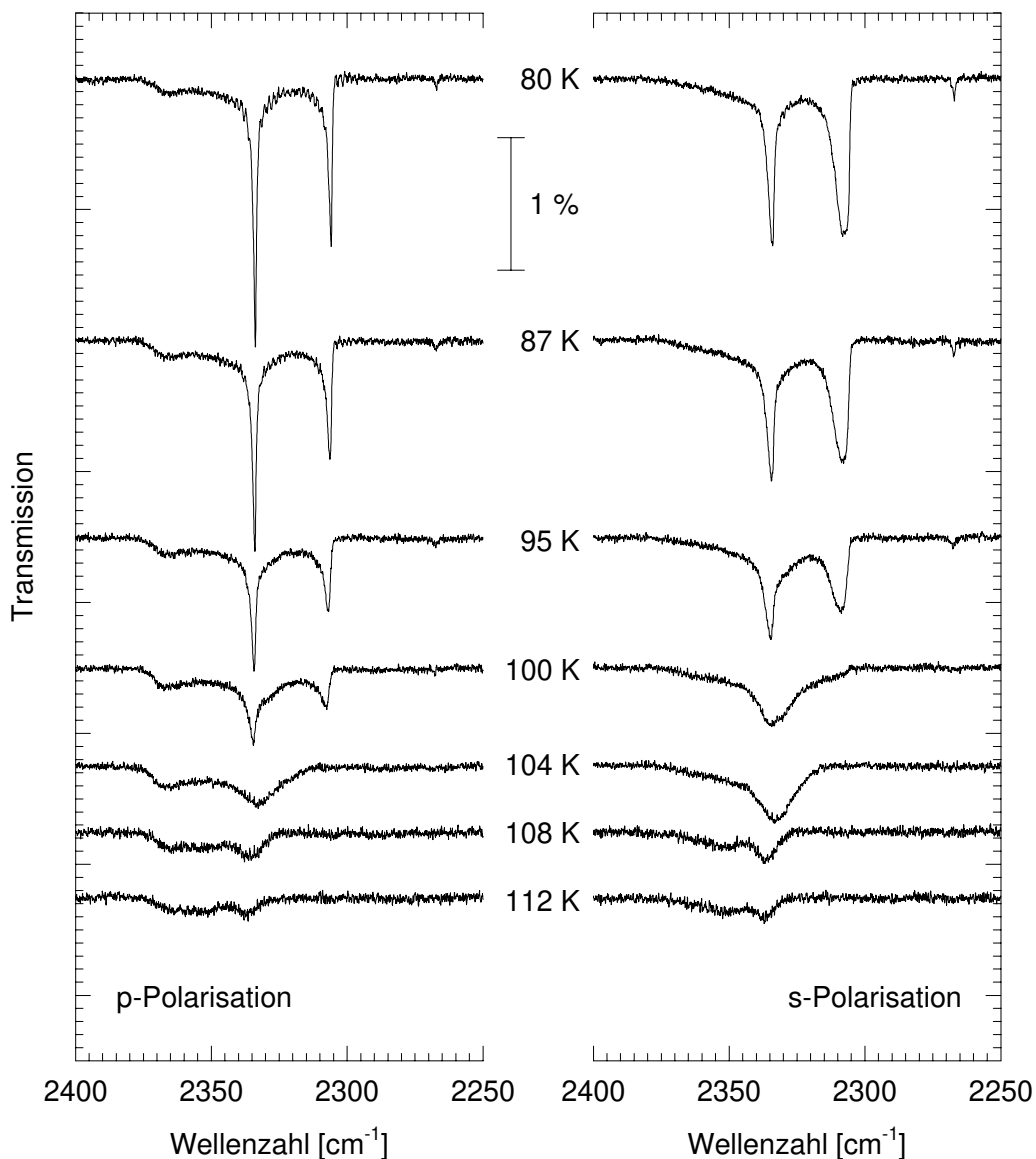


Abb. 5.90: P- und s-polarisierte Spektren des Adsorptionssystems  $\text{CO}_2$ -MgO(100) bei isobarer Temperaturerhöhung der Monolage von 80 K und  $p(\text{CO}_2) = 5 \cdot 10^{-8}$  mbar bis zu 112 K bei konstantem Gasangebot. Die Temperaturen sind in der Abbildung angegeben. Bruker IFS 120 HR; InSb-Detektor; Auflösung  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ .

Das im letzteren Experiment beobachtete Existenzgebiet der Hochtemperaturphase stimmt mit den Messungen zur isothermen Adsorption von  $\text{CO}_2$  an MgO(100) (vgl. Kapitel 5.3.4) überein. Die Frage eines Phasenübergangs bei ca. 95 K kann an dieser Stelle nicht eindeutig beantwortet werden, da die Desorption der Tieftemperaturphase nicht zweifelsfrei von dem Erscheinen der Hochtemperaturphase trennbar ist: (i) Einerseits ist denkbar, daß erst die Desorption der geordneten Schicht erfolgt, bevor eine Readsorption auf den freien Adsorptionsplätzen in der Hochtemperaturphase stattfindet, (ii) andererseits könnte eine Umorientierung in der Schicht zu einem Phasenübergang führen. Das spektrale Verhalten in den Messungen deutet allerdings eher auf erstgenannten Prozeß hin, da in den Spektren niemals zweifelsfrei die Koexistenz beider Phasen beobachtet werden konnte, wobei zu diskutieren ist, inwieweit die Untergrundabsorption von der Hochtemperaturphase getrennt werden kann bzw. bereits mit ihr identisch ist.

Vergleichbare Ergebnisse wurden in einer in Reflexionsgeometrie aufgenommenen Meßserie erhalten; die entsprechenden p- und s-polarisierten Spektren sind in Abbildung 5.91 dargestellt. Auch in diesen Spektren wird zunächst die Desorption der Tieftemperaturphase und anschließend das Aufwachen der Hochtemperaturphase beobachtet; eine Koexistenz der beiden Phasen kann nicht eindeutig belegt werden. Erschwert wird dieser Nachweis allerdings durch die annähernd gleichen Frequenzen der Untergrundabsorptionen durch Defekte und der Hochtemperaturphase, so daß geringe Belegungen der Hochtemperaturphase kaum zweifelsfrei nachgewiesen werden können.

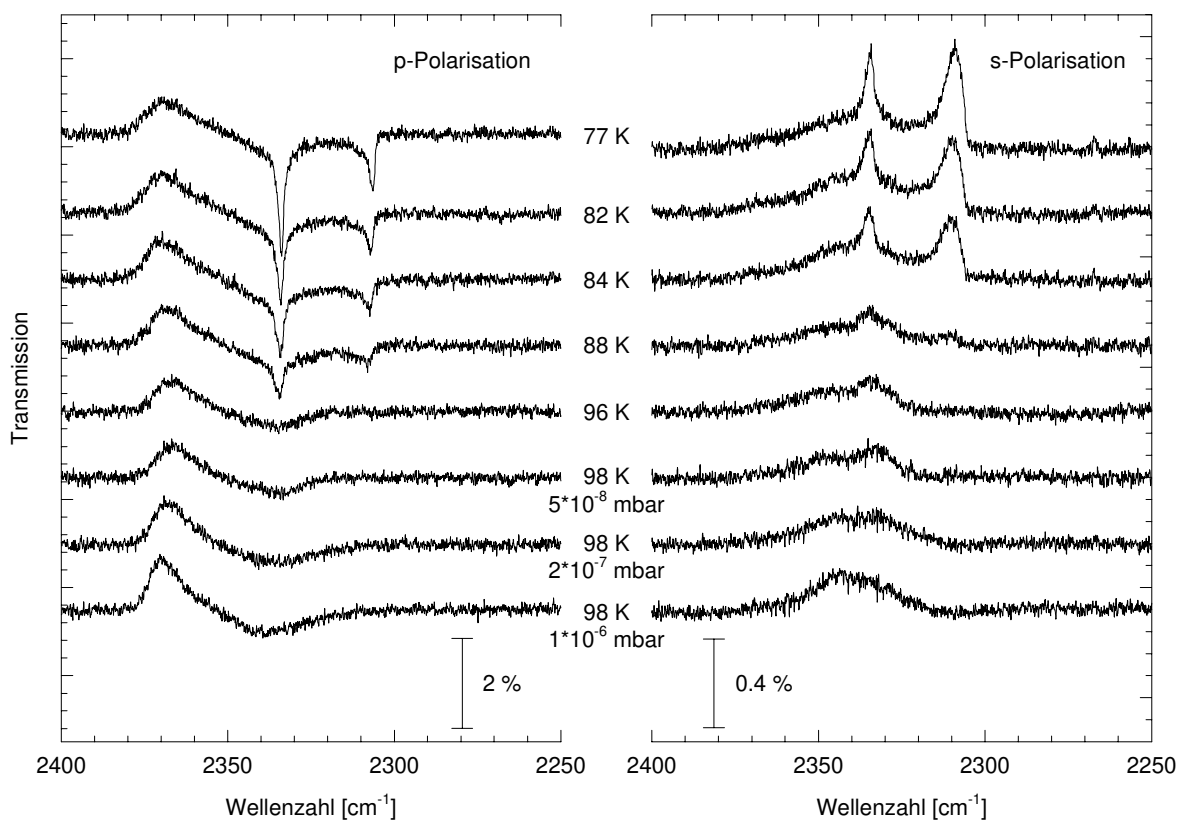


Abb. 5.91: P- und s-polarisierte Spektren des Adsorptionssystems  $\text{CO}_2$ -MgO(100) in Reflexionsgeometrie bei isobarer Temperaturerhöhung der Monolage von 77 K und  $p(\text{CO}_2) = 1 \cdot 10^{-8}$  mbar bis zu 96 K bei konstantem Gasangebot. Im Anschluß wurde der Druck isotherm weiter erhöht. Die Temperaturen und Drücke sind in der Abbildung angegeben. Bruker IFS 120 HR; InSb-Detektor; Auflösung  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ .

Das Adsorptionssystem  $\text{N}_2\text{O}$ -MgO(100) weist auch hier wieder ein dem  $\text{CO}_2$ -MgO(100) vergleichbares Verhalten auf. In Abbildung 5.92 ist, ausgehend von der Monolage bei Sättigungsbelegung, das Verhalten bei isobarer Temperaturerhöhung unter einem Partialdruck von  $p(\text{N}_2\text{O}) = 5 \cdot 10^{-8}$  mbar gezeigt. Im Anschluß an die Desorption der Tieftemperatur- und das Erscheinen der Hochtemperaturphase wurde der Partialdruck des  $\text{N}_2\text{O}$  weiter erhöht, um die Existenz letzterer eindeutig zu belegen. Die Spektren deuten aufgrund der Intensitätsverhältnisse ebenfalls darauf hin, daß der Übergang nicht über ein Koexistenzgebiet verläuft, in dem beide Phasen parallel existieren, sondern daß erst die Desorption der Tieftemperaturphase erfolgt und anschließend die Hochtemperaturphase durch Readsorption gebildet wird.

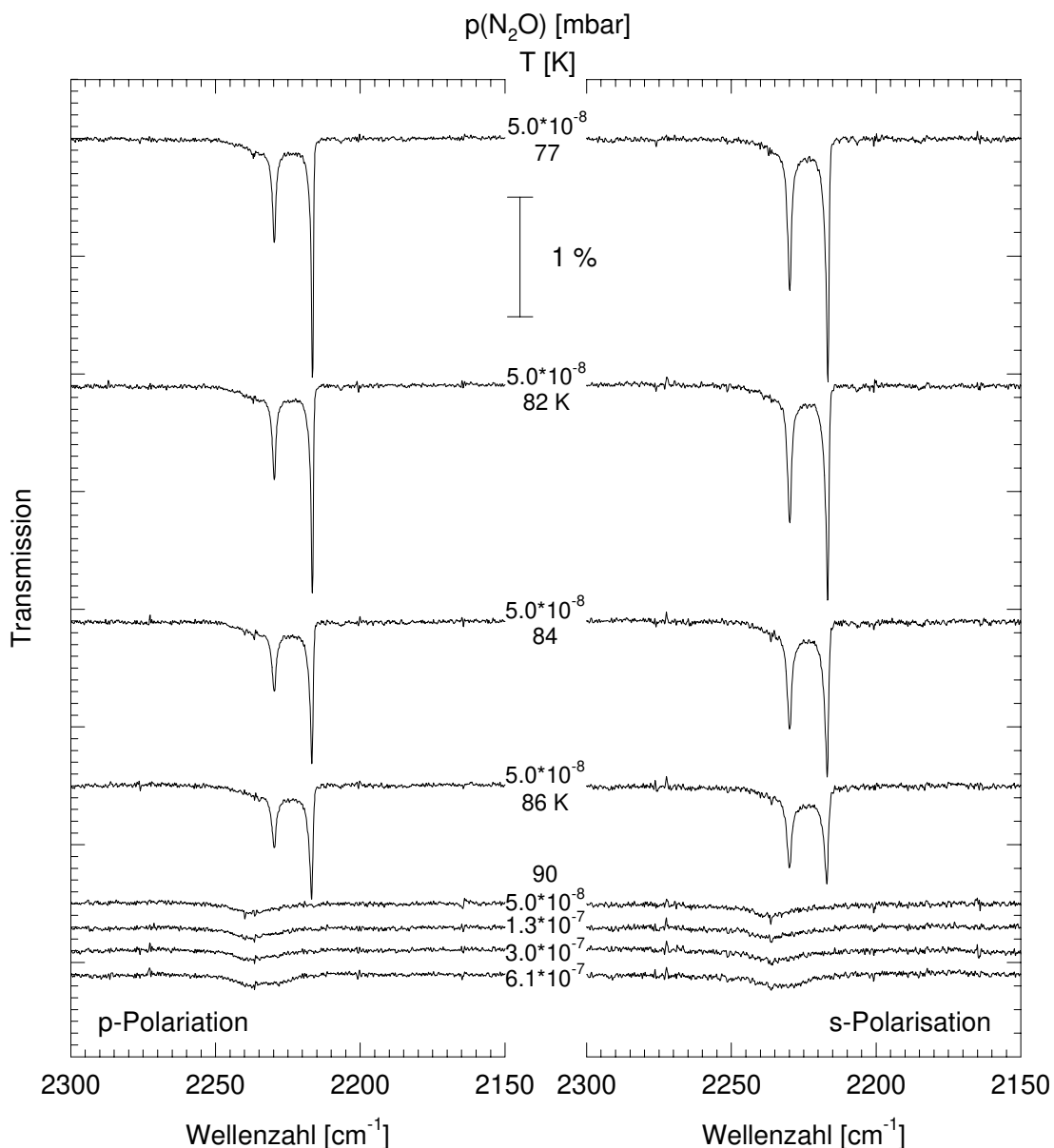


Abb. 5.92: P- und s-polarisierte Spektren des Adsorptionssystems  $\text{N}_2\text{O}$ -MgO(100) bei isobarer Temperaturerhöhung der Monolage von 77 K und  $p(\text{N}_2\text{O}) = 5 \cdot 10^{-8}$  mbar bis zu 90 K bei konstantem Gasangebot. Im Anschluß wurde der Druck isotherm weiter erhöht. Die Temperaturen und Partialdrücke sind in der Abbildung angegeben. Bruker IFS 113v; InSb-Detektor; Auflösung  $0.22 \text{ cm}^{-1}$ .

Zusammenfassend ist für  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{MgO}(100)$  festzustellen, daß bei Erwärmung ein Übergang aus der Tief- in die Hochtemperaturphase möglich ist, ohne daß aus den bislang vorgestellten Experimenten der zugrundeliegende Mechanismus eindeutig aufgeklärt werden kann; die Messungen deuten jedoch eher auf einen Desorptions-Readsorptions-Prozeß als auf einen Umordnungsmechanismus hin.

Bislang wurden nur Experimente vorgestellt, in denen der Übergang zwischen Tief- und Hochtemperaturphase bei Temperaturerhöhung untersucht wurde. In Abbildung 5.93 sind Spektren gezeigt, bei denen ausgehend von der Hochtemperaturphase die Temperatur erniedrigt wurde. Im oberen Teil der Abbildung ist zunächst die isotherme Adsorption bei 110 K dargestellt; die spektralen Kennzeichen der Hochtemperaturphase sind beobachtbar. Ausgehend von dem letzten Spektrenpaar wurde dann die  $\text{CO}_2$ -Gaszufuhr reduziert, ohne daß Desorption eintreten konnte, und die Temperatur schrittweise bis auf 83 K erniedrigt; die zugehörigen Spektren sind im unteren Teil der Abbildung 5.93 gezeigt.

Wie zu erwarten, erhöht sich bei abnehmender Temperatur und weiterem Gasangebot die Belegung der Oberfläche in der Hochtemperaturphase, wobei die Banden verschoben werden, so daß die Aufspaltung größer wird. Die integrale Absorption bei 99.5 K liegt mit  $0.124 \text{ cm}^{-1}$  (p-Polarisation) und  $0.141 \text{ cm}^{-1}$  (s-Polarisation) bereits im Bereich der für die Monolagenbedeckung der Tieftemperaturphase bestimmten integralen Absorption. Bei Unterschreiten des Phasenumwandlungspunktes bei ca. 95 K wird keine Umwandlung in die Tieftemperaturphase beobachtet, sondern das Wachstum der Hochtemperaturphase fortgesetzt; ein Phasenübergang tritt nicht auf, d.h. die Umwandlung ist in diese Richtung irreversibel. Hat sich einmal die Hochtemperaturphase gebildet, ist offenbar die vollständige Ausbildung der Tieftemperaturphase nicht mehr möglich.

Um eine kinetische Hemmung im Rahmen der gegebenen Meßmöglichkeiten auszuschließen, wurde der Übergang zwischen den Phasen unter in bezug auf Temperatur, Druck und Heiz- bzw. Abkühlraten stark variierenden experimentellen Bedingungen untersucht. Die folgenden beiden Abbildungen zeigen solche Meßserien. In Abbildung 5.94 werden IR-Spektren vorgestellt, für die ausgehend von der Tieftemperaturphase, die voll etabliert und zeitlich stabil beobachtet werden kann, der Übergang in die Hochtemperaturphase durch Temperaturerhöhung spektroskopiert wurde. Anschließend wurde bei stark reduziertem Gasangebot die Proben temperatur so schnell abgesenkt, wie es der experimentelle Aufbau erlaubte; innerhalb von 15 Minuten konnte sie von 102 K auf 77 K reduziert werden. Auch unter diesen Bedingungen war kein Übergang von der Hoch- in die Tieftemperaturphase beobachtbar. In einem weiteren Experiment erfolgte der Abkühlvorgang der Hochtemperaturphase wesentlich langsamer (s. Abbildung 5.95). Auch hier wurde zunächst der Übergang der Tief- in die Hochtemperaturphase gefunden, anschließend jedoch die Temperatur bei geschlossenem Dosierventil langsam innerhalb von ca. drei Stunden auf 79 K reduziert. Diese Bedingungen führten erneut nicht zu einem Übergang in die Tieftemperaturphase.

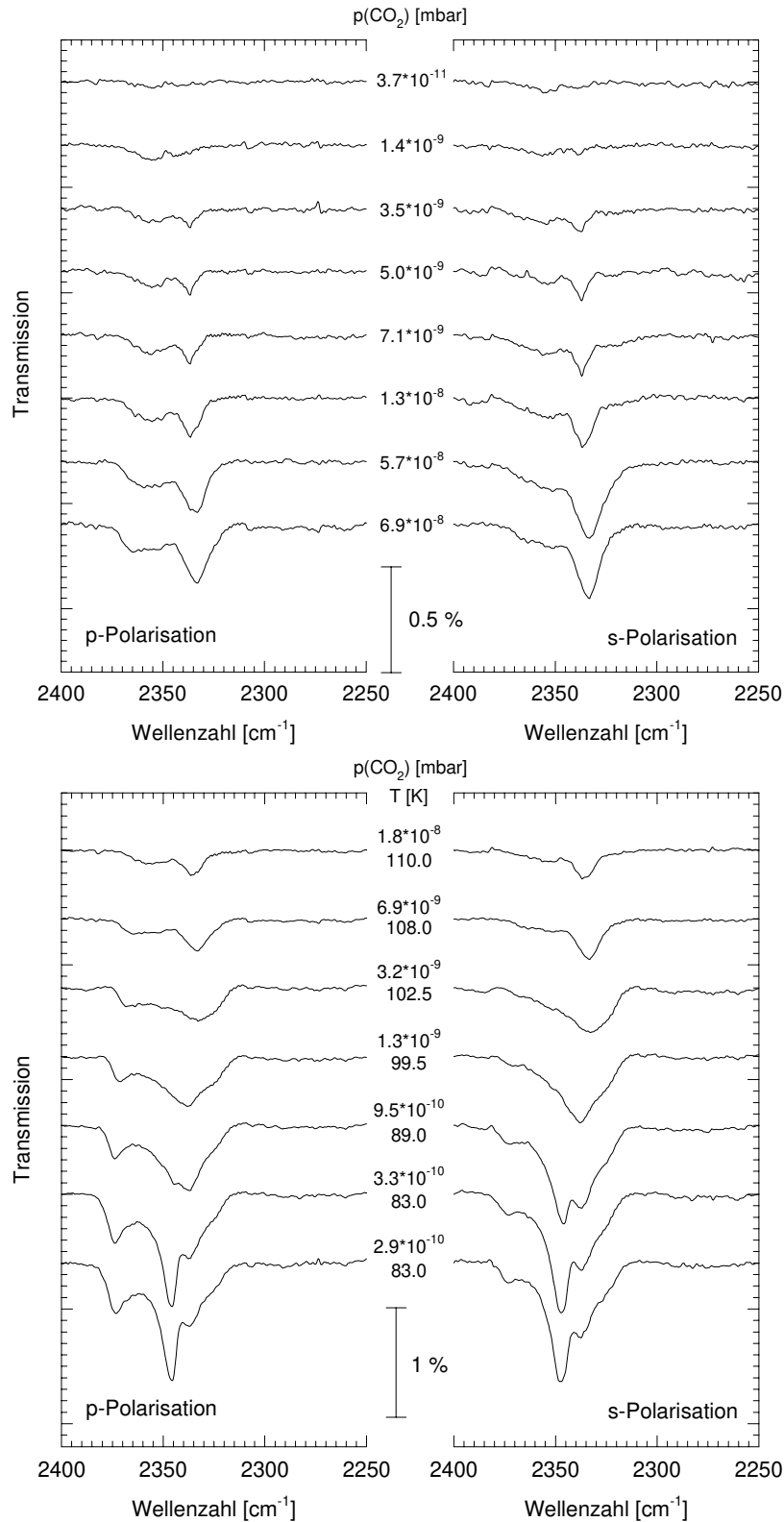


Abb. 5.93: P- und s-polarisierte IR-Spektren von CO<sub>2</sub>-MgO(100) unter isothermen Bedingungen bei T = 110 K und einem maximalen CO<sub>2</sub>-Partialdruck von 6.9·10<sup>-8</sup> mbar (oben) sowie anschließender schrittweiser Erniedrigung der Temperatur bei Reduktion des Gasangebots (unten). Die Temperaturen und Partialdrücke sind in der Abbildung angegeben. Bruker IFS 113v; InSb-Detektor; Auflösung 1.0 cm<sup>-1</sup>.



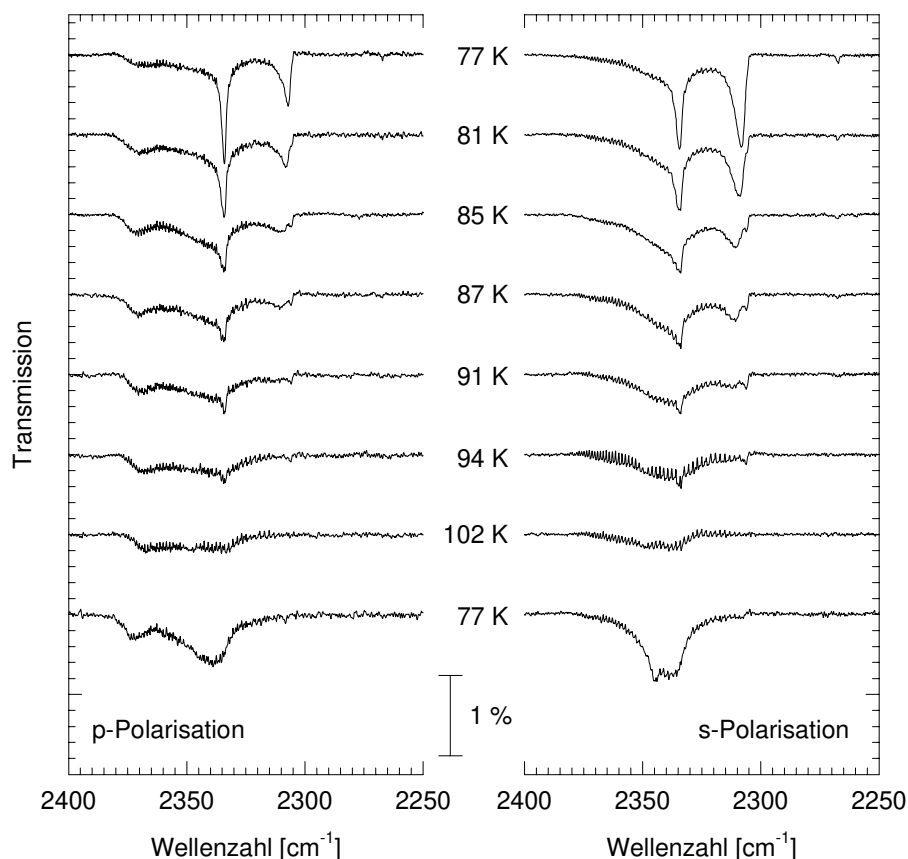


Abb. 5.94: P- und s-polarisierte IR-Spektren des Übergangs von der Tief- in die Hochtemperaturphase des Adsorbates  $\text{CO}_2$ -MgO(100) bei schrittweiser Temperaturerhöhung und anschließendem schnellen Abkühlen innerhalb von 15 Minuten auf 77 K bei geschlossener Gaszufuhr. Bruker IFS 113v; InSb-Detektor; Auflösung  $0.22 \text{ cm}^{-1}$ .

Wie diese Experimente zeigen, ist der Übergang aus der Hoch- in die Tieftemperaturphase zumindest unter den gewählten Bedingungen irreversibel. Bevor zusammenfassend die möglichen Ursachen dieses Verhaltens diskutiert werden, sollen einige ergänzende Untersuchungen vorgestellt werden, die zusätzliche Aspekte hineinbringen.

### 5.3.3.2.6 Ergänzende Experimente

Bei der Suche nach möglichen Gründen für die offenbare Irreversibilität der Umwandlung von der Hoch- in die Tieftemperaturphase ist zunächst auszuschließen, daß z.B. Adsorption aus dem Restgas oder eine Veränderung der Oberfläche während der Desorption dazu führen, daß nach Bildung der Hochtemperaturphase der Übergang in die Tieftemperaturphase verhindert wird. Dazu wurde im Adsorptionssystem  $\text{N}_2\text{O}$ -MgO(100), ausgehend von der Tieftemperaturphase, die Temperatur in kleinen Schritten sukzessive erhöht, bis bei 89 K und einem Druck von  $p(\text{N}_2\text{O}) = 3 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$  vollständige Desorption der Tieftemperaturphase gefunden wurde, d.h. es konnten im Rahmen der Meßgenauigkeit die Banden des Korrelationsfelddubletts nicht mehr detektiert werden; die Hochtemperaturphase bildete sich unter diesen Bedingungen noch nicht aus. An diesem Punkt wurde die Temperatur unter Gasangebot wieder erniedrigt.

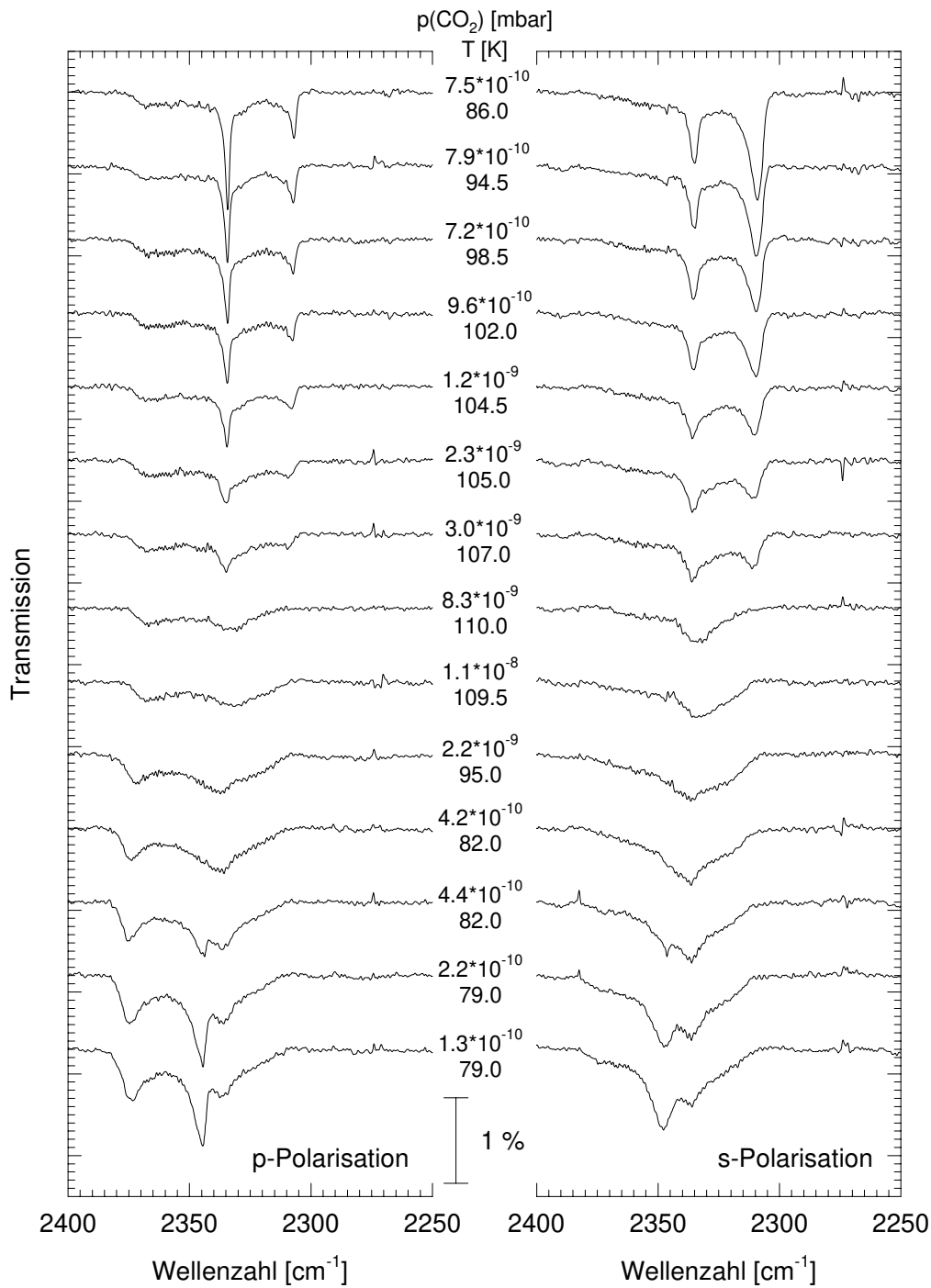


Abb. 5.95: Polarisationsabhängige IR-Spektren des Adsorbates CO<sub>2</sub>-MgO(100), ausgehend von der Monolage der Tieftemperaturphase, bei Temperaturerhöhung auf T = 110 K und anschließendem langsamen Einkühlen der Schicht bei abgestellter Gaszufuhr. Bruker IFS 113v; InSb-Detektor; Auflösung 0.55 cm<sup>-1</sup>.

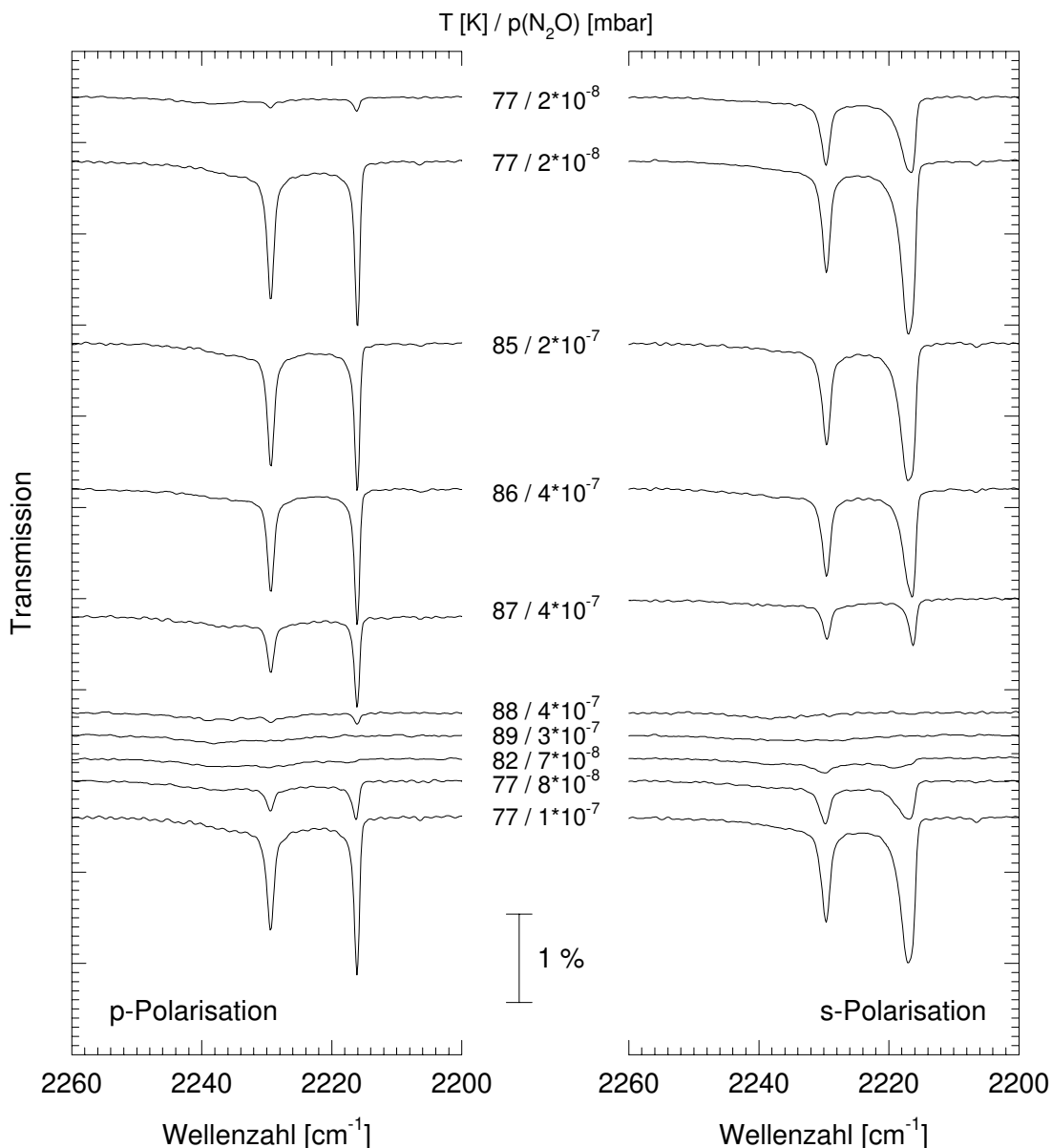


Abb. 5.96: P- und s-polarisierte IR-Spektren der Monolage  $\text{N}_2\text{O}$ -MgO(100) bei 77 K, anschließender Temperaturerhöhung bis 89 K und erneuter Erniedrigung auf 77 K. Die Temperaturen und Drücke sind in der Abbildung angegeben. Bruker IFS 120 HR; InSb-Detektor; Auflösung  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ .

Die polarisationsabhängigen Spektren, die unter diesen Bedingungen erhalten wurden und in Abbildung 5.96 dargestellt sind, zeigen, daß die Desorption der Tieftemperaturphase und anschließende Readsorption unter Ausbildung eben dieser Phase möglich ist, wenn die Ausbildung größerer Bereiche der Hochtemperaturphase vermieden wird. Offenbar verhindert letztere die Ausbildung der Tieftemperaturphase, so daß ein Phasenübergang durch Umorientierung der Moleküle nicht möglich ist.

Für das Adsorptionssystem  $\text{N}_2\text{O}$ -MgO(100) wurden weitere Experimente durchgeführt, um die Koexistenz der beiden Phasen zu proben; die Existenzgebiete der Phasen und der Umwandlungspunkt bei ca. 88 K erlauben eine einfachere Untersuchung als dies für  $\text{CO}_2$  der Fall ist, wo die erforderlichen

Drücke schwieriger einzustellen sind. In Abbildung 5.97 ist eine Messung dargestellt, in der, ausgehend von der Hochtemperaturphase, isobar die Temperatur erniedrigt wurde.

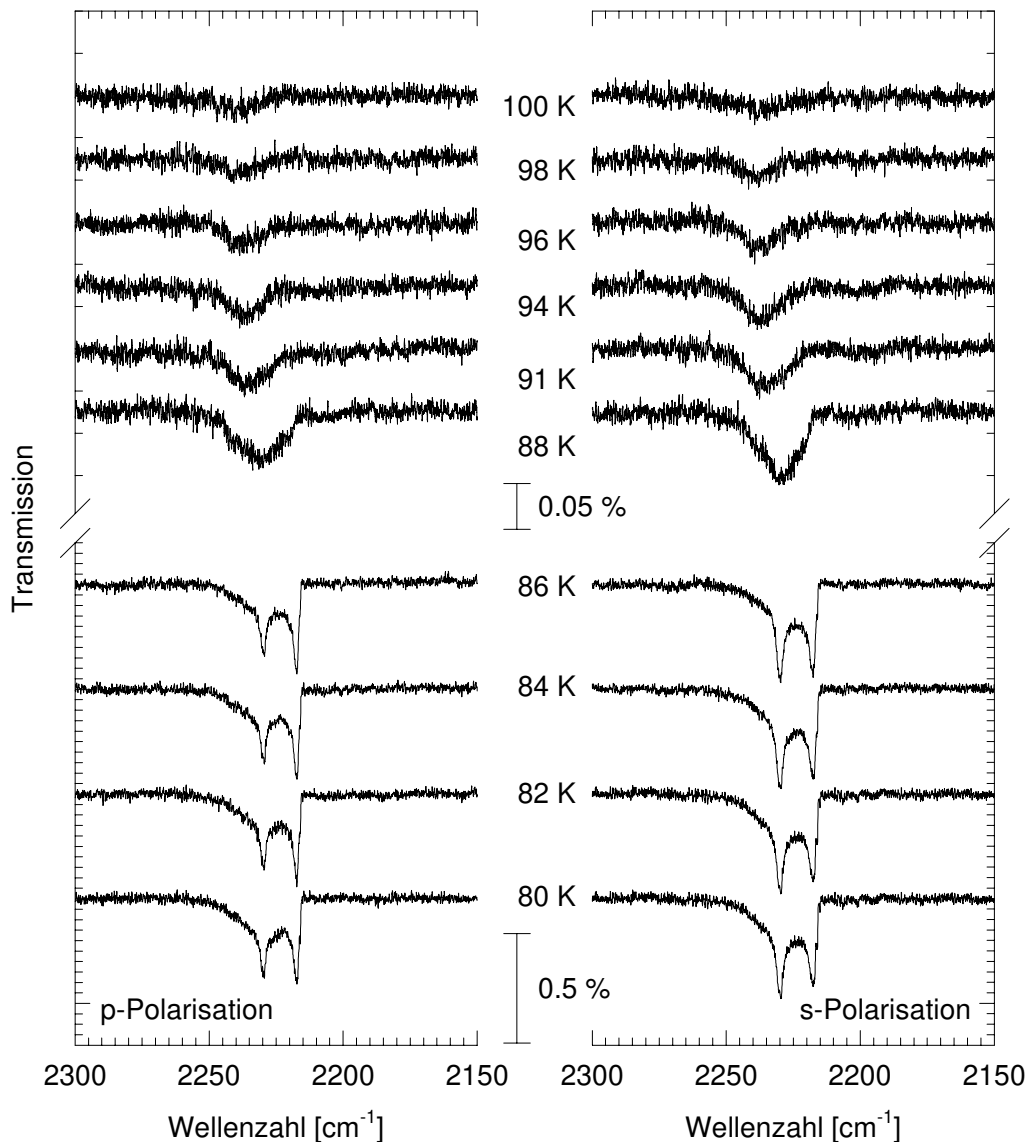


Abb. 5.97: Polarisationsabhängige IR-Spektren des Adsorptionssystems  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  unter isobaren Bedingungen bei einem Partialdruck von  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar im Temperaturintervall von 100 bis 80 K. Bruker IFS 120 HR; InSb-Detektor, Auflösung  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ .

Im Gegensatz zu den vorangegangenen Messungen wurden in diesem Experiment nach Ausbildung der Hochtemperaturphase, deren Belegung bei  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar und 88 K noch nicht der einer vollen Monoschicht entspricht, und weiterer Temperaturerniedrigung unter die Übergangstemperatur Banden beobachtet, die der Tieftemperaturphase zuzuordnen sind. Ihre integrale Absorption ist geringer als die der vollen Monolage der reinen Tieftemperaturphase und im Vergleich zu dieser auch stark verbreitert, so daß auf Koexistenz beider Phasen in benachbarten, unter Umständen nur kleinen Inseln geschlossen werden kann.

In Abbildung 5.98 wird ein vergleichbares Experiment vorgestellt: Die Messung der Spektren erfolgte in diesem Fall allerdings nicht unter Variation der Temperatur, sondern des Druckes. Als Adsorptions-

temperatur wurde  $T = 89 \text{ K}$  gewählt, nahe an der Umwandlungstemperatur der beiden Phasen. Schrittweise wurde dann der Druck erhöht; dabei bildet sich zunächst die Hochtemperaturphase. Bei weiterer Druckerhöhung auf  $7 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$  wurden dann jedoch auch die Absorptionen der Tieftemperaturphase detektiert, die wieder nur einer Teilbelegung der Monolage entsprechen und deutlich verbreitert sind. Diese Messungen weisen darauf hin, daß offensichtlich auch kinetische Aspekte für die Ausbildung der beiden Phasen von Bedeutung sind.

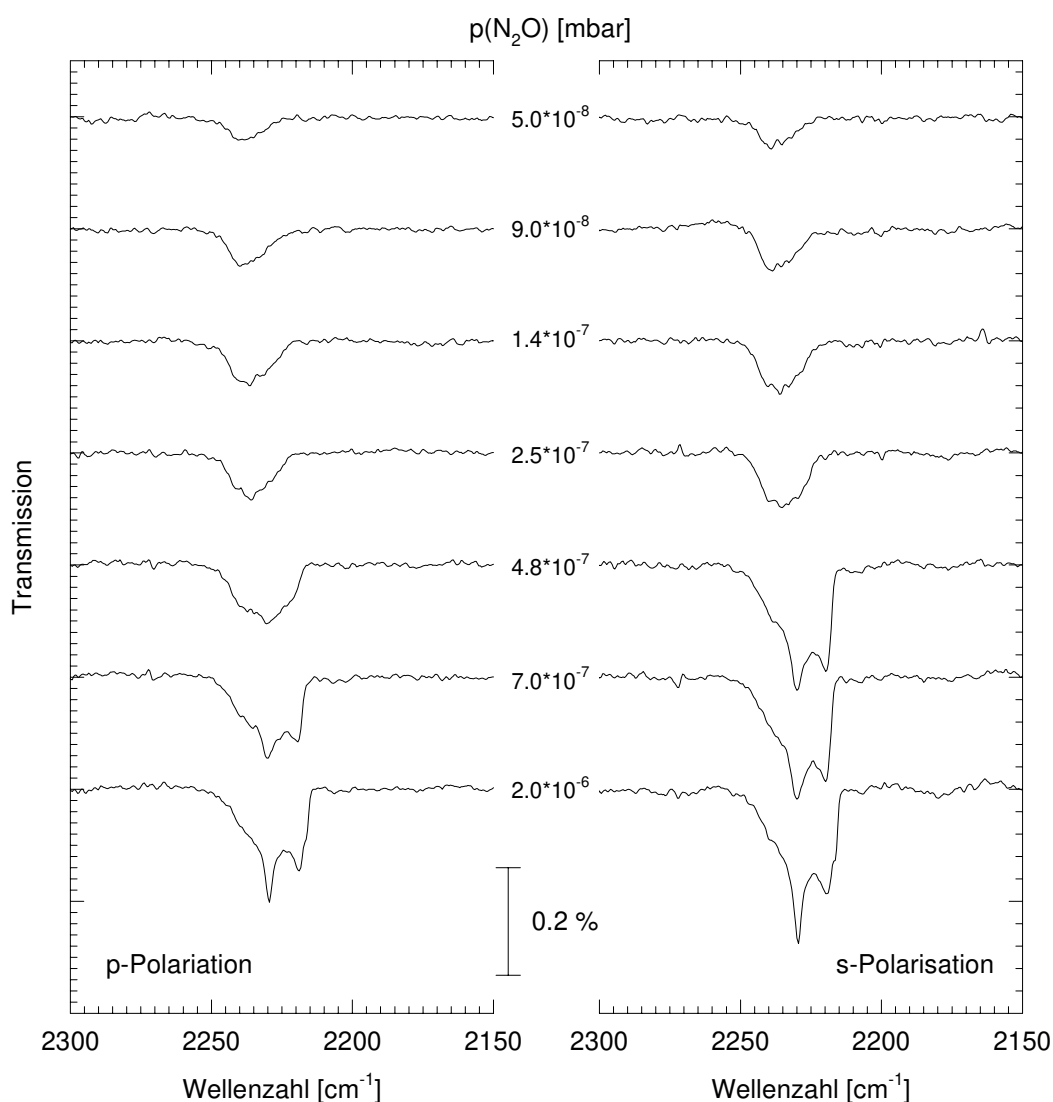


Abb. 5.98: Polarisationsabhängige IR-Spektren des Adsorptionssystems  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{MgO}(100)$  unter isothermen Bedingungen bei einer Temperatur von  $89 \text{ K}$  in einem Druckintervall von  $5 \cdot 10^{-8}$  bis  $2 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ . Bruker IFS 113v; InSb-Detektor, Auflösung  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ .

Abschließend sollen in diesem Kapitel noch Messungen an Oberflächen vorgestellt werden, die zwar ebenfalls durch Spaltung eines  $\text{MgO}(100)$ -Kristalls in situ unter UHV erhalten wurden, aber ein abweichendes Verhalten von dem bislang beschriebenen zeigten. Hierbei wurde  $\text{CO}_2$  bei  $80 \text{ K}$  und  $p(\text{CO}_2) = 5 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$  adsorbiert und anschließend wurden bei konstanter Temperatur und konstantem Druck in Abhängigkeit von der Zeit polarisationsabhängige IR-Spektren aufgenommen. Letztere sind in den Abbildungen 5.99 und 5.100 dargestellt.

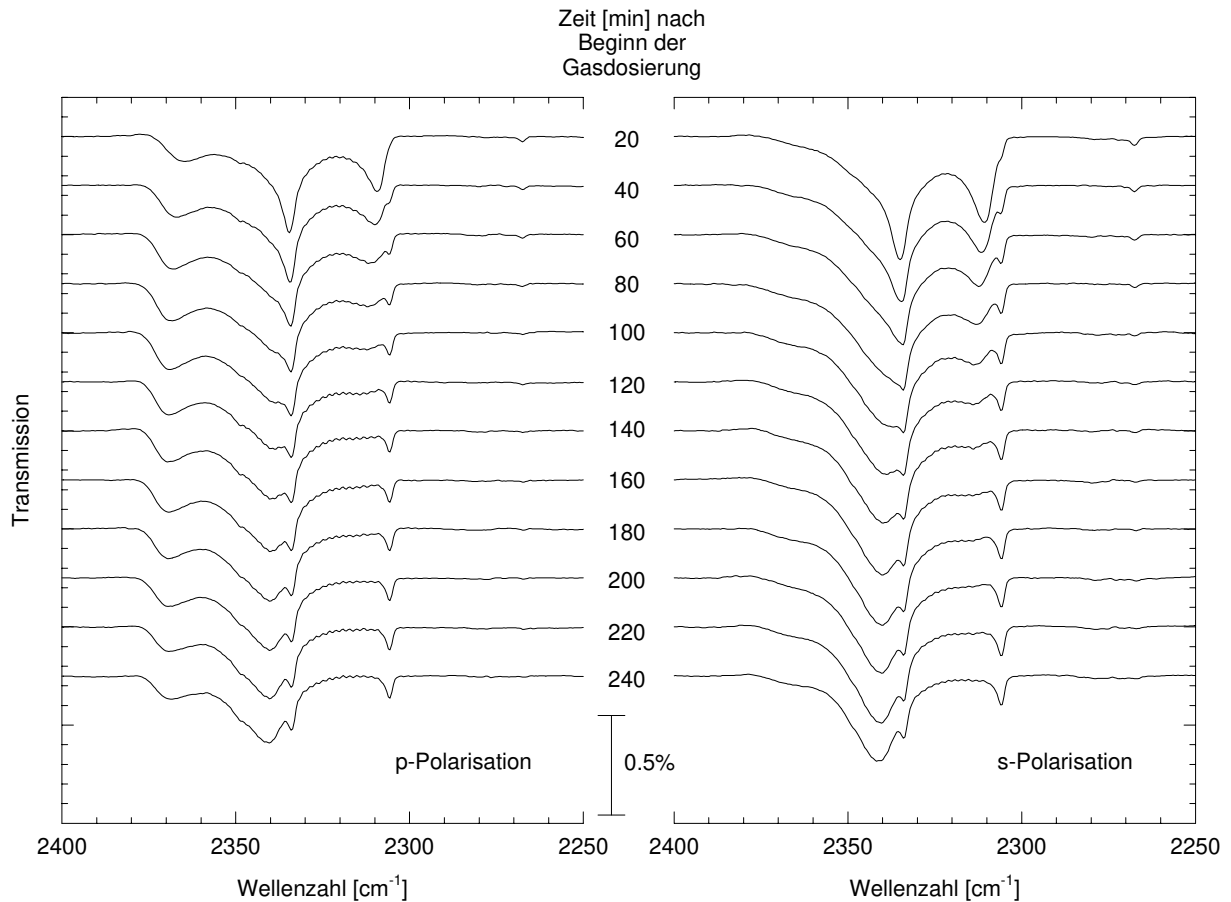


Abb. 5.99: IR-Spektren der Monolage CO<sub>2</sub>-MgO(100) bei T = 80 K und p(CO<sub>2</sub>) = 5 · 10<sup>-9</sup> mbar an einer in situ unter UHV präparierten MgO-Oberfläche. Die Zeit nach Beginn der Gasdosierung ist in der Abbildung angegeben. Bruker IFS 113v; InSb-Detektor; Auflösung 1.0 cm<sup>-1</sup>.

Im obersten dargestellten Spektrenpaar der Abbildung 5.99 ist die Monoschicht von CO<sub>2</sub>-MgO(100) in der Tieftemperaturphase zu sehen, allerdings nicht besonders gut ausgeprägt: Die Absorptionen sind im Vergleich zu Meßserien an anderen Oberflächen stark verbreitert und wenig intensiv, ein Zeichen für eine "qualitativ schlechte" Oberfläche. Die integrale Absorption entspricht jedoch derjenigen der Monoschicht. Mit zunehmender Zeit unter ansonsten konstanten experimentellen Bedingungen wurde dann eine Änderung der Spektren beobachtet: Die Absorptionen, die dem Korrelationsfeld zuzuordnen sind, verlieren an Intensität; dafür wurde das Wachstum von Banden beobachtet, die der Hochtemperaturphase zuzuordnen sind. Im Beobachtungszeitraum von 4 Stunden fand jedoch keine vollständige Umwandlung der Tief- in die Hochtemperaturphase statt. Vielmehr blieben nach 160 Minuten die Absorptionen des Korrelationsfeldes konstant intensiv, d.h. die bestehenden Bereiche unterlagen offenbar keiner weiteren Veränderung mehr.

Interessant ist neben der an dieser Fläche zeitabhängigen Umwandlung der Phasen weiterhin, daß die Spektren einen Hinweis auf die Zahl der Absorptionen in der Tieftemperaturphase enthalten. In Abbildung 5.100 ist eine Vergrößerung des ersten und des letzten Spektrenpaares aus Abbildung 5.99 abgebildet. Die hochfrequenten Absorptionen in den ersten Spektren der Abbildung 5.99 liegen zwar im erwarteten Bereich, allerdings wird die Bande zu der ansonsten allgemein beobachteten Lage frequenzverschoben beobachtet, wie die Markierung bei 2334 cm<sup>-1</sup> andeutet. Für die niederfrequente Absorption ist die Situation noch klarer: Bereits im s-polarisierten Spektrum der Tieftemperaturphase

ist eine Schulter bei  $2306\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, die bei der unvollständigen Umwandlung in die Hochtemperaturphase als isolierte Absorption erhalten bleibt. Dieses Ergebnis stützt die in Kapitel 5.3.1.5 diskutierte Annahme, daß das in der Tieftemperaturphase beobachtete Dublett auf mehr als zwei Absorptionen zurückzuführen ist.

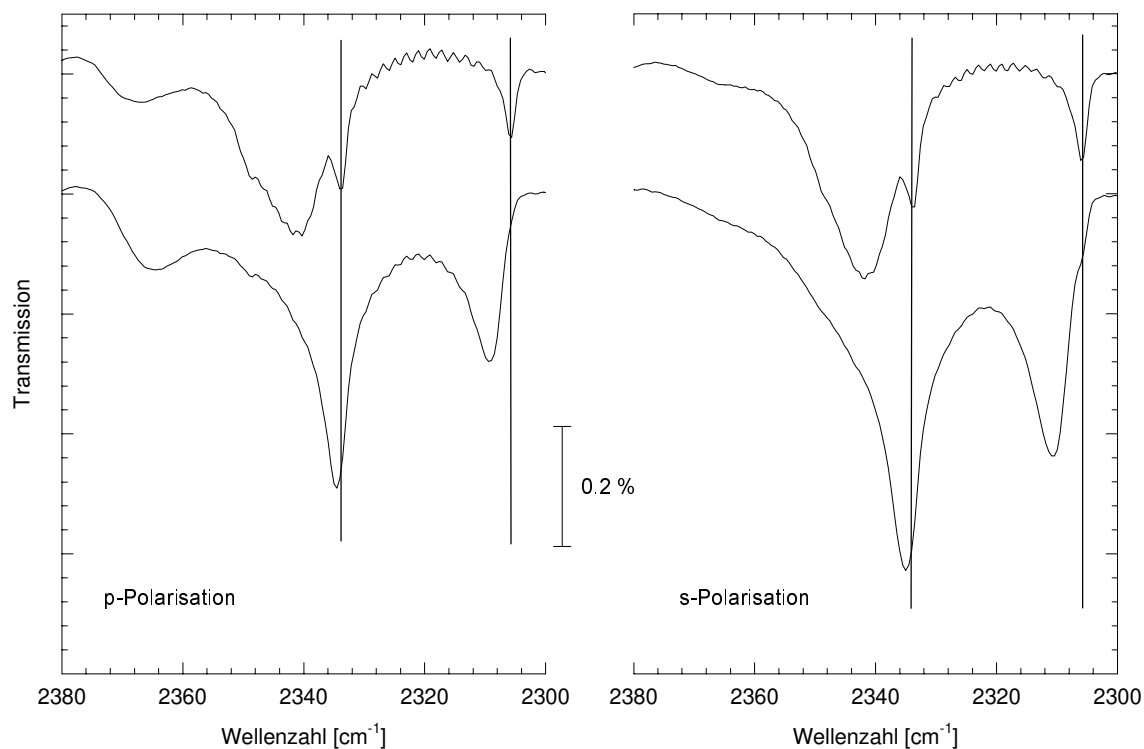


Abb. 5.100: Vergrößerung des in Abbildung 5.99 dargestellten ersten (unten) und letzten (oben) Spektrenpaares in p- und s-Polarisation.

Ausgehend von dem oberen Spektrenpaar der Abbildung 5.100 wurde die isobare Desorption der Schicht bei einem Druck von  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar verfolgt, die jeweiligen Temperaturen sind in Abbildung 5.101 angegeben. Zunächst nehmen im wesentlichen die Absorptionen der Hochtemperaturphase ab, während die beiden Absorptionen der Tieftemperaturphase nahezu konstant in integraler Absorption und Frequenz erhalten bleiben. Bei einer Temperatur von 102 K werden dann diese auf das Korrelationsfeld zurückzuführenden Banden im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht mehr gefunden; es wird nur noch die Hochtemperaturphase mit geringer Belegung beobachtet, d.h. oberhalb des bereits beschriebenen Umwandlungspunktes liegt auch an dieser Oberfläche nur noch letztere vor.

Diese zeitabhängige Umwandlung konnte noch an einer weiteren Oberfläche beobachtet werden; die Ergebnisse dieser Messung in Reflexionsgeometrie sind in Abbildung 5.102 dargestellt. Im Vergleich zu den Ergebnissen in Abbildung 5.99 wurde an dieser Oberfläche die vollständige Umwandlung der Phasen ineinander beobachtet. Innerhalb der Meßgenauigkeit konnten die Absorptionen der Tieftemperaturphase nicht mehr detektiert werden. Eine Aussage über die Anzahl der Banden war in dieser Spektrenserie nicht möglich, da die geringe Intensität und das geringere SNR bei der Messung in Reflexionsgeometrie eine detaillierte Analyse der Bandenform nicht erlaubte.

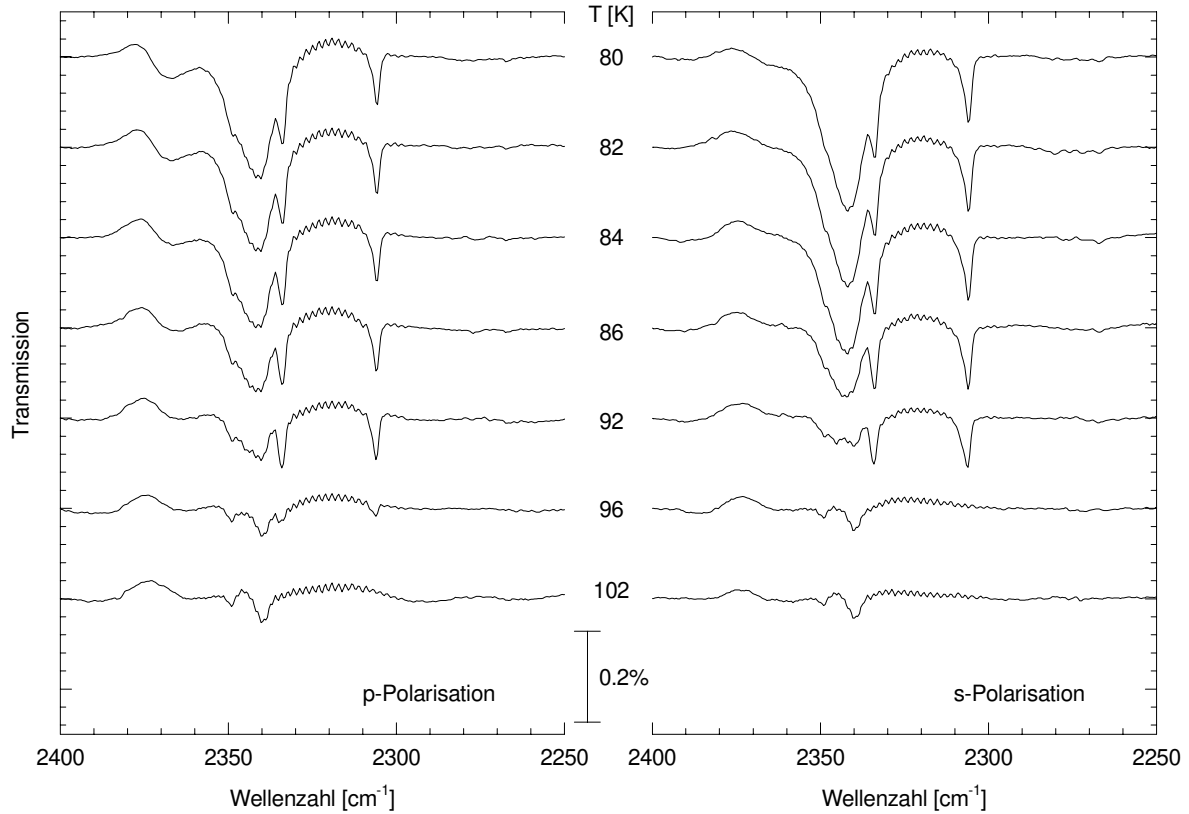


Abb. 5.101: Isobare Desorption bei  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar, ausgehend von dem oberen Spektrenpaar der Abbildung 5.100. Die Temperaturen sind in der Abbildung angegeben. Bruker IFS 113v; InSb-Detektor; Auflösung  $1.0 \text{ cm}^{-1}$ .

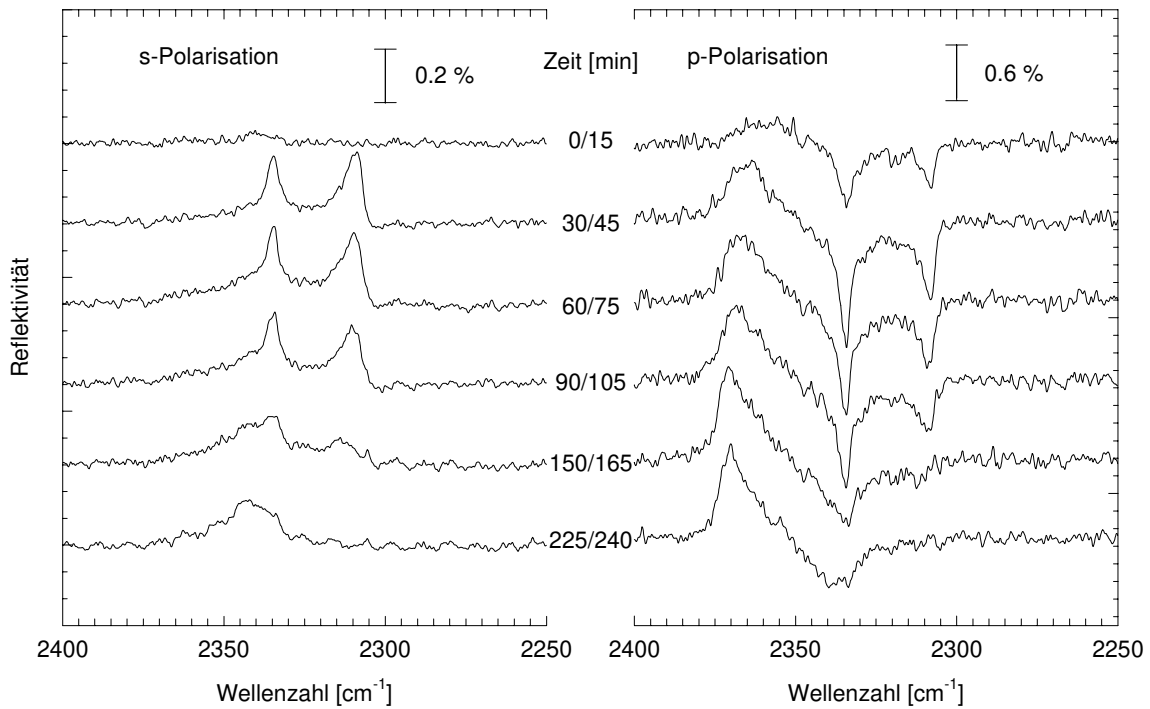


Abb. 5.102: Polarisationsabhängige IR-Spektren der Monoschicht  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$  in Reflexionsgeometrie bei  $T = 80 \text{ K}$  und  $p(\text{CO}_2) = 1 \cdot 10^{-8}$  mbar als Funktion der Zeit nach Gasdosierung. Die Zeit ist in der Abbildung angegeben. Bruker IFS 120 HR; InSb-Detektor; Auflösung  $1.0 \text{ cm}^{-1}$ .



Diese Ergebnisse an unter UHV gespaltenen MgO(100)-Einkristallflächen zeigen, daß - wie bereits die Messungen an anders präparierten Oberflächen vermuten ließen - die Oberfläche bzw. ihre Qualität entscheidenden Einfluß auf die Ausbildung der verschiedenen Phasen hat. Offensichtlich wird die Bildung der Hochtemperaturphase auf Oberflächen, deren langreichweitige Ordnung gestört ist, begünstigt. Es bildet sich vermutlich eine Struktur, in der die Geometrie im wesentlichen durch die Wechselwirkung der Moleküle untereinander bestimmt ist, was zu den dem Festkörper vergleichbaren Spektren führt. Die genaue Ursache dieser Prozesse kann durch FTIR-Messungen allein nicht bestimmt werden; hier sind systematische Untersuchungen der Morphologie in Abhängigkeit von der Präparation der Oberfläche erforderlich, um so Hinweise zu gewinnen, welche Strukturveränderung auf der Oberfläche vorliegt, die dann offenbar die Ausbildung der Hochtemperaturphase begünstigt.

### 5.3.3.2.7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die hier vorgestellte Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Adsorbate  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ -MgO(100) gliedert sich in zwei Temperaturintervalle. Im Bereich von  $\sim 20$  bis 80 K wurde ausgehend von der  $(2\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur der Monolagen bei 80 K und anschließender sukzessiver Temperaturerniedrigung bis herab auf ca. 20 K weder in Transmission noch in Reflexion eine signifikante Änderung der IR-Spektren beobachtet. Eine Phasenumwandlung kann daher, in Übereinstimmung mit HAS-[317] sowie LEED-Untersuchungen [80,82,195,318], in diesem Temperaturbereich ausgeschlossen werden. Die Auswertung der spektralen Parameter Frequenz, integrale Absorption, Halbwertsbreite und Linienform ergab für beide Adsorbate im Gegensatz zu z.B.  $\text{CO}_2$ - und  $\text{CO}$ -NaCl(100) [50,52,147,151,153,156,161,165,267-169] keine signifikanten Änderungen mit abnehmender Temperatur. Als maßgeblichen Verbreiterungsmechanismus der Absorptionen wurde auf inhomogene Verbreiterung geschlossen. Der Beitrag eines  $T_1$ -Prozesses, bei dem ein Quant der asymmetrischen Streckerschwingung durch ca. drei bis vier Substratphononen vernichtet wird, ist für die Adsorption von  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  an MgO(100) nicht auszuschließen; die Verbreiterung der asymmetrischen Streckerschwingung  $\nu_3$  wurde durch eine einfache Näherung zu  $> 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  abgeschätzt und ist damit allerdings gering gegenüber der tatsächlichen Halbwertsbreite. Im Bereich der Knickschwingung  $\nu_2$  leistet die Energierelaxation demgegenüber signifikante Beiträge zur beobachteten Linienbreite.

Im Temperaturintervall oberhalb 80 K wird für  $\text{CO}_2$  bei ca. 95 K und für  $\text{N}_2\text{O}$  bei ca. 88 K an der MgO(100)-UHV-Spaltfläche eine zweite Adsorbatphase gefunden, die durch zwei breite, polarisationsabhängige, diejenigen der 3D-kondensierten Phase vergleichbare Absorptionen gekennzeichnet ist. Ihre große Halbwertsbreite deutet auf eine geringere Ordnung in der Schicht als in den  $(2\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ -Strukturen bei 80 K. Für beide Adsorbate ist die hochfrequenter Absorption relativ zur Gasphase stark blauverschoben und ihr Übergangsdipolmoment ausschließlich senkrecht zur Oberfläche orientiert. Die niederfrequente Absorption wird in beiden Polarisierungen beobachtet; die Auswertung des  $A_s/A_p$ -Verhältnisses ergibt einen Neigungswinkel des Übergangsdipolmomentes von  $< 10^\circ$  zur Oberfläche. Das Wachstum dieser "Hochtemperaturphase" zeigt im Gegensatz zur "Tiefemperaturphase" kein Sättigungsverhalten; ihre Absorptionen wachsen vielmehr fortlaufend bei konstantem Druck und erfahren dabei in Abhängigkeit von der Belegung eine Frequenzverschiebung. Die Hochtemperaturphase kann jedoch sowohl über den Präparationsdruck, der deutlich unter dem 3D-Kondensationspunkt liegt, als auch über die Absorptionen im IR-Spektrum von den bekannten 3D-Festkörpermodifikationen unter-

schieden werden. Die Untersuchung der Polarisationsabhängigkeit bei senkrechter Lichteinstrahlung zeigt, daß beide Absorptionen als Funktion des Polarisationswinkels bei  $\delta = 90^\circ$  ein Minimum durchlaufen, so daß ein Korrelationsfeld, für das gegensinniger Verlauf gefordert wird, offenbar auszuschließen ist. Die Resultate der Isotopomerenmischungen schließen die Existenz eines Korrelationsfeldes nicht aus, ergeben aber auch keinen eindeutigen Beweis für dafür.

Temperaturabhängige Messungen im Existenzbereich beider Phasen zeigen, daß die Umwandlung der Tief- in die Hochtemperaturphase bei Temperaturerhöhung möglich ist; die Resultate lassen vermuten, daß der Mechanismus über Desorption und erneute Readsorption verläuft. Die Umwandlung der Hoch- in die Tieftemperaturphase bei Temperaturerniedrigung ist dagegen nicht ohne weiteres möglich: Hat sich erst einmal die Hochtemperaturphase mit größeren Bedeckungen als derjenigen der Monoschicht der Tieftemperaturphase gebildet, kann letztere nicht mehr erhalten werden, was unter der Annahme eines Desorptions-Readsorptions-Mechanismus verständlich ist. Es konnte gezeigt werden, daß bei Temperaturen in der Nähe des Umwandlungspunktes in Abhängigkeit von der Präparationsgeschwindigkeit der Adsorbatschicht beide Phasen erhalten werden können; bei langsamer Präparation bildet sich die Hochtemperaturphase, bei schnellerer ein Gemisch beider Phasen. Weiterhin wurde an einigen "qualitativ schlechten" MgO(100)-Oberflächen in Abhängigkeit von der Zeit bei konstantem Druck und konstanter Temperatur die nahezu vollständige Umwandlung der Tief- in die Hochtemperaturphase beobachtet.

Die hier zusammengefaßten Resultate zeigen, daß die Qualität der Oberfläche offenbar entscheidenden Einfluß auf die Bildung der Hochtemperaturphase hat; eine Störung der langreichweitigen Ordnung begünstigt offensichtlich ihre Bildung und führt zu einer Phase, deren Geometrie wesentlich durch die Wechselwirkungen der Moleküle untereinander bestimmt ist. Die Untersuchung der Umwandlung der Phasen deutet darauf, daß sowohl thermodynamische als auch kinetische Einflüsse bestehen, ohne daß hier bereits detaillierte Aussagen möglich sind. Als Erklärung ist zu berücksichtigen, ob die Tieftemperaturphase eine metastabile Phase darstellt, die sich unter kinetisch kontrollierten Bedingungen bildet, die Hochtemperaturphase aber die eigentlich thermodynamisch stabile Adsorbatphase darstellt. Zu diskutieren ist sicherlich auch, ob der in den Spektren der Tieftemperaturphase immer mit unterschiedlicher Intensität beobachtete Untergrund, der ähnliche Absorptionsfrequenzen wie die Banden der Hochtemperaturphase aufweist, mit letztgenannter identisch ist und sich auch bei 80 K auf stark gestörten Bereichen der MgO(100)-Oberfläche bildet.

Abschließend muß noch darauf verwiesen werden, daß die an den UHV-Spaltflächen beobachtete Hochtemperaturphase auch - und dort ausschließlich - an allen anders präparierten Oberflächen gefunden wird (vgl. Kapitel 5.1.3.2). Dieser Befund mag ein Hinweis darauf sein, daß die Ausbildung der Hochtemperaturphase nicht im wesentlichen durch die Defekte ausgelöst wird, die durch die Spaltung erzeugt werden, wie z.B. Stufen und Ecken. Von Bedeutung könnten in diesem Zusammenhang die rasterkraftmikroskopisch nachgewiesenen "Hügel" auf diesen Oberflächen sein, deren Ursache in der Schädigung der Oberfläche durch Wasseradsorption vermutet wird. Weiterführende systematische Messungen sind hier erforderlich, um einen kausalen Zusammenhang nachweisen zu können.

Die hier berichteten Ergebnisse für die Hochtemperaturphase und die Irreversibilität der Umwandlung der Tief- in die Hochtemperaturphase werden durch die Arbeiten anderer Gruppen bestätigt. Mit LEED wurde von SUZANNE und Mitarbeitern für die Adsorption von CO<sub>2</sub> an MgO(100)-Einkristallspaltflächen oberhalb von ca. 93 K keine geordnete Überstruktur gefunden; es wird die (1x1)-Struktur des Substrates mit verminderter Intensität der Beugungsreflexe beobachtet. Die Umwandlung der (1x1)- in

die  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur bei Temperaturniedrigung war ebenfalls nicht möglich. Die Hochtemperaturphase wird in dieser Arbeit einer amorphen Struktur zugeschrieben [80]. Diese Resultate sind in Übereinstimmung mit HAS-Experimenten in der Gruppe TOENNIES, die ebenfalls keine Überstruktur einer geordneten Phase zeigten [317]. In Zusammenarbeit mit TRAEGER im Rahmen der vorliegenden Arbeit geplante Experimente mittels HAS zur detaillierten Untersuchung der Präparation der Hochtemperaturphase und deren Umwandlungen konnten aufgrund experimenteller Schwierigkeiten bislang nicht ausgeführt werden, sind aber vielversprechend, da bei Durchfahren verschiedener Temperaturrampen die Datenaquisition z.B. der Intensität einzelner Beugungsreflexe gegenüber der IR-Spektroskopie wesentlich beschleunigt ist.

### 5.3.4 Submonolage und Thermodynamik der Adsorbate $\text{CO}_2$ - und $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$

In dem folgenden Abschnitt sollen einige Untersuchungen zur Thermodynamik der Adsorptionssysteme  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  vorgestellt werden; alle Messungen wurden dabei an unter UHV gespaltenen Einkristallflächen durchgeführt. Die Untersuchungen beschränken sich auf den Spektralbereich der asymmetrischen Streckschwingung  $\nu_3$ , da in diesem das erreichbare SNR auch den Nachweis von Bedeckungen im Submonolagenbereich erlaubt. Die wenigen bereits in der Literatur veröffentlichten Ergebnisse zu diesem Thema sind im Überblick in Kapitel 2.3.2 zusammengestellt. Für einen Überblick über grundlegende Konzepte und wichtige Beziehungen der Oberflächenthermodynamik sei an dieser Stelle auf die reichhaltige Literatur verwiesen (s. z.B. [417,418]).

#### 5.3.4.1 Das zweidimensionale Gas

Die Thermodynamik zeigt, daß bei der Adsorption eines Gases an einer Oberfläche unter bestimmten Voraussetzungen, insbesondere dem Unterschreiten der zweidimensionalen kritischen Temperatur, mit zunehmender Belegung ein 2D-Phasenübergang von einer 2D-Gasphase, dem sogenannten Gittergas<sup>1</sup>, in eine 2D-kondensierte Phase zu erwarten ist. Auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde versucht, eine Gittergasphase, die, wie das Aufwuchsverhalten der Monolage in Form großer Inseln der kondensierten Phase zeigt, existieren muß, durch Experimente unter Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichts-Bedingungen nachzuweisen.

Für die Systeme  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  wurden an verschiedenen Proben daher Adsorptionsisothermen im Temperaturbereich von 80-102 K bei Partialdrücken  $> 3 \cdot 10^{-10}$  mbar untersucht (vgl. Kapitel 5.3.4.2). Nach integraler Gaszugabe bei einem definierten Druck wurden abwechselnd p- und s-polarisierte Spektren aufgenommen, bis keine Änderung in diesen mehr zu beobachten und damit für den gegebenen Partialdruck Sättigungsbelegung erreicht war. In keiner der aufgezeichneten Adsorptionsisothermen konnte jedoch das Einphasengebiet des zweidimensionalen Gittergases oder die

<sup>1</sup> Für ein Gittergas wird im allgemeinen ein gut definierter Adsorptionsplatz angenommen, der nicht a priori sicher gegeben und auch aufgrund der in Kapitel 6. vorgestellten Potentialrechnungen zumindest bei höherer Temperatur mit einer gewissen "Unbestimmtheit" belegt ist. Aufgrund der bei tiefer Temperatur beobachteten scharfen Infrarotabsorption isolierter Moleküle, die im weiteren Verlauf dieses Kapitels vorgestellt werden und auf wohldefinierte Lagen hindeuten, wird jedoch hier der Begriff 2D-Gas und Gittergas für die Adsorbate  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  synonym verwendet.

Koexistenz von Gittergas und 2D-Kondensat beobachtet werden. In allen Fällen wurden vielmehr zunächst Absorptionen beobachtet, die dem "Untergrund" zuzuordnen sind und am einfachsten durch Adsorption an Defekten erklärt werden können. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, daß a) für die niedriger koordinierten Plätze auch von der Theorie eine größere Adsorptionsenergie vorausgesagt wird (s. z.B. [97,98]), und b) diese Absorptionen auch bei Monolagenbedeckung erhalten bleiben; ein Gittergas kann hier nicht existieren. Weiterhin ist die Maximalbelegung dieses Untergrundes an einer Probe gut reproduzierbar und erhöht sich zumindest für den Fall, daß keine Experimente zur Adsorption von Wasser durchgeführt wurden, nur leicht mit der Anzahl der durchgeführten Experimente; sie variiert aber deutlich für verschiedene Proben, wie bereits in Abbildung 5.2.1 des Kapitels 5.1.3.1 gezeigt wurde. Nach Erreichen der Sättigungsbelegung des Untergrundes waren dann nur die Banden, die dem 2D-Kondensat zuzuordnen sind, nachweisbar. Es wurden keine Absorptionen des 2D-Gases beobachtet, d.h. die Absorptionen des Gittergases, das aus thermodynamischen Gründen existieren muß, liegen unterhalb der in diesen Messungen erreichten Nachweisgrenze.

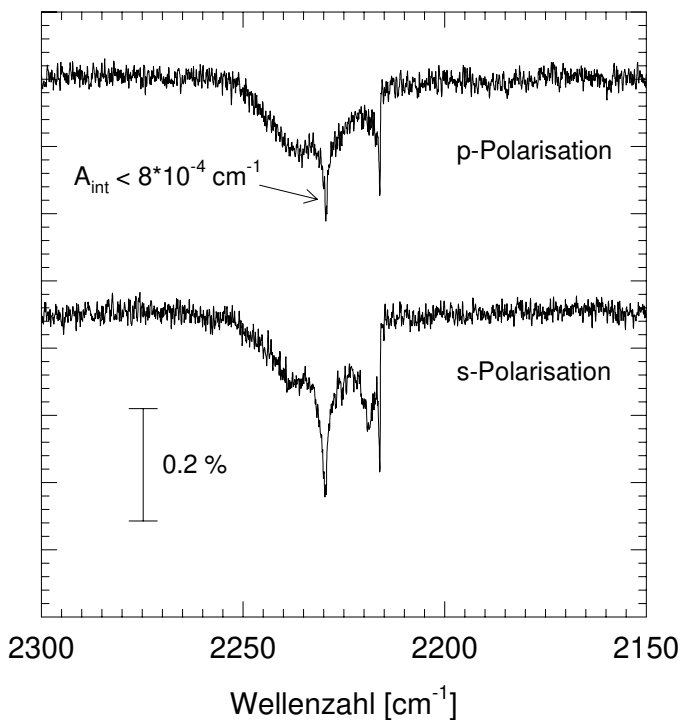


Abb. 5.103: P- und s-polarisierte IR-Spektren des Adsorbates  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  im Submonolagenbereich zur Abschätzung der Nachweisgrenze. Bruker IFS 120 HR; InSb-Detektor; Auflösung  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ .

ca. einem Prozent der Monolage  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$ . Da auch halb so große Absorptionen noch zweifelsfrei zu detektieren wären, kann - eine vergleichbare Halbwertsbreite vorausgesetzt - die Obergrenze der Konzentration eines 2D-Gittergases von  $\text{N}_2\text{O}$  an  $\text{MgO}(100)$  zu  $< 0.5\%$  der Monolage abgeschätzt werden. Dieser Wert ist dabei eher als vorsichtig zu bewerten, da die der Abschätzung zugrundeliegende Halbwertsbreite mit ca.  $0.8 \text{ cm}^{-1}$  für ein Gittergas des  $\text{N}_2\text{O}$  zu groß erscheint; die Absorptionen des 2D-Gases werden eher schärfer als die der Monolage erwartet. Für das Gittergas des  $\text{CO}_2$  kann

Für eine Abschätzung der maximalen Belegung der Oberfläche mit dem zweidimensionalen Gas sind in Abbildung 5.103 polarisierte Spektren dargestellt, in denen nach Sättigung des Untergrundes die Absorptionen des Korrelationsfeldes von  $\text{N}_2\text{O}$  an  $\text{MgO}(100)$  erstmals beobachtet wurden.  $\text{N}_2\text{O}$  wurde für diese Abschätzung gewählt, da bei diesem Adsorptiv in der Regel eine um den Faktor zwei höhere Auflösung als für  $\text{CO}_2$  eingestellt werden mußte, so daß das SNR im Vergleich zu anderen Spektrenserien bereits als gering einzuschätzen ist. Wie Abbildung 5.103 zeigt, ist in diesen Spektren der Nachweis einer Absorption der Halbwertsbreite von ca.  $0.8 \text{ cm}^{-1}$  und der integralen Absorption von  $< 8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  zweifelsfrei möglich; die entsprechende Bande ist in p-Polarisation mit einem Pfeil gekennzeichnet.

Diese integrale Absorption entspricht

die Nachweisgrenze noch mindestens um einen Faktor von 2 bis 4 niedriger angenommen werden, da das SNR um ca. den Faktor 2 besser und der integrale Absorptionsquerschnitt von  $\text{CO}_2$  doppelt so groß ist wie der des  $\text{N}_2\text{O}$ ; einschränkend ist zu bemerken, daß die Halbwertsbreite des Gittergases von  $\text{CO}_2$  gegenüber der von  $\text{N}_2\text{O}$  erhöht sein kann.

Im Gegensatz zu den soeben beschriebenen Experimenten gelingt für das Physisorptionssystem  $\text{CO}_2$ - $\text{NaCl}(100)$  der Nachweis des 2D-Gases sowohl im Einphasengebiet als auch im Koexistenzbereich der 2D-Phasen unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen leicht [163,168,169]. Mit zunehmender Dichte des 2D-Gases von  $^{13}\text{CO}_2$  wird eine leichte Verschiebung der Absorption bei  $2278.9\text{ cm}^{-1}$  um  $0.04\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigerer Frequenz und eine Verbreiterung um ca.  $0.12\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Dies wird durch die auch über große Distanzen von im Mittel  $1.3\text{ nm}$  bei 1 % Monolagenbelegung wirksame dynamische Dipol-Dipol-Kopplung erklärt. Die Orientierung der isolierten Moleküle konnte über das  $A_s/A_p$ -Verhältnis der integralen Absorptionen als parallel zur Oberfläche bestimmt werden. Nach Rechnungen zur potentiellen Energie ist der Adsorptionsplatz eines isolierten  $\text{CO}_2$ -Moleküls auf der  $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche parallel zu dieser über der Verbindungslinie zweier  $\text{Na}^+$ -Ionen ( $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie) [173]. Aus den Adsorptionsisothermen wurde die isostere Adsorptionswärme des Gittergases zu  $32.4 \pm 1.1\text{ kJ/mol}$  bestimmt [168].

Außer unter thermodynamischer Kontrolle, d.h. durch Experimente im Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht, die hier aufgrund der offenbar zu geringen Dichte des 2D-Gittergases von  $\text{CO}_2$ - bzw.  $\text{N}_2\text{O}$ -

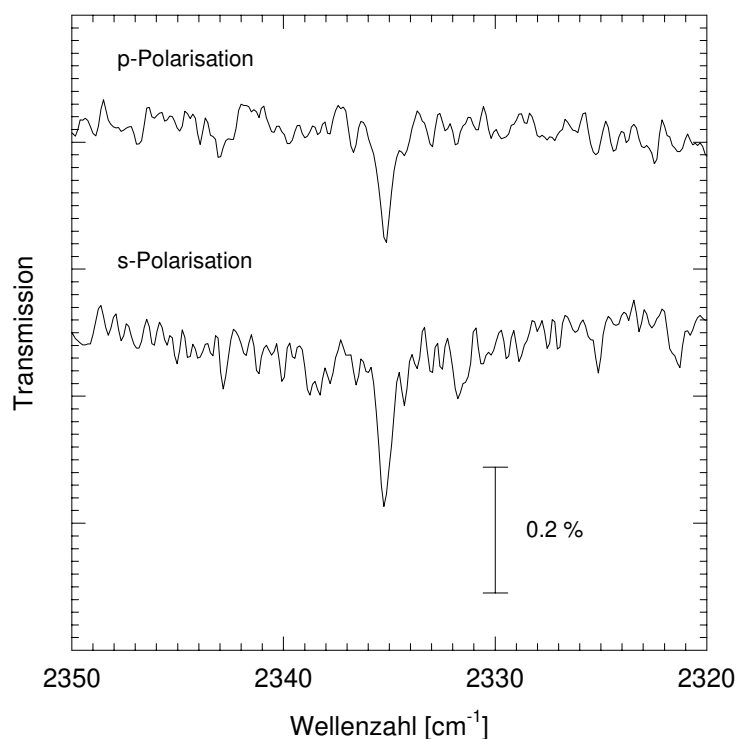


Abb. 5.104: Polarisationsabhängige IR-Spektren isolierter  $\text{CO}_2$ -Moleküle bei einer Adsorptionstemperatur von  $22\text{ K}$  und einer Gesamtgasdosierung von  $0.45\text{ L}$ . Bruker IFS 113v; InSb-Detektor; Auflösung  $0.22\text{ cm}^{-1}$ ; Einfallswinkel  $\alpha = 45^\circ$ .

$\text{MgO}(100)$  zu keinem positiven Nachweis führten, erscheinen Präparation und Nachweis auch unter kinetischer Kontrolle möglich. Damit gelang im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmalig der Nachweis isolierter Moleküle für das System  $\text{CO}_2$ - $\text{MgO}(100)$ , indem eine Adsorptionstemperatur unterhalb der Aktivierungsenergie der Diffusion (hier die niedrigste im Rezipienten I erreichbare Temperatur von  $\sim 20\text{ K}$ ) gewählt und die Gasdosierung zwar integral, aber nur für eine kurze, definierte Zeit vorgenommen wurde. Die in Abbildung 5.104 dargestellten Spektren zeigen bei  $22\text{ K}$  und einer Gasdosierung von umgerechnet  $0.45\text{ L}$  eine scharfe Absorption bei  $2335.2\text{ cm}^{-1}$ , die isolierten  $\text{CO}_2$ -Molekülen an  $\text{MgO}(100)$  zugeschrieben wird.

Ihre Halbwertsbreite beträgt ca.  $0.6 \text{ cm}^{-1}$  in beiden Polarisierungen und ist damit geringer als die der Monolage, wie bereits in der Abschätzung der Nachweisgrenze angenommen. Die integrale Absorption beträgt in p-Polarisation  $0.00138 \text{ cm}^{-1}$ , in s-Polarisation  $0.00192 \text{ cm}^{-1}$ ; es ergibt sich ein  $A_s/A_p$ -Verhältnis von  $\approx 1.41$  als Mittelwert für das in Abbildung 5.104 dargestellte sowie zwei weitere, bei Gasdosierungen von 0.21 L und 0.93 L aufgezeichnete Spektrumpaare. Dieses Absorptionsverhältnis ist mit einer Orientierung (nahezu) parallel zur Oberfläche vereinbar (vgl. Kapitel 3.1.1.1) und wurde auch in zahlreichen theoretischen Rechnungen postuliert: Semi-empirische Rechnungen von GIRARDET et. al [93], SINDO1-Rechnungen im Arbeitskreis JUG [107,323,324] sowie in der Arbeitsgruppe HEIDBERG von SCHÖNEKÄS entwickelte, auf Zwei-Körper-Paar-Potentialen basierende Modelle [173], die von DAGEFÖRDE auf das isolierte  $\text{CO}_2$ -Molekül an der  $\text{MgO}(100)$ -Oberfläche übertragen wurden [322], sagen übereinstimmend als bevorzugte Adsorptionsgeometrie die Orientierung des isolierten  $\text{CO}_2$ -Moleküls parallel zur Oberfläche über der Verbindungslinie der Mg-Kationen vorher. Eine derartige Orientierung wird in auf einer Multipolentwicklung basierenden Energieberechnungen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden, ebenfalls gefunden; Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Kapitel 6.3 zusammengefaßt.

Unter der Annahme, daß die Adsorptionsgeometrie eines isolierten  $\text{CO}_2$ -Moleküls bei 80 K mit der unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen bei ca. 20 K erhaltenen identisch ist, kann auch für 80 K auf eine Orientierung parallel zur Oberfläche geschlossen werden; diese Annahme scheint plausibel durch den Vergleich mit dem System  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(100)$  [168].

Weiterführende Messungen zur 2D-Gasphase werden in Kapitel 5.3.4.3 im Zusammenhang mit der Mobilität des Adsorbates diskutiert.

#### 5.3.4.2 Adsorptionsisothermen und -isobaren

Für die Systeme  $\text{CO}_2$  und - in eingeschränktem Maß -  $\text{N}_2\text{O}$  adsorbiert an  $\text{MgO}(100)$  wurden Adsorptionsisothermen bzw. -isobaren über einen weiten Temperatur- und Druckbereich aufgenommen, um thermodynamische Informationen, insbesondere die Adsorptionswärmen, zu erhalten. Diese Daten lassen durch den Vergleich mit Ergebnissen für  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O-NaCl}(100)$  eine Aussage über den Einfluß des Substrates, z.B. durch die unterschiedlichen Gitterkonstanten und insbesondere die unterschiedliche Ladung der Oberfläche, erhoffen.

Für das System  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$  sind in Abbildung 5.105 repräsentative Ausschnitte aus einer Adsorptionsisotherme bei  $T = 82 \text{ K}$  dargestellt. Bereits bei einem Partialdruck von  $3 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$  wird eine erste Adsorption gefunden. Bei nur geringfügiger Druckerhöhung auf  $5 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$  ändern sich die Spektren deutlich: Die integrale Absorption steigt auf einen Grenzwert an, der danach innerhalb der Meßgenauigkeit über 2-3 Größenordnungen im Druck konstant bleibt. Bei weiterer Erhöhung des Druckes auf  $\sim 5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$  wird erneut ein sprunghafter Anstieg der integralen Absorption beobachtet. Diese drei beschriebenen Bereiche können eindeutig der Untergrundabsorption, der 2D- und der 3D-kondensierten Phase zugeordnet werden. Es wird kein Hinweis auf die Absorptionen eines 2D-Gases gefunden, weder isoliert im Einphasengebiet noch in Koexistenz mit dem 2D-Kondensat. Dieses Resultat gilt für alle aufgenommenen Spektren in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.

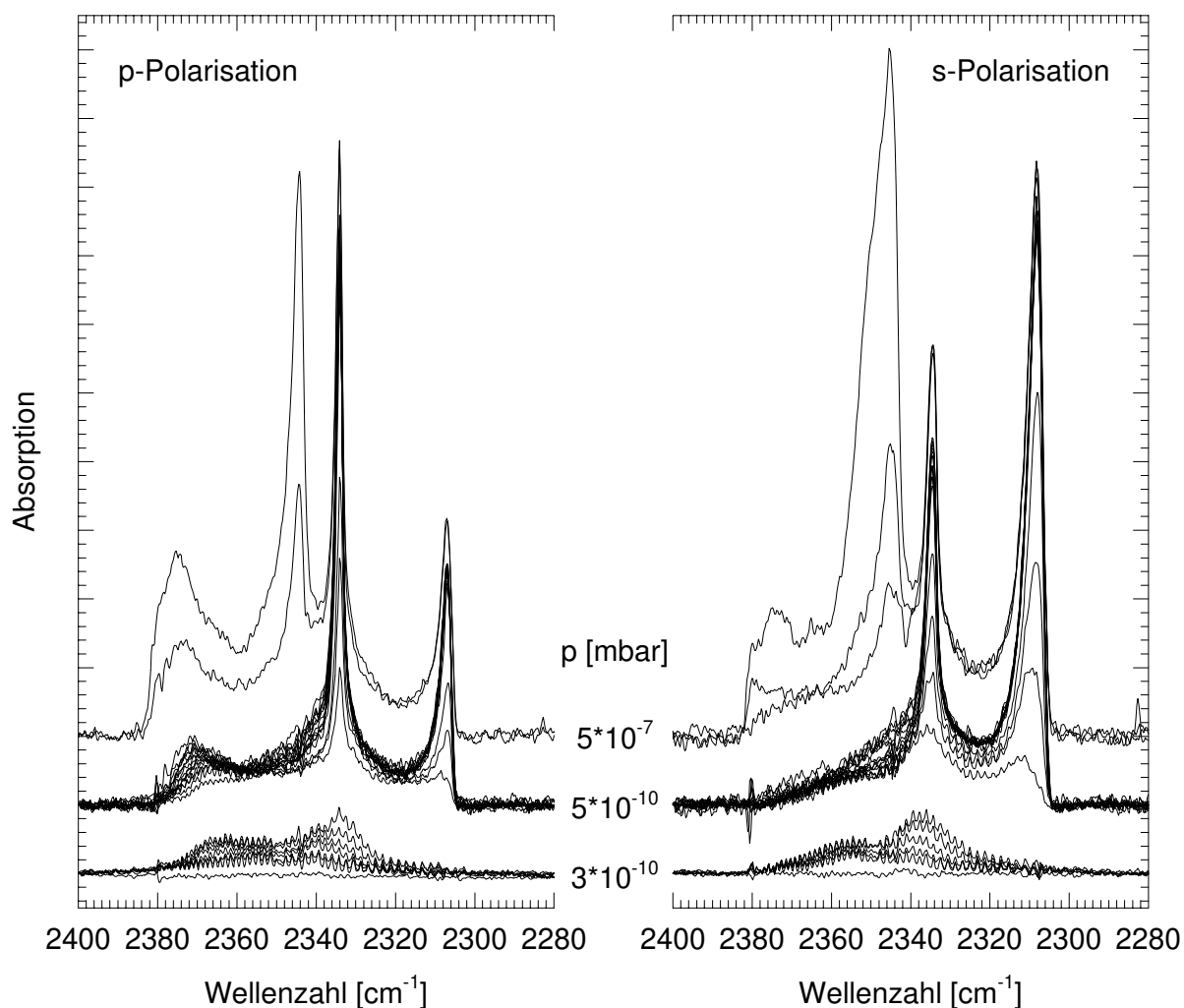


Abb. 5.105: P- und s-polarisierte IR-Spektren von Teilen einer Adsorptionsisotherme für  $\text{CO}_2$ - $\text{MgO}(100)$  bei einer Temperatur von  $T = 82 \text{ K}$ . Bruker IFS 113v; InSb-Detektor; Auflösung  $0.44 \text{ cm}^{-1}$ .

Die aus der in Abbildung 5.105 dargestellten Meßreihe durch Spektrenentfaltung bestimmten integralen Absorptionen sind in Abbildung 5.106 als Funktion des Partialdruckes aufgetragen. Der senkrechte Anstieg zwischen der Absorption in der Submonolage, ausschließlich gekennzeichnet durch die breite Untergrundadsorption, und der Monolage ist ein Hinweis auf eine Phasenumwandlung erster Ordnung; der Beweis hierfür könnte erbracht werden, wenn im Koexistenzbereich beider Phasen der Nachweis der Konstanz der Dichten möglich wäre. Dies ist für die Adsorptionssysteme  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{MgO}(100)$  nicht möglich, da die Dichte des zweidimensionalen Gases, wie beschrieben, unter der Nachweisgrenze liegt; für das System  $\text{CO}_2$ - $\text{NaCl}(100)$  konnte dieser Nachweis geführt werden [168].

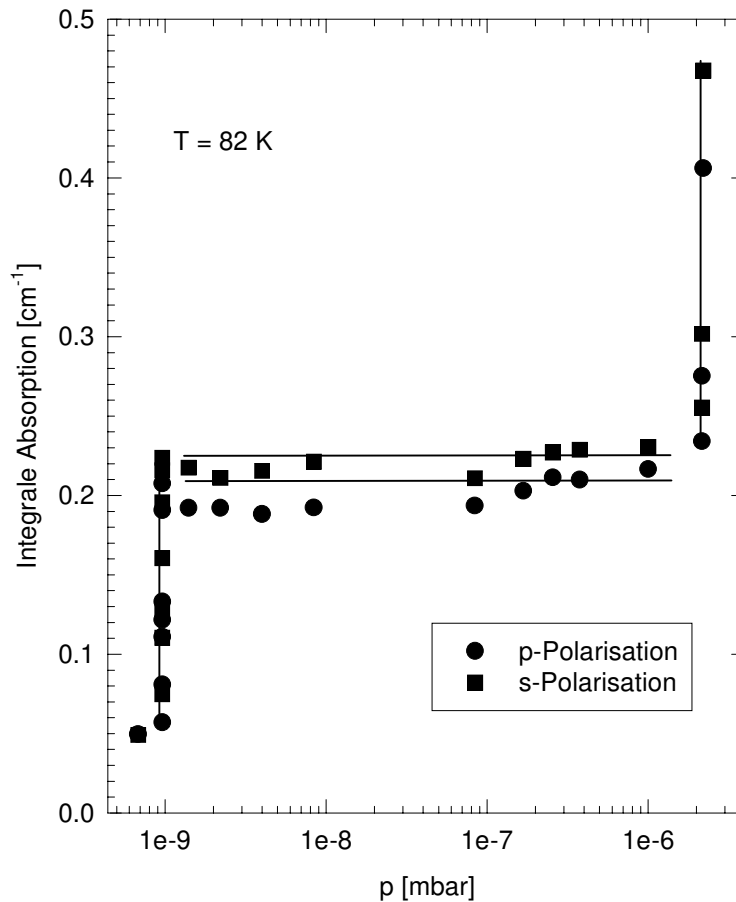


Abb. 5.106: Integrale Absorptionen der  $\text{CO}_2$ -MgO(100)-Adsorptionsisotherme aus Abbildung 5.105 als Funktion des  $\text{CO}_2$ -Partialdruckes bei  $T = 82 \text{ K}$ .

In Abbildung 5.107 sind die aus acht verschiedenen Meßreihen erhaltenen Adsorptionsisothermen in p- und s-Polarisation für  $\text{CO}_2$ -MgO(100) im Temperaturbereich von 80-102 K dargestellt. Generell fällt auf, daß unabhängig von der Temperatur der Sprung auf Maximalbelegung für das Temperaturintervall von 80-93 K immer bei ca.  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar erfolgt; außerdem variiert diese und wird insbesondere oberhalb von 90 K kleiner. Beides steht im Widerspruch zu dem erwarteten „idealen“ Verhalten, wie es z.B. für  $\text{CO}_2$ -NaCl(100) gefunden wurde [168]. Eine detaillierte Auswertung der Daten, wie dort vorgestellt, kann aufgrund des praktisch identischen "Sprungdruckes" für  $\text{CO}_2$ -MgO(100) nicht erfolgen. Es ist nur möglich, eine erste Abschätzung über die isostere Adsorptionswärme der Schicht zu treffen: Da hier zwar ein vergleichbarer Temperaturbereich wie für  $\text{CO}_2$ -NaCl(100) überschritten wurde, der senkrechte Anstieg der Belegung aber immer bei deutlich niedrigeren Drücken um ca.  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar erfolgt, kann angenommen werden, daß die isostere Adsorptionswärme für  $\text{CO}_2$ -MgO(100) höher sein muß als für  $\text{CO}_2$ -NaCl(100), d.h. größer als ca.  $35.6 \pm 1.3 \text{ kJ/mol}$ .



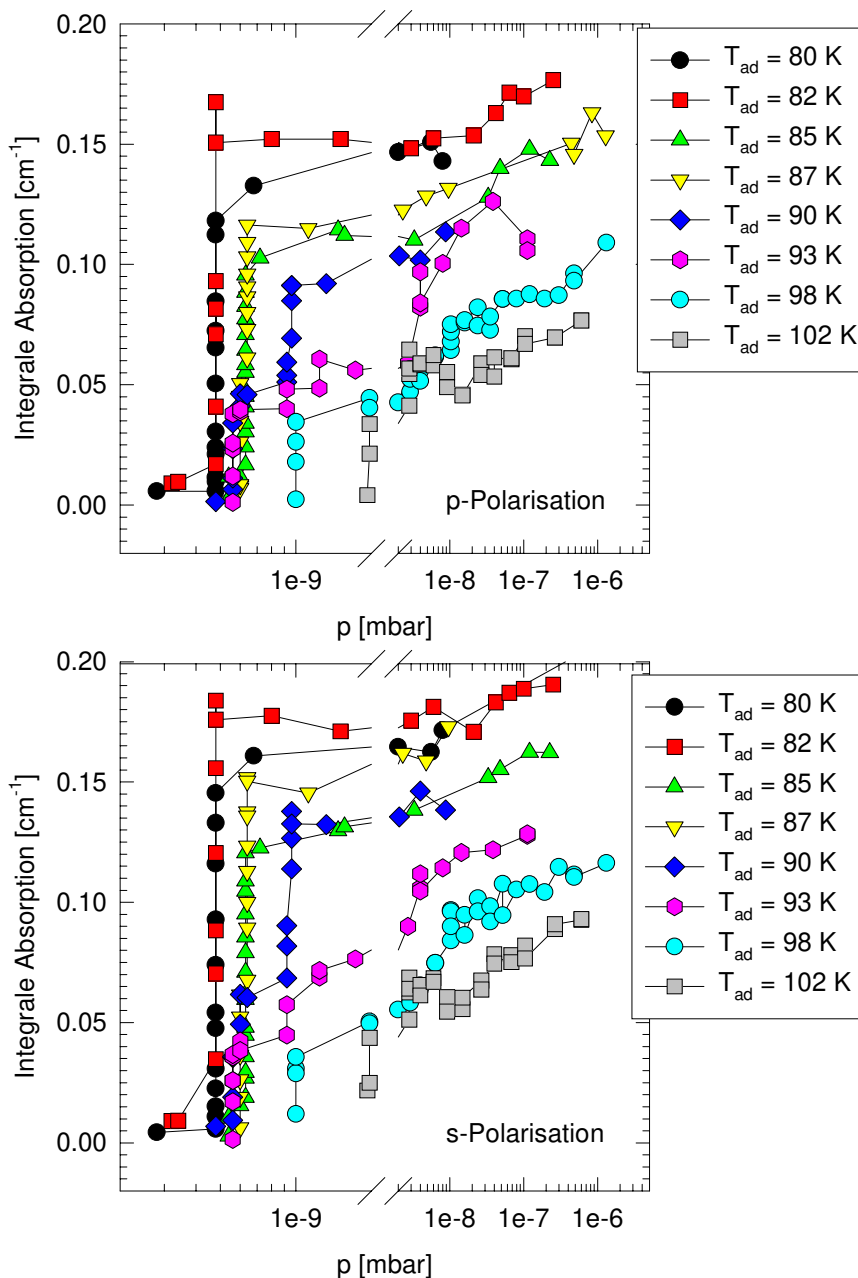


Abb. 5.107: Adsorptionsisothermen von CO<sub>2</sub>-MgO(100) im Temperaturintervall von 80-102 K. Zu beachten ist die unterhalb von 10<sup>-9</sup> mbar geänderte Skalierung, die nur so überhaupt Unterschiede in den Isothermen sichtbar macht.

Als Ursache für den beobachteten Verlauf müssen mehrere Gründe in Betracht gezogen werden. Zum einen ist der Übergang von der Tief- in die Hochtemperaturphase zu berücksichtigen, da in den vorgestellten Messungen der Existenzbereich beider Phasen durchlaufen wird. Wie in Kapitel 5.3.3 diskutiert, unterscheidet sich das Wachstum der Hochtemperaturphase grundlegend von dem der Tieftemperaturphase; es wird keine Sättigung der Adsorption gefunden, und die integralen Absorptionen der Phasen sind unterschiedlich. Dies betrifft insbesondere die Isothermen bei 98 K und 102 K, bei denen auch der Belegungssprung zu höheren Drücken verschoben ist. Im Verlauf der hier präsentierten Untersuchungen wurde darüber hinaus gefunden, daß die Umwandlungstemperatur bei ca. 95 K

kein hinreichendes Kriterium ist, sondern daß auch die Präparationsgeschwindigkeit Einfluß auf die Qualität der ausgebildeten Phase hat und sogar bestimmen kann, welche Phase sich bildet (vgl. Kapitel 5.1.3.4). Dieser Umstand ist in der Nähe des Umwandlungspunktes der beiden Phasen sicherlich zu berücksichtigen und kann unter Umständen die beobachteten Abweichungen relativ zur Sättigungsbelegung bei 80 K erklären; er deutet darauf hin, daß der für alle Temperaturen vergleichbare beobachtete Sprungdruck auf eine Verquickung thermodynamischer und kinetischer Parameter zurückzuführen ist. Insgesamt zeigen diese Messungen, daß die angestrebten Untersuchungen unter den experimentellen Gegebenheiten kaum bzw. nicht durchführbar sind. Die kleinsten eingestellten Partialdrücke lagen bei ca.  $3 \cdot 10^{-10}$  mbar und damit nur um einen Faktor von 2-3 über dem bei Meßtemperatur erreichten Basisdruck in der Apparatur; niedrigere Anfangswerte sind experimentell kaum einstellbar. Außerdem wird in diesem Druckbereich das Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht erst im Zeitraum von vielen Minuten bis zu einigen Stunden eingestellt; bei noch niedrigeren Drücken verlängert sich die Zeit weiter und führt damit zusätzlich zu einer Verschlechterung der Oberfläche z.B. durch Kontamination, die experimentell nicht systematisch erfaßt und damit in der Auswertung nicht berücksichtigt werden kann. Dies äußert sich unter Umständen auch in der in Kapitel 5.3.3. beschriebenen Abhängigkeit der jeweils ausgebildeten Phase vom Präparationsdruck.

Für das Adsorptionssystem  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$  kann daher hier zusammenfassend nur gesagt werden, daß die isostere Adsorptionswärme der Tieftemperaturphase größer sein sollte als die für das System  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(100)$  gefundene Wärme von  $q_{\text{st}}^{\text{s}} = 35.6 \pm 1.3$  kJ/mol [168]. Eine weitere Abschätzung anhand der Meßergebnisse erscheint nicht gerechtfertigt. Ein Nachweis der zweidimensionalen Gasphase war bei Temperaturen oberhalb 80 K nicht möglich.

Im folgenden werden kurz die Ergebnisse für das System  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  beschrieben. Auch hier wird im Einklang mit dem System  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$  kein Gittergas beobachtet. Es wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit jeweils drei Adsorptionsisothermen und Adsorptionsisobaren aufgenommen. Ähnlich wie für  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$  wird bei isothermer Adsorption von  $\text{N}_2\text{O}$  bei 80 K oberhalb  $p(\text{N}_2\text{O}) = 3 \cdot 10^{-9}$  mbar ein senkrechter Anstieg der integralen Absorption gefunden, der auf eine Phasenumwandlung erster Ordnung hindeutet. Im Gegensatz zu  $\text{CO}_2$  ist für  $\text{N}_2\text{O}$  in den drei Isothermen jedoch die erwartete Abhängigkeit des Sprungdruckes von der Temperatur zu beobachten. Daraus kann unter Annahme vergleichbarer Haftkoeffizienten direkt geschlossen werden, daß die isostere Adsorptionswärme für das System  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  kleiner ist als für  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$ . Allerdings wird auch für  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  gefunden, daß die Steigung des Sprungs in der Isothermen mit zunehmender Temperatur nicht mehr so steil verläuft und daß die erreichte maximale integrale Absorption bei höheren Temperaturen abnimmt. Daher ist auch hier ein Einfluß sowohl des Überschreitens der Existenzbereiche der beiden Adsorbatphasen als auch der Präparationsgeschwindigkeit anzunehmen.

In den Adsorptionsisobaren von  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  ist oberhalb von der Sprungtemperatur die Adsorption von  $\text{N}_2\text{O}$  an Defekten bzw. in der Hochtemperaturphase zu beobachten. Nach Erniedrigung der Temperatur wachsen Absorptionen, die der Tieftemperaturphase zuzuordnen sind; bei diesen Temperaturen kann dann das Wachstum der Monolage bis zur Sättigungsbelegung verfolgt werden. Dieses Verhalten steht ebenfalls im Einklang mit einer Phasenumwandlung erster Ordnung und dem Wachstum großer Inseln.

Eine Auswertung der Adsorptionsisothermen und -isobaren im Rahmen der gängigen Verfahren (s. z.B. [168]) wurde versucht; wie aufgrund des beschriebenen Verhaltens zu erwarten war, ergaben sich jedoch keine sinnvollen Werte, so daß auf eine weitere Vorstellung hier verzichtet wird. Festgehalten werden soll jedoch, daß der experimentelle Vergleich von Adsorptionssystemen untereinander ergibt, daß (a)  $\text{CO}_2$ - $\text{MgO}(100)$  offenbar eine größere Adsorptionswärme als  $\text{CO}_2$ - $\text{NaCl}(100)$  mit  $35.6 \pm 1.3$  kJ/mol [168] und (b)  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{MgO}(100)$  eine kleinere als  $\text{CO}_2$ - $\text{MgO}(100)$  besitzt.

### 5.3.4.3 Mobilität des Adsorbats

Für ein tieferes Verständnis nicht nur der Adsorbat-Thermodynamik, sondern insbesondere der Beschreibung durch verschiedene Adsorptionsmodelle ist die Kenntnis der Mobilität der zweidimensionalen Phasen von Bedeutung; im folgenden werden erste Untersuchungen zu dieser Thematik für die Systeme  $\text{CO}_2$ - und eingeschränkt auch  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{MgO}(100)$  vorgestellt. An unter UHV gespaltenen  $\text{MgO}(100)$ -Einkristallflächen wurden hierzu im Rezipienten I verschiedene Meßserien in Transmissions- und Reflexionsgeometrie durchgeführt; aufgrund der maximal erreichbaren tiefsten Temperatur von ca. 20 K und der Temperaturungenauigkeit von ca.  $\pm 3$  K müssen dabei jedoch relativ hohe Fehlergrenzen angenommen werden, so daß die Ergebnisse nur als erste Anhaltspunkte gewertet werden sollten.

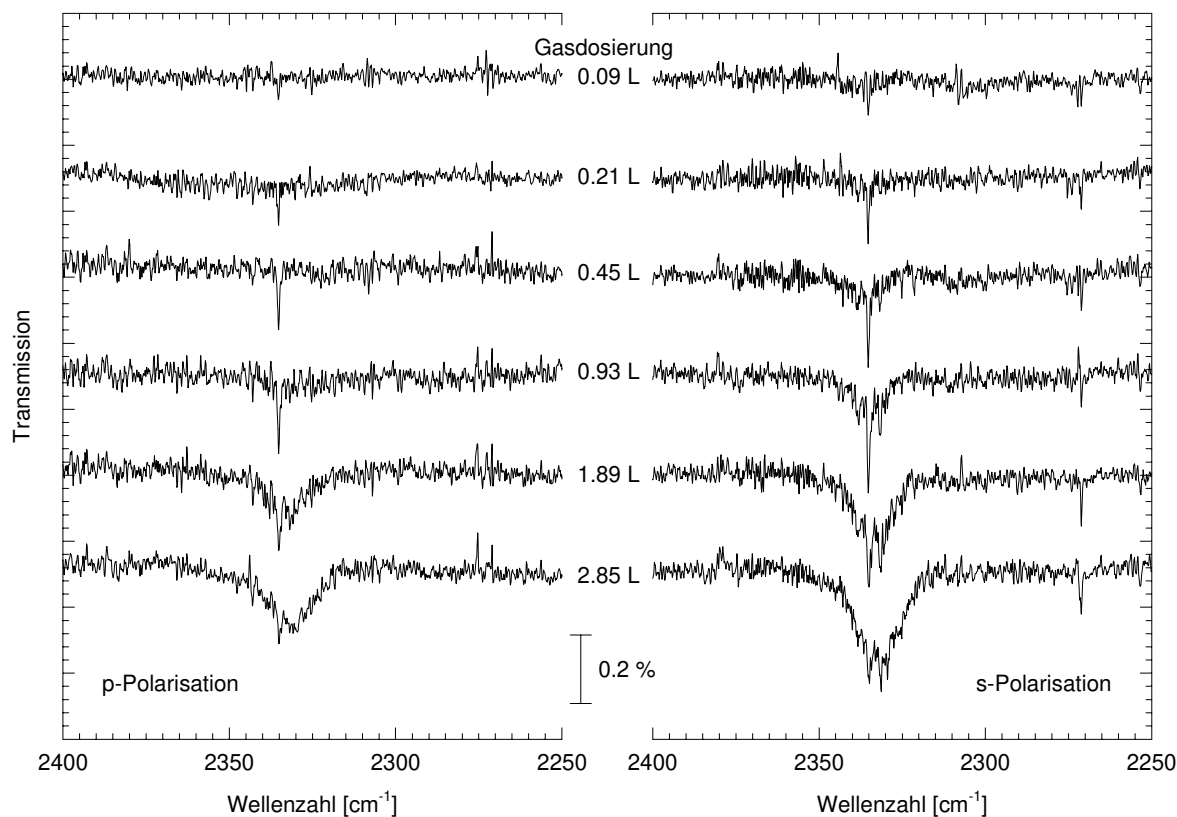


Abb. 5.108: P- und s-polarisierte IR-Spektren von  $\text{CO}_2$ - $\text{MgO}(100)$  bei verschiedenen Submonolagenbedeckungen und einer Adsorptionstemperatur von 20 K. Bruker IFS 113v; InSb-Detektor; Auflösung  $0.22 \text{ cm}^{-1}$ .

### Die Submonolage bei verschiedenen Bedeckungen

Für die Präparation der bereits in Kapitel 5.3.4.1 vorgestellten Submonolage bei tiefen Temperaturen wurden nach Einkühlen der Proben auf tiefste Meßtemperatur Referenz- und Basisspektren aufgenommen und anschließend durch integralen Gaseinlaß für eine bestimmte Zeit Gas definiert dosiert. In Abbildung 5.108 sind Transmissionsspektren des Adsorbates  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$  bei zunehmender Belegung dargestellt, die für die jeweils angegebene Gasdosierung in Langmuir erhalten wurden. Bereits nach einer Dosierung von 0.09 L wird in den Spektren die Absorption des zweidimensionalen Gases bei  $2335.2\text{ cm}^{-1}$  beobachtet; sie gewinnt mit zunehmender Belegung bis zu 0.93 L an Intensität. Gleichzeitig wächst eine breite Absorption bei  $\sim 2330\text{ cm}^{-1}$  sowie eine scharfe Bande in s-Polarisation bei  $\sim 2332\text{ cm}^{-1}$ . Bei weiterer Gasdosierung nimmt die Intensität der Bande, die dem zweidimensionalen Gas zugeordnet wird, ab, und die breite Absorption gewinnt an Intensität, wobei sich ihre Halbwertsbreite vergrößert und die Frequenz leicht zu niedrigeren Wellenzahlen verschiebt. Bei einer Dosierung von 2.85 L entspricht die Belegung der Oberfläche mit 2D-Gas nur noch der bei 0.09 L gefundenen.

Die breite Absorption bei  $\sim 2332\text{ cm}^{-1}$  entspricht nicht der beschriebenen, auf Defektadsorption zurückgeführten Absorption des Untergrundes, da sie frequenzverschoben beobachtet wird und eine abweichende Polarisationsabhängigkeit aufweist; sie wird daher vorläufig der ungeordneten Adsorption in einer amorphen Phase zugeschrieben.

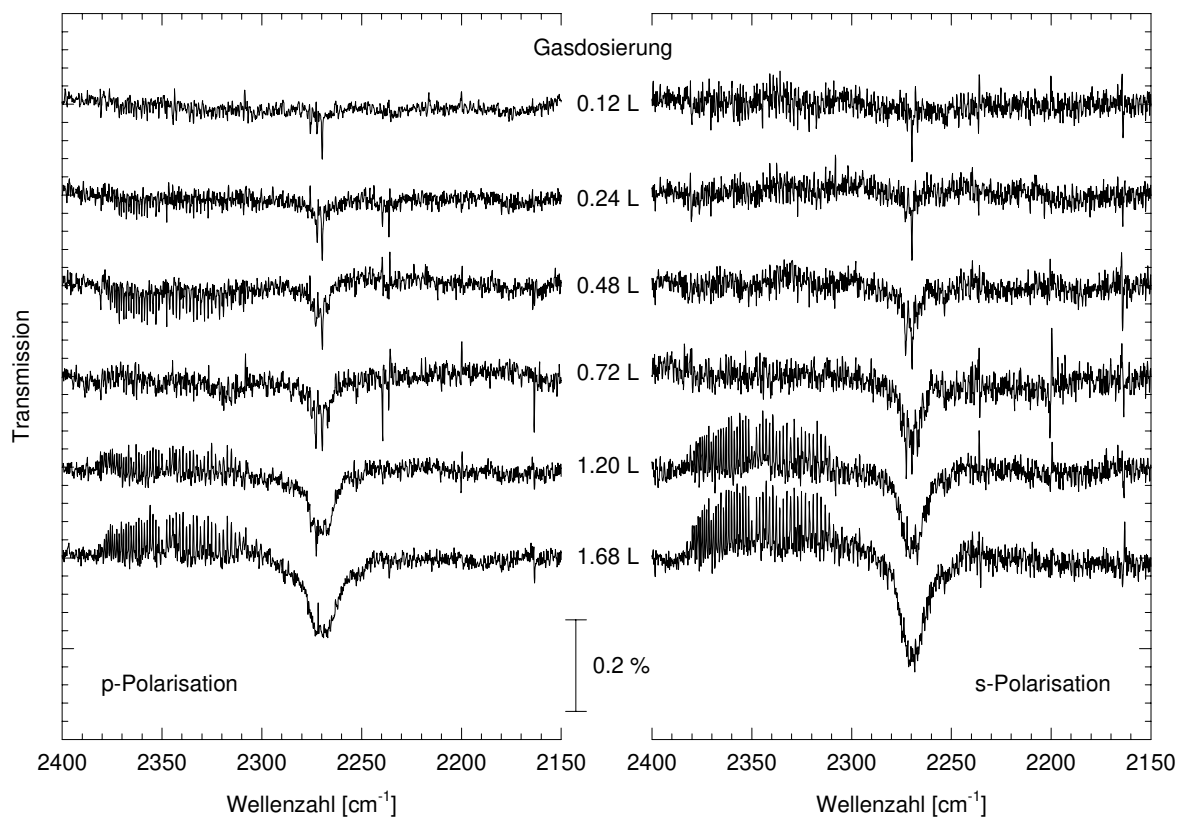


Abb. 5.109: P- und s-polarisierte IR-Spektren von  $^{13}\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$  bei verschiedenen Submonolagenbedeckungen und einer Adsorptionstemperatur von 21 K. Bruker IFS 113v; InSb-Detektor; Auflösung  $0.22\text{ cm}^{-1}$ .

In Abbildung 5.109 werden vergleichbare Resultate einer Meßserie zur Adsorption von  $^{13}\text{CO}_2$  an MgO(100) vorgestellt; die Absorptionsfrequenz des 2D-Gases des Isotopomers  $^{13}\text{CO}_2$  liegt bei  $2269.7\text{ cm}^{-1}$ . Die in den Spektren zu beobachtende zweite, intensive Absorption bei  $2273\text{ cm}^{-1}$  wird auf eine Störung zurückgeführt, da sie insbesondere in den p-polarisierten Spektren sowohl als Absorption als auch als erhöhte Transmission auftritt, was auf ein Artefakt aufgrund einer Welle im Interferogramm hinweist.

In Abbildung 5.110 sind Spektren zur Belegungsabhängigkeit des zweidimensionalen Gases in Reflexionsgeometrie gezeigt. Qualitativ ergibt sich bezüglich des zweidimensionalen Gases das gleiche Verhalten wie in Transmissionsanordnung. Interessant ist, daß diese Spektren, wie auch die Monolage, in p-Polarisation durch Absorptionsbanden, in s-Polarisation dagegen durch Banden erhöhter Reflektivität charakterisiert sind.

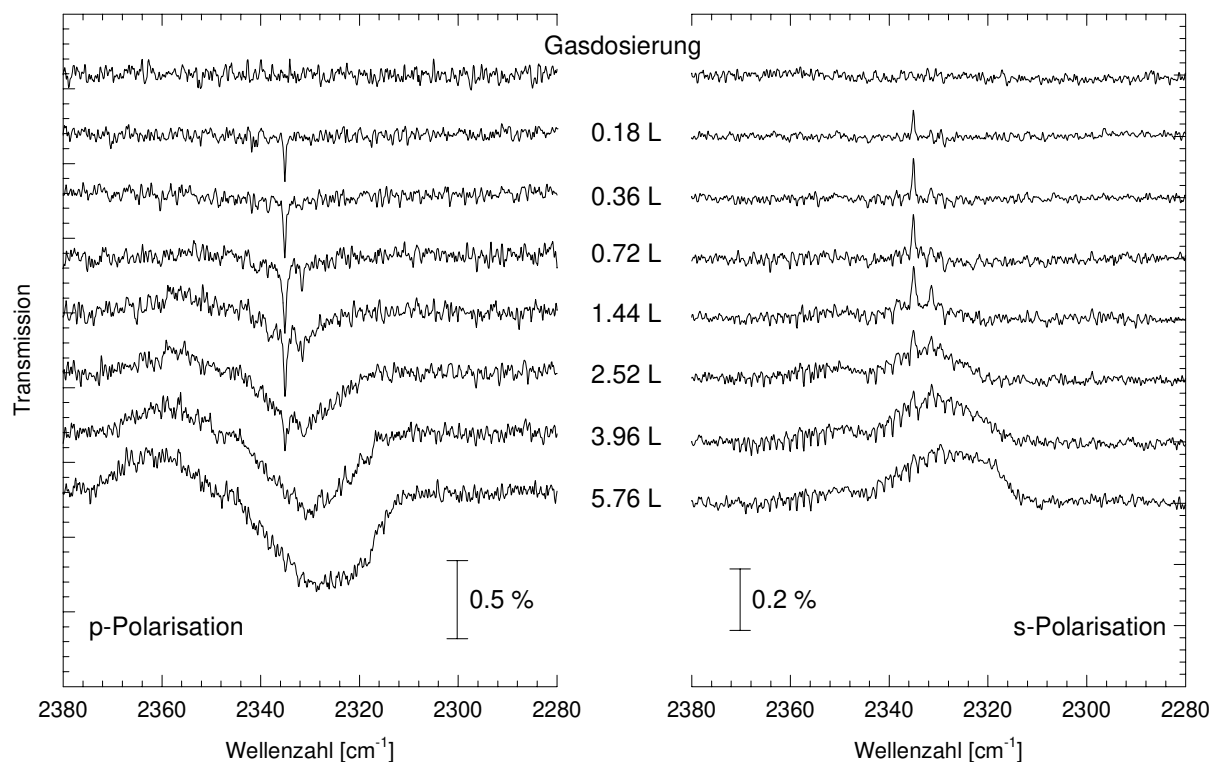


Abb. 5.110: P- und s-polarisierte IR-Spektren von  $\text{CO}_2$ -MgO(100) bei verschiedenen Submonolagenbedeckungen und einer Adsorptionstemperatur von 21 K, gemessen in Reflexionsanordnung im Rezipienten I. Bruker IFS 120 HR; InSb-Detektor; Auflösung  $0.2\text{ cm}^{-1}$ .

Abschließend soll in diesem Abschnitt eine analoge Meßserie für das Adsorbat  $\text{N}_2\text{O}$ -MgO(100) vorgestellt werden; die polarisationsabhängigen Spektren werden in Abbildung 5.111 gezeigt. Für  $\text{N}_2\text{O}$  kann erst bei einer Gasdosierung von 1.26 L eine Bande detektiert werden; diese Absorption bei  $2228\text{ cm}^{-1}$  ist allerdings offenbar nicht dem zweidimensionalen Gas zuzuordnen, sondern repräsentiert mit einer Halbwertsbreite von ca.  $10\text{ cm}^{-1}$  bereits die amorphe Phase, die auch für  $\text{N}_2\text{O}$  gefunden wird. Mit zunehmender Gasdosierung gewinnt sie an Intensität, ohne daß in den Spektren ein Hinweis auf das Gittergas gefunden werden kann. Dieses Resultat kann entweder dadurch erklärt werden, daß die Intensität des Gittergases auch unter diesen experimentellen Bedingungen unterhalb der erreichbaren

Nachweisgrenze liegt, oder dadurch, daß die Aktivierungsenergie der Diffusion der isolierten  $\text{N}_2\text{O}$ -Moleküle auf der  $\text{MgO}(100)$ -Oberfläche so gering ist, daß sie bei 24 K bereits überwunden werden kann. Eine abschließende Klärung der Ursache konnte in den hier durchgeführten Experimenten nicht erfolgen, da in den Messungen schon das Tieftemperaturlimit des Rezipienten I erreicht war. Die weiter unten für  $\text{CO}_2$ - $\text{MgO}(100)$  vorgestellten Beobachtungen deuten jedoch darauf hin, daß die Aktivierungsenergie der Diffusion tatsächlich gering ist.

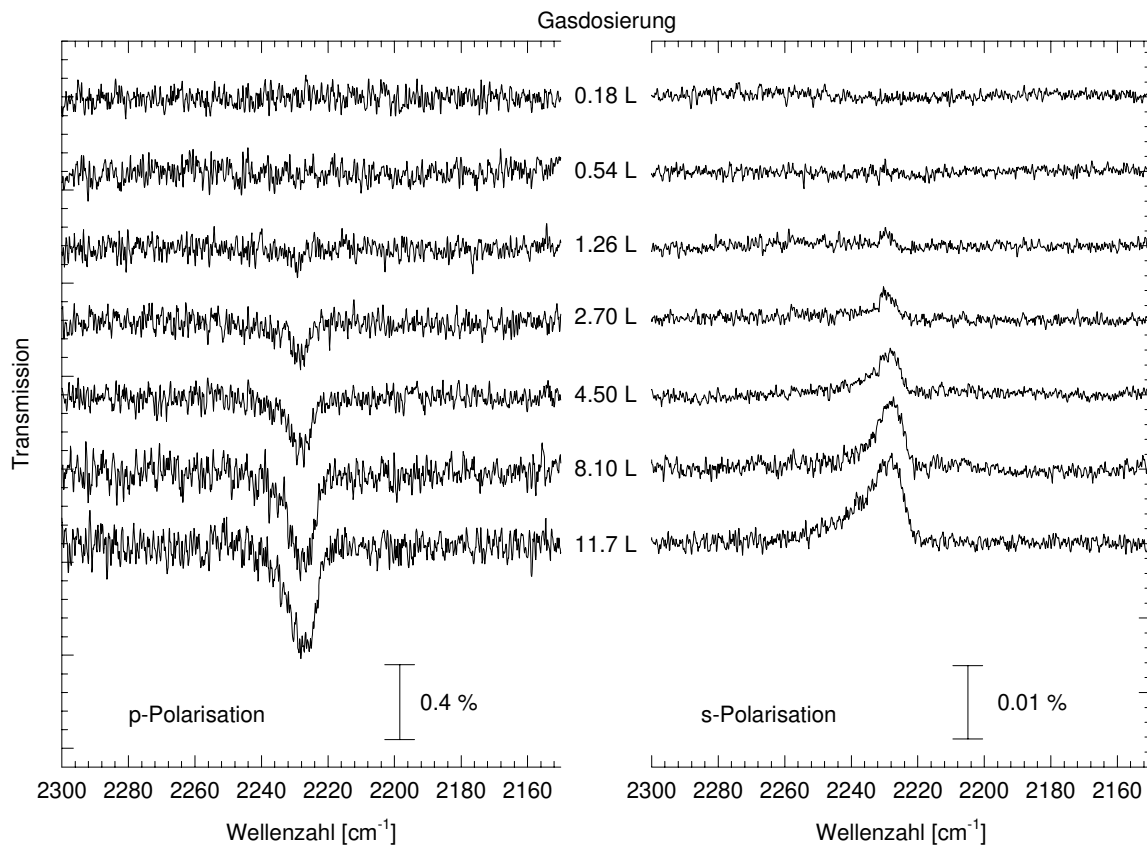


Abb. 5.111: P- und s-polarisierte IR-Spektren von  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{MgO}(100)$  bei verschiedenen Submonolagenbedeckungen und einer Adsorptionstemperatur von 24 K, aufgenommen in Reflexionsgeometrie. Bruker IFS 120 HR; InSb-Detektor; Auflösung  $0.22 \text{ cm}^{-1}$ .

#### Zeitliche Konstanz der Bedeckung

Um Aussagen über die Mobilität des Adsorbates  $\text{CO}_2$ - $\text{MgO}(100)$  treffen zu können, muß sichergestellt sein, daß die Präparation der Schicht zunächst bei einer Temperatur erfolgt, für die in moderaten Zeiträumen keine Diffusion der Moleküle auf der Oberfläche beobachtet werden kann. Um dies zu belegen, wurde in einer Messung eine Submonolagenbedeckung bei einer Adsorptionstemperatur von 23 K präpariert, und unter konstanten experimentellen Bedingungen wurden dann bei einem Restgasdruck von  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar im Rezipienten I polarisationsabhängige Spektren als Funktion der Zeit aufgenommen; sie sind in Abbildung 5.112 dargestellt. Während eines Zeitraums von einer Stunde konnte unter den gegebenen experimentellen Bedingungen keine Änderung in den Spektren beobachtet werden, woraus geschlossen werden kann, daß bei 23 K die Mobilität des  $\text{CO}_2$  an der  $\text{MgO}(100)$ -Oberfläche sehr gering ist. Der relativ kurze Beobachtungszeitraum wurde aufgrund des hohen Ver-

brauchs von flüssigem Helium gewählt, ist aber für die im folgenden vorgestellten Messungen hinreichend.

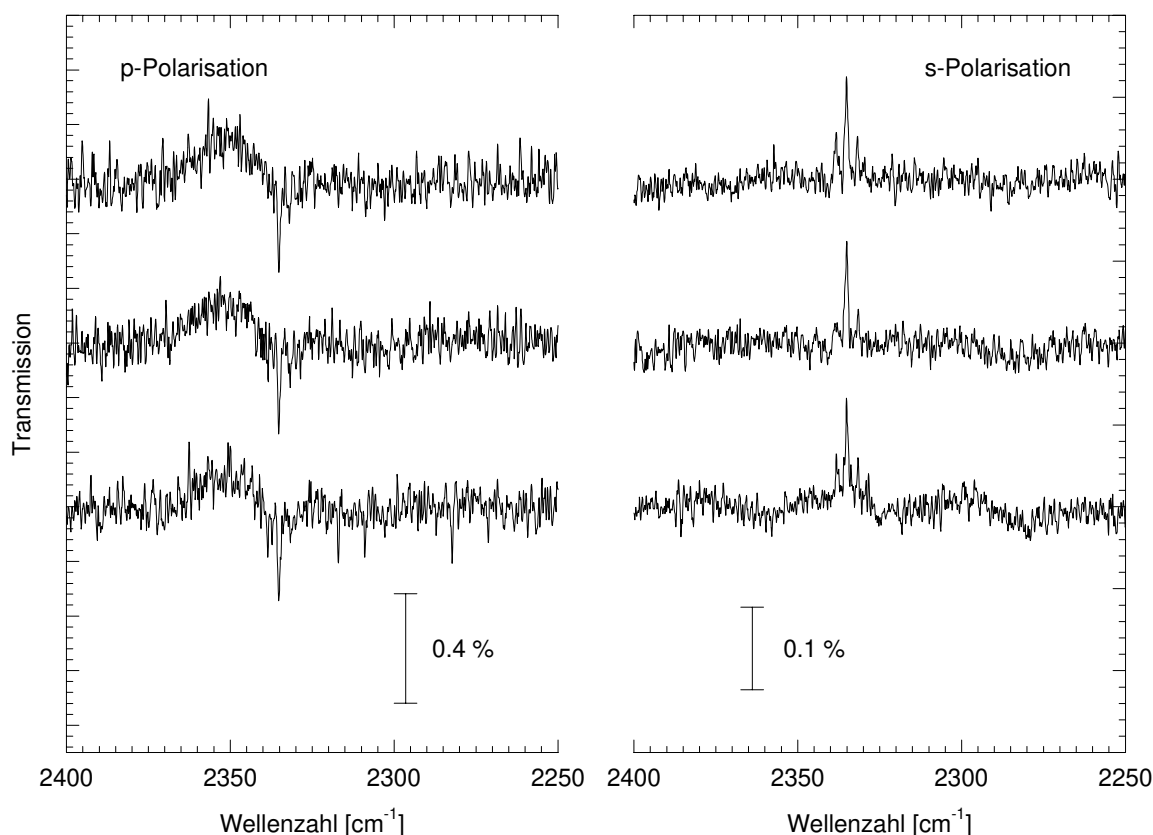


Abb. 5.112: Polarisationsabhängige IR-Spektren der Submonolage  $\text{CO}_2$ - $\text{MgO}(100)$  bei einer Adsorptionstemperatur von 23 K, gemessen über einen Zeitraum von einer Stunde. Bruker IFS 120 HR; InSb-Detektor; Auflösung  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ ; Reflexionsgeometrie.

### Temperaturabhängigkeit

Die Temperaturabhängigkeit der Spektren des zweidimensionalen Gases und der amorphen Phase wurde in einem Intervall von  $\sim 20 \text{ K}$  bis  $80 \text{ K}$  untersucht. Das Adsorbat wurde dabei durch integrale Dosierung von ca.  $2.85 \text{ L}$  bei  $22 \text{ K}$  hergestellt und anschließend wurde bei geschlossener Gaszufuhr die Temperatur schrittweise erhöht. Um sicherzustellen, daß ein Gleichgewichtszustand erreicht war, wurden jeweils mindestens zwei Spektrenpaare aufgenommen. Eine derartige Spektrenserie ist für das Adsorbat  $\text{CO}_2$ - $\text{MgO}(100)$  in Abbildung 5.113 dargestellt. Ausgehend von der breiten Absorption bei  $\sim 2330 \text{ cm}^{-1}$  und der aufgrund der Adsorbatdichte an der Oberfläche nur noch sehr wenig intensiven Absorption des zweidimensionalen Gases bei  $2335.2 \text{ cm}^{-1}$  wird bei Temperaturerhöhung und konstanter integraler Absorption beobachtet, daß sich die Bandenform verändert, bis bei  $T = 38 \text{ K}$  eindeutig zwei Absorptionen auftreten. Bei weiterer Temperaturerhöhung findet zwischen  $66$  und  $79 \text{ K}$  Desorption statt; erneute Gasdosierung bei  $79 \text{ K}$  führt zur Ausbildung der Tieftemperaturphase des Adsorbates. Der Befund, daß das zweidimensionale Gas bereits nach der ersten Temperaturerhöhung auf  $26 \text{ K}$  nicht mehr nachzuweisen ist, und die bei  $38 \text{ K}$  beobachteten zwei Absorptionen, deren Aufspaltung etwas geringer als bei  $80 \text{ K}$  ist, zeigen, daß Diffusion einzelner  $\text{CO}_2$ -Moleküle offenbar bereits

zwischen 22 und 26 K einsetzt, und daß Umorientierungsprozesse, die zur Ausbildung geordneter Strukturen führen, oberhalb von ca. 38 K stattfinden können. Untersuchungen zur Diffusion werden im nächsten Abschnitt noch etwas detaillierter beschrieben.

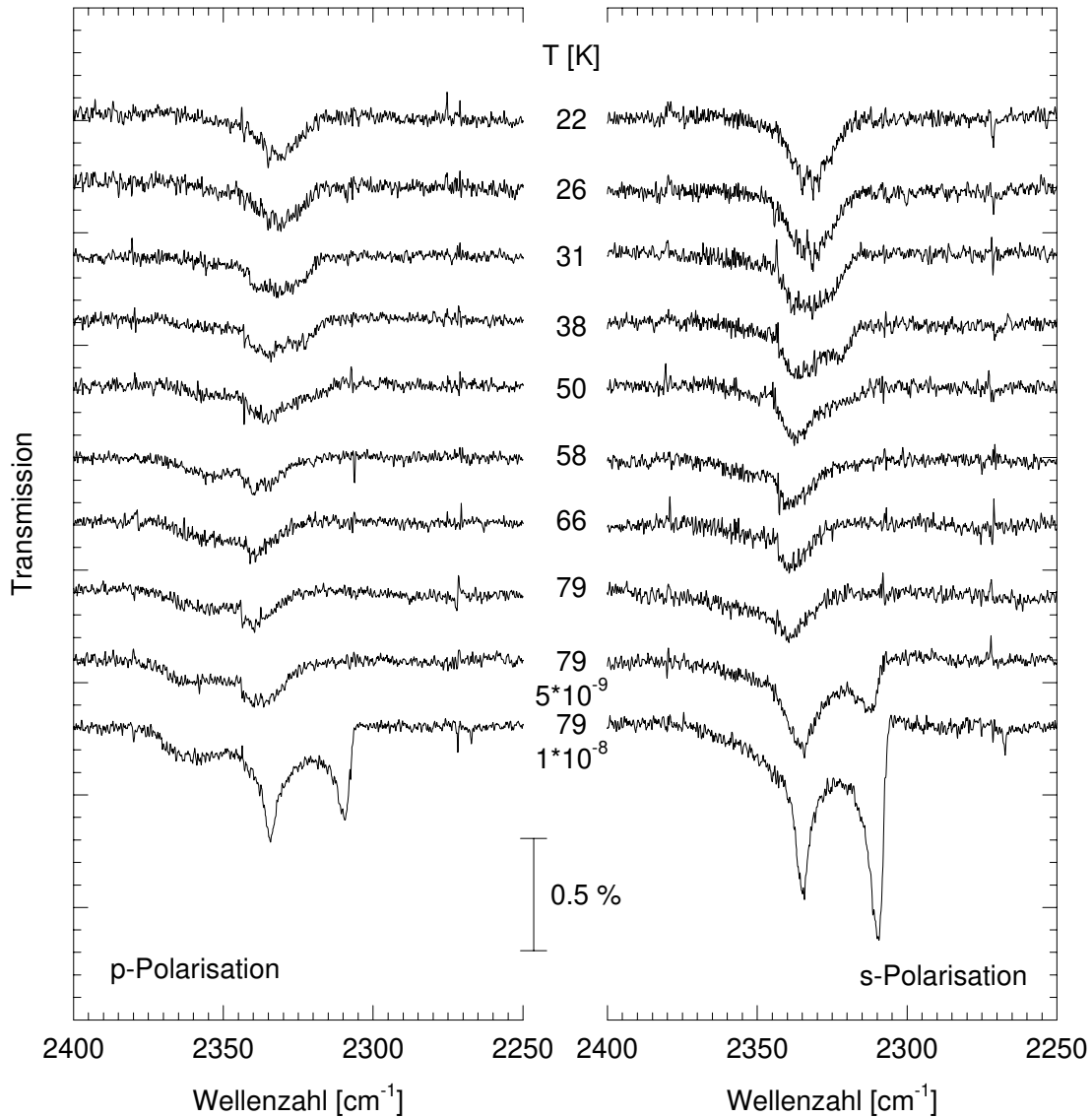


Abb. 5.113: P- und s-polarisierte IR-Spektren des Adsorbates CO<sub>2</sub>-MgO(100) als Funktion der Temperatur in einem Intervall von 22 K bis 79 K. Bruker IFS 113v; InSb-Detektor; Auflösung 0.22 cm<sup>-1</sup>.

Eine vergleichbare Meßserie wurde in Reflexionsgeometrie durchgeführt; auch sie zeigt, daß nach Diffusion des 2D-Gases eine amorphe Phase gebildet wird, die nicht der Gleichgewichtsstruktur entspricht. An dieser Probe setzen bei Temperaturerhöhung über 39 K Umorientierungsprozesse ein, in deren Folge eine Aufspaltung der breiten Absorption in zwei Banden gefunden wird; sie erfahren bei konstanter Oberflächenbelegung eine kontinuierliche Frequenzverschiebung, bis bei 69 K die Frequenzen der Tieftemperaturphase erreicht sind (s. Abbildung 5.114).



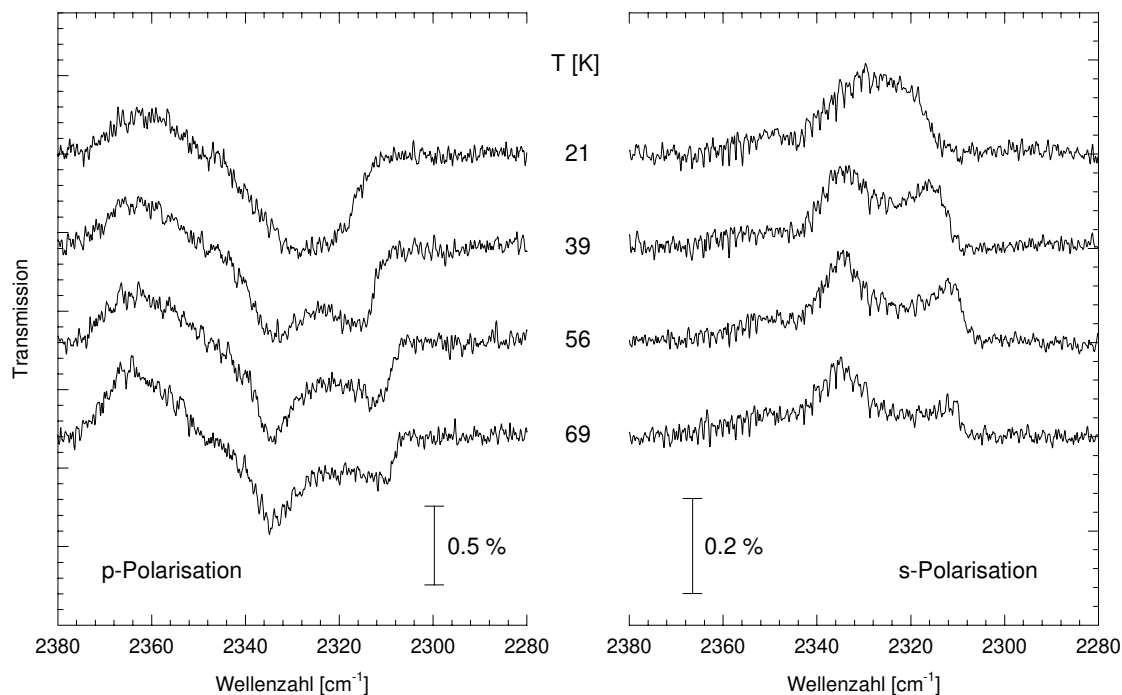


Abb. 5.114: P- und s-polarisierte IR-Spektren des Adsorbates  $\text{CO}_2$ -MgO(100) als Funktion der Temperatur im Intervall von 21 K bis 69 K, aufgenommen in Reflexionsgeometrie. Bruker IFS 120 HR; InSb-Detektor; Auflösung  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ , Einfallswinkel  $\alpha = 67.5^\circ$ .

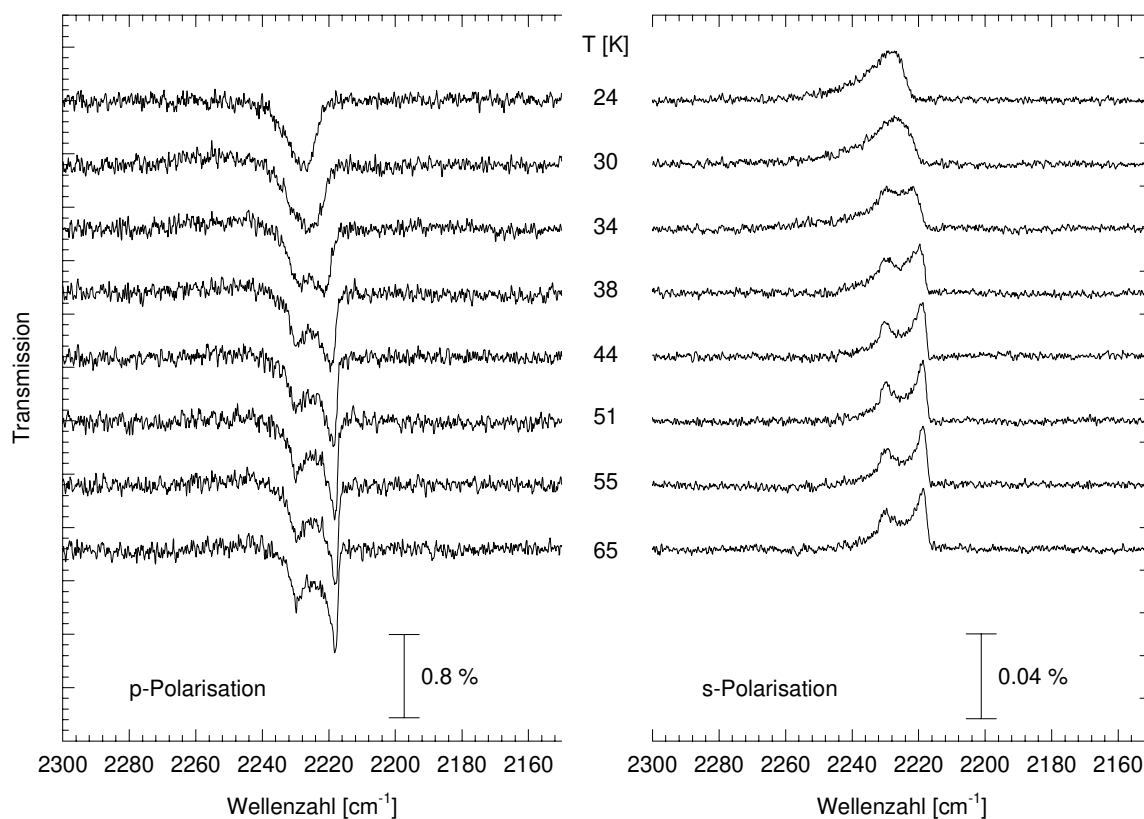


Abb. 5.115: P- und s-polarisierte IR-Spektren des Adsorbates  $\text{N}_2\text{O}$ -MgO(100) als Funktion der Temperatur im Intervall von 24 K bis 65 K, aufgenommen in Reflexionsgeometrie. Bruker IFS 120 HR; InSb-Detektor, Auflösung  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ , Einfallswinkel  $\alpha = 67.5^\circ$ .

In Abbildung 5.115 sind die Resultate eines vergleichbaren Experimentes für das Adsorptionssystem  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  dargestellt. Die Ausgangsbelegung ist hier gegenüber den in Abbildung 5.113 und 5.114 gezeigten Spektren noch weiter erhöht. Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt, ist auch in diesem Experiment das gefundene Verhalten dem des  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$  vergleichbar: Bei einer Temperatur von 34 K wird für  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  beobachtet, wie die breite Absorption in zwei Banden aufspaltet, die bei 51 K die Absorptionsfrequenzen der bei 80 K präparierbaren Monolage aufweisen.

Abschließend soll noch angemerkt werden, daß die Orientierung innerhalb der Adsorbatschicht, die nach Temperaturerhöhung ausgehend von der amorphen Phase erhalten wird, bei 80 K geringer ist als die in einer direkt bei dieser Temperatur präparierten Lage; dies wird anhand der wesentlich erhöhten Halbwertsbreite der Banden des Korrelationsfelddoublets deutlich.

### *Diffusion*

Messungen zur Diffusion in Adsorptionssystemen sind in der Literatur zahlreich beschrieben (s. z.B. [171,180,182]). Eine Möglichkeit der experimentellen Realisierung besteht darin, das System durch eine äußere Störung aus dem Gleichgewichtszustand zu bringen, so z.B. einen Konzentrationsgradienten auf der Oberfläche zu erzeugen, und anschließend die Relaxationszeit zu messen; die Störung kann z.B. durch Einstrahlung von Laserlicht erfolgen, durch die ein Teil der Oberfläche vom Adsorbat befreit und im Anschluß die Wiederbedeckungszeit der Fläche durch Diffusion von angrenzenden Bereichen gemessen wird [255,330,375,419,420]. Mit dem in dieser Arbeit verfügbaren experimentellen Aufbau bot sich eine andere Vorgehensweise an: Ausgehend von der tiefsten Adsorptionstemperatur wurde sprunghaft die Temperatur erhöht und in Abhängigkeit von der Zeit die Einstellung des Gleichgewichtszustandes beobachtet. Mit dieser Technik konnte von KÜHNEMUTH die Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion von  $\text{CO}_2$  auf  $\text{NaCl}(100)$  zu 3-4 kJ/mol bestimmt werden [168]; dieser experimentelle Wert steht in guter Übereinstimmung mit einem aus Energieberechnungen von SCHÖNEKÁS zu 3.53 kJ/mol bestimmten [173]. Analoge Experimente wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch am System  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$  durchgeführt. Allerdings konnte nur eine Meßserie erhalten werden, die ein hinreichend gutes SNR aufwies, um eine qualitative Auswertung zu ermöglichen, so daß weitere Messungen notwendig sind, um eine quantitative Bestimmung der Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion zu erlauben. Erste Richtwerte können dennoch bereits gegeben werden.

In dieser in Abbildung 5.116 dargestellten Meßserie wurden bei einer Temperatur von 23 K 0.9 L Gas dosiert und, nachdem zeitliche Konstanz der Spektren sichergestellt war, innerhalb von ca. 2 Minuten die Temperatur auf 26 K erhöht. In Abhängigkeit von der Zeit wurden polarisationsabhängige Spektren aufgenommen. Dabei war in den Spektren eine eindeutige Abnahme der integralen Intensität der Banden des 2D-Gases zu finden: Bereits nach einer Zeit von 12 bzw. 17 Minuten ist der Nachweis im p- und s-polarisierten Spektrum nicht mehr zweifelsfrei möglich; nach einer Zeit von 22 Minuten sind eindeutig keine entsprechenden Absorptionen mehr beobachtbar.

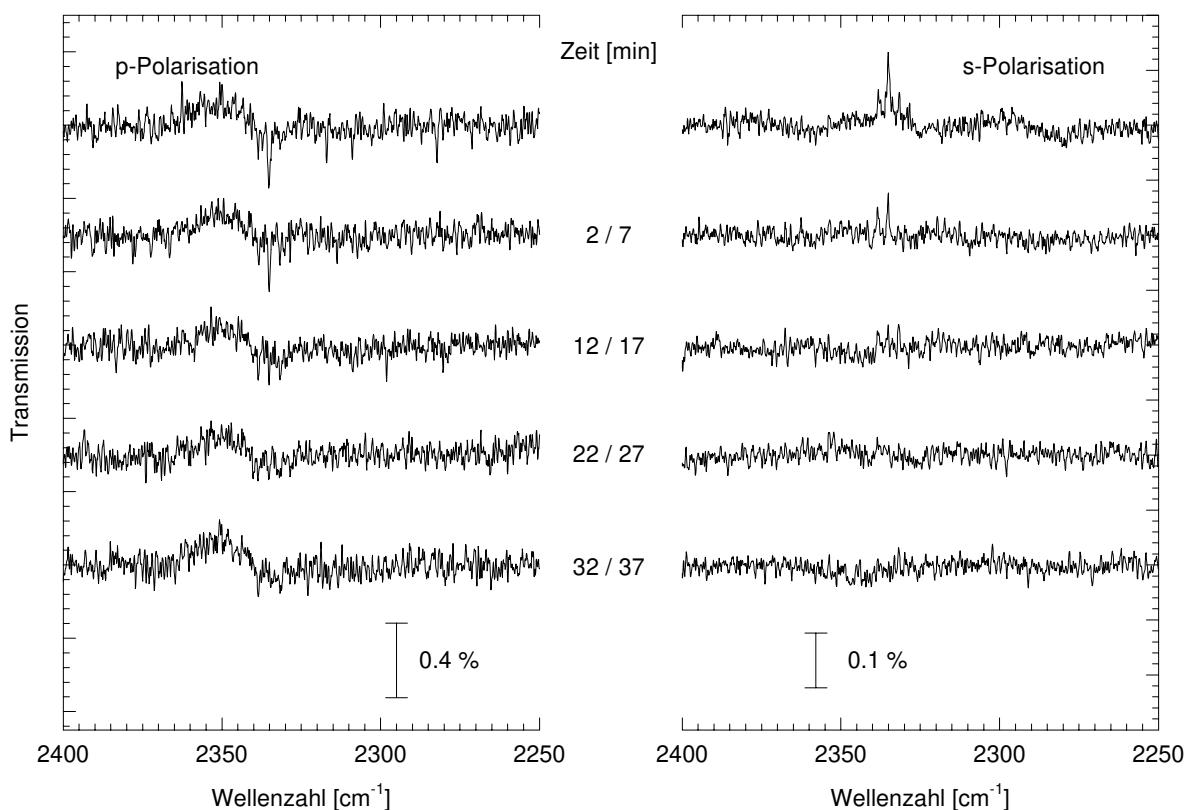


Abb. 5.116: Polarisationsabhängige IR-Spektren des zweidimensionalen Gases von  $\text{CO}_2$ -MgO(100) bei einer Adsorptionstemperatur von 23 K (oberstes Spektrenpaar) sowie nach anschließendem Temperatursprung auf 26 K als Funktion der Zeit.

Für eine quantitative Analyse sind diese Daten nicht hinreichend; der Vergleich mit den von KÜHNEMUTH in einem vergleichbaren Temperaturbereich gemessenen Werten deutet jedoch darauf hin, daß die Diffusion von  $\text{CO}_2$  an MgO(100) um bis zu einen Faktor 2 schneller und damit wahrscheinlich die Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion des  $\text{CO}_2$  geringer als an NaCl(100) ist. Auch für  $\text{CO}_2$ -NaCl(100) wurde allerdings eine große Streuung der Werte, z.B. in Abhängigkeit von der untersuchten Probe, gefunden.

Der experimentelle Befund einer schnelleren Oberflächendiffusion wird durch Potentialrechnungen bestätigt. Basierend auf den von DAGEFÖRDE angegebenen Potentialen wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion bestimmt; es ergab sich ein Wert von 1.86 kJ/mol, deutlich kleiner als die von SCHÖNEKÄS für  $\text{CO}_2$ -NaCl(100) berechneten 3.53 kJ/mol [173]. Bezüglich der Einzelheiten über diese Rechnungen sei auf Kapitel 6.3 verwiesen.

#### 5.3.4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Adsorptionsisothermen und -isobaren von  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ -MgO(100) bei Temperaturen oberhalb von 80 K können eindeutig in drei Bereiche unterteilt werden: die Absorptionen des Untergrundes, der 2D-kondensierten Phase und der 3D-kondensierten Phase. Absorptionen, die einer 2D-Gasphase zugeordnet werden können, waren unter den gegebenen experimentellen Bedingungen im Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht nicht nachweisbar. Eine quantitative Bestimmung der isothermen Adsorp-

tionswärme von  $\text{CO}_2$  adsorbiert an  $\text{MgO}(100)$  ist anhand der Isothermen nicht möglich; ein Vergleich mit dem Adsorptionssystem  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(100)$  zeigt, daß die Adsorptionswärme größer als  $35.6 \pm 1.3$  kJ/mol sein sollte. Die Adsorptionswärme des Adsorbates  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  ist geringer als die des  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$ ; eine quantitative Aussage ist hier ebenfalls nicht sinnvoll.

Ein erstmaliger Nachweis der isolierten Moleküle des  $\text{CO}_2$  an  $\text{MgO}(100)$  gelang unter kinetisch kontrollierten Bedingungen durch Adsorption bei ca. 20 K; ihre Absorptionsfrequenz ist  $2335.2 \text{ cm}^{-1}$ , die Halbwertsbreite beträgt ca.  $0.6 \text{ cm}^{-1}$ . Das  $A_s/A_p$ -Verhältnis steht in Übereinstimmung mit einer Orientierung (nahezu) parallel zur  $\text{MgO}(100)$ -Oberfläche; dieses Ergebnis wird durch Rechnungen gestützt (vgl. Kapitel 6.3).

Bei Erwärmen um wenige Kelvin setzt Diffusion der isolierten Moleküle ein; dabei bildet sich offensichtlich eine amorphe, zweidimensional dichte Phase. Erst bei weiterer Temperaturerhöhung entstehen daraus geordnete Inseln mit der Struktur der Tieftemperaturphase. Die Messungen zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion erlauben zwar keine quantitative Auswertung, aber der Vergleich mit Experimenten am System  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(100)$  zeigt, daß die Aktivierungsenergie für  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$  kleiner als 3-4 kJ/mol sein sollte. Auch dieses Ergebnis wird durch theoretische Berechnungen gestützt.

## 6. Strukturbestimmung aus Spektrensimulationen und Berechnungen der potentiellen Energie

Im vorliegenden Kapitel werden Rechnungen für die Adsorptionssysteme  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  adsorbiert an der  $\text{MgO}(100)$ -Oberfläche vorgestellt, die auf den in Kapitel 4. eingeführten Modellen basieren. Sie wurden mit dem Ziel ausgeführt, die Adsorptionsgeometrie dieser Adsorbate sowohl für die isolierten Moleküle als auch für die Monoschicht der Tieftemperaturphase, die in Kapitel 5. ausführlich behandelt wird, zu bestimmen. Die Theorie soll dabei vor allem dazu beitragen, experimentell nicht zugängliche Daten zu ermitteln und Hilfestellung bei der Interpretation der experimentellen Ergebnisse zu liefern. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels werden daher die experimentellen und theoretischen Resultate abschließend zusammengefaßt und diskutiert.

### 6.1 Spektrenberechnungen

Die im folgenden vorgestellten Berechnungen von IR-Spektren wurden mit Programmen von HUSTEDT durchgeführt, die, wie unten beschrieben, an die Erfordernisse der Adsorbate  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  an  $\text{MgO}(100)$  angepaßt wurden. In Abhängigkeit von dem erforderlichen Rechenaufwand wurden sie in der Programmiersprache Turbo PASCAL auf einem Personal Computer oder als FORTRAN-Version auf einem Vektorparallelrechner des Regionalen Rechenzentrums Niedersachsen (RRZN) ausgeführt. Beide Programmversionen basieren auf denselben Grundlagen, bieten allerdings unterschiedliche Anwendungsmöglichkeiten; anhand der Simulation bekannter Spektren wurde sichergestellt, daß Rechnungen mit den unterschiedlichen Programmen zu identischen Ergebnissen führen, so daß ein Vergleich der Resultate zulässig ist.

#### 6.1.1 Definition der Strukturparameter

An dieser Stelle sollen zunächst die in die Berechnung der IR-Spektren eingehenden, allgemein verwendeten Strukturparameter vorgestellt werden. Im Zusammenhang mit der Berechnung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist die Definition der zu berücksichtigenden Adsorbatelementarzelle von entscheidender Bedeutung; die eigentliche Oberfläche geht nur durch ihre Symmetrie und die Größe der Oberflächenelementarzelle ein. Daher bieten diese Rechnungen auch keine Möglichkeit, die absoluten Positionen von Molekülen in der Adsorbatelementarzelle relativ zum unterliegenden Substrat zu bestimmen; es werden nur Molekülpositionen relativ zueinander festgelegt.

Alle Vorgaben, die in die Programme aufgenommen wurden, stammten aus den experimentell gesicherten Ergebnissen. Für die Adsorption von  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  an  $\text{MgO}(100)$  bei Monoschichtbelegung in der Tieftemperaturphase wurde mit LEED eine  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Translationssymmetrie bestimmt. Diese Struktur wurde in den Simulationen durch Wahl einer rechteckigen Elementarzelle mit den Kantenlängen  $4.21 \text{ \AA}$  bzw.  $8.42 \text{ \AA}$  realisiert. Weiterhin zeigen diese Experimente die Existenz einer Gleitspiegelebene an, deren Orientierung (parallel zur langen oder kurzen Kante der Elementarzelle) jedoch nicht völlig zweifelsfrei bestimmt werden kann, obwohl die lange Gleitspiegelebene zu favorisieren ist. Trotz-

dem wurden alle Simulationen, die die Monoschicht betreffen, immer für beide Geometrien durchgeführt. Die Beobachtung der Gleitspiegelebene erfordert die Existenz von mindestens zwei Molekülen in der Elementarzelle. In den Rechnungen wird nur die Bedeckung von einem  $\text{CO}_2$ -Molekül je zwei  $\text{MgO}$ -Ionenpaare berücksichtigt, da aufgrund der Größe der Elementarzelle und der  $\text{CO}_2$ -Moleküle sowie der gemessenen integralen Absorption die Adsorption von vier Molekülen unwahrscheinlich ist (vgl. Kapitel 5.2 und 5.3.1.1). Die durch Isotopomerenmischexperimente, die Singulettabsorption des verdünnten Isotopomers sowie die Existenz der Gleitspiegelebene nachgewiesene Korrelationsfeldaufspaltung erfordert die Adsorption der beiden Moleküle auf energetisch äquivalenten, aber translatorisch unterscheidbaren Adsorptionsplätzen; damit muß der Neigungswinkel  $\vartheta$ , den die Molekülachsen mit der Oberfläche einschließen, für beide Moleküle gleich gewählt werden. Im Programm wird die Orientierung der Gleitspiegelebene durch Ausrichtung der Elementarzelle in dem gewählten Koordinatensystem und durch die Beziehung der Azimuthwinkel eingestellt. Der Azimuthwinkel  $\varphi$  ist in diesen Rechnungen definiert als der Winkel, den die Projektion der Molekülachse auf die Oberfläche mit der x-Achse einschließt. Damit folgt in dieser Definition, daß die Gleitspiegelebene immer parallel zur x-Achse ausgerichtet ist. In Abbildung 6.1 sind die Grundtypen der beiden betrachteten Elementarzellen dargestellt.

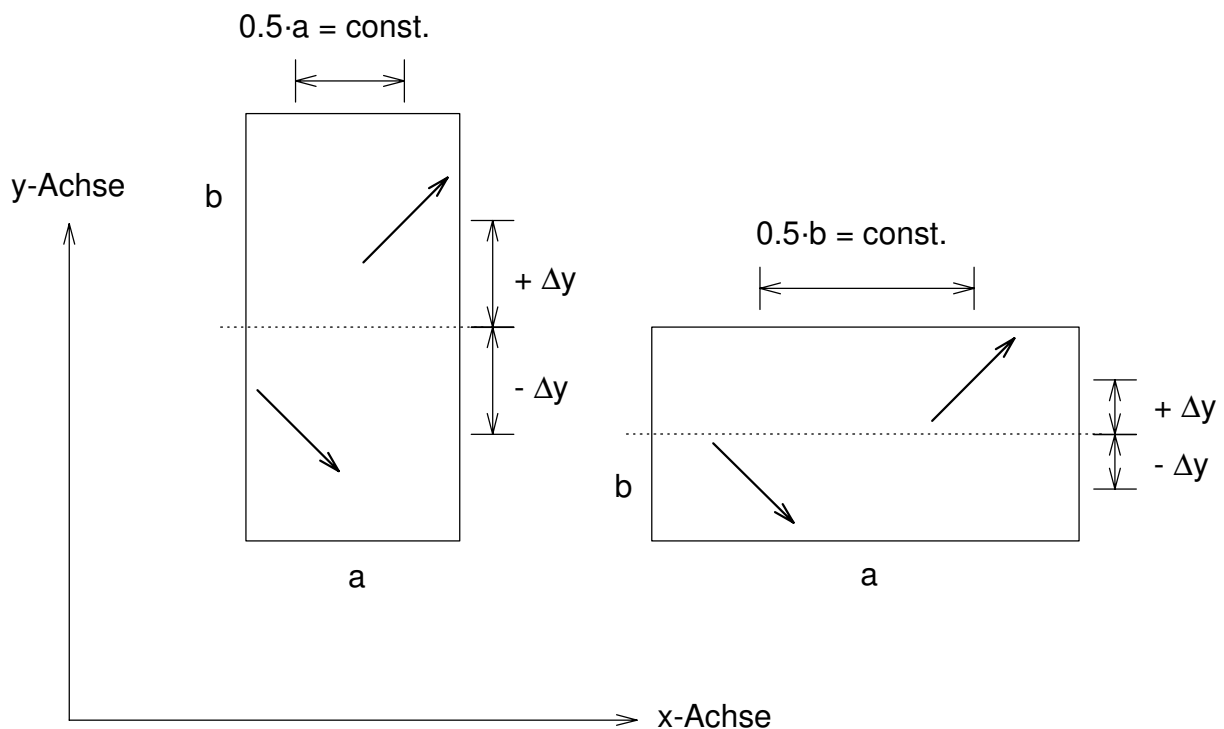


Abb. 6.1: Definition der Strukturparameter zur Beschreibung der Adsorbatelementarzelle (i) mit einer Gleitspiegelebene parallel zur kurzen und (ii) parallel zur langen Kante der Elementarzelle.

Die Zelle mit der kurzen Gleitspiegelebene wird demzufolge realisiert, indem die Ausrichtung der Kantenlänge  $a = 4.21 \text{ \AA}$  in x-Richtung, die der Kante  $b = 8.42 \text{ \AA}$  in y-Richtung gewählt wird; die z-Achse ist immer senkrecht zur Oberfläche orientiert. Die Zelle mit einer Gleitspiegelebene parallel zur langen Kante der Elementarzelle wird somit durch Vertauschung der Kantenlängen erreicht. Eine Struktur mit den aus einigen Experimenten [80,82,195] postulierten zwei aufeinander senkrecht stehenden Gleitspiegelebenen ergibt sich zwanglos aus den beiden vorgegebenen Adsorbatelementarzellen, wenn der mit der Oberfläche eingeschlossene Neigungswinkel  $\vartheta = 0^\circ$  und die Positionen der Molekülschwerpunkte auf die Kantenlängen  $a$  und  $b$  bezogen  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  bzw.  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4})$  betragen.

Um die Gleitspiegelebenen bei der iterativen Anpassung der simulierten an die experimentellen Spektren zu erhalten, muß sichergestellt werden, daß bestimmte Anforderungen erfüllt bleiben; bei der vorgestellten Wahl der Strukturparameter heißt dies, daß nur eingeschränkt eine Verschiebung der Molekülpositionen möglich ist. Da die Moleküle der Bedingung der Translation um eine halbe Gitterkonstante in Richtung der Gleitspiegelebene genügen müssen, ist ihr Abstand in x-Richtung auf die Hälfte der jeweiligen Kantenlänge  $a$  fixiert. Eine gleichsinnige Verschiebung der Moleküle in  $\pm$  x-Richtung führt in diesen Rechnungen nicht zu unterschiedlichen Resultaten, da sie nur in Verbindung mit der Unterlage, die hier nicht berücksichtigt wird, von Bedeutung ist. In y-Richtung muß die Bedingung der Spiegelsymmetrie erfüllt werden. Dies gelingt nur, wenn die Moleküle den gleichen Abstand von der Gleitspiegelebene aufweisen, so daß lediglich eine gegensinnige Verschiebung um jeweils denselben Betrag in bezug auf sie vorgenommen werden darf.

### 6.1.2 Durchführung der Simulationen

Die Spektrensimulationen wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit dergestalt durchgeführt, daß gemessene spektrale Parameter in dem jeweiligen Programm vorgegeben und die simulierten Spektren durch iterative Variation verschiedener Variablen angepaßt wurden. Diese spektralen Vergleichsparameter sind (i) die Frequenzen bei maximaler Absorption, (ii) die integralen Absorptionen der einzelnen Banden und (iii) die Gesamtabsorption in Abhängigkeit von der Polarisierung; für die berechneten Spektren werden im Programm die gewichteten quadratischen Abweichungen zu diesen bestimmt, um die Güte der Simulation zu beurteilen.

Neben den im Abschnitt 6.1.1. vorgestellten, zu optimierenden strukturellen Parametern gehen in die Spektrensimulation als fixierte Werte die elektronischen Polarisierbarkeiten der Moleküle ( $\text{CO}_2$ :  $\alpha_x = 4.02 \text{ \AA}^3$ ,  $\alpha_y = 1.97 \text{ \AA}^3$ ,  $\alpha_z = 1.97 \text{ \AA}^3$  [205];  $\text{N}_2\text{O}$ :  $\alpha_x = 5.33 \text{ \AA}^3$ ,  $\alpha_y = 2.16 \text{ \AA}^3$ ,  $\alpha_z = 2.16 \text{ \AA}^3$  [210]) und der Brechungsindex des Substrates ( $n = 1.66$  bei  $2350 \text{ cm}^{-1}$ ) ein. Als variable Parameter werden die Molenbrüche der Adsorbatdomänen behandelt. Sie wurden mit einer Rastergenauigkeit von 0.05 über den gesamten Bereich von 0 bis 1 variiert; auf eine weitere Eingrenzung wurde verzichtet, um die zu optimierenden Parameter und damit die Rechenzeit in sinnvollen Grenzen zu halten. Als variable Parameter, die in der Iteration optimiert wurden, ergaben sich somit:

- (i) die Position der Moleküle in y-Richtung,
- (ii) der Neigungswinkel  $\vartheta$  der Moleküle zur Substratoberfläche,
- (iii) der Azimutwinkel  $\varphi$ , den die Projektion der Molekülachse mit der x-Achse einschließt,
- (iv) die Singleton-Frequenz  $\nu_0$  des schwingungsentkoppelten Moleküls und
- (v) die Schwingungspolarisierbarkeit  $\alpha_v$ .

Die in Kapitel 6.1.3 vorgestellten, optimierten Spektren wurden in der Regel durch Berechnungen in drei Iterationszyklen erhalten. Das Iterationsverfahren basiert auf einem Raster und verwendet keine Gradientenmethode; sukzessive wird dabei das Iterationsintervall eingeschränkt, wobei das Risiko, in ein lokales Minimum zu laufen, minimiert wird, da die Iteration eine Anpassung an Werte außerhalb des vorgegebenen Intervalls zuläßt. Zu Beginn des ersten Zyklus wurde jeweils der Bereich der Parameter groß gewählt, d.h. z.B. für die Winkel wurden Werte von 0-180° angesetzt. In der zweiten Iteration wurde das Intervall der Parameter um die ermittelten besten Werte herum auf ca. 0.66 - 0.33 der Ausgangswerte eingeschränkt, bevor in der abschließenden Optimierung in einem erneut eingeschränkten Intervall die beste Anpassung der Spektren ermittelt wurde.

Bei Durchführung der Rechnungen mit dem vorgestellten Verfahren auf einem handelsüblichen Personal Computer (Pentium-Prozessor, 166 MHz) betrug die Rechenzeit pro Iterationszyklus ca. 2 Tage, d.h. jedes der in den Abbildungen 6.2 und 6.3 dargestellten Spektrenpaare erforderte zur Optimierung eine Rechenzeit von ca. einer Woche. Aufgrund dieses hohen Aufwandes wurde in den vorgestellten Rechnungen auf eine mögliche Optimierung der Domänenverteilung und der elektronischen Polarisierbarkeit, die die Rechenzeit pro Zyklus auf mehr als eine Woche erhöht hätte, verzichtet, und mehr Wert auf die systematische Anpassung möglichst vieler, an verschiedenen Oberflächen gemessener experimenteller Spektren gelegt.

### 6.1.3 Berechnung der Monolagenspektren

In Kapitel 5. wurden ausführlich die Spektren der Monolagen CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O adsorbiert an MgO(100) bei 80 K vorgestellt sowie strukturelle Parameter aus geometrischen Ansätzen abgeschätzt und diskutiert. Die im folgenden präsentierte Simulation dieser Spektren erfolgte mit dem Ziel, die aus den experimentellen Daten ermittelten Strukturparameter zu verifizieren und zu ergänzen. Von besonderer Bedeutung sind in diesem Fall die Anzahl der zugrundeliegenden Absorptionen, die Zuordnung zu In- und Außer-Phase-Schwingung sowie die Orientierung der Gleitspiegelebene.

Nach der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Vorgehensweise erhaltene, optimierte Simulationsspektren für die in Kapitel 5.3.1.5, Abbildungen 5.58 und 5.59 vorgestellten experimentellen Spektren zur Adsorption von CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O an MgO(100) sind in den Abbildungen 6.2 und 6.3 dargestellt. In jedem Graphen wird jeweils das experimentelle Spektrenpaar den unter Annahme einer Gleitspiegelebene parallel zur langen bzw. kurzen Kante der Elementarzelle berechneten Spektren gegenübergestellt.



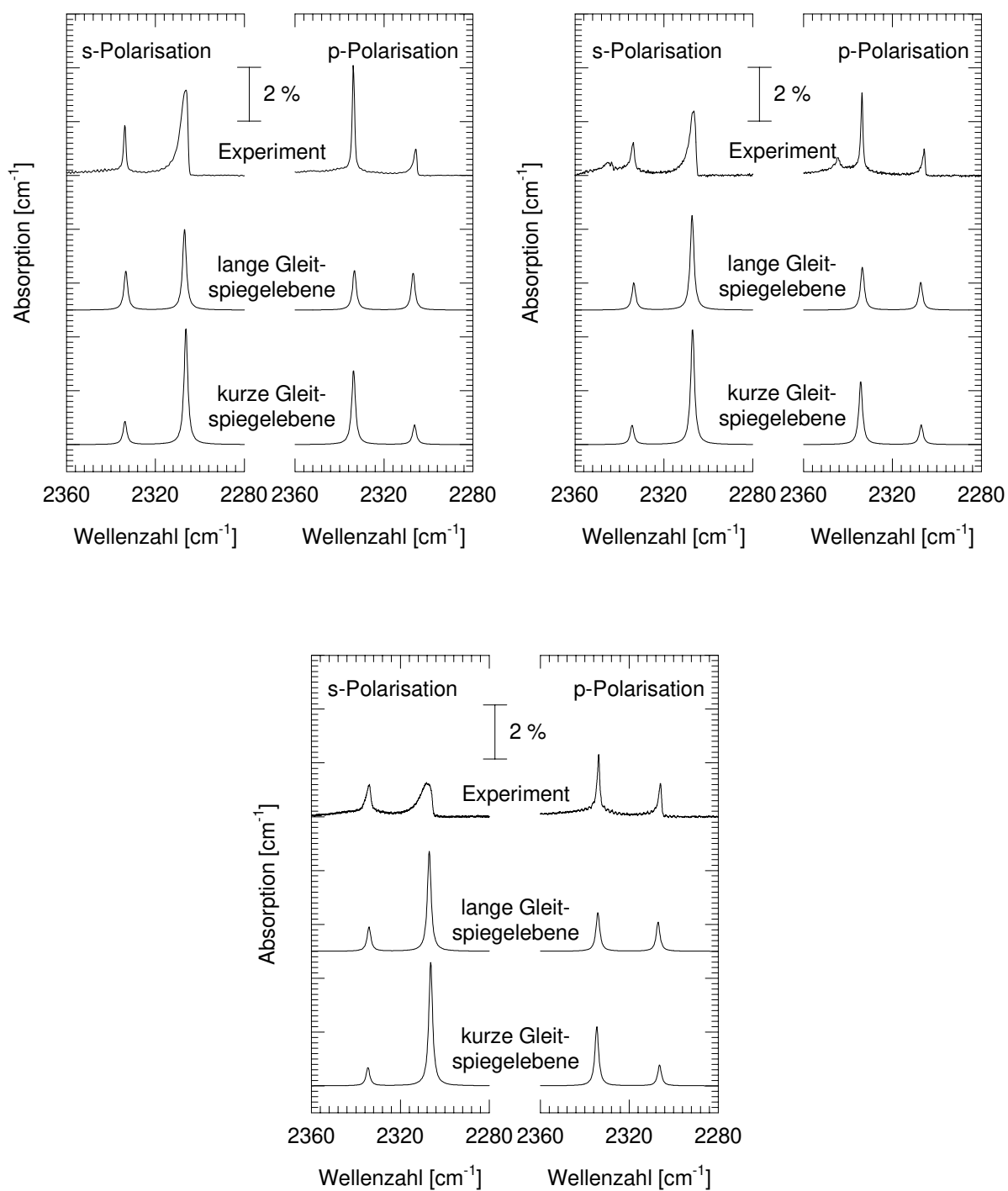


Abb. 6.2: Simulierte IR-Spektren des Adsorbates  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$ , angepaßt an die drei in Kapitel 5.5.3.1.5 Abbildung 5.58 dargestellten, experimentellen Spektren unter Annahme einer Gleitspiegelebene parallel zur langen bzw. zur kurzen Kante der Elementarzelle.

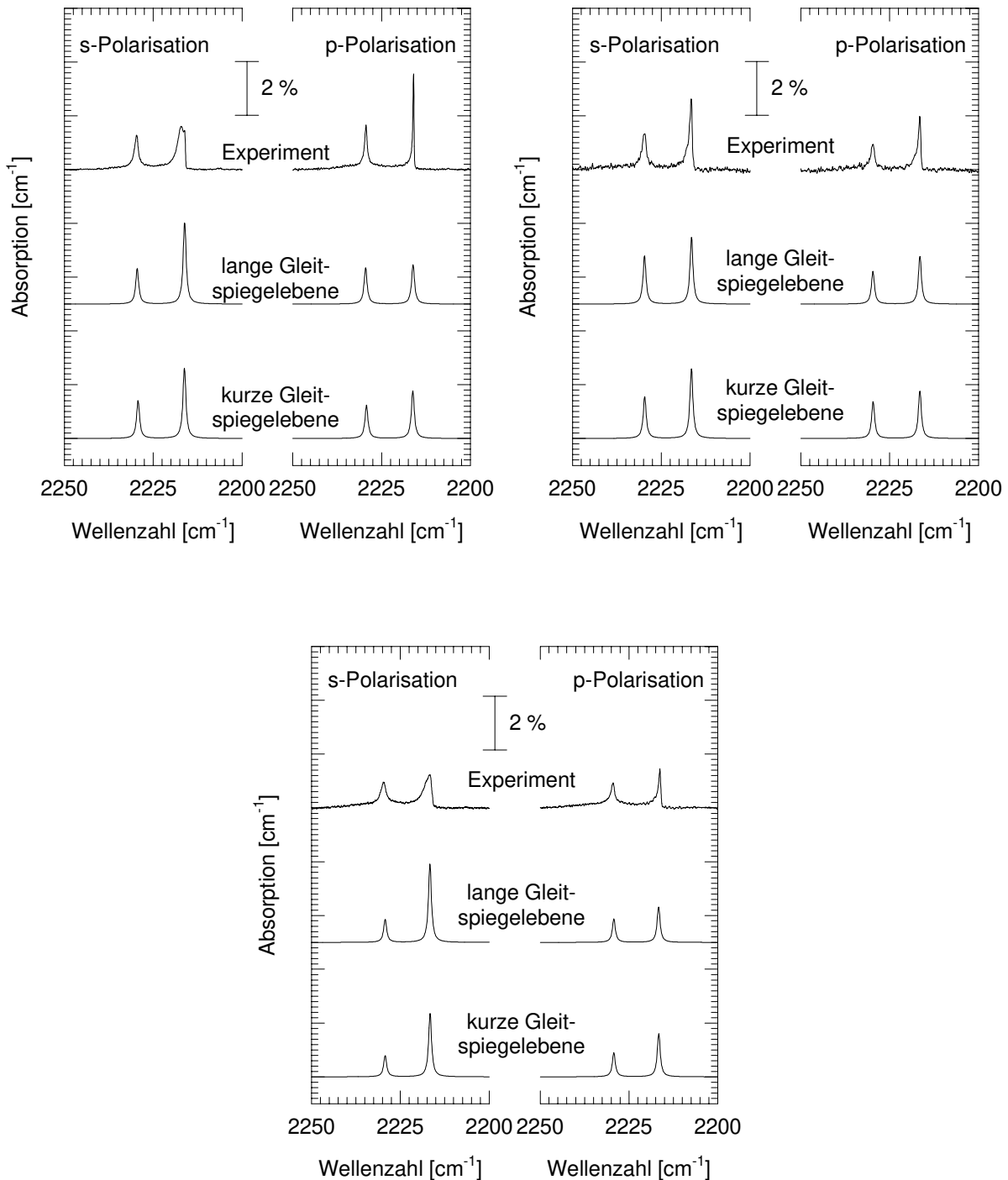


Abb. 6.3: Simulierte IR-Spektren des Adsorbates  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$ , angepaßt an die drei in Kapitel 5.3.1.5 Abbildung 5.59 dargestellten experimentellen Spektren unter der Annahme einer Gleitspiegelebene parallel zur langen bzw. zur kurzen Kante der Elementarzelle.

Die Güte dieser Simulationen kann zunächst anhand der Ähnlichkeit der experimentellen und der berechneten Spektren beurteilt werden. Auf den ersten Blick, in dem der Betrachter neben der Frequenz bzw. Frequenzaufspaltung, die in guter Übereinstimmung mit dem Experiment stehen, vor allem die Intensitäten der Absorptionen wahrnimmt, scheinen die optimierten Spektren sich deutlich von den experimentellen zu unterscheiden. Dieses Resultat ist eindeutig auf das hinter der Simulation stehende Modell zurückzuführen. Wie in Kapitel 5. ausführlich diskutiert, weisen die Absorptionen der experi-

mentellen Spektren in Abhängigkeit von In- und Außer-Phase-Schwingung sowie von der eingestrahlten Polarisation deutliche Unterschiede in der Halbwertsbreite um bis zu einen Faktor von 5 auf. Das den Spektrensimulationen zugrundeliegende Modell kann einen derartigen Effekt nicht berücksichtigen; es berechnet im Rahmen der Bestimmungsgenauigkeit immer gleiche Halbwertsbreiten für alle Absorptionen. Die hier gefundenen Intensitätsunterschiede sind dabei auf die stark variierenden Halbwertsbreiten zurückzuführen (in den Simulationen wurde als Vorgabewert eine mittlere Halbwertsbreite von ca.  $2 \text{ cm}^{-1}$  für  $\text{CO}_2$  und  $1 \text{ cm}^{-1}$  für  $\text{N}_2\text{O}$  angenommen). Zur Beurteilung der Güte der Simulation sind also im wesentlichen die Frequenzen bzw. die Frequenzaufspaltung sowie die integralen Absorptionen heranzuziehen. Die Tabellen 6.1 und 6.2 stellen diese Größen, bestimmt jeweils aus dem Experiment und der Simulation, gegenüber.

	Experiment	"lange" Gleit- spiegelebene	"kurze" Gleit- spiegelebene
<b>A</b>			
Integrale Absorption p-Polarisation [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0.09559	0.08813	0.10838
Integrale Absorption s-Polarisation [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0.15833	0.13831	0.16009
$\vartheta$ [°]	20.3	0.0	18.4
$\phi$ [°]	140.2	90.0	91.0
x		40:60	80:20
$\nu_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]		2333.06	2332.20
$\alpha_\nu$ [ $\text{Å}^3$ ]		0.257	0.338
b		0.49091	0.25066
<b>B</b>			
Integrale Absorption p-Polarisation [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0.06630	0.08160	0.09552
Integrale Absorption s-Polarisation [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0.13289	0.14093	0.15497
$\vartheta$ [°]	18.2	0.0	19.0
$\phi$ [°]	106.1	87.9	95.6
x		30:70	80:20
$\nu_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]		2332.61	2330.87
$\alpha_\nu$ [ $\text{Å}^3$ ]		0.250	0.315
b		0.47966	0.25000
<b>C</b>			
Integrale Absorption p-Polarisation [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0.08712	0.07825	0.09232
Integrale Absorption s-Polarisation [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0.14422	0.14287	0.16333
$\vartheta$ [°]	11.6	0.3	17.7
$\phi$ [°]	115.7	84.3	98.7
x		30:70	80:20
$\nu_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]		2331.95	2330.42
$\alpha_\nu$ [ $\text{Å}^3$ ]		0.247	0.316
b		0.49687	0.24942

Tab. 6.1: Gegenüberstellung experimentell und aus den Simulationen ermittelter Daten für  $\text{CO}_2$ -MgO(100): Integrale Absorptionen in Abhängigkeit von der Polarisation, Neigungswinkel  $\vartheta$ , intermolekularer Winkel  $\phi$ , Molenbruch der Adsorbatdomänen x, Singleton-Frequenz  $\nu_0$ , Schwingungspolarisierbarkeit  $\alpha_\nu$  und Verschiebung b der Moleküle relativ zur Gleit-  
spiegelebene.

	Experiment	"lange" Gleit- spiegelebene	"kurze" Gleit- spiegelebene
<b>A</b>			
Integrale Absorption p-Polarisation [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0.04398	0.04461	0.04830
Integrale Absorption s-Polarisation [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0.06803	0.07100	0.06271
$\vartheta$ [°]	22.1	6.1	20.7
$\phi$ [°]	92.6	90.7	98.5
x		40:60	50:50
$\nu_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]		2229.42	2227.21
$\alpha_v$ [ $\text{\AA}^3$ ]		0.123	0.142
b		0.49158	0.24894
<b>B</b>			
Integrale Absorption p-Polarisation [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0.04803	0.04696	0.05095
Integrale Absorption s-Polarisation [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0.06599	0.06874	0.06676
$\vartheta$ [°]	2.3	3.1	19.6
$\phi$ [°]	106.2	91.5	94.4
x		50:50	50:50
$\nu_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]		2229.82	2228.31
$\alpha_v$ [ $\text{\AA}^3$ ]		0.124	0.149
b		0.45462	0.24725
<b>C</b>			
Integrale Absorption p-Polarisation [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0.03283	0.03603	0.04033
Integrale Absorption s-Polarisation [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0.05369	0.06250	0.04895
$\vartheta$ [°]	13.7	0.7	26.9
$\phi$ [°]	106.9	82.0	108.9
x		40:60	50:50
$\nu_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]		2228.02	2225.39
$\alpha_v$ [ $\text{\AA}^3$ ]		0.102	0.122
b		0.48788	0.19465

Tab. 6.2: Gegenüberstellung experimentell und aus den Simulationen ermittelter Daten für  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{MgO}(100)$ : Integrale Absorptionen in Abhängigkeit von der Polarisation, Neigungswinkel  $\vartheta$ , intermolekularer Winkel  $\phi$ , Molenbruch der Adsorbatdomänen x, Singleton-Frequenz  $\nu_0$ , Schwingungspolarisierbarkeit  $\alpha_v$  und Verschiebung b der Moleküle relativ zur Gleit-  
spiegelebene.

Wie die Tabellen 6.1 und 6.2 zeigen, können für die Spektrensimulation der Monolagen  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{MgO}(100)$  einige allgemeingültige Aussagen getroffen werden:

- (i) Die Simulationen geben die experimentellen Spektren bezüglich Absorptionsfrequenzen, Aufspaltungen und integralen Intensitäten gut wieder.
- (ii) Für die beiden Adsorbate  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  an  $\text{MgO}(100)$  ergeben sich experimentell wie auch in der Simulation vergleichbare Ergebnisse.
- (iii) Es wird für jede der beiden Strukturen mit "langer" und "kurzer" Gleit-  
spiegelebene ein unterschiedlicher Parametersatz erhalten, der zu guter Übereinstimmung mit dem Experiment führt.

- (iv) Diese Parametersätze sind im Rahmen der Bestimmungsgenauigkeit für die Anpassung an alle hier untersuchten experimentellen Spektren vergleichbar, d.h. auch wenn die Qualität der Oberfläche Einfluß auf z.B. die spektrale Schärfe der Absorptionen nimmt, so ist dies offensichtlich nicht mit gravierenden Strukturänderungen verbunden.

Die sich aus den Simulationen für die beiden untersuchten Strukturen von  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{MgO}(100)$  ergebenden wesentlichen geometrischen Parameter sind im folgenden zusammengefaßt:

*(a) Modellierung einer Gleitspiegelebene parallel zur langen Kante der Elementarzelle (Struktur A)*

Für eine Struktur, die die Gleitspiegelebene parallel zur langen Kante der Elementarzelle enthält (im folgenden mit Struktur A bezeichnet), wird für beide Adsorbate eine hochsymmetrische Anordnung der Moleküle gefunden. Für die Position der Moleküle wird eine Verschiebung in y-Richtung um annähernd  $b = 0.5$  gefunden, entsprechend dem größtmöglichen Abstand von der Gleitspiegelebene; die Moleküle adsorbieren bildlich gesprochen nahezu über der Kante der Elementarzelle. Der Neigungswinkel ist in allen Simulationen für  $\text{CO}_2$  ca.  $0^\circ$ , d.h. die Moleküle sind parallel zur Oberfläche orientiert. Für  $\text{N}_2\text{O}$  ergeben sich in Simulation A und B Abweichungen von diesem Neigungswinkel, allerdings ist der resultierende Winkel immer  $< 10^\circ$ . Der optimierte intermolekulare Winkel liegt in allen Simulationen für die beiden Moleküle nahe bei  $90^\circ$ , ist aber systematisch immer kleiner als dieser Wert.

*(b) Modellierung einer Gleitspiegelebene parallel zur kurzen Kante der Elementarzelle (Struktur B)*

Ein ganz anderes Bild ergibt sich für Struktur B, die die Gleitspiegelebene parallel zur kurzen Kante der Elementarzelle enthält, bei Optimierung der berechneten IR-Spektren. Die Verschiebung in y-Richtung beträgt ca.  $b = 0.25$ , so daß die Moleküle in ihrem jeweiligen Quadranten der Elementarzelle nahezu mittig adsorbieren. Der Neigungswinkel der Molekülachse von  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  ist in dieser Struktur deutlich von  $0^\circ$  verschieden und liegt im Bereich von  $17$ - $26^\circ$ . Der intermolekulare Winkel ist immer größer  $90^\circ$  und beträgt zwischen  $91^\circ$  und  $114^\circ$ .

Bei Vergleich der weiteren Parameter zeigt sich, daß die Vorzugsorientierung der Adsorbatdomänen von der Struktur abhängig ist, d.h. die Majordomäne der Struktur A wird zur Minordomäne in der Struktur B. Die Singleton-Frequenz wird immer ca.  $1$ - $2 \text{ cm}^{-1}$  höher für Struktur A gefunden; diese Werte liegen damit für  $\text{CO}_2$  dichter am experimentellen Wert, der zwar nicht direkt bestimmt werden konnte, aber unter Annahme gleicher Verschiebung aus den Isotopomerenmischungen berechenbar ist. Die Schwingungspolarisierbarkeit ist in allen Simulationen für Struktur B etwas größer; allerdings sind auch diese Werte im Vergleich zu dem Gasphasenwert von  $0.48 \text{ \AA}^3$  [206] und dem nach Optimierung für das Adsorbatsystem  $\text{CO}_2$ - $\text{NaCl}(100)$  gefundenen von  $0.42 \text{ \AA}^3$  eher gering [167,169]. Annähernd richtig wiedergegeben wird in allen Rechnungen das erwartete Verhältnis der Schwingungspolarisierbarkeiten von  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$ , das ca.  $0.55$  beträgt.

Eine im Zusammenhang mit diesen Systemen in Kapitel 5.3.1 aufgrund des spektralen Verhaltens, wie z.B. der Variation der Linienbreite und der beobachteten Aufspaltung der niederfrequenten Absorption, aufgeworfene Fragestellung ist die nach der Anzahl der zugrundeliegenden Absorptionen und deren Ursache; sie konnte in den Experimenten nicht zweifelsfrei beantwortet werden. In den bislang vorge-

stellten Simulationen wurden lediglich zwei Absorptionen behandelt, die durch eine Korrelationsfeldaufspaltung verursacht sind. In einer Vielzahl von weiteren Simulationen wurde die Vorgehensweise verändert, um in der angesprochenen Fragestellung Fortschritte zu erzielen. Grundgedanke war, daß die tatsächlich beobachteten Absorptionen entweder durch ein Korrelationsfelddublett aus zwei Banden und einer dritten, z.B. verursacht durch Adsorption an Defekten, oder durch eine Überlagerung von zwei Korrelationsfeldern verursacht werden könnten. Daher wurden mittels eines Spektrenentfaltungsprogramms die Absorptionen des "Dublets" der experimentellen IR-Spektren der Tieftemperaturphase in vier Banden A, A', B und C aufgespalten und die jeweiligen integralen Absorptionen bestimmt (vgl. Kapitel 5.3.1.4). In den Simulationen wurden dann immer jeweils zwei dieser Banden als einem Korrelationsfeld zugehörig behandelt, wobei alle möglichen Kombinationen dieser vier Banden sowie die Kombinationen der Summen von Banden Berücksichtigung fanden, die das Kriterium der gegenläufigen Polarisationsabhängigkeit erfüllen. Auch hier wurden der gesamte Bereich der Domänenverteilung betrachtet und die Simulationen für beide Strukturvorschläge ausgeführt. Sie lieferten, jeweils für sich betrachtet, größtenteils zwar eine gute Beschreibung der vorgegebenen Absorptionen; aus den Ergebnissen dieser umfassenden Berechnungen kristallisierte sich jedoch keine Kombination der Banden in den unterschiedlichen Modellen heraus, die für alle untersuchten Oberflächen zu einer besseren Beschreibung geführt hätte, als die unter der Annahme von nur einem Korrelationsfelddublett. Auch hier stellt natürlich die gewählte Spektrenentfaltung mit symmetrischen Voigt-Funktionen die Basis dar und muß als kritischer Parameter angesehen werden.

Die Resultate dieser Spektrenberechnungen der Tieftemperaturphase der Adsorbate  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{MgO}(100)$  zusammenfassend kann festgestellt werden, daß eine Hilfestellung bei der Interpretation der IR-Spektren bezüglich der Anzahl der zugrundeliegenden Absorptionen in der Monolage nur eingeschränkt erfolgen kann. Es ist zwar möglich, die beobachteten Absorptionen in zwei Korrelationsfeldaufspaltungen zu zerlegen, deren Überlagerung das experimentelle Spektrum ergibt, aber die Simulation führt für die verschiedenen Meßserien zu unterschiedlichen "optimalen" Kombinationen von Absorptionen, so daß keine abschließende Aussage getroffen werden kann. Gute Anpassungen mit vergleichbaren Datensätzen wurden dagegen gefunden, wenn die Spektren unter Berücksichtigung einer Dublettabsorption ausgewertet wurden; dabei ergeben sich für beide Strukturvarianten A und B jeweils durchgehend vergleichbare strukturelle Parametersätze. Diese beiden Strukturen scheinen aufgrund der vorliegenden Ergebnisse annähernd gleichwertig, so daß keine als zu bevorzugen herausgestellt werden kann.

#### **6.1.4 Untersuchung der Einflusses der variablen Parameter**

Im folgenden Kapitel wird für die Simulation, in die wie beschrieben eine Vielzahl von Variablen eingeht, der Einfluß dieser Größen untersucht. Dazu werden zwei verschiedene Ansätze gewählt: Einerseits wird untersucht, wie sich für einen optimierten Datensatz das simulierte Spektrum bei Variation einzelner Parameter ändert, andererseits soll gezeigt werden, wie sich das Spektrum ändert, wenn den vorgegebenen Variablen nicht ein exakter Wert zugeordnet wird, sondern diese mit einer "Unschärfe" behaftet sind, d.h. eine Verteilungsfunktion für sie angesetzt wird. Für erstgenannte Untersuchungen wurde der Parametersatz einer optimierten Anpassung aus Kapitel 6.1.3 für  $\text{CO}_2$ - $\text{MgO}(100)$  vorgege-

ben und Spektren bei Variation von Neigungswinkel, Azimuthwinkel, Domänenverteilung,  $y$ -Position der Moleküle, Singleton-Frequenz und Schwingungspolarisierbarkeit jeweils für die Elementarzelle mit der Gleitspiegelebene parallel zur langen (Struktur A) und zur kurzen (Struktur B) Kante der Zelle simuliert. Die resultierenden Spektren sind in den Abbildungen 6.4 bis 6.18 dargestellt.

Besonders einfache Abhängigkeiten von dem variierten Parameter ergeben sich für die Singleton-Frequenz  $\nu_0$  und die Schwingungspolarisierbarkeit  $\alpha_v$ . In Abbildung 6.4 a bzw. b sind simulierte IR-Spektren eines angepaßten Parametersatzes für Struktur A bzw. B gezeigt, in denen nur die Singleton-Frequenz im Bereich von  $2327 \text{ cm}^{-1}$  bis  $2336 \text{ cm}^{-1}$  variiert wurde, d.h. in dem Bereich, der experimentell und auch theoretisch gefunden wurde. Ihre Änderung bewirkt lediglich eine Verschiebung der Frequenzen maximaler Absorption des Korrelationsfelddubletts bei im Rahmen der Rechengenauigkeit konstanter integraler Absorption in s- und p-Polarisation (s. Abbildung 6.5).

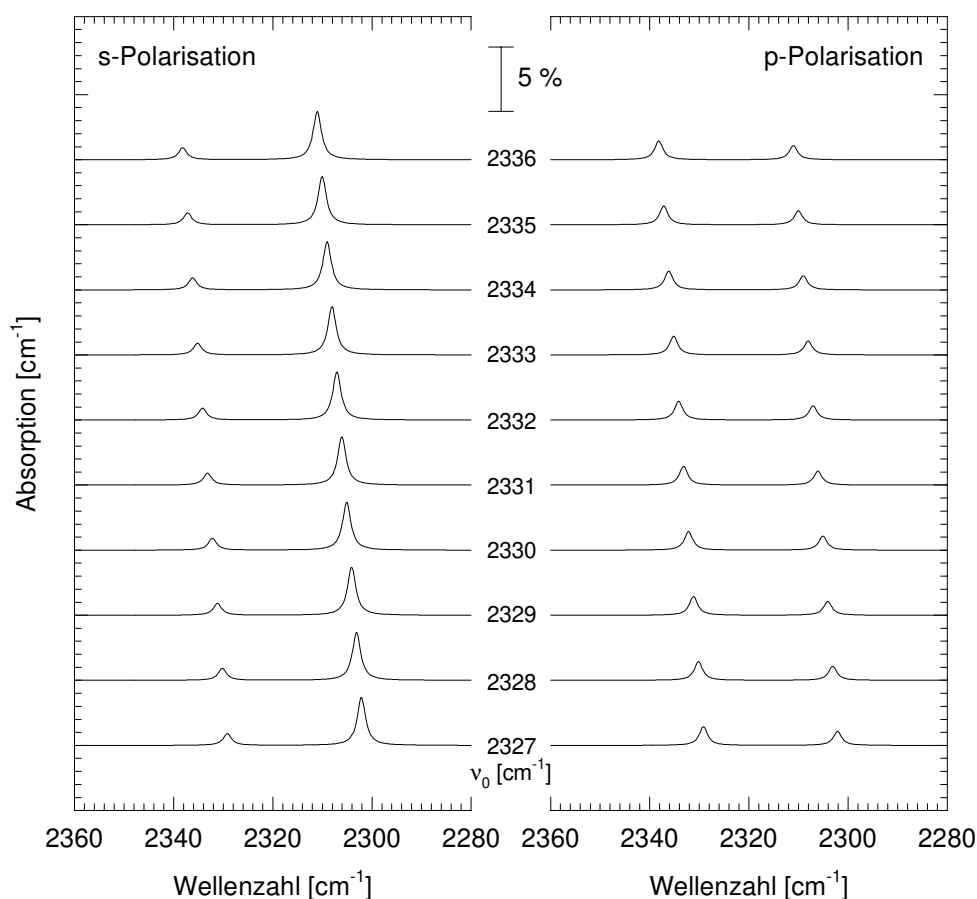


Abb. 6.4a: Spektrensimulationen bei Variation der Singleton-Frequenz  $\nu_0$  für ansonsten feste Parametersätze der Struktur A.

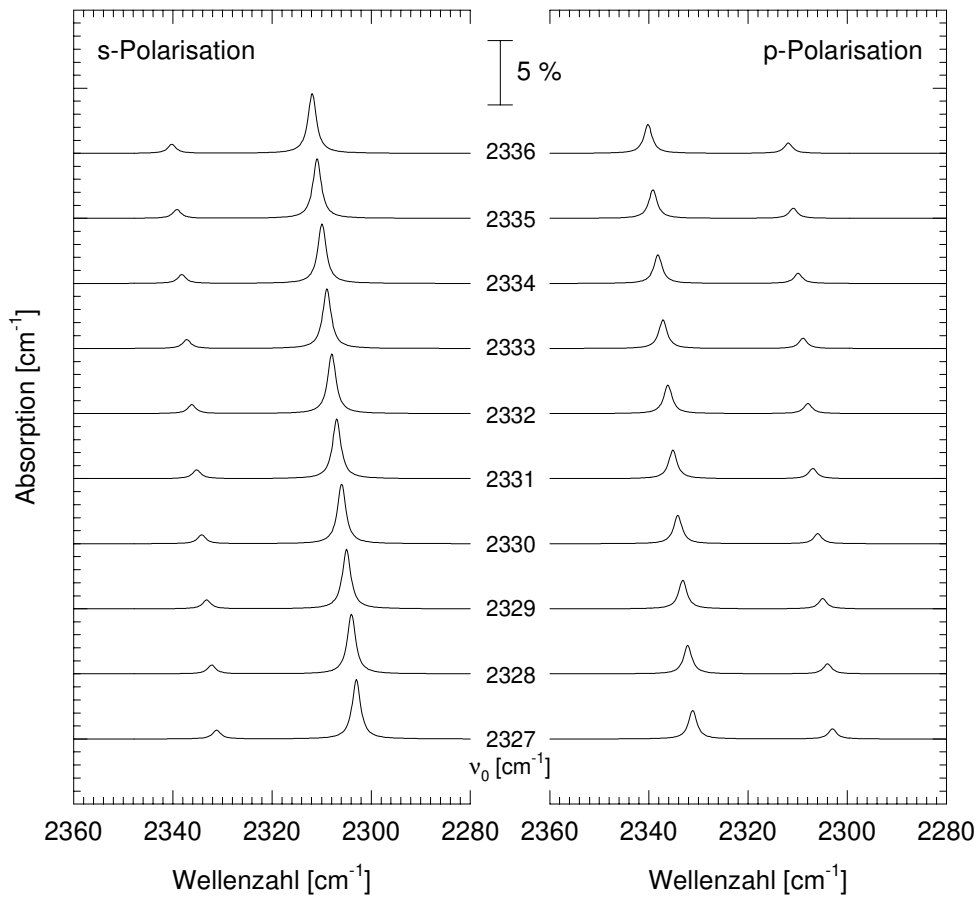


Abb. 6.4b: Spektrensimulationen bei Variation der Singleton-Frequenz  $\nu_0$  für ansonsten feste Parametersätze der Struktur B.

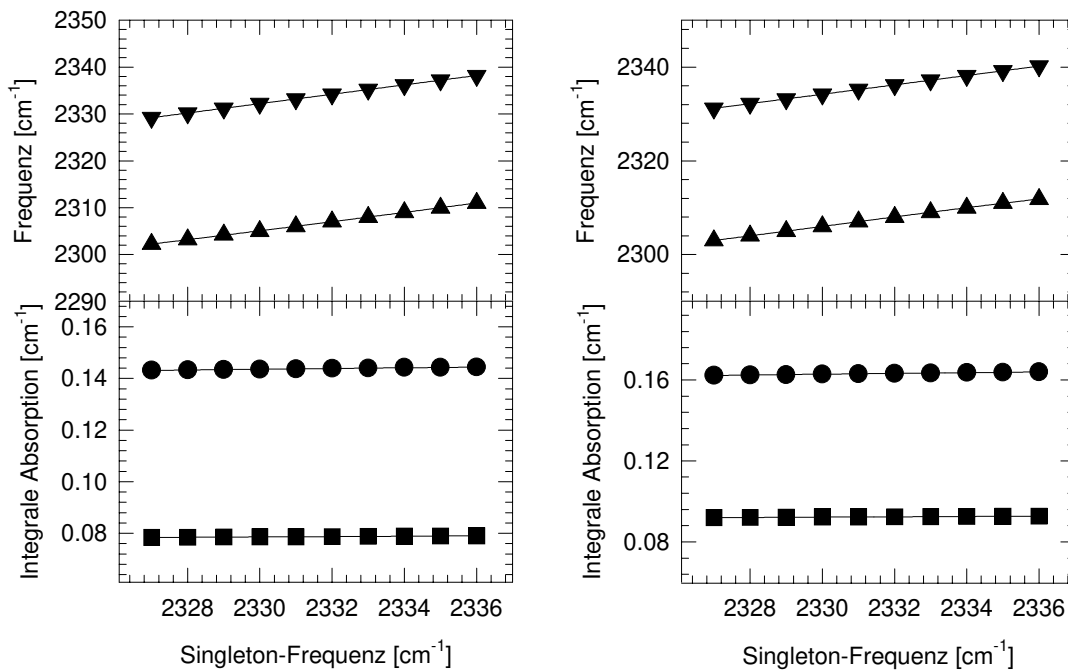


Abb. 6.5: Aus den Spektren der Abbildung 6.4 ermittelte Frequenzen maximaler Absorption und integrale Gesamtabsorption in s- (Kreise) und p-Polarisation (Quadrate) als Funktion der Singleton-Frequenz (links: Struktur A; rechts: Struktur B).



Eine ebenfalls einfache Abhängigkeit der simulierten Spektren wird bei Variation der Schwingungspolarisierbarkeit  $\alpha_v$  gefunden. Wie nach den Gleichungen 4.9 und 4.10 zu erwarten ist, skalieren Frequenzaufspaltung und integrale Absorption linear mit  $\alpha_v$ .

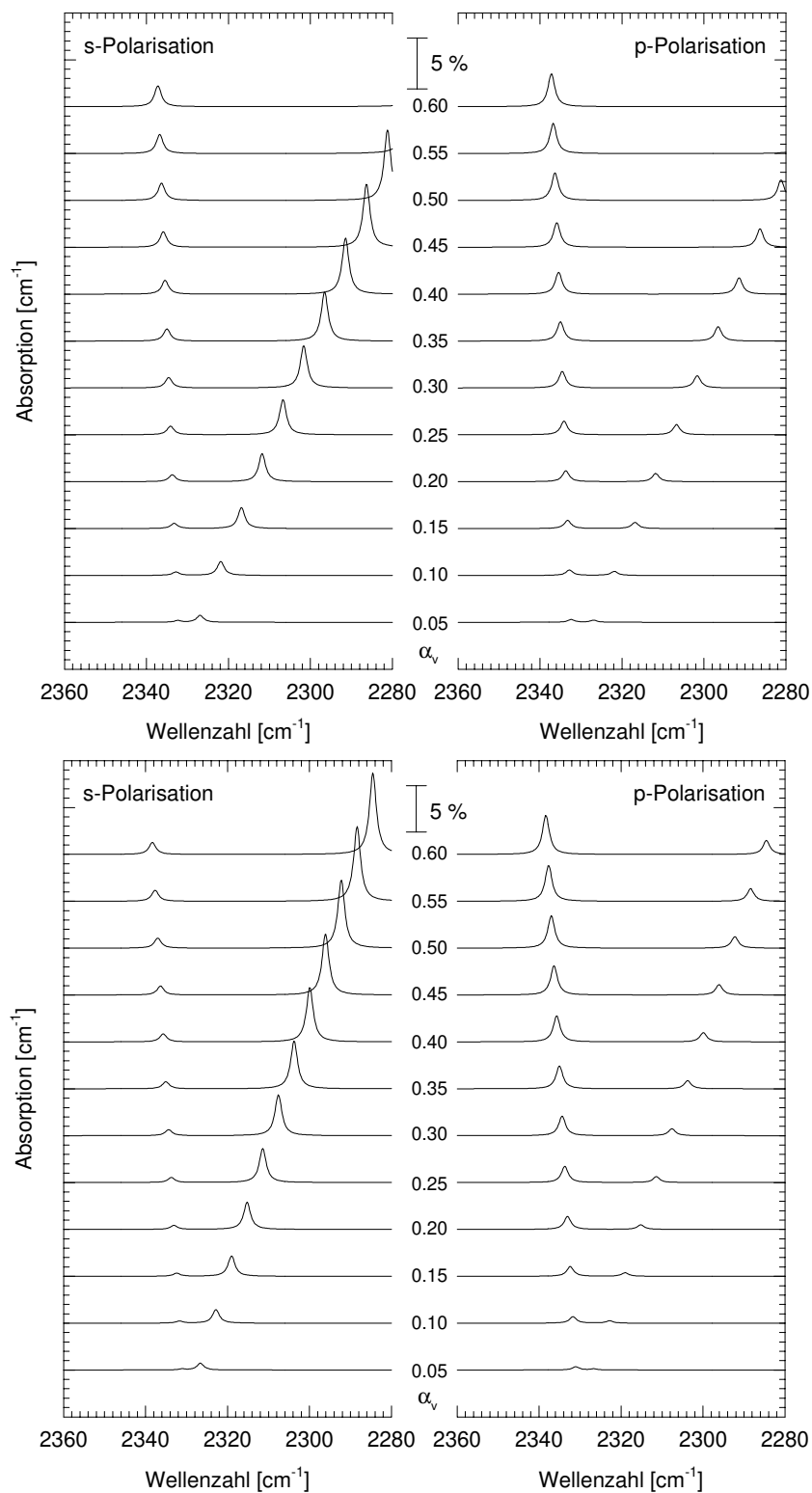


Abb. 6.6: Spektrensimulationen bei Variation der Schwingungspolarisierbarkeit  $\alpha_v$  für ansonsten feste Parametersätze der Struktur A (oben) und der Struktur B (unten).

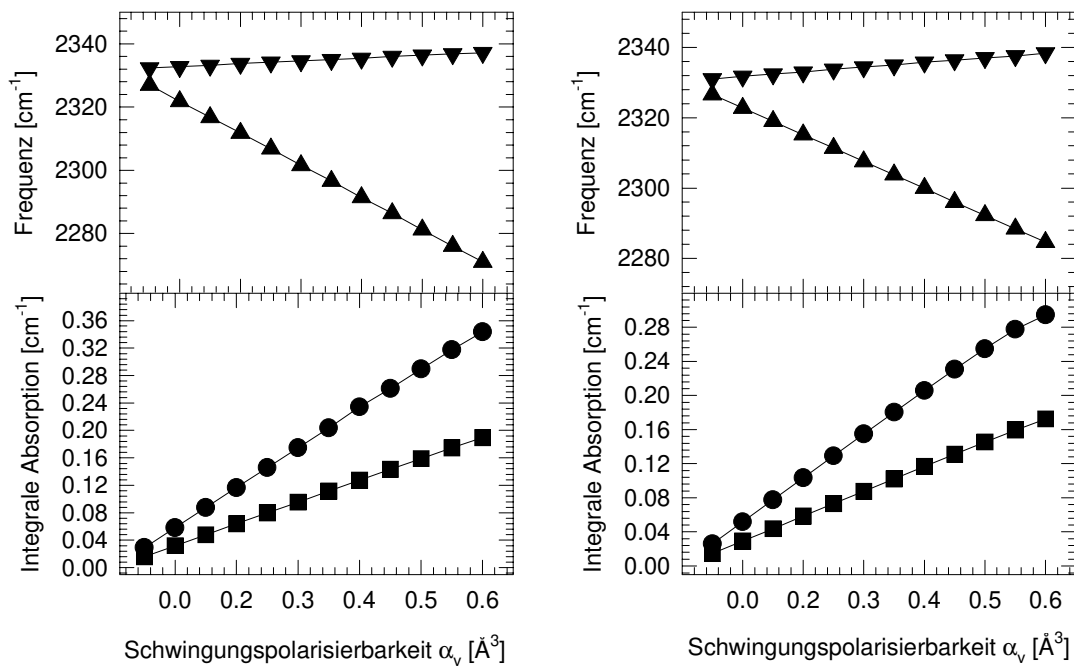


Abb. 6.7: Aus den Spektren in Abbildung 6.6 ermittelte Frequenzen maximaler Absorption und integrale Gesamtabsorption in s- (Kreise) und p-Polarisation (Quadrate) als Funktion der Schwingungspolarisierbarkeit  $\alpha_v$  (links: Struktur A; rechts: Struktur B).

Wesentlich kompliziertere Zusammenhänge ergeben sich für die anderen Parameter. In Abbildung 6.8 sind Spektren dargestellt, die bei Variation des Neigungswinkels  $\vartheta$ , den die Molekülachse mit der Oberfläche einschließt, erhalten wurden. Ihnen ist zu entnehmen, daß kein linearer Zusammenhang zwischen dem Neigungswinkel einerseits und der Absorptionsfrequenz sowie der integralen Absorption andererseits besteht; Abbildung 6.9 verdeutlicht dies.

Hier zeigt sich deutlich, daß Frequenz und integrale Absorption bei Variation von  $\vartheta$  eine sinusförmige Oszillation erfahren. Dabei ist der Einfluß der Variation auf die beiden Absorptionen des Korrelationsfelddoublets unterschiedlich stark und strukturabhängig. In Struktur B ist die Abhängigkeit der Frequenz vom Neigungswinkel für beide Banden ungefähr gleich; sie erfahren eine Verschiebung um mehr als  $20 \text{ cm}^{-1}$  bei Variation von  $\vartheta$  zwischen  $0$  und  $180^\circ$ . Für die integrale Absorption dieser Struktur gilt, daß in p-Polarisation nur geringfügige Änderungen eintreten, während in s-Polarisation Grenzwerte von  $0$  und  $\sim 0.18 \text{ cm}^{-1}$  gefunden werden. Dieses Verhalten ist nicht unverständlich, da bei  $\vartheta = 90^\circ$  die Moleküle vollständig aufgerichtet sind und daher auch kein Übergangsdipolmoment parallel zur Oberfläche existieren kann. Ein ähnliches Bild ergibt sich für die Struktur A; allerdings erfährt die Frequenz einer der Absorptionen als Funktion des Neigungswinkels hier eine deutlich geringere und außerdem gegensinnige Frequenzverschiebung, so daß sich die Absorptionen bei einem Neigungswinkel von ca.  $40^\circ$  sogar kreuzen, d.h. einmal die In- und einmal die Außer-Phase-Schwingung die hochfrequente Komponente des Doublets darstellen muß.

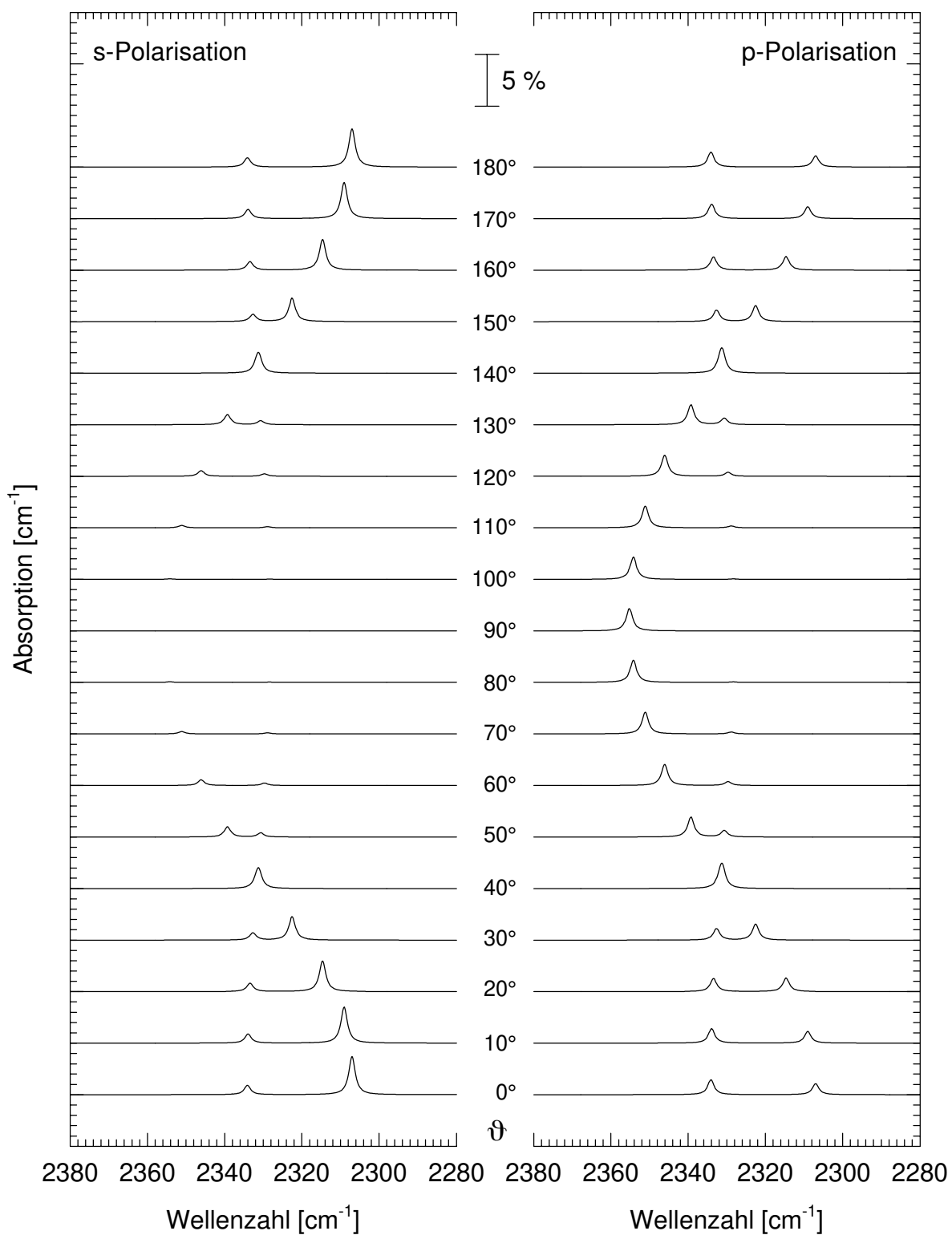


Abb. 6.8a: Spektrensimulationen bei Variation des Neigungswinkels  $\vartheta$  für ansonsten feste Parametersätze der Struktur A.

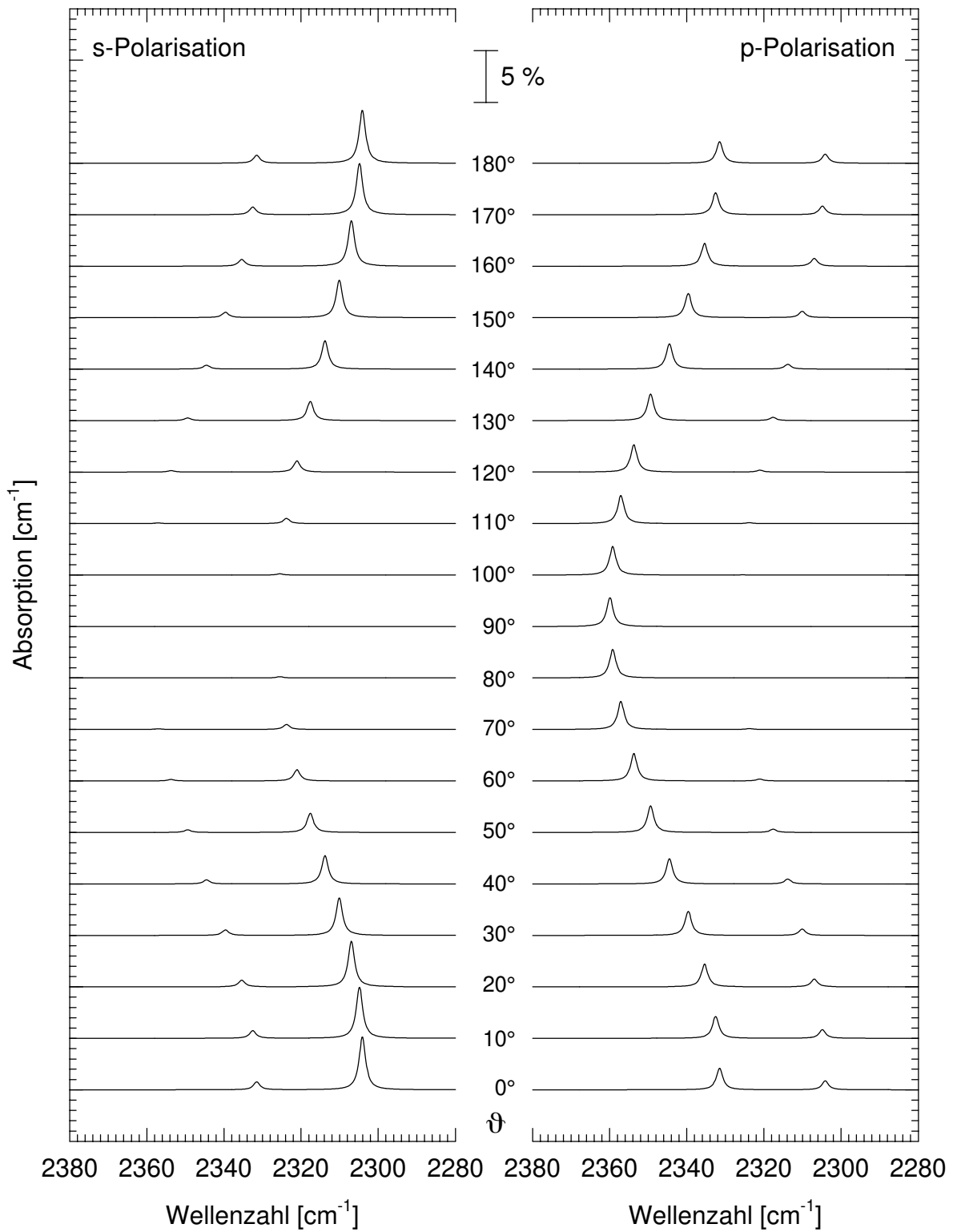


Abb. 6.8b: Spektrensimulationen bei Variation des Neigungswinkels  $\vartheta$  für ansonsten feste Parametersätze der Struktur B.

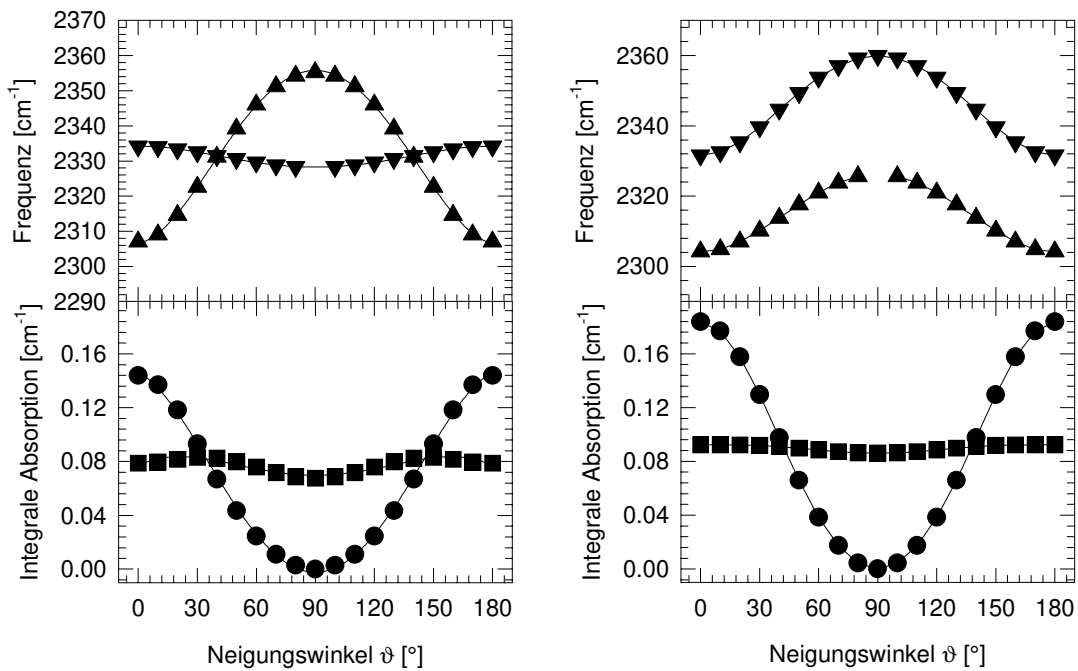


Abb. 6.9: Aus den Spektren in Abbildung 6.8 ermittelte Frequenzen maximaler Absorption und integrale Gesamtabsorption in s- (Kreise) und p-Polarisation (Quadrate) als Funktion des Neigungswinkels  $\vartheta$  (links: Struktur A; rechts: Struktur B).

Wie bereits in Kapitel 5.3.1.5.5 diskutiert wurde, ist die Zuordnung der Absorptionen zu In- und Außer-Phase-Schwingung aus den experimentellen Resultaten nicht zweifelsfrei zu klären. KAMPSHOFF konnte für das System CO<sub>2</sub>-NaCl(100) zeigen, daß im allgemeinen bei Variation des Strukturparameters  $\vartheta$  der Einfluß auf die In-Phase- größer als auf die Außer-Phase-Schwingung ist, d.h. die In-Phase-Schwingung erfährt in der Regel die größere Frequenzverschiebung und weist eine stärkere Abhängigkeit der integralen Absorption auf [167]. Dieser Befund würde in den Strukturen A und B für die durch Dreiecke symbolisierte Bande als In-Phase-Schwingung sprechen. Unter Berücksichtigung der Anpassungen aus Kapitel 6.1.3 wo der Neigungswinkel für beide Strukturen immer kleiner 30° blieb, wäre die In-Phase-Schwingung in diesen Strukturen also der niederfrequenten Absorption zuzuordnen und stünde damit im Gegensatz zu der wahrscheinlichsten experimentellen Zuordnung, die auf dem experimentell ermittelten Neigungswinkel basiert.

Simulierte Spektren, die die Abhängigkeit vom Azimutwinkel  $\varphi$  zeigen, sind in Abbildung 6.10 dargestellt. Hier kann die Abhängigkeit der Frequenz direkt aus den Spektren abgelesen werden. Für beide Strukturen wird gefunden, daß die Frequenz der niederfrequenten Absorption annähernd unabhängig von dem eingestellten Azimutwinkel ist, während die hochfrequente Absorption eine deutliche Verschiebung um 50 cm<sup>-1</sup> erfährt, wenn der Azimutwinkel von 0° auf 90° variiert wird. Der genaue Verlauf ist Abbildung 6.11 zu entnehmen.

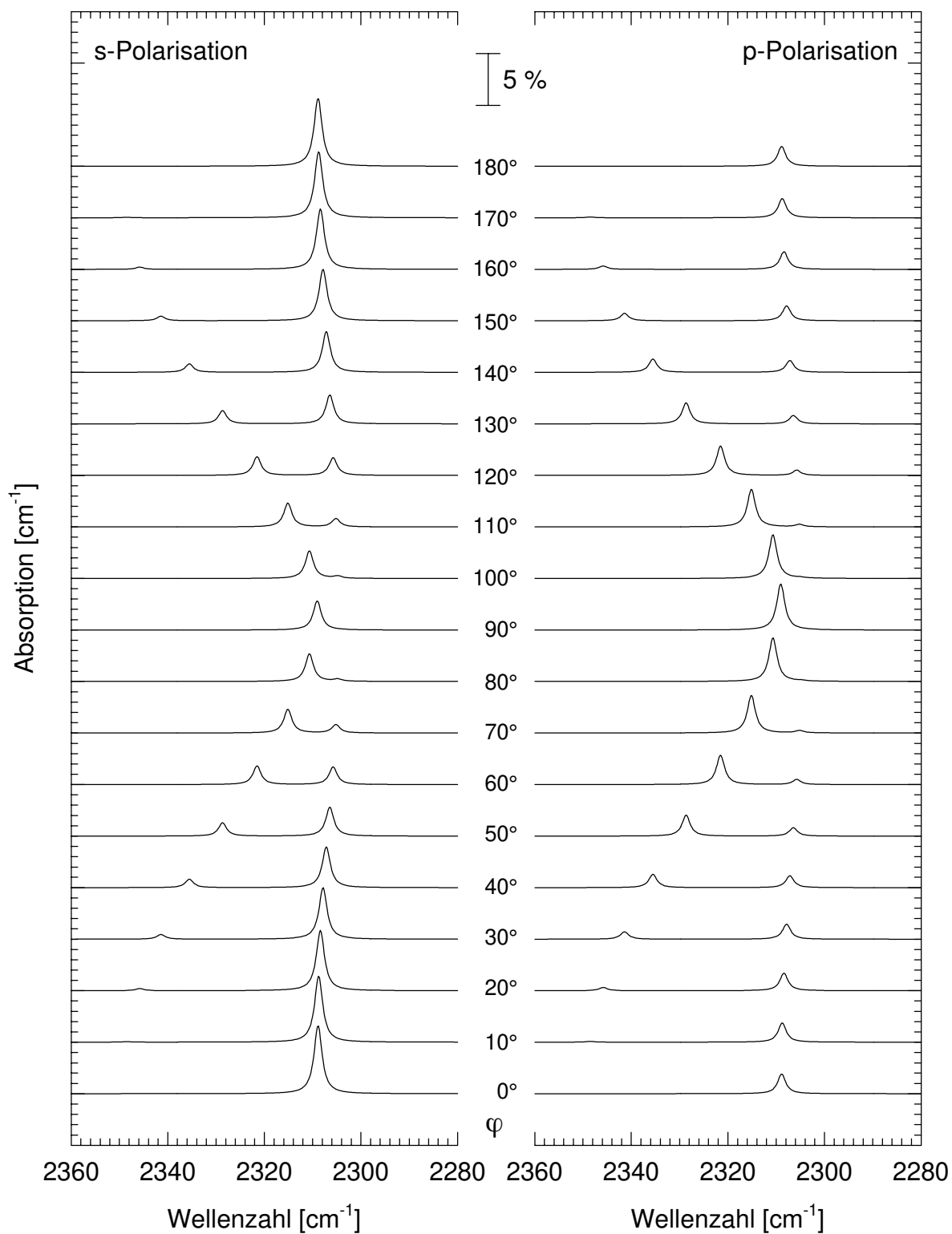


Abb. 6.10a: Spektrensimulationen bei Variation des Azimuthwinkels  $\varphi$  für feste ansonsten Parametersätze der Struktur A.

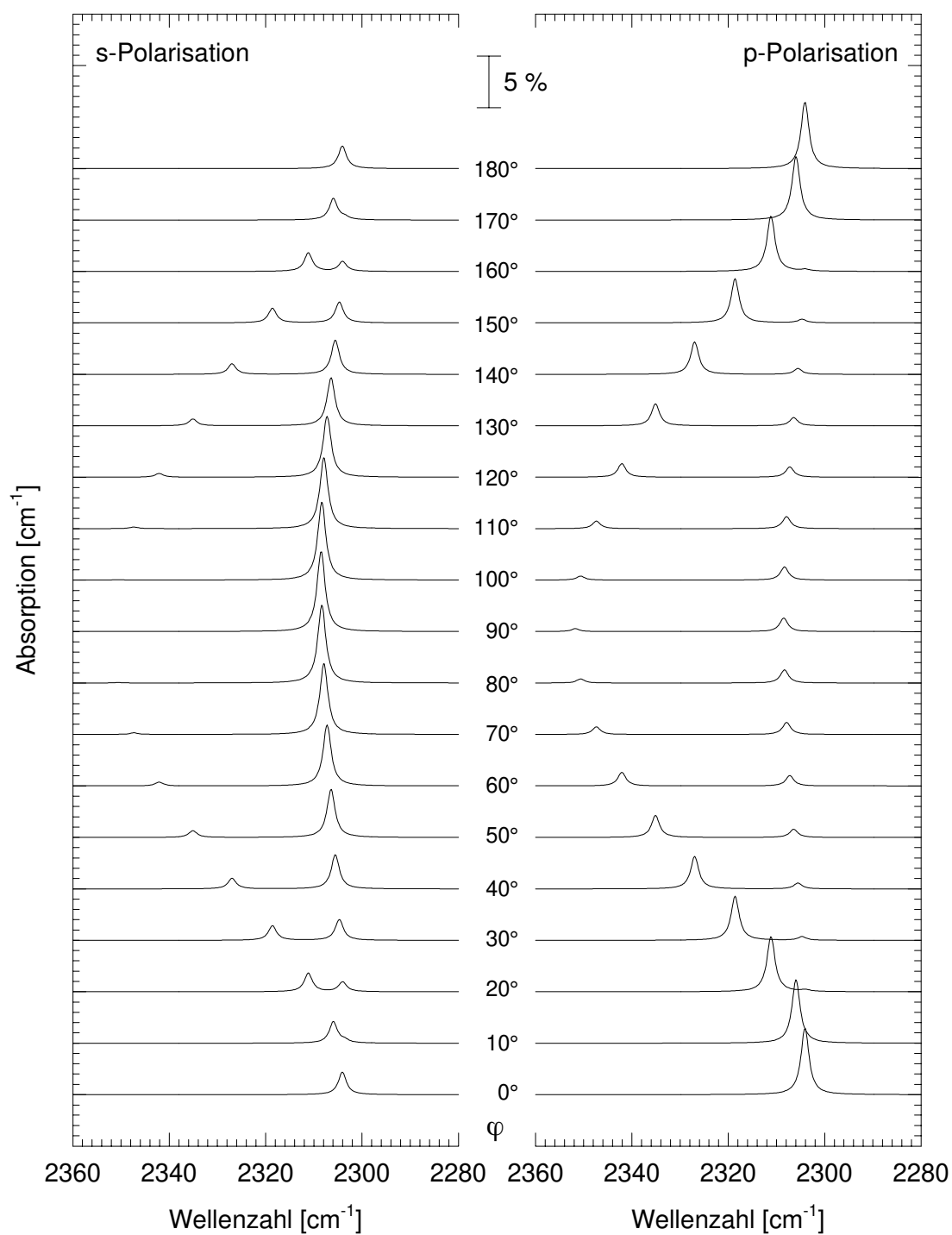


Abb. 6.10b: Spektrensimulationen bei Variation des Azimuthwinkels  $\varphi$  für feste ansonsten Parameter-sätze der Struktur B.

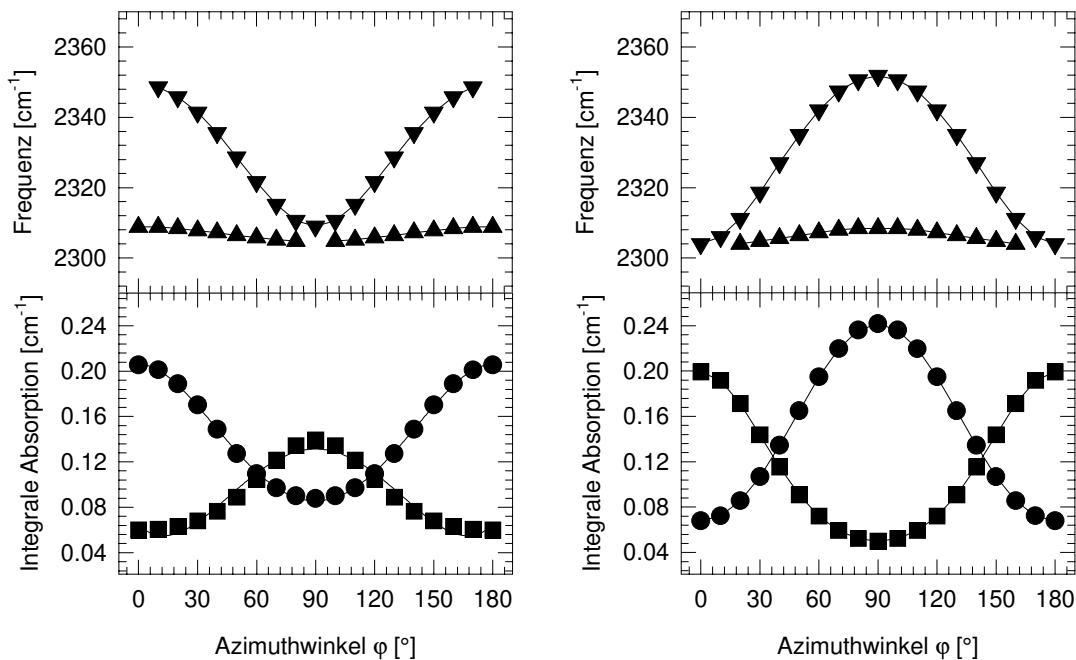


Abb. 6.11: Aus den Spektren der Abbildung 6.11 ermittelte Frequenzen maximaler Absorption und integrale Gesamtabsorption in s- (Kreise) und p-Polarisation (Quadrate) als Funktion des Azimutwinkels  $\varphi$  (links; Struktur A; rechts: Struktur B).

Die gefundene Abhängigkeit der Absorptionsfrequenz vom Azimutwinkel läßt unter Berücksichtigung der Resultate von KAMPSHOFF, denen zufolge bei Variation des Azimutwinkels die Außer-Phase-Schwingung die größere Verschiebung erfährt [167], erneut die Zuordnung der niederfrequenten Absorption zur In-Phase-Schwingung für beide Strukturen sinnvoll erscheinen.

Um die Gültigkeit der von KAMPSHOFF für  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(100)$  erhaltenen Resultate bezüglich der Zuordnung von In- und Außer-Phase-Schwingung auch für die Adsorbate an  $\text{MgO}(100)$  direkt zu überprüfen, wurden ausgehend von den Parametersätzen der optimal angepaßten IR-Spektren solche bei einem Einfallswinkel  $\alpha = 0^\circ$  unter Variation des Polarisationswinkels für die Strukturen A und B berechnet. Exemplarisch sollen in Abbildung 6.12 für nur eine  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$ -Spektrenserie die für beide Strukturen berechneten, polarisationsabhängigen Spektren bei senkrechtem Strahlungseinfall dargestellt werden; auch hier zeigt sich, daß die ermittelten Datensätze in sehr guter Übereinstimmung die experimentellen Spektren unabhängig von der zugrundeliegenden Struktur wiedergeben.

Um eine direkte Zuordnung von In- und Außer-Phase-Schwingung ( $\nu^+$  und  $\nu^-$ ) zu ermöglichen, wurden die Spektren bei  $0^\circ$  Einfall, bei dem allein die azimutale Abhängigkeit der Absorptionen geprobt wird, auch unter der Annahme einer absoluten Domänenverteilung von 100:0 bzw. 0:100 berechnet. Hier sind die Banden des Dubletts eindeutig in die  $\langle 010 \rangle$ - und  $\langle 001 \rangle$ -Hauptsymmetrierichtungen orientiert; aufgrund der Orientierung der Gleitspiegelebene, die mit der Ausrichtung der  $\nu^+$  gleichbedeutend ist, kann eine zweifelsfreie Zuordnung erfolgen. Da die  $\langle 001 \rangle$ -Richtung im IR-Experiment einem Polarisationswinkel von  $90^\circ$  entspricht und in der Simulation bei einer Domänenverteilung von 100:0 die Gleitspiegelebenen ausschließlich in diese Richtung zeigen, kann die Zuordnung  $\nu^+/\nu^-$  eindeutig festgelegt werden. Die unter diesen Voraussetzungen simulierten Spektren sind in den Abbildungen 6.13 und 6.14 gezeigt. Für den in Abbildung 6.13 gezeigten Fall der Struktur A ergibt sich danach die niederfrequente Bande eindeutig als In-Phase-Schwingung  $\nu^+$ . Für die Struktur B erhält man genau die umgekehrte Zuordnung.



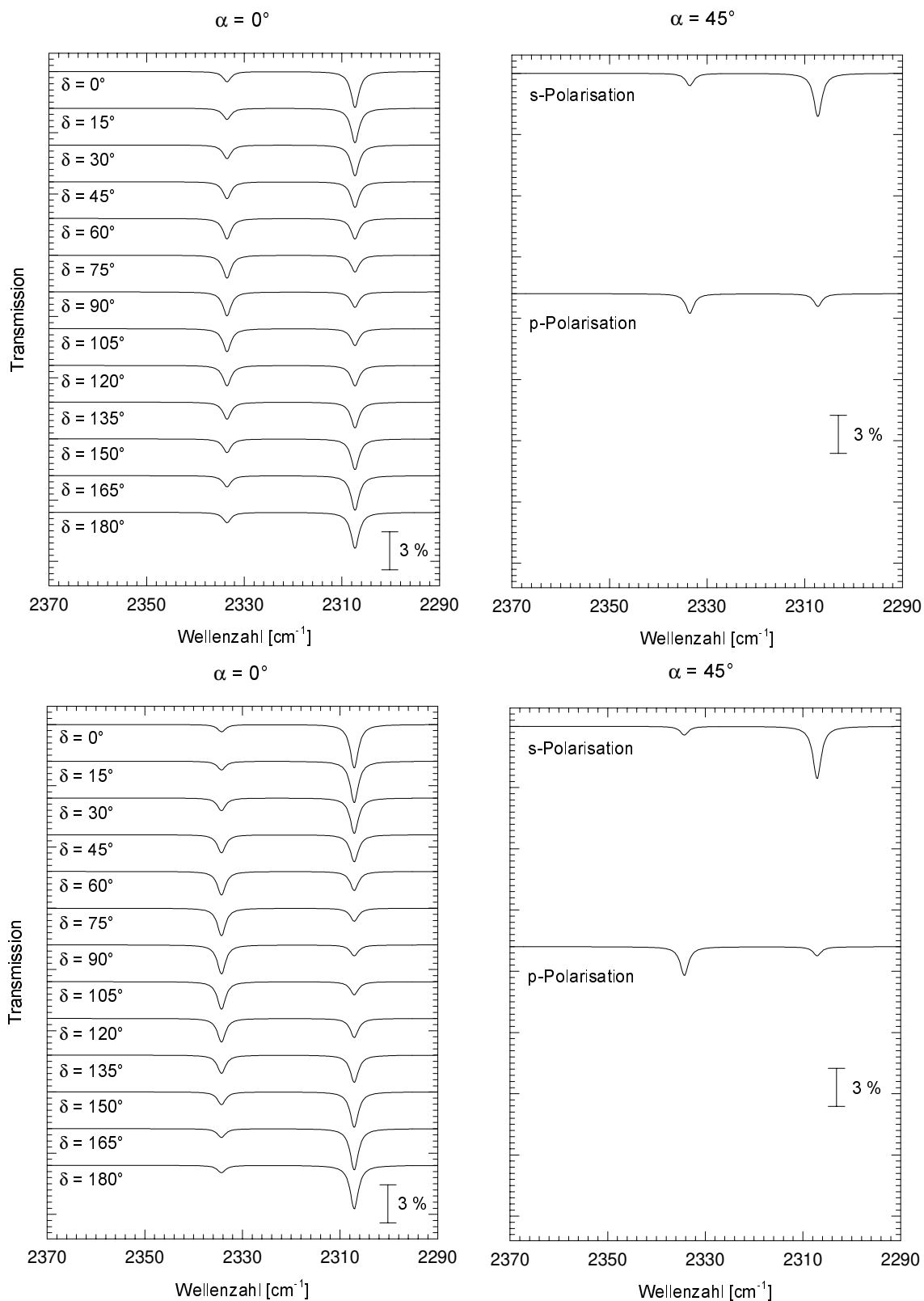


Abb. 6.12: Für einen optimierten Parametersatz des Adsorbates CO<sub>2</sub>-MgO(100) berechnete IR-Spektren bei senkrechtem Strahlungseinfall ( $\alpha = 0^\circ$ ) und Variation des Polarisationswinkels von  $0^\circ$  bis  $180^\circ$  sowie  $\alpha = 45^\circ$  und p- und s-Polarisation in der Struktur A (oben) und der Struktur B (unten).

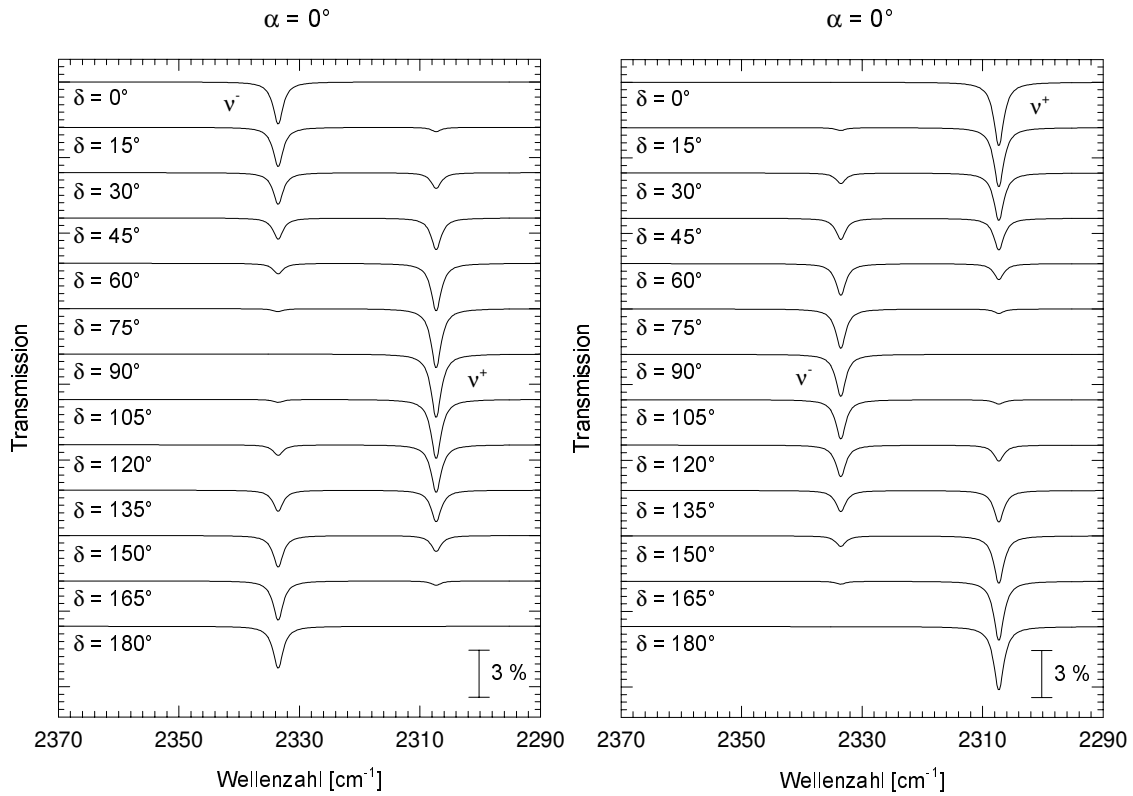


Abb. 6.13: Polarisationsabhängige, berechnete IR-Spektren bei senkrechtem Strahlungseinfall für einen optimierten Parametersatz von  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$  der Struktur A unter Annahme einer Domänenverteilung von 100:0 (links) bzw. 0:100 (rechts).

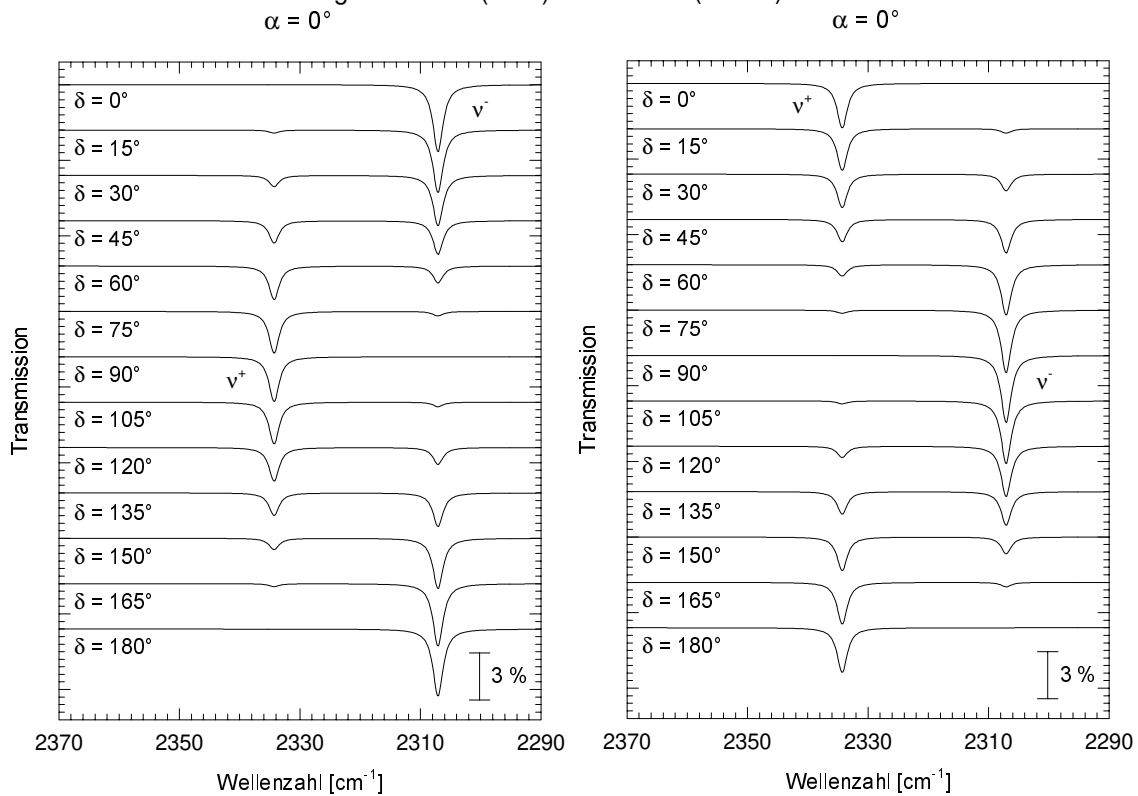


Abb. 6.14: Polarisationsabhängige, berechnete IR-Spektren bei senkrechtem Strahlungseinfall für einen optimierten Parametersatz von  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$  der Struktur B unter Annahme einer Domänenverteilung von 100:0 (links) bzw. 0:100 (rechts).

Diese Spektren zeigen somit, daß für  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  an  $\text{MgO}(100)$ , für die die sich bezüglich der Orientierung der Gleitspiegelebene unterscheidenden Strukturen A und B zu berücksichtigen sind, keine eindeutige Zuordnung möglich ist, da bei gleichbleibend guter Anpassung in Abhängigkeit von der Struktur die hochfrequente Absorption entweder der In- oder Außer-Phase-Schwingung zuzuordnen ist.

Eine weitere Einflußgröße stellt die Position der Moleküle in der Elementarzelle dar. Wie in Kapitel 6.1.1 gezeigt, ist für die untersuchten Strukturen nur die y-Position der Moleküle veränderbar; eine Verschiebung der x-Position muß nicht berücksichtigt werden. Abbildung 6.15 zeigt die Spektren bei Variation der Molekülposition  $b$  in y-Richtung von 0 bis 0.5, entsprechend der Verschiebung eines Moleküls von der Zellenmitte zum Zellenrand. Insbesondere für die Struktur B ergibt sich eine starke Abhängigkeit der Frequenz und der integralen Absorption von der Molekülposition in y-Richtung; sie ist in Abbildung 6.16 genau ablesbar.

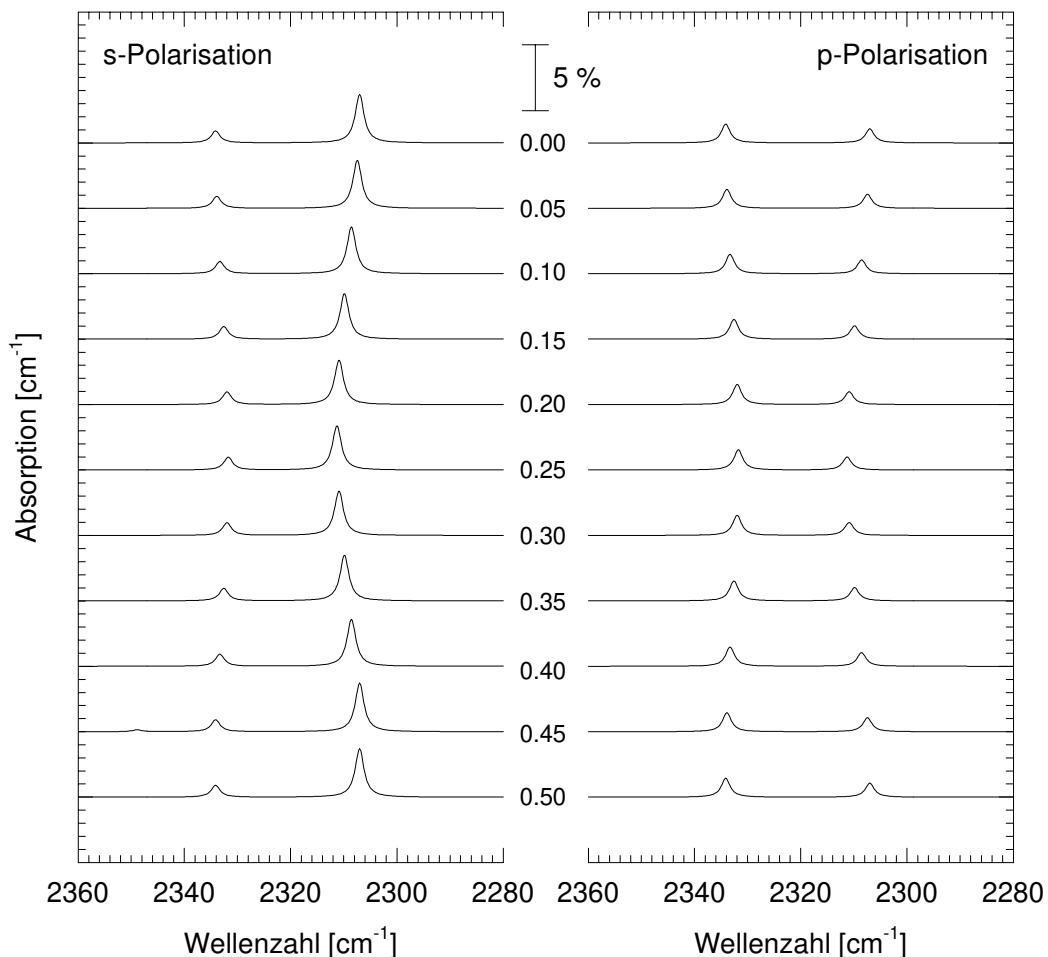


Abb. 6.15a: Spektrensimulationen bei Variation der Molekülposition  $b$  in y-Richtung der Elementarzelle für ansonsten feste Parametersätze der Struktur A.

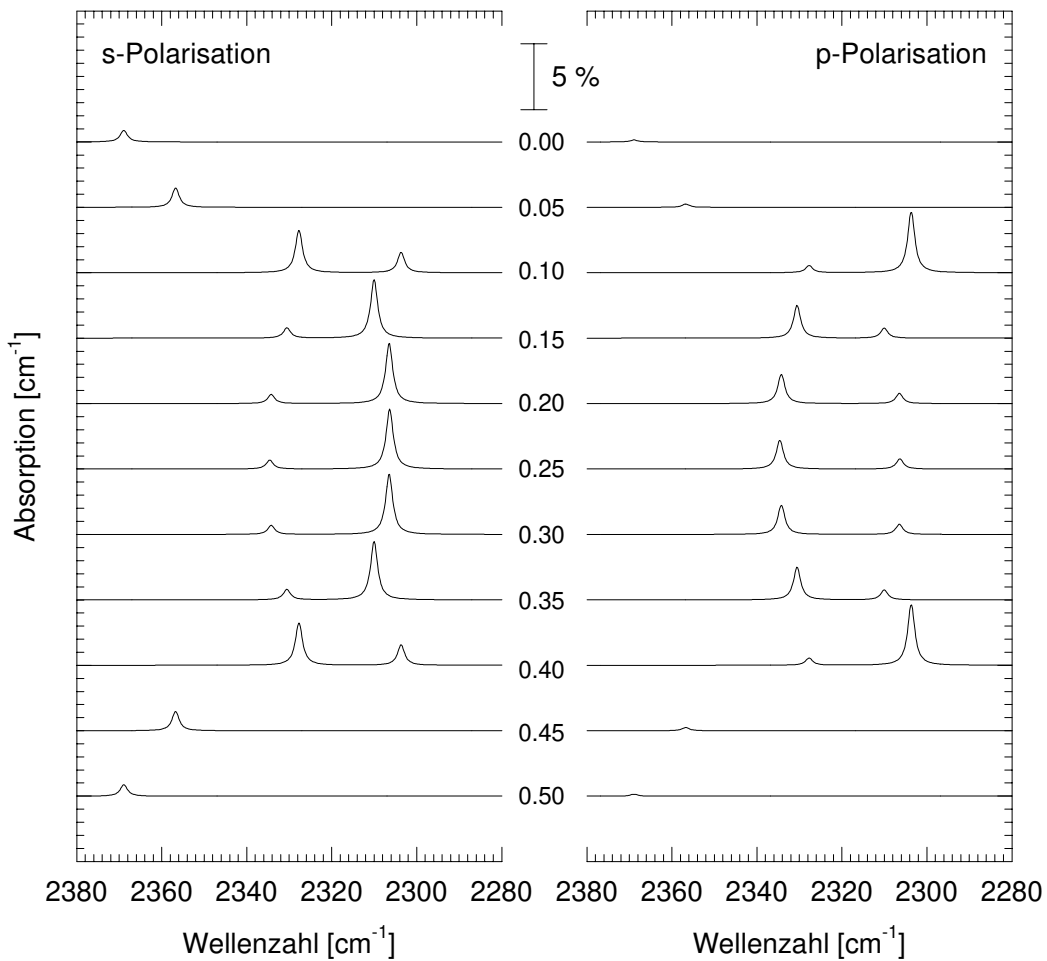


Abb. 6.15b: Spektrensimulationen bei Variation der Molekülposition  $b$  in  $y$ -Richtung der Elementarzelle für ansonsten feste Parametersätze der Struktur B.

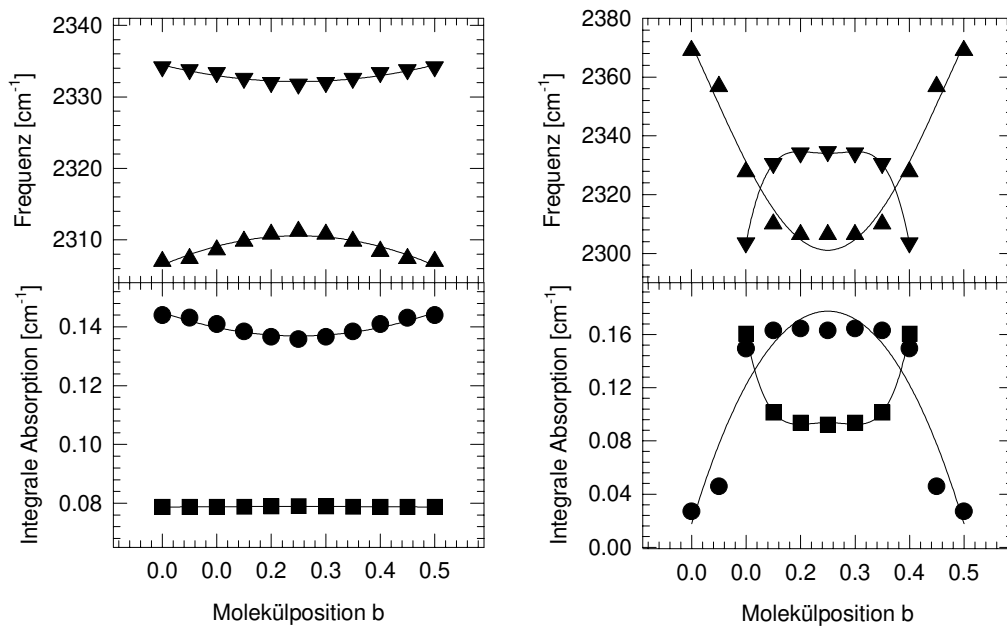


Abb. 6.16: Aus den Spektren der Abbildung 6.15 ermittelte Frequenzen maximaler Absorption und integrale Gesamtabsorption in  $s$ - (Kreise) und  $p$ -Polarisation (Quadrate) als Funktion der Molekülposition  $b$  in  $y$ -Richtung (links: Struktur A; rechts: Struktur B).

Die Auswirkungen auf die Struktur B sind wesentlich größer, da hier der Abstand der Moleküle zueinander innerhalb der Elementarzelle sehr deutlich zwischen minimal 0.5 ( $y=0$ ) und maximal 1.12 ( $y=0.25$ ) der 3D-Gitterkonstante variiert, im Gegensatz zu 1.0 ( $y=0$ ) und 1.12 ( $y=0.25$ ) der 3D-Gitterkonstante in der Struktur A.

Abschließend wird in diesem Abschnitt in Abbildung 6.17 noch der Einfluß der Domänenverteilung auf die simulierten Spektren gezeigt. Der Molenbruch der Domänenverteilung wurde dabei in Schritten von 0.1 zwischen 0.0 und 1.0 variiert. Bei konstanter Absorptionsfrequenz der beiden Banden des Korrelationsfelddubletts wird eine lineare Ab- bzw. Zunahme der integralen Absorption als Funktion des Molenbruchs gefunden; sie wird in Abbildung 6.18 deutlich.

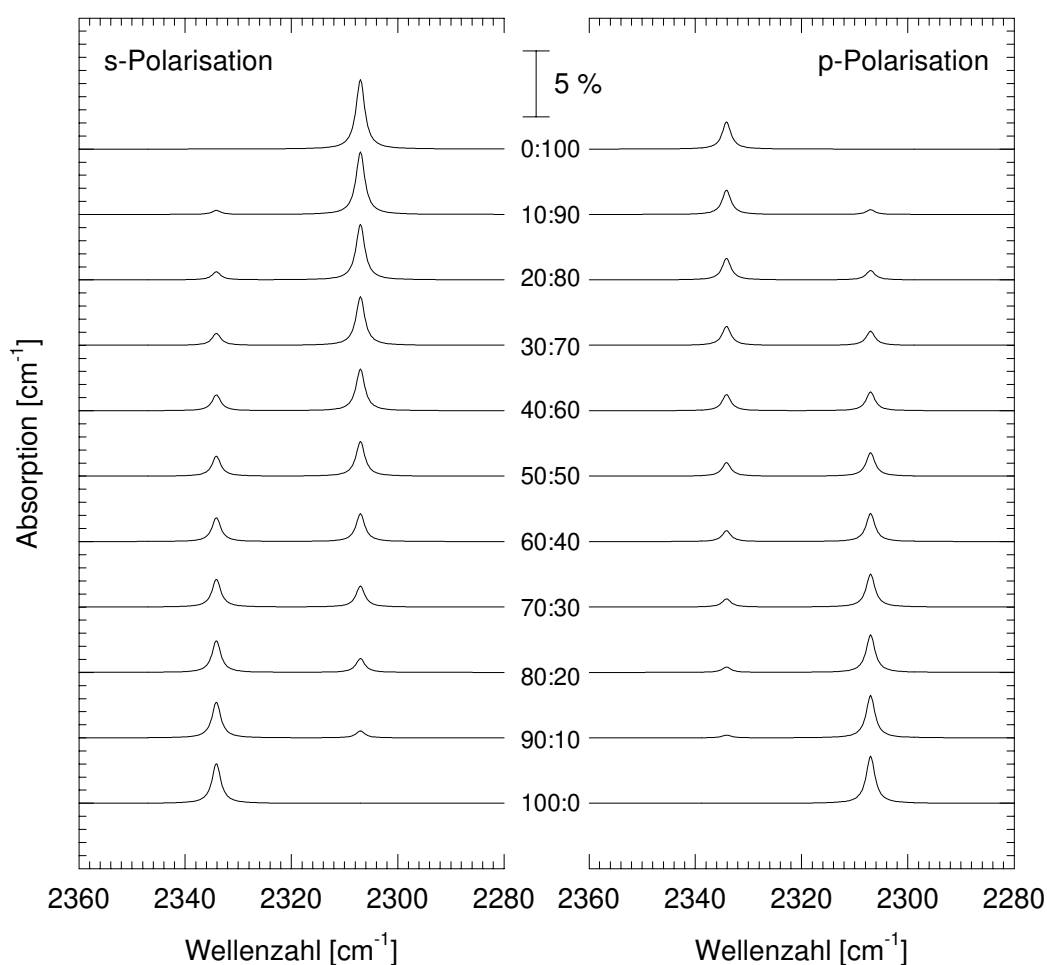


Abb. 6.17a: Spektrensimulationen bei Variation des Molenbruchs  $x$  der Domänenverteilung für ansonsten feste Parametersätze der Struktur A.

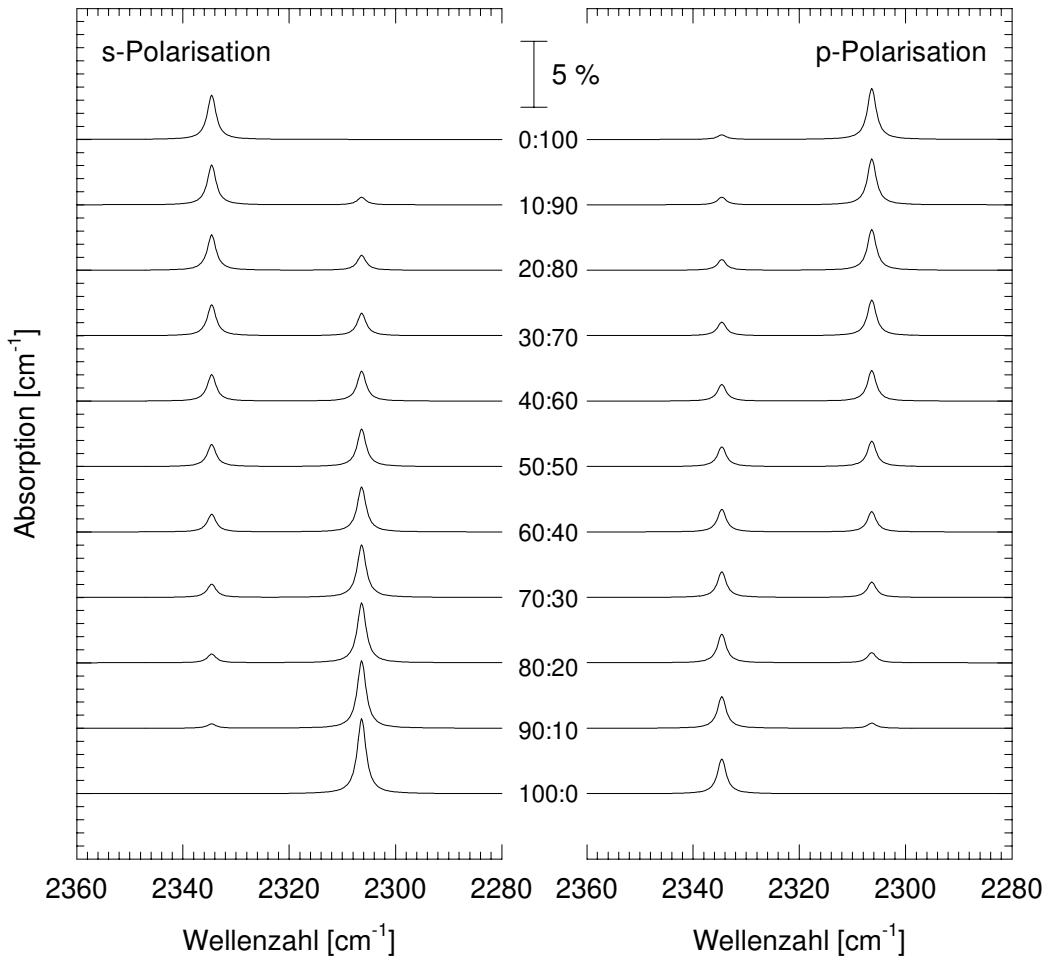


Abb. 6.17b: Spektrensimulationen bei Variation des Molenbruchs  $x$  der Domänenverteilung für ansonsten feste Parametersätze der Struktur B.

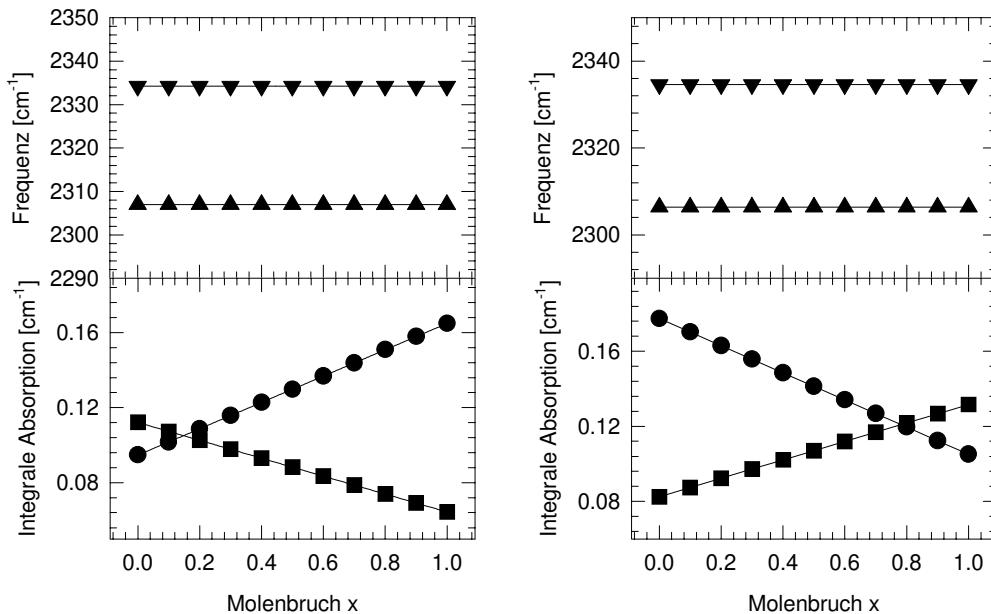


Abb. 6.18: Aus den Spektren der Abbildung 6.14 ermittelte Frequenzen maximaler Absorption und integrale Gesamtabsorption in s- (Kreise) und p-Polarisation (Quadrate) als Funktion des Molenbruchs  $x$  der Domänenverteilung (links: Struktur A; rechts: Struktur B).

Die Abbildung zeigt einen gespiegelten Verlauf für die Strukturen A und B, der nach der Simulation bei senkrechtem Strahlungseinfall (vgl. Abbildungen 6.13 und 6.14) auch zu erwarten ist. Aus diesen Daten können direkt also wiederum keine weiteren Schlüsse zur Strukturbestimmung gezogen werden. Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Variation der Parameter einen starken Einfluß auf das resultierende simulierte IR-Spektrum hat. Es gibt einfache Zusammenhänge wie für die Singleton-Frequenz und die Schwingungspolarisierbarkeit, die damit leicht vorhersagbar sind. Die anderen Parameter dagegen führen zu einer komplexen Abhängigkeit, die in einer großen Verschiebung der Absorptionsfrequenzen, teilweise sogar im Kreuzen der In- und Außer-Phase-Schwingung zum Ausdruck kommt. Diese Variationen zeigen, daß die in Kapitel 6.1.3 an verschiedenen Oberflächen ermittelten Parametersätze für beide Strukturvarianten aus einer sehr großen Vielfalt von Kombinationsmöglichkeiten stammen; da für alle untersuchten Oberflächen jedoch sehr gute Übereinstimmung bezüglich der strukturellen Parameter erhalten wurde, besitzen diese Parametersätze einen hohen Vertrauensgrad.

Im zweiten Teil dieses Kapitels soll der Einfluß der Parameter nicht wie soeben direkt durch Variation ihrer Absolutwerte charakterisiert werden, sondern es wird untersucht, wie sich die simulierten Spektren unter der Annahme ändern, daß die Variablen im Experiment nicht durch exakt einen Wert, sondern durch eine Verteilung beschreibbar sind. So stellt sich z.B. die Frage, ob der Neigungswinkel der Molekülachse in der hochgeordneten Struktur fixiert oder aber die thermische Anregung bei Temperaturen um 80 K hinreichend ist, um eine deutliche Verteilungsbreite von  $\vartheta$  zu bewirken. Auch unterschiedliche Bereiche auf der Oberfläche können leicht variierende Strukturen bewirken. Im Experiment führen derartige Effekte - aufgrund der Dauer der Spektrenaufnahme - zu zeitlicher und - aufgrund des makroskopischen Beobachtungsraums - zu räumlicher Mittelwertbildung.

Um den Einfluß einer derartigen "Unschärfe" auf das beobachtbare IR-Spektrum untersuchen zu können, wurde von HUSTEDT im Programm zur Spektrensimulation die Möglichkeit vorgesehen, für die vorzugebenden Parameter eine Gauß-Verteilung anzunehmen, deren Varianz und Breite eingestellt werden kann. Dieses Modell wurde hier auf das System CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>O-MgO(100) angewendet, wobei ein Datensatz aus der optimierten Anpassung aus Kapitel 6.1.3 eingesetzt wurde. Im folgenden wird der Einfluß auf die simulierten IR-Spektren unter der Annahme von Verteilungen für die Singleton-Frequenz  $\nu_0$ , den Neigungswinkel  $\vartheta$  und den Azimutwinkel  $\varphi$  vorgestellt. In allen Fällen wurde die Varianz  $\sigma$  der Gauß-Verteilung von 1 bis 5 cm<sup>-1</sup> bzw. ° variiert.

In Abbildung 6.19 sind die Ergebnisse für die Variation der Singleton-Frequenz für CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O dargestellt. Für beide Adsorptionssysteme wird mit zunehmender Breite der Gauß-Funktion eine Verbreiterung der Absorptionen beobachtet, die insbesondere für CO<sub>2</sub> sogar zu mehreren separierbaren Banden im Spektrum führt. Sie tritt für beide Absorptionen des Korrelationsfelddoublets auf, wobei in beiden Strukturvarianten eine größere Verbreiterung der hochfrequenten Absorption berechnet wird. Dieses Ergebnis zeigt, daß die Annahme einer Verteilung statt eines exakten Wertes für die Singleton-Frequenz zu unterschiedlichen Halbwertsbreiten der Absorptionen führt, und daß durch das Entstehen von Satellitenpeaks Absorptionen asymmetrisch erscheinen können.

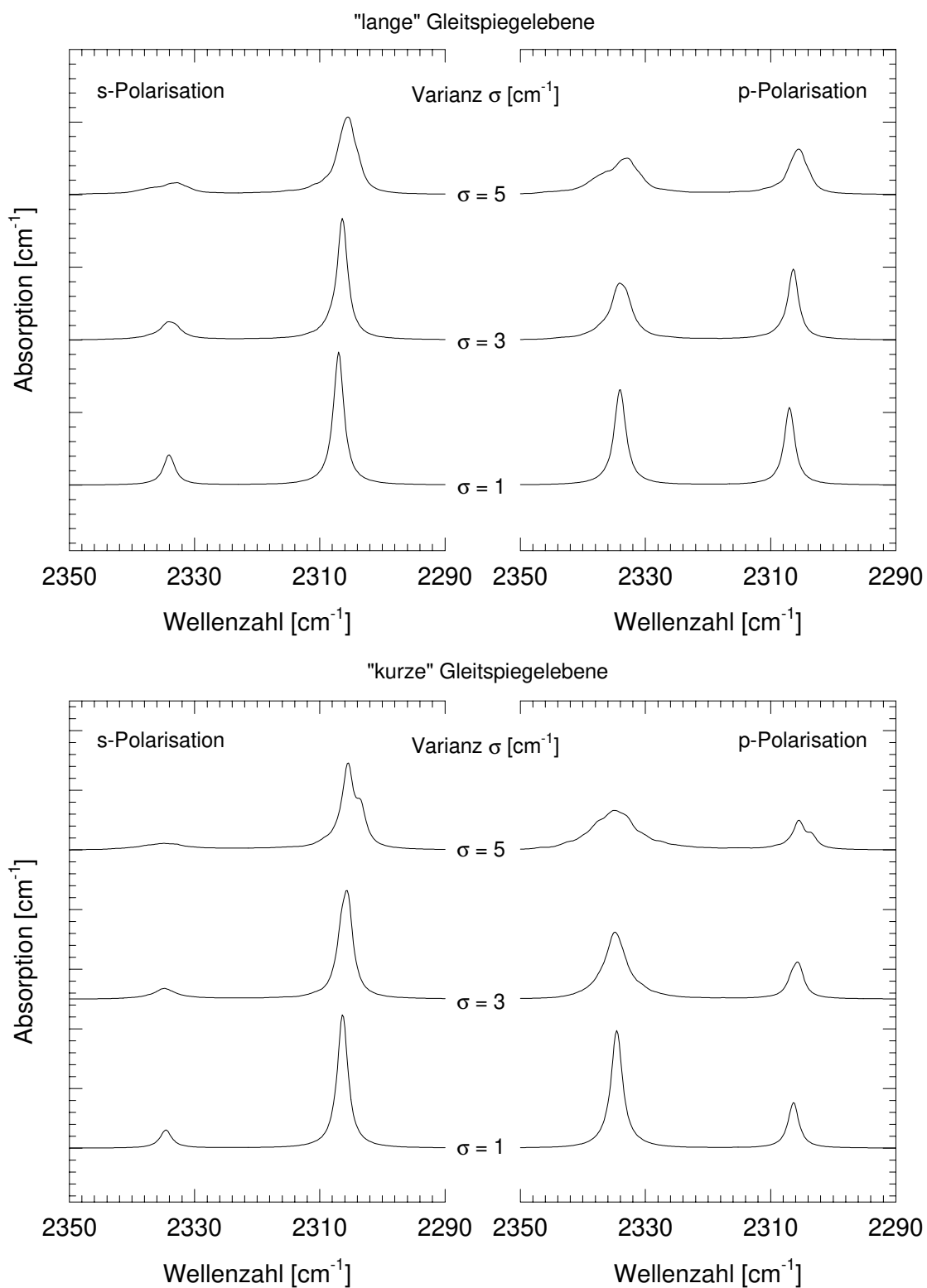


Abb. 6.19a: Simulierte polarisationsabhängige IR-Spektren von  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$  der Tieftemperaturphase für Struktur A und B unter Annahme einer Gauß-Verteilung der Singleton-Frequenz  $\nu_0$ . Die Varianz der Verteilung ist in der Abbildung angegeben.



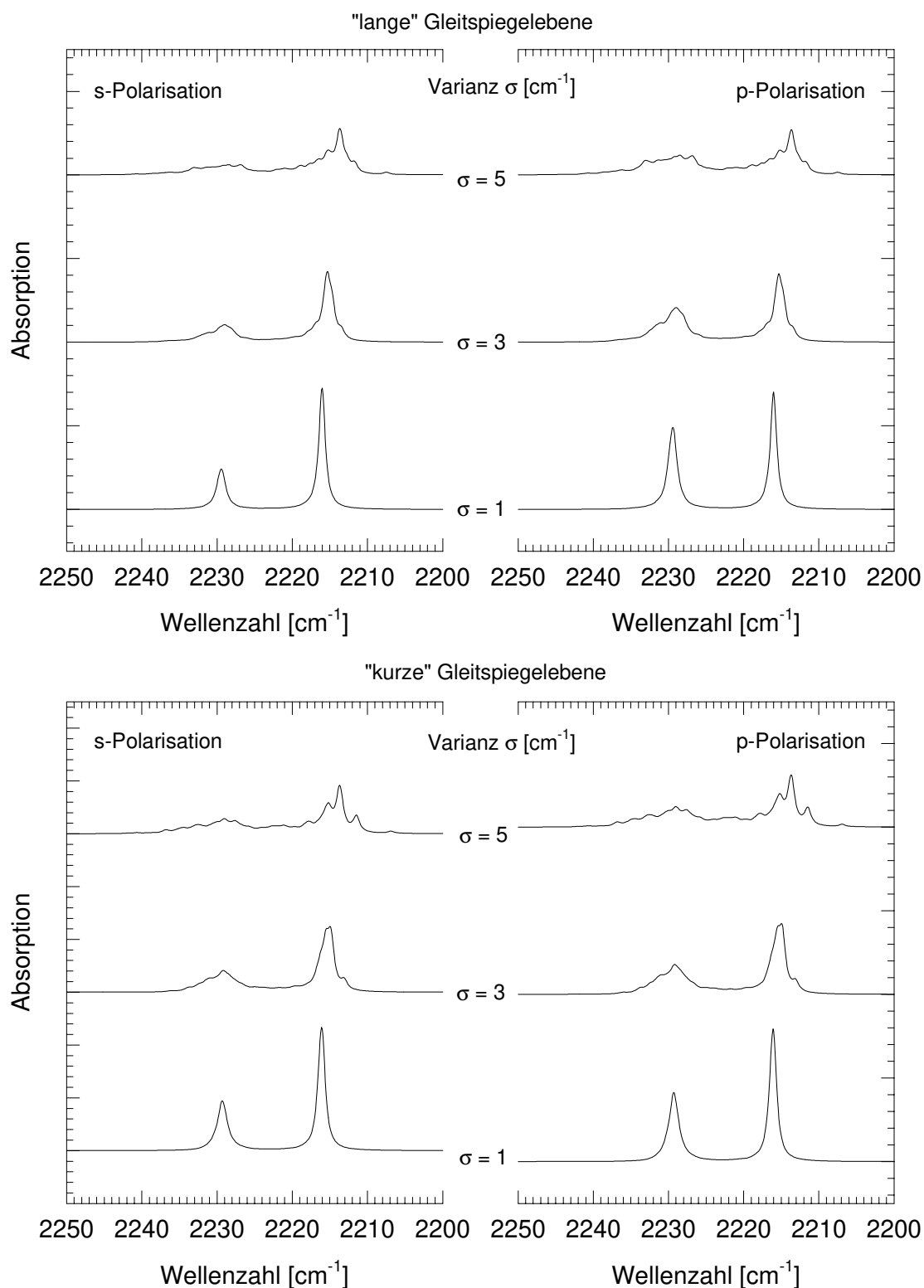


Abb. 6.19b: Simulierte polarisationsabhängige IR-Spektren von  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  der Tieftemperaturphase für Struktur A und B unter Annahme einer Gauß-Verteilung der Singleton-Frequenz  $\nu_0$ . Die Varianz der Verteilung ist in der Abbildung angegeben.

Im Gegensatz dazu ist der Einfluß, den die Verteilung des Neigungswinkels  $\vartheta$  auf die Spektren hat, deutlich geringer. Auch für eine Varianz der überlagerten Verteilung von  $\sigma = 5^\circ$  wird nur eine sehr geringe Vergrößerung der Halbwertsbreiten gefunden. In Abbildung 6.20 sind die entsprechenden Spektren dargestellt.

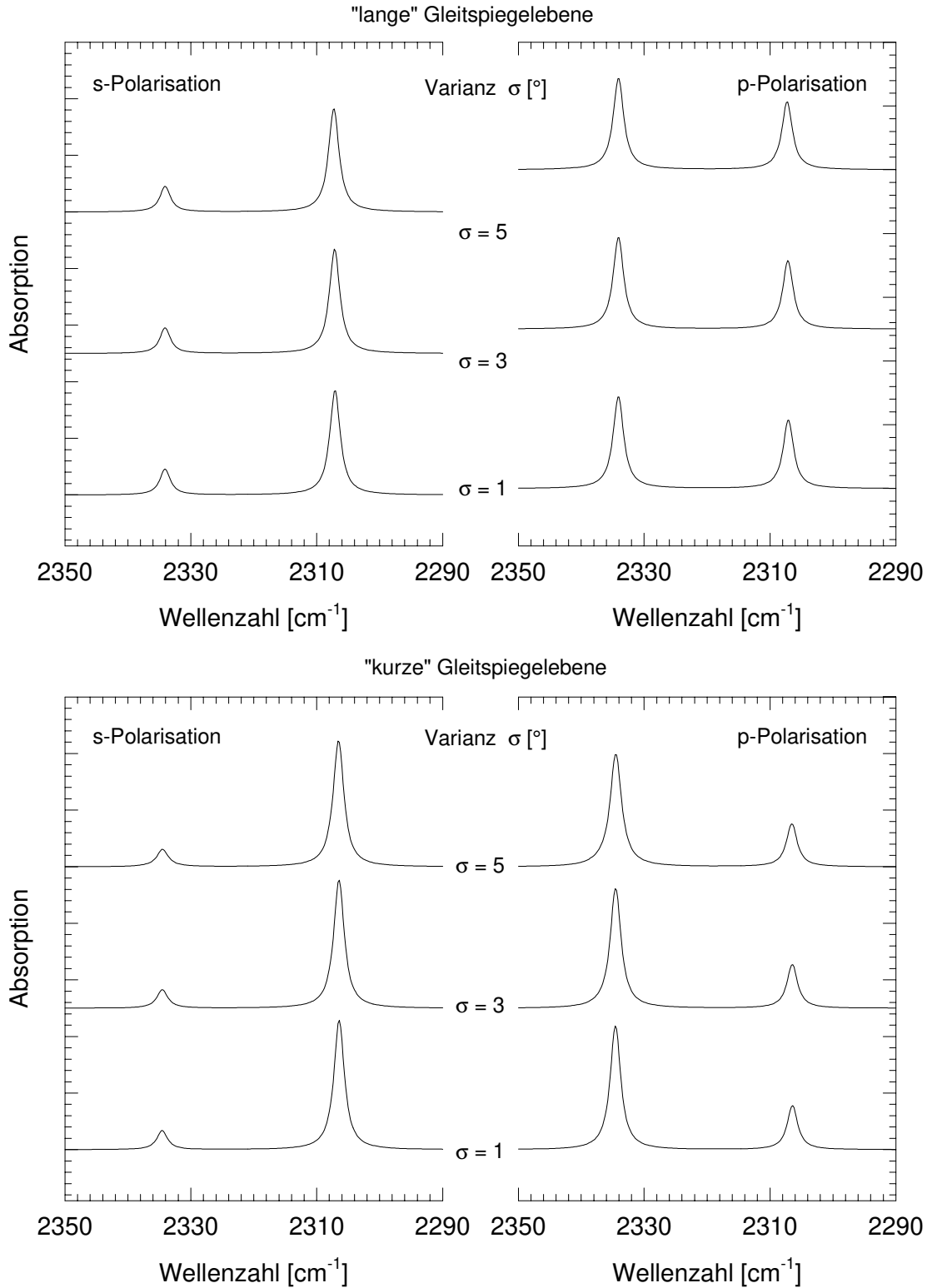


Abb. 6.20a: Simulierte polarisationsabhängige IR-Spektren von  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$  der Tieftemperaturphase für Struktur A und B unter Annahme einer Gauß-Verteilung des Neigungswinkels  $\vartheta$ . Die Varianz der Verteilung ist in der Abbildung angegeben.

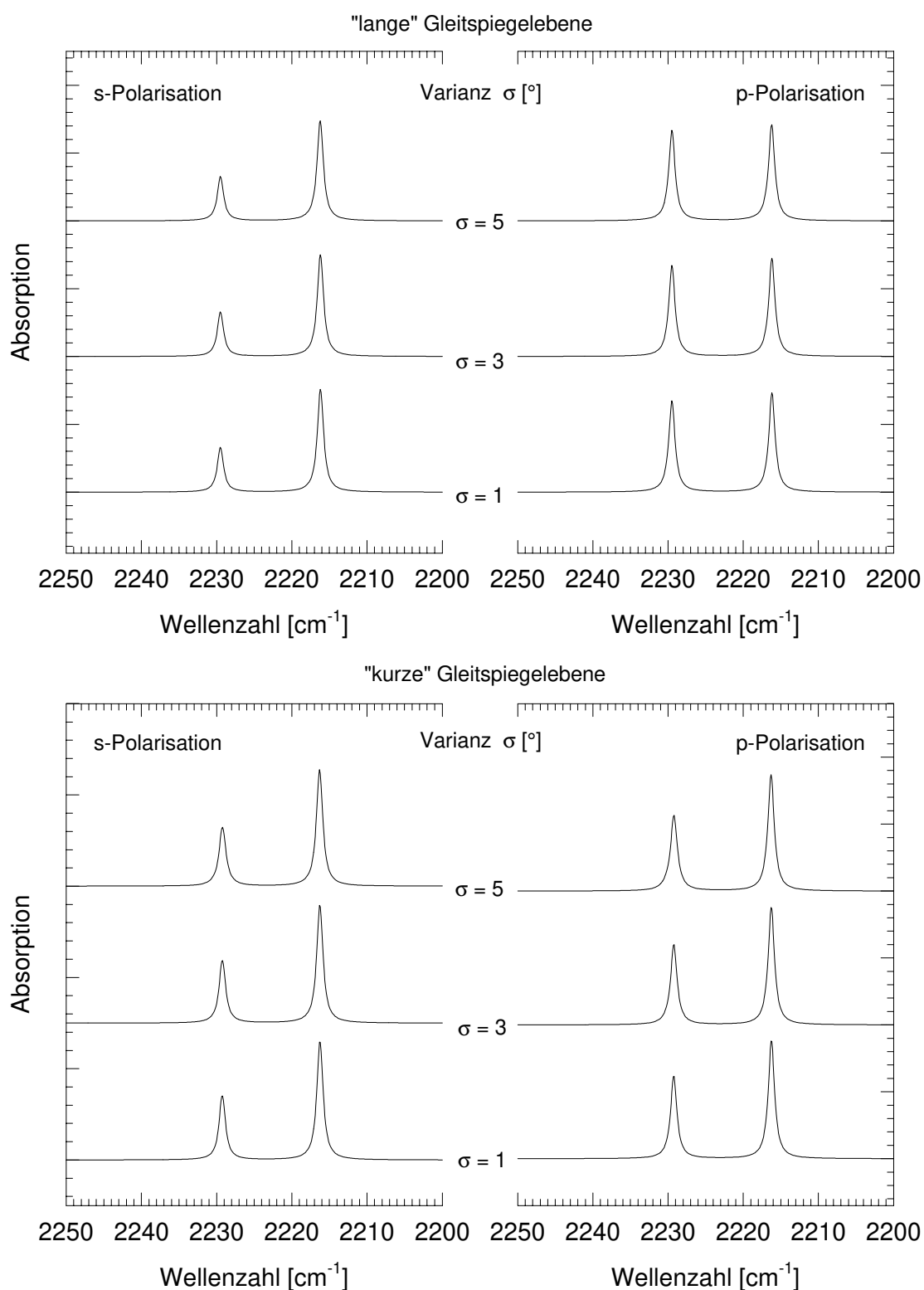


Abb. 6.20b: Simulierte polarisationsabhängige IR-Spektren von  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  der Tieftemperaturphase für Struktur A und B unter Annahme einer Gauß-Verteilung des Neigungswinkels  $\vartheta$ . Die Varianz der Verteilung ist in der Abbildung angegeben.

Abbildung 6.21 zeigt den Einfluß der Verteilung des Azimuthwinkels  $\varphi$  auf die simulierte IR-Spektren. Anders als beim Neigungswinkel ist ein deutlicher Einfluß dieser Variable zu beobachten. Wie für die

Singleton-Frequenz wird auch für den Azimuthwinkel eine deutliche Verbreiterung der Absorptionen mit zunehmender Varianz der Gauß-Verteilung gefunden; auch hier ist der Einfluß auf die hochfrequente Bande des Korrelationsfelddubletts stärker. Im Adsorbat  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  werden bei einer Varianz von  $\sigma=5^\circ$  sogar mehrere getrennte Absorptionen im Bereich des Dubletts gefunden. Der Unterschied zum  $\text{CO}_2$  kann durch die um den Faktor 2 geringere angesetzte Halbwertsbreite der Banden erklärt werden, die erst die erforderliche Auflösung bietet.

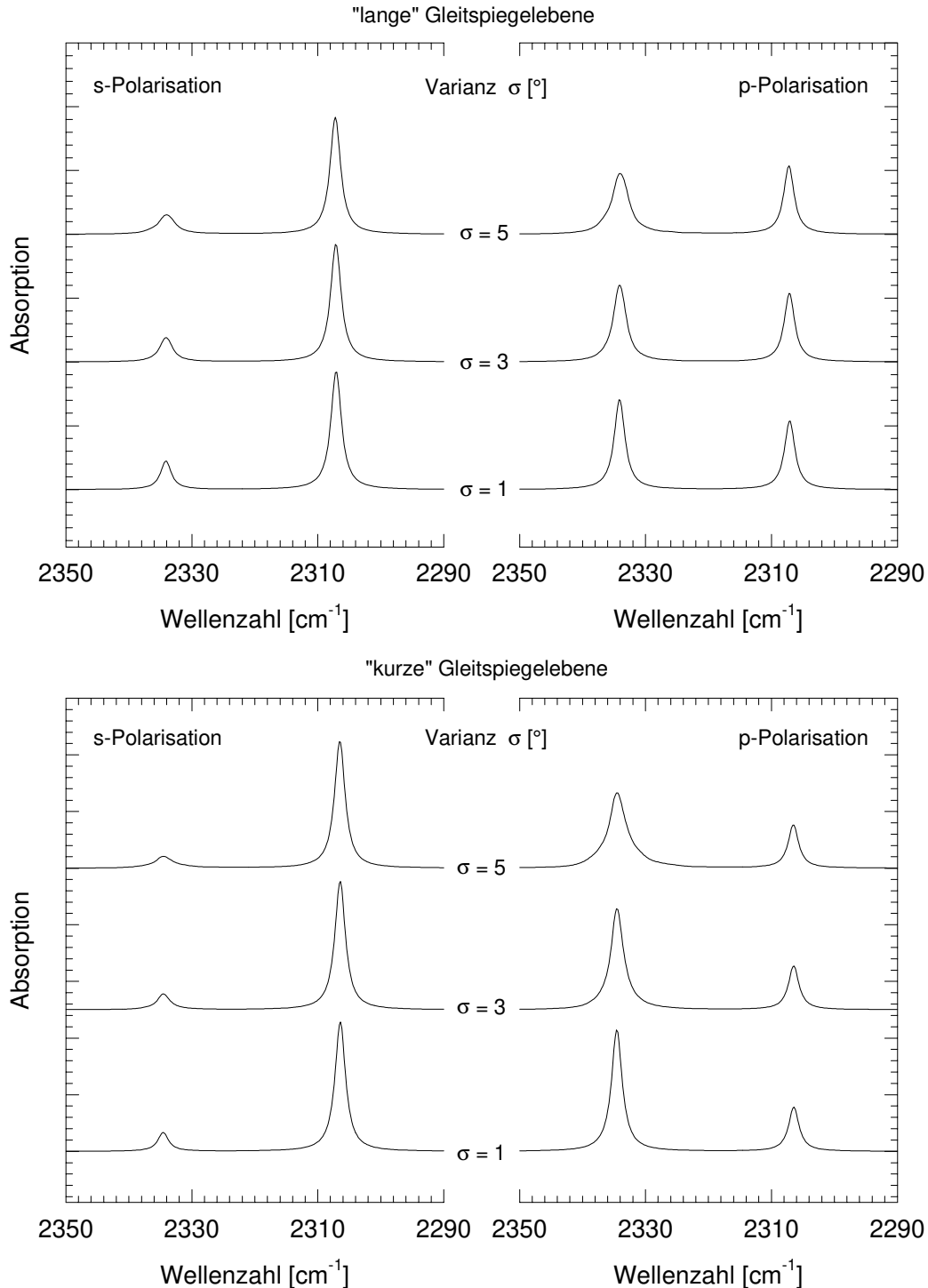


Abb. 6.21a: Simulierte polarisationsabhängige IR-Spektren von  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$  der Tieftemperaturphase für Struktur A und B unter Annahme einer Gauß-Verteilung des Azimuthwinkels  $\varphi$ . Die Varianz der Verteilung ist in der Abbildung angegeben.

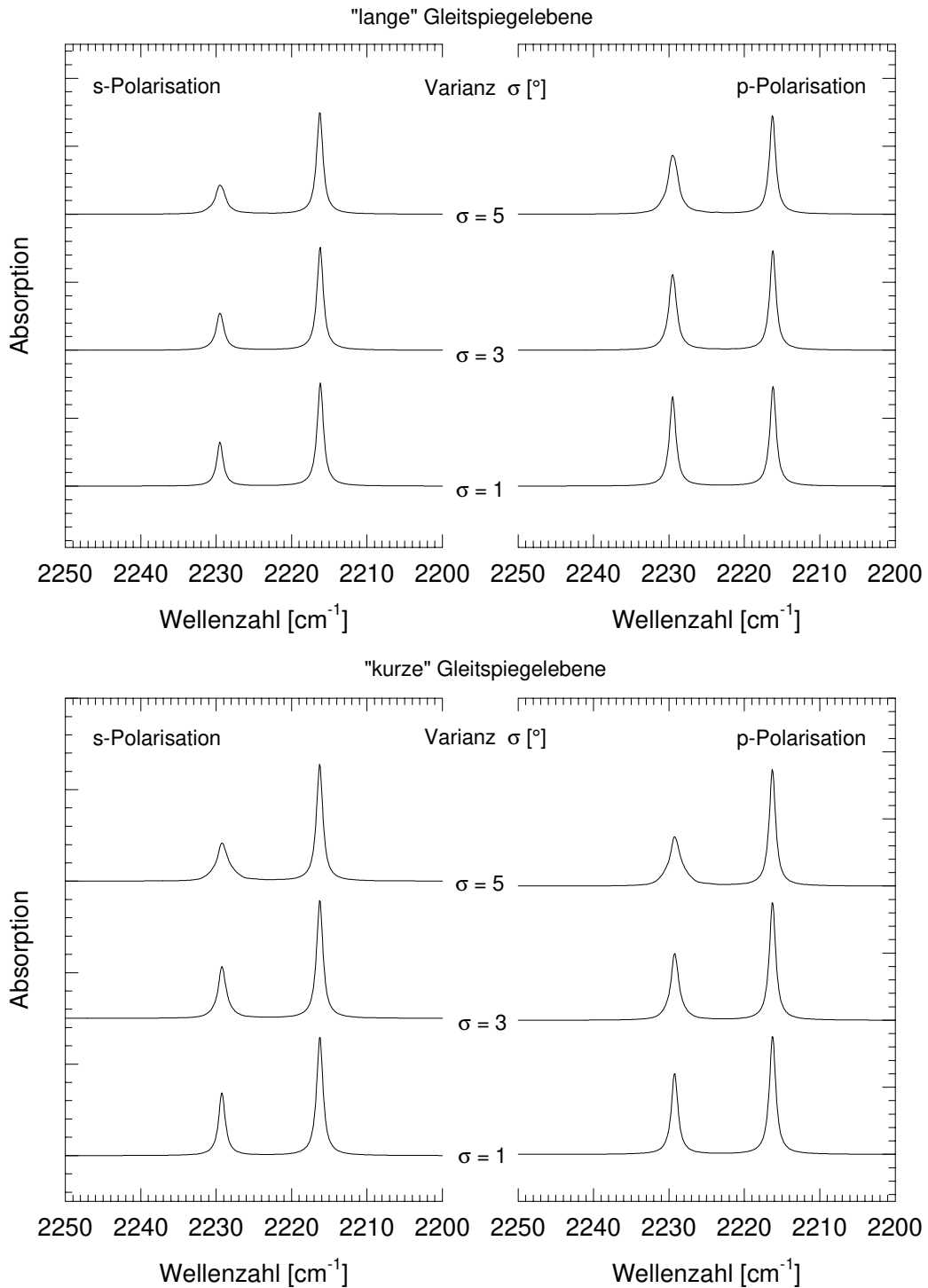


Abb. 6.21b: Simulierte polarisationsabhängige IR-Spektren von  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  der Tieftemperaturphase für Struktur A und B unter Annahme einer Gauß-Verteilung des Azimuthwinkels  $\varphi$ . Die Varianz der Verteilung ist in der Abbildung angegeben.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Spektrensimulationen unter Berücksichtigung einer Gauß-Verteilung der Variablen Singleton-Frequenz, Neigungswinkel und Azimuthwinkel Erklärungsansätze zur Interpretation der experimentell beobachteten IR-Spektren geben. Sie zeigen, daß auch für den Fall einer Korrelationsfeldaufspaltung basierend auf nur zwei Absorptionen unter bestimmten Voraussetzungen mehr als zwei Absorptionen beobachtbar sein können und die überlagerte

Verteilung auch eine Asymmetrie von Banden bewirken kann. Es muß jedoch festgestellt werden, daß die in den Simulationen gefundene größere Halbwertsbreite der hochfrequenten Absorption in Diskrepanz zu dem experimentellen Befund steht.

### 6.1.5 Variation der Domänengröße

Wie in Kapitel 5.3.1 dargelegt, sind die IR-Spektren der Monolagen  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{MgO}(100)$  teilweise nicht in Übereinstimmung mit den Erwartungen, die an eine "ideale" Korrelationsfeldaufspaltung gestellt werden müssen, wie sie z.B. von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  adsorbiert an  $\text{NaCl}(100)$  [155,156,167-169] erfüllt werden. Zu nennen sind in diesem Zusammenhang die variierenden Frequenzen maximaler Absorption und Halbwertsbreiten bei Wechsel zwischen p- und s-Polarisation und die sich um einen Faktor von bis zu fünf unterscheidenden Halbwertsbreiten der Absorptionen in s-Polarisation. Neben den in Kapitel 5.3.1 diskutierten möglichen Ursachen wie einer größeren Zahl zugrundeliegender Absorptionen können auch Effekte wie z.B. die Domänengröße und -form zu der vom idealen Korrelationsfelddublett abweichenden spektralen Gestalt beitragen.

Experimentell wurden mit LEED Stufen auf der  $\text{MgO}(100)$ -Einkristallspaltfläche beobachtet, die vermutlich durch den Spaltprozeß in situ unter UHV erzeugt werden und eine Vorzugsrichtung auf dem Kristall aufweisen (vgl. Kapitel 5.1.2). Die Stufendichte ist in Richtung der Hauptsymmetrieachsen des Kristalls ungleich verteilt. Damit kommen Stufen einerseits als Ursache dafür in Betracht, daß eine Ausbildung "unendlich" großer Adsorbatdomänen mit idealer, hochgeordneter Struktur a priori verhindert wird, andererseits stellen sie wahrscheinlich Wachstumskeime dar, von denen aus Adsorbatdomänen gleichzeitig wachsen können und bestimmen so zusätzlich deren Größe. Bei vollständiger Bedeckung der Oberfläche stoßen zwangsläufig auch gegeneinander rotierte Domänen aneinander, so daß Randeffekte zu erwarten sind. Diese Randeffekte stören die Ordnung der Schicht und wirken sich somit auf spektrale Charakteristika wie z.B. die Absorptionsfrequenzen und die Halbwertsbreiten der Banden aus.

In diesem Kapitel wird der Einfluß der Domänengröße und -gestalt auf das resultierende, simulierte IR-Spektrum untersucht. Dazu wurde ein von HUSTEDT entwickeltes Programm an die Anforderungen der Adsorbate  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  an  $\text{MgO}(100)$  angepaßt. Der Aufbau des Programms entspricht demjenigen, das zur Simulation von Monolagenspektren genutzt wurde. Um Inseln bzw. Domänen an der Oberfläche zu simulieren, wird hier jedoch nicht die Wechselwirkung einer Elementarzelle mit der Umgebung berechnet und auf die gesamte Schicht übertragen, sondern die Anzahl der Elementarzellen vorgegeben und die Wechselwirkung jedes einzelnen Moleküls mit den elektrischen Feldern der Umgebung und den Nachbarmolekülen bestimmt. Für weitere Einzelheiten sei auf [169] verwiesen.

Für die Adsorption von  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  an  $\text{MgO}(100)$  wurden unter Verwendung eines optimierten Parametersatzes Spektren für Domänengrößen von  $2 \times 2$  bis zu maximal  $26 \times 26$  ( $\text{CO}_2$ ) bzw.  $24 \times 24$  ( $\text{N}_2\text{O}$ ) Molekülen berechnet. Größere Domänen konnten mit dem Programm selbst auf dem Vektorparallelrechner des RRZN nicht berechnet werden, da dann die maximale CPU-Zeit von 10 Stunden überschritten wurde.

Die Resultate der Simulationen quadratischer Bereiche für  $\text{CO}_2$ - $\text{MgO}(100)$  sind in der Abbildung 6.22 dargestellt. Auch hier wurden die Berechnungen unter Berücksichtigung der Strukturen A und B durch-

geführt. Die integrale Absorption ist für alle Spektren auf eine Bedeckung im Bereich der Monoschicht skaliert.

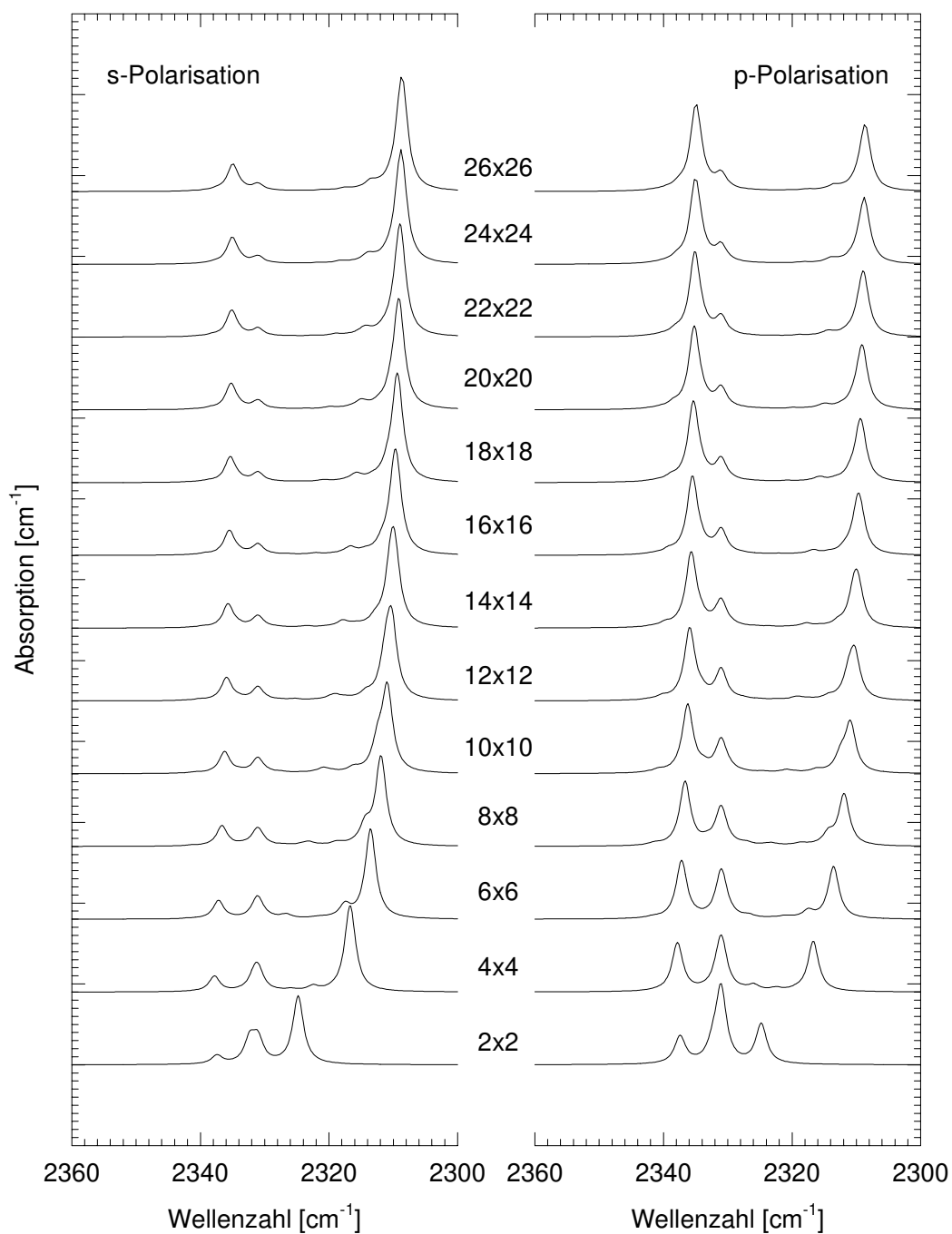


Abb. 6.22a: Simulierte, polarisationsabhängige IR-Spektren des Adsorbates  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$  bei Variation der Domänenengröße von  $2 \times 2$  bis  $26 \times 26$  in der Elementarzelle für Struktur A.

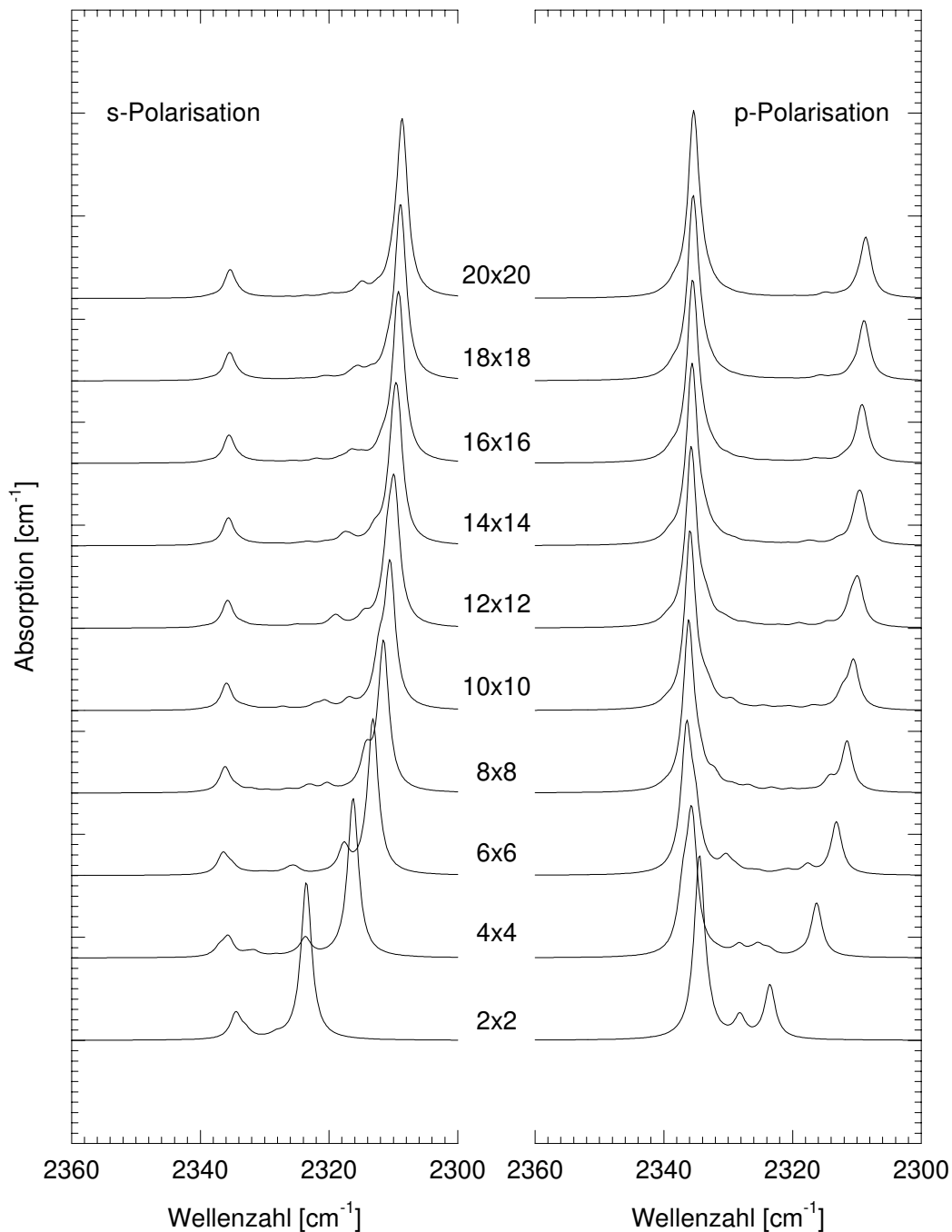


Abb. 6.22b: Simulierte, polarisationsabhängige IR-Spektren des Adsorbates  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$  bei Variation der Domänengröße von  $2 \times 2$  bis  $20 \times 20$  Molekülen in der Elementarzelle für Struktur B.

Für beide Strukturen werden bei einer Domänengröße von jeweils nur zwei  $\text{CO}_2$ -Molekülen in  $x$ - und  $y$ -Richtung mehrere Absorptionen berechnet, die sich teilweise überlagern und deren Frequenzaufspaltung deutlich geringer ist als die für die Monolage gefundene. Mit Erhöhung der Molekülzahl in der Domäne vergrößert sich die Frequenzaufspaltung, gleichzeitig verringert sich die Anzahl der einzeln beobachtbaren Absorptionen. Für die Struktur B entspricht bei der maximal berechneten Domänengröße von  $20 \times 20$  Molekülen das Spektrum bereits nahezu dem der Monolage; Randeffekte scheinen hier nur noch eine untergeordnete Rolle zu spielen. Anders ist es in der Struktur A. Hier werden für die Domäne mit  $2 \times 2$  Molekülen Nebenbanden mit wesentlich größerer Intensität gefunden als in Struktur



B. Die Frequenzverschiebung mit zunehmender Teilchenzahl ist geringer, so daß das Verschwinden der "Satellitenpeaks" durch Überlagerung mit den Hauptbanden auch in einer Domäne mit 26x26 Molekülen noch nicht vollständig ist; sie sind noch als eigene Absorptionen zu identifizieren bzw. führen als Schultern zu asymmetrischen Linienprofilen.

Analog berechnete IR-Spektren für beiden Strukturvarianten des Adsorbates  $N_2O$ -MgO(100) sind in Abbildung 6.23 dargestellt. Die Resultate sind den für  $CO_2$  besprochenen vergleichbar. In der Struktur B sind die erhaltenen Spektren bei einer Domänengröße von 18x18 Molekülen bereits in guter Übereinstimmung mit den Spektren der Monolage. Für die Struktur A dagegen wird auch bei der Domänengröße von 26x26 Molekülen noch eine eindeutige Aufspaltung in mehrere Absorptionen gefunden.

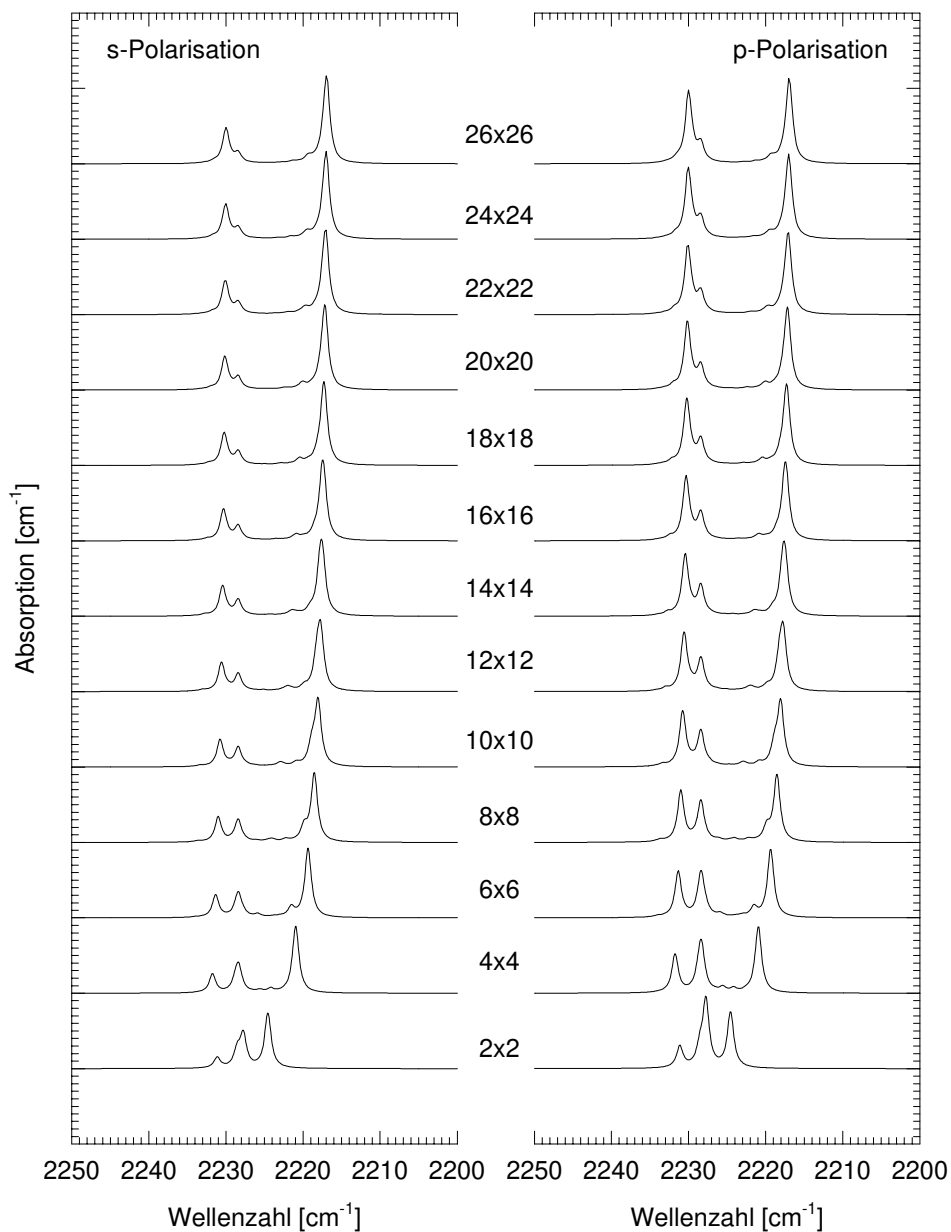


Abb. 6.23a: Simulierte, polarisationsabhängige IR-Spektren des Adsorbates  $N_2O$ -MgO(100) bei Variation der Domänengröße von 2x2 bis 26x26 Molekülen in der Elementarzelle für Struktur A.

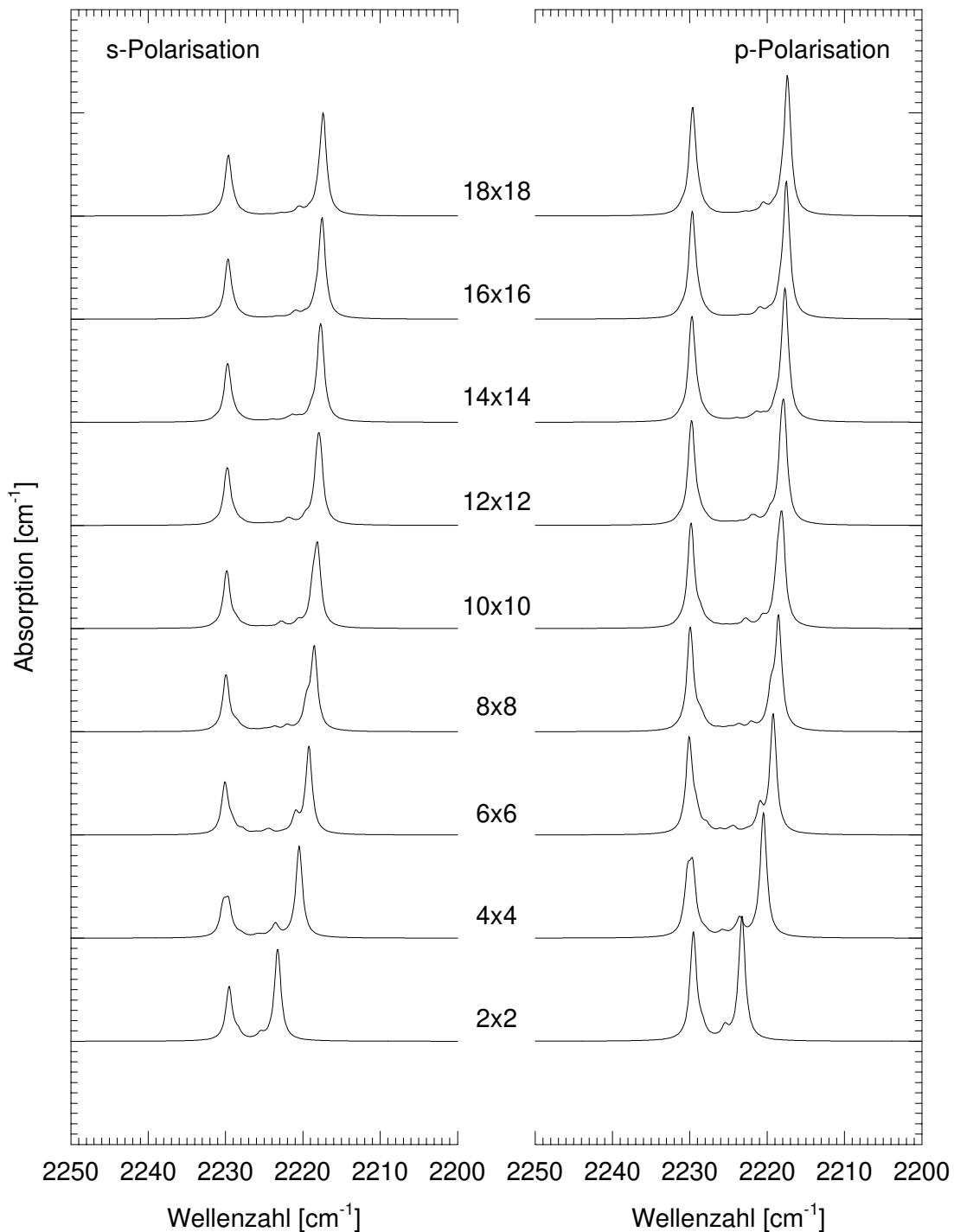


Abb. 6.23b: Simulierte, polarisationsabhängige IR-Spektren des Adsorbates  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  bei Variation der Domänengröße von  $2 \times 2$  bis  $18 \times 18$  Molekülen in der Elementarzelle für Struktur B.

Domänen mit einer Größe von  $20 \times 20$  Molekülen erfordern eine Terrassenbreite des Substrates von mindestens  $100 \text{ \AA}$ . Dieser Wert ist vereinbar mit der aus den LEED-Experimenten bestimmten minimalen, mittleren Terrassenbreite von ca.  $200 \text{ \AA}$ . In den vorgestellten Rechnungen wurde jedoch bislang dem experimentellen Befund, daß es eine bevorzugte Stufenausrichtung gibt, die zu rechteckigen Terrassen des Substrates führt, keine Rechnung getragen. Diese Terrassenform kann sich bei Adsorption auch auf das Adsorbat übertragen, d.h. es wird eine Vorzugsrichtung der Adsorbatdomänen

aufgeprägt. Um diesen Effekt zu untersuchen, wurden für 400 Moleküle große Domänen des  $\text{CO}_2$  verschiedene Rechteckverhältnisse angenommen und unter Verwendung eines optimierten Parametersatzes die zugehörigen IR-Spektren berechnet (s. Abbildung 6.24). Die Spektrensimulationen zeigen für beide Strukturvarianten, daß die Absorptionen Frequenzverschiebungen, Intensitätsänderungen und Aufspaltungen in mehrere Banden erfahren. Wie zu erwarten, wird für annähernd quadratische Domänen die geringste Abweichung von den optimierten Spektren der Monolage gefunden.

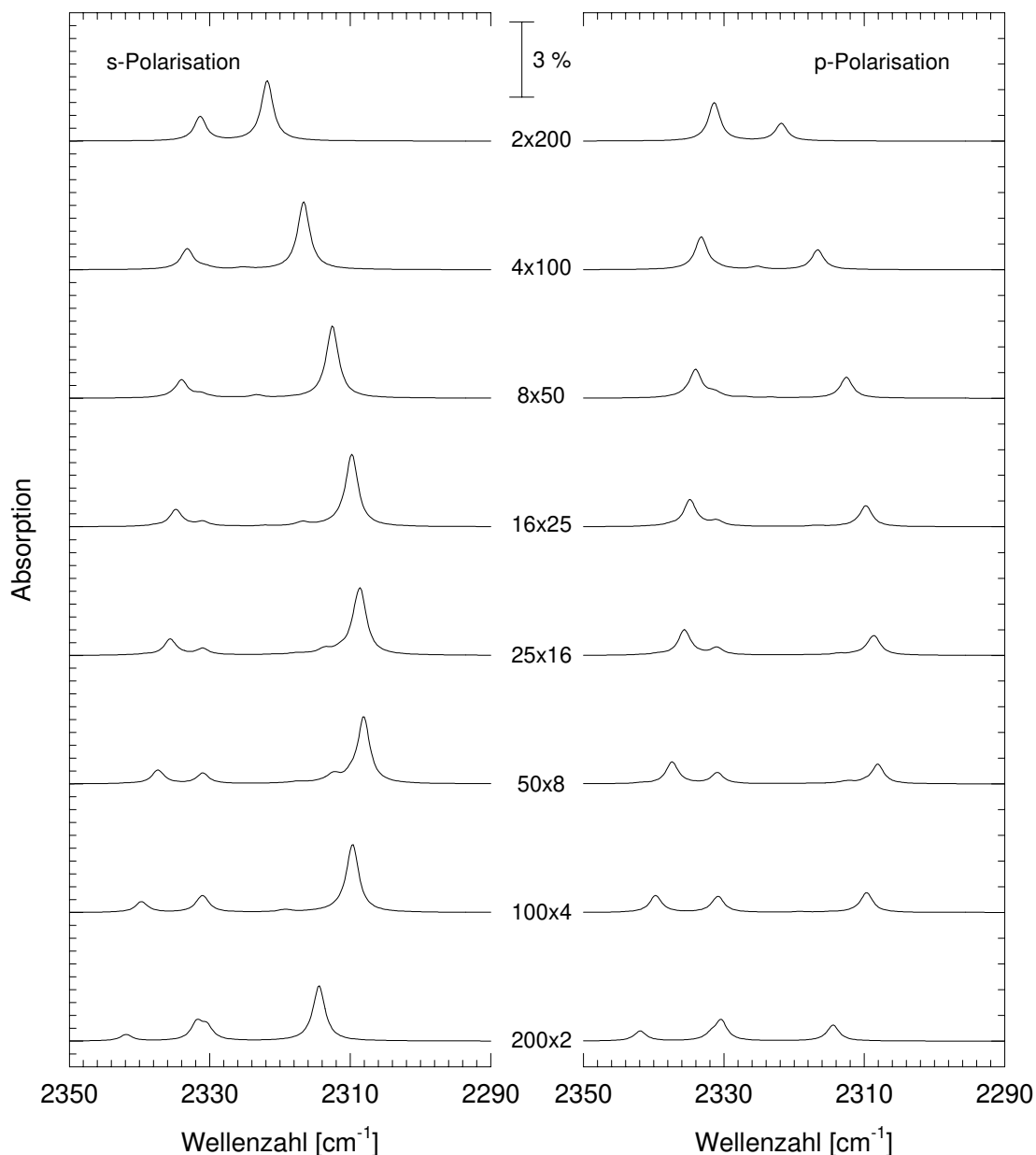


Abb. 6.24a: Simulierte, polarisationsabhängige IR-Spektren des Adsorbates  $\text{CO}_2$ - $\text{MgO}(100)$  für rechteckige Adsorbatdomänen. Die Molekülzahl der Domäne betrug konstant 400 Moleküle. Die Berechnung erfolgte für die Strukturen mit der Gleitspiegelebene parallel zur langen (Struktur A) der Elementarzelle. Die Gleitspiegelebene ist in den über  $x,y$  indizierten Inseln jeweils in  $x$ -Richtung orientiert.

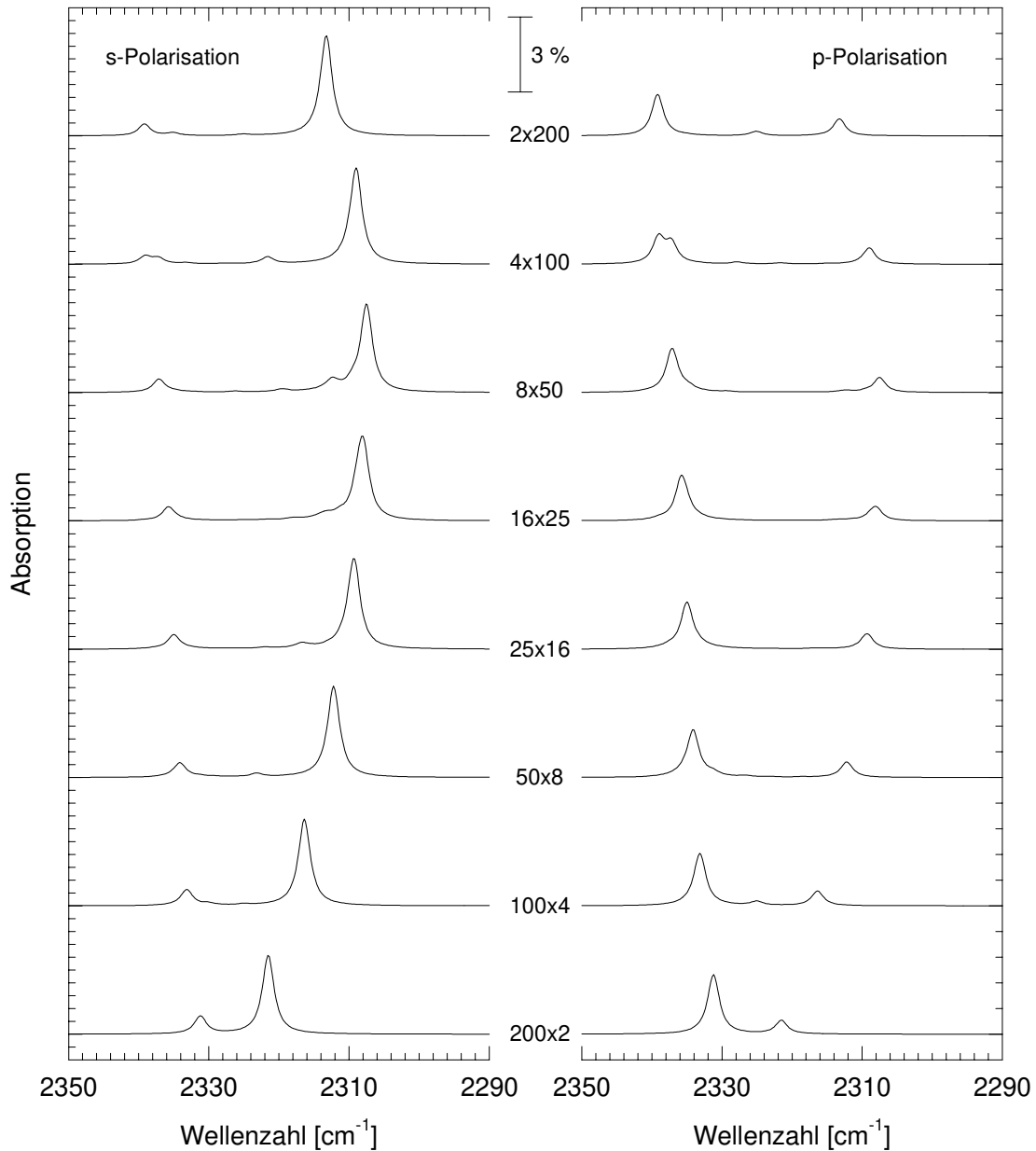


Abb. 6.24b: Simulierte, polarisationsabhängige IR-Spektren des Adsorbates  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$  für rechteckige Adsorbatdomänen. Die Molekülzahl der Domäne betrug konstant 400 Moleküle. Die Berechnung erfolgte für die Strukturen mit der Gleitspiegelebene parallel zur kurzen Kante (Struktur B) der Elementarzelle. Die Gleitspiegelebene ist in den über x-y indizierten Inseln jeweils in x-Richtung orientiert.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei Variation der Domänengröße für quadratische Domänen bzw. der Domänenform bei konstanter Molekülzahl sowohl Aufspaltungen der Banden als auch Frequenzverschiebungen gefunden werden. Derartige Form- und Größeneffekte kommen damit als Ursache für die variablen Halbwertsbreiten und die Asymmetrien der experimentell beobachteten Absorptionen der Adsorbate  $\text{CO}_2\text{-}$  und  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  in Betracht. Eine detailliertere, quantitative Auswertung war im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht möglich, da sie eine systematische Rasterung der Variablen und Anpassung an die experimentellen Spektren erforderlich gewesen wäre, die die verfügbare Rechenkapazität des verwendeten Vektorparallelrechners überschritten hätte.

### 6.1.6 Isotopomerenmischungen

Die im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Programme zur Berechnung der IR-Spektren für verschiedene Domänengrößen wurden auch verwendet zur Simulation von Isotopomerenmischungen des Adsorbates  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$ . Obwohl im Rahmen dieser Näherung nicht berücksichtigt werden kann, daß verschiedene Isotopomere zu einer Verletzung der Translationssymmetrie führen und folglich keine exakte Lösung der Gleichung 4.7 möglich ist, wurde in derartigen Berechnungen für das System  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(100)$  eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation erreicht [169]. Die Vorgehensweise ist dabei wie folgt: Ausgehend von den Strukturparametern eines optimierten Datensatzes werden zur Berechnung der Spektren quadratische Adsorbatsinseln mit 400 Molekülen vorgegeben und die Adsorptionsplätze statistisch durch eine Zufallsfunktion mit den Isotopomeren entsprechend dem vorgegebenen Mischungsverhältnis besetzt. Für jedes Isotopomer wird je eine Singleton-Frequenz und eine Schwingungspolarisierbarkeit vorgegeben, die unabhängig von der Umgebung des Moleküls der Berechnung zugrundeliegt. In den Abbildungen 6.25 und 6.26 sind für die Strukturen A und B simulierte IR-Spektren über den gesamten Mischungsbereich dargestellt.

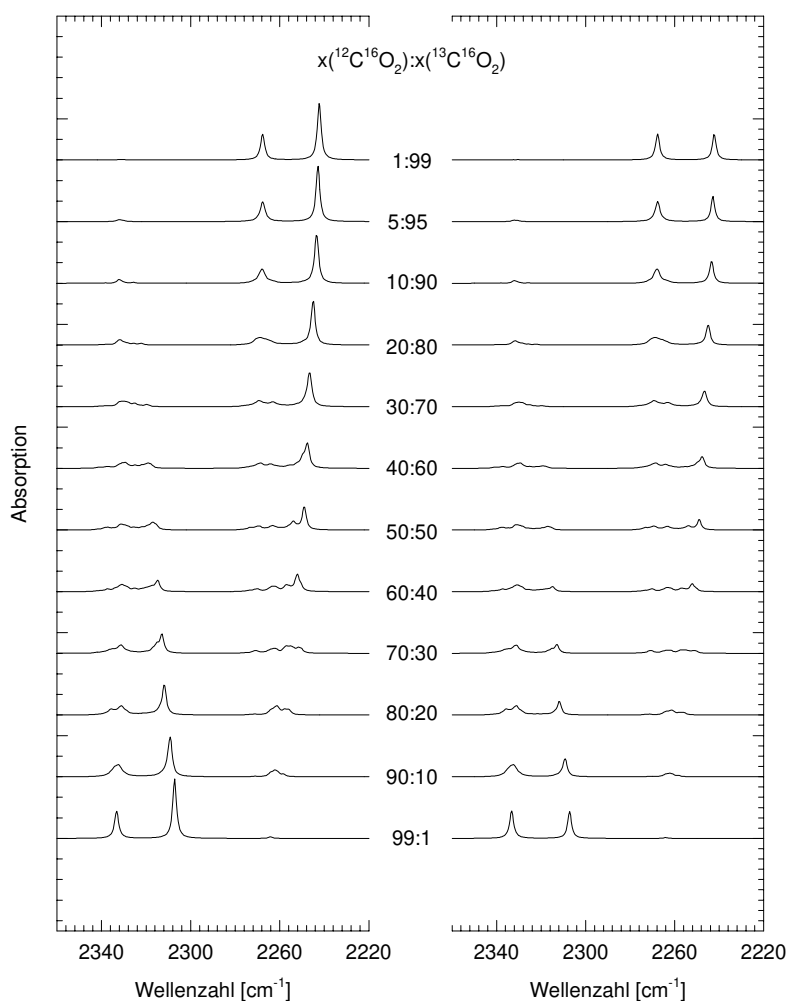


Abb. 6.25: Simulierte polarisationsabhängige IR-Spektren von Isotopomerenmischungen  $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$  als Funktion des Mischungsverhältnisses in der  $(2\sqrt{2}\times\sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -Struktur mit Gleitspiegelebene parallel zur langen Kante der Elementarzelle.

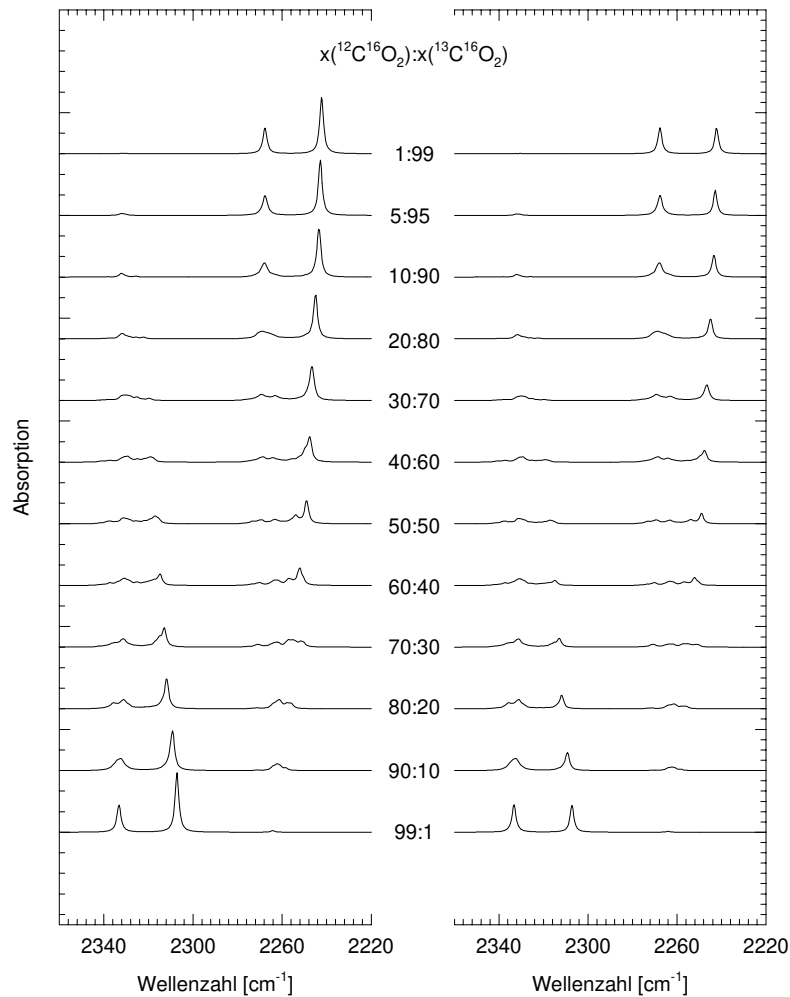


Abb. 6.26: Simulierte polarisationsabhängige IR-Spektren von Isotopomerenmischungen  $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$  als Funktion des Mischungsverhältnisses in der  $(2\sqrt{2}\times\sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -Struktur mit Gleitspiegelebene parallel zur kurzen Kante der Elementarzelle.

Qualitativ wird das erwartete Verhalten eines Korrelationsfelddubletts bei Variation der Mischungsverhältnisse durch die berechneten Spektren gut wiedergegeben; ausgehend von der Singulettabsorption des verdünnten Isotopomers wird bei zunehmendem Anteil in der Mischung die Aufspaltung der Absorption in (mindestens) ein Dublett und die Verschiebung der Absorptionsfrequenz gefunden. Im mittleren Mischungsbereich treten wie im Experiment neben den Hauptbanden Satellitenpeaks auf, die in diesen Rechnungen, wie die vorangehenden Abschnitte zeigen, allerdings auch durch Randeffekte und durch die Domänengröße hervorgerufen sein können. Übereinstimmend wird in Experiment und Theorie auch gefunden, daß die hochfrequente Bande des Dubletts annähernd frequenzstabil ist, während die niederfrequente Absorption die deutlichere Verschiebung zu höheren Frequenzen erleidet. Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Simulation von Isotopomerenmischungen über die Berechnung des spektralen Verhaltens von Inseln variabler Zusammensetzung das Experiment bereits in guter Übereinstimmung wiedergibt; im folgenden Abschnitt wird ein erweitertes Modell zur ihrer Beschreibung vorgestellt.

## 6.2 Das CPA-Modell

Die Simulation der Spektren von Isotopomerenmischungen nach der CPA-Theorie berücksichtigt im Gegensatz zu dem im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Modell, daß die Verletzung der Translationssymmetrie durch die verschiedenen Isotopomere keine exakte Lösung der Gleichung 4.7 erlaubt. In der CPA-Theorie wird die Translationssymmetrie wiederhergestellt, indem statt der einzelnen dynamischen Polarisierbarkeiten der Isotopomere eine mittlere dynamische Polarisierbarkeit iterativ gemäß Gleichung 4.17 bestimmt wird (vgl. Kapitel 4.2).

Die in die Simulation eingehenden Parameter entsprechen den in Kapitel 6.1 für die dynamische Dipol-Dipol-Kopplung in hochgeordneten Adsorbaten eingeführten. Die in diesem Kapitel vorgestellten Rechnungen basieren dabei auf einem optimierten Datensatz, der in Kapitel 6.1.3 für die Monolage CO<sub>2</sub> an der MgO(100)-Oberfläche erhalten wurde, an der auch die Isotopomerenmischungen gemessen wurden; letztgenannte Spektren wurden in Kapitel 5.3.1.3 vorgestellt und diskutiert. Basierend auf diesem Parametersatz wurde zunächst die mittlere dynamische Polarisierbarkeit als Funktion der Wellenzahl mit einem Programm von HUSTEDT iterativ nach Gleichung 4.17 für verschiedene Mischungsverhältnisse der Isotopomere <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> und <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> bestimmt. Neben der Singleton-Frequenz des <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> aus dem optimierten Datensatz wurde hier die experimentell gemessene Singleton-Frequenz des <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> eingesetzt. Im Gegensatz zu Rechnungen von HUSTEDT für das Adsorbat CO<sub>2</sub>-NaCl(100) [169] wurde für CO<sub>2</sub>-MgO(100) über den gesamten Mischungsbereich der Isotopomere Konvergenz bei der Bestimmung der mittleren dynamischen Polarisierbarkeit gefunden. Mit den so ermittelten Polarisierbarkeiten als Funktion der Wellenzahl wurden anschließend die IR-Spektren berechnet.

In Abbildung 6.27 sind die simulierten IR-Spektren der Monolage CO<sub>2</sub>-MgO(100) bei Variation der Isotopomerenmischungen <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> und <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> für Struktur A dargestellt; analoge Simulationen für die Adsorbatelementarzelle mit einer Gleitspiegelebene parallel zur kurzen Kante der Zelle (Struktur B) sind in Abbildung 6.28 gezeigt. Für beide Strukturvarianten wird das experimentell beobachtete spektrale Verhalten gut reproduziert: Ausgehend von dem hochangereicherten Anteil eines Isotopomers, für den das bekannte Korrelationsfelddublett mit maximaler Frequenzaufspaltung und scharfen Absorptionen berechnet wird, nimmt die Aufspaltung mit abnehmenden Anteil dieses Isotopomers ab, und die Banden verbreitern sich. Im mittleren Mischungsbereich werden sehr breite Absorptionen gefunden, die sich teilweise bereits überlagern und daher asymmetrisch werden. Bei hoher Verdünnung laufen die Absorptionen in einer Bande bei der Singleton-Frequenz des jeweiligen Isotopomers zusammen. In den simulierten Spektren wird allerdings nicht die Aufspaltung in mehrere Absorptionen gefunden, die experimentell beobachtet wurde. Auch das unterschiedliche Verhalten der Isotopomere kann nicht reproduziert werden. Hier ist allerdings zu berücksichtigen, daß im bestehenden CPA-Modell von einer unendlich ausgedehnten Schicht ausgegangen wird; auf Domänenform und -größe zurückzuführende Effekte, wie sie in Abschnitt 6.1.5 vorgestellt wurden und auch in die in Kapitel 6.1.6 gezeigten Isotopomerenpektren einfließen, können hier daher nicht auftreten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Simulation der Spektren der Isotopomerenmischungen nach der CPA-Theorie in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen steht, dieses Verfahren also eine gute Beschreibung erlaubt; allerdings sind anhand der dargestellten Spektren keine weiterführenden Schlüsse bezüglich der offenen Fragestellungen möglich.

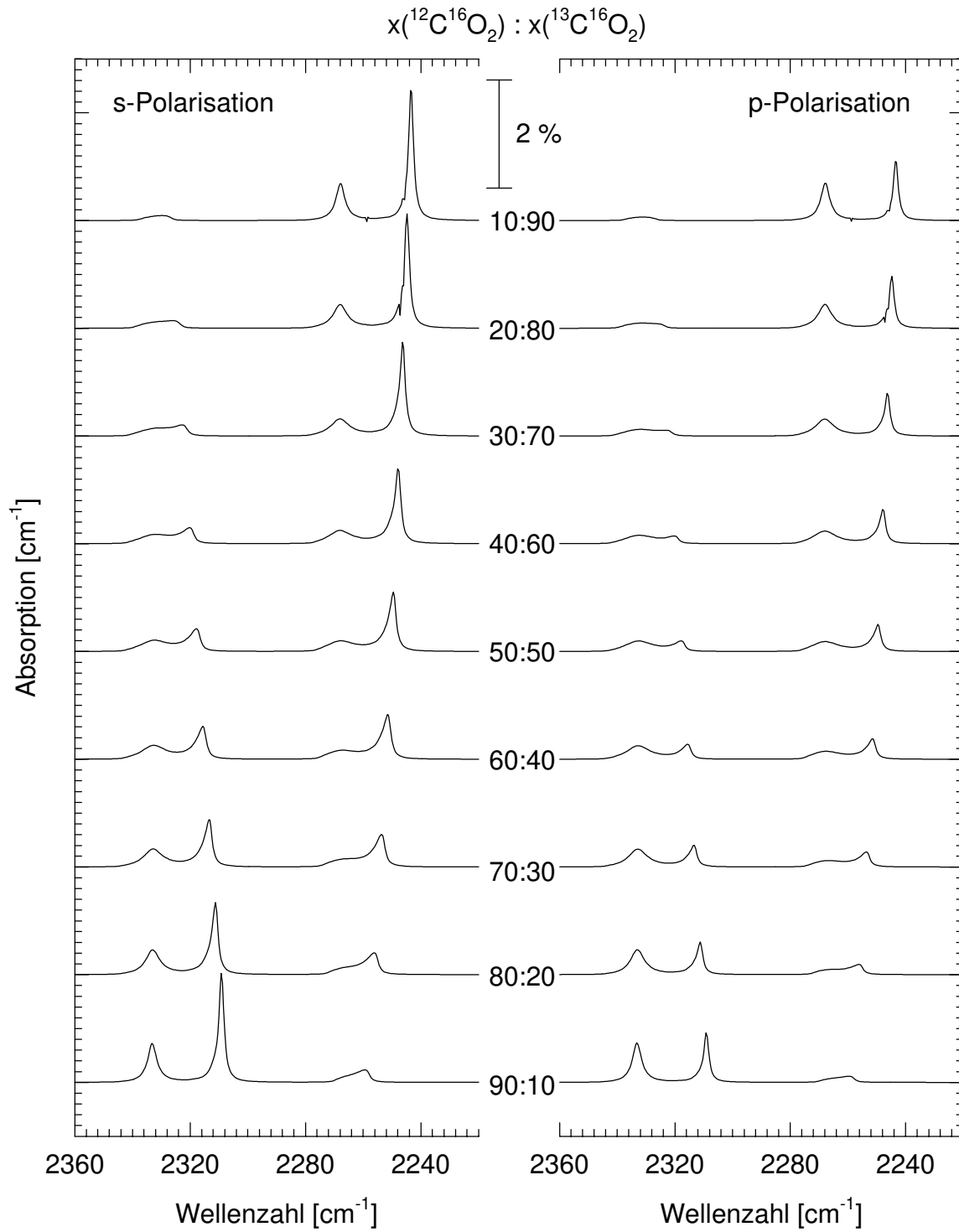


Abb. 6.27: Im CPA-Modell simulierte polarisationsabhängige IR-Spektren von Isotopomerenmischungen  $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$  als Funktion des Mischungsverhältnisses in der  $(2\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur mit Gleitspiegelebene parallel zur langen Kante der Elementarzelle (Struktur A).



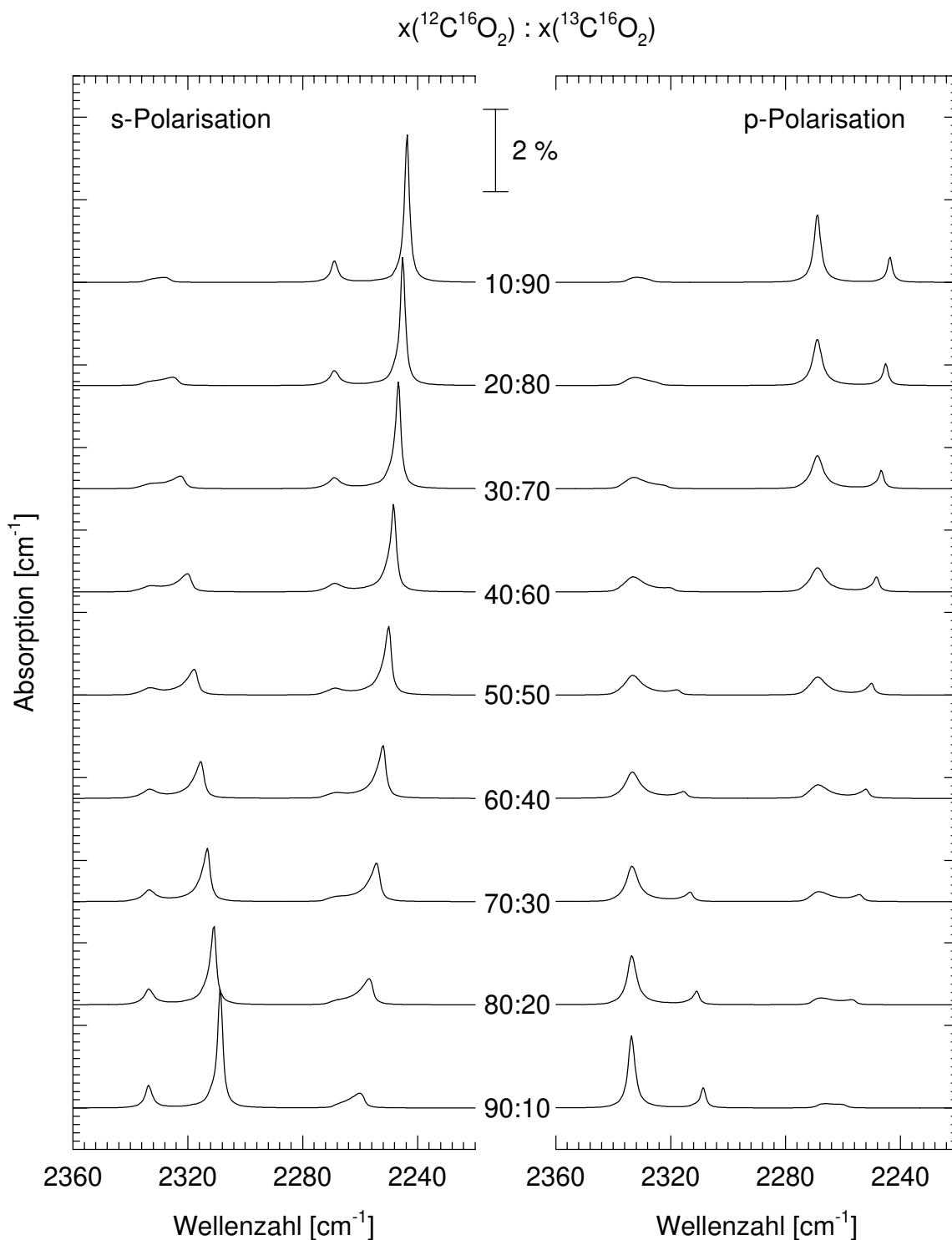


Abb. 6.28: Im CPA-Modell simulierte polarisationsabhängige IR-Spektren von Isotopomerenmischungen  $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$  als Funktion des Mischungsverhältnisses in der  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur mit Gleitspiegelebene parallel zur kurzen Kante der Elementarzelle (Struktur B).

### 6.3 Energie- und Strukturberechnungen

Im Gegensatz zu den in Kapitel 6.1 und 6.2 beschriebenen, auf der Theorie zur dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung in hochgeordneten Adsorbatsystemen basierenden Spektrenberechnungen ergeben die im folgenden vorgestellten Berechnungen zur potentiellen Energie der Adsorbate  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  an  $\text{MgO}(100)$  nicht allein Strukturinformationen bezüglich der Orientierung der Adsorbatmoleküle in der Elementarzelle, sondern auch relativ zum unterliegenden Substrat. Darüber hinaus werden Aussagen über die Adsorptionsenergien bzw. die Adsorptionswärmen einzelner Moleküle wie auch der Monolage, über die einzelnen Beiträge zu diesen Energien, sowie über Diffusions- bzw. Migrationswege auf der  $\text{MgO}(100)$ -Oberfläche möglich.

#### 6.3.1 Berechnungen mit dem Punktladungsmodell

Erste Potentialrechnungen zur Adsorption von  $\text{CO}_2$  an  $\text{MgO}(100)$  wurden von DAGEFÖRDE durchgeführt [322]; sie basieren auf der Beschreibung der Wechselwirkung über Atom-Atom- und Atom-Ion-Paare im einfachen Punktladungsmodell. Für diese Berechnungen wurde ein von SCHÖNEKÄS [173] für die Adsorption von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  an der  $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche entwickelter Potentialansatz genutzt, dessen Grundlagen in Kapitel 4.3 kurz zusammengefaßt wurden. Im Rahmen der Arbeit von DAGEFÖRDE wurde damit sowohl die Wechselwirkung eines isolierten  $\text{CO}_2$ -Moleküls als auch die Wechselwirkung einer Monoschicht mit der  $\text{MgO}(100)$ -Oberfläche bei vorgegebener Adsorbatstruktur behandelt. Diese Ergebnisse sollen hier kurz zusammengefaßt werden, da sie im Vergleich zu den im folgenden Kapitel vorgestellten, im Rahmen einer Multipolentwicklung durchgeführten Berechnung zu sehen sind. Von DAGEFÖRDE wurden zur Berechnung zwei verschiedene Koeffizientensätze verwendet, die sich aus der Inter- bzw. Extrapolation der zugrundeliegenden Koeffizienten des  $\text{MgO}$ s für ganzzahlige Ladungszahlen ergaben; die in Klammern angegebenen Werte resultieren jeweils aus den extrapolierten Koeffizienten.

- (i) Für die Adsorption eines einzelnen  $\text{CO}_2$ -Moleküls an der  $\text{MgO}(100)$ -Oberfläche wurde das Minimum des Gesamtadsorptionspotentials zu  $-23.08$  ( $-25.05$ )  $\text{kJ/mol}$  bestimmt, wobei die einzelnen Beiträge wie folgt aufgeteilt sind: Coulombpotential  $-2.00$  ( $-1.59$ )  $\text{kJ/mol}$ ; Repulsionspotential  $+21.41$  ( $+21.25$ )  $\text{kJ/mol}$ ; Dispersionspotential  $-42.46$  ( $-44.70$ )  $\text{kJ/mol}$ .

Die Orientierung des  $\text{CO}_2$ -Moleküls ist parallel zur  $\text{MgO}(100)$ -Oberfläche (Neigungswinkel  $\vartheta=0^\circ$ ), und die Molekülachse verläuft parallel zu der Verbindungslinie zweier  $\text{Mg}$ -Kationen (Azimuthwinkel  $\varphi=45^\circ$ ). Das Kohlenstoffatom als Mittel- und Schwerpunkt des Moleküls ist über der Mitte dieser Verbindungsgerade adsorbiert. Der Abstand des  $\text{CO}_2$ -Moleküls zur Oberfläche beträgt  $3.309$  ( $3.419$ )  $\text{Å}$ .

- (ii) Für die Monoschicht  $\text{CO}_2$  an  $\text{MgO}(100)$  wurde die experimentell bestimmte  $(2\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur der Adsorbateinheitszelle unter Berücksichtigung der beobachteten Gleitspiegelebene zugrundegelegt. Die energetisch günstigste Orientierung unter diesen Voraussetzungen wurde bei paralleler Orientierung der Moleküle zur Oberfläche gefunden; die C-Atome des Moleküls liegen immer auf dem Mittelpunkt einer Verbindungslinie der  $\text{Mg}$ -Kationen, der von den Molekülen in der Elementarzelle eingeschlossene Azimuthwinkel beträgt  $76.3^\circ$  und der Abstand zur  $\text{MgO}(100)$ -Oberfläche  $3.3$   $\text{Å}$ . Das Gesamtadsorptionspotential bei dieser Orientierung in der ge-

gebenen Struktur wurde zu  $-27.40$  kJ/mol bestimmt, mit einem Anteil der Molekül-Substrat-Wechselwirkung von  $-22.97$  kJ/mol und einem lateralen Wechselwirkungsanteil von  $-4.44$  kJ/mol. Nach diesen Resultaten weist die Elementarzelle des Adsorbates  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$  pgg-Symmetrie auf.

- (iii) Für die Monoschicht  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$  in der oben beschriebenen Geometrie wurden die Wellenzahlen der Normalschwingungen des adsorbierten  $\text{CO}_2$  (intern  $\nu_i$ ; extern  $\nu_i^E$ ) mit einem Programm von SCHÖNEKÄS nach der GF-Matrix-Methode bestimmt:

$$\begin{array}{lll} \nu_1 = 1391.2 \text{ cm}^{-1} & \nu_{2a} = 675.9 \text{ cm}^{-1} & \nu_{2b} = 693.1 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_3 = 2355.4 \text{ cm}^{-1} & \nu_1^E = 36.2 \text{ cm}^{-1} & \nu_2^E = 38.7 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_3^E = 51.9 \text{ cm}^{-1} & \nu_4^E = 87.7 \text{ cm}^{-1} & \nu_5^E = 107.2 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

In der vorliegenden Arbeit wurden die Ergebnisse von DAGEFÖRDE für das isolierte  $\text{CO}_2$  und die Monoschicht  $\text{CO}_2$  adsorbiert an  $\text{MgO}(100)$  als Grundlage genutzt, um mit dem Punktladungsmodell weiterführende Rechnungen zur Bestimmung thermodynamischer Daten durchzuführen, die den Vergleich mit experimentell ermittelten Werten erlauben. In Zusammenarbeit mit SCHÖNEKÄS wurden dabei die Aktivierungsenergie der Diffusion des isolierten  $\text{CO}_2$ -Moleküls auf der  $\text{MgO}(100)$ -Oberfläche sowie die isostere Adsorptionswärme der Monoschicht  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$  berechnet. Die Ergebnisse der Rechnungen im Multipolansatz werden in Kapitel 6.3.2 vorgestellt.

Zur Bestimmung der Diffusionsbarriere wurde unter Verwendung der interpolierten Koeffizienten aus der Arbeit von DAGEFÖRDE das Minimum der Adsorptionsenergie reproduziert, indem für die Koordinaten  $(x,y)$  unter Variation des Abstandes  $d$  von der Oberfläche, des Neigungswinkels  $\vartheta$  zur Oberfläche und des Drehwinkels  $\phi$  des Moleküls relativ zur  $x$ -Achse das lokale Minimum  $V_{\min}(x,y)$  bestimmt wurde. In Abbildung 6.29 sind die lokalen Minima als Funktion der  $x$ - und  $y$ -Koordinaten dargestellt.

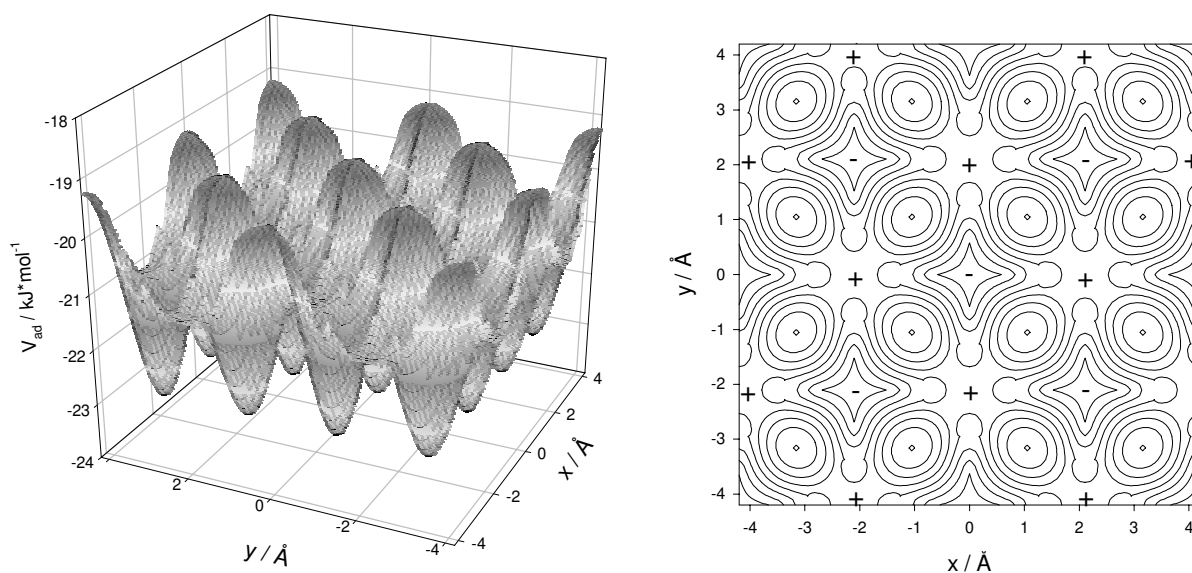


Abb. 6.29: 3D-Darstellung der lokalen Minima (links) des Adsorptionspotentials als Funktion der  $x$ - und  $y$ -Koordinaten (Rasterung  $0.105 \text{ \AA}$ ) im Bereich von vier 3D-Elementarzellen des Substrates  $\text{MgO}(100)$ , berechnet mit einem Potentialansatz unter Annahme von Punktladungen, und Darstellung der Daten als Höhenliniendiagramm (rechts).

In Übereinstimmung mit [322] ergibt sich das globale Minimum in der Mitte der Verbindungslinie zweier Mg-Kationen mit einem Adsorptionspotential von  $V = -23.02$  kJ/mol. Der Abstand des  $\text{CO}_2$ -Moleküls von der Oberfläche beträgt im globalen Minimum  $3.31$  Å, das Molekül ist parallel zur Oberfläche orientiert und schließt mit der  $x$ -Achse einen Drehwinkel von  $45^\circ$  ein, d.h. es ist parallel zur Verbindungslinie der Mg-Kationen ausgerichtet.

Zur erstmaligen Bestimmung der Diffusionsbarriere eines isolierten  $\text{CO}_2$ -Moleküls auf  $\text{MgO}(100)$  wurde es, ausgehend vom absoluten Minimum, verschoben und berechnet, welche Nachbarposition das niedrigste Adsorptionspotential aufweist. Dieses Verfahren wurde dann Schritt für Schritt fortgesetzt. In Abbildung 6.30 ist der so erhaltene Migrationsweg auf der  $\text{MgO}(100)$ -Oberfläche in dem bereits in Abbildung 6.29 dargestellten Höhenliniendiagramm gekennzeichnet. Aus den ermittelten Daten ergibt sich eine Aktivierungsenergie der Diffusion eines  $\text{CO}_2$ -Moleküls von  $1.86$  kJ/mol. Dieser Wert ist im Vergleich zu dem von SCHÖNEKÄS berechneten [173] und experimentell von KÜHNEMUTH [168] bestimmten Wert der Diffusionsbarriere des  $\text{CO}_2$  auf der  $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche von ca.  $3-4$  kJ/mol sehr gering, steht aber in Übereinstimmung mit dem Experiment. Dort konnte die Aktivierungsenergie aus den vorliegenden Daten nicht exakt bestimmt werden, eine Abschätzung zeigt jedoch ebenfalls, daß sie auf MgO niedriger zu sein scheint als auf NaCl (vgl. Kapitel 5.3.4).

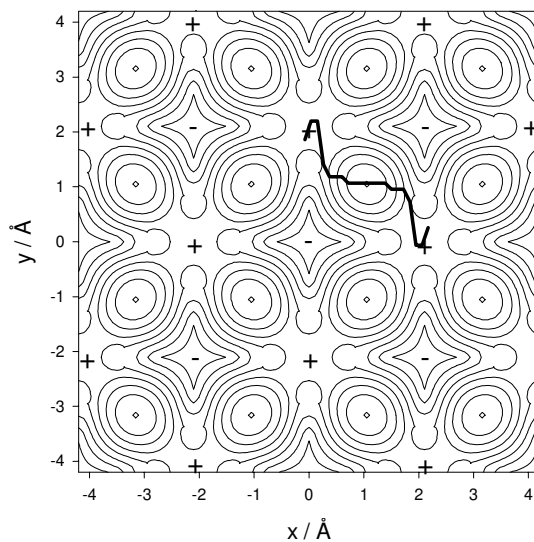


Abb. 6.30: Darstellung des Migrationswegs eines isolierten  $\text{CO}_2$ -Moleküls auf der  $\text{MgO}(100)$ -Oberfläche.

Für die Monoschicht  $\text{CO}_2$ - $\text{MgO}(100)$  berechnete DAGEFÖRDE im Minimum des Adsorptionspotentials mit einem Programm von SCHÖNEKÄS die Frequenzen der 9 Normalschwingungen des  $\text{CO}_2$  (4 interne Moden und 5 externe Moden, s.o.). Bei der Normalkoordinatenanalyse wird im Rahmen der harmonischen Näherung gearbeitet, so daß laterale Wechselwirkungen wie die Dipol-Dipol-Kopplung nicht berücksichtigt werden und ein Vergleich mit den experimentell beobachteten Absorptionen schwierig ist; die berechneten Werte sind jedoch sinnvolle Anhaltspunkte für die tatsächlichen Frequenzen und geben vor allem die energetische Abstufung der Schwingungen gut wieder. Die Kenntnis des Minimums des Adsorptionspotentials und der Frequenzen der Normalschwingung ermöglicht darauf aufbauend die Berechnung thermodynamischer Daten. Grundlage ist die statistische Thermodynamik von

Adsorbaten, die z.B. von ROSS-OLIVIER [417] zusammenfassend dargestellt wird. Die Berechnung der potentiellen Energie mit dem vorgestellten Potentialansatz liefert die Adsorptionsenergie im Tieftemperaturlimit, d.h. die Rechnungen beziehen sich auf  $T=0$  K. Thermische Anregung aller Bewegungen bewirkt zusätzliche kinetische Energie des Adsorbates. Da es sich bei dem betrachteten System um ein Physisorbat handelt, kann in guter Näherung angenommen werden, daß sich die inneren Schwingungen des Moleküls infolge der Adsorption im Vergleich zum Absolutbetrag nur geringfügig ändern und einen zu vernachlässigenden Beitrag zur Wärme liefern. Unter dieser Annahme gilt für die differentielle Adsorptionswärme:

$$q_{DIFF} = |V_{AD}| - E_{AD}^{VIB} - \Delta E_{TR} - \Delta E_{ROT}. \quad 6.1$$

$E_{AD}^{VIB}$  stellt dabei die mittlere Schwingungsenergie der äußeren Schwingungen als Funktion der Temperatur dar,  $\Delta E_{TR}$  bezeichnet die Änderung der Translationsenergie bei der Adsorption und beträgt nach der statistischen Thermodynamik  $-3/2 RT$ , und  $\Delta E_{ROT}$  beschreibt die Änderung der Rotationsenergie bei der Adsorption und kann für das lineare, dreiatomige Molekül  $CO_2$  zu  $-RT$  angegeben werden. Die mittlere Schwingungsenergie der äußeren Schwingungen des adsorbierten  $CO_2$  als Funktion der Temperatur ist über die Schwingungszustandssumme berechenbar:

$$E_{AD}^{VIB} = N_L \cdot \sum_{i=1}^5 \frac{1}{2} \cdot h \cdot \nu_i + N_L \cdot \sum_{i=1}^5 \frac{h \cdot \nu_i}{\exp\left(\frac{h \cdot \nu_i}{k \cdot T}\right) - 1}. \quad 6.2$$

Mit dem Zusammenhang

$$q_{st} = q_{diff} + R \cdot T \quad 6.3$$

zwischen differentieller und isostere Adsorptionswärme kann dann die isostere Adsorptionswärme als Funktion der Temperatur zu

$$q_{st} = |V_{AD}| + \frac{7}{2} \cdot R \cdot T - N_L \cdot \sum_{i=1}^5 h \cdot \nu_i \cdot \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{h \cdot \nu_i}{k \cdot T}\right) - 1} \right) \quad 6.4$$

berechnet werden. Um einen direkten Vergleich mit den experimentellen Daten zu erlauben, ist eine weitere Größe zu ermitteln, deren Berechnung hier nach einem von SCHÖNEKÄS eingeführten Ansatz erfolgt [173]. In den Messungen steht das Gas bei Raumtemperatur mit dem Adsorbat bei Meßtemperatur (hier: ca. 80 K) im Gleichgewicht. Die statistische Theorie geht für Gas und Adsorbat von gleicher Temperatur aus, d.h. der höheren Temperatur des Gases muß über einen Korrekturfaktor Rechnung getragen werden. Dazu wird die Wärmemenge bestimmt, die abgeführt werden muß, um das Proben-gas von Raumtemperatur auf Meßtemperatur abzukühlen; sie ergibt sich zu

$$q_{GAS} = \int_{298K}^T c_v(GAS) dT = \int_{298K}^T \left[ \frac{5}{2} \cdot R + c_v(VIB) \right] dT. \quad 6.5$$

Die molare Wärmekapazität  $c_v(\text{VIB})$  kann erneut statistisch thermodynamisch aus den Frequenzen der inneren Schwingungen berechnet werden:

$$c_v = R \cdot \sum_{i=1}^4 \frac{h \cdot \nu_i}{k \cdot T} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{h \cdot \nu_i}{k \cdot T}\right) - 1} \quad 6.6$$

Die unter diesen Voraussetzungen ermittelte isostere Adsorptionswärme  $q_{\text{st}}$  des Monolagenadsorbates  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$  als Funktion der Temperatur ist in Abbildung 6.31 dargestellt; sie ergibt sich danach bei einer Adsorptionstemperatur von 90 K zu 30.8 kJ/mol. Im Vergleich zu dem Adsorptionssystem  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(100)$  mit einer Adsorptionswärme von 35.7 kJ/mol bei einer Temperatur von 92 K [173] ist die hier berechnete Adsorptionswärme geringer. Dieses Resultat steht im Widerspruch zu den Experimenten, aus denen unter den in Kapitel 5.3.4 diskutierten Schwierigkeiten ein Wert von mindestens 35.7 kJ/mol abgeschätzt wurde. Bei Verwendung der Multipolentwicklung anstelle des Punktladungsmodells ergibt sich jedoch, wie im folgenden gezeigt wird, ein deutlich größerer Wert für das Adsorptionpotential.

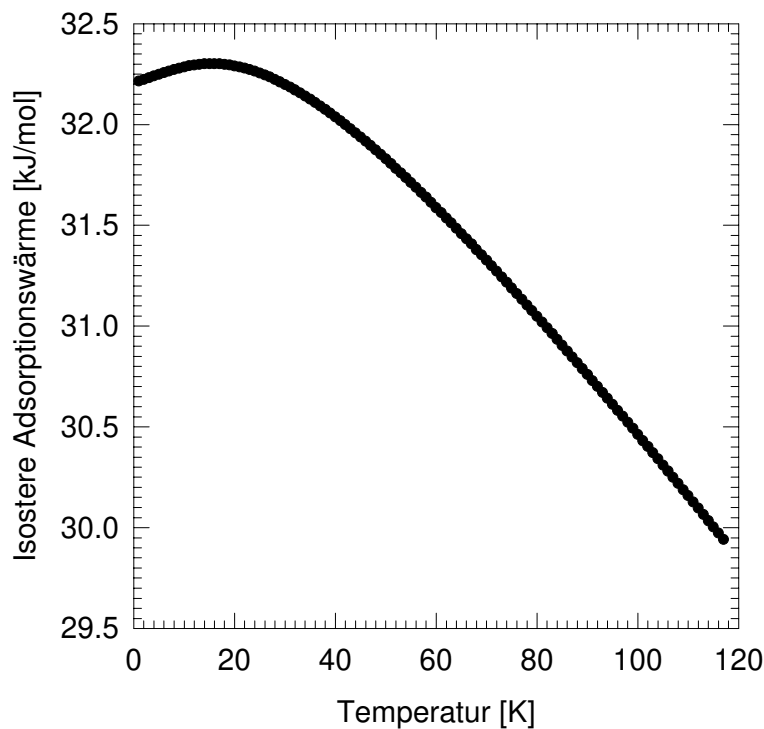


Abb. 6.31: Isostere Adsorptionswärme des Adsorbates  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$  als Funktion der Temperatur unter Berücksichtigung der Korrektur der Gastemperatur. Die zugrundeliegenden Rechnungen wurden im Punktladungsmodell durchgeführt.

Für das Adsorptionssystem  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  wurden keine Potentialrechnungen unter Verwendung von Punktladungen ausgeführt, da erste Rechnungen von SCHÖNEKÄS für das Adsorbat  $\text{N}_2\text{O-NaCl}(100)$ , anders als für  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(100)$ , zu keiner guten Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen führten. Es ist zu vermuten, daß die Beschreibung des  $\text{N}_2\text{O}$ -Moleküls durch Punktladungen nicht angemessen ist, da für das permanente Dipol- und Quadrupolmoment eine Aufspaltung in Teilladungen,

wie für z.B.  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$ , keine hinreichende Beschreibung darstellt. Daher wurden für dieses System wie auch für  $\text{CO}_2$ - $\text{MgO}(100)$  Berechnungen auf der Basis einer Multipolentwicklung durchgeführt.

### 6.3.2 Berechnungen unter Einbeziehung der Multipolentwicklung

Für die hier vorgestellten Rechnungen wurde ein von KANDEL für das Adsorptionssystem  $\text{CO}$ - $\text{MgO}(100)$  entwickeltes Programm verwendet und auf die Adsorption von  $\text{CO}_2$  sowie  $\text{N}_2\text{O}$  an  $\text{MgO}(100)$  angepaßt. Die theoretischen Grundlagen des Modells sind in Kapitel 4.3 dargestellt. Es berücksichtigt die elektrischen Multipole bis zum Quadrupolmoment; höhere Momente gehen nicht ein. Das Programm wurde verwendet, um sowohl Berechnungen für isolierte  $\text{CO}_2$ - bzw.  $\text{N}_2\text{O}$ -Moleküle an der  $\text{MgO}(100)$ -Oberfläche durchzuführen als auch die Monoschichten der beiden Adsorptive zu behandeln. In den folgenden Kapiteln werden kurz für alle Systeme die Parameter und Variablen des Programms, die Vorgehensweise bei der Berechnung und die Resultate vorgestellt.

#### 6.3.2.1 Das isolierte $\text{CO}_2$ - und $\text{N}_2\text{O}$ -Molekül an der $\text{MgO}(100)$ -Oberfläche

In allen Berechnungen wurde das kartesische Koordinatensystem zugrundegelegt, wobei die (100)-Kristalloberfläche des  $\text{MgO}$  die (x,y)-Ebene aufspannt und die z-Koordinate den Abstand zur Oberfläche angibt. Die x- und y-Achse verlaufen parallel zu den  $\langle 100 \rangle$ - und  $\langle 010 \rangle$ -Hauptsymmetrierichtungen des Kristalls; der Nullpunkt des Koordinatensystems liegt dabei im Zentrum eines  $\text{Mg}$ -Kations. Die Oberfläche wird, wie auch im oben vorgestellten Ansatz, immer als ideal behandelt; sie weist eine 2D-Gitterkonstante von 2.98 Å und einen Bindungsabstand  $r_{\text{Mg-O}}$  von 2.105 Å auf. Experimentell oder theoretisch gefundene Störungen der Oberflächensymmetrie wie z.B. Oberflächendefekte, Relaxation oder Rumppling werden durch das Programm nicht berücksichtigt. Im Idealfall müßte die eingehende Oberfläche eine unendliche Ausdehnung besitzen; dies ist in der Rechnung nicht realisierbar, da unendlich viele Atom-Atom- und Atom-Ion-Paarwechselwirkungen zu berechnen wären. Daher muß eine Einschränkung erfolgen, die einerseits eine hinreichende Konvergenz des berechneten Gesamtpotentials garantiert, andererseits aber auch Berechnungen in einem moderaten Zeitraum erlaubt. Untersuchungen für Vergleichssysteme [183,208,322] zeigen, daß diese Bedingungen von einem Kristallausschnitt erfüllt werden, der eine Höhe von 4  $\text{MgO}$ -Einheiten aufweist und in jeder Schicht  $11 \times 11$  Einheitszellen besitzt. Dieser Kristallausschnitt mit ca. 500 Ionen liegt allen im folgenden vorgestellten Berechnungen zugrunde. Die Ladung der Ionen wurde dabei immer mit  $\pm 1.2 \cdot e_0$  angenommen, wie sie in theoretischen ab-initio Arbeiten für das partiell kovalente  $\text{MgO}$ -Gitter bestimmt wurde [95,113,293]. Die Position eines adsorbierten Moleküls an der Oberfläche kann durch seinen geometrischen Mittelpunkt festgelegt werden. Im Fall des  $\text{CO}_2$  sind geometrischer Mittelpunkt und Massenmittelpunkt identisch und liegen im Zentrum des C-Atoms; für  $\text{N}_2\text{O}$  liegt der geometrische Mittelpunkt auf der N-O-Bindungsachse. Damit ergeben sich für die Koordinaten der Atome des  $\text{CO}_2$  ( $\text{O}_1\text{CO}_2$ ) bzw.  $\text{N}_2\text{O}$  ( $\text{N}_1\text{N}_2\text{O}$ ) folgende Zusammenhänge mit den (x,y,z)-Koordinaten des geometrischen Mittelpunktes:

CO <sub>2</sub> :	$x(C) = x$	$x(O_1) = x + r_{C-O} \cdot \sin\vartheta \cdot \cos\varphi$	$x(O_2) = x - r_{C-O} \cdot \sin\vartheta \cdot \cos\varphi$
	$y(C) = y$	$y(O_1) = y + r_{C-O} \cdot \sin\vartheta \cdot \sin\varphi$	$y(O_2) = y - r_{C-O} \cdot \sin\vartheta \cdot \sin\varphi$
	$z(C) = z$	$z(O_1) = z + r_{C-O} \cdot \cos\vartheta$	$z(O_2) = z - r_{C-O} \cdot \cos\vartheta$
N <sub>2</sub> O:	$x(N_2) = x - r_2 \cdot \sin\vartheta \cdot \cos\varphi$	$x(O_1) = x + r_1 \cdot \sin\vartheta \cdot \cos\varphi$	$x(N_1) = x - r_1 \cdot \sin\vartheta \cdot \cos\varphi$
	$y(N_2) = y - r_2 \cdot \sin\vartheta \cdot \sin\varphi$	$y(O_1) = y + r_1 \cdot \sin\vartheta \cdot \sin\varphi$	$y(N_1) = y - r_1 \cdot \sin\vartheta \cdot \sin\varphi$
	$z(N_2) = z - r_2 \cdot \cos\vartheta$	$z(O_1) = z + r_1 \cdot \cos\vartheta$	$z(N_1) = z - r_1 \cdot \cos\vartheta$

Die Bindungslänge  $r_{C-O}$  zwischen einem C- und einem O-Atom im CO<sub>2</sub>-Molekül beträgt  $1.162 \cdot 10^{-10}$  m [205]; im N<sub>2</sub>O-Molekül ist die Bindung zwischen den beiden N-Atomen  $1.1284 \cdot 10^{-10}$  m und die Bindung zwischen N- und O-Atom  $1.1841 \cdot 10^{-10}$  m lang [211]. Damit errechnet sich  $r_1$  zu  $1.15625 \cdot 10^{-10}$  m und  $r_2$  zu  $0.02785 \cdot 10^{-10}$  m.

Für die Partialladungen der Atome des CO<sub>2</sub> bzw. N<sub>2</sub>O wurden Werte angesetzt, die teilweise aus veröffentlichten theoretischen Untersuchungen stammen, teilweise von WEISS mittels des Programmpakets GAUSSIAN 94 berechnet wurden. Untersucht wurden:

CO<sub>2</sub>:  $q_C = +0.54 \cdot e_0$  und  $q_O = -0.27 \cdot e_0$  [183,392] sowie  
 $q_C = +0.90 \cdot e_0$  und  $q_O = -0.45 \cdot e_0$  (RHF-Rechnung, GAUSSIAN 94)

N<sub>2</sub>O:  $q_{N1} = -0.32 \cdot e_0$  und  $q_{N2} = 0.68 \cdot e_0$  und  $q_O = -0.36 \cdot e_0$  [210],  
 $q_{N1} = -0.07 \cdot e_0$  und  $q_{N2} = 0.63 \cdot e_0$  und  $q_O = -0.56 \cdot e_0$  (RHF-Rechnung, GAUSSIAN 94) sowie  
 $q_{N1} = -0.08 \cdot e_0$  und  $q_{N2} = 0.33 \cdot e_0$  und  $q_O = -0.25 \cdot e_0$  (UMPU-Rechnung, GAUSSIAN 94).

Diese sehr unterschiedlichen, teilweise mittels GAUSSIAN 94 auf verschiedenen Rechenniveaus mit unterschiedlichen Basisfunktionen erhaltenen Werte scheinen geeignet, die Abhängigkeit des Potentials von der angesetzten Ladungszahl zu untersuchen.

Für die Berechnung des isolierten Moleküls wurde in einem in der Genauigkeit frei wählbaren (x,y)-Raster der Oberfläche die Adsorptionsgeometrie des Moleküls optimiert und jeweils das lokale Minimum bestimmt. Variationsparameter neben der (x,y)-Position waren der Abstand  $d$  des Molekülmittelpunktes von der Oberfläche, der Neigungswinkel  $\vartheta$  des Moleküls zur Oberfläche und der Drehwinkel  $\varphi$ , der dem Winkel zwischen der x-Achse und der Projektion der Molekülachse auf die Oberfläche im mathematisch positiven Sinn entspricht.

In den Abbildungen 6.32 a und b sind beispielhaft die Resultate der Rechnungen für ein isoliertes, an der MgO(100)-Oberfläche adsorbiertes CO<sub>2</sub>- bzw. N<sub>2</sub>O-Molekül dargestellt, die mit den in Kapitel 4.3.3 Tabelle 4.1a und c aufgeführten Koeffizientensätzen erhalten wurden. Geplottet sind die Adsorptionsenergie  $V_{AD}$ , der Abstand zur Oberfläche  $d$ , der Neigungswinkel  $\vartheta$  und der Drehwinkel  $\varphi$  jeweils gegen die x- und y-Koordinaten des Substrates; sie wurden einmal unter Berücksichtigung der Dispersionskoeffizienten von C<sub>6</sub> bis C<sub>14</sub>, einmal unter Berücksichtigung nur von C<sub>6</sub> bis C<sub>10</sub> bestimmt. Die komplette graphische Darstellung der für CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O mit den unterschiedlichen Koeffizientensätzen erhaltenen Ergebnisse ist in Anhang G gegeben.



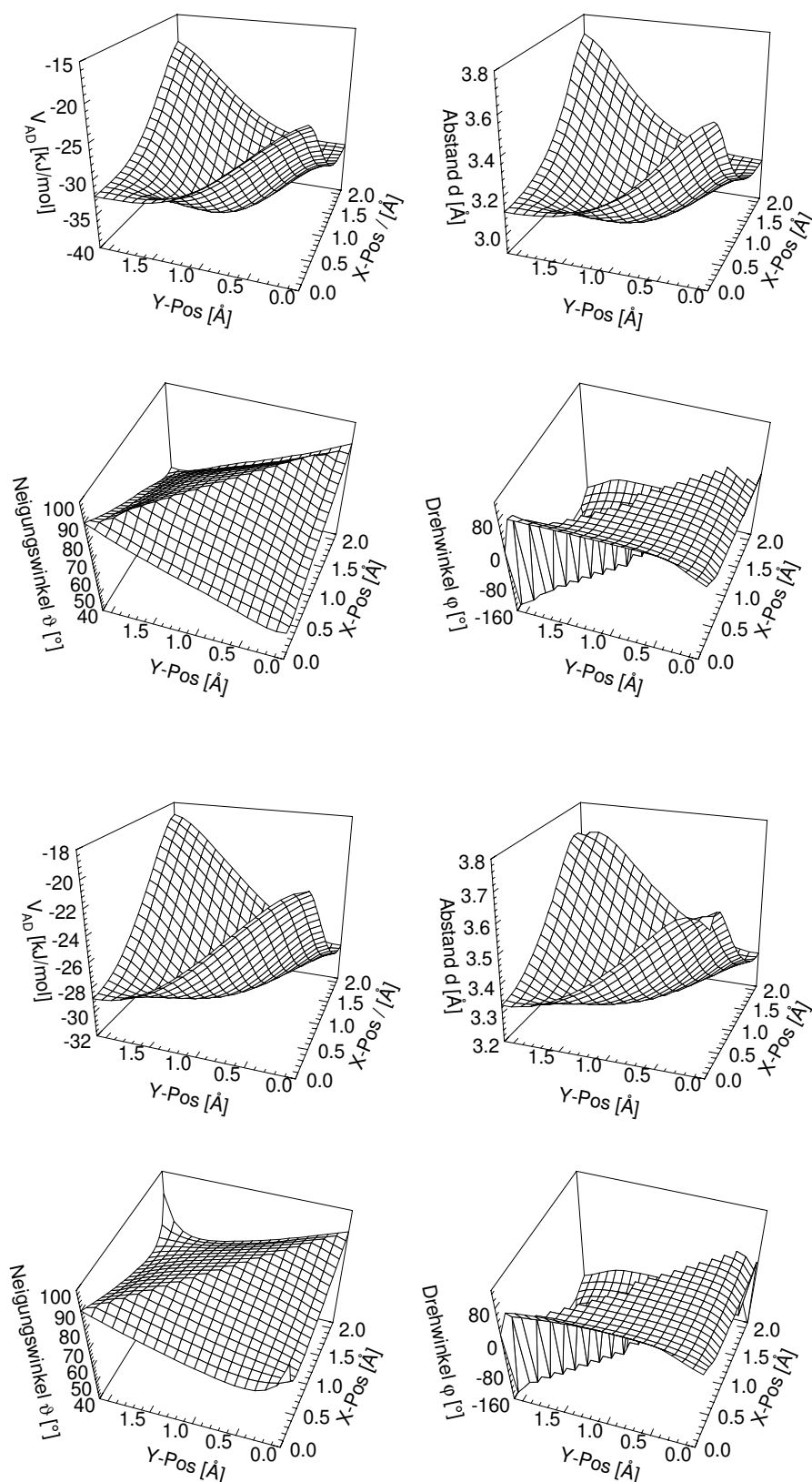


Abb. 6.32a: Abhängigkeit der Adsorptionsenergie, des Gleichgewichtsabstands, des Neigungswinkels und des Drehwinkels des isolierten  $\text{CO}_2$ -Moleküls an der  $\text{MgO}(100)$ -Oberfläche vom Adsorptionsplatz, berechnet mit dem Koeffizientensatz aus Kapitel 4., Tabelle 4.1a unter Berücksichtigung der Dispersionskoeffizienten von  $C_6$  bis  $C_{14}$  (oben) bzw. bis  $C_{10}$  (unten).

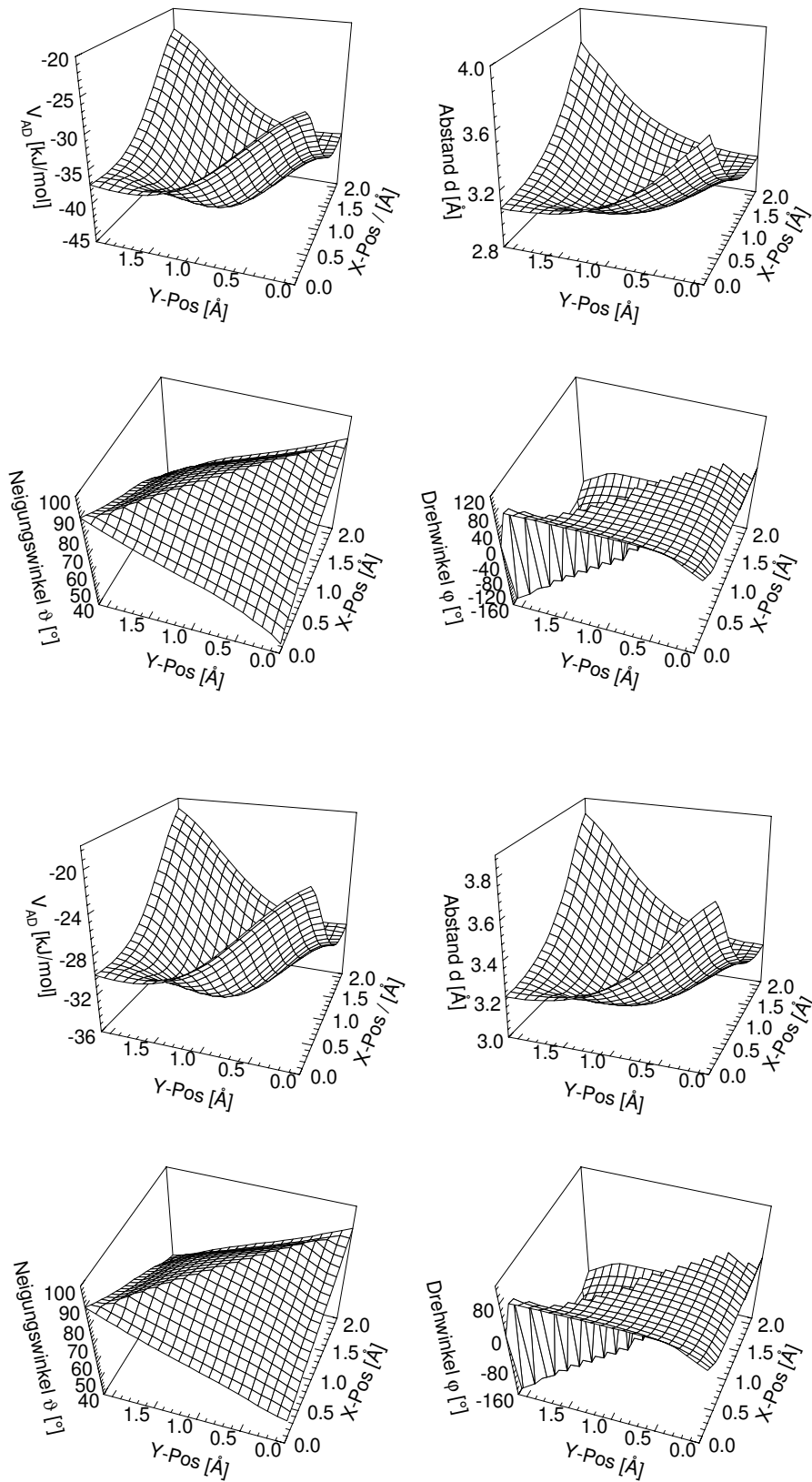


Abb. 6.32b: Abhängigkeit der Adsorptionsenergie, des Gleichgewichtsabstands, des Neigungswinkels und des Drehwinkels des isolierten  $N_2O$ -Moleküls an der  $MgO(100)$ -Oberfläche vom Adsorptionsplatz, berechnet mit dem Koeffizientensatz aus Kapitel 4., Tabelle 4.1c unter Berücksichtigung der Dispersionskoeffizienten von  $C_6$  bis  $C_{14}$  (oben) bzw. bis  $C_{10}$  (unten).

Für den direkten Vergleich sind die erhaltenen Parameter in den Tabellen 6.3 a und b zusammengestellt. Alle Rechnungen zeigen für beide untersuchten Moleküle vergleichbare Ergebnisse: Das isolierte Molekül wird mit seinem geometrischen Mittelpunkt über der Mitte der Verbindungslinie von zwei Mg-Kationen adsorbiert; es ist parallel zur Oberfläche ausgerichtet, und der Drehwinkel beträgt  $45^\circ$  bzw.  $135^\circ$  entsprechend einer Ausrichtung parallel zur Verbindungslinie zweier Mg-Kationen. Die Adsorptionsgeometrie ist in Abbildung 6.33 dargestellt. Diese Orientierung des  $\text{CO}_2$ -Moleküls steht in Übereinstimmung mit der von DAGEFÖRDE [322] auf der Basis des Potentialansatzes mit Punktladungen gefundenen Ausrichtung.

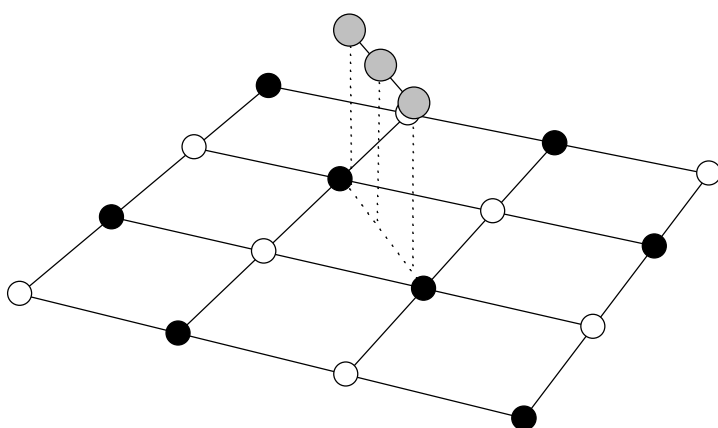


Abb. 6.33: Schematische Darstellung der Adsorptionsgeometrie eines isolierten  $\text{CO}_2$ - bzw.  $\text{N}_2\text{O}$ -Moleküls an der  $\text{MgO}(100)$ -Oberfläche.

Koeffizienten	x [Å]	y [Å]	z [Å]	$\vartheta$ [°]	$\varphi$ [°]	$V_{\text{AD}}$ [kJ/mol]
Tab. 4.1a; bis $\text{C}_{14}$	1.053	1.053	2.941	0.04	45.0	-38.61
Tab. 4.1a; bis $\text{C}_{10}$	1.053	1.053	3.084	0.04	45.0	-30.83
Tab. 4.1b; bis $\text{C}_{14}$	1.053	1.053	2.925	0.02	45.08	-42.00
Tab. 4.1b; bis $\text{C}_{10}$	1.053	1.053	3.078	0.06	45.00	-33.14

Tab. 6.3a: Zusammenfassung der Parameter der errechneten globalen Minima für die Adsorption eines  $\text{CO}_2$ -Moleküls an der  $\text{MgO}(100)$ -Oberfläche.

Koeffizienten	x [Å]	y [Å]	z [Å]	$\vartheta$ [°]	$\varphi$ [°]	$V_{\text{AD}}$ [kJ/mol]
Tab. 4.1c; bis $\text{C}_{14}$	1.053	1.053	2.891	0.28	45.00	-44.66
Tab. 4.1c; bis $\text{C}_{10}$	1.053	1.053	3.044	0.20	44.84	-35.04
Tab. 4.1d; bis $\text{C}_{14}$	1.053	1.053	2.922	0.28	45.00	-41.78
Tab. 4.1d; bis $\text{C}_{10}$	1.053	1.053	3.072	0.62	45.00	-33.00
Tab. 4.1e; bis $\text{C}_{14}$	1.053	1.053	2.922	0.06	45.00	-39.13
Tab. 4.1e; bis $\text{C}_{10}$	1.053	1.053	3.066	0.06	45.00	-31.22

Tab. 6.3b: Zusammenfassung der Parameter der errechneten globalen Minima für die Adsorption eines  $\text{N}_2\text{O}$ -Moleküls an der  $\text{MgO}(100)$ -Oberfläche.

Der Gleichgewichtsabstand der Moleküle zur Oberfläche liegt im Bereich von 2.9 bis 3.3 Å; bei Wahl von Koeffizientensätzen mit Dispersionskoeffizienten bis  $C_{14}$  werden dabei generell kleinere Gleichgewichtsabstände gefunden. Das Adsorptionspotential des  $\text{CO}_2$ -Molekül nimmt Werte zwischen -30.0 und -42.0 kJ/mol an; korreliert mit den kleineren Gleichgewichtsabständen werden bei Berücksichtigung von Dispersionskoeffizienten bis  $C_{14}$  tiefere Adsorptionspotentiale gefunden. Zum direkten Vergleich mit den Ergebnissen des Punktladungsmodells wurde das globale Minimum für die von DAGEFÖRDE [322] angegebenen Koeffizientensätze berechnet. Generell fällt auf, daß die Adsorptionspotentiale nach der Multipolentwicklung tiefer sind als die mit dem Punktladungsmodell berechneten. DAGEFÖRDE fand Werte von -23.08 kJ/mol (interpolierte Koeffizienten) und -25.05 kJ/mol (extrapolierte Koeffizienten), während sich mit dem Multipolansatz Adsorptionspotentiale von -30.83 kJ/mol und -30.86 kJ/mol ergeben. Dies deutet darauf hin, daß bei Verwendung der Multipolentwicklung leichte Unterschiede in den Koeffizientensätzen sich weniger stark auf das Potential im globalen Minimum auszuwirken und durch die Behandlung einer Ladungsverteilung anstelle einer Punktladung das Potential vertieft wird. Kritisch zu diskutieren ist der Abbruch der Reihenentwicklung nach dem Term des Quadrupolmomentes, da höhere Momente sicherlich weitere Beiträge zum Potential liefern; sie sollten allerdings klein gegenüber den berücksichtigten Momenten sein.

### 6.3.2.2 Die Monoschichten $\text{CO}_2$ und $\text{N}_2\text{O}$ an $\text{MgO}(100)$ -Oberfläche

Behandelt man mit dem Modell der Multipolentwicklung die Adsorption von  $\text{CO}_2$  oder  $\text{N}_2\text{O}$  an  $\text{MgO}(100)$  im Bereich der Monolagenbedeckung, so ist die Rasterung über die Elementarzelle, verknüpft mit der Bestimmung des lokalen Minimums für einen vorgegebenen Adsorptionsplatz, nicht mehr praktikabel. Daher wurde in diesen Rechnungen eine Gradientenmethode angewendet. In Kapitel 4. wurde gezeigt, daß die Adsorptionsenergie von den Strukturparametern  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $\vartheta$  und  $\varphi$  abhängt; sie ist somit eine 5-dimensionale Funktion der Strukturparameter, deren globales Minimum zu suchen ist. Hierbei wird der Strukturparameterraum bei möglichst feiner Dichte der Rasterpunkte komplett gerastert ist. Die Minimierungsprozedur wird dabei unter Variation der Zahl der Rasterpunkte und der Schrittweite solange wiederholt, bis das zu definierende Abbruchkriterium erreicht ist.

Beispielhaft für die durchgeführten Rechnungen seien hier einige Daten angegeben. In der Regel wurde für die Berechnung der Monolage zunächst eine relativ symmetrische Anordnung der beiden Moleküle in der Elementarzelle angenommen, wobei allerdings hochsymmetrische Punkte vermieden wurden. Berücksichtigt wurden bei der Einstellung der Parameter die experimentellen Ergebnisse, d.h. es wurden Rechnungen unter den Randbedingungen der Korrelationsfeldaufspaltung durchgeführt und somit Neigungswinkel und Gleichgewichtsabstand zur Oberfläche für die beiden adsorbierten Moleküle gleichgesetzt. Die Rechnungen wurden dabei unter Annahme einer Gleitspiegelebene parallel zur kurzen bzw. zur langen Kante der Elementarzelle ausgeführt. Diese Annahme führt zu einer Verknüpfung der Azimutwinkel der beiden Moleküle; für die kurze Gleitspiegelebene gilt somit  $\varphi(2) = -\varphi(1)$ , für die lange  $\varphi(2) = 180^\circ - \varphi(1)$ . Konsequenzen hat die Berücksichtigung der Gleitspiegelebenen auch für die Wahl der  $x$ - und  $y$ -Koordinaten, die ebenfalls verknüpft werden, um die Symmetrie bei Verschiebung der Moleküle zu wahren: Durch die Gleitspiegelebene wird der Abstand der Moleküle in eine Raumrichtung auf die halbe Länge der Elementarzelle fixiert, so daß nur eine gleichsinnige Verschiebung der Moleküle auf der Oberfläche erlaubt ist. Außerdem muß die Bedingung der Spiegelung an dieser

Ebene erfüllt werden, so daß in der anderen Richtung der Elementarzelle nur eine gegenseitige Verschiebung der Moleküle in gleichem Abstand zu ihr zulässig ist. Selbstverständlich muß bereits die Ausgangskonfiguration der Moleküle für die Rechnung diese Bedingungen erfüllen.

Für die erste Iteration wurden die Schrittweiten der Parameter so gewählt, daß als Adsorptionsplatz für die Moleküle die gesamte jeweilige "Elementarzellenhälfte" zur Verfügung stand und die Winkel im gesamten Bereich variiert wurden. Die Zahl der Schritte im Iterationsintervall betrug für  $x$ ,  $y$  und  $z$  jeweils 10, für die Winkel 20. Damit ergibt sich im ersten Iterationszyklus eine Gesamtzahl von 400000 Iterationen. Die Berechnungen beanspruchen für einen Gesamtdurchlauf auf einem PC Pentium 166 MHz mit diesen Parametern einen Zeitraum von 3 Tagen.

Die Ergebnisse der Minimierung der potentiellen Energie sind in den Tabellen 6.4 bis 6.7 zusammengestellt; wie schon für das isolierte Molekül wurden dabei für  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  verschiedene Koeffizientensätze angesetzt (vgl. Kapitel 4.3.3, Tabelle 4.1). Die Optimierung wurde jeweils für Elementarzellen durchgeführt, die als Symmetrieelement eine Gleitspiegelebene parallel oder senkrecht zur langen Kante der Elementarzelle enthalten.

	Koeffizientensatz 1 für $\text{CO}_2$ bis $\text{C}_{10}$	Koeffizientensatz 1 für $\text{CO}_2$ bis $\text{C}_{14}$	Koeffizientensatz 2 für $\text{CO}_2$ bis $\text{C}_{10}$	Koeffizientensatz 2 für $\text{CO}_2$ bis $\text{C}_{14}$
$x(1)$	1.053	1.053	1.053	1.053
$y(1)$	3.355	3.355	3.355	3.355
$z(1)$	3.150	2.950	3.150	2.950
$x(2)$	-1.053	-1.053	-1.053	-1.053
$y(2)$	-0.855	-0.855	-0.855	-0.855
$z(2)$	3.150	2.950	3.150	2.950
$\vartheta(1,2)$	2.000	2.000	2.000	2.000
$\varphi$	72.000	72.000	72.000	72.000
$V_{\text{AD}}$	-52.20	-59.95	-55.10	-64.10
$V_{\text{S}}$	-29.45	-36.75		
$V_{\text{L}}$	-22.75	-23.20		
$V_{\text{IND}}$	-0.005	-0.012		
$V_{\text{DIS}}$	-65.20	-88.60		
$V_{\text{REP}}$	+37.16	58.75		
$V_{\text{COU}}$	-24.20	-29.60		

Tab. 6.4: Zusammenstellung der für die Monoschicht  $\text{CO}_2\text{-MgO}(100)$  mit Gleitspiegelebene parallel zur langen Kante der Elementarzelle erhaltenen Ergebnisse der Potentialrechnungen (Koeffizienten aus Tabelle 4.1, mit Dispersionskoeffizienten bis  $\text{C}_{10}$  bzw.  $\text{C}_{14}$ ). Aufgrund eines Rechnerproblems sind die Einzelbeiträge zur potentiellen Energie für den Koeffizientensatz 2 nicht verfügbar.

	Koeffizientensatz 1 für CO <sub>2</sub> bis C <sub>10</sub>	Koeffizientensatz 1 für CO <sub>2</sub> bis C <sub>14</sub>	Koeffizientensatz 2 für CO <sub>2</sub> bis C <sub>10</sub>	Koeffizientensatz 2 für CO <sub>2</sub> bis C <sub>14</sub>
x(1)	1.113	1.097	1.053	1.090
y(1)	3.318	3.313	3.209	3.260
z(1)	3.088	2.955	3.077	2.937
x(2)	-0.992	-1.008	-1.052	-1.015
y(2)	-1.213	-1.208	-1.104	-1.155
z(2)	3.088	2.955	3.077	2.937
ϑ(1,2)	1.674	1.575	0.504	1.752
φ	91.348	90.874	89.252	89.700
V <sub>AD</sub>	-58.05	-67.05	-59.85	-70.40
V <sub>S</sub>	-30.35	-37.95	-32.90	-41.50
V <sub>L</sub>	-27.70	-29.05	-26.95	-28.80
V <sub>IND</sub>	-0.013	-0.008	-0.003	-0.006
V <sub>DIS</sub>	-75.65	-94.25	-80.50	-103.75
V <sub>REP</sub>	+51.55	+65.05	+52.35	+70.25
V <sub>COU</sub>	-34.05	-37.60	-31.50	-36.70

Tab. 6.5: Zusammenstellung der für die Monoschicht CO<sub>2</sub>-MgO(100) mit Gleitspiegelebene parallel zur kurzen Kante der Elementarzelle erhaltenen Ergebnisse der Potentialrechnungen (Koeffizienten aus Tabelle 4.1, mit Dispersionskoeffizienten bis C<sub>10</sub> bzw. C<sub>14</sub>).

	Koeffizien- tensatz 1 für N <sub>2</sub> O bis C <sub>10</sub>	Koeffizien- tensatz 1 für N <sub>2</sub> O bis C <sub>14</sub>	Koeffizien- tensatz 2 für N <sub>2</sub> O bis C <sub>10</sub>	Koeffizien- tensatz 2 für N <sub>2</sub> O bis C <sub>14</sub>	Koeffizien- tensatz 3 für N <sub>2</sub> O bis C <sub>10</sub>	Koeffizien- tensatz 3 für N <sub>2</sub> O bis C <sub>14</sub>
x(1)	1.053	1.053	1.053	1.053	1.053	1.053
y(1)	3.355	3.355	3.355	3.355	3.355	3.355
z(1)	3.150	2.950	3.150	2.950	3.150	2.950
x(2)	-1.053	-1.053	-1.053	-1.053	-1.053	-1.053
y(2)	-0.855	-0.855	-0.855	-0.855	-0.855	-0.855
z(2)	3.150	2.950	3.150	2.950	3.150	2.950
ϑ(1,2)	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
φ	72.000	72.000	72.000	72.000	72.000	72.000
V <sub>AD</sub>	-58.65	-68.60	-56.15	-65.15	-53.95	-61.95
V <sub>S</sub>	-33.15	-42.35				
V <sub>L</sub>	-25.50	-26.25				
V <sub>IND</sub>	-0.006	-0.015				
V <sub>DIS</sub>	-70.45	-96.65				
V <sub>REP</sub>	+37.19	+59.34				
V <sub>COU</sub>	-25.47	-31.00				

Tab. 6.6: Zusammenstellung der für die Monoschicht N<sub>2</sub>O-MgO(100) mit Gleitspiegelebene parallel zur langen Kante der Elementarzelle erhaltenen Ergebnisse der Potentialrechnungen (Koeffizienten aus Tabelle 4.1, mit Dispersionskoeffizienten bis C<sub>10</sub> bzw. C<sub>14</sub>). Aufgrund eines Rechnerproblems sind die Einzelbeiträge zur potentiellen Energie für den Koeffizientensatz 2 und 3 nicht verfügbar.

	Koeffizien- tensatz 1 für N <sub>2</sub> O bis C <sub>10</sub>	Koeffizien- tensatz 1 für N <sub>2</sub> O bis C <sub>14</sub>	Koeffizien- tensatz 2 für N <sub>2</sub> O bis C <sub>10</sub>	Koeffizien- tensatz 2 für N <sub>2</sub> O bis C <sub>14</sub>	Koeffizien- tensatz 3 für N <sub>2</sub> O bis C <sub>10</sub>	Koeffizien- tensatz 3 für N <sub>2</sub> O bis C <sub>14</sub>
x(1)	1.215	1.198	1.137	1.172	1.176	1.204
y(1)	3.384	3.394	3.463	3.459	3.445	3.491
z(1)	3.047	2.921	3.105	2.929	3.088	2.961
x(2)	-0.890	-0.907	-0.968	-0.933	-0.929	-0.901
y(2)	-1.279	-1.289	-1.358	-1.354	-1.340	-1.386
z(2)	3.047	2.921	3.105	2.929	3.088	2.961
ϑ(1,2)	0.969	1.252	4.094	2.973	3.684	4.079
φ	88.376	88.626	85.516	88.116	87.328	88.068
V <sub>AD</sub>	-65.10	-76.40	-63.05	-73.15	-61.35	-70.05
V <sub>S</sub>	-34.05	-43.15	-31.85	-40.20	-30.00	-37.05
V <sub>L</sub>	-31.00	-33.15	-31.15	-32.85	-31.35	-33.20
V <sub>IND</sub>	-0.018	-0.031	-0.021	-0.042	-0.020	-0.043
V <sub>DIS</sub>	-86.20	-109.20	-80.85	-105.65	-76.00	-97.40
V <sub>REP</sub>	+60.25	+76.20	+58.75	+79.50	+55.55	+74.35
V <sub>COU</sub>	-38.91	-43.49	-40.76	-46.65	-40.72	-47.54

Tab. 6.7: Zusammenstellung der für die Monoschicht N<sub>2</sub>O-MgO(100) mit Gleitspiegelebene parallel zur kurzen Kante der Elementarzelle erhaltenen Ergebnisse der Potentialrechnungen (Koeffizienten aus Tabelle 4.1, mit Dispersionskoeffizienten bis C<sub>10</sub> bzw. C<sub>14</sub>).

Allgemein kann festgestellt werden, daß das Modell für CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O adsorbiert an MgO(100) erneut zu sehr ähnlichen Ergebnissen führt. Die Wahl des Koeffizientensatzes hat wie schon für das isolierte Molekül einen sehr geringen Einfluß auf die Strukturparameter; sie wirkt sich deutlicher in der berechneten Adsorptionsenergie aus. Insbesondere wird bei Berücksichtigung höherer Dispersionskoeffizienten als C<sub>10</sub> und im übrigen gleichen Parametersätzen eine um ca. 10 kJ/mol tiefere Adsorptionsenergie gefunden.

Aus den Rechnungen kristallisieren sich zwei unterscheidbare Strukturen in Abhängigkeit von der Orientierung der Gleitspiegelebene heraus, die zur Veranschaulichung in Abbildung 6.34 als Aufsicht dargestellt sind.

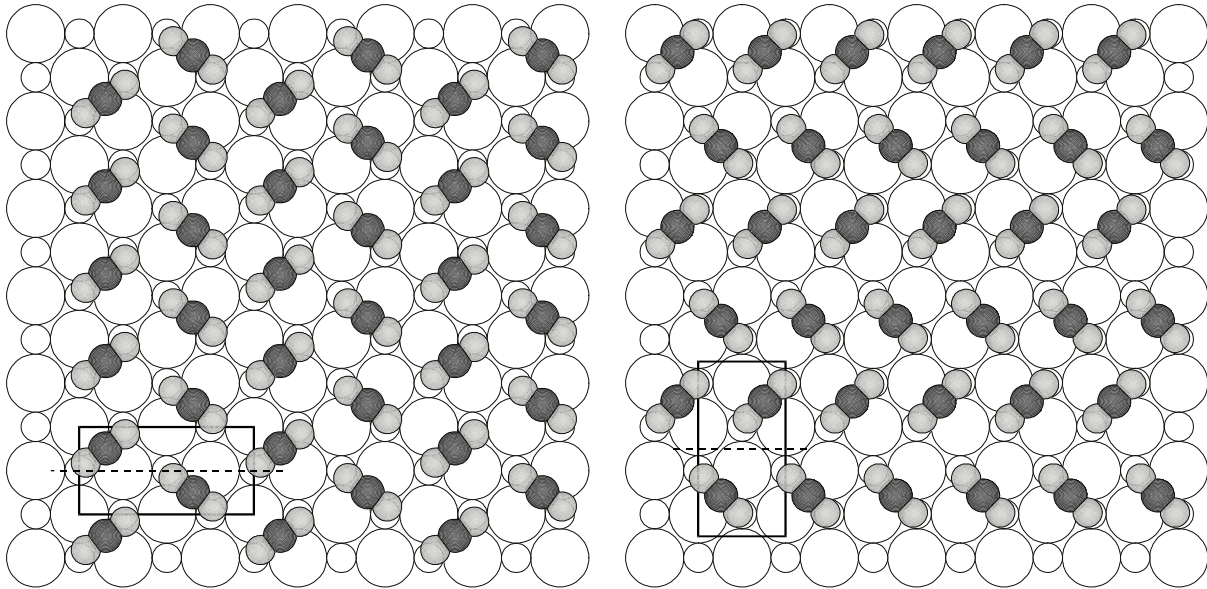


Abb. 6.34: Aufsicht und der berechneten Strukturen der Monolage  $\text{CO}_2$  an  $\text{MgO}(100)$  in Abhängigkeit von der Orientierung der Gleitspiegelebene. Struktur A links, Struktur B rechts. Für die Monolage  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  wurden praktisch identische Orientierungen gefunden.

In beiden Strukturen wird eine leichte Verschiebung der x- und y-Position aus der für das isolierte Molekül bestimmten günstigsten Lage über der Mitte der Verbindungslinie zweier Mg-Kationen bestimmt. Für die Struktur, die die Gleitspiegelebene parallel zur kurzen Kante der Elementarzelle enthält, beträgt der von den Molekülen eingeschlossene Azimuthwinkel ca.  $90^\circ$ ; bei  $\text{N}_2\text{O}$  wird im Minimum eine Abweichung von bis zu  $-5^\circ$  zu kleineren Winkeln gefunden. Der Neigungswinkel wird in keiner der Rechnungen zu Null bestimmt, liegt aber für  $\text{CO}_2$  mit bis zu  $2^\circ$  und für  $\text{N}_2\text{O}$  mit bis zu  $4^\circ$  nur geringfügig höher. Für die Struktur mit der Gleitspiegelebene parallel zur langen Kante der Elementarzelle ergibt sich eine etwas andere Anordnung. Der Neigungswinkel wird ebenfalls nahezu parallel zur Oberfläche bestimmt und liegt für beide Moleküle bei  $2^\circ$ , der von den Molekülen eingeschlossene Azimuthwinkel ist deutlich geringer als  $90^\circ$  und ergibt sich in allen Rechnungen zu  $72^\circ$ . Für diese Struktur wird durchgehend ein um ca.  $8 \text{ kJ/mol}$  geringeres Adsorptionspotential bestimmt. Die Gesamtadsorptionspotentiale liegen mit  $50\text{-}80 \text{ kJ/mol}$  deutlich höher als die von DAGEFÖRDE mit dem Punktladungsmodell bestimmten [322] und auch höher als die aus den Experimenten abgeschätzten Werte.

Bei genauer Betrachtung fällt in beiden Strukturen auf, daß - zumindest in der Projektion - jeweils eine zweite Gleitspiegelebene vorhanden wäre, wenn nicht die Moleküle geringfügig aus den Hauptsymmetriepositionen im Zentrum der  $(\text{MgO})_2$ -Einheiten verschoben wären; die berechneten Gitter sind daher nahe an der pgg-Symmetrie.

#### 6.4 Kombination experimenteller und theoretischer Resultate: Die Struktur der Adsorbate $\text{CO}_2$ - und $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$ in der Tieftemperaturphase

In diesem abschließenden Kapitel sollen die Ergebnisse der verschiedenen experimentellen und theoretischen Untersuchungen zusammengefaßt und kombiniert werden; Ziel ist, einen möglichst konsistenten Strukturvorschlag für die jeweilige Tieftemperaturphase der Monolagenadsorbate  $\text{CO}_2$ - und



N<sub>2</sub>O-MgO(100) zu erarbeiten, sowie erste Erklärungsansätze für die offenen Fragen, die sich z.B. aus dem teilweise ungeklärten spektralen Verhalten dieser Systeme ergeben, zu liefern.

Aufgrund der sehr ähnlichen Eigenschaften der Adsorbate CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O haben die im folgenden vorgestellten Resultate für beide Systeme Gültigkeit; auf Unterschiede wird explizit hingewiesen. An dieser Stelle sollen dazu zunächst kurz die relevanten Ergebnisse der theoretischen Modellierung zusammengefaßt werden:

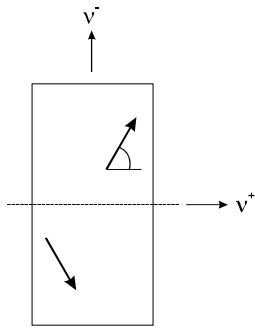
(i) Spektrensimulation

- Die berechneten Spektren sind sowohl für ein Strukturmodell mit einer Gleitspiegelebene parallel zur kurzen als auch durch eines mit einer Gleitspiegelebene parallel zur langen Kante der Elementarzelle sehr gut an die experimentellen Spektren anpaßbar.
- Die Anpassung an verschiedene, in situ gespaltene MgO(100)-Oberflächen ergibt für beide Strukturmodelle konsistente Parametersätze.
- Azimuthabhängige Absorptionsfrequenzen und Halbwertsbreiten können durch leicht unterschiedliche Adsorbatstrukturen mit um 90° gedrehter Vorzugsorientierung simuliert werden; diese können zur variablen Überlagerung zweier (oder mehrerer) Korrelationsfelder führen.
- Variable Domänengröße und -form bei ansonsten gleicher molekularer Adsorptionsgeometrie führt ebenfalls zur Frequenzvariation und zu Änderungen der Halbwertsbreite, teilweise sogar zur Bandenaufspaltung in zusätzliche Absorptionen.
- Gleiches gilt bei Annahme einer Verteilungsfunktion anstelle eines scharf definierten Wertes für die Modellparameter wie z.B. die Singleton-Frequenz und den Neigungswinkel.

(ii) Energie- und Strukturberechnungen

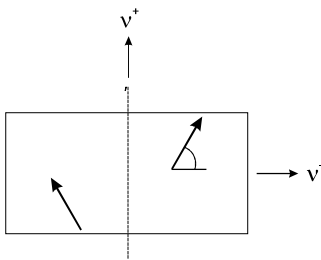
- Sowohl für das Strukturmodell mit der kurzen als auch für dasjenige mit der langen Kante der Elementarzelle parallel zur Gleitspiegelebene werden in sich konsistente Parametersätze erhalten.
- In beiden Fällen ist der molekulare Neigungswinkel relativ zur Oberfläche annähernd 0°. Der von den beiden Molekülen in der Elementarzelle eingeschlossene Azimuthwinkel liegt bei 72° für den Fall der Gleitspiegelebene parallel zur langen Kante der Elementarzelle, nahe 90° für den anderen Fall.
- Eine Struktur mit der Gleitspiegelebene parallel zur kurzen Kante der Elementarzelle ist mit den hier verwendeten Koeffizientensätzen energetisch etwas favorisiert.

Im folgenden wurden die beiden Strukturmodelle mit der langen bzw. kurzen Gleitspiegelebene, die durch Rotation der Adsorbatelementarzelle zu vier Strukturvorschlägen für die Majordomäne führen, kritisch auf Vereinbarkeit der experimentellen und der theoretischen Resultate hin betrachtet. Neben den Skizzen der in Frage kommenden Elementarzellen, die bereits in Abbildung 5.65 eingeführt wurden, sind stichpunktartig die Übereinstimmungen mit bzw. Diskrepanzen zu der jeweiligen Untersuchungsmethode aufgeführt.



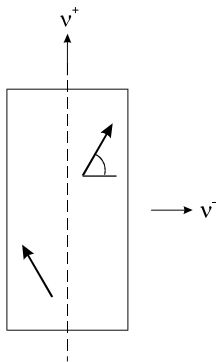
(a)

- LEED: falsche Orientierung der Gleitspiegelebene
- FTIR: richtige Orientierung der In-Phase-Schwingung  $v^+$
- Simulation: Orientierung der Gleitspiegelebene im Einklang mit der gefundenen Majordomäne



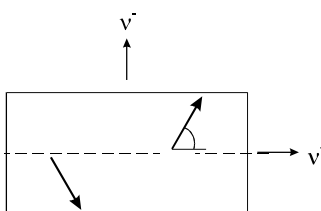
(b)

- LEED: falsche Orientierung der Gleitspiegelebene
- FTIR: falsche Orientierung der In-Phase-Schwingung  $v^+$
- Simulation: Orientierung der Gleitspiegelebene in Diskrepanz zur gefundenen Majordomäne



(c)

- LEED: richtige Orientierung der Gleitspiegelebene
- FTIR: falsche Orientierung der In-Phase-Schwingung  $v^+$
- Simulation: Orientierung der Gleitspiegelebene in Diskrepanz zur gefundenen Majordomäne



(d)

- LEED: richtige Orientierung der Gleitspiegelebene
- FTIR: richtige Orientierung der In-Phase-Schwingung  $v^+$
- Simulation: Orientierung der Gleitspiegelebene im Einklang mit der gefundenen Majordomäne

Die einzige Struktur, die mit allen experimentellen und theoretischen Resultaten in Übereinstimmung steht, ist die im Modell (d) dargestellte. Der Strukturvorschlag (a) kann unter der Annahme, daß mit LEED und HAS die lange Gleitspiegelebene beobachtet wird und daß die Majordomäne nach LEED eher in  $\langle 001 \rangle$ -Richtung orientiert ist, ausgeschlossen werden. Die beiden anderen Vorschläge widersprechen der aus den IR-Experimenten und der Spektrenberechnung gewonnenen Zuordnung zu In- und Außer-Phase-Schwingung in der Majordomäne.

Die sich aus der Spektrensimulation sowie der Struktur- und Energieberechnung ergebenden, mit dem Strukturvorschlag (d) im Einklang befindlichen verschiedenen Adsorbatelementarzellen sind in Abbildung 6.35 dargestellt.

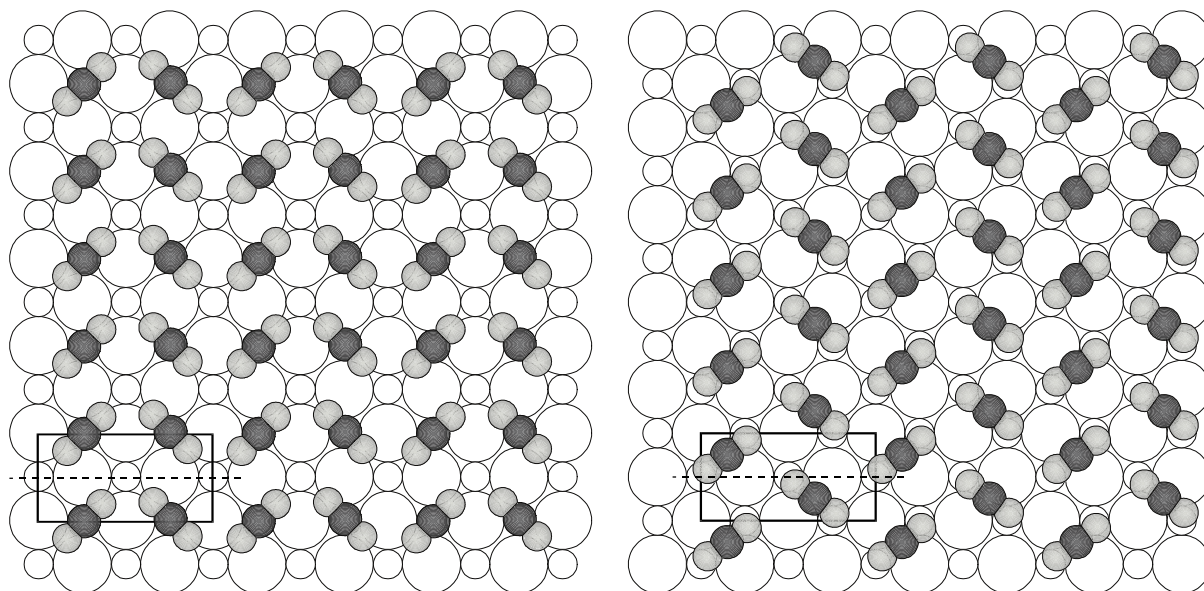


Abb. 6.35: Adsorbatelementarzellen in der Majordomäne nach den Resultaten der Spektrensimulation (links) sowie der Energie- und Strukturberechnungen (rechts). Die Position der Moleküle relativ zum unterliegenden Substrat ist für die Spektrensimulation willkürlich.

Diese Strukturen sind aufgrund der im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhaltenen experimentellen und theoretischen Ergebnisse zu favorisieren; deutlich wird aber auch, daß sie untereinander bezüglich der Molekülpositionen relativ zueinander deutliche Diskrepanzen aufweisen, und die aus den Spektrensimulationen bei Existenz der langen Gleitspiegelebene bestimmte "Zick-Zack-Struktur" unter energetischen Gesichtspunkten aufgrund der zu fordernden Adsorptionsplätze ungünstig erscheint. Demgegenüber ist die sich aus den Spektrensimulationen für eine Elementarzelle mit der kurzen Gleitspiegelebene ergebende Struktur vergleichsweise ähnlich dem aus den Potentialberechnungen erhaltenen Modell (vgl. Abb. 6.34 rechts), erfüllt allerdings nicht, wie oben zusammengefaßt, die experimentell bestimmten Randbedingungen. Unabhängig davon kann keine der berechneten Strukturen für sich allein eine Erklärung z.B. für das unerwartete spektrale Verhalten bieten. Hierfür müssen weitere Punkte, wie z.B. die oben angesprochenen unterschiedlichen Adsorptionsgeometrien oder die Einflüsse von Domänenform und -größe, in Betracht gezogen werden. Eine weitere Strukturabsicherung scheint nur unter Zuhilfenahme zusätzlicher experimenteller Methoden wie z.B. der I/V-LEED-Analyse, die eine Bestimmung des Adsorptionsplatzes und der Adsorptionsgeometrie ermöglichen kann, oder theoretischer Rechnungen möglich.

## 7. Zur Adsorption von Wasser an MgO(100)

Neben den bislang vorgestellten Untersuchungen zur Adsorption von CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O an MgO wurden, in Zusammenarbeit mit FERRY, weiterführende infrarotspektroskopische Messungen zur Adsorption von Wasser an MgO(100) durchgeführt. Als Einführung in diese Thematik wird im folgenden kurz der Stand der Forschung zusammengefaßt. Anschließend werden die Experimente und ihre Resultate vorgestellt sowie unter Berücksichtigung der Arbeiten anderer Gruppen diskutiert.

### 7.1 Literaturübersicht zur Adsorption von Wasser an Magnesiumoxid

Die Adsorption von Wasser an den verschiedensten Substraten, unter anderem auch an der Magnesiumoxidoberfläche, ist Thema einer Vielzahl sowohl theoretischer als auch experimenteller Studien; einen guten Überblick über die Adsorption an Metall-, Halbleiter- und Isolatorsubstraten geben THIEL und MADEY [221]. Die Gründe für die Vielfalt der Studien liegt sicherlich unter anderem in der besonderen Bedeutung des Wassers und seiner Wechselwirkungen mit Oberflächen in Bereichen von der reinen Chemie und Physik über Biologie bis hin zur Geologie und Atmosphärenforschung. Die Untersuchung der Wechselwirkung von Wasser an Magnesiumoxid konzentrierte sich lange Zeit auf die Frage: molekulare oder dissoziative Adsorption? Viele experimentelle Untersuchungen wurden dazu an Film- oder Pulversubstraten des Magnesiumoxids durchgeführt (s. z.B. [35,36,41,231,234,237,238,240,241,294,421-425]). Spektren von Wasser adsorbiert an diesen defektreichen Oberflächen sind häufig durch relativ scharfe Banden im Spektralbereich von 3700-3500 cm<sup>-1</sup> gekennzeichnet, die mit Hilfe theoretischer Studien den durch Dissoziation des Wassermoleküls entstandenen Hydroxylspezies (Mg<sub>Bulk</sub>-OH und O<sub>Bulk</sub>-H) zugeordnet wurden. Erste Untersuchungen von an Luft gespaltenen MgO-Einkristallobereflächen mit (100)-Orientierung wurden von RICE und HALLER [244] durchgeführt: mittels XPS/UPS sowie IR-Spektroskopie in innerer Reflexion mit polarisiertem Licht wurden auch hier Hinweise auf Dissoziation der Wassermoleküle gefunden. Dieses Ergebnis wurde in Arbeiten an MgO-Oberflächen verschiedener Orientierungen zunächst bestätigt [264,426,427].

In ersten Untersuchungen der Arbeitsgruppe HEIDBERG zur Adsorption von Wasser an luftgespaltenen MgO-Einkristallen fand CABIGON bei 100 K und niedriger Belegung Absorptionen bei 3754, 3704 und 3644 cm<sup>-1</sup>, die Hydroxylspezies zugeordnet wurden. Bei höheren Belegungen wurde eine breite Bande im Bereich von 3550-3050 cm<sup>-1</sup> beobachtet und durch molekular adsorbiertes Wasser erklärt [428].

Auch in theoretischen Studien ist der Aspekt, ob Wasser molekular oder dissoziativ an der Magnesiumoxidoberfläche adsorbiert, von zentraler Bedeutung; wichtig ist, daß hier die Frage nach unterschiedlich koordinierten Adsorptionsplätzen (Terrasse, Kante, Ecke) separat behandelt werden kann. Zusammenfassend kann dabei festgestellt werden, daß für Wasser an MgO(100)-Terrassen in den Rechnungen übereinstimmend molekulare Adsorption begünstigt ist und der Adsorptionsplatz des Sauerstoffatoms des Wassers über dem Mg-Kation liegt. Mit abnehmender Koordination der Oberflächenatome, d.h. an Stufen, Kanten und Ecken, wird in allen Rechnungen gefunden, daß die dissoziative gegenüber der molekularen Adsorption energetisch begünstigt wird. Exemplarisch soll an dieser Stelle nur ein ausgewähltes Energie-Niveau-Diagramm der einzelnen Adsorptionsplätze dargestellt

werden; in den verschiedenen Arbeiten differieren zwar die Absolutwerte, die qualitative Aussage ist aber gleich. Mittels periodischer Hartree-Fock-Rechnungen (PHF) berechneten SCAMEHORN et al. die Adsorption von Wasser an fünf-, vier- und dreifach koordinierten Terrassen-, Stufen- und Eckenplätzen [109]. Wie in Abbildung 7.1 gezeigt, ergibt sich für die molekulare Adsorption auf der (100)-Fläche eine Bindungsenergie von 17.1-23.4 kJ/mol; dissoziative Adsorption an diesen Plätzen ist stark endotherm. Für Stufen und Ecken ergibt sich demgegenüber sowohl für die molekulare als auch für die dissoziative Adsorption ein Energiegewinn; er ist für die dissoziative Adsorption allerdings in beiden Fällen größer und daher begünstigt.

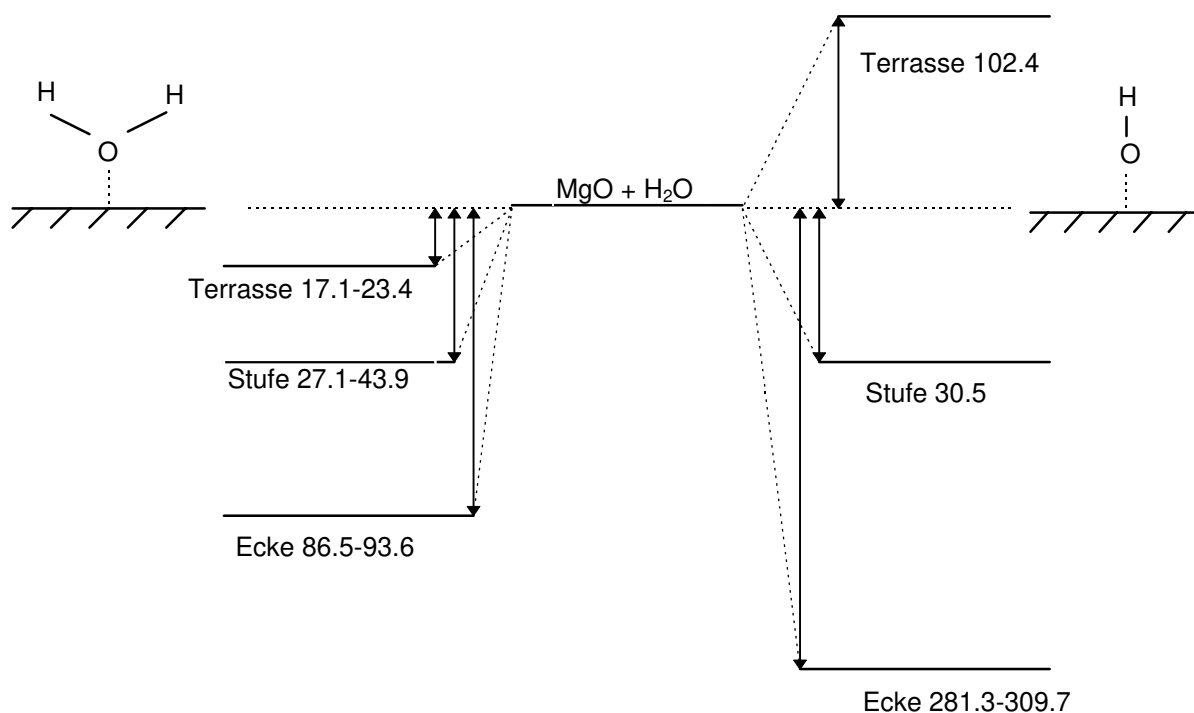


Abb. 7.1: Bindungsenergie von molekular adsorbiertem Wasser und Hydroxylierungsenergie von dissoziativ adsorbiertem Wasser an verschiedenen Adsorptionsplätzen, mittels periodischer Hartree-Fock-Rechnung bestimmt [109]. Die Energien sind in kJ/mol angegeben.

Diese kurze Einführung in die Fragestellung nach molekularer oder dissoziativer Adsorption kann nur einen Einblick in die große Vielzahl der theoretischen und experimentellen Untersuchungen von Wasser an Magnesiumoxid geben und ist keinesfalls vollständig. Erwähnt werden soll hier jedoch, daß diese Arbeiten häufig auch unter dem Aspekt der Stabilität der Oberfläche durchgeführt wurden. Die Frage, ob die Oberfläche durch Wasser irreversibel geschädigt wird, ist auch für die vorgestellten Experimente von großer Bedeutung, da selbst im Ultrahochvakuum Wasser einen meßbaren Anteil am Restgas hat und somit für die Untersuchungen anderer Adsorptive nicht zu vernachlässigen ist.

Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur Untersuchungen an durch Spaltung in situ unter UHV erzeugten und daher vergleichsweise defektfreien MgO(100)-Oberflächen mit ausgedehnten Terrassen durchgeführt wurden, wird im folgenden der Schwerpunkt der Literaturübersicht auf die theoretischen und experimentellen Arbeiten zur Adsorption an der MgO(100)-Terrasse gelegt.

Nach Rechnungen von SCAMEHORN et al. [108], durchgeführt mit einer periodischen Hartree-Fock-Methode (PHF) unter Berücksichtigung der Ladungsumverteilungen und der Bildung von Wasserstoff-

brückenbindungen, werden für das isolierte Wassermolekül an MgO(100) drei Adsorptionsgeometrien mit attraktiver Wechselwirkung diskutiert (vgl. Abbildung 7.2):

- (I) Die Adsorption des O-Atoms des Wassers 2.1 Å oberhalb eines Mg-Kations unter Ausrichtung der H-Atome entlang der Mg-Mg-Verbindungsline aber von der Oberfläche wegzeigend führt zu einer attraktiven Wechselwirkung von  $V = 30.5$  kJ/mol und einem H-O-H-Bindungswinkel von  $\theta = 109^\circ$ , im Vergleich zu  $104.45^\circ$  im freien Molekül (s. Abbildung 7.2, links).
- (II) Adsorbiert das O-Atom des Wassers über dem Mg-Atom (Abstand 2.2 Å), aber im Gegensatz zu Fall (I) mit einer Ausrichtung der H-Atome in Richtung der O-Mg-O-Achse, ergibt sich ein Bindungswinkel von  $\theta = 105.9^\circ$ ; die Bindungsenergie erhöht sich auf  $V = 38.8$  kJ/mol (s. Abbildung 7.2, rechts).
- (III) Die nach [108] günstigste Geometrie mit einer Adsorptionsenergie von  $V = 50.1$  kJ/mol ergibt sich bei Adsorption mit den H-Atomen im Abstand von 1.97 Å auf zwei benachbarte O-Atome des Substrats zeigend. Für diese Geometrie beträgt der H-O-H-Bindungswinkel  $\theta = 107^\circ$  (s. Abbildung 7.2, Mitte).

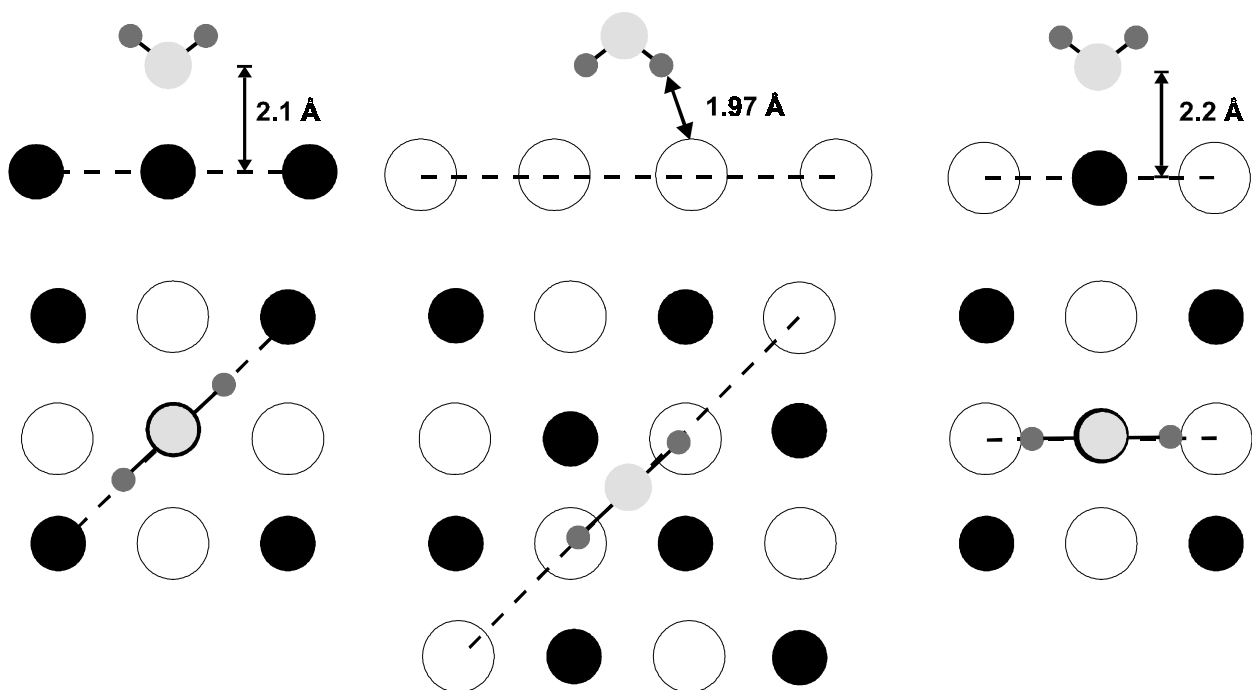


Abb. 7.2: Adsorptionsgeometrien eines isolierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls an der MgO(100)-Oberfläche nach [108].

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden von SCAMEHORN et al. Berechnungen zur Adsorption einer Monolage  $\text{H}_2\text{O}$  an MgO(100) durchgeführt. Dazu wurden verschiedene Überstrukturen angenommen und bei einer Adsorbatdichte von einem Wassermolekül je MgO-Ionenpaar das jeweilige Energieminimum bestimmt. In Abbildung 7.3 sind drei resultierende Strukturen dargestellt.

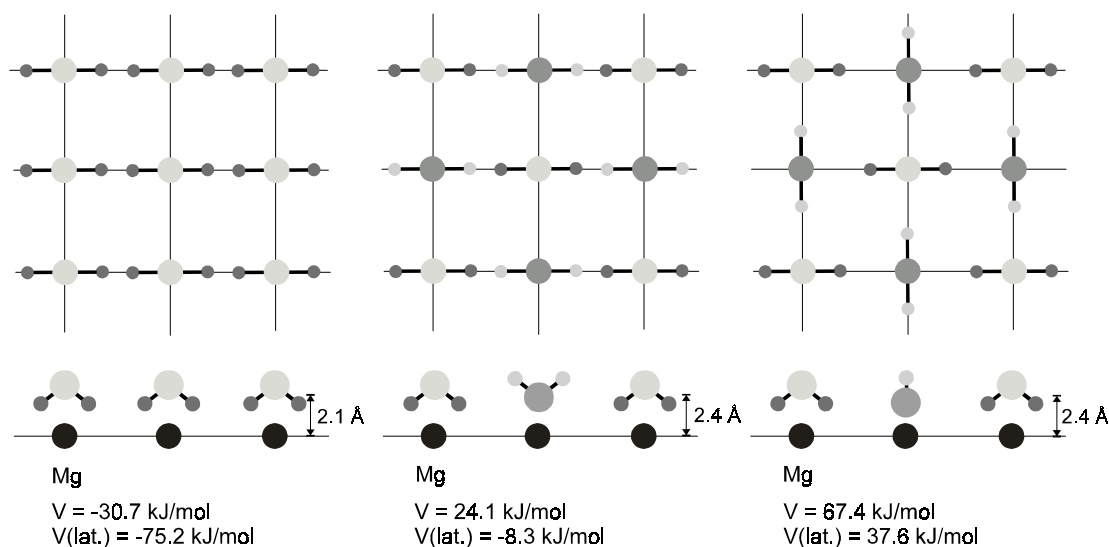


Abb. 7.3: Schematische Darstellung der in [108] berechneten Überstrukturen unter Angabe der geometrischen Parameter und der resultierenden Bindungsenergien.

Als günstigste Geometrie wird in allen Fällen die Adsorption mit dem O-Atom des Wassers über dem Mg-Atom und senkrecht zur Oberfläche orientierter Molekülebene gefunden; energetisch am niedrigsten liegt dabei eine  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  Überstruktur mit zwei Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 7.3, rechts).

Neuere Rechnungen von McCARTHY et al. [110], die die aus den PHF-Rechnungen gewonnene potentielle Energie für molekulardynamische und Monte Carlo-Simulationen nutzen, geben dagegen für das isolierte Wasser-Molekül ein ganz anderes Bild: danach adsorbiert  $\text{H}_2\text{O}$  an  $\text{MgO}(100)$  in einer nahezu parallelen Orientierung zur  $\text{MgO}(100)$ -Terrasse mit dem Sauerstoffatom des Wassers über dem Magnesium-Kation unter Ausrichtung der Wasserstoffatome zu den Sauerstoff-Anionen des Substrates, wobei ist die Molekülebene ca.  $-15^\circ$  mit den Wasserstoffatomen zur Oberfläche geneigt ist.

In ebenfalls theoretischen Studien stellen PICAUD et al. [89,94] semi-empirische Potentialrechnungen zur  $\text{H}_2\text{O}$ -Adsorption an der  $\text{MgO}(100)$ -Einkristalloberfläche vor. Diese Methode ist, wie z.B. für die Systeme CO und  $\text{CO}_2$  adsorbiert an  $\text{NaCl}(100)$  sowie  $\text{MgO}(100)$  gezeigt werden konnte [82,92,93,95,96,99,100], gut geeignet zur Berechnung von Adsorptionsgeometrien und -energien in Physisorptionssystemen; sie kann allerdings nicht explizit die Bildung von Wasserstoffbrücken berücksichtigen. In [89] wurden zunächst die Orientierung und die Bildungsenergie von  $(\text{H}_2\text{O})_n$ -Aggregaten mit  $n = 1-5$  berechnet. Für alle Aggregate ergibt sich eine Adsorptionsgeometrie mit dem O-Atom des Wassers im Abstand von  $\sim 2.15$  Å oberhalb des Mg-Kations; die Molekülebene des Wassers ist parallel zur Oberfläche orientiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 7.1 und Abbildung 7.4 zusammengefaßt.

N	1	2	3	4	5
$z_n$ [Å]	2.14	2.15	2.14	2.14	2.15
$V_n$ [kJ/mol]	50.8	60.5	69.4	74.5	72.9

Tab. 7.1: Zusammenfassung der Bindungsabstände  $z_n$  und Bindungsenergien  $V_n$  für  $(\text{H}_2\text{O})_n$ -Aggregate (nach [89]).

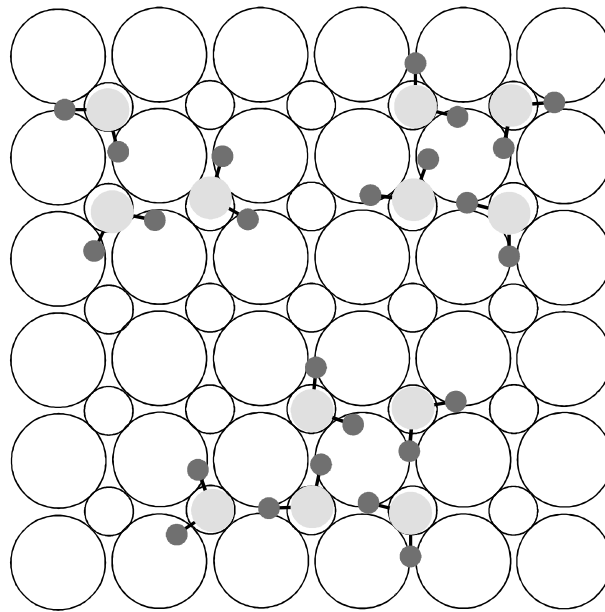


Abb. 7.4: Adsorptionsgeometrien für  $(\text{H}_2\text{O})_n$ -Aggregate mit  $n = 3-5$  nach [89]. Der Adsorptionsplatz des O-Atoms des Wassers liegt immer über dem Mg-Atom, und die Molekülebene des Wassermoleküls ist annähernd parallel zur Substratoberfläche.

Zur Berechnung der Monolagenadsorption von  $\text{H}_2\text{O}$  an  $\text{MgO}(100)$  wurden auch von PICAUD et al. Überstrukturen vorgegeben und dann die Orientierung der Wassermoleküle mit dem größten Energiegewinn gesucht. Die Adsorbatdichte betrug für alle zugrundegelegten Strukturen ein Wassermolekül je MgO-Ionenpaar. Die Ergebnisse aus [94] sind in Abbildung 7.5 dargestellt. Die nach diesen semi-empirischen Berechnungen günstigste Struktur ist eine  $(2 \times 2)$ -Überstruktur mit vier Wassermolekülen in der Elementarzelle: analog zu den  $(\text{H}_2\text{O})_n$ -Aggregaten ergibt sich nach [94] für alle gerechneten Strukturen immer eine nahezu parallele Orientierung der Molekülebene zur Oberfläche.

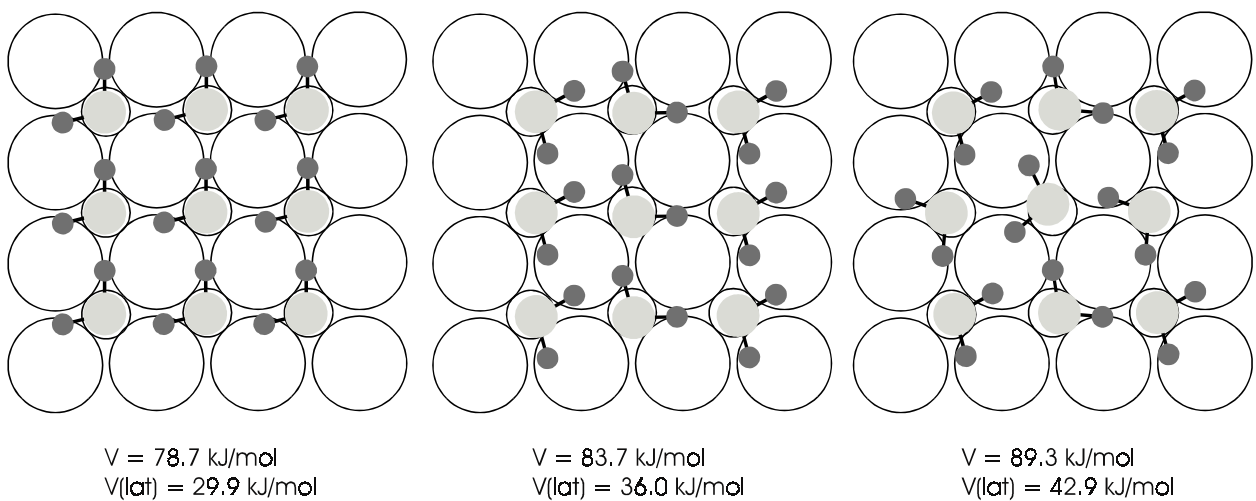


Abb. 7.5: Schematische Darstellung der in [94] berechneten Adsorptionsgeometrien einer Monolage Wasser an der  $\text{MgO}(100)$ -Oberfläche für als Randbedingung vorgegebene  $(1 \times 1)$ -,  $(2 \times 1)$ - und  $(2 \times 2)$ -Überstrukturen unter Angabe der berechneten Adsorptionsenergien und des Anteils der lateralen Wechselwirkungsenergie.



Neueste Rechnungen von FERRY et al. [429] und MARMIER et al. [430] berücksichtigen auch die beiden experimentell gefundenen Adsorbatphasen mit den Translationsgeometrien (i)  $c(4 \times 2)$  und (ii)  $(3 \times 2)$  mit einer Gleitspiegelebene parallel zur kurzen Kante der Elementarzelle [429,430]. In Potentialrechnungen, die auf Energieminimierung bei 0 K basieren, wurden Position und Orientierung der Wassermoleküle in verschiedenen kommensurablen Strukturen berechnet [429]. Die Rechnungen zeigen, daß an der perfekten MgO(100)-Oberfläche sehr stabile, ebene Monolagen gebildet werden, in denen das Sauerstoffatom des Wassers wiederum über den Magnesium-Kationen adsorbiert; diese Orientierung wird für alle berechneten Strukturen gefunden. Die stabilste Konfiguration stellt eine  $(1 \times 1)$ -Struktur dar, bei der die Wasserstoffatome entlang der Mg-O-Mg-Verbindungsline ausgerichtet sind, mit einer Adsorptionsenergie von -91.2 kJ in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert. Andere Strukturen wie z.B. die experimentell beobachtete  $p(3 \times 2)$ -Phase ergeben sich durch geringfügige Änderungen in der Molekülorientierung und weisen in diesen Rechnungen immer eine etwas höhere Adsorptionsenergie als die  $(1 \times 1)$ -Struktur auf. Für alle Geometrien wird das energetische Minimum bei einer Dichte von einem Wassermolekül je MgO-Ionenpaar berechnet; höhere Belegungen, wie sie experimentell gefunden wurden [431], konnten in diesen 0 K-Rechnungen nicht stabilisiert werden.

Ausgehend von diesen Resultaten wurden molekulardynamische Rechnungen an Wasserschichten auf MgO(100) durchgeführt [430], deren Temperatur- und Belegungsabhängigkeit untersucht wurde. Die experimentell beobachtete  $p(3 \times 2)$ -Struktur, für die 6 inäquivalent über den Magnesium-Kationen adsorbierte, parallel orientierte  $H_2O$ -Moleküle, deren Dipolmoment entlang der Mg-O-Verbindungsline zeigt, berechnet werden, ist im untersuchten Temperaturintervall zwischen 150 und 300 K stabiler als ebenfalls optimierte  $(1 \times 1)$ -,  $(2 \times 1)$ - und  $(4 \times 2)$ -Strukturen; Wasserstoffbrückenbindungen sind in dieser Schicht schwach ausgebildet. Bei Erhöhung der Wasser-Bedeckung entsteht eine Eis-artige, hexagonale Schicht, die starke Wasserstoffbrückenbindungen bildet und bei 150 K stabil ist, über der Monoschicht, ohne an sie über Wasserstoffbrücken gebunden zu sein. Bei 300 K bricht diese Schicht in Aggregate mit 3D-Eis-Struktur, die immer noch stark wasserstoffverbrückt sind. Diese Resultate werden als konsistente Erklärung der polarisierten IR-Spektren der beiden Phasen verstanden [430].

Von GEUDTNER wurden in der Arbeitsgruppe JUG mittels SINDO1 semi-empirische Rechnungen für die Sub- und die Monolage  $H_2O$ -MgO(100) sowohl ohne als auch mit Berücksichtigung von Wasserstoffbrückenbindungen durchgeführt. Nach [324] adsorbiert das Wassermolekül dabei generell mit dem Sauerstoffatom des Wassers über dem Magnesium-Kation. Für das isolierte Molekül wird unter Vernachlässigung der Wasserstoffbrückenbindungen ein Neigungswinkel des Moleküls von ca.  $50^\circ$  gefunden, wobei die Wasserstoffatome von der Oberfläche wegzeigen. Werden Wasserstoffbrückenbindungen einbezogen, ändert sich das Bild vollständig; eine OH-Bindung zeigt nach wie vor unter vergleichbarem Winkel von der Oberfläche weg, während die andere auf ein Sauerstoff-Anion der Oberfläche gerichtet ist. Für die Monoschicht  $H_2O$ -MgO(100) wurden verschiedene Strukturen vorgegeben, wobei ein energetisch stabiles Adsorbat nur bei einer Belegung mit einem Wassermolekül je MgO-Ionenpaar und unter Berücksichtigung der Wasserstoffbrückenbindungen erhalten werden konnte. Für die experimentell beobachtete  $c(4 \times 2)$ -Struktur werden in der Zelle zwei inäquivalente Adsorptionsplätze gefunden, die in ihrer Konfiguration den beiden vorgestellten des isolierten Moleküls entsprechen und die auf der Oberfläche abwechselnd in Reihen mit Ausrichtung entlang der Mg-Mg-Verbindungsline auftreten. Neuere Rechnungen von HOMANN [323] mit SINDO1 und einer in das

Verfahren implementierten Einbettung von Clustern aus realen Atomen in Schalen und Schichten aus Pseudoatomen bestätigen diese Ergebnisse.

Rechnungen mit SINDO1 zur Dissoziation von Wasser an MgO-Terrassen und -Stufen zeigen, daß auf den Terrassen Wasser molekular adsorbiert; es kann desorbieren oder auf der Oberfläche migrieren, bis es Defekte erreicht. Die Adsorption an Stufen ist bevorzugt, da die Adsorptionsenergie hier wesentlich größer ist; damit steigt auch die Wahrscheinlichkeit der Dissoziation. Verschiedene Adsorptionsgeometrien für molekulare und dissoziative Adsorption werden vorgestellt [106].

Als letzte theoretische Arbeit zur Adsorption von H<sub>2</sub>O an MgO(100) sollen ab initio-Rechnungen von LANGEL und PARRINELLO [432] nach der Car-Parrinello-Methode erwähnt werden; letztere berücksichtigt die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen sowie den Einfluß der Temperatur und erlaubt die Berechnung von Schwingungsspektren, ohne daß eine harmonische Näherung eingeführt werden muß. Für das isolierte Molekül ergibt sich dabei das Mg-Kation als Adsorptionsplatz und eine Orientierung

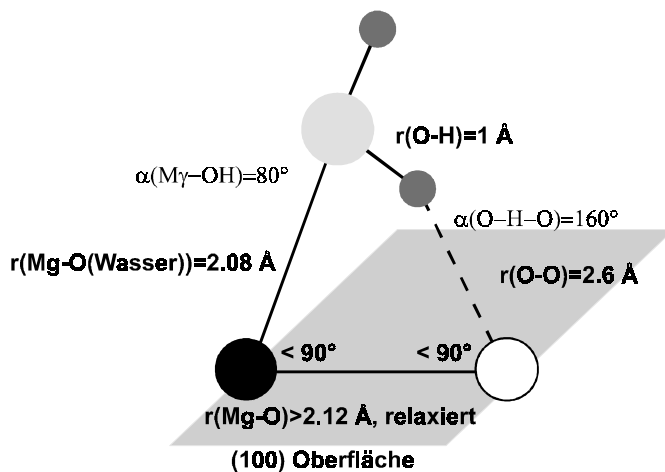


Abb. 7.6 : Orientierung eines isolierten Wassermoleküls bei Adsorption an der MgO(100)-Oberfläche (nach [432]).

der Molekülebene des Wassermoleküls senkrecht zur Oberfläche; die genaue Geometrie ist Abbildung 7.6 zu entnehmen.

Sowohl für die molekulare als auch die dissoziative Adsorption des Wassermoleküls wurden von LANGEL und PARINELLO IR-Spektren berechnet. Ein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal der beiden Adsorptionszustände ist die Knickschwingung  $\nu_2$ , die für die dissoziativ adsorbierte Spezies nicht beobachtet werden kann; in beiden Fällen treten jedoch Frequenzen auf, die der freien OH-Schwingung zuzuordnen sind.

Wie im folgenden gezeigt werden wird, ist allerdings der Vergleich mit den experimentell erhaltenen Spektren nicht möglich, da experimentell die  $\nu_2$ -Schwingung nicht beobachtet wurde und die in der Berechnung als einzelne Beiträge erscheinenden, unterscheidbaren Schwingungsmoden aufgrund der starken Verbreiterung der experimentellen Absorptionen nicht separiert werden können.

Die theoretischen Arbeiten zusammenfassend kann festgestellt werden, daß für die Adsorption von Wasser an der glatten MgO(100)-Oberfläche molekulare Adsorption angenommen und dissoziative Adsorption ausgeschlossen wird. Der Adsorptionsplatz ist in allen Studien übereinstimmend das Mg-Kation; die Bedeckung in der Monoschicht wird mit einem Wassermolekül je MgO-Ionenpaar angegeben. Abhängig von dem verwendeten Ansatz wurden allerdings sehr unterschiedliche molekulare Orientierungen erhalten; die Mehrzahl der Rechnungen tendiert jedoch zu einer Adsorptionsgeometrie mit der Molekülebene weitgehend parallel zur Oberfläche.

Experimentell wurde die Adsorption von Wasser an der MgO(100)-Einkristalloberfläche von verschiedenen Gruppen mittels PIRSS [198,199], LEED [70,71], SPA-LEED [198,199], HAS [70,71] und TPD

[431] studiert. Übereinstimmend wurden im Temperaturintervall von 150-230 K zwei Adsorbatphasen nachgewiesen; die Phasenumwandlung erfolgt bei  $\sim 185$  K [70,71,198,199]. Mit SPA-LEED wurde für die Tieftemperaturphase eine  $c(4 \times 2)$ -Überstruktur bestimmt [198,199]; dieses Ergebnis konnte mit HAS bestätigt werden [70,71]. Für die Hochtemperaturphase, die im Bereich von 185-230 K beobachtbar ist, wurde mit LEED und HAS übereinstimmend eine  $p(3 \times 2)$ -Überstruktur gefunden, die eine Gleit-  
 spiegelebene parallel zur kurzen Kante der rechteckigen Elementarzelle enthält. Die Phasenumwandlung von der Tief- zur Hochtemperaturphase ist bei Temperaturerhöhung unter allen untersuchten Bedingungen zu beobachten. Um die Umwandlung in die andere Richtung zu vollziehen, muß Gas angeboten werden; dies ist ein eindeutiger Beleg, daß die Dichte der  $c(4 \times 2)$ -Struktur höher als die der  $p(3 \times 2)$ -Struktur ist. Unter Gasangebot wandeln sich beide Phasen reversibel ineinander um. IR-Spektren der Monolage  $D_2O$ -MgO(100), die in den Existenzbereichen der Tief- und der Hochtemperaturphase aufgenommen wurden, sind in Abbildung 7.7 dargestellt [198]; für  $H_2O$  wurden unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen die gleichen Resultate erhalten. Die Spektren bei 149 K sind charakterisiert durch eine breite, polarisationsabhängige Absorption bei  $\sim 2460$   $cm^{-1}$  (Halbwertsbreite  $\sim 180$   $cm^{-1}$ ). Sie wird im wesentlichen durch die symmetrische und asymmetrische Streck-schwingung des Wassermoleküls verursacht, enthält allerdings auch weitere Komponenten wie z. B. Oberton-schwingungen. Die starke Verbreiterung der Absorptionen und die extreme Rotverschiebung von  $\sim 200$   $cm^{-1}$  ( $\nu_1$ ) und  $\sim 300$   $cm^{-1}$  ( $\nu_3$ ) der Banden relativ zu den Gasphasenabsorptionsfrequenzen werden auf die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zurückgeführt. Die Auswertung der Polarisationsabhängigkeit über das Verhältnis der integralen Absorptionen  $A_s/A_p$  ergibt trotz der verschiedenen, nicht-separierbaren Komponenten einen Wert, der auf nahezu parallele Orientierung der Moleküle relativ zur Oberfläche deutet, in Übereinstimmung mit einigen der theoretischen Arbeiten [94,110,429,430]. Einschränkend muß gesagt werden, daß die Bestimmung des Integrals durch die extreme Breite der Bande zwar

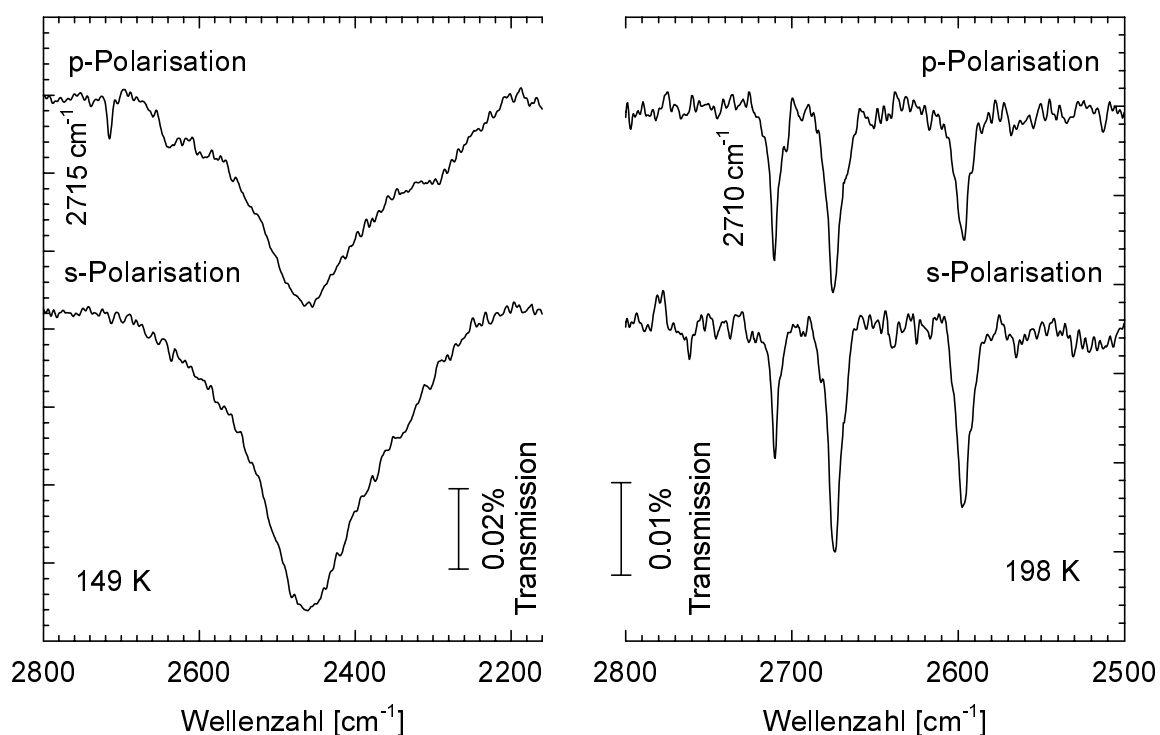


Abb. 7.7 : Polarisationsabhängige FTIR-Spektren der Monolage  $D_2O$  adsorbiert an MgO(100) bei 149 K und 198 K [198].

stark fehlerbehaftet sein kann; senkrechte Orientierung, wie sie in den Rechnungen von SCAMEHORN et al. [108] vorhergesagt wurde, kann für diese Phase jedoch ausgeschlossen werden. Eine einzelne, sehr scharfe Absorption wird - nur in p-Polarisation - bei  $2715\text{ cm}^{-1}$  gefunden und entspricht einem Übergangsdipolmoment, das senkrecht zur Oberfläche orientiert ist. Mögliche Erklärungen sind: (a) Da diese Absorption vor der breiten, der Monolage zugeordneten Bande beobachtet wird, kann sie durch Adsorption an niedriger koordinierten Plätzen bzw. Defekten verursacht sein. Für die molekulare Adsorption des Wassers an diesen Plätzen wären allerdings bedingt durch die symmetrische und asymmetrische Streckschwingung zwei Absorptionen zu erwarten, wobei der Absorptionsquerschnitt für die symmetrische Streckschwingung ca. eine Zehnerpotenz geringer sein sollte, so daß sie daher eventuell unterhalb der Nachweisgrenze liegt. (b) Für den Fall dissoziativer Adsorption werden zwei OH-Absorptionen durch die Bindung des Wasser-OH zum Mg-Kation der Oberfläche und durch die des H-Atoms zum O-Anion des Substrats erwartet. Für diese Schwingungen liegen keine Daten über die Absorptionsquerschnitte vor, so daß Aussagen über die zu erwartenden Intensitäten nicht getroffen werden können. (c) Eine dritte Möglichkeit zur Erklärung der p-polarisierten Absorption bei  $2715\text{ cm}^{-1}$  sind sogenannte "dangling bonds" oder freie OH-Valenzen, d.h. Schwingungen durch nicht-wasserstoffbrückengebundene OH-Bindungen des intakten Wassermoleküls, wie sie z.B. für Eisfilme beobachtet wurden [207,433].

Beim Übergang von der Tief- zur Hochtemperaturstruktur erfährt diese Absorption, wie in Abbildung 7.7 gezeigt, eine Frequenzverschiebung von  $2715\text{ cm}^{-1}$  auf  $2710\text{ cm}^{-1}$ ; sie ist nun in p- und s-Polarisation beobachtbar. Die Auswertung des Verhältnisses der integralen Absorptionen  $A_s/A_p$  ergibt eine Neigung des Übergangsdipolmoments dieser Schwingung von ca.  $45^\circ$ . Für die Hochtemperaturphase wurden anstelle der stark verbreiterten Absorption zwei scharfe, polarisationsabhängige Banden bei  $2676\text{ cm}^{-1}$  und  $2597\text{ cm}^{-1}$  mit Halbwertsbreiten von  $6\text{--}14\text{ cm}^{-1}$  gefunden, deren Verhältnis  $A_s/A_p$  der integralen Absorptionen in Übereinstimmung mit nahezu paralleler Ausrichtung der korrespondierenden Übergangsdipolmomente zur Oberfläche ist. Da nach KNÖZINGER et al. [238] Banden, die dissoziativ adsorbiertem Wasser zuzuordnen sind, erst bei Temperaturen weit oberhalb Raumtemperatur nicht mehr beobachtet werden, die hier nachgewiesenen Spezies aber oberhalb ca.  $240\text{ K}$  nicht mehr detektiert werden konnten, wurde auf molekulare Adsorption des Wassers auch in dieser Phase geschlossen. Die beobachteten Absorptionen wurden daher der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingung des Wassermoleküls zugeordnet. Die fehlende Verbreiterung der Banden, wie in der Tieftemperaturphase beobachtet, deutet auf offenbar keine oder kaum ausgebildete Wasserstoffbrücken und läßt auf eine im Vergleich zur Tieftemperaturphase geringere Belegung der Oberfläche schließen, die keine effiziente Ausbildung der letzteren ermöglicht. Eine direkte Bestimmung der Belegung der Oberfläche mittels IR-Spektroskopie ist für das Adsorptionssystem  $\text{H}_2\text{O-MgO}(100)$  nur schwierig möglich, da, wie in Kapitel 2.2.2 erwähnt, die Absorptionsquerschnitte der verschiedenen Aggregatzustände zwar gemessen wurden [227-230], diese Werte jedoch unter anderem sehr stark von der Temperatur, vor allem aber auch vom Bindungszustand in der kondensierten Phase abhängig sind.

Eine alternative Möglichkeit zur Bestimmung der Belegung wurde von STIRNIMAN et al. [431] durch Kombination von "molecular beam reflection" (MBR) und Temperatur-programmierter Desorption (TPD) vorgestellt. Der Haftkoeffizient von Wasser konnte hier im relevanten Temperaturintervall zu annähernd eins bestimmt und damit für die Tieftemperaturphase von  $\text{H}_2\text{O-MgO}(100)$  eine Bedeckung von 1.3 Monolagen und für die Hochtemperaturphase von 1.0 Monolagen gefunden werden; die

Monolage ist definiert durch die Adsorption von einem Wassermolekül je MgO-Ionenpaar. Anzumerken ist zu dieser Untersuchung, daß die angegebenen Temperaturen im Vergleich zu den PIRSS-, HAS- und LEED-Studien [70,71,198] um ca. 16 K zu höheren Temperaturen verschoben sind (s. Ausführungen in [434] und Kapitel 7.2.5).

Ähnliche TPD-Messungen wurden von XU und GOODMAN [41] für D<sub>2</sub>O an epitaktisch auf Mo(100) gewachsenem MgO(100) durchgeführt. Sie ergeben ebenfalls einen Belegungsunterschied der beiden Phasen von ~ 0.3 H<sub>2</sub>O je MgO. Für die Hochtemperaturphase wird im Gegensatz zu [431] nur eine Belegung von 0.7 angenommen; kritisch anzumerken ist, daß eine absolute Kalibrierung der Belegung in diesen Experimenten nicht durchgeführt wurde und daß die angegebenen Temperaturen sogar um ca. 30 K relativ zu den in [70,71,198] genannten verschoben sind. Diese abweichenden Temperaturangaben werden in Kapitel 7.2.5 im Zusammenhang mit dem im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Phasendiagramm des Adsorbates Wasser an MgO(100) diskutiert.

Von FERRY et al. wurde die Thermodynamik der p(3x2)-Phase des Systems H<sub>2</sub>O-MgO(100) mittels LEED durch Aufnahme von Adsorptionsisothermen studiert [70,71]. Aufgrund der vollständigen Reversibilität der Adsorption wird auch mit dieser Methode eine Dissoziation der Wassermoleküle in der Hochtemperaturphase ausgeschlossen. Die LEED-Isothermen zeigen für die Phasenumwandlung vom 2D-Gas zum 2D-Kondensat einen (annähernd) vertikalen Sprung; die Auswertung der Clausius-Clapeyron-Auftragung für eine Belegung von  $\theta = 0.5$  ergibt eine isostere Adsorptionswärme von  $q_{st} = 85.3 \pm 2.1$  kJ/mol. Der Anteil der lateralen Wechselwirkungsenergie wurde durch Auswertung des Spreitungsdruckes nach Clausius-Clapeyron zu  $q_{//} = 35.1 \pm 9.6$  kJ/mol bestimmt.

In einer neueren Arbeit von FERRY et al. [429] wurde die Bedeckung der MgO(100)-Oberfläche mit Wasser in den beiden Adsorbatphasen durch Vergleich der experimentell bestimmten und der theoretisch mit dem Knudsen-Gesetz für einen Haftkoeffizienten von ~ 1 berechneten Kondensationszeit bestimmt. Danach ergibt sich eine Bedeckung von 6-8 Molekülen je Elementarzelle in der p(3x2)- und von 12-14 Molekülen in der c(4x2)-Phase.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der Kenntnisstand bezüglich der Adsorption von Wasser an der MgO(100)-Oberfläche sich im wesentlichen auf die ausgebildeten Überstrukturen, die molekulare Orientierung und einige thermodynamische Aspekte erstreckt. Im nächsten Kapitel werden Experimente vorgestellt, in denen die Phasenumwandlung, ihre Reversibilität und die Existenzbereiche der Phasen näher untersucht wurden.

## 7.2 Experimente zur Adsorption von Wasser an MgO(100)

Ziel der im folgenden vorgestellten Messungen, die in Zusammenarbeit mit FERRY durchgeführt wurden, war es, die Reversibilität der bereits von WETTER beobachteten Phasenumwandlung der c(4x2)- in die p(3x2)-Struktur weiter zu untersuchen und die Existenzbereiche der beiden Phasen abzugrenzen. Diese Messungen waren von FERRY, der, wie oben beschrieben, die Thermodynamik der p(3x2)-Struktur mit LEED untersuchte, nicht durchgeführt worden, da mit dem in Marseille verwendeten System kein Nachweis der c(4x2)-Struktur möglich war, sondern immer nur die (1x1)-Symmetrie des Substrates mit verminderter Intensität gefunden wurde. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die Nachweisempfindlichkeit und der dynamische Bereich dieses optischen

Channelplate-LEEDs nicht hinreichend sind, um die sehr intensitätsschwachen Überstrukturreflexe der  $c(4 \times 2)$ -Struktur zu beobachten.

### 7.2.1 Experimentelle Parameter

Die in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen zur Adsorption von  $D_2O$  wurden an einer durch Spaltung in situ unter UHV erzeugten MgO(100)-Einkristallspaltfläche durchgeführt. Die Oberflächenqualität wurde vor der ersten Messung mit  $D_2O$  durch Adsorption von  $CO_2$  als Sondenmolekül überprüft. Die Spektren der Monolage  $CO_2$ -MgO(100) bei 80 K zeigten durch eine maximale Peakintensität von über 4.5% und eine minimale Halbwertsbreite von  $< 1 \text{ cm}^{-1}$  die sehr gute Qualität der verwendeten Spaltfläche an. Der Einfluß der Adsorption von Wasser auf diese Oberfläche wurde durch eine erneute Adsorption von  $CO_2$  im Anschluß an die letzte  $D_2O$ -Messung untersucht. Die Ergebnisse werden in Kapitel 5.1.3.5 diskutiert; an dieser Stelle sei ergänzend nur angeführt, daß die deutliche Verschlechterung der Spektren nach insgesamt neun  $D_2O$ -Adsorptionsexperimenten, die für das Sondenmolekül  $CO_2$  festgestellt wurde, keine Auswirkung auf die IR-Spektren von  $D_2O$ -MgO(100) hat, für die bei 205 K zwischen der ersten und letzten Meßserie kein signifikanter Unterschied festgestellt werden konnte. Zwischen den Messungen wurde der Kristall für mindestens 12 Stunden auf Temperaturen oberhalb  $250^\circ\text{C}$  erhitzt.

Alle Experimente wurden an dem FTIR-Spektrometer Bruker IFS 113v durchgeführt, das im Vergleich zum Bruker IFS 120 HR eine geringere Basislinienstabilität und Empfindlichkeit sowie eine schlechtere Evakuierbarkeit aufweist. Um Restgasabsorptionen durch den im Strahlengang enthaltenen Wasserdampf, die auch durch Spektrensubtraktion meist nicht vollständig eliminiert werden können, zu vermeiden, wurden die hier vorgestellten Experimente mit  $D_2O$  durchgeführt; dies hat außerdem den Vorteil, daß die Empfindlichkeit des verwendeten InSb-Detektors im relevanten Spektralbereich des  $D_2O$  höher als die für  $H_2O$  ist. Für  $D_2O$  muß jedoch beachtet werden, daß eine hinreichende Isotopomerenreinheit im Rezipienten erst nach mehrmaligem Spülen mit  $D_2$  für einige Stunden bei Partialdrücken bis zu  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar erreicht werden kann, da anderenfalls der Anteil des  $D_2O$  am Gesamtwasserpartialdruck vermutlich durch Isotopomeren austausch mit an den Wänden des Rezipienten adsorbiertem  $H_2$  oder  $H_2O$  deutlich reduziert wird.

Die für alle Adsorptionsuntersuchungen an  $D_2O$ -MgO(100) verwandten Interferometereinstellungen sind in Tabelle 7.2 zusammengefaßt.

Strahlungsquelle	Global	Einfallswinkel	$45^\circ$
Strahlenteiler	Ge/KBr	Auflösung	$2 \text{ cm}^{-1}$
Apertur	3.8	Anzahl Scans	2048 / 1024
optische Filter	nicht verwendet	Apodisationsfunktion	4-Term Blackman-Harris
Spiegelgeschwindigkeit	11	Zerofilling-Faktor	2
Polarisator	KRS-5	HFQ	$7900 \text{ cm}^{-1}$
Detektor	InSb	LFQ	$0 \text{ cm}^{-1}$

Tab. 7.2: Meßparameter für die Adsorptionsuntersuchungen an  $D_2O$ -MgO(100) am FTIR-Spektrometer Bruker IFS 113v.

### 7.2.2 Die p(3x2)-Struktur

Eine p(3x2)-Struktur mit Gleitspiegelebene parallel zur kurzen Kante der Elementarzelle wurde mit HAS und LEED [70,71] im Temperaturbereich oberhalb  $\sim 185$  K nachgewiesen; der Nachweis mit dem SPA-LEED steht noch aus, konnte aber im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht erfolgen, da die Experimente in Rezipient I ausgeführt wurden, der keinen parallelen Einsatz von FTIR-Spektroskopie und LEED erlaubt. Da die IR-Spektren im Temperaturbereich dieser p(3x2)-Struktur - im folgenden als "Hochtemperaturphase" bezeichnet - durch sehr scharfe Absorptionen gekennzeichnet sind (s. Abbildung 7.7), d.h. kaum Ausbildung von Wasserstoffbrücken anzunehmen ist, wurde zunächst eine verdünnte Phase postuliert [198]. Die TPD-Messungen von STIRNIMAN et al. zeigten jedoch, daß die Bedeckung in diesem Temperaturintervall einer Monolage entspricht [431]. Damit ergab sich die Frage, ob die in Abbildung 7.7 bei 198 K gemessenen IR-Spektren des Wassers der p(3x2)-Struktur entsprechen, oder ob sie wesentlich geringerer Bedeckung zuzuordnen sind.

Die sichere Präparation der Hochtemperaturphase von  $D_2O$  adsorbiert an MgO(100) erwies sich als relativ schwierig; dies ist vor allem darin begründet, daß die maximale Spitzenintensität der Absorptionen 0.02 % beträgt, so daß der experimentelle Nachweis der Lage erst bei voller Belegung der Oberfläche verlässlich möglich war. Als gute Präparationsbedingungen erwiesen sich eine Temperatur von 205 K und ein  $D_2O$ -Druck von  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar; die drei scharfen Absorptionen sind unter diesen Bedingungen bereits mit dem ersten Spektrum (Meßzeit ca. 20 Minuten) beobachtbar.

Der Vergleich mit den Isothermen aus [71] sowie den Präparationsbedingungen in Marseille, Göttingen und Hannover zeigt, daß diese IR-Spektren tatsächlich der Hochtemperaturphase, d.h. der (3x2)-Struktur, zuzuordnen sind; eine "Zwischenphase" geringerer Dichte ist auszuschließen, da der Präparationsdruck bei gegebener Temperatur in Hannover sogar etwas höher war als in den anderen Experimenten. Diese Betrachtung unterstellt eine absolute Druck- und Temperaturmessung, die sicher in keinem der Experimente gegeben ist; die Beobachtung des 3D-Kondensationspunktes von Eis als Funktion von Druck und Temperatur in allen Experimenten erlaubt jedoch eine gegenseitige Korrelation der Werte. Sie führt hier zu guter Übereinstimmung (vgl. Kapitel 7.2.5).

Einige der in dieser Arbeit gemessenen IR-Spektren der p(3x2)-Struktur sind in Abbildung 7.8 dargestellt; die Spektrenpaare wurden während sechs verschiedener Meßserien aufgenommen. Der Vergleich der Spektren belegt eindeutig, daß der Nachweis im Grenzbereich des unter den gegebenen Bedingungen experimentell Möglichen liegt. Die Zuordnung der Absorptionen wurde von WETTER übernommen; wichtig ist dabei festzustellen, daß die Intensitäten der Triplettabsorption zwar teilweise von ähnlicher Größenordnung wie das Rauschen der Basislinie sind, daß aber nur sie reproduzierbar in allen Spektren auftreten und so eindeutig identifiziert werden können.

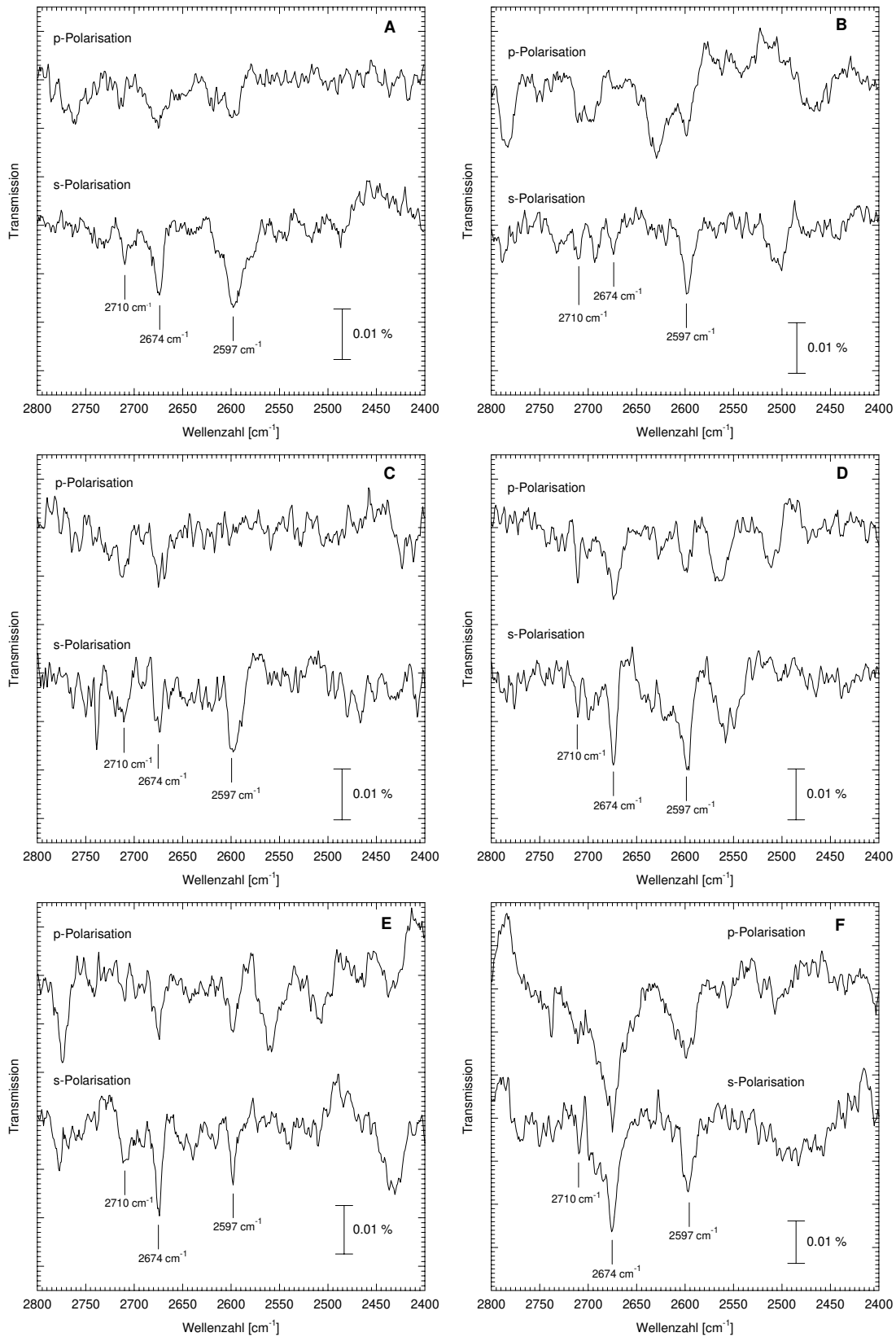


Abb. 7.8 : Vergleich der IR-Spektren der p(3x2)-Struktur aus sechs verschiedenen Meßserien. Präparations-temperatur und -druck betragen:

**A**  $T = 213 \text{ K}; p = 9.5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$   
**C**  $T = 206 \text{ K}; p = 5.0 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$   
**E**  $T = 205 \text{ K}; p = 5.0 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$

**B**  $T = 182 \text{ K}; p = 6.0 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$   
**D**  $T = 205 \text{ K}; p = 5.0 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$   
**F**  $T = 205 \text{ K}; p = 5.0 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$



Aus polarisierten IR-Spektren können, wie detailliert in Kapitel 3.1.1.1 erläutert, Rückschlüsse auf die Orientierung der Moleküle in der Adsorbatschicht gewonnen werden. Aufgrund des geringen SNR ist es hier sehr schwierig, zuverlässige geometrische Informationen aus den in Abbildung 7.8 dargestellten Spektren zu bestimmen. In Tabelle 7.3 sind für die drei Absorptionen über alle sechs Spektrenserien gemittelte Werte für die Frequenzen sowie das Verhältnis der integralen Absorptionen angegeben; die Genauigkeit der daraus ableitbaren Neigungswinkel der korrespondierenden Übergangsdipolmomente wird auf  $\pm 10^\circ$  geschätzt.

	Frequenz [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$A_s/A_p$	$\vartheta$
Bande 1	2710.6	0.90	$26^\circ$
Bande 2	2674.1	1.27	$14^\circ$
Bande 3	2598.5	1.73	$0^\circ$

Tab. 7.3 : Frequenzen, Absorptionsverhältnisse und Neigungswinkel der in Abbildung 7.8 gezeigten Absorptionen, gemittelt über alle Spektren.

Die bestimmten Verhältnisse der integralen Absorptionen entsprechen unter der Annahme einer Gleichverteilung der Adsorbatdomänen des Wassers einem Neigungswinkel des Übergangsdipolmomentes relativ zur Oberfläche von  $26^\circ$  für Bande 1 und  $14^\circ$  für Bande 2; für Bande 3 wird ein Übergangsdipolmoment parallel zur Oberfläche gefunden. Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den von WETTER angegebenen Werten [199]. Eine weiterführende geometrische Auswertung, basierend auf den vorgestellten Daten, ist aufgrund des geringen SNR nicht möglich.

Im folgenden soll der Kreis möglicher Adsorbatstrukturen der  $p(3 \times 2)$ -Hochtemperaturphase, soweit nach den Experimenten möglich, eingengt werden; dabei sind die folgenden Punkte zu berücksichtigen:

- (i) Die Struktur enthält eine Gleitspiegelebene parallel zur kurzen Kante der rechteckigen Elementarzelle, die nur mit einer geraden Anzahl von Molekülen in der Zelle vereinbar ist.
- (ii) Die Gleitspiegelebene führt im IR-Spektrum zur Korrelationsfeldaufspaltung der Übergangsdipolmomente von  $2n$  Molekülen in  $n$  In- und Außer-Phase-Schwingungen.
- (iii) Im untersuchten Spektralbereich werden die symmetrische und die asymmetrische Streck-schwingung des Wassermoleküls beobachtet.
- (iv) Die Bedeckung der Oberfläche - gemessen mit einer kalibrierten Dosierung bei bekanntem Haftkoeffizienten [431] bzw. abgeschätzt aus der kinetischen Gastheorie [429] - beträgt mit großer Wahrscheinlichkeit 6 Moleküle je Elementarzelle; ein von XU und GOODMAN [41] postulierter Wert von 4, entsprechend  $\theta(3 \times 2) = 0.67$ , ist nicht experimentell fundiert.

Unter diesen Voraussetzungen sind maximal 12 Absorptionen anstatt der im IR-Spektrum beobachteten drei Banden zu erwarten; es ist aber zu bedenken, daß nicht alle Banden hinreichend intensitätsstark sein müssen, um nachweisbar zu sein, und daß die Frequenzaufspaltung durch das Korrelationsfeld oder auch durch leicht unterschiedliche Adsorptionsplätze unter Umständen nicht groß genug

ist, um spektral separierte Banden zu verursachen. Daher wäre an dieser Stelle eine Zuordnung der Banden zu symmetrischer und asymmetrischer Streckschwingung sowie In- und Außer-Phase-Schwingungen rein spekulativ.

Die Zuordnung einzelner Banden zu auf ein Korrelationsfeld zurückzuführenden In- und Außer-Phase-Schwingungen ist prinzipiell möglich durch Isotopomerenmischexperimente, die allerdings hier aufgrund der extrem geringen Intensitäten und der zu erwartenden Verbreiterung der Absorptionen der gemischten Schicht wenig erfolgversprechend sind. Eine Singulett-Absorption der stark verdünnten Isotopomere  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{HOD}$  in der Lage  $\text{D}_2\text{O}$  konnte in keinem der Spektren beobachtet werden.

Die beobachtete geringe Halbwertsbreite, die geringere Rotverschiebung der Absorptionen relativ zur Frequenz der Gasphasenabsorption und die fehlende Intensitätsverstärkung der Hochtemperatur- im Vergleich zur Tieftemperaturphase deuten auf schwache bzw. keine Ausbildung von Wasserstoffbrücken zum Substrat oder innerhalb der Schicht. Dieser Befund gibt qualitative Hinweise auf den Abstand und/oder die Orientierung der Moleküle in der Adsorbatschicht. So wird in Eis  $\text{I}_h$ , wie in der Tieftemperaturphase, eine extreme Verbreiterung, Verschiebung und Intensitätsverstärkung der Absorptionen durch Wasserstoffbrückenbindungen gefunden; der  $\text{O-H}\cdots\text{O}$ -Bindungswinkel im Eis  $\text{I}_h$  beträgt ca.  $180^\circ$  [225]. Der  $\text{HBr}$ -Festkörper weist dagegen scharfe Dublett-Absorptionen und eine relativ geringe Rotverschiebung auf, d.h. es werden offenbar vergleichsweise schwache Wasserstoffbrückenbindungen gebildet. Der Bindungswinkel  $\text{Br-H}\cdots\text{Br}$  beträgt hier nur ca.  $90^\circ$  [435]. Systematische Untersuchungen von Methanol in einer Stickstoffmatrix geben ein ähnliches Bild: Beim Übergang vom Polymer ( $180^\circ$ ) über Tetramer ( $160^\circ$ ) und Trimer ( $110^\circ$ ) zum Dimer ( $70^\circ$ ) wird eine signifikante Blauverschiebung und Verschmälerung der Absorptionen beobachtet [436]. Zur effektiven Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen scheint daher der Abstand der Moleküle in der Größenordnung von  $2.76 \text{ \AA}$  - dem  $\text{O-O}$ -Abstand im Eis  $\text{I}_h$  [225] - eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung zu sein; zusätzlich spielt offenbar die Orientierung der Moleküle relativ zueinander eine entscheidende Rolle: Zur Bindungsbildung muß die Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs und dem Wasserstoffatom optimal sein. Unter idealen Bedingungen ergibt sich ein Bindungswinkel  $\text{O-H}\cdots\text{O}$  von  $180^\circ$ ; je größer die Abweichung davon ist, desto schwächer ausgeprägt werden die spektralen Merkmale von Wasserstoffbrückenbindungen.

Für die  $p(3 \times 2)$ -Hochtemperaturphase von Wasser adsorbiert an  $\text{MgO}(100)$  mit einer Dichte von einem Molekül je  $\text{MgO}$ -Ionenpaar ist demnach entweder ein verhältnismäßig großer  $\text{O-O}$ -Abstand oder ein signifikant von  $180^\circ$  abweichender Bindungswinkel wahrscheinlich. Von FERRY et al. [429] und MARMIER et al. [430] wird der Abstand der Wassermoleküle voneinander zu  $2.94 \text{ \AA}$ , nur unwesentlich kleiner als die Gitterkonstante des Substrates  $\text{MgO}$  ( $a = 2.98 \text{ \AA}$ ), berechnet. Nach einer von NOVAK [419] aufgestellten Korrelation zwischen  $\text{O-O}$ -Abstand, Frequenzverschiebung und Halbwertsbreite ist bei einem derartig großen Wert eine äußerst schwache Ausbildung der für Wasserstoffbrücken charakteristischen spektralen Veränderungen und eine Halbwertsbreite von weniger als  $10 \text{ cm}^{-1}$  zu erwarten. Die Monolage Wasser an  $\text{MgO}(100)$  ist bereits aufgrund ihres Molekülabstandes keineswegs im Widerspruch zu scharfen IR-Absorptionen. Auf den  $\text{O-H}\cdots\text{O}$ -Bindungswinkel kann hier unter diesen Voraussetzungen nicht geschlossen werden; die Rechnungen weisen jedoch auf eine in Näherung lineare Konfiguration hin.

### 7.2.3 Untersuchung der Temperaturabhängigkeit

Ein weiteres Ziel der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente war die Fortführung der Untersuchung der Reversibilität der beobachteten Phasenumwandlung in beide Richtungen. Zwar wurde mit PIRSS gezeigt, daß die Umwandlung von der Tief- in die Hochtemperaturphase möglich ist [199], und mit HAS und LEED die umgekehrte Umwandlung, die nur unter Gasangebot verläuft, untersucht [70,71]; ein Nachweis, daß ein zyklisches Durchfahren möglich ist, fehlte jedoch. In Abbildung 7.9 sind erstmals p- und s-polarisierte Spektren von  $D_2O$  an MgO(100) dargestellt, die belegen, daß die Phasenumwandlung zwischen der  $p(3 \times 2)$ - und der  $c(4 \times 2)$ -Struktur bei Gasangebot vollständig reversibel verläuft.

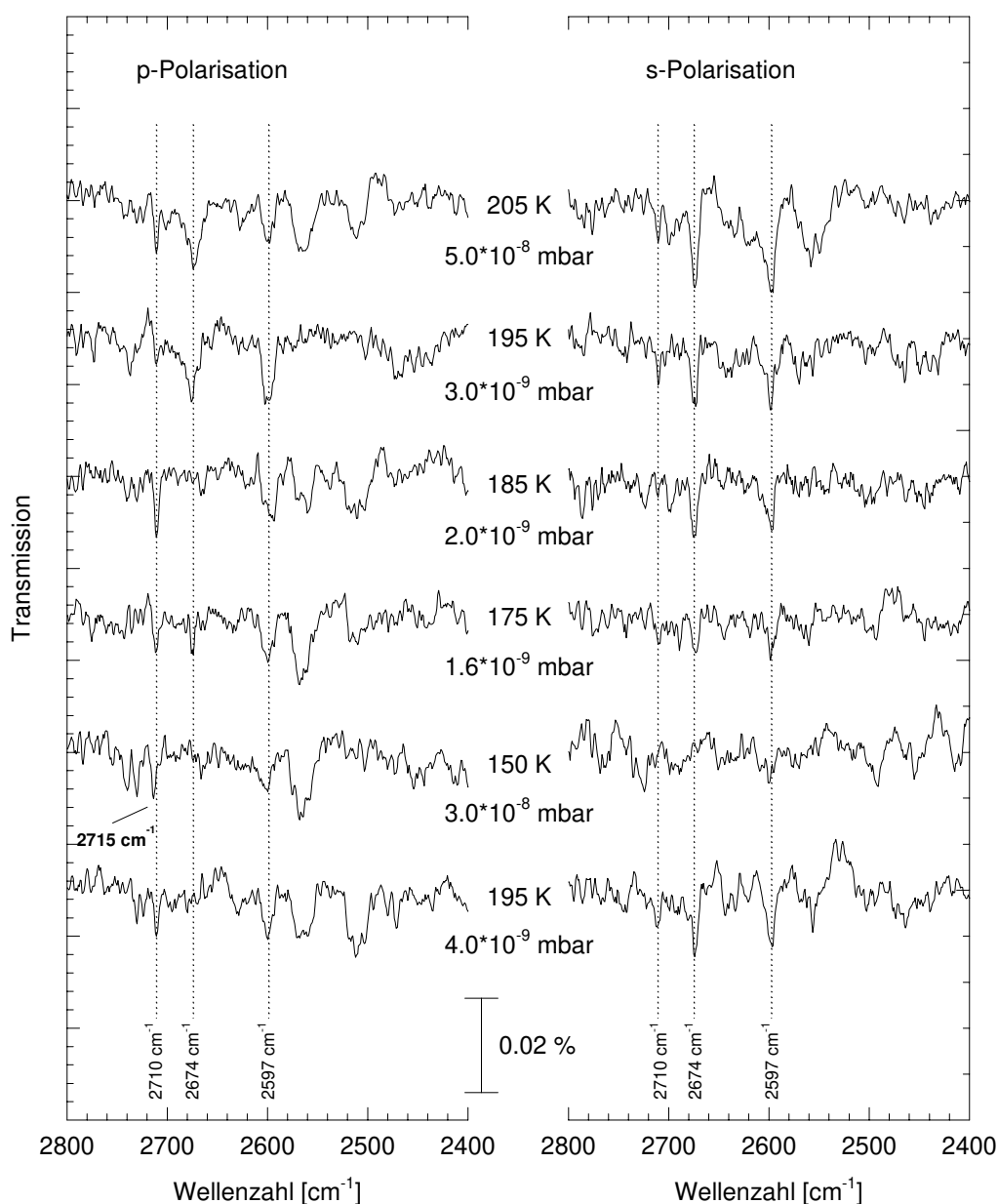
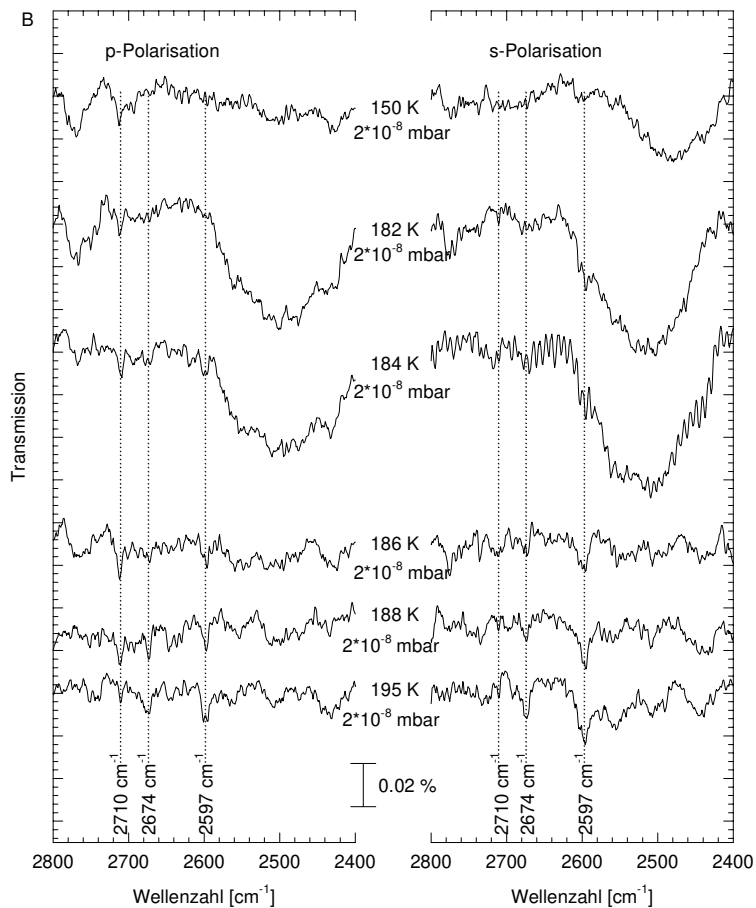
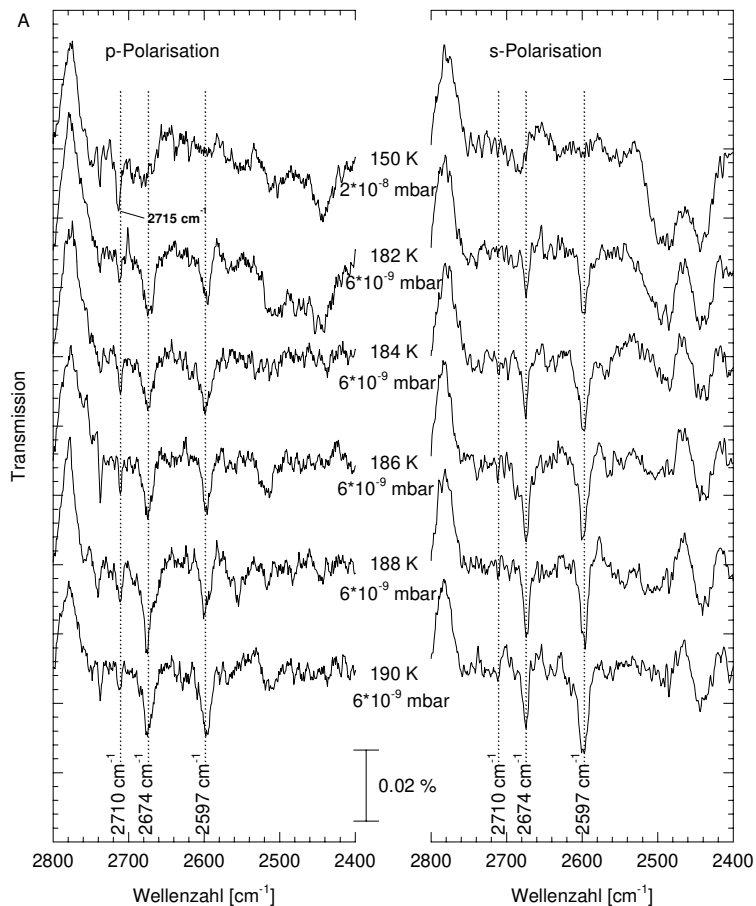


Abb. 7.9 : Polarisierte FTIR-Spektren der Umwandlung zwischen Hoch- und Tieftemperaturphase von  $D_2O$  adsorbiert an MgO(100). Drücke und Temperaturen sind in der Abbildung angegeben.

Bei einer Temperatur von 205 K und einem Druck von  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar wurde die Hochtemperaturphase, wie in Kapitel 7.2 beschrieben, präpariert. Schrittweises Abkühlen unter Reduktion des Gasangebotes bis auf 175 K und  $1.6 \cdot 10^{-9}$  mbar bewirkt eine leichte Abnahme der integralen Intensität der Absorptionen bei 2710, 2674 und  $2597 \text{ cm}^{-1}$ ; eine Frequenzverschiebung ist dabei nicht zu beobachten. Abkühlen der Probe auf 150 K und Gasangebot von bis zu  $3 \cdot 10^{-8}$  mbar  $\text{D}_2\text{O}$  führen zur Bildung der Tieftemperaturstruktur; die Absorptionen bei 2674 und  $2597 \text{ cm}^{-1}$  sind unter diesen experimentellen Bedingungen nicht mehr detektierbar und die Absorption bei  $2710 \text{ cm}^{-1}$  erfährt eine Frequenzverschiebung auf  $2715 \text{ cm}^{-1}$ . Aufgrund der schlechten Basislinienstabilität während dieser Messung ist ein Nachweis der extrem breiten Absorption bei  $2460 \text{ cm}^{-1}$  hier nicht eindeutig möglich; die Phasenumwandlung wird aber durch das Verschwinden bzw. die Frequenzverschiebung der genannten Absorptionen zuverlässig angezeigt. Erneutes Erwärmen der Probe auf 195 K bei einem Druck von  $4 \cdot 10^{-9}$  mbar führt wieder zur Hochtemperaturphase. Die Absorptionen bei 2674 und  $2597 \text{ cm}^{-1}$  sind besonders in s-Polarisation wieder eindeutig zu erkennen, und die Frequenzverschiebung der hochfrequenten Absorption geht reversibel zurück auf  $2710 \text{ cm}^{-1}$ . Auch durch diese Spektren wird gezeigt, daß die (3x2)-Struktur eine geringere Belegung aufweist als die c(4x2)-Struktur, da bei 175 K und  $1.6 \cdot 10^{-9}$  noch die p(3x2)-Struktur gefunden wird und sich die c(4x2)-Phase erst bei Druckerhöhung bzw. Temperaturniedrigung bildet.

Anhand der in Abbildung 7.9 dargestellten Spektren kann nicht eindeutig festgelegt werden, bei welcher Temperatur die Phasenumwandlung erfolgt bzw. wo der Koexistenzbereich der beiden Phasen liegt. Um diesen Punkt genauer zu untersuchen, wurden drei weitere Messungen durchgeführt und die Temperaturabhängigkeit genau charakterisiert. Dazu wurde jeweils die Tieftemperaturphase bei ca. 150 K präpariert und dann die Probe unter isobaren Bedingungen schrittweise erwärmt; die entsprechenden polarisationsabhängigen Spektren sind in Abbildung 7.10 dargestellt.

In allen drei Spektrenserien ist bei 150 K die c(4x2)-Tieftemperaturstruktur existent; sie zeigt sich durch die weniger deutliche, breite Absorption bei  $\sim 2460 \text{ cm}^{-1}$  und eindeutig durch die in p-Polarisation nachweisbare, scharfe Absorption bei  $2715 \text{ cm}^{-1}$ . Bei Erwärmen der Probe werden in Abhängigkeit vom eingestellten  $\text{D}_2\text{O}$ -Druck bei Temperaturen von 182 K (A), 186 K (B) bzw. 190 K (C) bereits erste Absorptionen beobachtet, die der p(3x2)-Struktur zuzuordnen sind; bei 186 K (A), 190 K (B) bzw. 193 K (C) besitzen diese Banden maximale Absorption, so daß auf vollständige Umwandlung der Phasen geschlossen werden kann. Gestützt wird diese Auswertung durch den Frequenzverlauf der hochfrequenten Absorption; wie bereits erwähnt, ist der Nachweis der c(4x2)-Struktur anhand der breiten Absorption bei  $\sim 2460 \text{ cm}^{-1}$  im Submonolagenbereich nicht immer, aufgrund der Absorption bei  $2715 \text{ cm}^{-1}$  jedoch eindeutig möglich. Oberhalb von 186 K (A), 190 K (B) bzw. 193 K (C) liegt demnach nur noch die (3x2)-Struktur vor, d.h. die Phasenumwandlung ist vollständig abgelaufen.



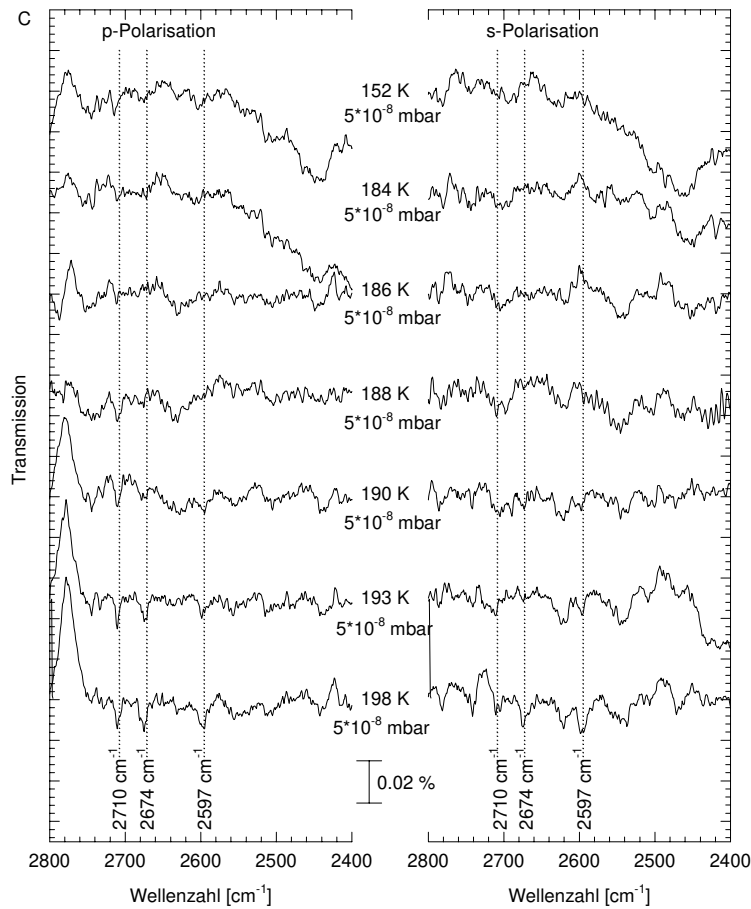


Abb. 7.10: Polarisationsabhängige FTIR-Spektren der Lage  $D_2O$ -MgO(100) als Funktion der Temperatur bei isobarem Erwärmen.

- A Präparation bei 150 K und  $2 \cdot 10^{-8}$  mbar. Isobares Erwärmen bei  $p = 6 \cdot 10^{-9}$  mbar.  
 B Präparation bei 150 K und  $2 \cdot 10^{-8}$  mbar. Isobares Erwärmen bei  $p = 2 \cdot 10^{-8}$  mbar.  
 C Präparation bei 152 K und  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar. Isobares Erwärmen bei  $p = 5 \cdot 10^{-8}$  mbar.

Die oben angegebenen Temperaturen erlauben bei bekanntem Druck eine Abschätzung der Adsorptionswärme sowohl zu Beginn der Phasenumwandlung, wenn die Belegung mit Bereichen der  $p(3 \times 2)$ -Struktur noch gering ist, als auch nach vollständiger Phasenumwandlung; letztere sollte in zufriedenstellender Übereinstimmung mit der in [70,71] angegebenen, aus der Messung von Gleichgewichts-Adsorptionsisothermen der  $p(3 \times 2)$ -Struktur bestimmten isosteren Wärme sein. Die Auswertung der hier ermittelten Punkte erfolgte über eine Clausius-Clapeyron-Auftragung; sie ist in Abbildung 7.11 dargestellt.

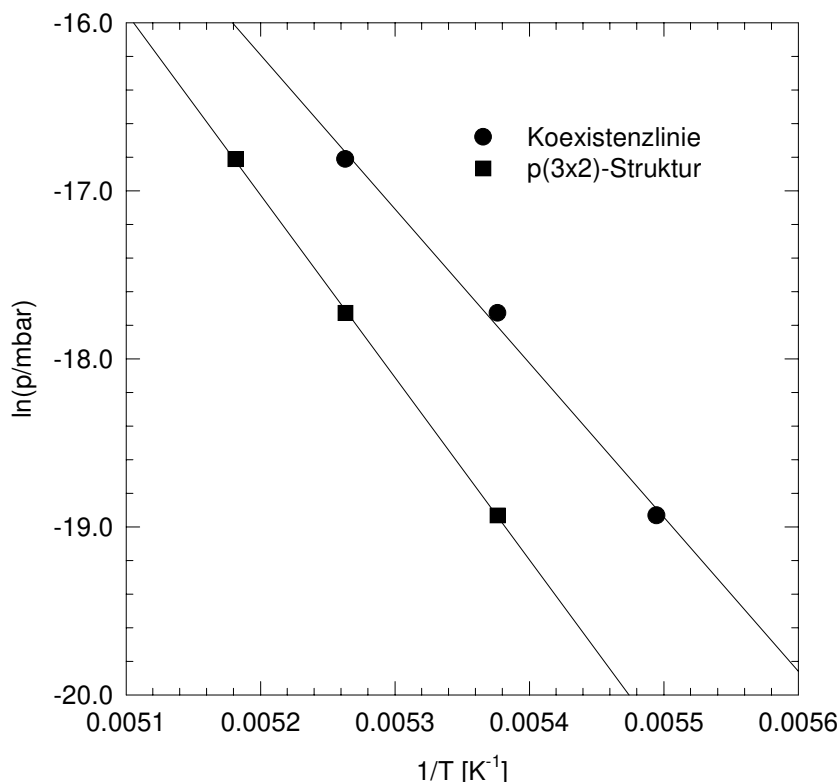


Abb. 7.11: Clausius-Clapeyron-Auftragung der aus Abb. 7.10 ermittelten  $(p, T)$ -Datenpaare im Koexistenzbereich der beiden Adsorptionsphasen von  $D_2O$ -MgO(100) und nach vollständiger Phasenumwandlung in die  $p(3 \times 2)$ -Struktur.

Aus der linearen Regression der Datenpunkte ergeben sich die Regressionsgeraden und daraus die Adsorptionswärmen bei beginnender Koexistenz der Phasen (i) und für die  $p(3 \times 2)$ -Struktur (ii) zu:

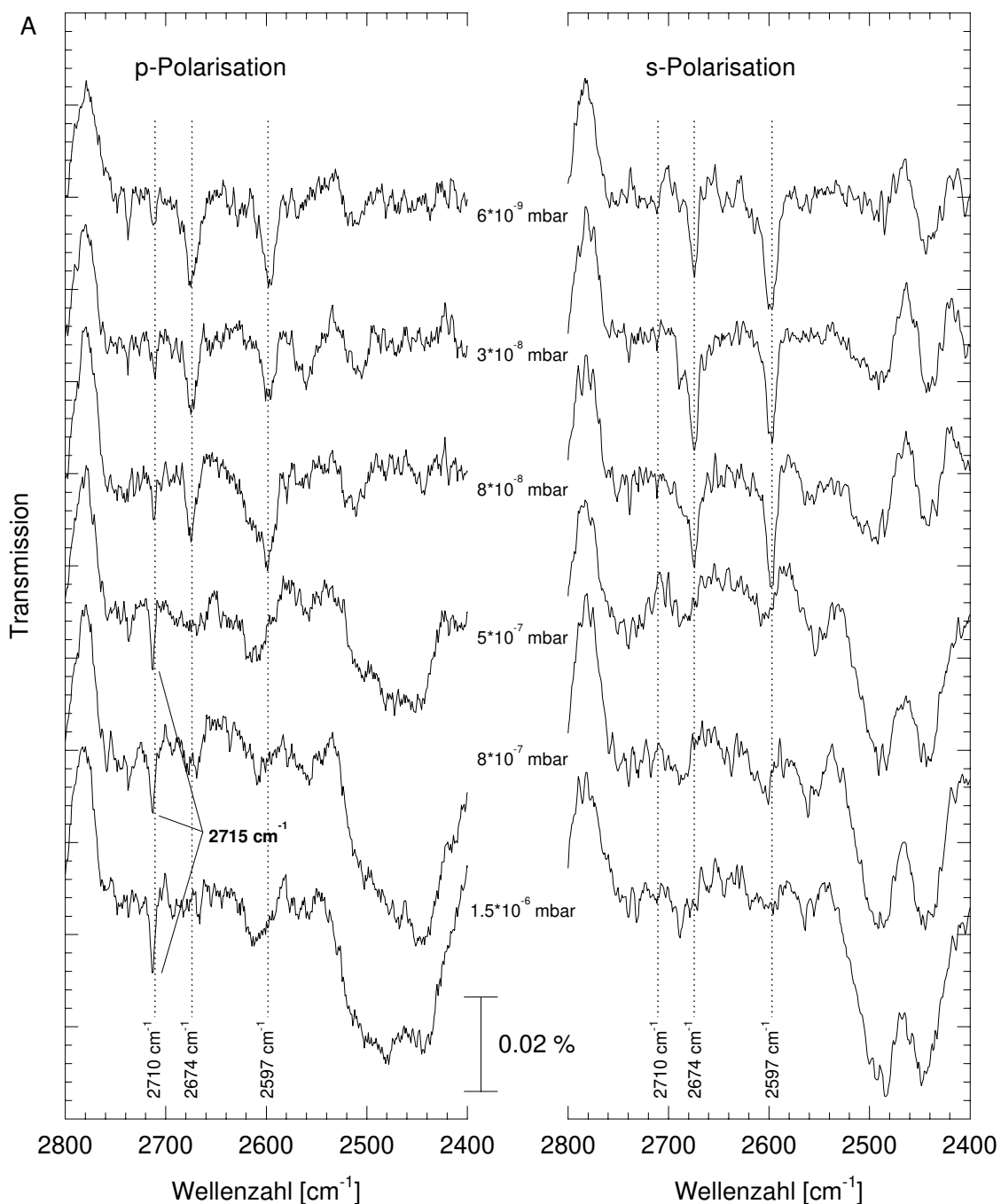
$$(i) \quad \ln[p(\text{mbar})] = \frac{-9172,3391}{T [K]} + 31,5054 \quad q_{\text{koex}} = 76,26 \text{ kJ/mol}$$

$$(ii) \quad \ln[p(\text{mbar})] = \frac{-10859,7361}{T [K]} + 39,4414 \quad q_{p(3 \times 2)} = 90,29 \text{ kJ/mol}$$

Die für die  $p(3 \times 2)$ -Struktur über diese Abschätzung bestimmte Wärme steht in guter Übereinstimmung mit der in [70,71] angegebenen, experimentell bestimmten isosteren Wärme von  $85,3 \pm 2,1$  kJ/mol und der theoretisch berechneten Adsorptionsenergie von  $\sim 90$  kJ/mol bei 0 K [429]. Die Differenz der Wärmen von ca. 14 kJ/mol zwischen Koexistenz und  $p(3 \times 2)$ -Struktur gibt eine Näherung der bei der Phasenumwandlung gewonnenen Energie, die den Prozeß trotz Desorption von Wassermolekülen treibt. Interessant ist, daß das hier gefundene Verhältnis der Wärmen,  $q_{p(3 \times 2)}/q_{\text{koex}}$ , ungefähr 1.2 beträgt, nahe an dem von STIRNIMAN et al. bestimmten Bedeckungsverhältnis von 1.3 zwischen Tief- und Hochtemperaturphase [431]. Bei Berücksichtigung von Entropietermen mag diese Koinzidenz jedoch eher zufälliger Natur sein.

### 7.2.4 Untersuchung der Druckabhängigkeit

Unter Berücksichtigung der bislang vorgestellten Ergebnisse und des daraus resultierenden Phasendiagramms des Adsorbats Wasser an MgO(100) sollte für eine Adsorptionstemperatur nahe dem Umwandlungsbereich die Umwandlung der p(3x2)- in die c(4x2)-Struktur auch durch Druckerhöhung bei konstanter Temperatur möglich sein. Die Druckabhängigkeit der polarisierten FTIR-Spektren von D<sub>2</sub>O-MgO(100) wird in Abbildung 7.12 dargestellt. Nach Präparation der p(3x2)-Struktur bei 205 K sowie  $5 \cdot 10^{-8}$  wurde in zwei Meßserien die Temperatur auf 190 bzw. 195 K erniedrigt und unter isothermen Bedingungen der Druck schrittweise erhöht; Kondensation von Multischichten ist in dem gewählten Temperaturbereich auszuschließen.





In Abbildung 7.12 A und B ist eindeutig zu sehen, daß die der p(3x2)-Struktur zugeordneten Absorptionen bei  $2674$  und  $2597\text{ cm}^{-1}$  für einen Druck oberhalb  $8 \cdot 10^{-8}$  mbar (A) bzw.  $3 \cdot 10^{-7}$  mbar (B) nicht mehr detektierbar sind. Die Absorption bei  $2710\text{ cm}^{-1}$  wird jeweils blauverschoben bei  $2715\text{ cm}^{-1}$  beobachtet; in Abbildung 7.12 (A) ist zudem bei hohem Druck eine weitere, breite Absorption bei  $\sim 2460\text{ cm}^{-1}$  beobachtbar. Die Frequenzen der hochfrequenten Absorption wie auch die der breiten Absorption entsprechen denen in den IR-Spektren der c(4x2)-Struktur.

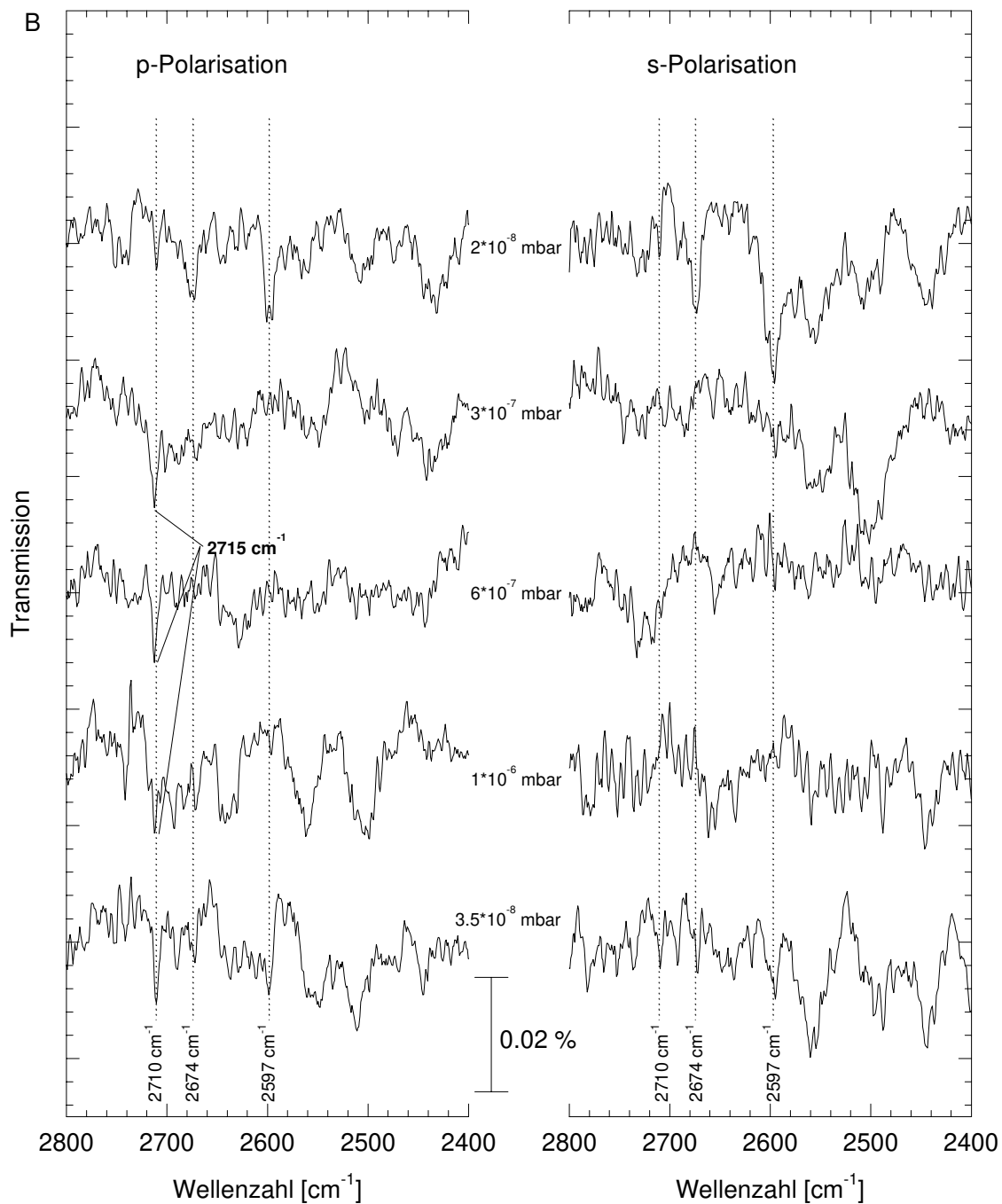


Abb. 7.12: Polarisierte FTIR-Spektren von  $D_2O$ -MgO(100) unter isothermen Bedingungen bei sukzessiver Erhöhung des Gasangebotes. A (s. links):  $T = 190\text{ K}$ ; B:  $T = 195\text{ K}$ . Die jeweiligen Wasserdampfpartialdrücke sind in der Abbildung angegeben.

Da im Rahmen dieser Untersuchungen keine SPA-LEED-Experimente durchgeführt werden konnten, kann nicht zweifelsfrei gezeigt werden, daß auch unter diesen isothermen Bedingungen eine Phasenumwandlung von der  $p(3 \times 2)$ - zur  $c(4 \times 2)$ -Struktur möglich ist; allerdings liegt durch das Erscheinungsbild im polarisierten IR-Spektrum die Vermutung nahe, daß es sich bei der beobachteten "Hochdruckphase" um die  $c(4 \times 2)$ -Struktur handelt. Die Reversibilität dieser Umwandlung wird in Abbildung (B) gezeigt: Nachdem die Absorptionen der  $p(3 \times 2)$ -Struktur nicht mehr detektierbar waren, wurde hier das Gasdosierventil geschlossen; bei einem Druck von  $3.5 \cdot 10^{-8}$  mbar ist die Hochtemperaturphase wieder nachweisbar, was besonders deutlich durch die Frequenzverschiebung der hochfrequenten Absorption zurück auf  $2710 \text{ cm}^{-1}$  erkennbar ist.

### 7.2.5 Vergleich mit Arbeiten anderer Gruppen

Wie in Kapitel 7.1 bereits kurz angesprochen, differieren die in verschiedenen Veröffentlichungen für offenbar gleiche Prozesse genannten Temperaturen sehr; zur Angabe eines Phasendiagramms unter Berücksichtigung aller verfügbaren experimentellen Daten ist daher eine Normierung erforderlich. Diese kann aufgrund des in allen Experimenten beobachteten Kondensationspunktes des Eises bzw. der Desorption von Eis geschehen. Anzumerken ist an dieser Stelle, daß alternativ auch eine Korrektur des Druckes erfolgen könnte, da die Genauigkeit der Bestimmung von Druck und Temperatur sicherlich gleichermaßen kritisch zu diskutieren ist. In der folgenden Betrachtung wird allerdings nicht die Bestimmung der Absolutwerte angestrebt, sondern nur eine Normierung der Werte relativ zueinander, so daß es ohne Bedeutung ist, ob Druck oder Temperatur angepaßt werden.

In [198] wurde von HEIDBERG et al. der Beginn der 3D-Kondensation bei  $T_{\text{Probe}}=151 \text{ K}$  und im Druckbereich zwischen  $3.2 \cdot 10^{-8}$  und  $1.4 \cdot 10^{-7}$  mbar beobachtet. Die korrespondierenden tabellierten Dampfdrücke entsprechend Temperaturen von 148 K und 153 K, in sehr guter Übereinstimmung mit der gemessenen Temperatur. Daher darf angenommen werden, daß auch das angegebene Temperaturintervall zwischen 184 und 189 K für die Umwandlung der Tief- in die Hochtemperaturphase und die Temperatur von 219 K für die vollständige Desorption der  $p(3 \times 2)$ -Phase bei  $1.2 \cdot 10^{-9}$  mbar korrekt sind.

In [70,71] wurde von FERRY et al. der Beginn der 3D-Kondensation bei  $T_{\text{Probe}}=140 \text{ K}$  und  $4 \cdot 10^{-8}$  mbar gefunden; die tatsächliche Temperatur für diesen Druck sollte jedoch 148 K sein. Nach Korrektur um +8 K ergeben sich damit für die vollständige Phasenumwandlung  $\sim 188 \text{ K}$  und für die vollständige Desorption der  $p(3 \times 2)$ -Phase  $\sim 218 \text{ K}$ .

Nach STIRNIMAN et al. [431] konnte bei  $T_{\text{Probe}}=170 \text{ K}$  bei einem gerichteten Fluß  $F$  von  $\sim 6 \cdot 10^{13}$  Molekülen/cm<sup>2</sup>·s keine Kondensation von Multischichten mehr gefunden werden. Aus der kinetischen Gastheorie kann der korrespondierende Partialdruck des Wassers über  $p = F \cdot (2\pi m k T)^{-1/2}$  zu  $1.7 \cdot 10^{-7}$  mbar berechnet werden, entsprechend einer Gleichgewichtstemperatur von 154 K. Durch die Temperaturkorrektur um -16 K ergeben sich die Temperaturen der Desorption von Eis, Tief- und Hochtemperaturphase damit zu 144, 186 und 219 K. Da in TPD-Experimenten unter Annahme ähnlicher Heizraten die Desorption der Multischicht bei vergleichbarer Temperatur erwartet werden kann, sollte der von XU und GOODMAN [41] berichtete Wert von 180 K um 36 K zu reduzieren sein, was zu Desorptionstemperaturen der Tief- und Hochtemperaturphase von 184 K bzw. 224 K führt.

Wie diese Temperaturnormierung zeigt, werden in allen experimentellen Studien sehr gut vergleichbare Resultate erhalten: Unter 184-189 K existiert die Tieftemperaturphase, die bei Erwärmen in die weniger dichte Hochtemperaturphase umgewandelt wird, deren vollständige Desorption bei Wasserpartialdrücken von  $\approx 10^{-9}$  mbar oberhalb 218-224 K erfolgt. Weitere wichtige Resultate der einzelnen Studien sind in Tabelle 7.4 zusammengefaßt. Sie zeigt sowohl die verfügbare Vielfalt der Resultate bezüglich der Adsorption von Wasser an MgO(100) als auch die insgesamt gute Übereinstimmung dieser Untersuchungen; es wird deutlich, wie der Einsatz verschiedener, komplementärer Techniken die Kenntnisse wesentlich erweitern und ergänzen kann.

Tieftemperaturphase	Hochtemperaturphase	Referenzen
<u>IR</u> : breite, polarisationsabhängige Bande bei $2460 \text{ cm}^{-1}$ , scharfe, p-polarisierte Bande bei $2715 \text{ cm}^{-1}$ ( $\text{D}_2\text{O}$ ) <u>SPA-LEED</u> : c(4x2)-Symmetrie	<u>IR</u> : drei scharfe, polarisationsabhängige Absorptionen bei 2710, 2675 und $2597 \text{ cm}^{-1}$ ( $\text{D}_2\text{O}$ ), offensichtlich schwache oder keine Wasserstoffbrückenbindung	[198]
<u>HAS</u> : c(4x2)-Symmetrie  <u>Optisches LEED</u> : keine Überstrukturreflexe beobachtbar	<u>HAS</u> : p(3x2)-Symmetrie mit Gleitspiegelebene parallel zur kurzen Kante der Elementarzelle  <u>Optisches LEED</u> : p(3x2)-Symmetrie mit Gleitspiegelebene parallel zur kurzen Kante der Elementarzelle; isostere Adsorptionswärme $85.3 \pm 2.1 \text{ kJ/mol}$ ; laterale Wechselwirkungsenergie $35.1 \pm 9.6 \text{ kJ/mol}$	[70,71]
<u>MBR/TPD</u> : Bedeckung 1.3 Monolagen $\pm 10\%$ , d.h. 1.3 Wassermoleküle je MgO-Ionenpaar (kalibrierte Dosierung)	<u>MBR/TPD</u> : Bedeckung 1.0 Monolagen $\pm 10\%$ , d.h. 1 Wassermolekül je MgO-Ionenpaar (kalibrierte Dosierung)	[431]
<u>TPD</u> : Bindungsenergie $54 \text{ kJ/mol}$ ; Bedeckung 1.0 Monolagen, d.h. 1 Wassermolekül je MgO-Ionenpaar (keine Belegungskalibrierung) <u>IR</u> : breite Absorption bei $2637 \text{ cm}^{-1}$ , scharfe Absorption bei $2714 \text{ cm}^{-1}$ ( $\text{D}_2\text{O}$ ) <u>optisches LEED</u> : keine Überstrukturreflexe beobachtbar	<u>TPD</u> : Bindungsenergie $67 \text{ kJ/mol}$ ; Bedeckung 0.66 Monolagen, d.h. 0.66 Wassermoleküle je MgO-Ionenpaar (keine Belegungskalibrierung) <u>IR</u> : schwache, breite Bande bei $2571 \text{ cm}^{-1}$ <u>optisches LEED</u> : p(3x2)-Symmetrie mit Gleitspiegelebene	[41]

Tab. 7.4: Tabellarische Zusammenfassung der wichtigsten Resultate aus [41,70,71,198,431].

Einige Diskrepanzen, weniger in den Meßwerten selbst als in der Interpretation, bestehen jedoch zwischen der Untersuchung von XU und GOODMAN [41] und denen aller anderen Gruppen; abschließend soll daher hier kurz darauf eingegangen werden. Bei guter Übereinstimmung bezüglich der Translationsgeometrie und der Beobachtung der beiden Adsorbatphasen werden in dieser Arbeit

von den anderen deutlich abweichende IR-Spektren beobachtet sowie eine andere Belegung postuliert. In [41] wird bezüglich der Belegung jedoch keine absolute Bestimmung durchgeführt, während in [431] mit der MBR-Technik eine sensitive Methode zur Kalibrierung zur Verfügung stand. In beiden Studien wird zwar ein ähnlicher Unterschied in der relativen Belegung der beiden Phasen gefunden, die absolute differiert dagegen. Aufgrund der Absolutkalibrierung stellt die von STIRNIMAN et al. [431] angegebene Belegung jedes MgO-Ionenpaars durch ein Wassermolekül in der Hochtemperaturphase damit den zuverlässigeren Wert dar.

IR-Spektren werden in [41] für drei Phasen gezeigt. Für Multischichten Eis wurden eine breite Bande bei  $2540\text{ cm}^{-1}$ , verursacht durch die Knick- und Streckschwingungen des 3D-Kondensats, sowie zwei scharfe Banden bei  $2710$  und  $2732\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Temperaturerhöhung in das Gebiet der Tieftemperaturphase führt zur Desorption der Multischichten und zur Änderung der IR-Spektren, in denen nun eine breite Bande bei  $2637\text{ cm}^{-1}$  und eine scharfe bei  $2714\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Bei weiterer Temperaturerhöhung in den Existenzbereich der  $p(3\times 2)$ -Struktur wird nur noch eine breite, intensitätschwache Absorption bei  $2571\text{ cm}^{-1}$  detektiert. Die beobachteten Frequenzen und teilweise auch Halbwertsbreiten sowie die Anzahl der beobachteten Absorptionen stehen im klaren Widerspruch zu den Resultaten von HEIDBERG et al. [198], sowie denen dieser Arbeit, die beide an ausgedehnten Volumeneinkristallen gewonnen wurden. Besondere Bedeutung kommt dabei der Beobachtung zu, daß es sogar starke Differenzen für die Spektren des Eis-Festkörpers gibt, dessen Absorptionsfrequenz in [41] bei  $2540\text{ cm}^{-1}$  gefunden wurde; wie auch in der vorliegenden Arbeit, wird sie im normalen  $\text{D}_2\text{O}$ -Festkörper jedoch bei ca.  $2425\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $2435\text{ cm}^{-1}$  beobachtet<sup>1</sup>. Diese Frequenzverschiebung von ca.  $100\text{ cm}^{-1}$  läßt auf einen für die in [41] berichteten Werte nicht zu vernachlässigenden Einfluß des dem MgO unterliegenden metallischen Substrates und/oder der gegenüber dem reinen MgO-Einkristall um 12% vergrößerten Gitterkonstante des epitaktischen Filmes schließen. Die IR-Spektren von  $\text{D}_2\text{O}$  an MgO(100)/Mo(100) entsprechen daher offenbar nicht dem spektralen Verhalten, das bei Adsorption an qualitativ hochwertigen Einkristallen beobachtet wird. Gestützt wird dieser Befund auch durch Vergleich der spektralen Eigenschaften von CO an den beschriebenen epitaktischen Filmen [37,39] und am Einkristall [196,197], wo ebenfalls sehr unterschiedliche IR-Spektren erhalten wurden.

### 7.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die hier gewonnenen Ergebnisse zur Adsorption von Wasser an der MgO(100)-Oberfläche liefern einen wesentlichen Beitrag zur Erstellung eines Phasendiagramms für dieses System; es wird in Abbildung 7.13 vorgestellt und zeigt den weitreichenden Kenntnisstand, der nicht zuletzt durch den Einsatz komplementärer experimenteller Methoden erzielt werden konnte.

In der vorliegenden Arbeit durchgeführte, von der Tieftemperaturphase ausgehende Experimente erlauben erstmals bei isobarem Erwärmen die Bestimmung des Beginns der "Koexistenz" der beiden Phasen als Funktion von Druck und Temperatur, gekennzeichnet durch die erste Beobachtung der scharfen, der Hochtemperaturphase zugeordneten Absorptionen. Unklar ist dabei zur Zeit noch, ob es sich um eine Phasenumwandlung erster oder höherer Ordnung handelt; der endlich breite

<sup>1</sup> Die geringfügige Abweichung der Absorptionsfrequenz des reinen Eises und des Eises an MgO(100) mag bereits auf Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Maximums der extrem breiten Absorptionen zurückzuführen sein.

"Koexistenzbereich" kann zwar auf letzteres hindeuten, aber auch eine Folge von Temperaturgradienten an der Oberfläche des massiven Einkristalls sein. Das Ende des Koexistenzbereiches bei weiterer Erwärmung wird durch die maximalen Absorptionen der Hochtemperaturphase, entsprechend der vollständigen Umwandlung der Phasen, angezeigt. Die sich aus den jeweiligen Clausius-Clapeyron-Auftragungen ergebenden Adsorptionswärmern betragen ca. 76.3 und 90.3 kJ/mol für den Koexistenzbereich bzw. die Hochtemperaturphase, letztere in guter Übereinstimmung mit dem von FERRY et al. [70,71] bestimmten Wert.

Im Phasengebiet der  $p(3 \times 2)$ -Struktur geben die LEED-Gleichgewichts-Adsorptionsisothermen weitere Datenpunkte, die das Vorliegen der  $p(3 \times 2)$ -Struktur bei einer Belegung von  $\Theta = 0.5$  anzeigen; diese Wertepaare sind in Abbildung 7.13 durch Dreiecke eingezeichnet. Die in Kapitel 7.2.5 vorgestellte Korrektur der Temperaturen der unterschiedlichen Studien anhand des Kondensationspunktes bzw. der Desorption von Eis führt zu guter Übereinstimmung bezüglich der Existenzbereiche der beiden Phasen in allen Veröffentlichungen; sie sind ebenfalls in Abbildung 7.13 angegeben.

Die hier erstmalig vorgestellten Untersuchungen zur Druckabhängigkeit stellen einen Test des aus allen diesen Daten aufgestellten Phasendiagramms dar; hier wurde ausgehend von der Hochtemperaturphase bei konstanter Temperatur durch Druckerhöhung der Übergang in die Tieftemperaturphase erzwungen. Die Rauten im Phasendiagramm symbolisieren die erhaltenen Wertepaare; sie kommen aus vom Existenzbereich der  $p(3 \times 2)$ -Struktur und führen tatsächlich in den der  $c(4 \times 2)$ -Struktur.

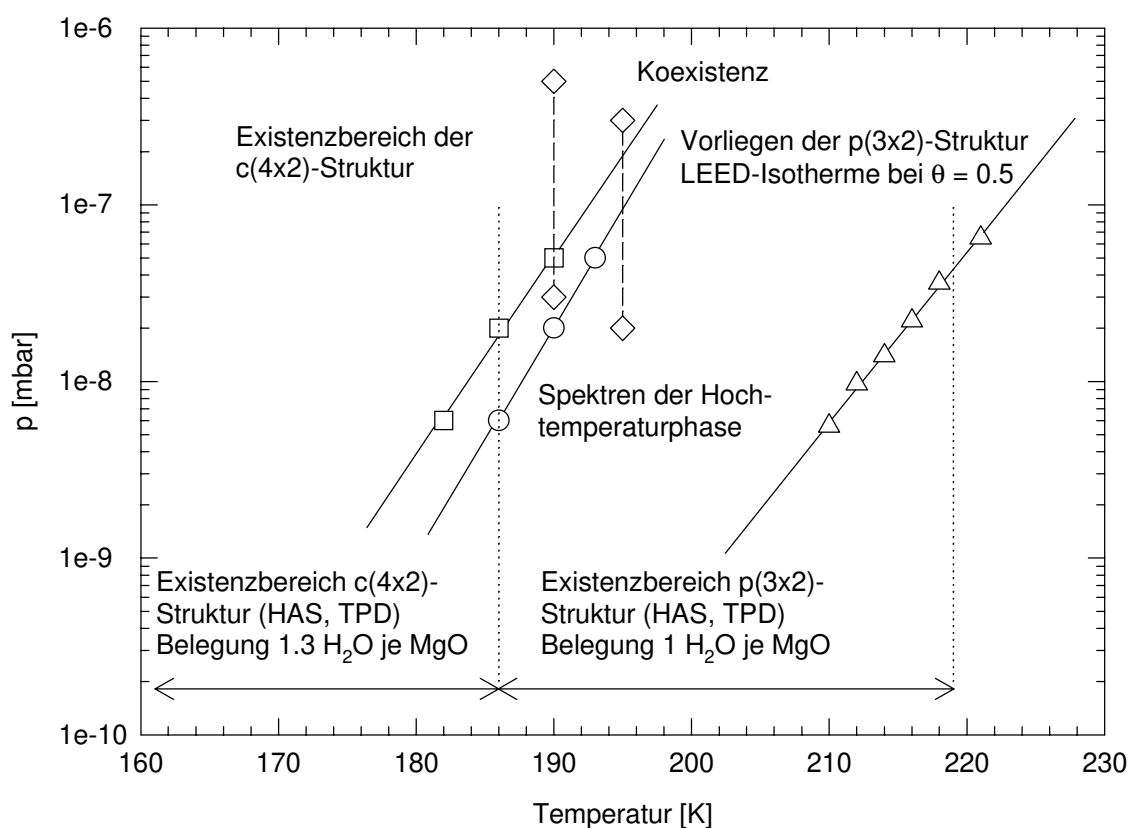


Abb. 7.13: Phasendiagramm von Wasser an der  $\text{MgO}(100)$ -Einkristallspaltfläche im Temperaturbereich von 160 bis 230 K.

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit werden neben charakterisierenden Untersuchungen an der reinen MgO(100)-Einkristalloberfläche mittels AFM, LEED und FTIR-Spektroskopie insbesondere experimentelle und theoretische Resultate zur Adsorption von CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O sowie einige wenige Experimente mit CO und OCS an dieser Fläche vorgestellt. Das Hauptgewicht liegt dabei auf einer Analogiestudie der isoelektronischen und durch ähnliche physikalische Größen gekennzeichneten Moleküle CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O sowie ihrer Koadsorbat an der MgO(100)-Oberfläche, deren Struktur, Thermodynamik und Dynamik intensiv studiert wurde. Sowohl für CO<sub>2</sub>- als auch für das erstmalig untersuchte N<sub>2</sub>O-MgO(100) konnte ein umfassender Kenntnisstand erreicht werden. Darüber hinaus wurden die Arbeit von WETTER [199] weiterführende Experimente zu der im Adsorbat Wasser-MgO(100) beobachteten Phasenumwandlung zwischen zwei kommensurablen Phasen ausgeführt.

Die charakterisierenden Messungen an den MgO(100)-Spaltflächen erfolgten mittels AFM, SPA-LEED und polarisierter FTIR-Spektroskopie. Im Vordergrund stand hier die Untersuchung der durch Spaltung in situ unter UHV erzeugten MgO(100)-Einkristallflächen, aber auch der Vergleich mit unter anderen Bedingungen, wie z.B. Spaltung an Atmosphäre oder in einem trockenen Stickstoffstrom, hergestellten Oberflächen wurde angestrebt. Die komplementär arbeitenden Methoden, die teilweise die lokale Defektstruktur proben, teilweise aber auch über den Beobachtungsraum integrieren, ergänzten sich dabei hervorragend. Mit einem an Atmosphäre arbeitenden AFM wurden unter Raumluft bzw. trockener Stickstoffatmosphäre gespaltene MgO(100)-Oberflächen untersucht. Insbesondere für die unter Stickstoffatmosphäre gespaltenen Kristalle wurden Oberflächen mit mehreren 10 nm großen, atomar flachen Terrassen gefunden, bei denen lediglich die Stufendichte und -verteilung unterschiedlich war; die Stufenhöhe lag dabei teilweise im Bereich von einer oder zwei Gitterkonstanten, teilweise aber auch wesentlich darüber. Alle Oberflächen wiesen bei Exposition gegen Raumluft große Reaktivität auf; dabei war bevorzugt an der Oberkante von Stufen die Bildung von "Hügeln" zu beobachten. Ihre chemische Identität ist unklar; die Beobachtungen legen jedoch nahe, daß sie durch Reaktionen mit Wasserdampf entstehen. Größere Strukturen wachsen dabei offenbar auf Kosten der kleineren.

In den mit einem hochempfindlichen SPA-LEED-System aufgenommenen Beugungsbildern wurde kein qualitativer Unterschied zwischen den unter trockener Stickstoffatmosphäre und den unter UHV-Bedingungen gespaltenen Kristallen nachgewiesen; die Reflexform deutet auch hier auf Stufen an der MgO(100)-Spaltfläche hin, für die eindeutig eine durch den Spaltprozeß induzierte Vorzugsrichtung existiert. Die mittlere Größe der durch Stufen getrennten Terrassen beträgt ca. 200 Å in <010>- und 400 Å in <001>-Richtung.

Infrarotspektroskopisch wurden die MgO(100)-Oberflächen durch Adsorption der Sondenmoleküle CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O charakterisiert; die polarisationsabhängig gemessenen FTIR-Spektren dieser beiden Spezies, deren Untersuchung auch Hauptthema dieser Arbeit war, erwiesen sich dabei als sehr empfindlich gegenüber Veränderungen der Oberflächenmorphologie. Die hochgeordnete Adsorbatphase von CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>O-MgO(100) bei 80 K, auf die im folgenden noch näher eingegangen wird, ist lediglich an unter UHV gespaltenen MgO(100)-Kristallen beobachtbar; an allen anders präparierten Oberflächen bildet sich ausschließlich eine vermutlich amorphe Phase, die in ihrem Verhalten dem Festkörper ähnlich ist, aber doch klar von ihm unterschieden werden kann. Wie diese Messungen

wesentlich empfindlicher als z.B. die LEED-Untersuchungen zeigen, werden auch bei Spaltung der Kristalle in situ unter UHV bei scheinbar identischen experimentellen Bedingungen qualitativ sehr unterschiedliche MgO(100)-Oberflächen erhalten. Die Empfindlichkeit der Infrarotspektren der Sondenmoleküle CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O auf die Oberflächenstrukturänderungen konnte darüber hinaus genutzt werden, um den Einfluß der Ausheizzyklen bei bis zu 400°C zwischen den Adsorptionsexperimenten, der Adsorption aus dem Restgas und von Wasser, sowie des Beschusses mit Elektronen während der Beugungsexperimente zu untersuchen.

In einer vergleichenden Studie wurde die Adsorption der isoelektronischen Moleküle CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O insbesondere an in situ unter UHV präparierten MgO(100)-Einkristallspaltflächen experimentell mit SPA-LEED und polarisierter FTIR-Spektroskopie, theoretisch mit auf der dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung in hochgeordneten Adsorbaten basierenden Spektrenberechnungen sowie mit Energie- und Strukturberechnungen unter Verwendung klassischer, wahlweise auf Punktladungen oder einer Multipolentwicklung beruhender Potentiale untersucht. Bereits an dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, daß das Verhalten von CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O bei Adsorption an der MgO(100)-Oberfläche in allen Punkten weitgehend vergleichbar war und die Analogiestudie somit zu einem tieferen Verständnis beider Systeme beiträgt.

Für beide Adsorbate konnte gezeigt werden, daß unterhalb ~ 95 K (CO<sub>2</sub>) bzw. ~ 88 K (N<sub>2</sub>O) eine "Tiefemperaturphase", oberhalb davon eine "Hochtemperaturphase" existiert. Mittels SPA-LEED wurde für die Tiefemperaturphase beider Adsorbate bei 80 K eine hochgeordnete, kommensurable Struktur mit  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Translationssymmetrie beobachtet; sie enthält eine Gleitspiegelebene parallel zur langen Kante der Elementarzelle. Aufgrund der Gleitspiegelebene muß eine gerade Anzahl von Molekülen in der Adsorbatelementarzelle enthalten sein, so daß aus sterischen Gründen auf eine Belegung mit zwei Molekülen entsprechend einem CO<sub>2</sub>-Molekül je zwei MgO-Ionenpaaren geschlossen werden kann. Die SPA-LEED-Messungen zeigen in Übereinstimmung mit IR-spektroskopischen Untersuchungen, daß das Wachstum der  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur über (große) Inseln erfolgt.

Die polarisierten IR-Spektren der Tiefemperaturphase im Spektralbereich der asymmetrischen Streck-schwingung  $\nu_3$  beider Adsorbate sind durch zwei scharfe, polarisationsabhängige Absorptionen gekennzeichnet, die eine hohe Ordnung in der Schicht anzeigen, und weisen über einen weiten Druckbereich Sättigung auf; dieses Plateau wird der Adsorption einer Monolage zugeordnet. Der Nachweis einer Singulettabsorption für die stark verdünnten Isotopomere des CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O im Probegas natürlicher Isotopenzusammensetzung sowie die Isotopomerenmischungen <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>/<sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> bzw. das Koadsorbent CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O zeigen, daß die beobachtete Dublettabsorption der in der Gasphase nicht entarteten  $\nu_3$ -Schwingung auf eine Korrelationsfeldaufspaltung zweier energetisch äquivalenter, aber translatorisch unterscheidbarer Moleküle in der Elementarzelle zurückzuführen ist. Im Gegensatz zu dem erwarteten Verhalten eines "idealen" Korrelationsfeldes werden für beide Adsorbate jedoch polarisationsabhängige Bandenverschiebungen und -verbreiterungen sowie asymmetrische Linienformen beobachtet; an einer einzelnen, qualitativ hochwertigen MgO(100)-Oberfläche wurden für N<sub>2</sub>O-MgO(100) sogar drei getrennte Absorptionen nachgewiesen. Daher ist die Anzahl der den Spektren zugrundeliegenden Absorptionen nicht eindeutig; anhand der experimentellen Daten sowie der theoretischen Modellierung, die z.B. auch das Studium des Einflusses von Domänengröße und -form erlaubt, werden verschiedene Modelle diskutiert.

Die Auswertung der IR-Spektren im Rahmen der geometrischen Näherung zeigt, daß die Adsorbatstrukturen in einer immer gleich gerichteten Major- und einer Minordomäne vorliegen, in denen die Absorptionen parallel zu den  $\langle 010 \rangle$ - und  $\langle 001 \rangle$ -Hauptsymmetrierichtungen des Substrates orientiert sind. In der Majordomäne schließt die Projektion der Molekülachsen einen Winkel von  $\varphi > 45^\circ$  mit der ortsfesten  $\langle 001 \rangle$ -Kristallrichtung ein. Im Rahmen der vorgeschlagenen Modelle werden die Neigungswinkel der Einzelabsorptionen sowie die daraus resultierende Zuordnung zu In- und Außer-Phase-Schwingung des Korrelationsfelddoublets diskutiert. Der Neigungswinkel der  $\text{CO}_2$ - und der  $\text{N}_2\text{O}$ -Moleküle relativ zur Oberfläche des Substrates ergibt sich dabei als von  $\vartheta = 0^\circ$  verschieden; er beträgt  $\sim 17^\circ$  für  $\text{CO}_2$  und  $\sim 13^\circ$  für  $\text{N}_2\text{O}$ .

Im Rahmen der theoretischen Modellierung der Tieftemperaturphase der beiden Adsorptionssysteme wurden grundsätzlich zwei Strukturansätze betrachtet. In einem dieser Ansätze wurde eine Gleitspiegelebene parallel zur langen Kante der Elementarzelle angenommen, wie sie auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit beobachtet wurde, in dem anderen war eine Gleitspiegelebene parallel zu ihrer kurzen Kante orientiert, um so auch eine in einer älteren Arbeit von MEINE [195] postulierte Adsorbatgeometrie überprüfen zu können. Die Berechnung von Spektren im Rahmen der dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung in hochgeordneten Adsorptionssystemen ergab für die beiden unterschiedlichen Strukturvorschläge gute Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Spektren; die für die unterschiedlichen Symmetrien erhaltenen, in sich konsistenten Parametersätze werden in dieser Arbeit vorgestellt. Die Molekülpositionen unterscheiden sich in den optimierten Strukturen deutlich, abhängig vom Strukturansatz werden Neigungswinkel zur Oberfläche nahe  $0^\circ$  bzw. nahe  $20^\circ$  gefunden. Berechnungen für endliche Domänen zeigen eine Abhängigkeit der Spektren nicht nur von der Molekülzahl, sondern auch von der Domänenform; insbesondere werden Frequenzverschiebungen, Verbreiterungen und sogar Satellitenpeaks beobachtet. Sie können damit einen Hinweis auf die Ursache des experimentell beobachteten ungewöhnlichen spektralen Verhaltens geben.

Energie- und Strukturberechnungen anhand eines klassischen Potentialansatzes unter Berücksichtigung der Entwicklung der elektrischen Multipole führen für die beiden genannten Ansätze zu ähnlichen Adsorptionsenergien. Die leicht favorisierte Struktur mit Gleitspiegelebene parallel zur kurzen Kante der Elementarzelle ist gekennzeichnet durch eine Fischgrätstruktur, in der die beiden Moleküle in der Elementarzelle einen Azimutwinkel von ca.  $90^\circ$  einschließen; dieser ist mit ca.  $72^\circ$  in der anderen Struktur geringer. In beiden Fällen sind die Moleküle nahezu parallel zur Oberfläche und ca.  $3 \text{ \AA}$  oberhalb der Verbindungslinie zweier Mg-Kationen adsorbiert. Es ist wichtig, festzustellen, daß die Adsorptionsgeometrie dabei, anders als die Potentialtiefe, auf Änderungen der den einzelnen Atomen zugewiesenen Partialladungen und des Dispersionsansatzes relativ wenig reagiert; für die berechneten Geometrien kann daher im Rahmen dieser einfachen Ansätze ein hoher Vertrauensgrad angenommen werden.

Aus der Kombination der experimentellen und theoretischen Resultate wurde ein Strukturvorschlag für die Monolagen  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  an der  $\text{MgO}(100)$ -Einkristallspaltfläche abgeleitet und die offenen Fragestellungen und Probleme kritisch diskutiert.

In IR-Spektren, aufgenommen in Reflexionsanordnung, konnten die oben zusammengefaßten Ergebnisse für die asymmetrische Streckschwingung  $\nu_3$  bestätigt werden. In Reflexion gelang erstmalig der Nachweis der Knickschwingung  $\nu_2$  für  $\text{CO}_2$ - $\text{MgO}(100)$  und der symmetrischen Streckschwingung  $\nu_1$  für das Adsorbat  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{MgO}(100)$ , dessen Knickschwingung  $\nu_2$  experimentell nicht zugänglich war. Für die



in der Gasphase entartete  $\nu_2$ -Schwingung von  $\text{CO}_2$ -MgO(100) konnten von den erwarteten vier Absorptionen, verursacht durch Lagesymmetrie- und Korrelationsfeldaufspaltung, nur zwei beobachtet werden; diese weisen allerdings unerwartet große und zudem verschiedene Halbwertsbreiten auf, so daß weitere, spektral nicht aufgelöste Banden vermutet werden können. Da die Intensitäten der  $\nu_2$ -Schwingung am Rand der experimentellen Nachweisgrenze lagen, konnten aus diesen Untersuchungen keine weiterführenden Schlüsse gezogen werden. Für  $\text{N}_2\text{O}$ -MgO(100) wurden Spektren der symmetrischen Streckschwingung  $\nu_1$  erhalten, die auf die zu erwartende Dublettabsorption hindeuten, deren detaillierte Auswertung und Interpretation aber aufgrund der geringen Intensität ebenfalls nicht möglich war.

Interessant ist in den Spektren der Monolage wie auch in denjenigen des 3D-Kondensats und der unten angesprochenen Submonolage, daß einige Banden als erhöhte Reflektivität beobachtet wurden. Um zu zeigen, daß die erhöhte Reflektivität nicht systeminhärent für die hier vorgestellten Adsorbate ist, wurden Reflexionsmessungen auch für CO adsorbiert an MgO(100) durchgeführt. In diesem System wurde ebenfalls in den bekannten Spektren der beiden Adsorbatphasen [196,197], die reversibel ineinander umgewandelt wurden, für einige Absorptionen erhöhte Reflektivität nachgewiesen.

Im Gegensatz zur Tieftemperaturphase wird für die Hochtemperaturphase von  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ -MgO(100) keine Sättigung der Adsorbatschicht gefunden; bei konstanten experimentellen Bedingungen wachsen die Absorptionen in den IR-Spektren kontinuierlich. Für diese Phase konnte mittels SPA-LEED keine Überstruktur nachgewiesen werden; es wurden lediglich die der (1x1)-Struktur des Substrates zuzuordnenden Reflexe mit verminderter Intensität beobachtet. Ihre festkörperähnlichen Spektren sind durch breite, polarisationsabhängige Absorptionen gekennzeichnet; sie können von denen der bekannten  $\text{CO}_2$ - bzw.  $\text{N}_2\text{O}$ -Festkörpermodifikationen einerseits durch die geringfügig unterschiedlichen Absorptionsfrequenzen, andererseits aufgrund des um ca. eine Zehnerpotenz niedrigeren Partialdruckes bei der Präparation unterschieden werden. Die Auswertung der Polarisationsabhängigkeit der IR-Spektren läßt eine Korrelationsfeldaufspaltung als Ursache des beobachteten Dubletts unwahrscheinlich erscheinen; Isotopomerenmischungen erlauben jedoch keine endgültige Aussage.

Die Spektren der Hochtemperaturphase werden an in situ unter UHV gespaltenen Einkristallen nur bei Adsorptionstemperaturen oberhalb  $\sim 95$  K ( $\text{CO}_2$ ) bzw.  $\sim 88$  K ( $\text{N}_2\text{O}$ ) erhalten; an allen anders präparierten Oberflächen ist sie - unabhängig von der Adsorptionstemperatur - die alleinige Adsorbatphase.

Experimente zur Temperaturabhängigkeit der Monolagen  $\text{CO}_2$ - bzw.  $\text{N}_2\text{O}$ -MgO(100) zeigen, daß die Tieftemperaturphase im Temperaturintervall zwischen 80 und  $\sim 20$  K stabil ist, keine Phasenumwandlung eintritt und die Spektren sich bezüglich Absorptionsfrequenzen, integralen Absorptionen, Halbwertsbreiten und Linienformen mit der Temperatur nicht signifikant ändern. Als wesentlicher Verbreiterungsmechanismus wird daher eine inhomogene Verbreiterung der Absorptionen angenommen; Beiträge eines  $T_1$ -Mechanismus sind nicht auszuschließen, aber nach einer Abschätzung zumindest für die asymmetrische Streckschwingung  $\nu_3$  mit ca.  $10^6$   $\text{cm}^{-1}$  vernachlässigbar gering. Im Bereich der Knickschwingung  $\nu_2$  können sie jedoch wesentlich zur beobachteten Linienbreite beitragen.

Im Temperaturintervall zwischen 80 und 110 K wird gefunden, daß eine Umwandlung der Tief- in die Hochtemperaturphase bei Temperaturerhöhung über den Umwandlungspunkt möglich ist, wobei der Mechanismus nach den Ergebnissen dieser Arbeit jedoch nicht über eine Umorientierung, sondern über einen Desorptions-Readsorptions-Vorgang zu verlaufen scheint. Der umgekehrte Prozeß, die

Umwandlung aus der Hoch- in die Tieftemperaturphase, wurde bei Belegungen der Oberfläche im Bereich der Monolage unter verschiedensten experimentellen Bedingungen bezüglich Druck, Temperatur und Zeit nie beobachtet, d.h. hat sich die Hochtemperaturphase mit gleicher oder größerer Belegung als die der Monolage der Tieftemperaturphase einmal gebildet, so ist keine Umwandlung in letztere mehr möglich. Bei geringeren Bedeckungen der Hochtemperaturphase als der der Monolage bei 80 K wurde ebenfalls keine Umwandlung, aber unterhalb des Umwandlungspunktes die Koexistenz der beiden Phasen nachgewiesen.

Adsorptionsisothermen und -isobaren der Adsorbate  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ -MgO(100) wurden im Temperaturbereich von 80 bis  $\sim 100$  K aufgenommen. Sie können eindeutig in drei Bereiche eingeteilt werden: die Absorptionen (i) des Untergrundes, (ii) des Korrelationsfelddubletts bei Monolagenbedeckung und (iii) des 3D-Kondensats. Eine 2D-Gasphase wurde im Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht nicht beobachtet; ihre maximale Dichte unter diesen Bedingungen kann aus der experimentellen Empfindlichkeit zu  $< 0.5\%$  der Monolagenbedeckung abgeschätzt werden. Die qualitative Auswertung der Isothermen ist für diese Adsorbate problematisch, da die gemessenen IR-Spektren von der Präparationsgeschwindigkeit abhängen; bei langsamerer Präparation der Schicht werden stark verbreiterte Absorptionen gefunden, und im Bereich des Phasenkoexistenzpunktes kann die Geschwindigkeit sogar bestimmen, welche der Phasen gebildet wird. Durch Vergleich mit dem Verhalten des gut untersuchten Adsorptionssystems  $\text{CO}_2$ -NaCl(100) kann die isostere Adsorptionswärme von  $\text{CO}_2$ -MgO(100) zu  $> 35.7$  kJ/mol abgeschätzt werden; für  $\text{N}_2\text{O}$ -MgO(100) ergibt sich ein kleinerer Wert als für  $\text{CO}_2$ -MgO(100).

Erstmalig gelang der Nachweis isolierter  $\text{CO}_2$ -Moleküle an definierten, in situ im UHV gespaltenen MgO(100)-Einkristallflächen bei einer Adsorptionstemperatur von  $\sim 20$  K durch Einstellen von Belegungen im Submonolagenbereich. Das Spektrum dieser Moleküle ist durch eine polarisationsabhängige Absorption charakterisiert, deren Übergangsdipolmoment (nahezu) parallel zur Oberfläche orientiert ist. Dieses experimentelle Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den Resultaten der einerseits auf Punktladungen, andererseits auf der Entwicklung der elektrischen Multipole basierenden Energie- und Strukturberechnungen, die für das isolierte  $\text{CO}_2$ - bzw.  $\text{N}_2\text{O}$ -Molekül die Orientierung parallel zur Oberfläche und entlang der Verbindungslinie zweier Mg-Kationen ergeben.

Aus ersten Untersuchungen zur Mobilität des Adsorbates und dem Vergleich mit  $\text{CO}_2$ -NaCl(100) wurde für  $\text{CO}_2$ -MgO(100) auf eine Aktivierungsenergie der Diffusion kleiner als 3-4 kJ/mol geschlossen. Die Auswertung des Migrationsweges aus den Energieberechnungen für das isolierte  $\text{CO}_2$ -Molekül an der MgO(100)-Oberfläche ergibt den sehr geringen Wert von 1.86 kJ/mol. Die hohe Mobilität erklärt das Zusammenlaufen der isolierten  $\text{CO}_2$ -Moleküle zu einer kondensierten, wahrscheinlich amorphen Phase bereits bei Proben Temperaturen um 25 K.

Die Dissertation von WETTER [199] weiterführende Messungen zur Adsorption von  $\text{D}_2\text{O}$  an der in situ unter UHV gespaltenen MgO(100)-Oberfläche zeigen, daß die oberhalb von  $\sim 185$  K beobachteten IR-Spektren, die durch drei scharfe, polarisationsabhängige Absorptionen charakterisiert sind, dem Existenzgebiet der mit HAS und LEED beobachteten  $p(3 \times 2)$ -Struktur [70,71] zuzuordnen sind, für die eine Belegungsdichte von einem Wassermolekül je MgO-Ionenpaar angegeben wird [431]. Das zunächst überraschende Fehlen effizienter Wasserstoffbrückenbindungen, die zu signifikanten Intensitätsvergrößerungen und Bandenverbreiterungen um 1-2 Größenordnungen führen können, wird aufgrund des

theoretisch berechneten mittleren O-O-Abstands von 2.94 Å [430] verständlich; für derartig große Werte ist eine Verbreiterung der O-H-Schwingung um  $<10 \text{ cm}^{-1}$  zu erwarten [419].

Die Umwandlung der beiden beobachteten Phasen - der  $c(4 \times 2)$ -Struktur unterhalb und der  $p(3 \times 2)$ -Struktur oberhalb  $\sim 185 \text{ K}$  - ineinander ist bei Gasangebot, welches aufgrund der um 0.3 Wassermoleküle je MgO-Ionenpaar höheren Belegung der  $c(4 \times 2)$ -Phase erforderlich ist, in beide Richtungen vollständig reversibel. Untersuchungen zur Druck- und Temperaturabhängigkeit der Spektren im Bereich des Phasenumwandlungspunktes erlauben die Abschätzung der isosteren Adsorptionswärmen im Koexistenzgebiet zu 76.3 kJ/mol und in der  $p(3 \times 2)$ -Struktur zu 90.3 kJ/mol; die Energiedifferenz kann als Triebkraft der Phasenumwandlung verstanden werden. Aus den im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhaltenen Resultaten sowie Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen konnte ein Phasendiagramm für das Adsorptionssystem Wasser-MgO(100) aufgestellt werden.

Die im Verlauf dieser Arbeit gewonnenen, vielfältigen Resultate für die Adsorptionssysteme  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ -MgO(100) wie auch die ergänzenden Messungen am System  $\text{D}_2\text{O}$ -MgO(100) werfen eine ganze Reihe neuer Fragestellungen auf. Insbesondere scheint der Präparation der MgO(100)-Spaltflächen eine wesentliche Bedeutung zuzukommen. Wünschenswert sind daher systematische Studien der lokalen Defektstruktur der MgO(100)-Spaltfläche unter verschiedenen Präparationsbedingungen, wie Spaltung unter Raumluft, trockener Stickstoffatmosphäre und UHV-Bedingungen, und vor allem unter Berücksichtigung der chemischen Identität der Defekte. Bedeutsam ist in diesem Zusammenhang sicherlich die Adsorption von Wasser, die in dem Ruf steht, die Oberfläche irreversibel zu schädigen; sie kann unter Umständen vor allem dann besonders wichtig sein, wenn es zu der hier in LEED- und AFM-Experimenten nach Spaltung des MgO-Kristalls gefundenen Aufladung der Oberfläche kommt. Von systematischen Untersuchungen der Änderung der Oberflächenmorphologie als Funktion des Wasserdampfpartialdruckes können Hinweise erwartet werden, die z.B. erklären, warum allein auf den UHV-Spaltflächen die hochgeordnete Tieftemperaturphase von  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ -MgO(100) beobachtet wird.

Bezüglich der Adsorption von  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  an MgO(100) mußten einige Fragestellungen unbeantwortet bleiben. Die Struktur der Tieftemperaturphase mit  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Translationssymmetrie konnte nicht zweifelsfrei bestimmt werden. Zu klären ist insbesondere, ob die beobachteten Linienformen, die nicht im Einklang mit einem "idealen" Korrelationsfelddublett stehen, durch die Existenz von mehr als zwei Absorptionen begründet sind, oder hierfür ob Effekte wie z.B. variable Domänengrößen und -formen verantwortlich sind. Ein experimenteller Unsicherheitsfaktor liegt hier in der durch den Spaltprozeß induzierten Domänenungleichverteilung; sie kann unter Umständen durch einen anderen Spaltmechanismus, wie er z.B. bei den HAS-Experimenten erfolgreich eingesetzt wurde [317], eliminiert werden.

Parallel zur Fortführung der systematischen Messungen der polarisationsabhängigen Spektren der Tieftemperaturphase und ihrer Auswertung im geometrischen Modell verspricht eine Weiterführung der theoretischen Modellierung mittels Spektrenberechnungen sowie Energie- und Strukturberechnungen, eventuell unter Berücksichtigung höherer elektrischer Multipolmomente, die Absicherung der Strukturparameter. Ergänzend sollte die theoretische Beschreibung der Reflexions-IR-Spektren angestrebt werden.

Auch im Bereich der Adsorbathermodynamik sind weitere Messungen wünschenswert, um insbesondere Zugang zu den Adsorptionswärmern der untersuchten Systeme zu gewinnen. In Anbetracht der in der vorliegenden Arbeit gefundenen Überlagerung kinetischer und thermodynamischer Phänomene scheint jedoch selbst unter Annahme einer verbesserten Druck- und Temperaturkontrolle und einem noch weiter verringerten Basisdruck ein Erfolg fraglich.

Im Bereich der Oberflächendiffusion können Verbesserungen gegenüber den hier vorgestellten Messungen durch eine Absenkung der minimal erreichbaren Temperatur auf unter 20 K sowie eine genauere Kontrolle und schnellere Einstellung der zur Diffusion führenden Temperatursprünge erwartet werden. In Anbetracht der ungenügenden Zeitauflösung der eingesetzten FTIR-Spektrometer scheinen hier aber auch andere Wege, wie z.B. die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten mittels Puls laser-induzierter thermischer Desorption, erfolgversprechend.

Für das Adsorptionssystem Wasser-MgO(100) ist eine Vielzahl von Experimenten mittels FTIR-Spektroskopie anzustreben, die aufgrund der Nachweisempfindlichkeit bislang nicht ausgeführt werden konnten. Eine Steigerung der Nachweisempfindlichkeit um etwa eine Größenordnung verspricht die Anwendung von ATR-Spektroskopie, deren Einsatz jedoch Modifikationen des experimentellen Aufbaus erfordert; insbesondere muß beachtet werden, daß auch für diese Kristalle die Spaltung unter UHV-Bedingungen erfolgen muß. Mit einer deutlich gesteigerten Nachweisempfindlichkeit wären sowohl für die  $c(4 \times 2)$ - als auch für die  $p(3 \times 2)$ -Struktur systematische Messungen zur Polarisationsabhängigkeit bei senkrechtem Strahlungseinfall, Untersuchungen von Isotopomerenmischungen, Isothermen, Isobaren usw. möglich, die eine qualitative Auswertung und Bestimmung bezüglich Struktur, Thermodynamik und Dynamik erlauben könnten. Besonders interessant ist in diesem Zusammenhang die Klärung der Struktur der  $p(3 \times 2)$ -Phase, für die drei IR-Absorptionen gefunden wurden und für die aufgrund der nachgewiesenen Gleitspiegelebene parallel zur kurzen Kante der Elementarzelle auf ein Korrelationsfeld zu schließen ist.

## Anhang A: Reflexions-FTIR-Spektroskopie am Adsorbat CO-MgO(100)

Die in Kapitel 5.3.2 beschriebenen Experimente zur Adsorption von CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>O-MgO(100) in Reflexionsgeometrie zeigen Banden invertiert als erhöhte Reflektivität. Aufgrund dieser Beobachtung wurden Messungen in Reflexion auch am System CO-MgO(100) durchgeführt, um zu prüfen, ob es sich bei diesem Verhalten um eine systeminhärente Eigenschaft oder ein allgemeineres Phänomen handelt. Um einen Einstieg in das Adsorptionssystem CO an MgO(100) zu geben, werden in den folgenden Tabellen die relevanten physikalischen und spektroskopischen Daten des CO zusammengefaßt.

Kernabstand C-O	1.128 Å
Gitterkonstante	
α-Phase (stabil bei T < 61.55 K)	kubisch flächenzentriert a = 5.64 Å (bei T = 20 K)
β-Phase (stabil bei 61.55 < T < 68.09 K)	hexagonal a = 4.12 Å; c = 6.80 Å
Umwandlungsenthalpie α- und β-Phase	632.6 J·mol <sup>-1</sup>
kritische Daten	T <sub>k</sub> = 132.91 K p <sub>k</sub> = 35.96 bar ρ <sub>k</sub> = 0.301 g·cm <sup>-3</sup> V <sub>k</sub> = 93 cm <sup>3</sup> /mol
Tripelpunkt	T <sub>t</sub> = 68.09 K p <sub>t</sub> = 153.3 mbar
Schmelzpunkt unter Normaldruck	68.172 K
Siedepunkt unter Normaldruck	81.638 K
Schmelzwärme	839.7 kJ·mol <sup>-1</sup> (T <sub>t</sub> )
Verdampfungswärme	6.041 kJ·mol <sup>-1</sup> (K)
Dipolmoment	0.112 ± 0.005 D
Quadrupolmoment	(-2.5 ± 0.13) · 10 <sup>-26</sup> esE·cm <sup>2</sup>
Polarisierbarkeit in der Gasphase	α <sub>e  </sub> = 2.7 Å <sup>3</sup> ; α <sub>e⊥</sub> = 1.6 Å <sup>3</sup> α <sub>v</sub> (v <sub>1</sub> ) = 0.057 Å <sup>3</sup>

Tab. A.1: Physikalische Daten des Kohlenmonoxids (entnommen aus [205]).

CO besitzt als zweiatomiges Molekül nur eine Normalschwingung, die infrarotaktive Streckschwingung  $\nu_1$ . In Tabelle 2.10 sind die Schwingungsfrequenzen zweier Isotopomere in der Gasphase und im Festkörper zusammengefaßt.

Gasphase	$\nu_1$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	2143.274
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	2096.1
Festkörper	$\nu_1$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	2138.978
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	2094.293

Tab. A.2: Schwingungsfrequenzen ausgewählter CO-Isotopomere in der Gasphase und im Festkörper [205,437].

Detaillierte FTIR-spektroskopische Untersuchungen zur Adsorption von CO an MgO(100) wurden im Arbeitskreis HEIDBERG von KANDEL durchgeführt [191,192,196,197]; dabei wurden zwei verschiedene Adsorbatphasen gefunden, die reversibel ineinander umgewandelt werden können. Die Hochtemperaturphase ist gekennzeichnet durch eine p-polarisierte Absorption, deren Frequenz mit zunehmender Belegung von ca.  $2160\text{ cm}^{-1}$  auf  $2150\text{ cm}^{-1}$  verschoben wird und deren Halbwertsbreite gleichzeitig von  $10\text{ cm}^{-1}$  auf  $4\text{ cm}^{-1}$  abnimmt. Für diese Phase konnte mit HAS [69] eine (1x1)-Gittersymmetrie bestimmt werden; es liegt vermutlich ein Gittergas vor. Unterhalb von 45 K wird eine dichtere, geordnete Struktur mit c(4x2)-Translationssymmetrie beobachtet. Im IR-Spektrum werden in p-Polarisation drei Absorptionen bei  $2151.5$ ,  $2137.5$  und  $2132.5\text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen, von denen letztgenannte auch in s-Polarisation beobachtbar ist. Die hochfrequente Absorption wird einem senkrecht zur Oberfläche orientierten Molekül zugeordnet, die anderen beiden Absorptionen entsprechen der In- und der Außer-Phase-Schwingung eines Korrelationsfelddubletts, dessen Moleküle um denselben Neigungswinkel entgegengesetzt zueinander verkippt sind.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Reflexionsmessung zur Adsorption von CO an MgO(100) durchgeführt. Unter isobaren Bedingungen wurde dabei die Temperatur ausgehend von 50 K schrittweise unter den Phasenumwandlungspunkt erniedrigt und anschließend wieder erhöht; die erhaltenen Spektren sind in Abbildung A.1 dargestellt.

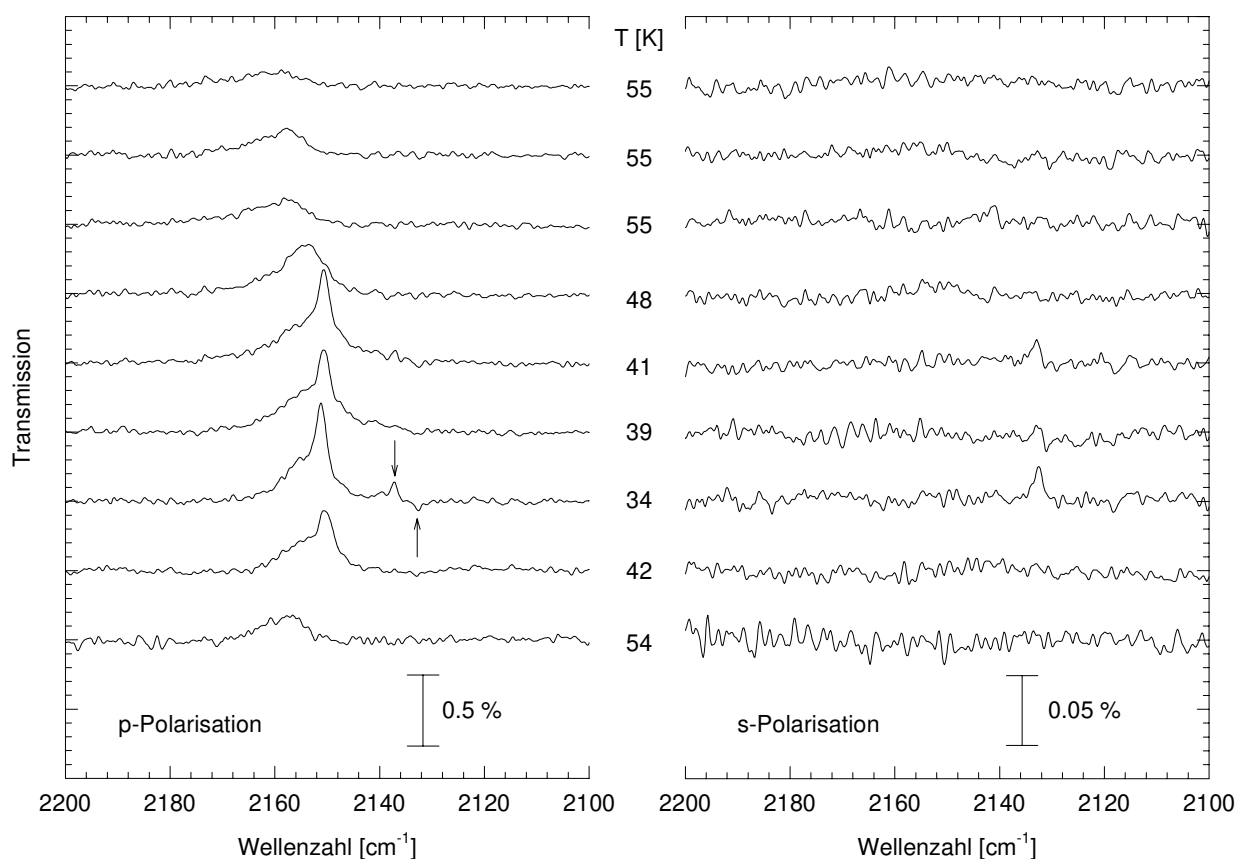


Abb. A.1: Polarisierte IR-Spektren des Adsorbates CO-MgO(100) bei isobarer Dosierung von  $p(\text{CO}) = 5 \cdot 10^{-9}$  mbar und sukzessiver Temperaturerniedrigung und -erhöhung. Die Temperaturen sind in der Abbildung angegeben. Bruker IFS 120 HR; InSb-Detektor; Auflösung  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ ; Reflexionsgeometrie; Einfallswinkel zur Oberflächennormale  $67.5^\circ$ .

Auch für das Adsorptionssystem CO-MgO(100) wird in den Reflexionsmessungen das oben beschriebene Verhalten gefunden; ausgehend von der p-polarisierten Absorption der Hochtemperaturphase bei ca.  $2160 \text{ cm}^{-1}$  und 55 K wird bei Temperaturerniedrigung eine Verschiebung der Frequenz und Verschmälerung der Absorption gefunden. Bei 41 K werden Spektren beobachtet, die der Tieftemperaturphase zuzuordnen sind; sie sind auch hier durch drei Absorptionen gekennzeichnet, von denen eine Bande auch in s-Polarisation beobachtbar ist. Temperaturerhöhung auf 54 K zeigt den reversiblen Phasenübergang in die Hochtemperaturphase.

Um das spektrale Verhalten insbesondere der beiden niederfrequenten, wenig intensiven Absorptionen zu zeigen, wird in Abbildung A.2 das Spektrenpaar bei 34 K vergrößert dargestellt. Wie bereits für  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ -MgO(100) werden auch für CO-MgO(100) in den IR-Spektren in Reflexion sowohl Absorptionen als auch erhöhte Reflektivität gefunden. Im p-polarisierten Spektrum sind die beiden hochfrequenten Banden invertiert, während die niederfrequente Bande als Absorption auftritt; sie ist aber in s-Polarisation, wo sie als einzige detektiert wird, ebenfalls invertiert zu beobachten.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, daß erhöhte Reflektivität nicht allein in den Systemen  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ -MgO(100) beobachtet wird. Die hier vorgestellten Experimente geben keine weiteren Anhaltspunkte über die Ursache des Effektes und konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch nicht weiter behandelt werden. Von großem Interesse wäre sicherlich, die vorgestellte

Methode der Spektrenberechnung dahingehend zu modifizieren, daß eine Beschreibung auch von Reflexionsspektren möglich wird.

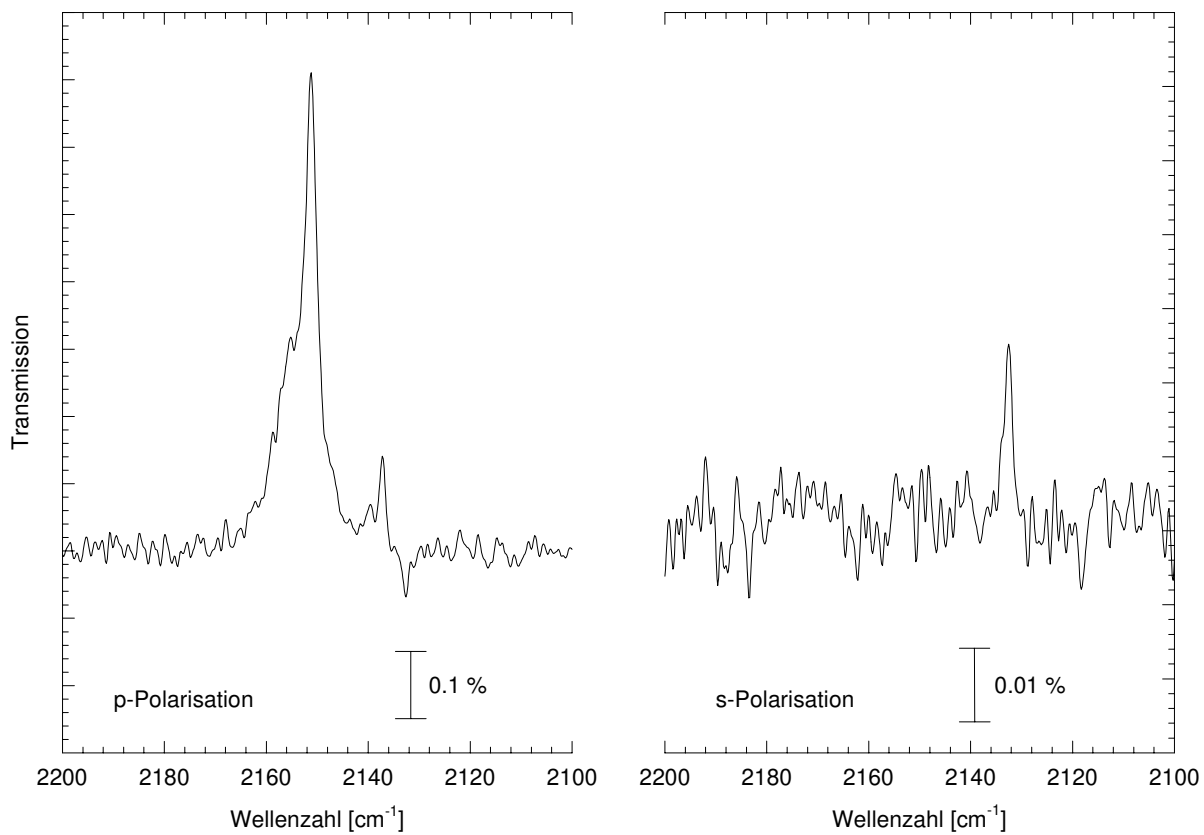


Abb. A.2: P- und s-polarisiertes IR-Spektrum der c(4x2)-Monolage von CO-MgO(100) bei 34 K, aufgenommen in Reflexionsgeometrie; vergrößerter Ausschnitt aus Abbildung A.1.



## Anhang B: Untersuchungen zur Adsorption von OCS an MgO(100) mit polarisierter Transmissions-FTIR-Spektroskopie

Um zunächst eine Verbindung zwischen den im Rahmen der vorliegenden Arbeit detailliert untersuchten Adsorptionssystemen der isoelektronischen Moleküle CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O adsorbiert an MgO(100) zu der Adsorption des zu ihnen homologen Moleküls OCS an MgO(100) herzustellen, werden in Tabelle B.1 ausgewählte physikalische Daten von OCS zusammengestellt.

Kernabstand C-O C-S	1.1154 Å 1.563 Å
Gitterkonstante (rhomboedrisch)	4.08 Å (1 OCS / Zelle) $\alpha = 99^\circ$
Tripelpunkt	$T_t = -105.0 \text{ }^\circ\text{C}$ $p_t = 2500 \text{ bar}$
Verdampfungswärme	4.42 kJ·mol <sup>-1</sup> (K)
Trägheitsmoment	82.88·10 <sup>-40</sup> g·cm <sup>2</sup>
Dipolmoment	0.709 D [438]
Quadrupolmoment	-0.77·10 <sup>-26</sup> esE·cm <sup>2</sup> [439]
Polarisierbarkeit (Gasphase)	$\alpha_{e  } = 7.69 \text{ \AA}^3$ ; $\alpha_{e\perp} = 3.79 \text{ \AA}^3$ $\alpha_v (v_3) = 0.62 \text{ \AA}^3$ [440] $\alpha_v (v_{2a}) = \alpha_v (v_{2b}) = 0.02 \text{ \AA}^3$ [440] $\alpha_v (v_3) = 0.05 \text{ \AA}^3$ [440]

Tab. B.1: Physikalische Daten des Carbonylsulfids (entnommen aus [441], soweit nicht anders angegeben).

In Tabelle B.2 sind die spektroskopischen Daten des Adsorptivs OCS zusammengefaßt; es hat als dreiatomiges, lineares Molekül vier Fundamentalschwingungen, die alle IR-aktiv sind. Die natürliche Isotopomerenzusammensetzung des OCS, die in der vorliegenden Arbeit ausschließlich eingesetzt wurde, führt zu folgenden relativen Häufigkeiten: <sup>16</sup>O<sup>12</sup>C<sup>32</sup>S = 100, <sup>16</sup>O<sup>12</sup>C<sup>34</sup>S = 4.421, <sup>16</sup>O<sup>13</sup>C<sup>32</sup>S = 1.112, <sup>16</sup>O<sup>13</sup>C<sup>34</sup>S = 0.040 und <sup>18</sup>O<sup>12</sup>C<sup>32</sup>S = 0.020.

Interessant für das Grundverständnis der Adsorption einfacher Moleküle an Isolatoreinkristalloberflächen ist hier insbesondere der Einfluß der veränderten elektrischen Momente; sie sind, zusammen mit den Schwingungsfrequenzen und den Kristallgittertypen, in Tabelle B.3 vergleichend für die homologen Moleküle aufgeführt. Im Gegensatz zu CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O weist OCS ein beachtliches Dipolmoment auf, besitzt aber nur ein relativ kleines Quadrupolmoment. Von ebenfalls großer Bedeutung scheint die Änderung des Kristallgitters von kubisch zu orthorhombisch, durch das von vornherein eine andere Adsorptionsgeometrie auf der Unterlage zu erwarten ist; sie wurde im Adsorptionssystem OCS-NaCl(100) auch gefunden [75].

Gasphase	$\nu_1$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_2$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_3$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$2\nu_3$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Literatur
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$	859.0	520.36	2062.20	4101.40	[442]
		520.40	2062.03	4101.44	[443]
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$		519.58	2061.22	4099.9	[442]
				4099.78	[443]
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$		504.96	2009.20	3996.50	[442]
			2009.00	3996.51	[443]
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{34}\text{S}$			1971.60		[444]
$^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$	838.0	515.00	202.10	4030.40	[444]
		514.91	2026.20	4030.75	[443]
Festkörper	$\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]		
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$	856.3	518.50	2005		[440]
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$	845.5				[440]
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$			1983		[440]

Tab. B.2: Schwingungsfrequenzen ausgewählter OCS-Isotopomere in der Gasphase und im Festkörper.

Normalschwingungen			
	symmetrische Streckschwingung $\nu_1$	Knickschwingung $\nu_{2a,b}$	asymmetrische Streckschwingung $\nu_3$
$\text{CO}_2$	1388.2 $\text{cm}^{-1}$ *	667.4 $\text{cm}^{-1}$	2349.1 $\text{cm}^{-1}$
$\text{N}_2\text{O}$	1285.0 $\text{cm}^{-1}$	588.8 $\text{cm}^{-1}$	2223.5 $\text{cm}^{-1}$
OCS	859.0 $\text{cm}^{-1}$	520.4 $\text{cm}^{-1}$	2062.2 $\text{cm}^{-1}$
Elektrische Momente			
$\text{CO}_2$	$\mu = 0$ D	$Q = -4.3 \cdot 10^{-26}$ esE $\text{cm}^2$	
$\text{N}_2\text{O}$	$\mu = -0.3$ D	$Q = -4.4 \cdot 10^{-26}$ esE $\text{cm}^2$	
OCS	$\mu = -0.709$ D	$Q = -0.77 \cdot 10^{-26}$ esE $\text{cm}^2$	
Kristallgitter			
$\text{CO}_2$	kubisch (4)	$a=b=c=5.64$ Å	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
$\text{N}_2\text{O}$	kubisch (4)	$a=b=c=5.66$ Å	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
OCS	orthorhombisch (4)	$a=6.34$ Å, $b=5.52$ Å, $c=9.0$ Å	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

Tab. B.3: Vergleich einiger physikalischer Konstanten von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , OCS.

Bei der erstmaligen Untersuchung des Adsorbates OCS-MgO(100) wurde der Partialdruck des OCS bei 80 K schrittweise erhöht. Die zugehörigen FTIR-Spektren sind in Abbildung B.1 dargestellt. Ausgehend von einer breiten, polarisationsabhängigen Absorption bei  $p(\text{OCS}) = 5 \cdot 10^{-9}$  mbar wurden bei Druckerhöhung auf  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar nur Spektren beobachtet, deren Absorptionsfrequenzen in guter Übereinstimmung mit denen des 3D-Kondensats des OCS stehen.

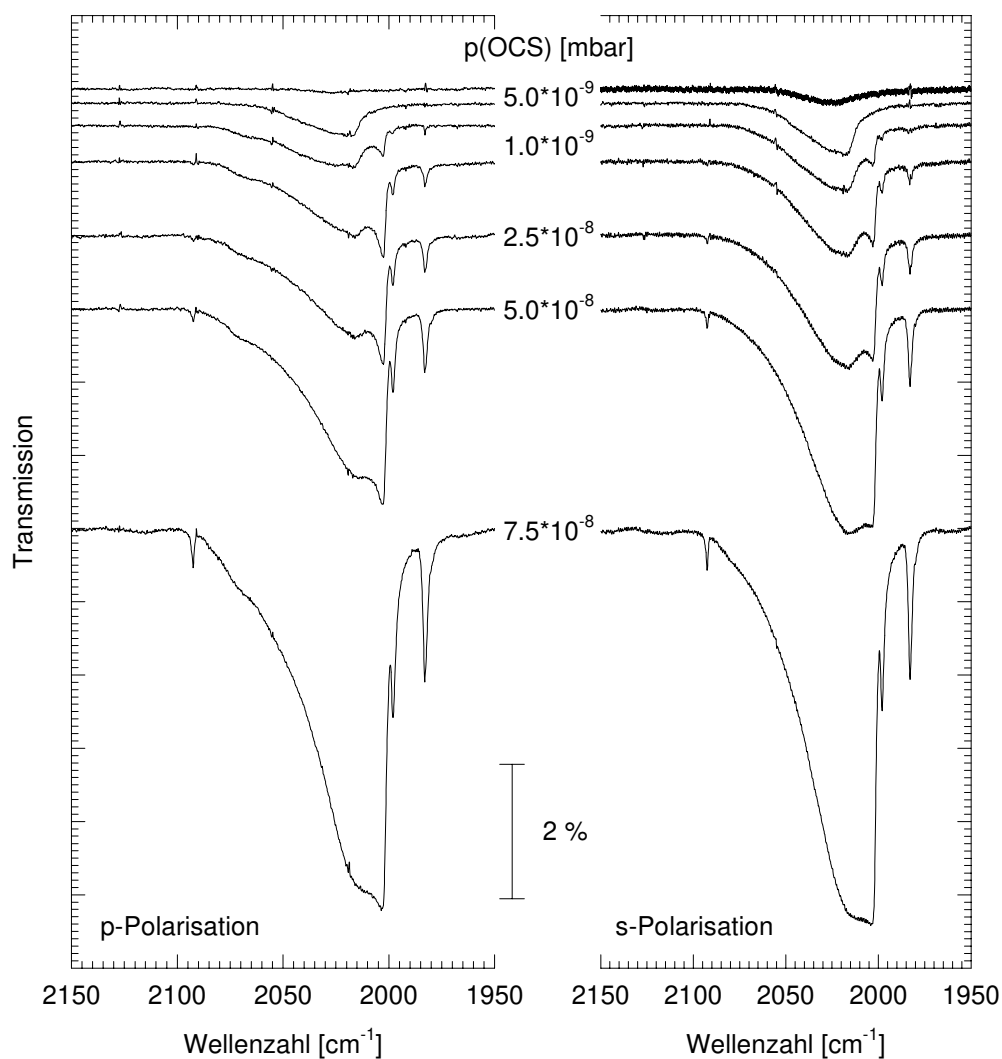


Abb. B.1: Polarisationsabhängige FTIR-Spektren des Systems OCS-MgO(100) bei 80 K und langsamer Erhöhung der Gasdosierung. Die Partialdrücke  $p(\text{OCS})$  sind in der Abbildung angegeben. Bruker IFS 113v; InSb-Detektor; Auflösung  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ ; Einfallswinkel  $45^\circ$ .

In einem weiteren Experiment wurde die Adsorption unter isobaren Bedingungen untersucht. Bei einem konstanten Dosierungsdruck von  $p(\text{OCS}) = 1 \cdot 10^{-8}$  mbar wurde, ausgehend von  $T = 120 \text{ K}$ , schrittweise die Temperatur um jeweils  $5 \text{ K}$  erniedrigt und danach die Aufnahme von mindestens zwei Spektrenpaaren gestartet. Erst bei einer Temperatur von ca.  $100 \text{ K}$  scheinen die ersten Absorptionen nachweisbar. Bei  $95 \text{ K}$  wächst eindeutig eine polarisationsabhängige Absorption bei  $\sim 2025 \text{ cm}^{-1}$ . Die IR-Spektren dieser Isobare von OCS an MgO(100) sind in Abbildung B.2 dargestellt.

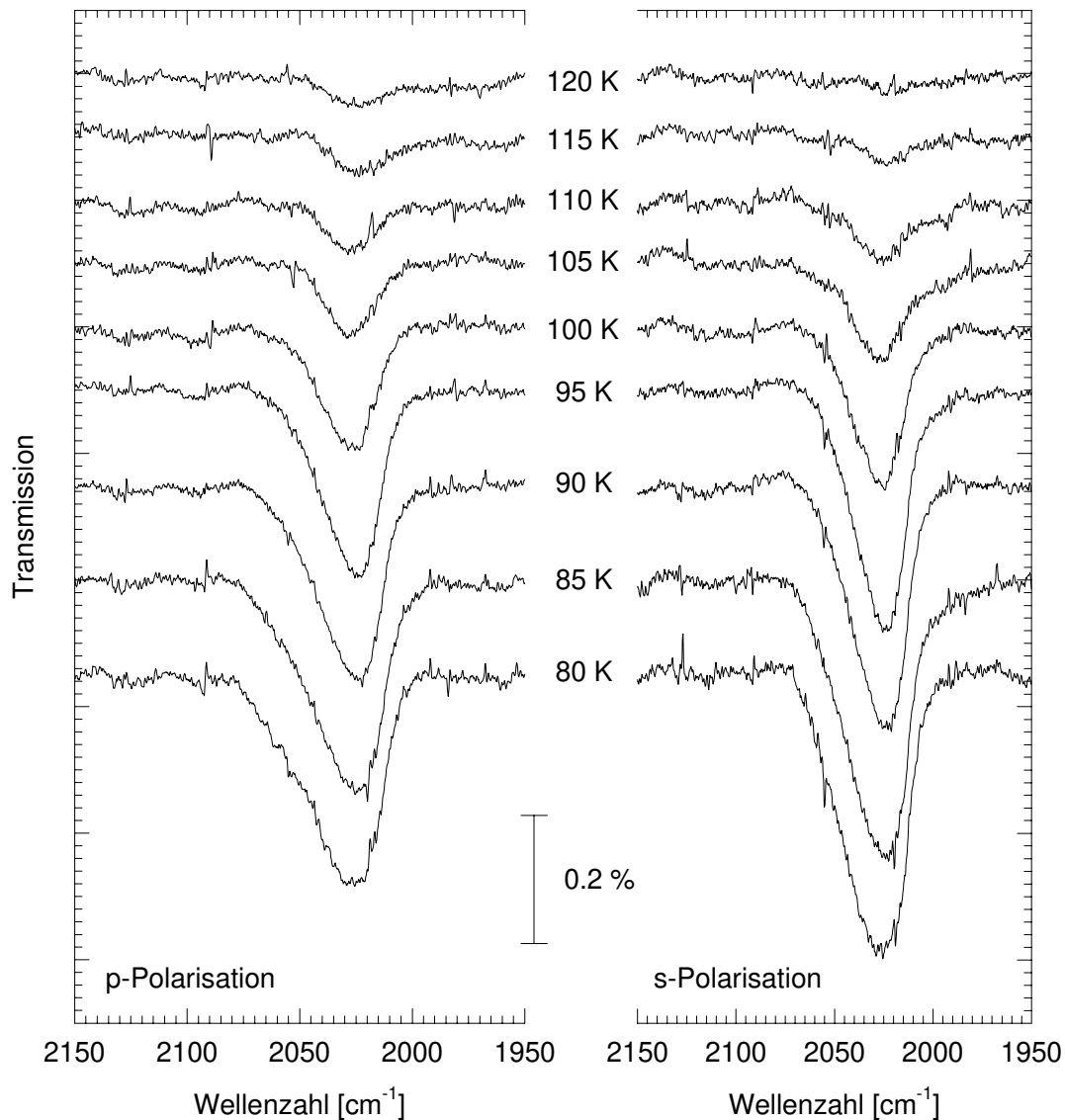


Abb. B.2: Polarisationsabhängige IR-Spektren des Systems OCS-MgO(100) unter isobaren Bedingungen bei Temperaturerniedrigung. Die Adsorptionstemperaturen sind in der Abbildung angegeben.  $p(\text{OCS}) = 1 \cdot 10^{-8}$  mbar; Bruker IFS 113v; InSb-Detektor; Auflösung  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ ; Einfallswinkel  $45^\circ$ .

In Abbildung B.3 sind bei einer Adsorptionstemperatur von 80 K und einem Präparationsdruck von  $p(\text{OCS}) = 3 \cdot 10^{-9}$  mbar gemessene polarisationsabhängige IR-Spektren des Systems OCS-MgO(100) dargestellt. Unter konstanten experimentellen Bedingungen wurde hier das Aufwachsen der Schicht als Funktion der Zeit verfolgt; der Zeitbedarf für die Aufnahme eines Spektrenpaares betrug ca. 15 Minuten. Wie bereits in der Abbildung B.2 gezeigt, wächst auch unter diesen experimentellen Bedingungen eine schwach polarisationsabhängige Absorption bei  $\sim 2025 \text{ cm}^{-1}$ , die als Funktion der Zeit bei konstanter Absorptionsfrequenz kontinuierlich an Intensität gewinnt. Mit zunehmender Belegung werden drei weitere Absorptionen detektiert, die kontinuierlich wachsen.

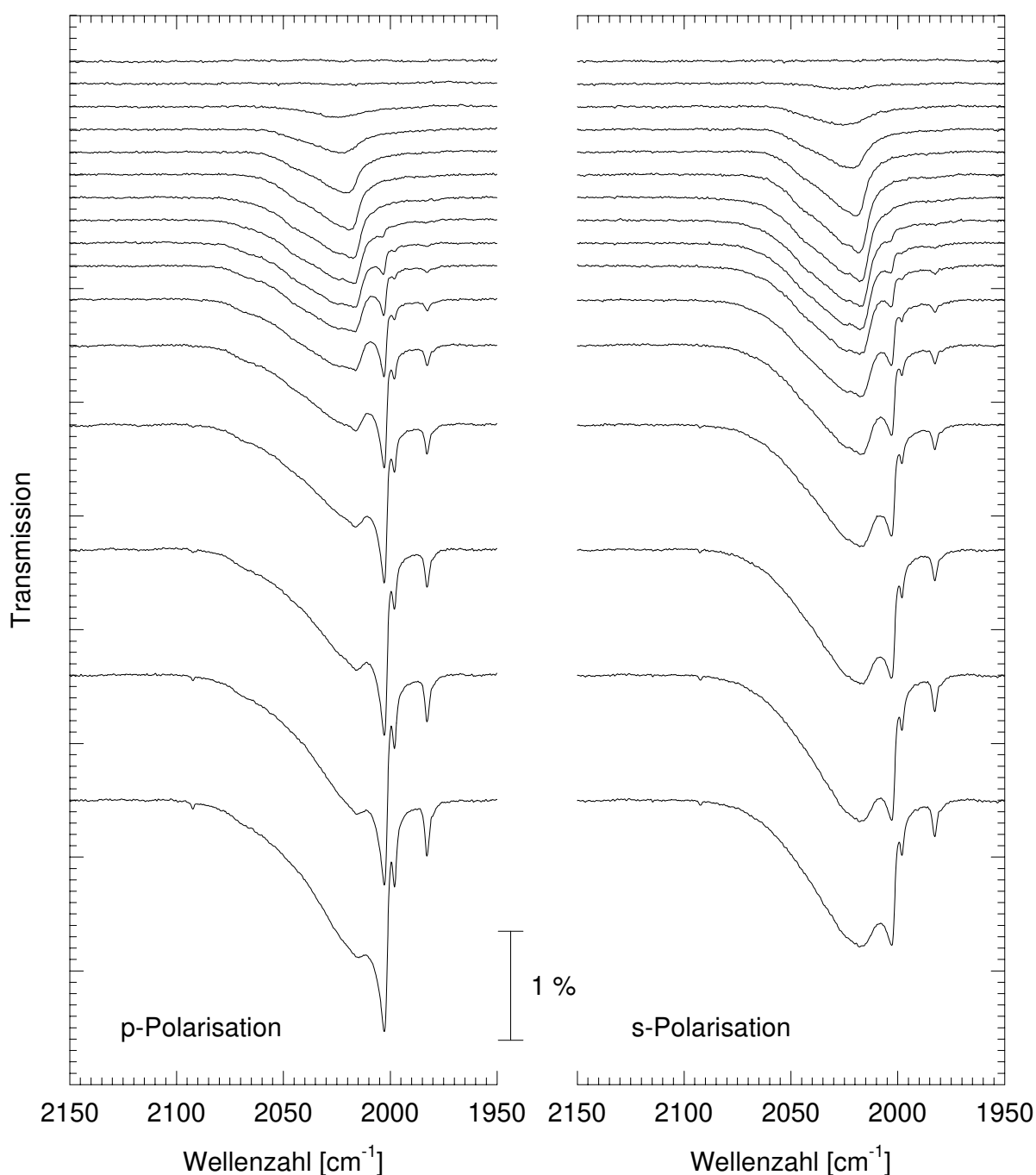


Abb. B3: Polarisationsabhängige IR-Spektren von OCS an MgO(100), aufgenommen als Funktion der Zeit unter konstanten experimentellen Bedingungen.  $T = 80 \text{ K}$ ;  $p(\text{OCS}) = 3 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ ; Bruker IFS 113v; InSb-Detektor; Auflösung  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ ; Einfallswinkel  $45^\circ$ .

Diese ersten Experimente am Adsorptionssystem OCS-MgO(100) zusammenfassend kann festgestellt werden, daß bei kleinen Belegungen eine schwach polarisationsabhängige Absorption um  $2025 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Breite von annähernd  $50 \text{ cm}^{-1}$  beobachtbar ist. Der Vergleich der Breite mit den an NaCl(100) [445] gemessenen Absorptionen deutet auf eine geringe Ordnung in der Schicht hin; sie könnte darauf zurückzuführen sein, daß aufgrund der stark unterschiedlichen Kristallgitter des MgO und des OCS kein "Einrasten" der Strukturen möglich ist. Eine Sättigung der Adsorbatphase wurde nicht beobachtet; vielmehr wurden drei weitere Absorptionen gefunden, die dem OCS-Festkörper zuzuordnen sind.

## Anhang C: Definition der elektrischen Feldstärkenquadrate

Nach dem Zweischicht-Modell der Adsorption sind die Komponenten des Vektors des externen elektrischen Feldes, dividiert durch die des Bezugsmediums an der Kristallvorderseite, gegeben durch

$$\left( \frac{E_x}{|\bar{E}_0|} \right)_V^2 = \cos^2 \alpha \cdot |1 - r_{12}^p|^2 \cdot \sin^2 \delta = \cos^2 \alpha \cdot |t_{21}^p|^2 \cdot \frac{1}{n^2} \cdot \sin^2 \delta \quad \text{C1}$$

$$\left( \frac{E_y}{|\bar{E}_0|} \right)_V^2 = |1 + r_{12}^s|^2 \cdot \cos^2 \delta = |t_{21}^s|^2 \cdot \frac{p_1^2}{p_2^2} \cdot \cos^2 \delta \quad \text{C2}$$

$$\left( \frac{E_z}{|\bar{E}_0|} \right)_V^2 = \sin^2 \alpha \cdot |1 + r_{12}^p|^2 \cdot \sin^2 \delta = \sin^2 \alpha \cdot |t_{21}^p|^2 \cdot \frac{q_1^2}{q_2^2 \cdot n^2} \cdot \sin^2 \delta \quad \text{C3}$$

und an der Kristallrückseite durch

$$\left( \frac{E_x}{|\bar{E}_0|} \right)_R^2 = \cos^2 \alpha \cdot |t_{21}^p|^2 \cdot \frac{p_1}{p_2} \cdot \sin^2 \delta \quad \text{C4}$$

$$\left( \frac{E_y}{|\bar{E}_0|} \right)_R^2 = |t_{21}^s|^2 \cdot \frac{p_1}{p_2} \cdot \cos^2 \delta \quad \text{C5}$$

$$\left( \frac{E_z}{|\bar{E}_0|} \right)_R^2 = \sin^2 \alpha \cdot |t_{21}^p|^2 \cdot \frac{p_1}{p_2} \cdot \sin^2 \delta \quad \text{C6}$$

mit: den Reflexionskoeffizienten  $r_{12}^s$  und  $r_{12}^p$  bei s- und p-Polarisation

$$r_{12}^s = \frac{p_1 - p_2}{p_1 + p_2} \quad \text{und} \quad r_{12}^p = \frac{q_1 - q_2}{q_1 + q_2} \quad , \quad \text{C7}$$

den Transmissionskoeffizienten  $t_{21}^s$  und  $t_{21}^p$  bei s- und p-Polarisation

$$t_{21}^s = \frac{2 \cdot p_2}{p_1 + p_2} \quad \text{und} \quad t_{21}^p = \frac{2 \cdot q_2 \cdot n_2}{(q_1 + q_2) \cdot n_1} \quad , \quad \text{C8}$$

den Konstanten  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $q_1$  und  $q_2$

$$p_1 = n_1 \cdot \cos \alpha \qquad p_2 = n_2 \cdot (1 - n_2^{-2} \cdot \sin^2 \alpha)^{1/2}$$

$$q_1 = \frac{1}{n_1} \cdot \cos \alpha \qquad q_2 = \frac{1}{n_2} \cdot (1 - n_2^{-2} \cdot \sin^2 \alpha)^{1/2}$$

sowie  $n_1 = 1$       Vakuum  
 $n_2 = n$       Kristall  
 $\alpha$       Einfallswinkel der Strahlung  
 $\delta$       Polarisation der einfallenden Strahlung.

Für Messungen in Transmission können die Summen der elektrischen Feldstärkenquadrate der Vorder- und Rückseite wie folgt zusammengefaßt werden:

$$\left( \frac{E_x}{\bar{E}_0} \right)^2 = \cos^2 \alpha \cdot \sin^2 \delta \cdot f_x^2 \qquad \text{mit:} \qquad f_x^2 = \left| 1 - r_{12}^p \right|^2 + \frac{p_1}{p_2} \cdot \left| t_{21}^p \right|^2 \qquad \text{C9}$$

$$\left( \frac{E_y}{\bar{E}_0} \right)^2 = \cos^2 \delta \cdot f_y^2 \qquad \text{mit:} \qquad f_y^2 = \left| 1 + r_{12}^s \right|^2 + \frac{p_1}{p_2} \cdot \left| t_{21}^s \right|^2 \qquad \text{C10}$$

$$\left( \frac{E_z}{\bar{E}_0} \right)^2 = \sin^2 \alpha \cdot \sin^2 \delta \cdot f_z^2 \qquad \text{mit:} \qquad f_z^2 = \left| 1 + r_{12}^p \right|^2 + \frac{p_1}{p_2} \cdot \left| t_{21}^p \right|^2 \qquad \text{C11}$$

Die hier vorgestellten Gleichungen für die elektrischen Feldstärkenquadrate finden in dieser Form Eingang in die Berechnung von IR-Spektren an Isolatoroberflächen, deren Grundlagen in Kapitel 3.1.1.1 kurz vorgestellt und deren Resultate für die Adsorbate  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  in Kapitel 6.1 gezeigt und diskutiert werden.

## Anhang D: Isotopomerenmischungen $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$ an $\text{MgO}(100)$ bei 80 K

Wie in Kapitel 5.2.1.2 angesprochen wurden die Experimente zur Untersuchung der Isotopomerenmischungen von  $^{12}\text{CO}_2$  und  $^{13}\text{CO}_2$  an zwei verschiedenen, in situ unter UHV präparierten  $\text{MgO}(100)$ -Oberflächen durchgeführt. Die bei Variation des Mischungsverhältnisses der beiden Isotopomere erhaltenen Resultate sind für die beiden untersuchten Oberflächen vergleichbar, so daß ein Effekt der Oberfläche ausgeschlossen werden kann. In Abbildung D.1 sind die polarisationsabhängigen IR-Spektren als Funktion des Mischungsverhältnisses  $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$  dargestellt; es wurde sowohl massenspektroskopisch als auch anhand der integralen Absorption ermittelt und ist in der Abbildung angegeben.

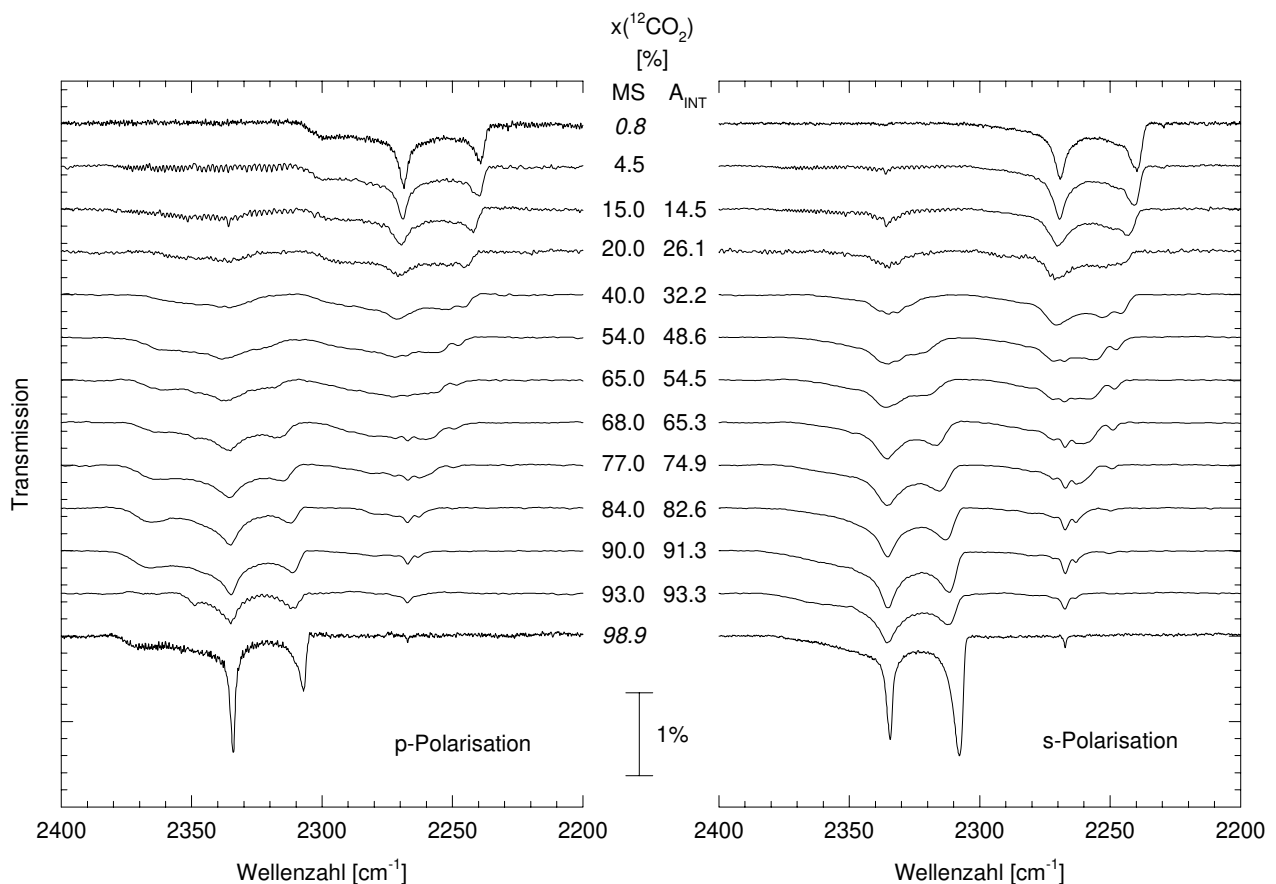


Abb. D.1: P- und s-polarisierte Spektren der Monolage  $\text{CO}_2$  adsorbiert an  $\text{MgO}(100)$  bei Variation des Mischungsverhältnisses der Isotopomere  $^{12}\text{CO}_2$  und  $^{13}\text{CO}_2$  bei 80 K und  $p(\text{CO}_2) = 5 \cdot 10^{-9}$  mbar. Der Anteil des Isotopomers  $x(^{12}\text{CO}_2)$  ist in der Abbildung angegeben. Der Einfallswinkel betrug  $45^\circ$ , die Auflösung  $0.22 \text{ cm}^{-1}$  für die reinen Isotopomere und  $0.44 \text{ cm}^{-1}$  für die Mischungen.

Der durch Spektrenentfaltung ermittelte Frequenzverlauf der in Abbildung D.1 als Absorption klar erkennbaren Banden als Funktion des Anteils  $x(^{12}\text{CO}_2)$  in der Mischung ist in Abbildung D.2 dargestellt. Er entspricht völlig dem in Abbildung 5.54 gezeigten, so daß das dort Gesagte auch für die hier dargestellten Spektren Gültigkeit besitzt. Ein Einfluß durch die Präparation bzw. durch die Qualität der Ober-



fläche auf die  $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$ -Isotopomerenmischexperimente an  $\text{MgO}(100)$  bei  $T = 80\text{ K}$  ist daher auszuschließen.

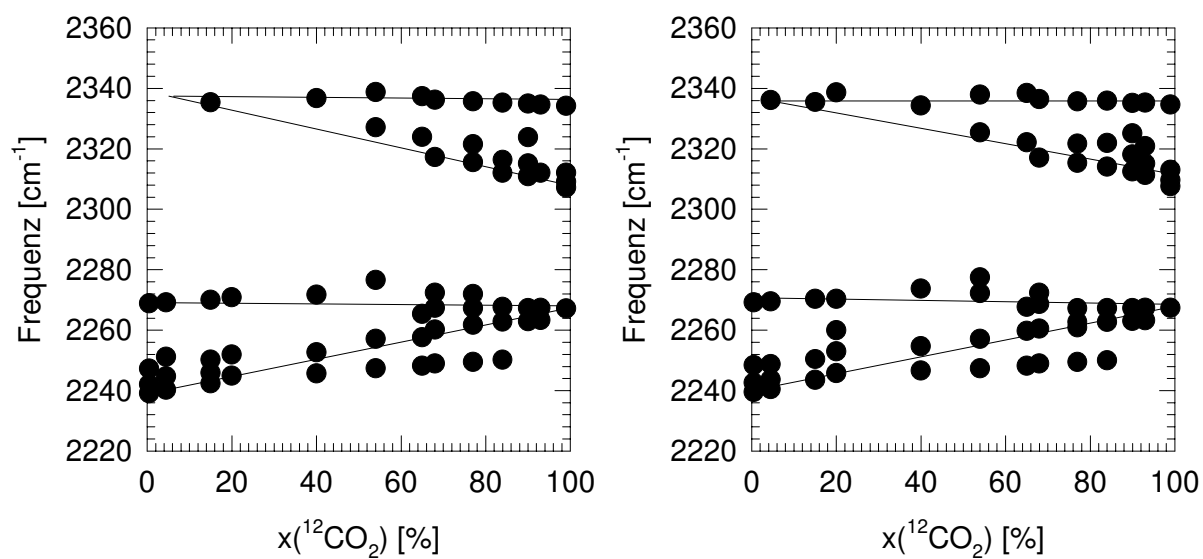


Abb. D.2: Auftragung der Frequenzen der in Abbildung D.1 gezeigten Spektren als Funktion des Mischungsverhältnisses  $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$  für p-Polarisation (links) und s-Polarisation (rechts).

## Anhang E: Das Koadsorbat $\text{CO}_2/\text{N}_2\text{O}$ an $\text{MgO}(100)$ bei 80 K

Wie bei den Isotopomerenmischungen des Kohlendioxids wurden auch die Experimente zur Koadsorption von  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  an  $\text{MgO}(100)$  mit zwei verschiedenen, durch Spaltung in situ unter UHV präparierte Oberflächen durchgeführt. Die vorgestellten Messungen zeigen, daß die Resultate unabhängig von der Oberfläche sind. In Abbildung E.1 sind die polarisationsabhängigen IR-Spektren des Koadsorbats  $\text{CO}_2/\text{N}_2\text{O}$  an  $\text{MgO}(100)$  bei Monolagenbedeckung und 80 K als Funktion des Mischungsverhältnisses dargestellt. Sie sind in Übereinstimmung mit den in Kapitel 5.3.2 beschriebenen Ergebnissen für das Koadsorbat  $\text{CO}_2/\text{N}_2\text{O}$  und stützen die dort vorgestellte Auswertung.

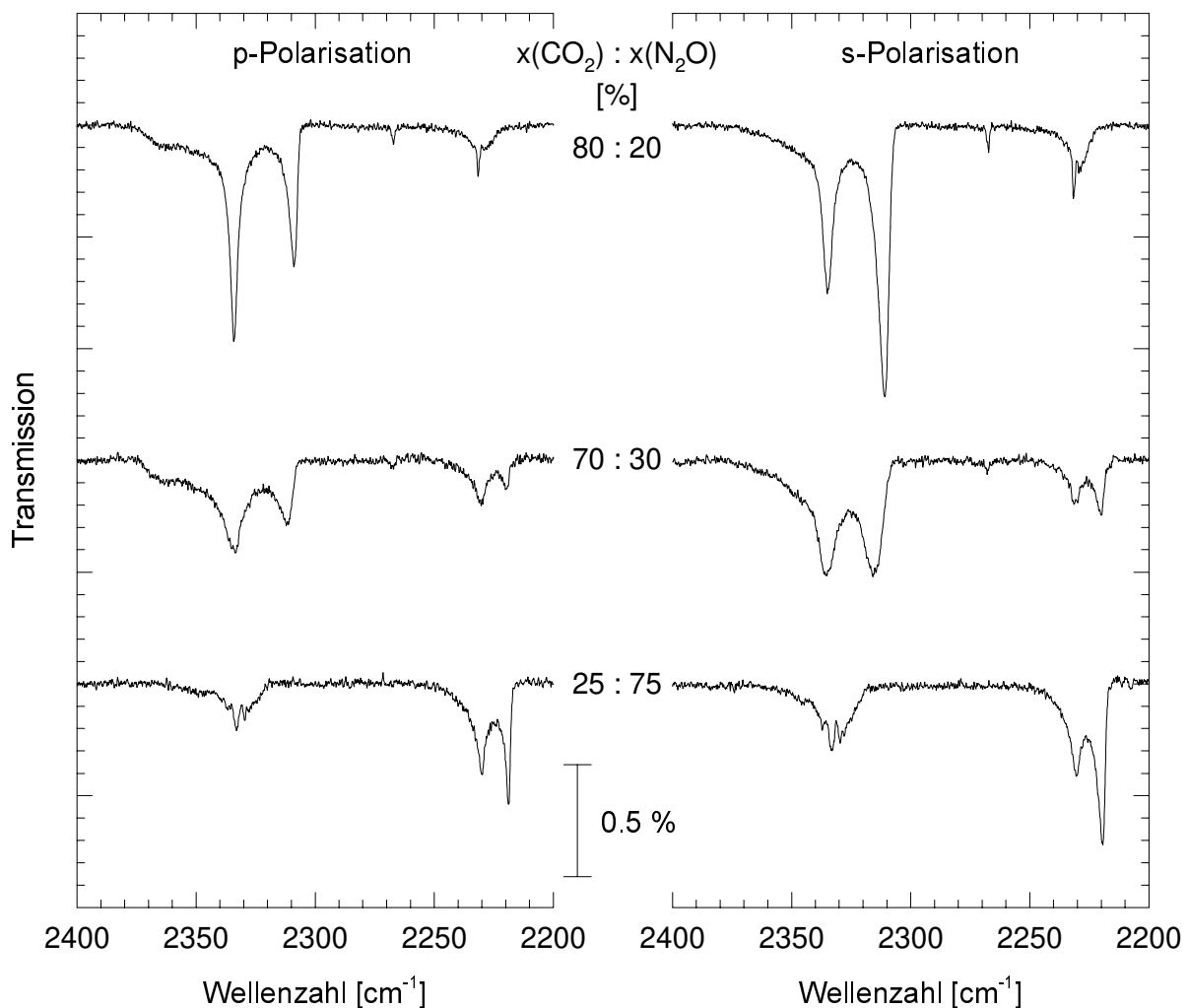


Abb. E.1: P- und s-polarisierte Spektren der Monolage  $\text{CO}_2/\text{N}_2\text{O}$  adsorbiert an  $\text{MgO}(100)$  bei Variation des Mischungsverhältnisses der Adsorptive  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  bei 80 K. Das Verhältnis der Adsorptive  $x(\text{CO}_2):x(\text{N}_2\text{O})$  wurde aus dem Verhältnis der integralen Absorptionen bestimmt und ist in der Abbildung angegeben. Der Einfallswinkel betrug  $45^\circ$ , die Auflösung  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ .

## Anhang F: Tabellen zur Spektrenauswertung im Rahmen der geometrischen Näherung in Kapitel 5.3.

### Anhang F1: Spektrale Parameter der Monolagen CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>O-MgO(100)

In den Tabellen F1.1 und F1.2 sind die spektralen Parameter der Monolagen CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>O-MgO(100) für die Oberflächen A, C und D zusammengestellt. Die Ergebnisse für Oberfläche B sind in Kapitel 5.3.1.2 in Tabelle 5.1 und 5.2 angegeben.

Bande	Fläche	$\nu / \text{cm}^{-1}$		FWHM/cm <sup>-1</sup>	$A_s / \text{cm}^{-1}$	$A_p / \text{cm}^{-1}$	$A_s / A_p$
		s-Pol.	p-Pol.	s- / p-Pol.			
A	A	2333.78	2333.79	1.23	0.03395	0.07595	0.45
	C	2333.75	2333.75	0.97	0.03113	0.06895	0.45
	D	2333.70	2333.71	1.01	0.01460	0.08585	0.17
A'	A	-	-	-	-	-	-
	C	-	-	-	-	-	-
	D	-	-	-	-	-	-
B	A	-	-	-	0.12500	0.01340	9.33
	C	-	-	-	0.11634	0.01996	5.83
	D	-	2306.73	1.45	0.15386	0.00611	25.15
C	A	2305.76	2305.68	0.96	0.01745	0.00807	2.16
	C	2305.75	2305.73	0.93	0.02773	0.01017	2.73
	D	2305.76	2305.66	0.85	0.01647	0.00525	3.14
B+C	A	-	-	-	0.14245	0.02147	6.56
	C	-	-	-	0.14407	0.03013	4.78
	D	-	-	-	0.17033	0.01136	14.99
A+B+C	A	-	-	-	0.18704	0.09739	1.92
	C	-	-	-	0.22697	0.12373	1.83
	D	-	-	-	0.18494	0.09721	1.90
D	A	2267.06	2267.03	1.04	0.003921	0.001395	2.81
	C	2267.01	2267.01	1.06	0.004700	0.002004	2.35
	D	2267.02	2266.94	0.91	0.004640	0.000691	6.72

Tab. F1.1: Zusammenstellung der mittels Anpassung ermittelten spektralen Parameter für die in Abbildung 5.56 (oben) dargestellten, polarisationsabhängigen Spektren der Monolage CO<sub>2</sub>-MgO(100) an den Oberflächen A, C und D sowie des Verhältnisses der integralen Absorptionen in s- und p-Polarisation.

Bande	Fläche	$\nu / \text{cm}^{-1}$		$\text{FWHM}/\text{cm}^{-1}$	$A_s / \text{cm}^{-1}$	$A_p / \text{cm}^{-1}$	$A_s / A_p$
		s-Pol.	p-Pol.	s- / p-Pol.			
A	A	2229.65	2229.64	1.04	0.00927	0.01690	0.55
	C	2229.41	2229.41	1.02	0.00877	0.02281	0.38
	D	2229.76	2229.74	1.00	0.01687	0.1821	0.93
A'	A	2230.21	-	1.19	0.00766	-	-
	C	2229.92	-	1.30	0.00764	-	-
	D	2229.95	-	1.29	0.01174	-	-
B	A	-	-	-	0.04562	0.01389	3.28
	C	-	-	-	0.05761	0.01132	5.01
	D	-	-	-	0.03179	0.01442	2.20
C	A	2216.34	2216.31	0.45	0.00417	0.00864	0.48
	C	2216.18	2216.08	0.39	0.00468	0.00494	0.95
	D	2216.45	2216.40	0.57	0.01428	0.01608	0.89
B+C	A	-	-	-	0.04979	0.02253	2.21
	C	-	-	-	0.06229	0.01626	3.83
	D	-	-	-	0.04607	0.03050	1.51
A+B+C	A	-	-	-	0.13743	0.07434	1.85
	C	-	-	-	0.12561	0.07177	1.75
	D	-	-	-	0.10740	0.06442	1.67

Tab. F1.2: Zusammenstellung der mittels Anpassung ermittelten spektralen Parameter für die in Abbildung 5.56 (unten) dargestellten, polarisationsabhängigen Spektren der Monolage  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  an den Oberflächen A, C und D sowie des Verhältnisses der integralen Absorptionen in s- und p-Polarisation.

## Anhang F.2: Abschätzung der Azimuthwinkel für die Adsorbate CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>O-MgO(100)

In Tabelle F2.1 sind die nach Gleichung 5.4 abgeschätzten Azimuthwinkel der Monolage CO<sub>2</sub>-MgO(100) für die Oberflächen A, B und C zusammengestellt. Der Mittelwert der Ergebnisse aller Oberflächen ist in Kapitel 5.3.1.5.3 angegeben.

Probe	$A_N^{0^\circ} / A_N^{90^\circ}$	Bande	$x_A$	$\varphi$ [°]
A	1.38	A	0.515	
		A'	0.667	59.28
		B	0.619	66.07
		C	0.542	
		A + A'	0.566	
		B + C	0.582	83.40
B	1.21	A	0.607	58.18
		A'	0.750	50.48
		B	0.693	52.13
		C	0.692	52.16
		A + A'	0.668	53.21
		B + C	0.693	52.13
C	2.59	A	0.767	73.02
		A'	0.800	68.79
		B	0.816	67.25
		C	0.683	
		A + A'	0.783	70.75
		B + C	0.785	70.49

Tab. F2.1: Bestimmung des Azimuthwinkels  $\varphi$  relativ zur x-Achse in der Majordomäne A gemäß Gleichung 5.4 für das Adsorbat CO<sub>2</sub>-MgO(100). Die Proben A, B und C entsprechen den drei in Abbildung 5.58 dargestellten MgO(100)-Oberflächen.

In den Tabellen F2.2 und F2.3 sind die nach den Gleichungen 5.5 abgeschätzten Azimuthwinkel der Monolagen CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>O-MgO(100) für die Oberflächen B und C zusammengestellt. Die Ergebnisse der Oberfläche A sind in Kapitel 5.3.1.5.3 in Tabelle 5.6 und 5.7 angegeben.

Fläche	Außer-Phase	In-Phase	$A_N^{90^\circ}(\text{Außer})/A_N^{0^\circ}(\text{In})$	$A_N^{0^\circ}(\text{Außer})/A_N^{90^\circ}(\text{In})$	$\varphi_0 [^\circ]$	$\varphi_0 [^\circ]$
			Domäne 1	Domäne 2	Domäne 1	Domäne 2
B	B+C	A+A'	1.259040	1.412922	48.29	49.93
	B+C	A	1.843429	2.694850	53.63	58.65
	B	A	1.404644	2.053754	49.84	55.09
	C	A	0.439191	0.640833	33.53	38.68
	B+C	A'	3.963597	2.972208	63.33	59.88
	B	A'	3.020155	2.265129	60.08	56.40
	C	A'	0.944314	0.706789	44.18	40.05
	B	A+A'	0.959355	1.076792	44.41	46.06
	C	A+A'	0.299962	0.335992	28.71	30.10
C	B+C	A+A'	1.408988	1.425060	49.89	50.05
	B+C	A	2.540098	2.827688	57.89	59.26
	B	A	1.673420	2.255671	52.29	56.34
	C	A	0.874998	0.574146	43.09	37.15
	B+C	A'	3.142507	2.871115	60.57	59.45
	B	A'	2.070287	2.290311	55.20	56.54
	C	A'	1.082512	0.582963	46.14	37.36
	B	A+A'	0.928250	1.136785	43.93	46.84
	C	A+A'	0.485360	0.289339	34.86	28.28

Tab. F.2.2: Azimuthwinkel verschiedener Kombinationen von In- und Außer-Phase-Schwingung des Adsorbates CO<sub>2</sub>-MgO(100) untersucht an den in Abbildung 5.64 dargestellten MgO(100)-Flächen B und C und bestimmt nach den Gleichungen 5.5a und 5.5b für die Domänen A und B.

Fläche	Außer-Phase	In-Phase	$A_N^{90^\circ}(\text{Außer})/A_N^{0^\circ}(\text{In})$	$A_N^{0^\circ}(\text{Außer})/A_N^{90^\circ}(\text{In})$	$\varphi_0 [^\circ]$	$\varphi_0 [^\circ]$
			Domäne 1	Domäne 2	Domäne 1	Domäne 2
B	B+C	A+A'	1.580165	1.991096	51.50	54.68
	B+C	A	2.714451	3.482720	58.74	61.82
	B	A	1.720294	2.937981	52.68	59.74
	C	A	0.980567	0.904799	44.78	43.57
	B+C	A'	4.451508	3.830320	64.84	62.94
	B	A'	2.325191	3.159178	56.74	60.64
	C	A'	1.390763	0.972920	49.70	44.61
	B	A+A'	1.076661	1.425471	46.06	50.05
	C	A+A'	0.396693	0.613999	32.20	38.08
C	B+C	A+A'	1.988874	1.666413	54.66	52.24
	B+C	A	3.525231	3.801303	61.96	62.85
	B	A	2.906432	2.673850	59.61	58.55
	C	A	0.673447	0.839383	39.37	42.50
	B+C	A'	4.805439	3.257900	65.48	61.01
	B	A'	3.588040	2.471114	62.17	57.54
	C	A'	0.918013	0.719392	43.78	40.30
	B	A+A'	1.366101	1.346383	49.45	52.07
	C	A+A'	0.387342	0.388535	31.90	31.94

Tab. F.2.3: Azimutwinkel verschiedener Kombinationen von In- und Außer-Phase-Schwingung des Adsorbates  $\text{N}_2\text{O-MgO}(100)$  untersucht an den in Abbildung 5.64 dargestellten  $\text{MgO}(100)$ -Flächen B und C und bestimmt nach den Gleichungen 5.5a und 5.5b für die Domänen A und B.

### Anhang F3: Bestimmung des Neigungswinkels der Übergangsdipolmomente der Monolagen CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>O-MgO(100)

In den Tabellen F3.1 und F3.2 sind die nach den Gleichungen 5.5 ermittelten Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente der Monolagen CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>O-MgO(100) für die Oberflächen B und C zusammengestellt. Die Ergebnisse der Oberfläche A sind in Kapitel 5.3.1.5.4 in Tabelle 5.8 und 5.9 angegeben.

Probe	Bande	$A_s/A_p(\alpha=45^\circ)$	x	$\vartheta [^\circ](\alpha=45^\circ)$
B	A	0.274	0.393	47
	A'	0.659	0.250	<0
	B	6.983	0.693	<0
	C	6.230	0.692	<0
	A + A'	0.447	0.332	31
	B + C	6.849	0.693	<0
	D	3.167	0.547	0
C	A	0.387	0.233	24
	A'	0.716	0.200	<0
	B	9.291	0.816	<0
	C	1.491	0.683	28
	A + A'	0.547	0.217	<0
	B + C	5.197	0.785	0
	D	4.202	0.721	0

Tab. F3.1: Bestimmung der Neigungswinkel  $\vartheta$  der Übergangsdipolmomente der einzelnen Absorptionen für das Adsorbat CO<sub>2</sub>-MgO(100) an den Oberflächen B und C gemäß Gleichung 3.19 unter Berücksichtigung der in Tabelle 5.3 angegebenen Molenbrüche x.



Probe	Bande	$A_s/A_p(\alpha=45^\circ)$	x	$\vartheta [^\circ](\alpha=45^\circ)$
B	A	1.328	0.445	0
	A'	1.404	0.346	0
	B	1.543	0.663	25
	C	1.416	0.510	10
	A + A'	1.389	0.403	<0
	B + C	1.507	0.615	23
	C	A	0.432	0.448
A'		1.160	0.338	<0
B		1.417	0.561	18
C		2.024	0.606	9
A + A'		0.787	0.394	18
B + C		1.551	0.570	17

Tab. F3.2: Bestimmung der Neigungswinkel  $\vartheta$  der Übergangsdipolmomente der einzelnen Absorptionen für das Adsorbat  $N_2O$ -MgO(100) an den Oberflächen B und C gemäß Gleichung 3.19 unter Berücksichtigung der in Tabelle 5.3 angegebenen Molenbrüche x.

## Anhang G: Resultate der Berechnung der potentiellen Energie eines isolierten CO<sub>2</sub>- bzw. N<sub>2</sub>O-Moleküls an MgO(100) mit verschiedenen Koeffizientensätzen

In den folgenden Abbildungen sind die Resultate der in Kapitel 6.3.2.1 vorgestellten Berechnung der potentiellen Energie einer isolierten CO<sub>2</sub>- bzw. N<sub>2</sub>O-Moleküls unter Verwendung anderer Koeffizientensätze zusammengestellt.

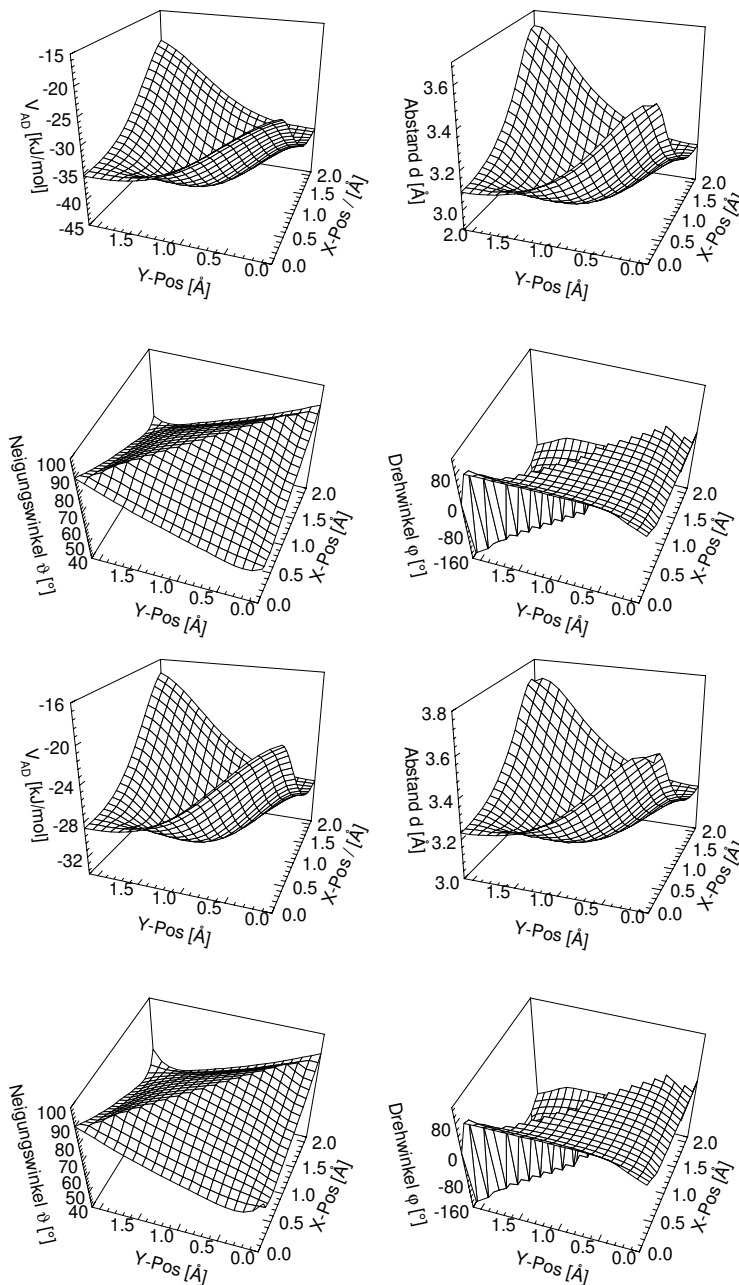


Abb. G.1a: Abhängigkeit des Adsorptionspotentials, des Gleichgewichtsabstands, des Neigungswinkels und des Drehwinkels vom Adsorptionsplatz für das isolierte CO<sub>2</sub>-Molekül adsorbiert an der MgO(100)-Oberfläche, berechnet mit dem Koeffizientensatz aus Kapitel 4, Tabelle 1b unter Berücksichtigung der Dispersionskoeffizienten von  $C_6$  bis  $C_{14}$  (oben) bzw. bis  $C_{10}$  (unten).

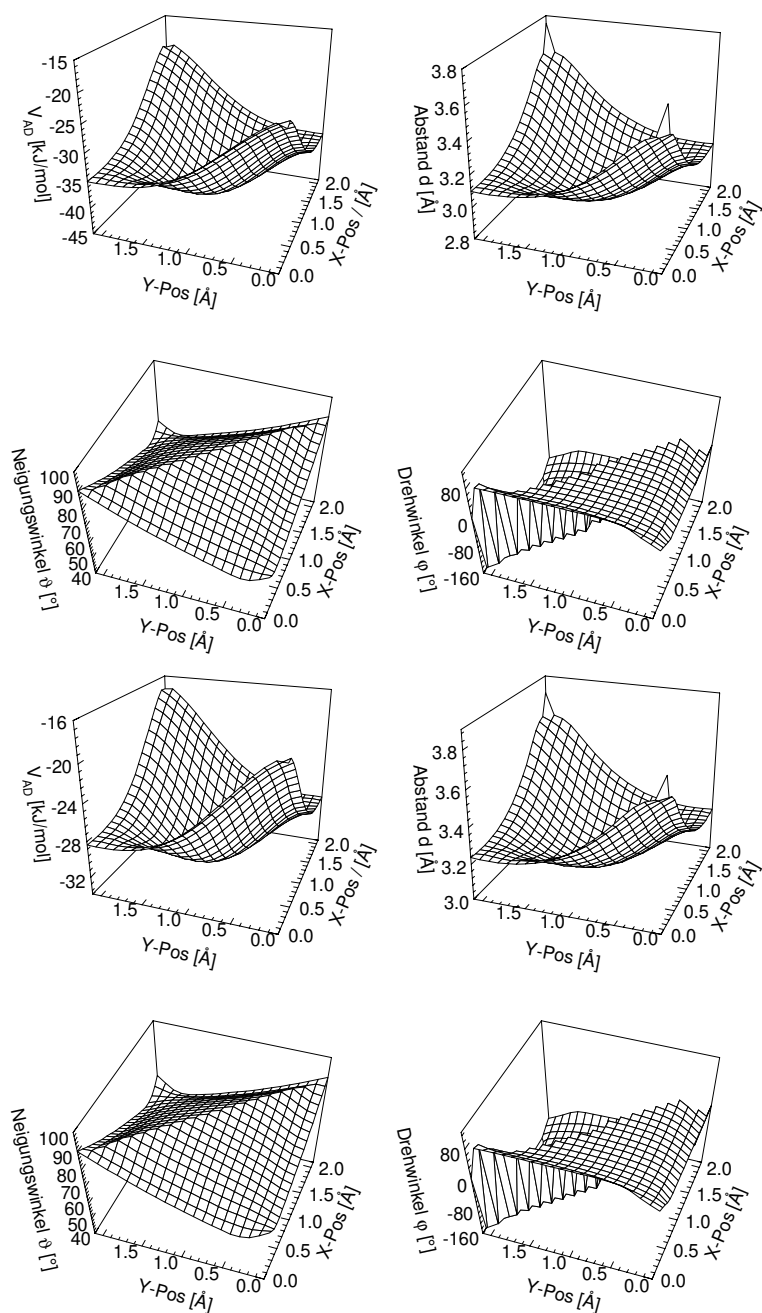


Abb. G.2: Abhängigkeit des Adsorptionspotentials, des Gleichgewichtsabstands, des Neigungswinkels und des Drehwinkels vom Adsorptionsplatz für das isolierte  $\text{N}_2\text{O}$ -Molekül adsorbiert an der  $\text{MgO}(100)$ -Oberfläche, berechnet mit dem Koeffizientensatz aus Kapitel 4, Tabelle 1d unter Berücksichtigung der Dispersionskoeffizienten von  $C_6$  bis  $C_{14}$  (oben) bzw. bis  $C_{10}$  (unten).

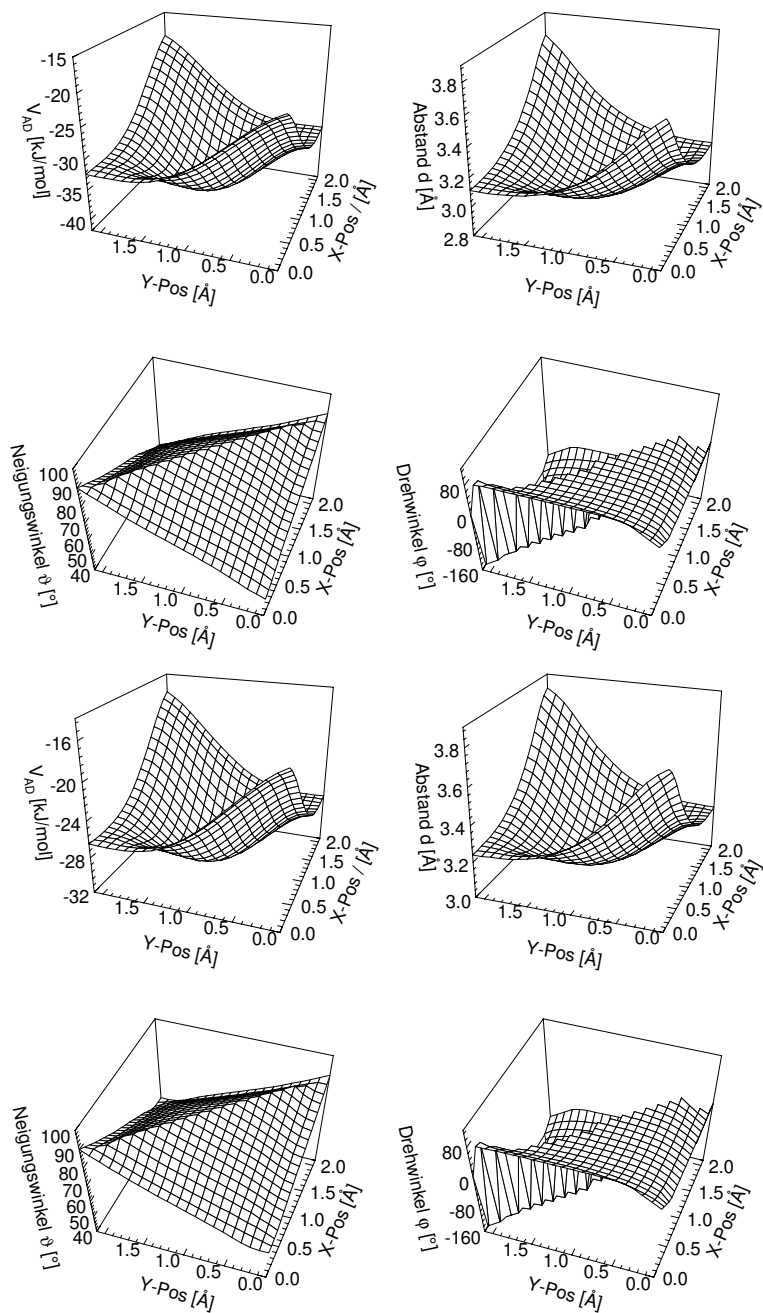


Abb. G.3: Abhängigkeit des Adsorptionspotentials, des Gleichgewichtsabstands, des Neigungswinkels und des Drehwinkels vom Adsorptionsplatz für das isolierte  $N_2O$ -Molekül adsorbiert an der  $MgO(100)$ -Oberfläche, berechnet mit dem Koeffizientensatz aus Kapitel 4, Tabelle 1e unter Berücksichtigung der Dispersionskoeffizienten von  $C_6$  bis  $C_{14}$  (oben) bzw. bis  $C_{10}$  (unten).

## Literaturverzeichnis

- [1] C. B. Duke, "Surface Science: The First Thirty Years", Sonderband der Zeitschrift Surface Science, Vol. 299/300, North-Holland, Amsterdam, 1994.
- [2] J. Adlkofer, Oxidation of Sulfur Dioxide, in: Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 4, Hrsg. G. Ertl, H. Knözinger und J. Weitkamp (Wiley - VCH, Weinheim, 1997) S. 1774.
- [3] K. Kochloefl, Dehydrogenation of Ethylbenzene, in: Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 5, Hrsg. G. Ertl, H. Knözinger und J. Weitkamp (Wiley - VCH, Weinheim, 1997) S. 2151.
- [4] C. Shi, M. Xu, M. P. Rosynek und J. H. Lunsford, J. Phys. Chem. **97** (1993) 216.
- [5] T. Ito und J. H. Lunsford, Nature **314** (1985) 721.
- [6] K. Miyahara, Y. Murata, I. Toyoshima, Y. Tanaka und T. Yokohama, J. Catal. **68** (1981) 186.
- [7] T. Shido, K. Asakura und Y. Iwasawa, J. Chem. Soc. Faraday Transact. I **85** (1989) 441.
- [8] T. Shido, K. Asakura und Y. Iwasawa, J. Catal. **122** (1990) 55.
- [9] M. Boudart, A. Delboville, E. G. Derouane, V. Indovina und A. B. Walters, J. Amer. Chem. Soc. **94** (1972) 6622.
- [10] P. Mars, J.J. Scholten und P. Zwietering, Adv. Catal. **14** (1963) 35.
- [11] J.L. Falconer und W.C. Conner, Appl. Catal. **56** (1989) N28.
- [12] P. Sermon und G.C. Bond, Catal. Rev. **8** (1973) 211.
- [13] D.A. Dowden, I.H.B. Haining, J.D.N. Irving und D.A. Whan, Chem. Commun. (1977) 631.
- [14] W.C. Conner, S.J. Teichner und G.M. Pajonk, Adv. Catal. **34** (1986) 1.
- [15] W.C. Conner und J.L. Falconer, Chem. Rev. **95** (1995) 759.
- [16] B. Delmon und G.F. Froment, Catal. Rev. -Sci. Eng. **38** (1996) 69.
- [17] M. Henzler und W. Göpel, Oberflächenphysik des Festkörpers (B.G. Teubner, Stuttgart, 1991).
- [18] D.P. Woodruff und T.A. Delchar, Modern techniques of surface science, in: Cambridge Solid State Surface Science Series, Hrsg. R.W. Cahn, E.A. Davis und I.M. Ward (Cambridge University Press, Cambridge, New York, Melbourne, Port Chester, Sydney, 1986).
- [19] J. Schimmelpfennig, S. Fölsch und M. Henzler, Surf. Sci. **250** (1991) 198.
- [20] S. Fölsch, A. Stock und M. Henzler, Surf. Sci. **264** (1992) 65.
- [21] S. Fölsch, U. Barjenbruch und M. Henzler, Thin Solid Films **172** (1989) 123.
- [22] M. Henzler, A. Stock und M. Böl, Springer Ser. Surf. Sci. **33** (1993) 15.
- [23] C. Schwennicke, J. Schimmelpfennig und H. Pfnür, Surf. Sci. **293** (1993) 57.
- [24] H. Pfnür, C. Schwennicke und J. Schimmelpfennig, Springer Ser. Surf. Sci. **33** (1993) 24.
- [25] H. Kuhlenbeck, C. Xu, B. Dillmann, M. Hassel, B. Adam, D. Ehrlich, S. Wohlrab, H.-J. Freund, U. A. Ditzinger, H. Neddermeyer, M. Neuber und M. Neumann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **96** (1992) 15.
- [26] H.-J. Freund, H. Kuhlenbeck und M. Neumann, Springer Ser. Surf. Sci. **33** (1993) 136.
- [27] M. Bäumer, D. Cappus, G. Illing, H. Kuhlenbeck und H.-J. Freund, J. Vac. Sci. Technol. A **10** (1992) 2407.
- [28] M. Bäumer, D. Cappus, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, G. Wilhelmi, A. Brodde und H. Neddermeyer, Surf. Sci. **253** (1991) 116.

- [29] C. Xu, H. Kuhlbeck und H.-J. Freund, Surf. Sci. **258** (1991) 23.
- [30] R.M. Jaeger, H. Kuhlbeck, H.-J. Freund, W. Wuttig, R. Franchy und H. Ibach, Surf. Sci. **259** (1991) 116.
- [31] A. Klekamp, R. Reibner und E. Umbach, Springer Ser. Surf. Sci. **33** (1993) 35.
- [32] A. Klekamp und E. Umbach, Surf. Sci. **284** (1993) 291.
- [33] F.J. Himpsel, Springer Ser. Surf. Sci. **33** (1993) 3.
- [34] M.-C. Wu, J. S. Corneille, C. A. Estrada, J.-W. He und D. W. Goodman, Chem. Phys. Lett. **182** (1991) 472.
- [35] M.-C. Wu, C. A. Estrada, J. S. Corneille und D.W. Goodman, J. Chem. Phys. **96** (1992) 3892.
- [36] M.-C. Wu, C.A. Estrada und D. W. Goodman, Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 2910.
- [37] J.-W. He, C.A. Estrada, J.S. Corneille, M.-C. Wu und D.W. Goodman, Surf. Sci. **261** (1992) 164.
- [38] M.-C. Wu, J.S. Corneille, J.-W. He, C.A. Estrada und D.W. Goodman, J. Vac. Sci. Technol. **A10** (1992) 1467.
- [39] J.-W. He, J.S. Corneille, C.A. Estrada, M.-C. Wu und D.W. Goodman, J. Vac. Sci. Technol. **A10** (1992) 2248.
- [40] J.S. Corneille, J.-W. He und D.W. Goodman, Surf. Sci. **306** (1994) 269.
- [41] C. Xu und D.W. Goodman, Chem. Phys. Lett. **265** (1997) 341.
- [42] B.N.J. Persson, Phys. Rev. B **44** (1991) 3277.
- [43] R.G. Greenler, J. Chem. Phys. **44** (1966) 310.
- [44] H.H. Richardson und G.E. Ewing, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **45** (1987) 99.
- [45] H.-C. Chang, H.H. Richardson und G.E. Ewing, J. Chem. Phys. **89** (1988) 7561.
- [46] O. Berg und G.E. Ewing, Surf. Sci. **220** (1989) 207.
- [47] O. Berg und G.E. Ewing, J. Vac. Sci. Technol. A **8** (1990) 2653.
- [48] R. Disselkamp und G.E. Ewing, J. Chem. Soc. Faraday Transact. **86** (1990) 2369.
- [49] H.H. Richardson, H.-C. Chang, C.Noda und G.E. Ewing, Surf. Sci. **216** (1989) 93.
- [50] C. Noda, H.H. Richardson und G.E. Ewing, J. Chem. Phys. **92** (1990) 2099.
- [51] C. Noda und G.E. Ewing, Surf. Sci. **240** (1990) 181.
- [52] R. Disselkamp, H.-C. Chang und G.E. Ewing, Surf. Sci. **240** (1990) 193.
- [53] H.H. Richardson und G.E. Ewing, J. Phys. Chem. **91** (1987) 5833.
- [54] H.-C. Chang und G.E. Ewing, Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 2125.
- [55] H.-C. Chang und G.E. Ewing, J. Phys. Chem. **94** (1990) 7635.
- [56] H.-C. Chang, C. Noda und G.E. Ewing, J. Vac. Sci. Technol. **A8** (1990) 2644.
- [57] O. Berg, R. Disselkamp und G.E. Ewing, Surf. Sci. **277** (1992) 8.
- [58] D. J. Dai und G.E. Ewing, Surf. Sci. **312** (1994) 239.
- [59] G.E. Ewing, Springer Ser. Surf. Sci. **33** (1993) 57.
- [60] D.J. Dai und G.E. Ewing, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **64/65** (1993) 101.
- [61] R. Disselkamp und G.E. Ewing, J. Chem. Phys. **99** (1993) 2439.
- [62] L.M. Quattrocci und G E. Ewing, J. Chem. Phys. **96** (1992) 4205.
- [63] D.J. Dai, S.J. Peters und G.E. Ewing, J. Phys. Chem. **99** (1995) 10299.

- [64] G. Brusdeylins, R.B. Doak, J.G. Skofronick und J.P. Toennies, *Surf. Sci.* **128** (1983) 191.
- [65] G. Brusdeylins, R.B. Doak und J.P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **75** (1981) 1784.
- [66] D. Schmicker, J.P. Toennies, R. Vollmer und H. Weiss, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 9412.
- [67] G. Lange, J.P. Toennies, R. Vollmer und H. Weiss, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 10096.
- [68] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth, O. Schönekas, G. Lange, D. Schmicker, J.P. Toennies, R. Vollmer und H. Weiss, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **64/65** (1993) 314.
- [69] R. Gerlach, A. Glebov, G. Lange, J.P. Toennies und H. Weiss, *Surf. Sci.* **331-333** (1995) 1490.
- [70] D. Ferry, A. Glebov, V. Senz, J. Suzanne, J.P. Toennies und H. Weiss, *Surf. Sci.* **377-379** (1997) 634.
- [71] D. Ferry, A. Glebov, V. Senz, J. Suzanne, J.P. Toennies und H. Weiss, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 1697.
- [72] J. Heidberg, O. Schönekas, H. Weiss, G. Lange und J.P. Toennies, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99** (1995) 1370.
- [73] J. Dohrmann, A. Glebov, J.P. Toennies und H. Weiss, *Surf. Sci.* **368** (1996) 118.
- [74] G. Lange, D. Schmicker, J.P. Toennies, R. Vollmer und H. Weiss, *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 2308.
- [75] H. Weiß, *Habilitationsschrift, Universität Hannover* (1995).
- [76] T. Meichel, J. Suzanne und J.-M. Gay, *C.R. Acad. Sci. Paris* **303** (1986) 989.
- [77] P. Audibert, M. Sidoumou und J. Suzanne, *Surf. Sci. Lett.* **273** (1992) L467.
- [78] T. Meichel, J. Suzanne, C. Girard und C. Girardet, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 3781.
- [79] M. Sidoumou, T. Angot und J. Suzanne, *Surf. Sci.* **272** (1992) 347.
- [80] J. Suzanne, V. Panella, D. Ferry und M. Sidoumou, *Surf. Sci. Lett.* **293** (1993) L912.
- [81] T. Angot und J. Suzanne, *Springer Ser. Surf. Sci.* **24** (1991) 671.
- [82] V. Panella, J. Suzanne, P.N.M. Hoang und C. Girardet, *J. Phys. I France* **4** (1994) 905.
- [83] D. Ferry und J. Suzanne, *Surf. Sci.* **345** (1996) L19.
- [84] A. Lakhlifi und C. Girardet, *Surf. Sci.* **241** (1991) 400.
- [85] C. Girard und C. Girardet, *Chem. Phys. Lett.* **138** (1987) 83.
- [86] C. Girard und C. Girardet, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 8643.
- [87] A. Lakhlifi und C. Girardet, *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 688.
- [88] C. Girard und C. Girardet, *J. Chem. Phys.* **86** (1987) 6531.
- [89] S. Picaud, P. N. M. Hoang und C. Girardet, *Surf. Sci.* **278** (1992) 339.
- [90] C. Girardet und P. N. M. Hoang, *Surf. Sci.* **282** (1993) 288.
- [91] S. Picaud, A. Lakhlifi und C. Girardet, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 3488.
- [92] S. Picaud, P.N.M. Hoang, C. Girardet, A. Meredith und A.J. Stone, *Surf. Sci.* **294** (1993) 149.
- [93] C. Girardet, S. Picaud und P.N.M. Hoang, *Europhys. Lett.* **25** (1994) 131.
- [94] S. Picaud und C. Girardet, *Chem. Phys. Lett.* **209** (1993) 340.
- [95] S. Picaud, S. Briquez, A. Lakhlifi und C. Girardet, *J. Chem. Phys.* **102** (1995) 7229.
- [96] P.N.M. Hoang, S. Picaud und C. Girardet, *Surf. Sci.* **360** (1996) 261.
- [97] S. Briquez, A. Lakhlifi, S. Picaud und C. Girardet, *Chem. Phys.* **194** (1995) 65.
- [98] S. Picaud, S. Briquez und C. Girardet, *Chem. Phys. Lett.* **242** (1995) 212.

- [99] A. Lakhlifi und C. Girardet, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 2471.
- [100] C. Girardet, C. Ramseyer, P.N.M. Hoang und S. Picaud, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 2144.
- [101] S. Briquez, C. Girardet, J. Goniakowski und C. Noguera, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 678.
- [102] K. Jug, G. Geudtner und T. Bredow, *J. Mol. Catal.* **82** (1993) 171.
- [103] K. Jug und G. Geudtner, *J. Chem. Phys.* **105**(12) (1996) 5285.
- [104] K. Jug und G. Geudtner, *Surf. Sci.* **371** (1997) 95.
- [105] K. Jug, B. Ahlswede und G. Geudtner, *Int. J. Quantum Chem.* **55** (1995) 411.
- [106] V. A. Tikhomirov, G. Geudtner und K. Jug, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 10398.
- [107] K. Jug und G. Geudtner, *J. Molecular Catalysis A* **119** (1997) 143.
- [108] C. A. Scamehorn, A.C. Hess und M.I. McCarthy, *J. Chem. Phys.* **99** (1993) 2786.
- [109] C. A. Scamehorn, N.M. Harrison und M.I. McCarthy, *J. Chem. Phys.* **101** (1994) 1547.
- [110] M.I. McCarthy, G.K. Schenter, C.A. Scamehorn und J.B. Nicholas, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 16989.
- [111] M. Revoredo Chacon-Taylor und M.I. McCarthy, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 7610.
- [112] S. Russo und C. Noguera, *Surf. Sci.* **262** (1992) 259.
- [113] S. Russo und C. Noguera, *Surf. Sci.* **262** (1992) 245.
- [114] J. Goniakowski, S. Bouette-Russo und C. Noguera, *Surf. Sci.* **284** (1993) 315.
- [115] S. Russo und C. Noguera, *Surf. Sci.* **251/252** (1991) 1081.
- [116] J. Goniakowski und C. Noguera, *Surf. Sci.* **319** (1994) 68.
- [117] J. Goniakowski und C. Noguera, *Surf. Sci.* **323** (1995) 129.
- [118] E. Castanier und C. Noguera, *Surf. Sci.* **364** (1996) 17.
- [119] E. Castanier und C. Noguera, *Surf. Sci.* **364** (1996) 1.
- [120] G. Pacchioni, G. Cogliandro und P.S. Bagus, *Surf. Sci.* **255** (1991) 344.
- [121] G. Pacchioni, T. Minerva und P.S. Bagus, *Surf. Sci.* **275** (1992) 450.
- [122] G. Pacchioni, *Surf. Sci.* **281** (1993) 207.
- [123] G. Pacchioni, A. Clotet und J.M. Ricart, *Surf. Sci.* **315** (1994) 337.
- [124] K.M. Neyman und N. Rösch, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96** (1992) 1711.
- [125] K.M. Neyman und N. Rösch, *J. Mol. Struct.* **293** (1993) 303.
- [126] K.M. Neyman und N. Rösch, *Surf. Sci.* **297** (1993) 223.
- [127] U. Birkenheuer, J.C. Boettger und N. Rösch, *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 6826.
- [128] M. Pöhlchen und V. Staemmler, *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 2583.
- [129] H. Kühlenbeck, G. Odörfer, R.M. Jaeger, G. Illing, M. Menges, T. Mull, H.-J. Freund, M. Pöhlchen, V. Staemmler, S. Witzel, C. Scharfschwerdt, K. Wennemann, T. Liedtke und M. Neumann, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 1969.
- [130] V. Staemmler, *Springer Ser. Surf. Sci.* **33** (1993) 169.
- [131] A. Freitag, V. Staemmler, D. Cappus, C.A. Ventrice, K. Al-Shamery, H. Kühlenbeck und H.-J. Freund, *Chem. Phys. Lett.* **210** (1993) 10.
- [132] J. Heidberg, B. Brase, K.-W. Stahmer und M. Suhren, *Appl. Surf. Sci.* **46** (1990) 44.
- [133] J. Heidberg, K.-W. Stahmer, H. Stein und H. Weiss, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **45** (1987) 87.
- [134] J. Heidberg, H. Stein und H. Weiss, *Surf. Sci.* **184** (1987) L431.



- [135] J. Heidberg, H. Stein und I. Hussla, Surf. Sci. **162** (1985) 470.
- [136] J. Heidberg, E. Kampshoff, H. Stein, H. Weiss und M. Warskulat, Microchim. Acta **2** (1988) 105.
- [137] J. Heidberg, H. Stein und I. Hussla, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **82** (1978) 1238.
- [138] H. Weiß, Dissertation, Universität Hannover (1987).
- [139] J. Heidberg, R. D. Singh und H. Stein, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **82** (1978) 54.
- [140] J. Heidberg, H. Stein, E. Riehl, Z. Szilagyí und H. Weiss, Surf. Sci. **158** (1985) 553.
- [141] J. Heidberg, U. Noseck, M. Suhren und H. Weiss, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **97** (1993) 329.
- [142] J. Heidberg, H. Stein und E. Riehl, Phys. Rev. Lett. **49** (1982) 666.
- [143] J. Heidberg, B. Brase, W. Claas und H. C. Langowski, Vacuum **41** (1990) 207.
- [144] J. Heidberg, H. Stein, Z. Szilagyí, D. Hoge und H. Weiss, in: Dynamics on Surfaces. Proceedings of the 17th Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry und Biochemistry, Hrsg. B. Pullmann, J. Jortner, A. Nitzan und B. Gerben (D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1984) S. 329.
- [145] J. Heidberg, H. Stein, E. Riehl und I. Hussla, Springer Ser. Phys. Chem. **33** (1983) 226.
- [146] J. Heidberg und D. Hoge, J. Opt. Soc. Am. B **4** (1987) 242.
- [147] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth, O. Schönekas und M. Suhren, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **54/55** (1990) 945.
- [148] J. Heidberg, K. Stahmer, H. Stein, H. Weiss und M. Folman, Z. Physikal. Chem. N. F. **155** (1987) 223.
- [149] J. Heidberg, E. Kampshoff und M. Suhren, J. Chem. Phys. **95** (1991) 9408.
- [150] J. Heidberg, M. Suhren und H. Weiss, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **95** (1991) 1680.
- [151] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth, M. Suhren und H. Weiss, Surf. Sci. **269/270** (1992) 128.
- [152] J. Heidberg, M. Suhren und H. Weiss, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **64/65** (1993) 227.
- [153] J. Heidberg, M. Grunwald, M. Hustedt und F. Traeger, Surf. Sci. **368** (1996) 126.
- [154] J. Heidberg, F. Traeger, M. Grunwald und H. Weiss, Abhandlungen der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft **XL VII** (1996) 91.
- [155] M. Suhren, Dissertation, Universität Hannover (1992).
- [156] M. Grunwald, Dissertation, Universität Hannover (1996).
- [157] J. Heidberg, E. Kampshoff, O. Schönekas, H. Stein und H. Weiss, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **94** (1990) 112.
- [158] J. Heidberg, E. Kampshoff, O. Schönekas, H. Stein und H. Weiss, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **94** (1990) 118.
- [159] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth, O. Schönekas, H. Stein und H. Weiss, Surf. Sci. **226** (1990) L43.
- [160] J. Heidberg und D. Hoge, Surf. Sci. **189/190** (1987) 448.
- [161] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth und O. Schönekas, Surf. Sci. **269/270** (1992) 120.
- [162] J. Heidberg, D. Hoge, K. Stahmer, H. Stein, M. Venschott, M. Warskulat und H. Weiss, Vacuum **38** (1988) 275.
- [163] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth und O. Schönekas, Surf. Sci. **272** (1992) 306.

- [164] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth und O. Schönekas, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **64/65** (1993) 803.
- [165] J. Heidberg, M. Grunwald, M. Hustedt und F. Traeger, *Surf. Sci.* **368** (1996) 133.
- [166] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth und O. Schönekas, *Can. J. Chem.* **72** (1994) 795.
- [167] E. Kampshoff, Dissertation, Universität Hannover (1992).
- [168] R. Kühnemuth, Dissertation Universität Hannover (1992).
- [169] M. Hustedt, Dissertation, in Vorbereitung.
- [170] J. Heidberg und W. Häser, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **54/55** (1990) 971.
- [171] W. Häser, Dissertation, Universität Hannover (1992).
- [172] A. Rugullies, Dissertation, Universität Hannover (1998).
- [173] O. Schönekas, Dissertation, Universität Hannover (1992).
- [174] J. Heidberg, M. Hustedt, J. Oppermann und P. Paszkiewicz, *Surf. Sci.* **352-354** (1996) 447.
- [175] P. Paszkiewicz, Dissertation, Universität Hannover (1994).
- [176] J. Oppermann, Dissertation, Universität Hannover [1998].
- [177] J. Heidberg, W. Dierkes, O. Schönekas und R. Schwarte, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **98** (1994) 131.
- [178] J. Heidberg, N. Gushanskaya, O. Schönekas und R. Schwarte, *Surf. Sci.* **331-333** (1995) 1473.
- [179] J. Heidberg, N. Gushanskaya, O. Schönekas und R. Schwarte, *Mikrochim. Acta* **14** (1997) 643.
- [180] S. Briquez, C. Girardet, S. Picaud, P.N.M. Hoang, J. Heidberg und A. Voßberg, zur Veröffentlichung in *J. Chem. Phys.* angenommen.
- [181] A. Voßberg, Dissertation, in Vorbereitung.
- [182] J. Heidberg, A. Voßberg, M. Hustedt, M. Thomas, S. Briquez, C. Girardet, S. Picaud und P.N.M. Hoang, zur Veröffentlichung bei *J. Chem. Phys.* eingereicht.
- [183] J. Heidberg, R.D. Singh und C.F. Chen, *Z. Physikal. Chem. N. F.* **110** (1978) 135.
- [184] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth und O. Schönekas, *Surf. Sci.* **251/252** (1991) 314.
- [185] J. Heidberg, E. Kampshoff, O. Schönekas, H. Stein und H. Weiss, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **94** (1990) 127.
- [186] J. Heidberg und R.D. Singh, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **39** (1986) 163.
- [187] A. Schulz, Dissertation, Universität Hannover (1993).
- [188] J. Elstner, Dissertation, Universität Hannover (1995).
- [189] J. Heidberg und D. Meine, *Surf. Sci. Lett.* **279** (1992) L175.
- [190] J. Heidberg und D. Meine, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **97** (1993) 211.
- [191] J. Heidberg, E. Kampshoff, M. Kandel, R. Kühnemuth, D. Meine, O. Schönekas, M. Suhren und H. Weiss, *React. Kinet. Catal. Lett.* **50** (1993) 123.
- [192] J. Heidberg, L. Cabigon, E. Kampshoff, M. Kandel, R. Kühnemuth, D. Meine, B. Redlich, O. Schönekas, M. Suhren, H. Weiss und D. Wetter, *Springer Ser. Surf. Sci.* **33** (1993) 46.
- [193] J. Heidberg, D. Meine und B. Redlich, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **64/65** (1993) 599.
- [194] J. Heidberg und B. Redlich, *Surf. Sci.* **368** (1996) 140.
- [195] D. Meine, Dissertation, Universität Hannover (1996).

- [196] J. Heidberg, M. Kandel, D. Meine und U. Wildt, *Surf. Sci.* **331-333** (1995) 1467.
- [197] M. Kandel, Dissertation, Universität Hannover (1996).
- [198] J. Heidberg, B. Redlich und D. Wetter, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99** (1995) 1333.
- [199] D. Wetter, Dissertation, Universität Hannover (1996).
- [200] A. F. Holleman, E. Wiberg und N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (de Gruyter, Berlin, 1985).
- [201] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie* (VCH Weinheim, 1987).
- [202] Landolt-Börnstein, *Magnetic Oxides and Related Compounds*, in: *Zahlenwerte und Funktionen*, Vol. V (Springer Verlag, Berlin).
- [203] D.M. Roessler und D.R. Huffman, in: *Handbook of Optical Constants of Solids II*, Hrsg. E.D. Palik (Academic Press, Orlando, 1991) S. 919.
- [204] Kristallhandel Kelpin, *Herstellerauskunft*.
- [205] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Kohlenstoff, Part C1* (Verlag Chemie, Weinheim, 1970).
- [206] H. Yamada und W. B. Person, *J. Chem. Phys.* **41** (1964) 2478.
- [207] B. Rowland und J. P. Devlin, *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 812.
- [208] O. Schönekeäs, *Schwerpunktpraktikumsprotokoll*, Universität Hannover (1988).
- [209] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol. 1 (John Wiley & Sons, New York, 1963).
- [210] L. H. Scharpen, J. S. Muentert und V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 2513.
- [211] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75<sup>th</sup> Edition (CRC Press Inc., Cleveland, 1994).
- [212] Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen*, Band II, Teil 2, Bandteile, Springer Verlag, 1960.
- [213] R.E. Honig und H. O. Hook, *RCA Review* **21** (1960) 360.
- [214] M. Falk, *J. Chem. Phys.* **86** (1987) 560.
- [215] D. A. Dows und V. Schettino, *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 5009.
- [216] W.E. Osberg und D.F. Hornig, *J. Chem. Phys.* **20** (1952) 1345.
- [217] J. E. Cahill und G. E. Leroi, *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 1324.
- [218] J. E. Cahill, *Chem. Phys. Lett.* **31** (1975) 228.
- [219] E. Kampshoff, *Diplomarbeit*, Universität Hannover (1989).
- [220] G. Guelachvili und K.N. Rao, *Handbook of Infrared Standards* (Academic Press, Orlando, 1986).
- [221] P.A. Thiel und T.E. Madey, *Surf. Sci. Rep.* **7** (1987) 211.
- [222] N.N. Greenwood und A. Earnshaw, *Chemie der Elemente* (VCH, Weinheim, 1988).
- [223] S.N. Vicogradov und R.H. Linell, *Hydrogen Bonding* (van Nostrand-Reinhold Company, New York, 1971).
- [224] Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen*. Band I, Teil 2, Bandteil b (Springer Verlag, 1962).
- [225] D. Eisenberg und W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water* (Oxford Clarendon Press, Oxford, 1969).
- [226] Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol.II (Krieger Publishing Company, Florida, 1991).
- [227] S.A. Clough, Y. Beers, G.P. Klein und L.S. Rothmann, *J. Phys. Chem.* **59** (1973) 2254.

- [228] W.S. Benedict, N. Gailar und E.K. Plyer, *J. Chem. Phys.* **24** (1956) 1139.
- [229] J.E. Bertie, M.K. Ahmend und H.H. Eysel, *J. Chem. Phys.* **93** (1989) 2210.
- [230] J.W. Schaaf und D. Williams, *J. Opt. Soc. Am.* **63** (1973) 726.
- [231] J. V. Evans und T. L. Whateley, *Transact. Faraday. Soc.* **63** (1967) 2769.
- [232] S. J. Gregg und J. D. Ramsay, *J. Chem. Soc. A* **1970** (1970) 2784.
- [233] Y. Fukuda und K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46** (1973) 1616.
- [234] A. Zecchina, M. G. Lofthouse und F. S. Stone, *J. Chem. Soc. Faraday. Transact. I* **71** (1975) 1476.
- [235] J. A. Lercher, C. Colombier und H. Noller, *J. Chem. Soc. Faraday Transact. I* **80** (1984) 949.
- [236] A. Zecchina, S. Coluccia, G. Spoto, D. Scarano und L. Marchese, *J. Chem. Soc. Faraday Transact.* **86** (1990) 703.
- [237] S. Coluccia, L. Marchese, S. Lavagnino und M. Anpo, *Spectrochim. Acta A* **43** (1987) 1573.
- [238] E. Knözinger, K.-J. Jacob, S. Singh und P. Hofmann, *Surf. Sci.* **290** (1993) 388.
- [239] R. Martinez und M.A. Barteau, *Langmuir* **1** (1985) 684.
- [240] X.D. Peng und M.A. Barteau, *Surf. Sci.* **233** (1990) 283.
- [241] M. A. Barteau und X.D. Peng, *Mater. Chem. Phys.* **18** (1988) 425.
- [242] F. Schäfer, Diplomarbeit, Universität Hannover (1995).
- [243] H. Goldbach und J. Wollschläger, Unveröffentlichte Ergebnisse.
- [244] R.W. Rice und G.L. Haller, Adsorbed water on single crystal oxides, in: *Proc. Int. Conf. Catal.*, Vol. 5 (1972) S. 317.
- [245] H. Nakamatsu, A. Sudo und S. Kawai, *Surf. Sci.* **194** (1988) 265.
- [246] H. Tokutaka und M. Prutton, *Surf. Sci.* **11** (1968) 216.
- [247] T. Kanaji, K. Asano und S. Nagata, *Vacuum* **23** (1973) 55.
- [248] P. Cantini und E. Cevasco, *Surf. Sci.* **148** (1984) 37.
- [249] E. Kolodney und A. Amirav, *Surf. Sci.* **155** (1985) 715.
- [250] J.-W. He und P.J. Möller, *Surf. Sci.* **178** (1986) 934.
- [251] J.-W. He und P.J. Möller, *Chem. Phys. Lett.* **129** (1986) 13.
- [252] R. Souda, T. Aizawa, Y. Ishizawa und C. Oshima, *J. Vac. Sci. Technol.* **A8** (1990) 3218.
- [253] C. Duriez, C. Chapon, C.R. Henry und J.M. Rickard, *Surf. Sci.* **230** (1990) 123.
- [254] W.T. Petrie und J.M. Vohs, *Surf. Sci. Lett.* **159** (1991) L750.
- [255] D.L. Meixner, D.A. Arthur und S.M. George, *Surf. Sci.* **261** (1992) 141.
- [256] T. Kanaji, T. Kagotani und S. Nagata, *Thin Solid Films* **32** (1976) 217.
- [257] M.R. Welton-Cook und W. Berndt, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15** (1982) 5691.
- [258] T. Urano, T. Kanaji und M. Kaburagi, *Surf. Sci.* **134** (1983) 109.
- [259] A. Santoni, D.B. Tran Thoai und J. Urban, *Solid State Commun.* **68** (1988) 1039.
- [260] M. Mahgerefteh, D.R. Jung und D. R. Frankl, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 3900.
- [261] M. Gajdardziska-Josifovska, P.A. Crozier und J.M. Cowley, *Surf. Sci. Lett.* **248** (1991) L259.
- [262] F. Didier und J. Jupille, *Surf. Sci.* **307-309** (1994) 587.
- [263] V.E. Henrich, *Surf. Sci.* **57** (1976) 385.
- [264] H. Onishi, C. Egawa, T. Aruga und Y. Iwasawa, *Surf. Sci.* **191** (1987) 479.

- [265] K.A. Trentelman, D.H. Fairbrother, P.G. Strupp, P.C. Stair und E. Weitz, *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 9221.
- [266] Y.C. Lee, P. Tong und P.A. Montano, *Surf. Sci.* **181** (1987) 559.
- [267] S.Z. Weisz, O. Resto, Y. Goldstein, G. Yaron und A. Many, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6** (1988) 3012.
- [268] L.H. Tjeng, A.R. Vos und G.A. Sawatzky, *Surf. Sci.* **235** (1990) 269.
- [269] M.A. Karolewski und R.G. Cavell, *Surf. Sci.* **290** (1993) 80.
- [270] Y. Murata, S. Murakami, H. Namba, T. Gotoh und K. Kinoshita, in: *Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces* (1978) S. 2439.
- [271] K.H. Rieder, *Surf. Sci.* **118** (1982) 57.
- [272] S.P. Kowalczyk, F.R. McFeely, L. Ley, V.T. Gritsyna und D.A. Shirley, *Solid State Commun.* **23** (1977) 161.
- [273] J.L. Robins, T.N. Rhodin und R.L. Gerlach, *J. Appl. Phys.* **37** (1966) 3893.
- [274] P.W. Palmberg, T.N. Rhodin und C.J. Todd, *Appl. Phys. Lett.* **11** (1967) 33.
- [275] A.K. Green, J. Dancy und E. Bauer, *J. Vac. Sci. Technol.* **7** (1970) 159.
- [276] A.P. Janssen, R.C. Schoonmaker, A. Chambers und M. Prutton, *Surf. Sci.* **45** (1974) 45.
- [277] K.O. Legg, M. Prutton und C. Kinniburgh, *J. Phys C: Solid State Phys.* **7** (1974) 4236.
- [278] R.G. Rowe und G. Ehrlich, *Thin Solid Films* **32** (1976) 217.
- [279] T. Gotoh, S. Murakami, K. Kinoshita und Y. Murata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50** (1981) 2063.
- [280] P.R. Underhill und T.E. Gallon, *Solid State Commun.* **43** (1982) 9.
- [281] A. Ichimiya und Y. Takeuchi, *Surf. Sci.* **128** (1983) 343.
- [282] D.L. Blanchard, D.L. Lessor, J.P. LaFemina und D.R. Baer, *J. Vac. Sci. Technol.* **9** (1991) 1814.
- [283] J.B. Zhou, H.C. Lu, T. Gustafsson und P. Häberle, *Surf. Sci.* **302** (1994) 350.
- [284] H. Weiß, *Habilitationsschrift, Universität Hannover* (1995).
- [285] D.J. Lord und M. Prutton, *Thin Solid Films* **21** (1974) 341.
- [286] G. Lange, *Persönliche Mitteilung*.
- [287] S. Varma, X. Chen, J. Zhang, I. Davoli, D.K. Saldin und B.P. Tonner, *Surf. Sci.* **314** (1994) 145.
- [288] P.W. Tasker, *Adv. Ceram.* **10** (1984) 176.
- [289] M. Causa, R. Dovesi, C. Pisani und C. Roetti, *Surf. Sci.* **175** (1986) 551.
- [290] F.W. de Wette, W. Kress und U. Schröder, *Phys. Rev. B* **32** (1985) 4143.
- [291] J.P. LaFemina und C.B. Duke, *J. Vac. Sci. Technol.* **9** (1991) 1847.
- [292] Y. Li, D. Langreth und M. Pederson (1994).
- [293] M. Sidoumou, V. Panella und J. Suzanne, *J. Chem. Phys.* **101** (1994) 6338.
- [294] S. Coluccia, A. J. Tench und R. L. Segall, *J. Chem. Soc. Faraday Transact. I* **75** (1979) 1769.
- [295] E. Longo, J.A. Varela, C.V. Santilli und O.J. Whitemore, *Adv. Ceram.* **10** (1984) 592.
- [296] E. Perrot, M. Dayez, A. Humbert, O. Marti, C. Chapon und C.R. Henry, *Europhys. Lett.* **26** (1994) 659.
- [297] N. Ikemiya, A. Kitamura und S. Hara, *J. Crystal Growth* **160** (1996) 104.
- [298] A.A. Tsyganenko und E. A. Trusov, *Zh. Fiz. Khim.* **59** (1985) 2602.
- [299] Y. Fukuda und I. Toyoshima, *Surf. Sci.* **158** (1985) 482.

- [300] D.G. Rethwisch und J.A. Dumesic, *Langmuir* **2** (1986) 73.
- [301] D. Beruto, R. Botter und A.W. Searcy, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 3578.
- [302] H. Kölbl, M. Ralek und P. Jiru, *Z. Naturforsch.* **25a** (1970) 670.
- [303] R.S.C. Smart, T.L. Slager, L.H. Little und R.G. Greenler, *J. Phys. Chem.* **77** (1973) 1019.
- [304] R.L. Nelson und J.W. Hale, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **52** (1971) 77.
- [305] G. Busca und V. Lorenzelli, *Mater. Chem.* **7** (1982) 89.
- [306] C.H. Rochester und M.S. Scurrill, in: *Surface und defect properties of solids*, Vol. 2, Hrsg. M.W. Roberts, J.M. Thomas (The Chemical Society, 1973) S. 114.
- [307] L.H. Little, *Infrared spectra of adsorbed species* (Academic Press, London, 1966).
- [308] G. Ramis, G. Busca und V. Lorenzelli, *Mater. Chem. Phys.* **29** (1991) 425.
- [309] Y. Ben Taarit, J.C. Vedrine, C. Naccache und P. de Montgolfier, *J. Chem. Phys.* **67** (1977) 2880.
- [310] S.M. Ward, J. Braslaw und R.L. Gealer, *Thermochim. Acta* **64** (1983) 107.
- [311] I. Nieves und K.J. Klabunde, *Mater. Chem. Phys.* **18** (1988) 485.
- [312] H. Hattori, *Mater. Chem. Phys.* **18** (1988) 533.
- [313] F.S. Stone und A. Zecchina, in: *Proc. Int. Conf. Catal.*, Vol. 6 (1977) S. 162.
- [314] S. Coluccia, M. Deane und A.J. Tench, in: *Proc. Int. Conf. Catal.*, Vol. 6 (1977) S. 171.
- [315] V.E. Henrich und P.A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides* (Cambridge University Press, 1996).
- [316] E. Garrone, A. Zecchina und F.S. Stone, *J. Chem. Soc. Faraday Transact. I* **84** (1988) 2843.
- [317] R Gerlach, Diplomarbeit, MPI für Strömungsforschung Göttingen (1994).
- [318] B. Redlich, Diplomarbeit, Universität Hannover (1993).
- [319] E. Longo, J.A. Varela, P.A. Marinho und V.C. Pandolfelli, in: *High Tech Ceramics*, Hrsg. P. Vincenzini (Elsevier, Amsterdam, 1987) S. 399.
- [320] A.A. Medvinskii, N.N. Bulgakov, A.V. Kravtsov und L.M. Smolova, *React. Kinet. Catal. Lett.* **11** (1979) 331.
- [321] A.A. Medvinskii, N.N. Bulgakov und N.F. Stas, *Kinet. Catal.* **21** (1980) 145.
- [322] B. Dageförde, Dissertation, Universität Hannover (1996).
- [323] T. Homann, Diplomarbeit, Universität Hannover (1997).
- [324] G. Geudtner, Dissertation, Universität Hannover (1995).
- [325] P.R. Griffiths und J.A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry* (John Wiley & Sons, New York, 1986).
- [326] W. Herres und J. Gronholz, *Comp. Anw. Lab.* **5** (1984) 352.
- [327] J. Gronholz und W. Herres, *Comp. Anw. Lab.* **6** (1984) 418.
- [328] J. Gronholz und W. Herres, *Comp. Anw. Lab.* **5** (1985) 230.
- [329] Bruker Analytische Meßtechnik, Manual, IFS 120 HR.
- [330] G.L. Hofacker, Y. Marechal und M.A. Ratner, in: *The Hydrogen Bond*, Vol. 1, Hrsg. P. Schuster, G. Zundel und C. Sandorfy (North-Holland, Amsterdam, 1976) S. 295.
- [331] G.D. Mahan und A.A. Lucas, *J. Chem. Phys.* **68** (1978) 1344.
- [332] B.N.J. Persson und R. Ryberg, *Phys. Rev. B* **24** (1981) 6954.
- [333] G. Benedek, *Surf. Sci.* **61** (1976) 603.
- [334] T.S. Chen, F.W. de Wette und G.P. Alldredge, *Phys. Rev. B* **15** (1977) 1167.

- [335] A. Schröder, Diplomarbeit, Universität Hannover (1994).
- [336] L. de Broglie, *Phil. Mag.* **47** (1924) 446.
- [337] C.J. Davisson und L.H. Germer, *Phys. Rev.* **30** (1927) 705.
- [338] M.P. Seah und W.A. Dench, *Surf. Interface Anal.* **1** (1979) 2.
- [339] G. Ertl und J. Küppers, *Low energy electrons and surface chemistry* (VCH, Weinheim, 1985).
- [340] N.F.M. Henry und K. Lonsdale, *International Tables for X-Ray Crystallography Volume 1* (Kynoch, Birmingham, 1952).
- [341] R.L. Park und H.H. Madden Jr., *Surf. Sci.* **11** (1968) 188.
- [342] E.A. Wood, *J. Appl. Phys.* **35** (1964) 1306.
- [343] B.W. Holland und D.P. Woodruff, *Surf. Sci.* **36** (1973) 488.
- [344] M.A. Van Hove, W.H. Weinberg und C.M. Chan, *Low-Energy Electron Diffraction*, in: *Springer Series in Surface Science*, Vol. 6 (Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1986).
- [345] M. Henzler, *Appl. Surf. Sci.* **11/12** (1982) 450.
- [346] M. Henzler, *Appl. Phys. A* **34** (1984) 205.
- [347] J. Wollschläger, *Surf. Sci.* **328** (1995) 325.
- [348] M. Henzler, *Surf. Sci.* **152/153** (1985) 963.
- [349] *Manual SPA-LEED*, Leybold AG.
- [350] U. Scheithauer, G. Meyer und M. Henzler, *Surf. Sci.* **178** (1986) 441.
- [351] H. Henseler, Diplomarbeit, Universität Hannover (1994).
- [352] J. Wollschläger, *Persönliche Mitteilung*.
- [353] G. Binnig, C.F. Quate und C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 930.
- [354] O. Marti, B. Drake und P.K. Hansma, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 484.
- [355] S. Manne, P.K. Hansma, J. Massie, V.B. Elings und A.A. Gewirth, *Science* **251** (1993) 133.
- [356] W.A. Rees, R.W. Keller, J.P. Vesenka, G. Yang und C. Bustamante, *Science* **260** (1993) 1646.
- [357] E. Henderson, P.G. Haydon und D.S. Sakaguchi, *Science* **257** (1992) 1944.
- [358] C.F. Quate, *Surf. Sci.* **299/300** (1994) 980.
- [359] D. Abriou, F. Creuzet und J. Jupille, *Surf. Sci.* **352-354** (1996) 499.
- [360] S.S. Perry und P.B. Merrill, *Surf. Sci.* **383** (1997) 268.
- [361] F. J. Giessibl, C. Gerber und G. Binnig, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9** (1991) 984.
- [362] G. Meyer und N.M. Amer, *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 1054.
- [363] G. Meyer und N.M. Amer, *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 2400.
- [364] G. Meyer und N.M. Amer, *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 2089.
- [365] G. Meyer und N.M. Amer, *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 2100.
- [366] E. Meyer, H. Heinzelmann, D. Brodbeck, G. Overney, R. Overney, L. Howald, H. Hug, T. Jung, H.-R. Hidber und H.-J. Güntherodt, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9** (1991) 1329.
- [367] H. Heinzelmann, E. Meyer, D. Brodbeck, G. Overney und H.-J. Güntherodt, *Z. Phys. B* **88** (1992) 321.
- [368] R.T. Williams, R.M. Wilson und G.P. Williams Jr., *Springer Ser. Surf. Sci.* **31** (1993) 212.
- [369] A.L. Shluger, R.M. Wilson und R.T. Williams, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 4915.
- [370] T. Thundat, X.-Y. Zheng, G.Y. Chen und R.J. Warmack, *Surf. Sci. Lett.* **294** (1993) L939.

- [371] M. Salmeron, L. Xu, J. Hu und Q. Dai, MRS Bulletin (1997) 36.
- [372] J. Hu, X.-D. Xioa und M. Salmeron, Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 476.
- [373] J. Heidberg, O. Schönekeäs und S. Wiesner, zur Veröffentlichung vorgesehen.
- [374] Manual UHV-AFM/STM, Omicron Vakuumphysik
- [375] S. Wiesner, Dissertation, in Vorbereitung.
- [376] Balzers AG, Partialdruckmessung in der Vakuumtechnik, Druckschrift BG 800 169 PD.
- [377] S. Wiesner, Diplomarbeit, Universität Hannover (1996).
- [378] R.M. Hamaker, S.A. Francis und R.P. Eischens, Spectrochim. Acta A **21** (1965) 1295.
- [379] P. Soven, Phys. Rev. **156** (1967) 809.
- [380] B.N.J. Persson und A. Liebsch, Surf. Sci. **110** (1981) 356.
- [381] J.E. Lennard-Jones und B.M. Dent, Trans. Faraday Soc. **28** (1928) 92.
- [382] J.E. Lennard-Jones, Trans. Faraday Soc. **28** (1932) 333.
- [383] E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation (Verlagsgesellschaft Leipzig, 1928).
- [384] S. Fraga, K.M.S. Saxena und B.W.N. Lo, Atomic Data **3** (1971) 323.
- [385] K.T. Tang und J.P. Toennies, J. Chem. Phys. **80** (1984) 3727.
- [386] H. Böse, Dissertation, Universität Hamburg (1989).
- [387] R.G. Gordon und J.S. Kim, J. Chem. Phys. **56** (1972) 3122.
- [388] J.C. Slater und J.G. Kirkwood, Phys. Rev. **37** (1931) 682.
- [389] H.-J. Böhm und R. Ahlrichs, J. Chem. Phys. **77** (1982) 2028.
- [390] J.S. Cohen und R.T. Pack, J. Chem. Phys. **61** (1974) 2372.
- [391] K.T. Tang und J.P. Toennies, J. Chem. Phys. **68** (1978) 5501.
- [392] J.A. Pople und G.A. Segal, J. Chem. Phys. **43** (1965) 137.
- [393] D.G. Hopper, J. Chem. Phys. **80** (1984) 4290.
- [394] S. Wiesner, Persönliche Mitteilung.
- [395] Y.I. Golovin und T.P. Dyachek, Phys. Stat. Sol. (a) **92** (1985) K61.
- [396] C.G. Kinniburgh, J. Phys. C: Solid State Phys. **8** (1975) 2382.
- [397] C.G. Kinniburgh, J. Phys. C: Solid State Phys. **9** (1976) 2695.
- [398] H. Weiss, Persönliche Mitteilung.
- [399] N.F.M. Henry und K. Lonsdale, International tables for x-ray crystallography. Vol. 1 (The Kynoch Press, Birmingham, 1952).
- [400] E. Kampshoff, Diplomarbeit, Universität Hannover (1988).
- [401] W.E. Osberg und D.F. Hornig, J. Chem. Phys. **20** (1952) 1345.
- [402] M.A. Parker und D.F. Eggers Jr., J. Chem. Phys. **45** (1966) 4354.
- [403] H. Weiss, Surf. Sci. **331-333** (1995) 1453.
- [404] J.W. Gadzuk und A.C. Luntz, Surf. Sci. **144** (1984) 429.
- [405] R.G. Tobin, Surf. Sci. **183** (1987) 226.
- [406] C.B. Harris, R.M. Shelby und P.A. Cornelius, Phys. Rev. Lett. **38** (1977) 1415.
- [407] C.B. Harris, R.M. Shelby und P.A. Cornelius, Chem. Phys. Lett. **57** (1978) 8.
- [408] S. Marks, P.A. Cornelius und C.B. Harris, J. Chem. Phys. **73** (1980) 3069.
- [409] M. Trenary, K.J. Uram, F. Boszo und J.T. Yates Jr., Surf. Sci. **145** (1984) 269.
- [410] B.N.J. Persson und R. Ryberg, Phys. Rev. Lett. **54** (1985) 2119.



- [411] B.N.J. Persson, F.M. Hoffman und R. Ryberg, *Phys. Rev. B* **34** (1986) 2266.
- [412] B.N.J. Persson und R. Ryberg, *Phys. Rev. B* **32** (1985) 3586.
- [413] W. Erley und B.N.J. Persson, *Surf. Sci.* **218** (1989) 494.
- [414] F.M. Hoffman und B.N.J. Persson, *Phys. Rev. B* **34** (1986) 4354.
- [415] H.-C. Chang und G.E. Ewing, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **54/55** (1990) 39.
- [416] R.R. Change, A. Prock und R. Silbey, *Adv. Chem. Phys.* **37** (1978) 1.
- [417] S. Ross und J. P. Olivier, *On Physical Adsorption* (John Wiley & Sons, New York, 1964).
- [418] A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces* (John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1976).
- [419] A. Novak, in: *Structure und Bonding*, Vol. 18, Hrsg. J.D. Dunitz, P. Hemmerich, R.H. Holm, J.A. Ibers, C.K. Jorgensen, J.B. Neilands, D. Reinen und R.J.P. Williams (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1974) S. 177.
- [420] D.A. Arthur, D.L. Meixner, M. Boudart und S.M. George, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 8521.
- [421] P.J. Anderson, R.F. Horlock und J.F. Oliver, *Transact. Faraday Soc.* **61** (1965) 2754.
- [422] R. Echterhoff und E. Knözinger, *J. Mol. Struct.* **174** (1988) 343.
- [423] N. Takezawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44** (1971) 3177.
- [424] R. Echterhoff, P. Hoffmann und E. Knözinger, in: *Proc. Int. Congr. Catal.*, Vol. 9 (1988) S. 1418.
- [425] S. C. Street, C. Xu und D.W. Goodman, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **48** (1997) 43.
- [426] Y. Kuroda, E. Yasugi, H. Aoi, K. Miura und T. Morimoto, *J. Chem. Soc. Faraday Transact. I* **84** (1988) 2421.
- [427] V. Coustet und J. Jupille, *Surf. Interface Anal.* **22** (1994) 280.
- [428] L.G. Cabigon, *Dissertation, Universität Hannover* (1990).
- [429] D. Ferry, S. Picaud, P.N.M. Hoang, C. Girardet, L. Giordano, B. Demirdjian und J. Suzanne, *Surf. Sci.* **409** (1998) 101.
- [430] A. Marmier, P.N.M. Hoang, S. Picaud, C. Girardet und R.M. Lynden-Bell, zur Veröffentlichung eingereicht (1998).
- [431] M.J. Stirniman, C. Huang, R.S. Smith, S.A. Joyce und B.D. Kay, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 1295.
- [432] W. Langel und M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 3240.
- [433] B. Rowland, M. Fisher und J.P. Devlin, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 2485.
- [434] D. Ferry, A. Glebov, J. Heidberg, B. Redlich, V. Senz, J. Suzanne, J. P. Toennies, H. Weiss und D. Wetter, eingereicht bei *Chem. Phys. Lett.*
- [435] D.F. Hornig und G.L. Hiebert, *J. Chem. Phys.* **27** (1957) 752.
- [436] W.A.P. Luck, in: *The Hydrogen Bond*, Vol. 2, Hrsg. P. Schuster, G. Zundel und C. Sandorfy (North-Holland, Amsterdam, 1976) S. 527.
- [437] D.H. Rank, D.P. Skorinko, D.P. Eastan und T.A. Wiggins, *J. Mol. Spectr.* **4** (1960) 518.
- [438] Y.P. Zeng, S.W. Sharpe, D. Reifschneider, C. Wittig und R.A. Beaudet, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 183.
- [439] H. Taft, P. Bhattacharyya, N. Smith und B.P. Dailey, *Chem. Phys. Lett.* **22** (1973) 22.
- [440] H. Yamada und W.B. Person, *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 2519.
- [441] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Band Kohlenstoff (Springer Verlag, Berlin, 1977).

- [442] A.G. Maki, E.K. Plyler und E.D. Tidwell, J. Res. Nat. B. S. A **66** (1962) 163.
- [443] A. Fourd, J.G. Smith und D. Wriffen, Mol. Phys. **29** (1975) 1685.
- [444] A. Fayt und R. Vandenhoute, Mol. Phys. **31** (1976) 1861.
- [445] J. Dohrmann, Dissertation, Universität Hannover (1998).

## Lebenslauf

14.05.1968	geboren in Bremen Eltern: Hartmut Redlich Renate Redlich, geb. Schwichtenberg
August 1974	Einschulung in die Grundschule Barnstorf
1978-1980	Orientierungsstufe Barnstorf
1980-1987	Gymnasium Graf-Friedrich-Schule Diepholz
Juni 1987	Abitur
Oktober 1987 - Juli 1993	Chemiestudium an der Universität Hannover
November 1989	Vordiplom
November 1992	mündliche Diplomprüfung
Dezember 1992 - Juli 1993	Anfertigung der Diplomarbeit mit dem Thema „Adsorption von CO <sub>2</sub> an der MgO(100)-UHV-Spaltfläche Polarisations-Infrarot-Spektroskopie, SPA-LEED und Spektrensimulationen“
September 1993 - Dezember 1994	Wissenschaftliche Hilfskraft im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover
Januar 1995 - April 1998	Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Institut für Physika- lische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover
September 1993 - März 1998	Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. J. Heidberg