

**Polarisations-FTIR-Spektroskopie, Röntgenphotoelektronenspektroskopie
und SPA-LEED Untersuchungen
zur Wechselwirkung von
Wasser mit der NaCl(100)-Oberfläche**

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Phys. Andreas Rugullies

geboren am 30. Januar 1963

in Hannover

Referent: Prof. Dr. J. Heidberg
Korreferent: Prof. Dr. R. Imbihl
Tag der Promotion: 22. Juli 1998
Datum der Veröffentlichung: September 1998

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Prof. Dr. J. Heidberg in der Zeit von September 1991 bis Juni 1998 am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover angefertigt.

Danken möchte ich an dieser Stelle

Herrn Prof. Dr. J. Heidberg für die Anregung zu dieser Arbeit, sein Interesse an deren Fortgang und seine hilfreiche Unterstützung,

Herrn Prof. Dr. R. Imbihl für die Übernahme des Korreferats,

Frau Dr. Natalia Guschanskaja für die zahlreichen anregenden Diskussionen und Motivationen und die freundschaftliche Unterstützung sowie für die kritische Durchsicht dieser Arbeit,

Herrn Dipl. Chem. Michael Hustedt für seine Hilfsbereitschaft sowie die ergiebigen Diskussionen und Hilfen zu einer Vielzahl von Fragen insbesondere zum System $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$ und die Durchsicht eines Teils dieser Arbeit,

Frau Dr. Britta Redlich für die freundliche Hilfe u.a. in Sachen FTIR-Spektrometer und besonders für die kritische Durchsicht und Korrektur eines großen Teils dieser Arbeit,

Herrn Dr. Olaf Schönekas für die Bereitstellung und Einweihung in sein Programm zur Berechnung der Adsorptionspotentiale und das Korrekturlesen eines großen Teils dieser Arbeit,

Herrn Dipl. Chem. Michael Thomas für die gute Zusammenarbeit und die Korrektur eines Teils dieser Arbeit,

Frau Dipl. Chem. Anja Backhaus für die gute Zusammenarbeit,

Frau Dr. Beate Brase für die gute Zusammenarbeit,

Herrn Dr. Dirk Wetter für seine Hilfe bei Problemen mit den FTIR-Geräten,

Herrn Dipl. Phys. W. Lassmann für die Einführung in die XP-Spektroskopie und die Besonderheiten des „Leybold“-Pumpstandes,

Herrn Dr. Jörg Dohrmann für die zahlreichen Informationen über chemische Prozesse und Fachbegriffe sowie seine Hilfsbereitschaft,

allen bisher genannten und allen bisher nicht genannten MitarbeiterInnen des Arbeitskreises für die freundliche Atmosphäre und die stete Hilfsbereitschaft,

allen Angestellten des Instituts und der Technischen Werkstätten, die einen großen Anteil am Gelingen dieser Arbeit haben, insbesondere Frau H.-R. Eggers und Herrn L. Matalla

sowie meinen Eltern für ihre persönliche Unterstützung während dieser Arbeit.

Abstract

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Adsorption von H₂O und D₂O an NaCl(100)-Einkristallspaltflächen mittels Polarisations-FTIR-Oberflächen-Spektroskopie (PIRSS), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED, hier: SPA-LEED) untersucht.

In den **PIRSS-Untersuchungen** gelang erstmals eine infrarotspektroskopische Charakterisierung der Adsorption von H₂O an in-situ im UHV präparierte NaCl(100)-Einkristallspaltflächen bei Präparation des Adsorbates zwischen 80 K und 150 K. Die Absorptionsbanden der Streckschwingungen des Adsorbates liegen zwischen 3050 cm⁻¹ und 3600 cm⁻¹ und sind damit relativ zu den Gasphasenfrequenzen stark zu niedrigen Wellenzahlen verschoben. Außerdem weisen sie eine deutliche Polarisationsabhängigkeit auf. Die integralen Intensitäten betragen 0.43 cm⁻¹ ± 0.05 cm⁻¹ für p-Polarisation und 0.53 cm⁻¹ ± 0.05 cm⁻¹ für s-Polarisation. Daraus ergibt sich ein Neigungswinkel des mittleren Übergangsmomentes zur Oberfläche von 20° ± 6°.

In polarisationsabhängigen Messungen in innerer Reflexion (ATR) wurden erstmals auch freie OH-Gruppen in der gesättigten 2D-Phase an Einkristallspaltflächen nachgewiesen. Die Absorptionen dieser OH-Gruppen sind ausschließlich in p-Polarisation zu beobachten, woraus auf eine zur Oberfläche senkrechte Orientierung der OH-Gruppen geschlossen wird. Die integrale Intensität von 0.039 cm⁻¹ in ATR-Geometrie ist zu groß, um allein mit der Adsorption an Defektplätzen erklärt zu werden. Vielmehr wird geschlossen, daß die freien OH-Bindungen auf die Bildung einer Doppellage H₂O zurückzuführen sind.

In den **XPS-Untersuchungen** wurde die Belegung in der Wasser-2D-Phase über den Vergleich der O_{1s}-Intensitäten des adsorbierten Wassers mit denen der unter vergleichbaren Bedingungen adsorbierten CO₂-Monolage abgeschätzt. Innerhalb des in der Literatur angegebenen Sättigungsbereiches der 2D-Phase zeigte sich dabei eine Abhängigkeit der Belegung vom Wasserpartialdruck. Die Belegung stieg von anfänglich $\theta = 2 \pm 0.3$ bis zu $\theta = 3 \pm 0.4$ kurz vor Aufwachsen des H₂O-3D-Festkörpers.

In **SPA-LEED-Untersuchungen** wurde erstmals die Ausbildung einer c(4×2)-Überstruktur der gesättigten Wasser 2D-Phase an NaCl(100)-Einkristallspaltflächen gefunden. Der Nachweis gelang dabei wegen der geringen Intensität der Beugungsreflexe erst in Langzeitmessungen mit Scandauern bis zu 10 h, die ausschließlich mit dem Isotopomer D₂O durchgeführt worden sind.

Aufgrund dieser Ergebnisse wird in der gesättigten Phase eine Adsorption der Wassermoleküle in einer *Doppellage mit senkrecht zur Oberfläche orientierten freien OH-Gruppen* angenommen.

Mittels **Koadsorption von CO₂** wurde ein Inselwachstum der H₂O-2D-Phase nachgewiesen. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, daß die Oberfläche von NaCl unter den hier vorgestellten experimentellen Bedingungen auch in der gesättigten 2D-Phase nicht vollständig benetzt wird. Der nicht benetzte Anteil der Oberfläche liegt in der Größenordnung von 10%. Der Dichte isolierter H₂O-Moleküle innerhalb freier Bereiche ist anhand der Ergebnisse als sehr gering einzuschätzen.

Ein **Einfluß externer elektrischer Felder** mit Feldstärken bis $7 \cdot 10^5$ V/m auf das Adsorbat Wasser/NaCl(100) ist nach den ersten Untersuchungen mittels PIRSS bei Verwendung parallel zur Oberfläche generierter externer Felder offenbar vernachlässigbar. Dies steht in Übereinstimmung sowohl mit Abschätzungen der Größenordnung der für einen wesentlichen Einfluß notwendigen Feldstärken über die Berechnung der Oberflächenfelder an der Position des Adsorbates als auch mit den begleitenden Untersuchungen der Systeme CO/NaCl(100) und CO₂/NaCl(100). Potentialrechnungen zum Einfluß externer Felder auf das Adsorbat CO₂/NaCl(100) zeigen, daß ein merklicher Effekt auf das Adsorptionspotential erst bei Feldstärken $> 10^8$ V/m auftritt.

Schlagworte:

Oberflächenphysik, Adsorption, Wasser, Natriumchlorid.

Abstract

Within the scope of this work the adsorption of H₂O and D₂O on NaCl(100) single crystal cleavage planes has been investigated by means of polarization FTIR surface spectroscopy (PIRSS), x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low energy electron diffraction (LEED, here: SPA-LEED).

The infrared spectroscopic characterization of H₂O adsorbed on NaCl(100) single crystal surfaces cleaved in UHV at adsorbate preparation temperatures between 80 K and 150 K succeeded for the first time using *PIRSS*. The absorptions of the stretching vibrations of the adsorbate are located between 3050 cm⁻¹ and 3600 cm⁻¹. Compared to the gas phase values the bands are strongly shifted to lower wavenumbers. In addition the absorptions show a distinct polarization dependence. The integrated intensities are 0.43 cm⁻¹ ± 0.05 cm⁻¹ for the p-polarization and 0.53 cm⁻¹ ± 0.05 cm⁻¹ for the s-polarization band. The tilt angle of the mean transition dipole moment with respect to the surface was computed to be 20° ± 6°.

Polarization dependent attenuated total reflection (ATR) measurements reveal the presence of free OH-groups in the saturated 2D-phase adsorbed on NaCl single crystal surfaces for the first time. Absorptions of these OH-groups were only detected with p-polarized light. A perpendicular orientation of the OH-groups to the NaCl surface is therefore concluded. The integrated intensity of 0.039 cm⁻¹ in ATR geometry is in agreement with a double layer geometry of the 2D water phase.

The number of water molecules per NaCl surface unit cell in the 2D adsorbate phase was estimated using *XPS* by comparing the O_{1s} photoelectron intensity of the adsorbed water with that of a CO₂ monolayer adsorbed under equivalent conditions. Within the range of saturation of the 2D water phase given in literature a dependence of the coverage on the partial pressure of water was found. The coverage rose from an initial value of $\theta = 2 \pm 0.3$ up to $\theta = 3 \pm 0.4$ before formation of the 3D solid.

The formation of a c(4×2) overlayer structure in the saturated 2D water phase on NaCl(100) single crystal surfaces was found for the first time by *SPA-LEED* investigations. Due to the low diffraction spot intensities the evidence succeeded just in long time scans up to 10 h duration, which were exclusively performed for the D₂O isotope.

With these results *a double layer structure with free OH-groups oriented perpendicular to the surface* in the saturated 2D water adsorption phase is supposed.

Island growth of the H₂O 2D phase has been proved by performing *CO₂ coadsorption* experiments. Under the employed experimental conditions the saturated water 2D phase did not wet the NaCl surface completely. The surface part which remains not wetted is found to be in the order of 10%. With the results obtained the density of isolated H₂O molecules outside of the formed islands has to be supposed to be very low.

The *influence of external electric fields*, with field strengths up to 7 · 10⁵ V/m generated parallel to the surface, on the water/NaCl(100) adsorbate was found to be negligible. This is in agreement with the estimations of the order of field strengths necessary for an essential influence by calculating the surface field at the adsorbate positions as well as it is with the accompanying investigations on the CO/NaCl(100) and CO₂/NaCl(100) adsorbates. Potential calculations on the influence of external fields on the adsorbate CO₂/NaCl(100) show a significant effect on the adsorption potential just for field strengths above 10⁸ V/m.

Keywords:

surface physics, adsorption, water, sodium chloride.

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Grundlagen und Experimenteller Aufbau	
2.1. Polarisations-FTIR-Spektroskopie an Oberflächen (PIRSS)	5
2.1.1. Grundlagen	5
2.1.1.1. Elektrische Felder an Oberflächen	8
2.1.1.2. Polarisationsabhängigkeit und Neigungswinkel	12
2.1.2. Fourier-Transform-Infrarot-(FTIR)-Spektrometer	14
2.1.3. Spektrenbearbeitung	20
2.2. Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)	21
2.2.1. Grundlagen	21
2.2.2. Röntgenphotoelektronen-(XP)-Spektrometer	26
2.2.3. Aufnahme und Bearbeitung von Spektren	29
2.2.4. Auger-Satelliten	30
2.2.5. Shake-off und Shake-up	31
2.2.6. Chemische Verschiebung	33
2.3. Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)	34
2.3.1. Grundlagen	34
2.3.2. Spot Profile Analysis (SPA)-LEED-System	37
2.3.3. LEED an Isolatoren	41
2.4. Adsorptionsmodelle und Thermodynamik	42
2.4.1. Adsorptionsmodelle	42
2.4.2. Thermodynamik	44
2.5. Vakuumapparaturen	46
2.5.1. Beschreibung der Pumpstände	47
2.5.2. Temperaturmessung	51
2.5.3. Gesamt- und Partialdruckmessung	51
3. Substanzen	53
3.1. Das Adsorbens NaCl	53
3.1.1. Darstellung der Oberflächen, Oberflächendefekte, Oberflächencharakterisierung	54
3.1.2. Die NaCl(100)-Fläche: LEED	55
3.1.3. XPS an NaCl	57
3.2. Die Adsorptive H ₂ O und D ₂ O	59
3.2.1. Infrarotspektroskopie an H ₂ O und D ₂ O	61
3.2.2. XPS an H ₂ O	67
3.2.3. LEED-Untersuchungen an dünnen Eis- und Wasserschichten	69
3.2.4. Reinheit der Substanz	70
3.3. Das Adsorptiv CO ₂ und das Adsorptionssystem CO ₂ /NaCl(100)	70
3.3.1. Physikalische Daten	71
3.3.2. XPS an CO ₂	72
3.3.3. Das Adsorptionssystem CO ₂ /NaCl(100)	73

4. Das Adsorptionssystem Wasser/NaCl(100): Stand der Forschung	79
5. PIRSS-Untersuchungen zur Adsorption von H₂O an NaCl-Film/NaCl(100) und zur Adsorption von H₂O an NaCl(100)-UHV-Spaltflächen	91
5.1. H ₂ O/NaCl-Film/NaCl(100)	92
5.1.1. Literatur	92
5.1.2. Adsorption	93
5.1.3. Desorption	96
5.1.4. Diskussion	98
5.2. H ₂ O/NaCl(100) 3D-Kondensationsphase	99
5.2.1. Kristallines Eis	99
5.2.2. Amorphes Eis	103
5.3. H ₂ O/NaCl(100) 2D-Phase	104
5.3.1. Aufwuchsprozeß bei 150 K	104
5.3.2. Adsorptionen bei $T_{\text{Probe}} \leq 80$ K	109
5.3.3. H ₂ O/NaCl(100) - ATR-Messungen	114
5.3.4. Diskussion	120
5.4. CO ₂ -Koadsorption an H ₂ O-bedeckten NaCl(100)-Flächen	123
5.4.1. Koadsorption von CO ₂ und ungesättigter H ₂ O-2D-Phase	124
5.4.2. Koadsorption von CO ₂ und ungesättigter H ₂ O-2D-Phase präpariert bei 80 K	127
5.4.3. Koadsorption von CO ₂ und gesättigter H ₂ O-2D-Phase	130
5.4.4. Koadsorption von CO ₂ und H ₂ O-3D-Phase	134
5.4.5. Diskussion	136
6. XPS-Untersuchungen zur Adsorption von H₂O und D₂O an NaCl(100)-Spaltflächen	139
6.1. Bestimmung der Moleküldichte im Adsorbat Wasser/NaCl(100) aus dem Vergleich der O _{1s} -Photoelektronenintensitäten der 2D-Phasen von Wasser und CO ₂	142
6.2. Probenpräparation und Durchführung der Messungen	143
6.3. Charakterisierung der Probenoberflächen mittels PIRSS-Untersuchungen am Adsorbat CO ₂ /NaCl(100) und XPS	144
6.4. XPS am Adsorbat CO ₂ /NaCl(100)	149
6.4.1. O _{1s} -Photoelektronenintensitäten der CO ₂ /NaCl(100)-Monolage	149
6.4.2. Verhalten der Substratintensitäten bei Adsorption von CO ₂	150
6.5. XPS am Adsorbat D ₂ O/NaCl(100): Kombination mit PIRSS	150
6.6. XPS-Messungen am Adsorbat D ₂ O/NaCl(100) und H ₂ O/NaCl(100): Isothermen	157
6.7. Intensitätsverluste durch Mehrelektronenprozesse	162
6.8. Bestimmung der Belegung in der H ₂ O 2D-Phase aus der Abnahme der Na _{1s} -Substratintensität	164
6.9. Bestimmung der Belegung in der H ₂ O 2D-Phase aus der Relation zur O _{1s} -Signalintensität der 3D-kondensierten Phase	165
6.10. Beeinflussung der Adsorbate durch Röntgenstrahlung und Photoelektronen	166
6.11. Kinetische Energie der O _{1s} -Photoelektronen	169
6.12. Diskussion	171

7. SPA-LEED-Untersuchungen zur Struktur der 2D-Phase Wasser/NaCl(100)	173
7.1. Probenpräparation und Durchführung der Messungen	173
7.2. Das Adsorbat H ₂ O/NaCl(100)	176
7.3. Das Adsorbat D ₂ O/NaCl(100)	179
7.3.1. Kurzzeitmessungen	179
7.3.2. Langzeitmessungen	181
7.4. Diskussion	186
8. Einfluß externer homogener elektrischer Felder auf die Adsorbate D₂O/NaCl(100), CO₂/NaCl(100) und CO/NaCl(100): Experimentelle Anordnung und erste Messungen	189
8.1. Feldstärken an der Position des Adsorbates bei Betrachtung allein der Ladungen der NaCl-Oberfläche	190
8.1.1. H ₂ O/NaCl(100)	191
8.1.2. CO ₂ /NaCl(100)	192
8.1.3. CO/NaCl(100)	194
8.2. Einfluß externer homogener Felder auf das Adsorptionspotential eines isoliert auf der NaCl(100)-Fläche adsorbierten CO ₂ Moleküls	195
8.3. Probenpräparation	199
8.4. Oberflächen-Charakterisierung der Proben	201
8.4.1. Charakterisierung mittels PIRSS am Adsorbat CO ₂ /NaCl(100)-Pd	201
8.4.2. Charakterisierung mittels PIRSS am Adsorbat CO/NaCl(100)-Pd	203
8.4.3. Fazit	206
8.5. Adsorbate im externen elektrischen Feld: Experimentelle Ergebnisse	207
8.5.1. CO ₂ /NaCl(100)	207
8.5.2. CO/NaCl(100)	209
8.5.3. D ₂ O/NaCl(100)	212
8.6. Verhalten der Adsorbate bei elektrischer Entladung zwischen den Elektroden	214
8.6.1. Auswirkungen auf das Adsorbat CO ₂ /NaCl(100)-Pd	214
8.6.2. Auswirkungen auf das Adsorbat CO/NaCl(100)-Pd	217
8.7. Diskussion	219
9. Zusammenfassung und Ausblick	221
9.1. Zusammenfassung	221
9.2. Ausblick	223
Anhang	
A.1. PIRSS-Untersuchungen zur Adsorption von D ₂ O an KCl(100)-Spaltflächen	225
A.1.1. Das Adsorbens KCl	225
A.1.2. PIRSS zur Adsorption von D ₂ O an KCl(100)	225
A.2. Abschätzung der Aufladung von Salzkörnern im ESTA [®] -Verfahren anhand ihrer Ablenkung im elektrostatischen Hochspannungsfeld	230
Literaturverzeichnis	233

Liste häufig verwendeter Abkürzungen.

A	integrale Intensität.
AFM	Atomic Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie).
ATR	Attenuated Total Reflexion.
a.u.	arbitrary units (willkürliche Einheiten).
CPS	counts per second, Zählung pro Sekunde (LEED).
E_k	Kinetische Energie (Photoelektronen).
eV	<i>Einheit</i> : Elektronenvolt
FTIR	Fourier Transform Infrared (Fourier-Transform-Infrarot).
FWHM	Full Width at Half Maximum (Halbwertsbreite).
h	<i>Einheit</i> : Stunde
HV	Hochvakuum.
IRS	Infrarotspektroskopie mit fester Polarisation.
LEED	Low Energy Electron Diffraction (Beugung langsamer Elektronen).
ML	Monolage.
n	Brechungsindex
n_F	$N_m \theta / \cos \delta_1$.
N_m	Monolagenkapazität.
OEZ	Oberflächenelementarzelle.
p	Druck.
PIRSS	Polarization FTIR Surface Spectroscopy (Polarisations-FTIR-Oberflächen-Spektroskopie).
Res.	Resolution (Auflösung).
SBZ	Surface Brillouin Zone (Oberflächen-Brillouin-Zone).
SNR	Signal to Noise Ratio (Signal zu Rausch-Verhältnis).
SPA-LEED	Spot Profile Analysis - LEED.
t	Zeit bzw. <i>Einheit</i> : Tonne.
T	Temperatur.
TSP	Titansublimationspumpe.
UHV	Ultrahochvakuum.
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie.
2D, 3D	zweidimensional, dreidimensional.
α	Polarisierbarkeit.
δ_1	Einfallswinkel.
λ	mittlere freie Weglänge.
θ	Belegung = belegte Fläche/Gesamtfläche.
μ	Dipolmoment bzw. reduzierte Masse.
ν	Frequenz.
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl.
ν^+, ν^-	In-Phase Schwingung, Außer-Phase Schwingung..
ϑ	Neigung des Übergangsdipolmomentes zur Oberfläche.

Kapitel 1

Einleitung und Aufgabenstellung.

Das Verständnis der Adsorption von Wasser an NaCl und anderen Ionenkristallen spielt eine Schlüsselrolle bei Erklärung oder Einschätzung einer Reihe von Prozessen in Umwelt, in industriellen Verfahren sowie in der Nutzung natürlicher Salzvorkommen und ehemaligen Salzlagerstätten.

NaCl gilt als Hauptlieferant von Chlor in der Troposphäre und hat damit eine wesentliche Funktion in deren Ozon-Bilanz [1]. Der Hauptprozeß zur Herauslösung von Chlor aus den atmosphärischen NaCl-Kristalliten wird der Reaktion von Oxiden des Stickstoffs mit der NaCl-Oberfläche zugeschrieben [2]. Dennoch erscheinen für eine vollständige Chlor-Bilanz die Kinetik und die Mechanismen der möglichen Reaktionen der Stickoxide mit der NaCl-Oberfläche nicht hinreichend, den Verlust an Chlor in den Kristalliten zufriedenstellend zu erklären [3]. Erst mit dem Verständnis von Transportprozessen an deren Oberfläche unter Beteiligung von Wasser auch bei Luftfeuchtigkeiten unterhalb des Auflösungspunktes von NaCl erscheint es aussichtsreich, die bestehende Diskrepanz zu lösen [3, 4].

Zur Einschätzung der Möglichkeit der nuklearen Abfallentsorgung in ehemaligen Salzbergwerken wurden Szenarien durchdacht und in Labor- und in-situ-Untersuchungen nachvollzogen, in denen es zu Salzlaugeneinbrüchen kommt, die eine Korrosion von Einlagerungsbehältern in Gang setzen oder beschleunigen würden. Es zeigt sich, daß Feuchtigkeit in der Umgebungsluft und die Ansammlung von Wasser die Verdichtung von Salzgrus und damit die Festigkeit von Verschlüssen und den Verlauf der Bruchgrenzkurve beeinflussen [5].

Bei der Trennung von Salzen in Salzgemengen unter Anwendung elektrostatischer Felder im sogenannten ESTA[®]-Verfahren (Patent: die Kali und Salz AG) in industrieller Salzgewinnung, z.B. zur Trennung des Wertstoffes KCl vom nicht erwünschten NaCl, wird ausgenutzt, daß sich die Salze unter bestimmten Bedingungen bei Kontakt gegenseitig unterschiedlich aufladen [6-8]. Die Aufladung und die Effizienz der Salztrennung wird wesentlich beeinflußt durch die Luftfeuchtigkeit und die Zugabe von Konditionierungsmitteln vor der Trennung. Die Rolle des Wassers und der Konditionierungsmittel bei der Kristallaufladung ist bislang nicht vollständig verstanden. Die Erklärungsansätze konzentrieren sich auf die Dissoziation von Wasser an Defekten der Ionenkristalloberflächen und die Bildung von OH⁻-Gruppen sowie die Bindung der Konditionierungsmittel an diesen [9-12]. Mit deren Hilfe werden Zustände zwischen Leitungsband und Valenzband der Oberfläche generiert [12], die einen Elektronenübertrag ermöglichen sollen. Die gegenseitige Aufladung ist dann nur noch abhängig von der Oberflächendefektkonzentration [12]. Neue AFM-Untersuchungen bestätigen Hinweise aus Untersuchungen von BETHGE *et al.* [13] und JAUNET *et al.* [14], daß die Oberfläche in

Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit keineswegs stabil ist [15-17]. Eine Einbeziehung der Ionenbeweglichkeit unter dem Einfluß adsorbierten Wassers bei der Defektbildung und schließlich der Kontaktaufladung erscheint somit nicht ausgeschlossen. Darüber hinaus fehlen bislang Resultate aus Experimenten unter definierten Bedingungen, die zeigen, was mit den adsorbierten Teilchen im in der Trennung angewendeten elektrischen Feld in Höhe von 5 kV/cm geschieht, und warum bei der Trennung im elektrischen Feld die Aufladungen erhalten bleiben.

Um die Wechselwirkung von Wasser mit der NaCl-Oberfläche zu beschreiben, wurde eine Reihe von experimentellen und theoretischen Arbeiten durchgeführt. Eine der ersten Untersuchungen aus dem Jahr 1929 befaßt sich bereits mit der Frage der Stabilität der NaCl-Oberflächen unter Einfluß von Wasser [18]. Erst in jüngerer Zeit ist es gelungen, unter UHV-Bedingungen an definierten hochreinen NaCl(100)-Oberflächen verlässliche Erkenntnisse zum Adsorptionsverhalten und zur Struktur des Adsorbates zu erlangen. So zeigten die ersten infrarotspektroskopischen Untersuchungen an NaCl(100)-UHV-Einkristallspaltflächen im Jahr 1990 von HEIDBERG und HÄSER am Adsorbat $D_2O/NaCl(100)$ mit einem hochempfindlichen FTIR-Spektrometer, daß im Adsorbat Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen [19, 20]. Die Untersuchung der integralen Intensität der Streckschwingungsbanden in Abhängigkeit vom Partialdruck des Wassers ergaben, daß eine stabile zweidimensionale-(2D)-Adsorbatphase existiert, die einen Sättigungsbereich aufweist [20]. LEED-Untersuchungen zur Translationssymmetrie der gesättigten 2D-Phase an epitaktisch auf Germanium aufgewachsenen NaCl-Filmen zeigten, daß sich H_2O in einer $c(4 \times 2)$ -Struktur an NaCl(100)-Flächen ordnet [21, 23]. Ein an diese Symmetrie angepaßter Modellvorschlag sieht eine Doppellagenstruktur mit einer Moleküldichte von 1.5 H_2O -Molekülen pro Na^+ -Oberflächenion vor. Dagegen wurde in HAS-Untersuchungen an „fast perfekten“ NaCl(100)-Einkristallspaltflächen eine (1×1) -Symmetrie der gesättigten H_2O -2D-Phase nachgewiesen [22], in der die Moleküle offenbar nahezu entkoppelt bei einer Bedeckung von einem H_2O -Molekül je Na^+ auf der Oberfläche vorliegen [22]. Die von FÖLSCH, STOCK und HENZLER beobachtete $c(4 \times 2)$ -Struktur könnte demzufolge ein spezielles Charakteristikum der Adsorption an vergleichsweise defektreichen auf Germanium gewachsenen Filmen darstellen [22].

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, mit verschiedenen Methoden das Adsorptionsverhalten von Wasser an definierten NaCl(100)-Einkristallspaltflächen bezüglich der Bindung im Adsorbat sowie der Symmetrie der 2D-Phase und deren Moleküldichte zu untersuchen, um damit auch Beiträge zur Interpretation der Ergebnisse bisheriger Untersuchungen zu leisten.

Zunächst sollte eine infrarotspektroskopische Charakterisierung der 2D-Phase von H_2O auf der NaCl(100)-Spaltfläche ermöglichen, im Vergleich mit den Untersuchungen von HEIDBERG und HÄSER am System $D_2O/NaCl(100)$ [19, 20] einen Isotopeneffekt zumindest in

dem Bindungsverhalten bei der Adsorption von Wasser auszuschließen. Hierbei konnte ein hochempfindliches und sehr stabil arbeitendes FTIR-Spektrometer zur Untersuchung dieses Systems eingesetzt werden. Die Absorptionen des Wassers im Strahlengang des Spektrometers, die bislang in anderen Messungen eine infrarotspektroskopische Charakterisierung von H_2O an Spaltflächen verhinderten [19, 20], spielen bei dem hier eingesetzten Gerät nur eine geringfügige Rolle [57].

Besonderes Augenmerk wurde auf eventuell vorhandene freie OH-Gruppen in der 2D-Phase von Wasser gelegt. Mit einem Nachweis oder Ausschluß dieser, könnten Modelle zur Beschreibung des Adsorbates, die eine Adsorption in einer Doppellagenstruktur, die freie OH-Gruppen beinhaltet, so z.B. nach FÖLSCH, STOCK und HENZLER [21, 23] und TAYLOR *et al.* [173], entweder bestärkt oder ausgeschlossen werden. Insbesondere wurden dazu erste Messungen in ATR-Spektroskopie durchgeführt.

Um eine genauere Vorstellung von der Moleküldichte im Adsorbat $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}(100)$ zu bekommen, sollte mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie direkt die Anzahldichte der adsorbierten Moleküle aus der Intensität der O_{1s} -Photoelektronen des adsorbierten Wassers bestimmt werden. Erstmals wurde dazu die Abschätzung der Moleküldichte mit Hilfe der Verwendung einer Referenzintensität in Form der O_{1s} -Photoelektronenintensität einer an der gleichen Probe adsorbierten CO_2 -Monolage analog zu Untersuchungen von MADEY *et al.* [24] durchgeführt.

Die Translationssymmetrie der gesättigten 2D-Adsorbatphase von Wasser an $\text{NaCl}(100)$ -Einkristallspaltflächen wurde mittels SPA-LEED untersucht. Besonderes Interesse galt der Frage, ob eine $c(4\times 2)$ -Struktur, wie sie an epitaktischen Filmen beobachtet wurde, auch an den hier untersuchten Spaltflächen nachgewiesen werden kann, oder ob die mit HAS gefundene (1×1) -Struktur ausgebildet wird.

Um auf experimentellem Weg direkt Aussagen über das Wachstumsverhalten des Adsorbats $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}(100)$ und die Benetzung der NaCl -Oberfläche mit Wasser zu gewinnen, wurde das System $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$, daß aufgrund einer Vielzahl von experimentellen und theoretischen Untersuchungen insbesondere im Arbeitskreis HEIDBERG [25-41] als gut verstanden gilt, über die Koadsorption an mit Wasser bedeckten NaCl -Oberflächen als qualitative und quantitative Analyseverfahren erstmals eingesetzt.

Schließlich wurde experimentell mit Hilfe der Polarisations-FTIR-Spektroskopie an den Adsorptionssystemen $\text{D}_2\text{O}/\text{NaCl}(100)$, $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$ und $\text{CO}/\text{NaCl}(100)$ in ersten Versuchen abgeschätzt, ob ein Einfluß eines externen elektrischen Feldes in der Größenordnung der in Trennscheidern bei der elektrostatischen Rohsalzgewinnung eingesetzten elektrischen Felder auf Adsorbate an der NaCl -Oberfläche zu erwarten ist. Dazu mußte eine Möglichkeit gefunden und erprobt werden, externe elektrische Felder parallel zur NaCl -Oberfläche zu generieren und somit polarisationsabhängige FTIR-Messungen in Transmissionsanordnung zu ermöglichen.

Kapitel 2

Grundlagen und experimenteller Aufbau.

2.1. Polarisations-FTIR-Spektroskopie an Oberflächen (PIRSS).

Die Infrarotspektroskopie ist eine wertvolle Methode zur Untersuchung von Adsorbaten und Adsorptionsprozessen. Sie ermöglicht den Erhalt von Hinweisen sowohl auf die Wechselwirkungen beim Adsorptionsprozeß als auch die damit verbundenen Veränderungen in den Eigenschaften der beteiligten Substanzen. Darüber hinaus lassen sich Erkenntnisse über die Struktur des Adsorbates gewinnen (z.B. [42-45]).

Mittels der Absorption von infrarotem Licht werden die Schwingungs- und eventuell auftretende Rotationsübergänge sowie die Kombinationen von Schwingungen und Libration oder frustrierter Rotation des Adsorbates studiert. Die Frequenzen (Energien) der Übergänge sind allgemein abhängig von den Kraftkonstanten zwischen den Atomen in den Molekülen und zur Oberfläche und der reduzierten Masse des Oszillators. Die Intensität einer Absorption, die mit einem Übergang assoziiert ist, ist bestimmt durch die Änderung des Dipolmomentes bei Ankopplung des Lichtes wie auch der Ausrichtung des Dipols zum elektrischen Feldvektor. Das auf das Adsorbat wirkende elektrische Feld wiederum ist an die dielektrischen Eigenschaften der Oberfläche gebunden.

An Materialien mit kleinem Brechungsindex und vernachlässigbarer Absorption lassen sich polarisationsabhängige Messungen in Transmissionsanordnung realisieren. Bei geeignetem Einfallswinkel können aus integralen Intensitäten die Neigungswinkel der mittleren Übergangsdipolmomente und unter Berücksichtigung der Symmetrie des Adsorbates die Neigung der Moleküle zu den Oberflächen bestimmt werden. Dies soll im folgenden kurz skizziert werden.

2.1.1. Grundlagen.

Übergänge sind mittels Infrarotspektroskopie erfaßbar, wenn die Auswahlregel der Absorption, daß eine Änderung des elektrischen Dipolmomentes eintritt, erfüllt ist. Die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit läßt sich aus der zeitabhängigen Störungsrechnung erster Ordnung gewinnen. Für einen Übergang von einem Zustand $|f\rangle$ in einen Zustand $|k\rangle$ gilt demnach (*Fermi's Goldene Regel*):

$$W = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle k | \hat{H}' | f \rangle|^2 \delta(E_k - E_f - \hbar\omega) \quad (2.1)$$

Die Störung, $\hat{H}' = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}$, ist klein und hat nur wenig Einfluß auf die ungestörten Zustände $|f\rangle$ und $|k\rangle$. Die δ -Funktion drückt hierbei die Energieerhaltung aus. $\vec{\mu}$ bezeichnet den Dipoloperator und \vec{E} das elektrische Feld.

PERSSON hat mit Gleichung (2.1) angewendet auf eine auf Metall adsorbierte Monolage die Änderung der Reflexion $\Delta\omega$ in Abhängigkeit von der Frequenz berechnet [46]. Bei Adsorption einer kompletten Monolage identischer Moleküle wird gefunden:

$$\Delta\omega \propto n_F W_{\text{Monolage}} \text{Im} \alpha_0(0, \omega)$$

ω - Frequenz des eingestrahlt Lichtes

n_F - Anzahl der adsorbierten Moleküle pro Fläche

$\alpha_0(\vec{k}, \omega)$ - Polarisierbarkeit der Monolage

Die Wechselwirkung unter den Molekülen führt dazu, daß nicht mehr lokalisierte Schwingungen angeregt werden. Die Eigenmoden sind vielmehr Kollektivschwingungen („Phononen-Moden“, Excitonen), charakterisiert durch zweidimensionale Wellenvektoren \vec{k} . Da der Impuls der einfallenden Photonen (bei geordneten Strukturen) gegenüber der Dimension der Oberflächen(Adsorbat-)-Brillouinzone vernachlässigbar ist, d.h. $\vec{k}_{\text{Licht}} \cong 0$, existiert aufgrund der Impulserhaltung nur eine Anregung mit $\vec{k} = 0$. Dies entspräche dem Γ -Punkt. Folglich schwingen alle Elementarzellen in Phase. Das gesamte Wechselwirkungspotential $U(\vec{k})$ ist daher nicht ohne weiteres meßbar. Erst mit Isotopenmischungen im Adsorbat wird die Translationsinvarianz der Adsorbatanordnung gebrochen und das gesamte Potential zugänglich [46, 47].

Für die integrale Absorption A kann allgemein mit Gleichung (2.1) unter Verwendung der Beziehung $|\mu| = |\langle k | \mu | f \rangle|$ abgeleitet werden [36, 46, 48]:

$$A = 4\pi^3 \tilde{\nu}_0^2 \cdot n_F \cdot \frac{2|\mu|^2}{hc \tilde{\nu}_0} \cdot P_{\text{Pol}} \quad (2.2)$$

Im Gegensatz zu der Ableitung von PERSSON, in der berücksichtigt wird, daß bei Messungen an Metalloberflächen in Reflexion lediglich die Anteile senkrecht zur Oberfläche orientierter Dipole und Felder in der Berechnung der Absorption zur Geltung kommen, können bei Messungen in Transmission alle Anteile des elektrischen Feldes des einfallenden Lichtes mit den Dipolen aller Orientierungen in Wechselwirkung treten. Dadurch erlangt die resultieren-

de Polarisationsabhängigkeit der Absorption P_{Pol} in Gleichung (2.2) besondere Bedeutung. Beschrieben wird P_{Pol} durch:

$$P_{\text{Pol}} = \left(\vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu} / |\vec{\mu}| \right)^2 \quad (2.3)$$

$\vec{\epsilon}$ - Einheitsvektor in Richtung des elektrischen Feldes.

Der Bezug zur Schwingungspolarisierbarkeit α_v eines Moleküls ist hier über die Beziehung

$$\alpha_v = \frac{2|\mu|^2}{hc \tilde{\nu}_0} \quad (2.4)$$

hergestellt.

In dieser Näherung wird die Kopplung unter den Molekülen als klein angenommen.

Der integrale Absorptionsquerschnitt σ läßt sich mit Gleichung (2.4) durch

$$\sigma = 4\pi^3 \tilde{\nu}_0^2 \alpha_v \quad (2.5)$$

beschreiben [36]. Wobei für σ bezüglich der z-Orientierung fixierter Moleküle gegenüber dem Absorptionsquerschnitt σ_{Gas} freier Moleküle gilt [49]:

$$\sigma = 3 \cdot \sigma_{\text{Gas}} \quad (2.6)$$

Unter Verwendung der Polarisationsabhängigkeit Gleichung (2.3) läßt sich der Neigungswinkel des Übergangsdipolmomentes zur Oberfläche mit Gleichung (2.2) berechnen. Voraussetzung hierfür ist die Kenntnis des Wirkungsquerschnittes σ und der Anzahl der Moleküle pro Fläche n_F . Hierbei ist zu beachten, daß sich die erfaßte Fläche bei schrägem Einfallswinkel δ_1 bei gleichem Strahlquerschnitt ändert. Die tatsächliche Anzahl der Absorber pro Fläche wird so um den Faktor $1/\cos \delta_1$ vergrößert.

Wenn weder σ noch n_F zur Verfügung stehen, kann auf relativ einfache Weise über das Verhältnis zweier Polarisierungen, im allgemeinen s- und p-Polarisation, die Neigung des Übergangsdipolmomentes berechnet werden.

Indessen läßt erst die Berücksichtigung der elektronischen Polarisierbarkeit der Moleküle in der resultierenden Dipol-Dipol-Wechselwirkung im Adsorbat bei Kenntnis der Struktur einen genauen Rückschluß auf den Neigungswinkel der Molekülachsen zu. Wirkt der Tensor der elektronischen Polarisierbarkeit auch senkrecht zur Schwingungspolarisierbarkeit, liegt das Übergangsdipolmoment unter Umständen nicht mehr auf einer ausgezeichneten Achse, es verschiebt sich das Verhältnis der integralen Absorptionen von s- und p-Polarisation [36-38].

Von der Ausrichtung des Übergangsdipolmomentes auf die Neigung einer Molekülachse kann daher nur unter Vorbehalt geschlossen werden. Hierauf kann in dieser Arbeit nicht tiefer eingegangen werden.

2.1.1.1. Elektrische Felder an Oberflächen.

Messungen in Transmissionsanordnung.

Das auf ein Teilchen adsorbiert an einer Oberfläche wirkende elektromagnetische Feld einer einfallenden Welle ist abhängig von den dielektrischen Eigenschaften des Mediums. An Metalloberflächen heben sich z.B. aufgrund des Phasensprungs bei Reflexion die s-Komponente der einfallenden Welle mit der reflektierten Welle auf [50, 51].

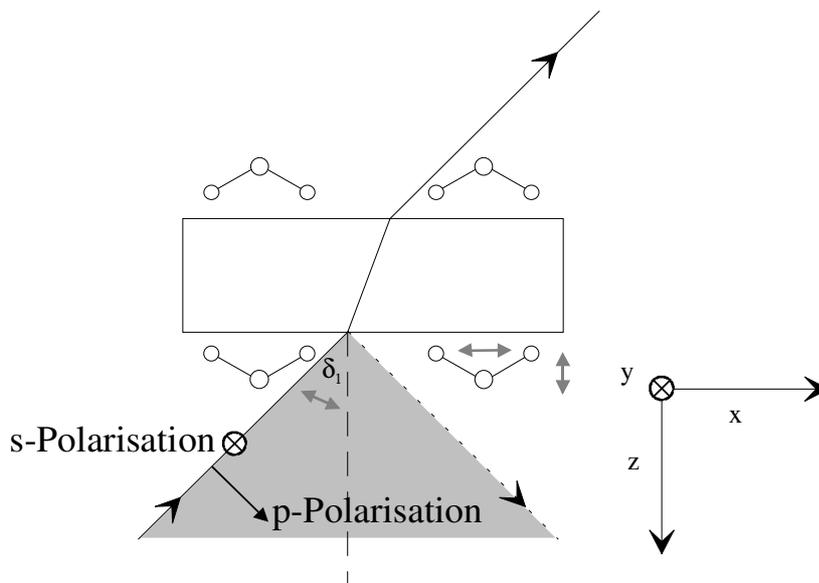


Abb. 2.1. Strahlengang in Transmissionsanordnung mit Bezeichnung der Winkel und Achsen.

Bei Medien mit kleinem Reflexionskoeffizienten kann die Feldstärke bei Durchtreten der Grenzflächen an Vorder- und Rückseite verschieden sein. Dies ist wichtig in Hinblick auf die Auswertung polarisationsabhängiger Messungen, wenn beide Seiten des Kristalls belegt sind. Auf Basis der Fresnel-Gleichungen wurden die Feldstärkequadrate an den Oberflächen transparenter Medien von KAMPSHOFF berechnet [36].

So werden sich diese für einen Einfallswinkel von 0° zwischen Vorder- und Rückseite um einen Faktor $1/n$ unterscheiden. Wobei der Betrag der Feldstärke an der Vorderseite geringer als der an der Rückseite ist. Unter der Voraussetzung, daß der Brechungsindex n des Mediums real ist (die Absorption vernachlässigt werden kann) und die Grenzfläche zum Vakuum ($n_{\text{Vakuum}} = 1$) betrachtet sowie die Richtung des elektrischen Feldvektors bei s-Polarisation des

einfallenden Lichtes parallel zur y-Achse gelegt (Abb. 2.1) wird, können die Summen der Feldstärkequadrate mit den nach Abbildung 2.2 folgenden Gleichungen berechnet werden [36]:

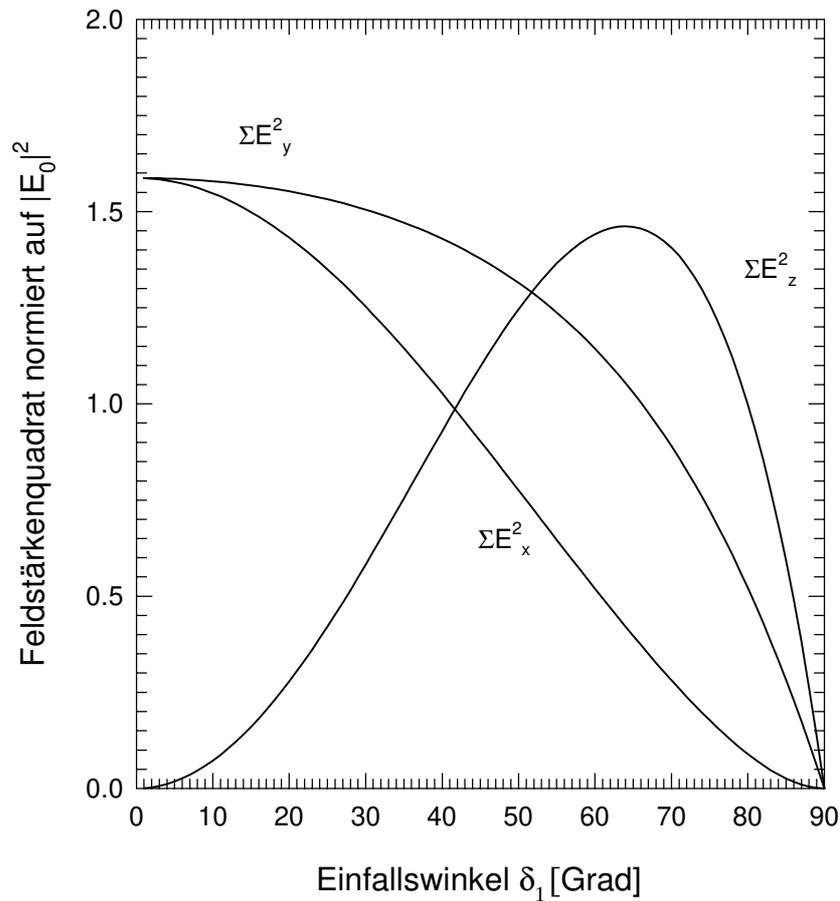


Abb. 2.2. Summe der relativen Feldstärkequadrate. Addiert wurden die Feldstärken an Vorder- und Rückseite entsprechend den Gleichungen (2.7) für $n = 1.52$.

$$E_x^2 / |\vec{E}_0|^2 (\text{V}) + E_x^2 / |\vec{E}_0|^2 (\text{R}) = \frac{4 \cos^2 \delta_1 \cos \delta_2}{n \cos \delta_1 + \cos \delta_2};$$

$$E_y^2 / |\vec{E}_0|^2 (\text{V}) + E_y^2 / |\vec{E}_0|^2 (\text{R}) = \frac{4 \cos \delta_1}{\cos \delta_1 + n \cos \delta_2};$$

$$E_z^2 / |\vec{E}_0|^2 (\text{V}) + E_z^2 / |\vec{E}_0|^2 (\text{R}) = \frac{4 \sin^2 \delta_1 \cos \delta_1}{\cos \delta_1 + \frac{1}{n} \cos \delta_2}. \quad (2.7)$$

Die Buchstaben V und R geben die Verhältnisse der Vorder- und Rückseite an. δ_1 ist der Einfallswinkel und δ_2 über die Beziehung $\cos\delta_2 = (1 - \frac{1}{n^2} \sin^2\delta_1)^{1/2}$ definiert.

Die Feldstärkenquadrate sind in Abbildung 2.2 für einen Brechungsindex $n = 1.52$ in Abhängigkeit vom Einfallswinkel dargestellt.

Der Einfallswinkel in den Experimenten wurde im allgemeinen zwischen 45° und 50° eingestellt. In diesem Bereich sind die Feldstärkenquadrate aller Komponenten ausgeglichen.

Messungen in innerer Reflexion.

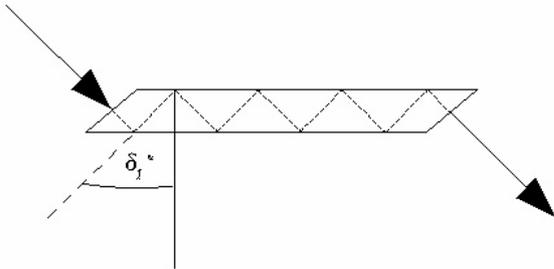


Abb. 2.3. Schematische Darstellung des Lichtweges im ATR-Kristall. δ_1^* bezeichnet den inneren Einfallswinkel.

Bei Messungen in innerer Reflexion unterscheiden sich die Feldstärken an der Oberfläche von denen in den Messungen bei Transmission. Zum einen nimmt (bei Totalreflexion) die Feldstärke nach außen exponentiell ab [52, 53], zum anderen verhalten sich auch die Anteile der Feldstärken parallel und senkrecht zur Oberfläche entsprechend den Gleichungen (2.8a-c) [53, 54] anders als bei Einstrahlung in Transmission. Demnach ergibt sich bei Betrachtung des Überganges Kristall/Vakuum für s-polarisiertes Licht - hier wie im folgenden in Einheiten der Amplitude des einfallenden Lichtes:

$$E_y = \frac{2 \cdot \cos \delta_1^*}{1 - 1/n^2} \quad (2.8a)$$

δ_1^* bezeichnet den Einfallswinkel auf die Grenzfläche zum Vakuum (Abb. 2.3). Für die Felder p-polarisierter Strahlung erhält man:

$$E_x = \frac{2 \cdot (\sin^2 \delta_1^* - 1/n^2)^{1/2} \cdot \cos \delta_1^*}{(1 - 1/n^2)^{1/2} \left((1 + 1/n^2) \sin^2 \delta_1^* - 1/n^2 \right)^{1/2}} \quad (2.8b)$$

und

$$E_z = \frac{2 \cdot \sin \delta_1^* \cos \delta_1^*}{(1 - 1/n^2)^{1/2} \left((1 + 1/n^2) \sin^2 \delta_1^* - 1/n^2 \right)^{1/2}} \quad (2.8c)$$

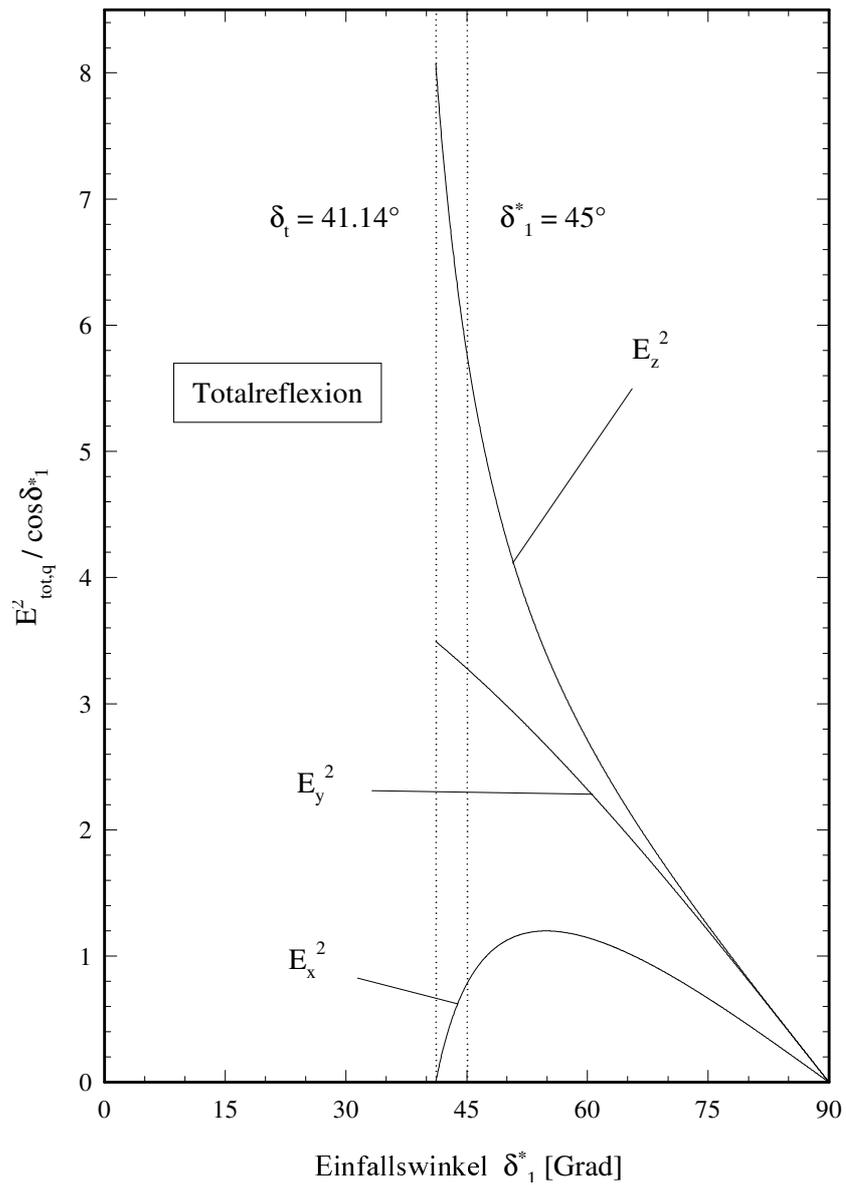


Abb. 2.4. Feldstärkenquadrate an der Grenzfläche NaCl/Vakuum bei ATR-Messungen in Abhängigkeit vom Einfallswinkel δ_1^* . Aus: [38]

In Abbildung 2.4 sind die Anteile der Feldstärken für die Grenzfläche NaCl/Vakuum dargestellt. Der eingezeichnete Grenzwinkel der Totalreflexion zum Vakuum δ_t läßt sich mit Hilfe der folgenden Gleichung (2.9) bestimmen:

$$\delta_t = \arcsin \frac{1}{n} \quad (2.9)$$

Für NaCl ($n = 1.52$) beträgt der Grenzwinkel zur Totalreflexion 41.1° . Es wird anhand der Abbildung 2.5 deutlich, daß ein direkter Vergleich mit Transmissions-Spektren nicht ohne weiteres möglich ist. Für die Berechnung der Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente muß analog zur Herleitung der untenstehenden Gleichungen für Transmissionsanordnung vorgegangen werden.

2.1.1.2. Polarisationsabhängigkeit und Neigungswinkel.

Für isolierte adsorbierte Moleküle stellt die NaCl-Oberfläche aufgrund ihrer 4-fach-Symmetrie ein Angebot von 4 energetisch identischen Adsorptionsplätzen.

Die integrale Intensität entsprechend Gleichung (2.2) berechnet sich mit $n_F = \frac{N_m \theta}{\cos \delta_1}$ dann aus

$$A = \sigma \frac{N_m \theta}{\cos \delta_1} \left(\frac{1}{2} (\bar{\epsilon}_x^2 + \bar{\epsilon}_y^2) \cos^2 \vartheta + \bar{\epsilon}_z^2 \sin^2 \vartheta \right) \quad (2.10)$$

N_m - Monolagenkapazität

θ - Belegungsgrad = Belegte Fläche/Gesamtfläche

ϑ - Neigungswinkel des Übergangsdipolmoments zur Oberfläche

Bei gleichmäßig auf beiden Seiten belegtem Kristall ergibt sich aus den Gleichungen (2.10) und (2.7) unter Verwendung von s- und p-polarisiertem Licht eine Beziehung zwischen dem Verhältnis der integralen Intensitäten der beiden Polarisierungen, A_s und A_p zu (siehe auch Abb. 2.5):

$$A_s / A_p = \frac{(1+Q) \cos^2 \vartheta}{2(1+Qn^2)(\sin^2 \delta_1 \sin^2 \vartheta + \frac{Q}{2} \cdot \cos^2 \delta_1 \cos^2 \vartheta)} \quad (2.11)$$

$$\text{mit } Q = \frac{\sqrt{n^2 - \sin^2 \delta_1}}{n^2 \cos \delta_1}.$$

Der größte Fehler durch die Bestimmung des Einfallswinkels ist nach Abbildung 2.5 in der Berechnung für Neigungswinkels bei großem A_s/A_p gegeben. Bei einer Abweichung von $\pm 1^\circ$ wird das A_s/A_p -Verhältnis um ca. $\pm 2\%$ verändert.

Liegt das Übergangsdipolmoment in einem bekannten Verhältnis zu einer Molekülachse, so kann aus dem hier berechneten Winkel mit den oben beschriebenen Einschränkungen auf die Neigung des Moleküls zur Oberfläche geschlossen werden. Der Azimuthwinkel ist dagegen auf diese Weise nicht bestimmbar. Im Prinzip ist es möglich, aus der integralen Absorption unter Beachtung der Neigung der Moleküle mit Gleichung (2.10) die Anzahl der Absorber zu ermitteln. Voraussetzung ist allerdings auch hier die Kenntnis des integralen Absorptionsquerschnittes σ .

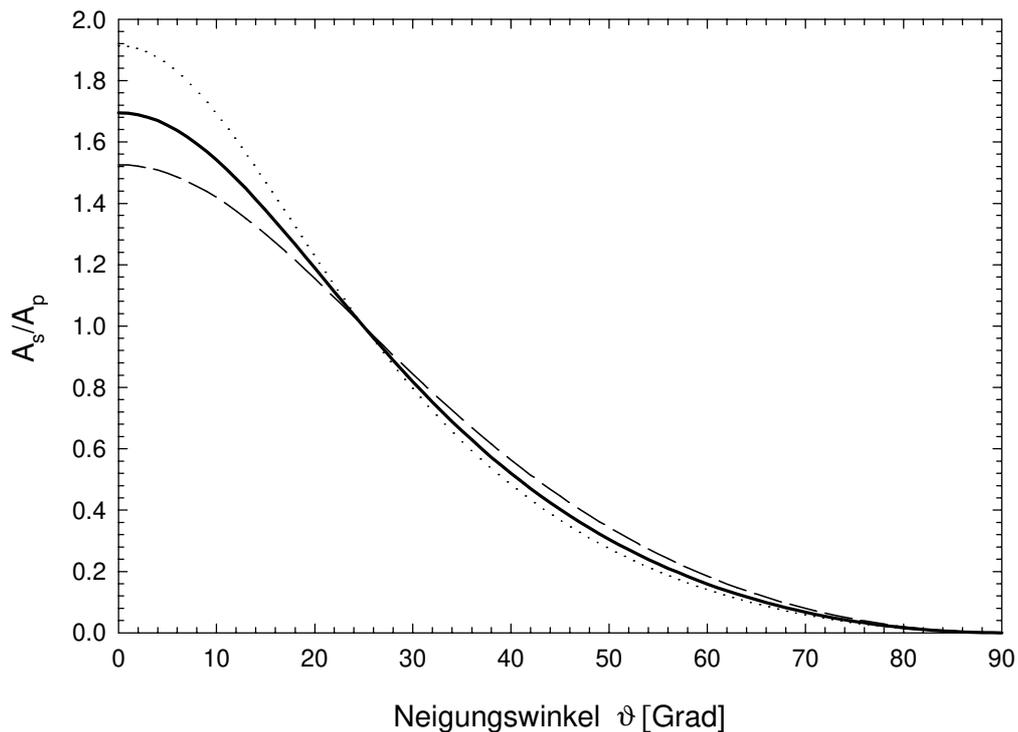


Abb. 2.5. Neigungswinkel des Übergangsdipolmomentes zur Oberfläche und Auswirkung auf das Verhältnis der integralen Absorptionen. Die Berechnung nach Gleichung (2.11) wurde für einen Einfallswinkel von $\delta_1 = 50^\circ$ (durchgezogene Linie) und $\delta_1 = 45^\circ$ (gestrichelte Linie) sowie $\delta_1 = 55^\circ$ (gepunktete Linie) durchgeführt.

2.1.2. Fourier-Transform-Infrarot-(FTIR)-Spektrometer.

In dieser Arbeit wurden zwei FTIR-Spektrometer der Firma BRUKER genutzt: Das IFS 113v und das IFS 120 HR. Die hier verwendeten UHV-Apparaturen wurden jeweils in äquivalenter Weise so an einer der Spektrometer angekoppelt, daß die IR-Messungen in Transmission des IR-Lichtstrahls durch die Probe durchgeführt werden konnten. Wesentlich ist hierbei die Verwendung eines externen optischen Moduls mit Detektoraufnahme, das auf der dem Spektrometer gegenüberliegenden Seite des Pumpstandes an diesen vakuumdicht angeflanscht wird. Ermöglicht wird diese Meßanordnung durch eine spezielle nach HEIDBERG in Zusammenarbeit mit BRUKER entwickelte Umlenkoptik, die für das IFS 113v eingesetzt, in angepaßter Form auch für das IFS 120 HR für dessen externe Detektorbox von HEIDBERG weiterentwickelt wurde [55, 56, 57] (s. Abbn. 2.6 und 2.8).

Die Spektrometer und die externen optischen Module (Detektorboxen) werden mit Ölrotationspumpen evakuiert. Die erreichbaren Enddrücke liegen für die Detektorboxen bei 10^{-2} mbar, für die Spektrometer bei 10^0 mbar (IFS 113v) bzw. 10^{-2} mbar (IFS 120 HR).

Als Lichtquelle für die Messungen im MIR-Bereich wurden der jeweils zur Verfügung stehende Globar verwendet, zur Justierung des Strahlenganges die für den NIR-Bereich vorgesehene Halogenlampe.

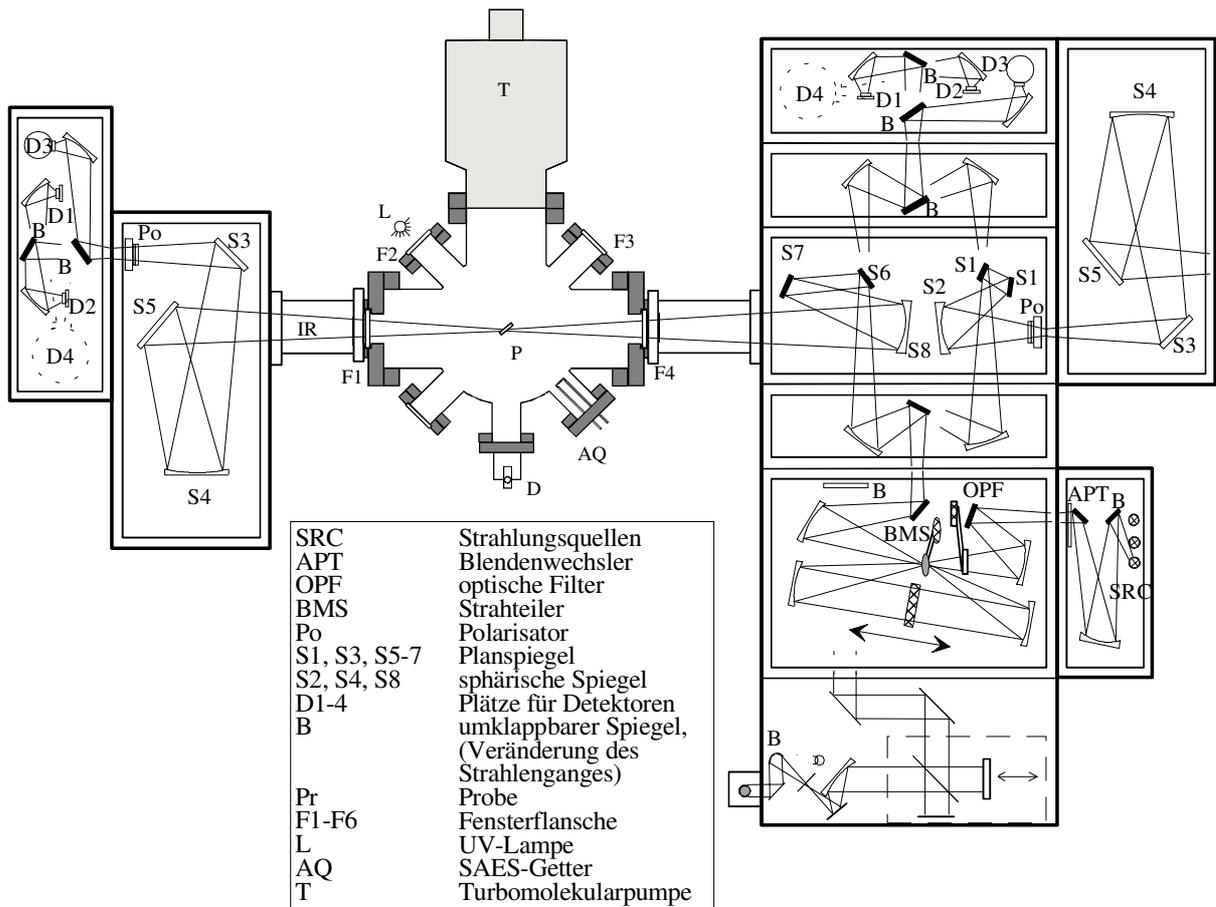


Abb. 2.6. BRUKER IFS 113v. Strahlengang zur Messung in Transmission. Weitere Beschreibung siehe Tabelle und Text. Aus: [114, 115].

Es wurden entweder die InSb- oder die MCT-Detektoren (beide mit flüssigem Stickstoff gekühlt) eingesetzt. Letztere im wesentlichen nur für Aufnahmen von Spektren im Bereich unter 2000 cm^{-1} . Das Prinzip der FTIR-Spektrometer soll hier nur ganz kurz erläutert werden.

Ein Interferometer ermöglicht eine Rekombination von Teilstrahlen und eine Variation der Intensität des Summenstrahles an einem Detektor in Abhängigkeit von deren Wegdifferenz.

Ein einfaches Michelson-Interferometer besteht aus zwei gegeneinander senkrecht orientierten ebenen Spiegeln, von denen einer in Richtung der Normalen seiner Spiegeloberfläche beweglich ist. Der Lichtstrahl einer externen Quelle wird mit Hilfe eines Strahlteilers (hier meist aus CaF_2) in zwei Teilstrahlen, von denen einer auf den beweglichen, der andere auf den fixierten Spiegel gelangt, zerlegt.

Erreichen die Strahlen von den Spiegeln wieder den Strahlteiler, so interferieren beide durch die Phasenverschiebung, welche von der Stellung des beweglichen Spiegels abhängig ist (Abb. 2.7).

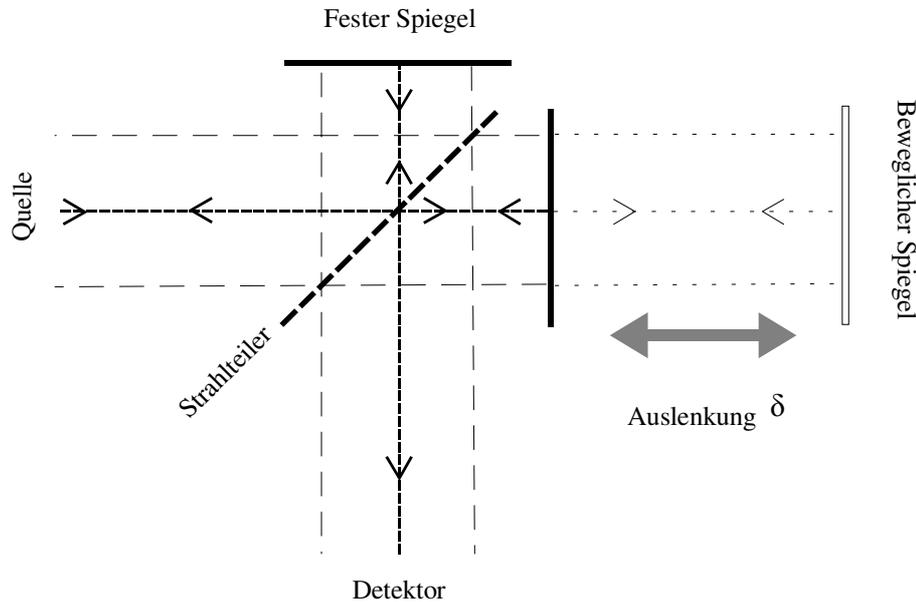


Abb. 2.7. Schema des Strahlenganges in einem Michelson-Interferometer.

Aus dem Interferenzmuster (Interferogramm) der Summenstrahlen lassen sich spektroskopische Informationen erhalten. Das Spektrum einer Probe läßt sich über eine Fouriertransformation des Interferogramms wie unten beschrieben gewinnen. Wird mit einer polychromatischen Lichtquelle gearbeitet, so ist das erhaltene Interferogramm ein Ergebnis, die Summe, aus den Interferogrammen der mit den jeweiligen Wellenzahlen korrespondierenden Anteile.

Das Interferogramm $I(\delta)$ kann beschrieben werden durch Gleichung (2.12):

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\tilde{\nu}) \cos 2\pi\tilde{\nu}\delta \cdot d\tilde{\nu} \quad (2.12)$$

$\tilde{\nu}$ ist die Wellenzahl, δ die Spiegelauslenkung.

Das Spektrum $B(\tilde{\nu})$ kann daraus durch inverse Fouriertransformation berechnet werden. Unter Berücksichtigung, daß $I(\delta)$ eine gerade Funktion ist, folgt:

$$B(\tilde{\nu}) = 2 \int_0^{+\infty} I(\delta) \cos 2\pi\tilde{\nu}\delta \cdot d\delta \quad (2.13)$$

Die infinitesimal kleine Schrittlänge zwischen den Auslenkungen, die in Gleichung (2.13) verlangt wird, läßt sich digital nicht verarbeiten. Dies sowohl aufgrund limitierter Speicherkapazität als auch wegen der Umrechnungsdauer, der Fouriertransformation (∞ Minuten). D.h. es ist im realen Fall eine gewisse Abtastrate notwendig, mit der die Interferogramme in diskreten Werten aufgenommen werden müssen. Um einen Verlust an Informationen zu vermeiden, muß diese größer oder gleich der Bandbreite des Systems sein [58]. Ist also die höchste Wellenzahl im Spektrum $\tilde{\nu}_{\max}$ und die Modulationsfrequenz über die Spiegelgeschwindigkeit v mit f_{\max} bezeichnet sowie

$$f_{\max} = 2 v \tilde{\nu}_{\max} \quad (2.14)$$

ergibt sich die Frequenz zur Digitalisierung zu $4v\tilde{\nu}_{\max}$, entsprechend einem Auslenkungsintervall von $(2\tilde{\nu}_{\max})^{-1}$ [59].

Da Spiegelauslenkung δ nicht beliebig gewählt werden kann, ist auch die Auflösung begrenzt. Bei einer Vorgabe der Auflösung von $\Delta\tilde{\nu}$ muß eine optische Wegdifferenz von $1/\Delta\tilde{\nu}$ gewährleistet sein [59].

Das IFS 113v ist mit einer maximalen Spiegelauslenkung von 8.4 cm und einer optischen Weglänge von $4 \cdot 8.4$ cm (Genzel-Typ) für eine Auflösung von maximal 0.03 cm^{-1} ausgelegt. Das räumlich etwas ausladendere IFS 120 HR mit seinem Spiegelhub von über 200 cm läßt eine maximale Auflösung von 0.002 cm^{-1} zu. Die tatsächlich im Spektrum erlangte Auflösung ist allerdings noch von der verwendeten Apodisationsfunktion abhängig.

Diese wird eingeführt, um eine Gewichtung des Interferogramms vorzunehmen. Ein ungewichtetes Interferogramm entspricht aufgrund der Begrenzung der Integration auf einen finiten Wert, dem Spiegelhub, einer Multiplikation des unbegrenzten Interferogramms mit einer Rechteckfunktion. Eine Fouriertransformation dieser Rechteckfunktion kongruiert mit einer sinc-Funktion, die zu Oszillationen um ein Signal führt. Eine Apodisationsfunktion bewirkt eine „weiche“ Begrenzung des Interferograms und reduziert diese Oszillationen um ein Signal im Spektrum.

WARSKULAT hat den Einfluß verschiedener Apodisationsfunktionen auf die spektrale Auflösung, die Linienform und das Signal/Rausch-Verhältnis (SNR) untersucht [56]. Die 4-Term-Blackmann-Harris-Funktion (B4), die in dieser Arbeit im wesentlichen zur Berechnung der Spektren verwendet wurde, verschlechtert demnach z.B. eine nominelle Auflösung von 1 cm^{-1} um den Faktor 1.8. Der Einfluß auf die maximale Intensität und die Bandenform wird allerdings nur dann deutlich, wenn die Halbwertsbreite (FWHM) der Bande in gleicher Größenordnung liegt. Nach Berechnungen von KAMPSHOFF soll bei Verwendung einer Boxcar-Apodisation die tatsächliche FWHM $\Gamma_0 > 2 \cdot$ Auflösung sein, um den Unterschied zwischen gemessener und tatsächlicher FWHM vernachlässigbar gering zu halten [36]. Im Vergleich

mit den anderen verfügbaren Funktionen zeigen die mit B4 berechneten Spektren das beste SNR [56].

Im folgenden sollen noch einige Charakteristika der verwendeten Spektrometer neben den Einstellungen der wichtigsten Geräteparameter aufgelistet werde.

IFS 113v

- Interferometer nach Genzel [60] - damit kompakte Bauweise.
 - Spiegelhub 8.4 cm, optische Weglänge $4 \cdot 8.4$ cm.
 - Maximale Auflösung 0.03cm^{-1} .
 - Erreichbarer Endtotaldruck im Spektrometer $5 \cdot 10^0$ mbar.
- (Detailliertere Beschreibung des Gerätes in [55, 56] und Abb. 2.4).

Geräteparameter zur Spektrenaufnahme

<i>Lichtquelle</i>	Globar
<i>Detektor</i>	InSb oder MCT
<i>Polarisator</i>	Wired Grid
<i>Strahlteiler</i>	KBr
<i>Apertur</i>	3 cm
<i>Apodisationsfunktion</i>	B4
<i>Zerofilling</i>	2

Bruker IFS 120 HR mit modularer Optik für externe IR-Experimente

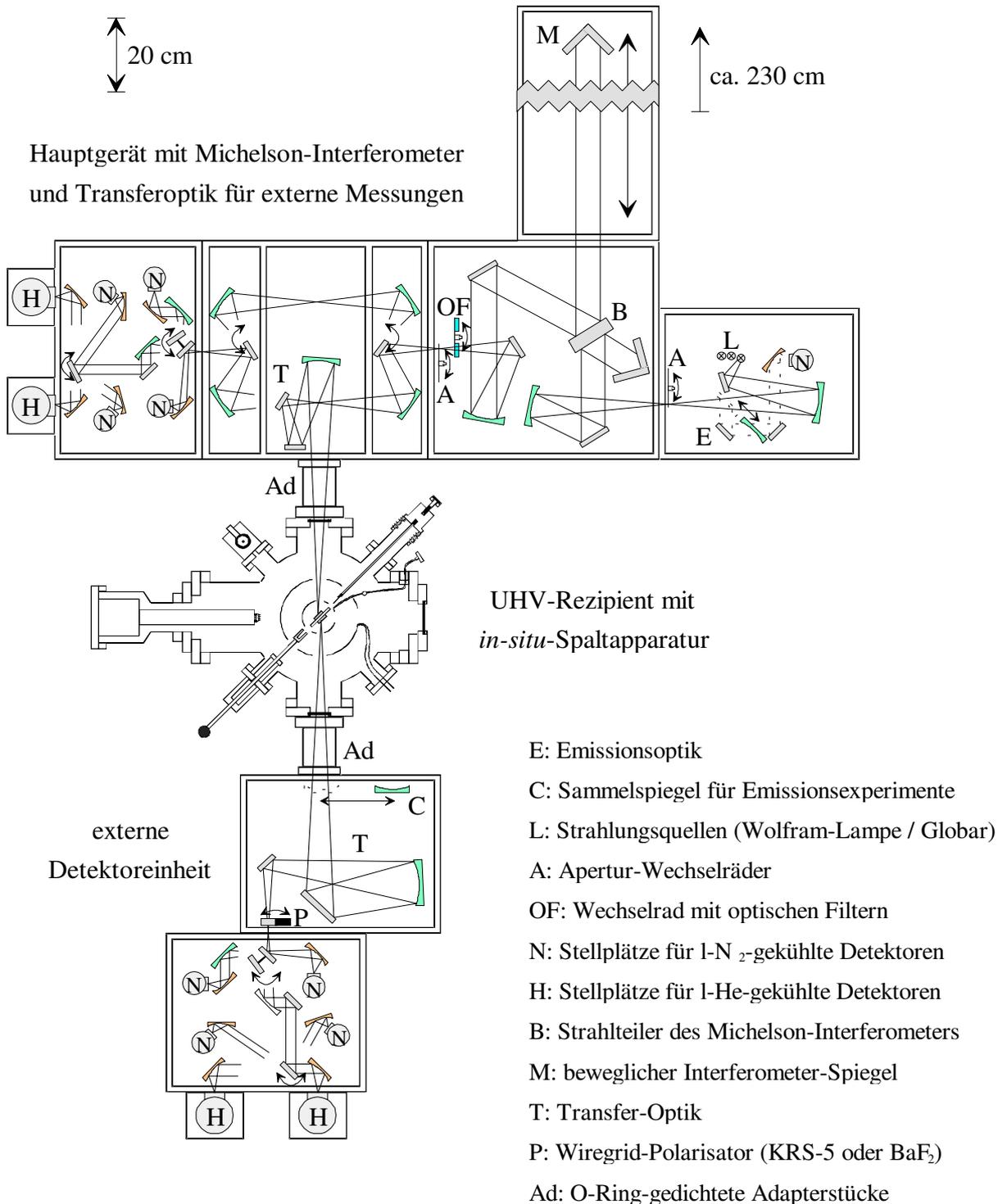


Abb. 2.8. BRUKER IFS 120 HR. Strahlengang zur Messung in Transmission. Mit Pumpstand I (s. 2.5.1) Weitere Beschreibung siehe Tabelle und Text. Aus: [38].

IFS 120 HR

- Interferometer nach Michelson [61].
- Spiegelhub ca. 243 cm, optische Weglänge $2 \cdot 243$ cm.
- Maximale Auflösung $\leq 0.002 \text{ cm}^{-1}$.
- Erreichbarer Endtotaldruck im Spektrometer nach Optimierung von WETTER $\geq 1 \cdot 10^{-3}$ mbar [57].

(Detailliertere Beschreibung des Gerätes in [57] und in Abb. 2.8.

Geräteparameter zur Spektrenaufnahme

<i>Lichtquelle</i>	Globar
<i>Detektor</i>	InSb oder MCT
<i>Polarisator</i>	Wired Grid
<i>Strahlteiler</i>	KBr, CaF ₂
<i>Apodisationsfunktion</i>	B4
<i>Zerofilling</i>	2

2.1.3. Spektrenbearbeitung.

Ein Transmissions-Spektrum einer Probe mit Adsorbat wird folgendermaßen erhalten:

Das Interferogramm einer unbelegten Probe wird zunächst mit einer vorgewählten Auflösung aufgenommen. Es dient zur Erzeugung einer Referenz. Die Fouriertransformation liefert das Referenz-Spektrum. Die Fouriertransformation des Interferogramms der mit dem zu untersuchenden Adsorbat belegten Probe das Sample-Spektrum. Durch Division von Sample- durch Referenz-Spektrum berechnet sich das Transmissions-Spektrum. Im Idealfall werden so alle Intensitätsschwankungen im gesamten Spektrum, wie z.B. durch frequenzabhängige Strahlungsleistung der Quelle oder frequenzabhängige Empfindlichkeit des Detektors sowie Absorptionen der reinen Probe und des Restgases im Spektrometer verursacht, egalisiert. Eine Basislinie, die aus zwei Spektren der unbelegten Probe gewonnen wird, sollte bis auf das Rauschen keine Intensitätsvariationen zeigen.

Instabilitäten des gesamten Systems (u.a. zeitlich Variation der Gasanteile im Lichtweg, aufkondensierendes Eis auf dem Detektorelement, mechanische Schwankungen in der Spiegeljustierung) führen allerdings zu Abweichungen von der Ideallinie. Häufig können so zu verschiedenen Zeitpunkten aufgenommene Spektren nicht mehr direkt miteinander verglichen werden. Hier wird eine Angleichung der „Basislinie“ notwendig, die eine Vergleichbarkeit der Spektren wieder herstellt. Insbesondere auf Grund der geringen Intensitäten der Banden des

adsorbierten Wassers, waren zu deren Auswertung umfangreiche Korrekturmaßnahmen durchzuführen.

Bei der Basislinienkorrektur simuliert eine Funktion mit Hilfe von Stützpunkten die vorliegende Basislinie, durch die das Transmissionspektrum dividiert wird. Für die H₂O und D₂O-Spektren wurde hierbei nach einem von HÄSER beschriebenen Verfahren [20] vorgegangen. In diesem wird eine endgültige Basislinienkorrektur in mehreren Stufen realisiert. Diese umfassen eine 2-Punkt Basislinienkorrektur, ein bis zwei anschließende feinere Multi-Punkt-Korrekturen. Auftretende Absorptionen speziell im Bereich der Absorptionen der ν_3 -Schwingung des CO₂, hervorgerufen durch Anteile im Restgas (s.o), wurden mittels Subtraktion aus den Extinktionsspektren eliminiert. Anschließend erfolgt bei Bedarf eine weitere Korrektur der Basislinie.

Zur zeitlichen Entlastung der Interferometerrechner wurde in Zusammenarbeit mit M. HUSTEDT ein TURBO PASCAL-Computerprogramm entwickelt, das die erforderlichen Korrekturen auch am PC ermöglicht. Die Simulation der Basislinie erfolgt dabei mit einer einfachen Geradenfunktion zwischen den Stützpunkten.

Diese Möglichkeit der Korrektur der Spektren birgt, da die tatsächliche Basislinie nur aus Erfahrungswerten und statistischen Überlegungen reproduziert werden kann, natürlich auch die Gefahr in sich, nicht die tatsächlichen instrumentenbedingten Schwankungen wiederzugeben. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn Signale geringer maximaler Intensität, die gegen Basislinienschwankungen gleicher Breite und Intensität konkurrieren, untersucht werden müssen. Da die Absorptionen von an NaCl im Monoschichtbereich adsorbierten Wassers häufig letzterer Beschreibung entsprechen, wurde diese Problematik in den einzelnen Untersuchungen noch einmal explizit angesprochen.

2.2. Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS).

2.2.1 Grundlagen.

Die Grundlage der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron oder photoemission spectroscopy - XPS) bildet der von EINSTEIN 1905 erklärte Photoeffekt [62].

Die kinetische Energie E_k aus einer mit Photonen der Energie $h\nu$ bestrahlten Probe austretenden Elektronen ist entsprechend der Einelektronennäherung direkt abhängig von deren Bindungsenergie E_B in der Materie über die Beziehung

$$E_k = h\nu - E_B \quad (2.15a)$$

Der Nachweis der Teilchen geschieht mit einem Spektrometer der eine spezifische Austrittsarbeit Φ_S besitzt. Entsprechend wird aus Gleichung (2.15a):

$$E_k = h\nu - E_B - \Phi_s \quad (2.15b)$$

Die Intensität des Photoelektronensignals ist bestimmt durch die Übergangswahrscheinlichkeit (oder Wirkungsquerschnitt σ) von einem Anfangszustand $|f\rangle$ in einen Endzustand $|k\rangle$, die sich mit Gleichung (2.1) (*Fermi's Goldene Regel*) beschreiben läßt.

In der XP-Spektroskopie liefert die Messung der kinetischen Energie aufgrund der Beteiligung von Elektronen innerer Schalen an diesem Prozeß Informationen über Bindungsenergien, der chemischen Umgebung (Oxidationszustände) über die chemische Verschiebung [63, 64] und bei Kenntnis von Wirkungsquerschnitt und mittlerer freier Weglänge der Elektronen durch die Probe (oder Gase) über Mengenverhältnisse darin enthaltener Elemente [64-67], über Adsorbatkonzentrationen auf Oberflächen [24, 68-70] oder über den Verlauf von Reaktionen oder Reaktionswegen [71, 72]. Da die mittlere freie Weglänge der austretenden Elektronen durch eine Probe oft nicht mehr als 5 nm beträgt, gilt die XP-Spektroskopie an Festkörpern als eine reine oberflächensensitive Methode.

Die absolute Intensität I_A , die Anzahl abgespaltener Elektronen die an einem Detektor registriert werden, ist, wie angeführt, abhängig vom Wirkungsquerschnitt σ_A für die Emission eines Photoelektrons aus der relevanten inneren Schale des Elementes A. Die darüber hinaus eingehenden experimentellen Parameter wurden von SEAH zusammengefaßt [66]. Die resultierende Gleichung (2.16) beinhaltet folgende Parameter: die Teilchenzahl der Atomsorte A im Volumen $N_A(x,y,z)$, der Nachweiseffizienz $D(E)$ für jedes zum Detektor gelangende Elektron, den betrachteten Winkel θ der Emission in bezug auf die Probenormale, die Winkelasymmetrie der Photoemission $L_A(\gamma)$, der Flußintensität $J_0(x,y)$ der verwendeten Röntgenstrahlung am Punkt (x,y) der Probe, die Analysator-Transmissionsfunktion $T(x,y,\gamma,\Phi,E_a)$ sowie die mittlere freie Weglänge λ_m der Photoelektronen in der Matrix M [66]. Die geometrischen Anordnungen von x, y, z, γ, Φ sind in Abbildung 2.9 definiert.

$$I_A = \sigma_A (h\nu) D(E_A) \int_{\gamma=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} L_A(\gamma) \cdot \int_{y=-\infty}^{\infty} \int_{x=-\infty}^{\infty} J_0(x,y) \cdot T(x,y,\gamma,\phi,E_A) \cdot \int_{z=0}^{\infty} N_A(x,y,z) \cdot P_E dz dx dy d\phi d\gamma \quad (2.16)$$

In der Gleichung bezeichnet P_E den inelastischen Energieverlust mit $P_E = \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cos\theta}\right)$.

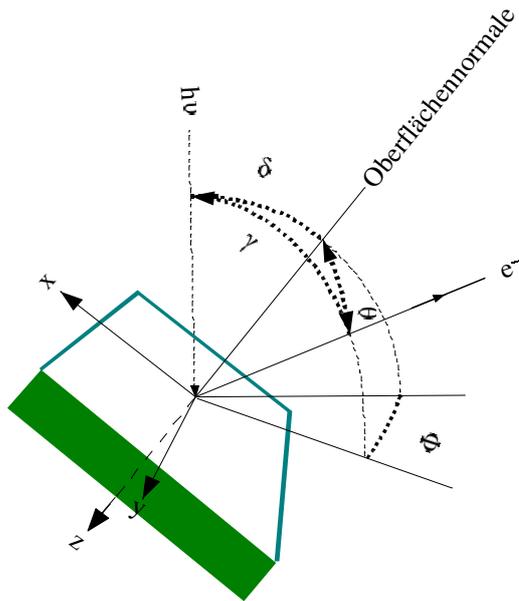


Abb. 2.9. Probenorientierung vor dem Analysator. θ bezeichnet den Winkel zwischen Probennormale und Emissionsrichtung eines Photoelektrons. Nach: [66].

Für den hier verwendeten - für eine quantitative Auswertung günstigeren - Betriebsmodus $\Delta E = \text{const.}$, bei der in das Nachweissystem eintretende Photoelektronen in einem elektrischen Gegenfeld auf eine bestimmte Durchtrittsenergie abgebremst werden, ist die Nachweiseffizienz $D(E)$ konstant. Ebenso kann die Flußintensität $J_0(x,y)$ über der Probe als konstant gesetzt werden. Die Transmissionsfunktion wird für ein gegebenes System entsprechend [66, 73] folgendermaßen behandelt:

$$\int_{y=-\infty}^{\infty} \int_{x=-\infty}^{\infty} T(x, y, E) dx dy \propto \frac{1}{E}$$

Die Proportionalität ist für hohe Elektronenenergien gültig.

Die winkelabhängige Intensitätsverteilung $L_A(\gamma)$ der durch Wechselwirkung mit unpolarisiertem

Röntgenlicht aus Atomen oder Molekülen abgetrennten Elektronen läßt sich über

$$L_A(\gamma) = 1 + \frac{1}{2} \beta_A \left(\frac{3}{2} \sin^2 \gamma - 1 \right) \tag{2.17}$$

berechnen [74], so daß diese (bei kleiner Eingangsapertur des Analysators) anstelle des Integrals in Gleichung (2.16) eingesetzt werden kann.

β_A ist eine Konstante, deren Betrag abhängig ist von der gegebenen Röntgenstrahlung und des angeregten Orbitals des betroffenen Atoms. Berechnete Werte sind für gebräuchliche Röntgenquellen in [74] aufgeführt. Sie liegen im Bereich zwischen 0.8 und 1.8. Für s-Orbitale aller Atomsorten nimmt β den Wert 2 an. γ gibt den Winkel zwischen Röntgenquelle und Bezugsrichtung des Analysators zur Probenoberfläche an (Abb. 2.9). Die Anzahl der Atome der Sorte A im Volumen (x, y, z) , N_A , soll als konstant über mehrere mittlere freie Weglängen λ angenommen werden. Dann wird das Integral über die z-Richtung nur noch über P_E ausgeführt.

Da gilt: $\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{z}{\lambda_m(E_A) \cos \theta}\right) dz = \lambda_m(E_A) \cos \theta$, reduziert sich mit den beschriebenen

Vereinfachungen und Annahmen Gleichung (2.16) zu

$$I_A = B \sigma(h\nu) L(\gamma) N_A \lambda_m(E_A) \cos\theta / E_A \quad (2.18)$$

Die Geräteabhängigkeit wird über die Konstante B wiedergegeben. Sie kann mit Hilfe eines Standardsubstrates mit bekanntem N_A ermittelt werden.

Die mittlere freie Weglänge λ ist rechnerisch über die empirisch gefundenen Gleichungen (2.25) oder (2.26) (unten) zu erhalten. Die aus einer Berechnung von λ entstehende Problematik ist unten angesprochen. Wird nur eine Monolage betrachtet, kann die Dichte der Atome $N_A(x,y,z)$ bei homogener Verteilung der Atome in der Schicht durch die zweidimensionale über die Monolage konstante Anzahldichte n_{ML} (Atome/m²) ersetzt werden. Eine Abschwächung des Photoelektronenstromes in der zweidimensionalen Schicht wird nicht angenommen ($P_E = 1$). Dann gilt:

$$I_A = \sigma_A(h\nu) D(E_A) n_{ML} \cdot \int_{\gamma=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} L_A(\gamma) \cdot \int_{y=-\infty}^{\infty} \int_{x=-\infty}^{\infty} J_0(x,y) \cdot T(x,y,\gamma,\phi,E_A) dx dy d\phi d\gamma \quad (2.16a)$$

Für die Winkelasymmetrie $L_A(\gamma)$, die Flußintensität $J_0(x,y)$, die Transmissionsfunktion $T(x,y,\gamma,\Phi,E_A)$ und die Detektionseffizienz $D(E_A)$ werden die gleichen Vereinfachungen wie oben gemacht. Aus Gleichung (2.16a) wird dann:

$$I_A = B_1 \sigma(h\nu) L(\gamma) n_{ML} / E_A \quad (2.18a)$$

Wobei B_1 mit dem aus Gleichung (2.18) erhaltenen B unter Beachtung der Dimensionierung übereinstimmt.

Sind Referenzintensitäten I_A^∞ des Festkörpers eines Stoffes A bekannt, kann die gemessene Intensität eines Probensignals damit korreliert werden. Die gerätespezifische Konstante B fällt durch Betrachtung von I_A^∞ bei Verwendung des Nachweissystems unter gleichen Bedingungen heraus. Im Falle einer Adsorption eines Stoffes A an das Substrat B ergibt sich mit der Abschwächung P_E des Signals, in dem diese nur über die Monolagen m_A stattfindet, bei Adsorption mehrerer Schichten daher:

$$I_A = I_A^\infty \cdot (1 - \exp(-m_A \cdot \Lambda_A(E_A))) \quad (2.19)$$

Wobei m_A hier, der Anschaulichkeit Rechnung tragend, die Anzahl adsorbierter Monolagen angeben soll, so daß für λ die unten stehenden Gleichungen einfach angewendet werden können. Zur Vereinfachung ist hier Λ_A eingeführt, das die Beziehung zur mittleren freien Weglänge durch $\Lambda_A(E) = 1/(\lambda_{m-A}(E) \cdot \cos\theta)$ herstellt; E ist analog zu oben die kinetische Energie der Photoelektronen.

Für $\lambda_{m-A} \gg m_A$ vereinfacht sich Gleichung (2.19) zu

$$I_A = I_A^\infty \cdot m_A \cdot \Lambda_A(E_A) \quad (2.20)$$

Bei Bedeckungen kleiner als eine Monolage ist der Bruchteil x_A von dieser zu berücksichtigen entsprechend

$$I_A = I_A^\infty \cdot x_A \cdot (1 - \exp(-\Lambda_A(E_A))) \quad (2.21)$$

Umgekehrt gilt bei Kenntnis der Referenzintensität I_B^∞ eines Substrat(Festkörper-)peaks für die Substrat-Peakintensität I_B bei Adsorption des Stoffes A

$$I_B = I_B^\infty \cdot \exp(-m_A \cdot \Lambda_A(E_B)) \quad (2.22)$$

und analog zu oben für $\lambda_{m-A} \gg m_A$

$$I_B = I_B^\infty \cdot (1 - m_A \cdot \Lambda_A(E_B)) \quad (2.23)$$

Über $\Lambda_A(E_B)$ gibt hier $\lambda_{m-A}(E_B)$ analog die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen aus dem Substrat abhängig von deren kinetischen Energie E_B durch die Schicht des Adsorbates A an.

Die Intensität des Substratpeaks bei Bedeckungen geringer als eine Monolage ist über

$$I_B = I_B^\infty \cdot (1 - x_A + x_A \cdot \exp(-\Lambda_A(E_B))) \quad (2.24)$$

zu berechnen.

Die mittlere freie Weglänge λ für die Photoelektronen des Substrates oder des Adsorbates in der Adsorbatmatrix kann nach einer empirisch bestimmten Beziehung berechnet werden [75].

Demnach ist im Falle anorganischer Verbindungen für alle kinetischen Energien E

$$\lambda_m = \frac{2170}{E^2} + 0.72(a_{ML} E)^{\frac{1}{2}} \quad (2.25)$$

a_{ML} gibt die Dicke einer Monolage an.

Für reine Elemente wurde

$$\lambda_m = \frac{538}{E^2} + 0.41(a_{ML} E)^{\frac{1}{2}} \quad (2.26)$$

gefunden. Wobei a in [nm] und λ_{ML} in [Monolagen (ML)] angegeben wird.

Die Abweichung experimentell bestimmter Werte kann allerdings bis zu 75% betragen. Im Normalfall jedoch immer noch bis zu 30%.

Die Berechnung der Dicke der Monolage a_{ML} erfolgt mit Hilfe der Molekülmasse M und der Dichte des reinen Festkörpers ρ . Mit der Anzahl der Atome pro Molekül q und der Loschmidt-Zahl N_L erhält man a über:

$$a_{ML}^3 = \frac{M}{\rho q N_L} \quad (2.27)$$

Neben der möglichen großen Abweichung der tatsächlichen Werte für die mittleren freien Weglängen von denen mit Gleichung (2.26) ermittelten, führt die Berechnung der Monolagendicke über Gleichung (2.27) zu einer Unsicherheit in der Ermittlung der tatsächlichen Belegung einer Probe. So werden die strukturellen und bindungsspezifischen Besonderheiten eines Adsorbates nicht berücksichtigt. Es können Veränderungen von Bindungslängen oder Durchmesser adsorbierter Moleküle durch Bildung von Verbindungen zum Adsorbens oder Adsorptionen in Multilagenstrukturen auftreten, die in ihrer Dichte stark von den Werten des Festkörpers abweichen.

2.2.2. Röntgenphotoelektronen (XP)-Spektrometer.

Das hier verwendete Photoelektronen-Spektrometer setzt sich aus folgenden drei Hauptkomponenten zusammen

- Der Röntgenquelle, eine wassergekühlte Röhre mit Doppelantikathode (Mg, Al). Fa. LEYBOLD HERAEUS, Typ HV + R20.

Es kann bei diesem Gerät entweder mit Mg-K α (Energie der emittierten Strahlung 1253,6 eV, Halbwertsbreite 0.7 eV) oder mit Al-K α Strahlung (Energie der emittierten Strahlung 1486.6 eV, Halbwertsbreite 0.85eV) gearbeitet werden. Die Quelle ist mit einer 2 μ m dicken Aluminiumfolie (Fa. GOODFELLOW) vom Rezipienten abgetrennt. Eine Verunreinigung der davor sitzenden Probe bei Betrieb der Anode soll dadurch vermieden werden.

- Dem Halbkugelanalysator. Fa. LEYBOLD HERAEUS, Typ EA 10.

Der Analysator kann in zwei verschiedenen in den Betriebsarten, $\Delta E = \text{const.}$ und $\Delta E/E =$

const., gefahren werden. ΔE ist die Halbwertsbreite.

In der erstenen wird über ein variables Abbremsfeld bei gleichbleibender Potentialdifferenz im Kondensator die Transmissionsenergie von Elektronen einer bestimmten kinetischen Energie auf einen vorgewählten Wert E_{Trans} reduziert. Die Transmissionsbedingung lautet [76]:

$$e \cdot \Delta V = \frac{E_{Trans}}{r_2 / r_1 - r_1 / r_2} \tag{2.28}$$

ΔV ist die Potentialdifferenz, r_1 und r_2 die Radien der inneren und der äußeren Kondensatorhalbkugel (Abb. 2.10).

Im zweiten Fall, $\Delta E/E = \text{const.}$, wird dagegen die kinetische Energie der Elektronen um einen konstanten Wert vermindert, die Potentialdifferenz im Kondensator dafür variiert.

■ Das elektronenoptische Linsensystem sorgt für eine konstante Vergrößerung für alle Transmissionsenergien und das Abbremsen der Elektronen. Die Probenfläche und das Raumwinkelement, aus dem Elektronen eindringen, wird auf den Analysatorspalt abgebildet. (Abb. 2.10).

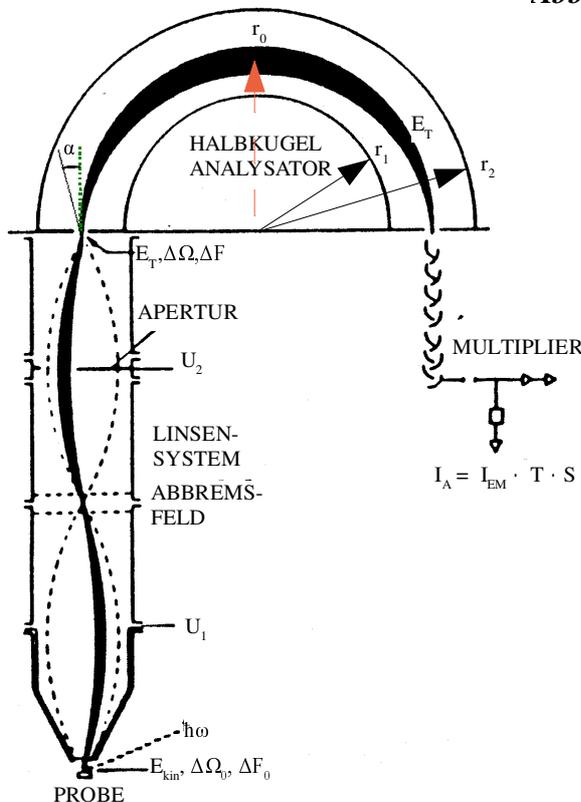


Abb. 2.10. Schematische Darstellung des gesamten XP-Analysatorsystems.

U_1 - Potential zur Vergrößerung der Elektronenenergie.
 U_2 - Potential zur Abbildung von Eingangsräumwinkel $\Delta\Omega_0$ und Fläche ΔF_0 auf Analytoreintrittsspalt $\Delta\Delta$ und ΔF . Aus: [77].

Die mit diesem Gerät erreichbare relative Auflösung R ist abhängig von dem im Kugelkondensator beschriebenen Bahnradius des

Elektrons r_0 , dem Eintrittswinkel α in den Analysator und der Breite des Ein- bzw. Austrittspaltes d [78, 79].

Für eine Auflösung bei halber Maximalintensität gilt:

$$R = \frac{\Delta E}{E} = \frac{d}{2r_0} + \frac{1}{4}\alpha^2. \quad (2.29)$$

Der Nachweisstrom I_A ist proportional zum Emissions-Elektronenstrom I_{EM} , der Transmissionsfunktion des Analysators und der Verstärkung des Multipliers S .

$$I_A = I_{EM} \cdot T \cdot S \quad (2.30)$$

Die Transmissionsfunktion T wird durch folgende Gleichung beschrieben [76].

$$T = \Delta F \cdot \Delta \Omega \cdot \Delta E \cdot \frac{E_{Trans}}{E_{kin}} \quad (2.31)$$

Die Verstärkung des hier verwendeten Multipliers beträgt 10^6 .

Ausführlich ist das verwendete XP-Spektrometer in [77, 80, 81] beschrieben.

Die Messungen wurden grundsätzlich im für die quantitative Auswertung geeigneteren Modus $\Delta E = \text{const.}$ durchgeführt. E_{Trans} bleibt in diesem Modus bei konstantem R ebenfalls konstant. Aus Gleichung (2.31) ist ersichtlich, da $R = \Delta E / E_{Trans}$ konstant bleibt, daß mit steigendem E_{kin} die Nachweisempfindlichkeit abnimmt:

$$T = \Delta F \cdot \Delta \Omega \cdot \frac{E_{Trans}^2 \cdot R}{E_{kin}} \quad (2.31a)$$

LH 10 Geräteparameter**Röntgenquelle**

<i>Hochspannung</i>	10 kV
<i>Emission</i>	16 mA
<i>Anti-Kathode</i>	
<i>Mg-Kα</i>	1253.6 eV
<i>Al-Kα</i>	1486.6 eV
<i>Strahlungseinfallswinkel</i>	30° zur Probennormalen

Analysator

<i>Modus</i>	$\Delta E = \text{const.}$
<i>Transmissionsenergie</i>	100 eV
<i>Detektionswinkel</i>	30° zur Probennormalen

2.2.3. Aufnahme und Bearbeitung von Spektren.

Die analogen Signale des Spektrometers wurden mit einem Signal Memory Recorder (SMR) aufgenommen, digitalisiert und zu einem PC transferiert. Ein Vergleich aufgenommener Spektren über die integrale Intensität und die spektrale Intensität während der Messungen konnten dort z.T. mit einem selbstgeschriebenen TURBO PASCAL Programm durchgeführt werden. Eine genauere quantitative Auswertung konnte allerdings wegen der geringen Rechenleistung des angeschlossenen PC's erst im Anschluß an einer Meßreihe umfangreich realisiert werden.

Notwendig war dazu generell eine Basislinienkorrektur, d.h. in diesem Fall eine Subtraktion der Grundintensität. Im Prinzip kann ein auftretende Grundintensität über die Nullpunktverschiebung am Ratemeter des Spektrometers schon grob vermindert werden. Durch Asymmetrien in der Basislinie ist eine Nacharbeitung allerdings sinnvoll. Eine erhöhte Grundintensität wird durch verschiedene Prozesse hervorgerufen. Neben der Generierung durch photoelektrisch- und elektroneninduzierte Prozesse an Wandungen, die insbesondere zu niedrigeren kinetischen Energien erhöhten Untergrund liefern, entsteht auf niederenergetischer Seite des Spektrums eine erhöhte Intensität auch durch Photoelektronen, die durch inelastische Prozesse Energie in der untersuchten Probe verloren haben.

An Isolatoren kann zur Subtraktion eine einfache Gerade zwischen zwei vorsichtig zu wählenden Punkten für die Simulation einer Grundintensität genügen [76, 82, 83]. Für Metalle sollte, da um eine Fermi-Kante herum Elektronen angeregt werden können, was eine nichtlinearen Anstieg des Untergrundes proportional zur Fläche unter dem Photoelektronenpeak nach sich zieht [84], eine iterative Anpassung einer Grundlinie erfolgen [66].

Die für die Ermittlung der Bindungsenergie erforderliche Austrittsarbeit Φ_s wurde hier an Gold und Kupferproben durch Vergleich mit Literaturwerten zu 1.4 eV bestimmt. Änderungen des Potentials durch Aufladung der NaCl-Proben sind hier allerdings nicht berücksichtigt.

Bei der Erzeugung der Röntgenstrahlung in der Röntgenröhre (s.o.) wird nicht nur Strahlung eines Überganges (bzw. im Falle der Atome in der zweiten Reihe des Periodensystems, wie Al, Mg oder auch Na oder Si, ein nicht aufgelöstes Doublett $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$), sondern auch weniger intensivere, aus $2p \rightarrow 1s$ Übergängen von zweifach (oder höher) ionisierten Teilchen, erhalten. Bei Mg und Al erscheinen die intensivsten $K\alpha_3$ und $K\alpha_4$ etwa 10 eV unter dem $K\alpha_{1,2}$ Peak mit einer Intensität von etwa 8% bzw. 4% des Hauptpeaks [85]. Diese bewirken dann ein Auftauchen von Satellitenbanden im Spektrum eines zu untersuchenden Elementes zu höheren kinetischen Energien.

Für einige Untersuchungen der Bandenform und auch für ein Nebeneinanderstellen verschiedener Spektren wurde in diesen die intensivste Satellitenbande mittels eines PASCAL-Programmes [86] eliminiert. Die Integration und die Bestimmung der Maxima erfolgte mit Hilfe von Anpassungen von Voigt-Funktionen mit dem Programm *PeakFit* (Fa. JANDEL).

2.2.4. Auger-Satelliten.

Eine weitere Erscheinung in XP-Spektren sind Auger-Peaks. Sie entstehen durch Elektronen, die durch einen sekundären Prozeß aus einer höheren Schale entfernt werden.

In diesem Prozeß geschieht die Besetzung des erzeugten freien Platzes in der kernnahen Schale strahlungslos. Die frei werdende Energie wird dazu verwendet, ein Elektron einer höheren Schale des Atoms abzutrennen („Innerer Photoeffekt“) (Abb. 2.11). Weil die kinetische Energie der so erzeugten Photoelektronen unabhängig von der Energie des eingestrahlten Röntgenlichts ist, lassen sich die für die Elemente charakteristischen Auger Peaks immer an der gleichen Stelle in der Energieskala der detektierten Elektronen finden. Dieser Effekt kann daher zur Elementanalyse ausgenutzt werden.

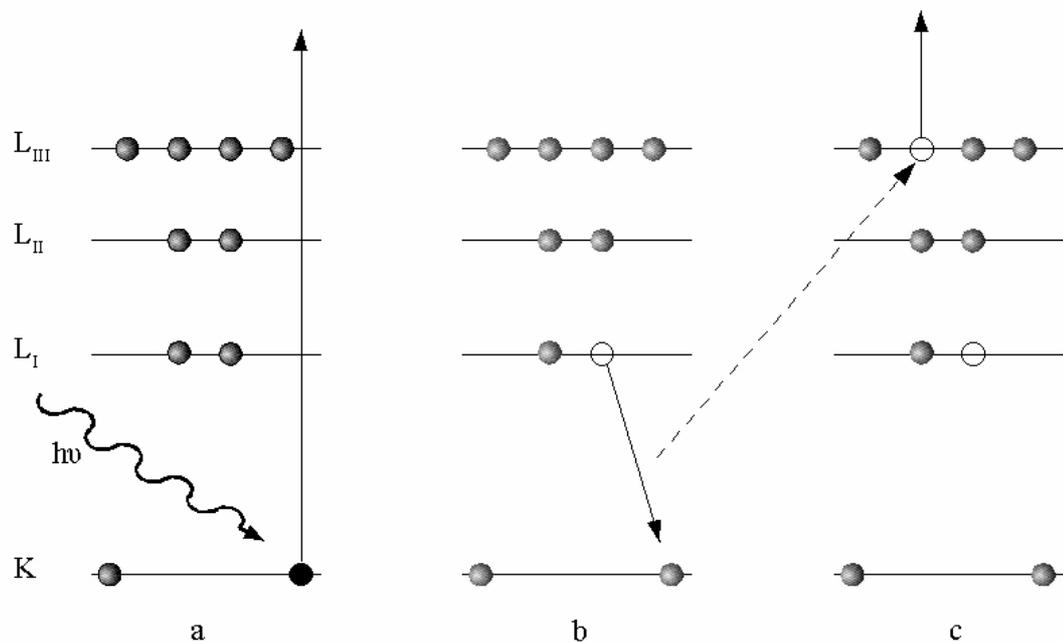


Abb. 2.11. Auger-Prozeß bei Anregung mit Röntgenstrahlung der Energie $h\nu$.

a) Erzeugung eines Photoelektrons.

b) Wiederauffüllung der inneren durch ein Elektron einer äußeren Schale.

c) Die frei werdende Energie wird auf ein weiteres Elektron übertragen. Diese reicht aus es komplett aus dem Atom zu entfernen (hier: KL_1L_3 -Augerelektron). (Möglich ist auch die Emission von Röntgenstrahlung, allerdings ist dieser Effekt vernachlässigbar). Nach: [87].

2.2.5. Shake-off und Shake-up.

Die shake-up Satellitenstruktur resultiert aus der nicht-adiabatischen Relaxation des angeregten Atoms nach dem Photoionisationsprozeß. Nach der Vorstellung in der „sudden approximation“ ist mit der instantanen Schaffung eines Loches in einem Kernorbital durch Entfernen eines Elektrons hoher kinetischer Energie, die Möglichkeit zur sofortigen Relaxation in einen Grundzustand des entstandenen Ions nicht gegeben. Das Ion kann stattdessen in einem angeregten Zustand verbleiben. Die Anregung geht auf Kosten der kinetischen Energie des Photoelektrons, so daß eine Satellitenstruktur zu niedrigerer kinetischer Energie (höherer Bindungsenergie) in den XP-Spektren erscheint.

Shake-off Satelliten sind eng mit den shake-up Spezies verwandt. Bei diesen wird ein Valenzelektron vollständig entfernt, wobei der Übergang von einem diskreten Niveau in ein Konti-

num meist nicht zu diskreten Spektren führt [76]. Ihre Identifikation und Auswertung in den Spektren wird dadurch schwer möglich.

Die kinetische Energie der Photoelektronen die mit einem Valenzorbital „wechselwirken“ ändert sich um die Energie E' für die Anregung der Valenzelektronen analog zu Gleichung (2.15b):

$$E_k = h\nu - E_B - E' - \Phi_s \quad (2.32)$$

Mit Hilfe des Energieverlustes E' kann auf den chemischen Zustand des Elements zurückgeschlossen werden [88, 89]. Die beobachtbare Satellitenstruktur ist hierbei unabhängig von der Ionisationsquelle (Al $K\alpha$ oder Mg $K\alpha$) [90].

Der Intensitätsverlust erschwert allerdings eine quantitative Auswertung der betreffenden Spektren, insbesondere jedoch bei Vergleich verschiedener Spezies, da die shake-up Struktur und Intensität abhängig von der chemischen Umgebung ist [88, 89, 91]. So sind z.B. die shake-up Peaks der CO_2 -Gasphase verbunden mit der Anregung des O_{1s} -Orbitals von ALLAN *et al.* sowohl experimentell als auch theoretisch charakterisiert worden. Die Summe der beobachteten relativen Intensitäten der shake-up Peaks liegt unter 20% der Intensität des Hauptpeaks. Die Summe der relativen Intensitäten der shake-up Peaks, die mit dem O_{1s} -Signal von COS assoziiert sind, erreichen dagegen einen Wert von ca. 30 % des Hauptpeaks [92].

Im Prinzip müßte für eine quantitative Analyse in solchen Fällen über alle Satellitenpeaks integriert und der Wert zur Hauptpeakintensität addiert werden [69, 93]. Da insbesondere die shake-off-Intensitäten jedoch über einige zehn oder sogar hundert eV verteilt sein können, wird die Integration sehr schwierig. Zumal eine Identifikation wegen der nur schwach ausgeprägten Struktur bei Verwendung konventioneller Geräte oft nicht möglich ist [88]. Shake-up und shake-off Satelliten treten häufiger bei 2p-Spektren von d-Band-Metallen und Übergängen zwischen bindenden und antibindenden π -Molekülorbitalen in organischen Substanzen auf. In anderen Systemen ist der Beitrag zum Gesamtspektrum geringer [91].

Neben der chemischen Umgebung können auch die Wechselwirkungen im Adsorbat die shake-up und shake-off Satellitenstruktur beeinflussen [69, 94]. Die integrale Intensität der Satellitenbanden der Photoelektronen aus dem O_{1s} -Orbital von CO steigt z.B. bei Adsorption an Ni(100) von 40% in der Gasphase auf 64% Anteil an der Gesamtintensität [95]. Die Form und Position der Satellitenbanden an Ni(100) nur schwach chemisch gebundener Stickstoffmoleküle sind davon abhängig, ob das entsprechende Atom direkt oder nur über das andere Atom des senkrecht auf der Oberfläche stehenden Moleküls mit der Nickel-Oberfläche in Kontakt steht [94]. Bei Physisorptionssystemen, bei denen die Atome oder Moleküle oft nur wenig von den Eigenschaften ihrer Gasphase ändern, ist die Veränderung in den Intensitäten und in der Struktur der Satelliten gering [94]. Im Vergleich zur Gasphase und zu Adsorbaten sind die

shake-off und shake-up Satelliten von Festkörpern komplizierter. Sie haben im allgemeinen eine diffusere Struktur, zu denen auch Beiträge aus inelastischen Energieverlusten hinzukommen [91].

2.2.6. Chemische Verschiebung.

Elektronen in Kernniveaus gleicher Atome in unterschiedlicher chemischer Umgebung zeigen eine voneinander verschiedene Bindungsenergien. Die Verschiebung korreliert in erster Näherung mit der Elektronegativität der an der Bindung beteiligten Atome. Die Bindungsenergie steigt mit zunehmenden Oxidationszustand [63, 65]. Dieser Effekt wird ausgenutzt, quantitative Aussagen über Anteile in Verbindungen, Legierungen oder in Adsorbaten zu erlangen [63].

Die Aussage über Bindungsenergien in Isolatoren ist problematisch. Die in XPS-Messungen schwer vermeidbare Aufladung von nicht leitenden Proben führt zu einer Veränderung der Austrittsarbeit. Die Bindungsenergie läßt sich nicht mehr exakt bestimmen (s.u.). Sinnvoll bleibt eventuell der Vergleich relativer Verschiebungen. So ist die Bindungsenergie des Elektrons im O_{1s} -Orbital von reinem H_2O gegenüber der von CO_2 um 1.1 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Die Bindungsenergie für das äquivalente Orbital von CO ist um 1.3 eV höher als beim CO_2 [63]. Diese Verschiebungen sollten sich, sofern die Adsorption keinen großen Einfluß auf die Valenzen hat, im Vergleich von XP-Spektren der 2D- Kondensationsphasen wiederfinden. Eine ausführliche theoretische Beschreibung von chemischen Verschiebungen ist in [96] zu finden.

Aufladung der Probe.

Durch den Photoionisationsprozeß, der einen Verlust negativer Ladung bewirkt, wird die Probe auf ein positives Potential gebracht. Die Größe der Aufladung ist abhängig von der Möglichkeit ein Gleichgewicht durch Elektroneneinfang aus der Umgebung (z.B. aus dem Ionisationsmanometer oder der Röntgenquelle) einzustellen. Die Aufladung beeinflusst die Position jedes beobachteten Peaks in einem XP-Spektrum. Da dieser Einfluß, der in Gleichung (2.16) in die Funktion Φ eingeht, schwierig zu messen ist, kann er nicht so ohne weiteres angegeben werden. Daß heißt, aus den hier gemessenen kinetischen Energien kann nicht direkt auf die Bindungsenergie geschlossen werden. Auch eine Verschiebung der kinetischen Energien mit der Meßzeit ist häufig auf eine Veränderung in der Aufladung der Probe zurückzuführen.

Die hier angegebene spektrometerspezifische Konstante $\Phi = 1.4$ eV geht auf die Messung an Gold und Kupferproben, die, auf Erdpotential gelegt, den Ladungsverlust ohne weiteres aus-

gleichen können, zurück, und kalibriert das System lediglich im Vergleich zu Literaturwerten für Proben mit gleichem Potential wie das Spektrometer.

Prinzipiell läßt sich der Elektronenverlust und die positive Aufladung durch den Einsatz einer Floodgun, die niederenergetische Elektronen emittiert, ausgleichen. Durch den Elektronenstrom zur Probe kann allerdings keine sehr genaue Kompensation erfolgen [76]. Eine exakte Angabe von Bindungsenergien wird daher ebenfalls nicht ohne weiteres möglich.

In dieser Arbeit wurde auf die Verwendung eines solchen Gerätes auch aus zwei weiteren Gründen verzichtet: Für die Intention der hier durchgeführten Messungen ist die Ermittlung der Bindungsenergie unerheblich. Zudem kann der Betrieb der Floodgun zu einer Verschlechterung des Basisdruckes führen [81] und die Durchführung der Messungen dadurch erheblich erschweren.

2.3 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED).

2.3.1. Grundlagen.

Die Wellenlängen von Elektronen mit einer Energie zwischen 30 und 500 eV sind vergleichbar mit typischen Gitterabständen in Kristallen, so daß eine Beugung der Elektronen an einem Kristallgitter möglich ist. Die Eindringtiefe beträgt nur wenige Å. Es handelt sich also um einen Oberflächenprozeß.

Die Wellenlänge der Elektronen berechnet sich einfach aus folgender Gleichung:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU}} \quad (2.33)$$

Aus der Interferenz der gestreuten Elektronenwellen kann auf die Periodizität und die Anordnung der Atome geschlossen werden. Da der Wirkungsquerschnitt in dem Streuprozess sehr groß ist, sind Mehrfachstreuprozesse in die Interpretation mit einzubeziehen.

Zu Beschreibung der Streuung langsamer Elektronen wird zunächst eine einfallende ebene Welle mit dem Wellenvektor \vec{k}_0 betrachtet, die elastisch an einem Streuzentrum gebeugt wird. Die beobachtbare Intensität der Welle in einer gewählten Streurichtung ist abhängig von den ausgehenden Streuwellen Ψ_i und von den Phasenbeziehungen φ_{ij} , die durch die Streurichtung und der Richtung der einfallenden Welle gegeben ist. In großer Entfernung kann die Streuwelle des i -ten Atoms durch die des 0 -ten ausgedrückt werden (Fraunhofer-Beugung) $\Psi_i = \Psi_0 e^{i\varphi_{i0}}$.

Die Gesamtintensität an einem Detektor errechnet sich dann über die Summation über alle Streuwellen der Atome k einer streuenden Einheit j gemäß [97]:

$$I = \left| \sum_k \Psi_{0k} \right|^2 \cdot \left| \sum_j e^{i\varphi_{j0}} \right|^2 \quad (2.34)$$

Die Energieabhängigkeit der Intensität der Reflexe wird durch den ersten Betrag bestimmt, er wird Strukturfaktor (oder Formfaktor) genannt. Da er stark von verschiedenen Faktoren abhängt, wie den individuellen Streuvermögen der einzelnen Atome, Mehrfachstreuprozessen und inelastischen Prozessen, die insgesamt relativ schwierig zu behandeln sind, ist er schwer zugänglich. Da die Abhängigkeit vom Streuvektor parallel zur Oberfläche nur gering ist, kann die Periodizität in guter Näherung allein mit dem zweiten Faktor beschrieben werden („Gitterfaktor“) [97].

Die im Gitterfaktor enthaltene Phasenbeziehung φ_{ij} kann mit den Ortsvektoren der Streuzentren \vec{r}_i, \vec{r}_j mittels der Beziehung $\varphi_{ij} = \Delta\vec{k}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$ wiedergegeben werden.

Der Streuvektor $\Delta\vec{k}$ und die fortlaufende Welle stehen mit der einfallenden Welle entsprechend Gleichung (2.35) im Zusammenhang:

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \Delta\vec{k} \quad (2.35)$$

Maxima treten dann auf, wenn der Streuvektor $\Delta\vec{k}$ die Laue-Bedingungen erfüllt:

$$\vec{a}_i \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi v_i \quad (2.36)$$

\vec{a}_i bezeichnet die primitiven Gittervektoren und v_i ($i = 1,2,3$) sind ganze Zahlen.

Die dritte Bedingung (parallel zur Oberflächennormalen) gilt wegen der geringen Eindringtiefe der Elektronen nicht mehr streng. Damit ist v_3 praktisch frei wählbar.

Das erhaltene Interferenzbild (oder das Beugungsbild) beschreibt die Streuung mit dem reziproken Gittervektor zunächst in den zwei Dimensionen der Oberfläche:

$$\vec{G} = 2\pi \sum_{i=1,2} \vec{a}_i^* \cdot v_i, \quad (2.37)$$

Die reziproken primitiven Gittervektoren \vec{a}_j^* sind über die folgende Beziehung gegeben:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi \delta_{ij}, \quad (2.38)$$

δ_{ij} ist das Kroneckersymbol.

Da, wie erwähnt, die Laue-Bedingungen nur in zwei Dimensionen streng gelten, werden die reziproken Gitterpunkte zu Stangen. Mit den Schnittpunkten der Stangen mit der *Ewald-Kugel* werden für die im Beugungsbild erhaltenen Reflexe die Bedingungen ganz einfach wiedergegeben (Abb. 2.12).

Die v_i in Gleichung (2.37) geben die Ordnung der Reflexe wieder. Prinzipiell sind so bezeichnete Reflexe (1,0), (0,1), (-1,0), (0,-1) und weitere energetisch nicht unterscheidbar und werden hier in Gruppen entsprechend ihrer Ordnung mit [1,0], [1,1] usw. zusammengefaßt.

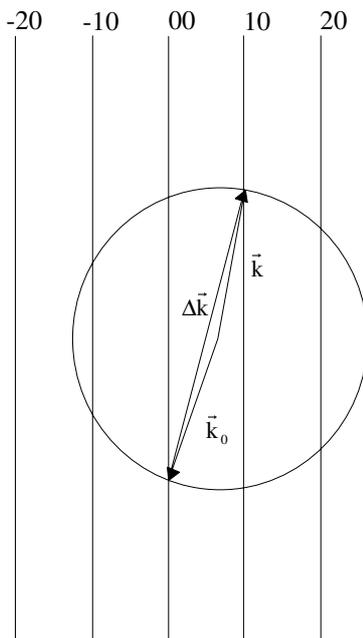


Abb. 2.10. Ewald-Konstruktion (Ewald-Kugel) für den eindimensionalen Fall. Der Radius der Ewald-Kugel ist abhängig von der Energie der Elektronen. Ist die Energie höher, können Reflexe höherer Beugungsordnung erhalten werden. $\Delta\vec{k}$ ist der Streuvektor.

Nomenklatur

Eine periodische zweidimensionale Struktur kann durch eine von fünf Netztypen, die durch äquivalente Gitterpunkte erzeugt werden, beschrieben werden (Bravais-Netze) (z.B. [97, 98]). Sind a_1, a_2 die Gitterpunkte einer Kante des Netzes, a_2, a_3 die der anschließenden, so können mit Hilfe der Ortsvektoren \vec{r} der Punkte die Gittervektoren \vec{a}_i erzeugt werden. Wobei nach Konvention $i, j, k = 1, 2, 3$ so gewählt werden, daß $|\vec{a}_1| \leq |\vec{a}_2|$. Dann sind

$$\vec{a}_1 = \vec{r}_i - \vec{r}_j \quad \text{und} \quad \vec{a}_2 = \vec{r}_k - \vec{r}_j. \quad (2.39)$$

Die Relation einer Oberflächenstruktur zu deren Unterlage kann in einfachen Fällen, d.h. für kommensurable Strukturen mit gleichen Winkeln zwischen den Gittervektoren in der Unterlage und zwischen denen in der Oberfläche, mit der WOOD-Klassifikation [99] wiedergegeben

werden. Die Struktur wird dann in Einheiten der Unterlage genannt. Z.B. $c(4 \times 2)$ für eine zentrierte Zelle oder $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R 45^\circ$ für eine gegenüber der Unterlage verdrehte Position. Allgemeiner ist die Anwendung der Transformation nach PARK und MADDEN [100]: Sind \vec{b}_1, \vec{b}_2 die Gittervektoren der Oberfläche, so sind diese hier über folgende Beziehung zur Unterlage dargestellt:

$$\vec{b}_i = \sum M_{ij} \vec{a}_j \quad (2.40)$$

$$i, j = 1, 2$$

M_{ij} sind die Elemente der Transformationsmatrix \mathbf{M} .

Wie oben erwähnt erscheinen die Reflexe des Beugungsbildes als Abbild des realen Gitters im reziproken Raum. Der geometrische Zusammenhang des reziproken Gitters mit dem realen läßt sich in der Park-Madden Nomenklatur mit der inversen transponierten Matrix herstellen. Ist \mathbf{M}^* die zu \mathbf{M} äquivalente Transformationsmatrix für die reziproken Gittervektoren, folgt:

$$\mathbf{M}^* = (\mathbf{M}^t)^{-1} \quad (2.41)$$

Aus geometrischen Überlegungen lassen sich nur die Strukturen ableiten, nicht jedoch die Positionen der Atome auf der Oberfläche. Jede parallele Verschiebung der Oberflächenatome würden die gleichen Spots generieren ohne Rücksicht auf die Umgebung in der sich die Atome befinden. Dennoch können aus Symmetrieüberlegungen weitere Informationen zur Zuordnung zu einer Raumgruppe gewonnen werden. So kann aus dem Fehlen von Spots auf eine zentrierte Adsorbateinheit zelle geschlossen werden (s. z.B. [97]).

2.3.2. Spot Profile Analysis (SPA)-LEED-System.

Das hier zur Verfügung stehende SPA-LEED-System (Fa. LEYBOLD) ist wegen seiner grundsätzlichen Arbeitsweise besonders für Untersuchungen von Isolatoroberflächen geeignet. Da die Detektion der zurückgestreuten Elektronen hier mit einem empfindlichen Channeltron geschieht (Abb. 2.13), kann der Primärstrom zur Probe klein gehalten werden. WEISS hat den Primärelektronenstrom dieses Gerätes bei einem Heizwendelstrom der Elektronenkanone von 2.25 A zu ca. 80 pA abgeschätzt [101]. Dementsprechend bleibt auch ein Einfluß des Elektronenflusses auf die Oberfläche der Probe in Form von elektroneninduzierter Dissoziation oder Desorption [102-104] vergleichsweise gering. Die prinzipielle Arbeitsweise des Gerätes soll hier nur kurz skizziert werden. Eine ausführliche Beschreibung des Gerätes ist in [105] zu finden.

Zwei Oktupol-Felder bewegen das LEED-Bild über die Apertur eines Channeltroneinganges. Ein „Retarding“-Gitter reduziert den Anteil inelastisch gestreuter Elektronen (Abb. 2.13). Die ins Channeltron gelangenden Elektronen können bis zu einer Zählrate von 10^6 cps (counts per second) erfasst werden. Der Channeltron-Eingang schließt mit der Elektronenkanone einen Winkel von 7.5° ein. Das bedeutet, die Normale der Kanonenaustrittsöffnung und die des Channeltroneinganges treffen sich ca. 15 mm vor dem Instrument. Hierauf sollte die Probe einjustiert werden.

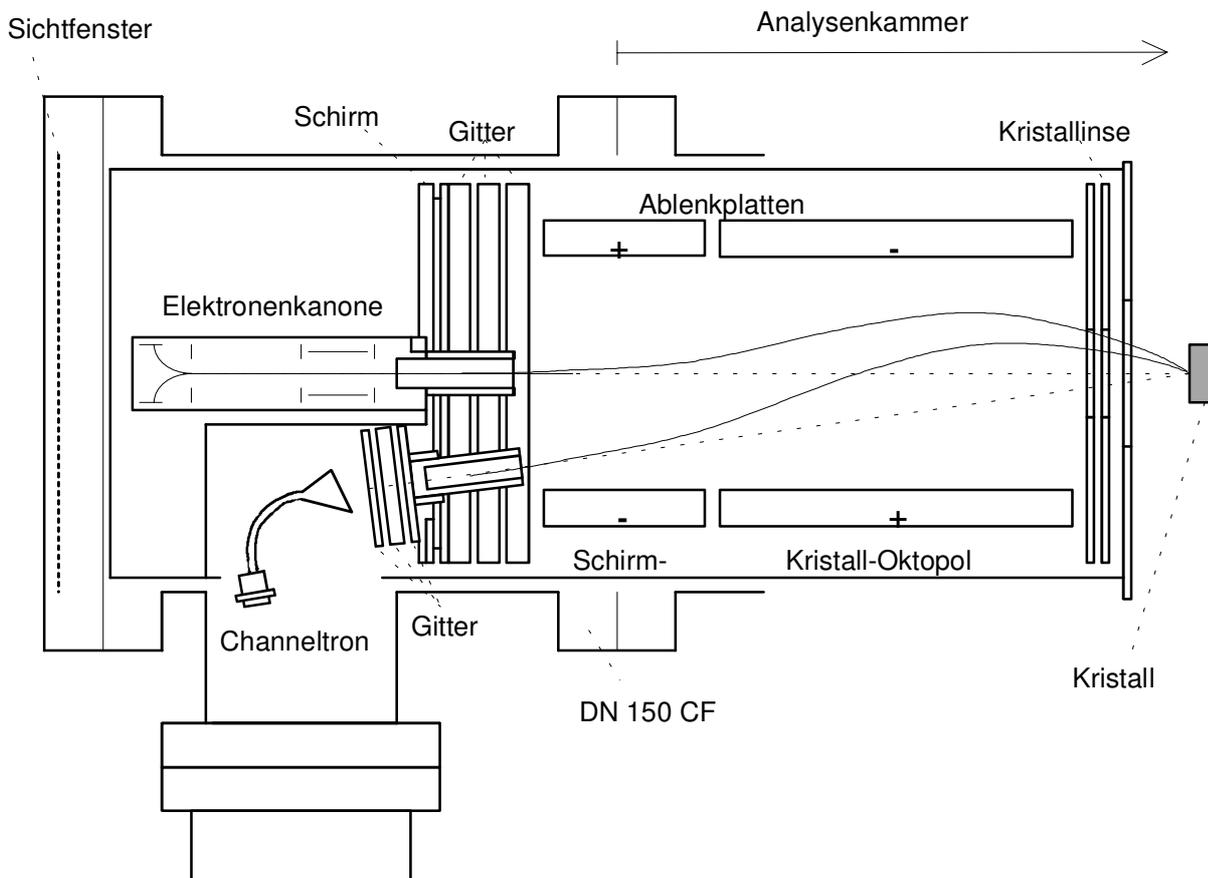


Abb. 2.13. SPA-LEED. Schematische Darstellung. Ablenkung des Elektronenstrahls im Oktupolfeld. Aus: [106].

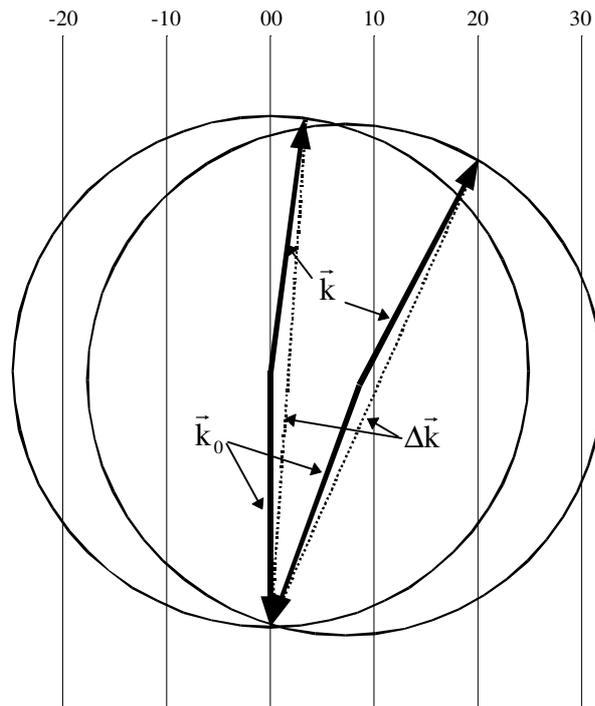


Abb. 2.14. Ewald-Konstruktion der Oktupol-Ablenkung. \vec{k}_0 und \vec{k} sind der Wellenvektor des einfallenden und der der elastisch gestreuten Elektronenstrahls. Der Winkel zwischen beiden beträgt konstant 7.5° . Nach: [107].

Das Beugungsbild wird in Abhängigkeit von der Ablenkspannung aufgezeichnet. Als Bild erhält man eine modifizierte Ewald-Konstruktion, bei der der Winkel zwischen einfallenden und reflektiertem Strahl immer konstant bleibt, nämlich die 7.5° . Man mißt immer bei gleichem $|\Delta\vec{k}|$. Nur der Winkel von $\Delta\vec{k}$ zur Kristalloberfläche ändert sich. Anschaulich ist dieser Sachverhalt noch einmal in Abbildung (2.14) gezeigt.

Über die Meßzeit kann die Nachweisempfindlichkeit gesteuert werden. Dazu wird das Abrastern der Auflösungspunkte nach Bedarf sowohl zeitlich als auch räumlich variiert.

Es ist möglich eindimensionale Scans über Spots hinweg auszuführen und so z.B. deren Halbwertsbreite zu vermessen. Außerdem ist eine visuelle Erfassung der Spots mit Hilfe eines Glasleuchtschirmes möglich.

Transferweite

Interferenz kann nur zwischen kohärenten (Elektronen-)Strahlen stattfinden. Die zeitliche Kohärenz der Wellenzüge ist durch die Energieverteilung der thermisch erzeugten Primärelektronen begrenzt. Die Länge der konstanten Phasenbeziehung wird Kohärenzlänge oder Transferweite genannt.

Die räumliche Kohärenz ist durch die finiten apparativen Bedingungen gegeben [97]. Die Transferweite des SPA-LEED-Systems ist mit 100 nm angegeben [107]. Konventionelle Geräte erreichen 5-20 nm [101]. Ist die Transferweite geringer als die Domänengröße wird die Interferenz über Domänengrenzen unbedeutend. Folge ist, daß nur eine Summation der Intensitäten der von den Domänen gestreuten Wellen erhalten werden kann.

Defekte an Oberfläche

Anhand von Reflexverbreiterungen kann zwischen Punktdefekten und Stufendefekten unterschieden werden. Letztere besitzen an Einkristallflächen bevorzugte Ausrichtungen. Die von Stufen verursachten Reflexverbreiterungen werden daher nicht rotationsymmetrisch verlaufen. Zusätzlich kann eine I-V-Abhängigkeit des Reflexprofils zur Bestimmung der Stufenhöhe ausgenutzt werden. Statistisch verteilte Punktdefekten verursachen eine rotationsymmetrische Verbreiterung. Eine I-V-Abhängigkeit zeigt sich hier nicht. Aus dem Intensitätsverlauf in einer ausgewählten Streurichtung kann auf die mittlere Ausdehnung einer Terrasse in dieser Richtung geschlossen werden [97].

Systemcheck

Die Justierung der Proben vor dem SPA-LEED wurde in Richtung Optimierung der erhaltenen Intensität auf maximale Zählrate bei einer eingestellten Elektronenenergie von 69 eV vorgenommen, zunächst ohne Adsorbat bei tiefen Temperaturen (77 K - 80 K). Bei 69 eV zeigt die reine NaCl(100)-Fläche einen großen Formfaktor. Die Intensitäten der Spots im LEED-Bild sind (insbesondere für den (00)-Reflex) relativ hoch. Die für die hier verwendeten Proben maximal erreichbaren Zählraten lagen im Bereich zwischen 30 000 cps und 300 000 cps.

Ganz offensichtlich hängt die Zählrate *nicht* eng mit der vorher über die mit CO₂ als Adsorbat qualitativ bestimmte relative Oberflächenqualität (vgl. Abschn. 3.3.3.) zusammen. Eine nach dieser Charakterisierung als deutlich bessere eingeordnete Oberfläche (geringere Defektdichte) führte nicht notwendigerweise zu einer höheren Zählrate nach Optimierung der Justierung. (Der Einfluß von Schwankungen in der Emission der Elektronenkanone sind hier vernachlässigt!).

Zur Überprüfung des Systems und zur Demonstration der Anwendbarkeit der eingestellten experimentellen Parameter und der Justierung wurden zunächst auch vor den eigentlichen Untersuchungen Messungen am System CO₂/NaCl(100) durchgeführt.

Bearbeitung von LEED-Bildern.

Die über die Zählkette (Vorverstärker, Verstärker, Diskriminator, Ratemeter bzw. Digitalzähler) registrierte Zählrate am Channeltron wird in Abhängigkeit von der Ablenkspannung als Datenfolge zur Verfügung gestellt. Die Darstellung der daraus resultierenden Bilder an einem PC und die Abspeicherung dieser Daten in ein weiterverarbeitbares Format (TIFF-Pixeldatei) wurde mittels eines mitgelieferten und erweiterten PC-Programmes realisiert [101].

Zur Präsentation wurden, da mit der vorhandenen Peripherie Auflösung und Kontrast des gedruckten Bildes nicht denen der Aufnahme entsprechen kann (s. [57]), neben der Glättung der Spektren (ein- bis zweifach - mit dem SPA-LEED-Programm) zum Teil auch eine Kontrasterweiterung und Farbinvertierung mit dem Programm *StarImage* (Fa. STARDIVISION) vorgenommen. Um das Rauschen, daß sich in den Bildern als konstante Hintergrundfärbung bemerkbar macht, zu vermindern, wurden die Darstellungen häufig nur in einem beschränktem Zählratenintervall visualisiert. An der qualitativen Aussagefähigkeit der Bilder sollte sich insgesamt dadurch keine Änderung ergeben.

2.3.3. LEED an Isolatoren.

Erklärungsansätze darüber, daß LEED-Untersuchungen an Isolatoren möglich sind, wurden schon in der Arbeit von MEINE diskutiert [108]. Hier sollen diese noch einmal zusammenfassend wiedergegeben werden.

Ein großer Teil der einfallenden Elektronen verliert beim Streuprozeß Energie. Es werden Kristallatome angeregt, vibronisch oder elektronisch. Durch den Energieübertrag kann folgendes geschehen: das einfallende Elektron kann nicht mehr austreten, es tritt mit verminderter Energie wieder aus dem Kristall bzw. der Oberfläche oder ein weiteres Elektron kann durch die Energiezufuhr die Oberfläche verlassen.

Diese Prozesse können zur Aufladung führen. Elektroneneinfang sollte zur Besetzung des Leitungsbandes führen. Allerdings existieren lokale Zustände an Defekten unterhalb des Leitungsbandes. Die Elektronen sind hier nicht frei beweglich. Die Ladungen können daher nicht abfließen. Desgleichen gilt für die Löcher bei Ionisation: Die freie Beweglichkeit dieser im Valenzband wird ebenfalls durch Defekte an den Oberflächen gestört, die Löcher dort eingefangen. Stabile Beugungsbilder sind bei Erreichen eines stationären Zustandes gegeben. Das ist dann der Fall, wenn weitere Stoßionisation aufgrund der erhöhten Austrittsarbeit nicht stattfinden kann. Auch ist denkbar, daß eine Sättigung der Defektzustände eintreten kann, der Kristall wird leitend. Die Ladungen können abfließen.

Insgesamt zeigt sich, daß ein stabiles Beugungsbild bei einem positiven Potential auf der Oberfläche erhalten werden kann. I-V-Kurven werden so prinzipiell möglich. Aufgrund des Potentials der aufgeladenen Oberfläche verändert sich jedoch die Energie der einfallenden

Elektronen. Dies verursacht eine Verkleinerung der Beugungswinkel und den Umstand, daß zunächst die tatsächliche kinetische Energie nicht bekannt ist. Eine Ermittlung dieser aus dem abgebildeten Beugungsbild ist durch die häufig inhomogene Aufladung der Oberfläche erschwert.

Für NaCl gilt, daß die Aufladung der Oberfläche negativ bei Elektronenenergien < 50 eV wird. Folge ist, daß der Strahl diffus wird. Für den Bereich > 50 eV bis zu einer Elektronenenergie von 260 eV sind dagegen stabile Messungen realisierbar [101, 110].

Untersuchungen bei niedrigen Primärenergien können allerdings bei alternierender Verwendung von Elektronenstrahlen hoher kinetischer Energie, die der Egalisierung der Aufladung dienen, möglich werden [109].

2.4. Adsorptionsmodelle und Thermodynamik.

2.4.1. Adsorptionsmodelle.

Zur Beschreibung der Adsorption existiert eine Reihe von Modellen, von denen hier kurz einige wichtige genannt werden sollen. Alle vorgestellten Modelle gehen von einer Mono-Adsorptionsschicht aus.

Langmuir-Modell.

Ein relativ einfaches Modell, daß eine Adsorption unter Ausschluß gegenseitiger Wechselwirkung der Adteilchen beschreibt, ist das Langmuir-Modell. Die kinetische Herleitung dieses Modells geht von der Annahme aus, daß die Geschwindigkeit der Adsorption r_{ads} proportional zur Anzahl der auftreffenden Teilchen pro Zeit und damit proportional zum Druck des Adsorptivs p und der Anzahl der freien Adsorptionsplätze ist [111]. Sie steht bei konstanter Belegung θ (Anteil der Oberfläche, der mit adsorbierten Molekülen besetzt ist) im Gleichgewicht mit der Desorptionsgeschwindigkeit r_{des} , die proportional zu θ angenommen wird. Im Gleichgewicht gilt folglich:

$$\begin{aligned} r_{\text{ads}} &= r_{\text{des}} \\ r_{\text{ads}} &= k_{\text{ads}} \cdot p \cdot (1 - \theta) = k_{\text{des}} \cdot \theta = r_{\text{des}} \end{aligned} \quad (2.42)$$

k_{ads} und k_{des} sind Proportionalitätskonstanten. Dies führt zu einem Ausdruck für die Abhängigkeit der Belegung θ vom Partialdruck p des Adsorptivs:

$$\theta = \frac{p}{K + p} \quad (2.43)$$

mit $K = \frac{k_{\text{des}}}{k_{\text{ads}}}$.

Bzw. zur Isothermengleichung

$$p = K \cdot \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (2.44)$$

Fowler-Guggenheim-Modell

In dem Modell von Fowler und Guggenheim sind Adteilchen wie im oben beschriebenen Langmuir-Ansatz immobil, besitzen aber eine laterale Wechselwirkung. Diese wird in dem Modell über die mittlere Paarwechselwirkungsenergie beschrieben. Die Isothermengleichung ergibt sich für dieses Modell zu:

$$p = K \cdot \frac{\theta}{1 - \theta} \cdot \exp\left(-\frac{zw\theta}{2kT}\right) \quad (2.45)$$

z - Anzahl nächster Nachbarn
w - Wechselwirkungsenergie eines Paares
k - Boltzmann-Konstante
T - Temperatur
K - Proportionalitätsfaktor

Van der Waals-Modell.

Werden die Teilchen als auf der Oberfläche frei bewegliche Kugeln betrachtet, die miteinander wechselwirken können, gelangt man zum zweidimensionalen van der Waals-Modell [112]. Der Verlauf von Isothermen wird durch Gleichung 2.46 beschrieben.

$$p = K \cdot \exp(U_A / kT) \cdot \frac{\theta}{1 - \theta} \cdot \exp\left(\frac{\theta}{1 - \theta} - \frac{2\alpha\theta}{kT\beta}\right) \quad (2.46)$$

K - Proportionalitätskonstante α - Ausbreitungsdruck
 U_A - Oberflächenpotential β - Flächenbedarf eines einzelnen Teilchens

Anhand des Modells von Fowler und Guggenheim und dem van der Waals-Modell können zweidimensionale Phasenumwandlungen und deren kritischer Temperatur beschrieben werden. Für das Fowler-Guggenheim-Modell ergibt sich für die kritische Temperatur T_C :

$$T_C = -\frac{cW}{4R} \quad (2.47)$$

Für das van der Waals-Modell errechnet sich die kritische Temperatur aus:

$$T_C = -\frac{8\alpha}{27R\beta} \quad (2.48)$$

Da beide Modelle jedoch vereinfachend eine statistische Verteilung der Adteilchen auf der Oberfläche annehmen und von einer mittleren Wechselwirkungsenergie unter diesen ausgehen, können die aus den Gleichungen 2.47 und 2.48 erhaltenen Werte nur eine Näherung darstellen. Durch Anpassung von beiden Modellen an die über die Auswertung der PIRS-Spektren am System $D_2O/NaCl(100)$ erhaltenen Isothermen konnte HÄSER eine kritische Temperatur des Phasenüberganges von der 2D-Gas- in die 2D-Kondensationsphase von $T_C = 115$ K bis 120 K erhalten [20]. Anhand dieser Werte kann abgeschätzt werden, daß eine zweidimensionale Kondensation mit einer senkrechten Stufe (unendlichen Steigung) erst bei Proben-Temperaturen in der Nähe dieser Werte beobachtet werden sollte.

2.4.2. Thermodynamik.

Die Skizzierung einer Adsorptionsthermodynamik im Zweidimensionalen folgt hier den Ausführungen von CLARK [112]. Ausgehend von der Thermodynamik von Lösungen setzt sich die totale differentielle Energie dE der kondensierten Phase eines zwei-Komponentensystems folgendermaßen zusammen:

$$dE = TdS - PdV + \mu_A dn_A + \mu_S dn_S \quad (2.49)$$

S - totale Entropie

P - hydrostatischer Druck

V - Volumen der kondensierten Phase

μ - chemische Potentiale

n_S - Mole des Adsorbates (flüchtigen Komponente)

n_A - Mole des Adsorbens (nichtflüchtige Komponente)

Für die reine Substanz A gilt:

$$dE_{0A} = TdS_{0A} - PdV_{0A} + \mu_{0A}dn_A \quad (2.50)$$

Durch Einführung der Definitionen der Größen E_S , V_S , S_S und Φ durch

$$E_S \equiv E - E_{0A}, V_S \equiv V - V_{0A}, S_S \equiv S - S_{0A} \text{ und } \Phi \equiv \mu_{0A} - \mu_A \quad (2.51)$$

wird erhalten

$$dE_S = TdS_S - PdV_S + \mu_S dn_S - \Phi dn_A \quad (2.52)$$

Für den Übergang zur Thermodynamik der Adsorption wird das Adsorbens als inert angenommen. Es erfährt keine Änderung seiner thermodynamischen Eigenschaften bei Adsorption einer Teilchenmenge n_S .

Mit Einführung eines Spreitungsdruckes φ und der Annahme, daß n_A proportional zur Oberfläche a' zunimmt, gilt:

$$\Phi dn_A = \Phi c da' \equiv \varphi da' \quad (2.53)$$

$\varphi da'$ ist das zweidimensionale Äquivalent zum Ausdruck PdV . Gewöhnlich ist der hydrostatische Druck P identisch mit dem Gleichgewichtsdampfdruck p der flüchtigen Substanz S in der Gasphase.

Mit Gleichung 2.52 kann eine Reihe von fundamentalen Gleichungen für die thermodynamischen Differentiale abgeleitet werden [112]. Hier soll nur das freie Gibbs'sche Oberflächenpotential $F_S = E_S + pV_S - TS_S$ betrachtet werden.

Aus der Änderung von F_S bzw. F_G , für das Gibbs-Potential der Gasphase, mit der Teilchenzahl bei konstantem Druck und Temperatur werden die chemischen Potentiale μ_S und μ_G (für die Gasphase) berechnet:

$$\left(\frac{\partial F_S}{\partial n_S} \right)_{T,p,a'} = \mu_S \text{ und } \left(\frac{\partial F_G}{\partial n_G} \right)_{T,p'} = \mu_G. \quad (2.54)$$

Im Gleichgewicht sind die Änderungen der chemischen Potentiale gleich, d.h. $d\mu_S = d\mu_G$. Mit der Bestimmung der totalen Differentiale [112] ergibt sich daher:

$$\begin{aligned}
-\left(\frac{\partial S_S}{\partial n_S}\right)_{T,p,a'} dT + \left(\frac{\partial V_S}{\partial n_S}\right)_{T,p,a'} dp &= -\left(\frac{\partial S_G}{\partial n_G}\right)_{T,p} dT + \left(\frac{\partial V_G}{\partial n_G}\right)_{T,p} dp \\
&\Downarrow \\
-s_S dT + v_S dp &= -s_G dT + v_G dp
\end{aligned} \tag{2.55}$$

Daraus wird erhalten:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{n_S,a'} = \frac{s_G - s_S}{v_G - v_S} \tag{2.56}$$

Unter der Vereinfachung, daß $v_G \gg v_S$ und der Annahme eines idealen Gases im Volumen, und da für ein Gleichgewicht gilt

$$s_G - s_S = (h_G - h_S)/T \tag{2.57}$$

(mit $h_G = \partial H_G / \partial n_G$ bzw. $h_G = \partial H_G / \partial n_G$ und $H_S = E_S + pV_S$), folgt schließlich die wichtige Clausius-Clapeyron-Beziehung:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{n_S/a'} = \frac{h_G - h_S}{RT^2} \equiv \frac{q_{st}}{RT^2}. \tag{2.58}$$

Mit Gleichung (2.58) kann anhand der Abhängigkeit des Druckes von der Temperatur zur Aufrechterhaltung einer Belegung n_S/a' die Absorptionwärme q_{st} bestimmt werden.

2.5. Vakuumapparaturen.

Für die experimentellen Untersuchungen wurden insgesamt drei verschiedene Vakuumapparaturen eingesetzt. Diese sind in dieser Arbeit zur Unterscheidung mit Pumpstand I bis Pumpstand III bezeichnet. Alle drei Apparaturen bieten die Möglichkeit PIRSS-Untersuchungen in Transmissionsanordnung durchzuführen. Die PIRSS-Messungen erfolgten in einer Ebene des Rezipienten, in der über angeschrägte KBr-Fenster das Infrarotlicht des FTIR-Spektrometers eingekoppelt und nach Transmission durch die Probe ausgekoppelt werden konnte. Um eine Evakuierung des gesamten IR-Strahlenweges außerhalb der Pumpstände zu ermöglichen, wurde die Pumpstände vakuumdicht an die jeweiligen Spektrometer und die Detektorbox angeflanscht (vgl. Kap. 2.1.2). Weitere Untersuchungen mittels LEED und XPS konnten nur jeweils an einer bestimmten dafür vorbereiteten Apparatur (hier: Pumpstand III und II) reali-

siert werden. Darüber hinaus ergeben sich Unterschiede in der Ausstattung, z.B. im Pumpensystem, und Konstruktion von Kryostat und Probenhalter, die Differenzen in Probenpräparation und experimenteller Durchführung bedingen.

2.5.1. Beschreibung der Pumpstände.

In Abbildung 2.15 ist exemplarisch das Schema der 2-Meßebenen des Pumpstandes III gezeigt. Die Pumpstände I und II stimmen im Prinzip insbesondere bzgl. der Anordnung in der „IR-Ebene“ mit der Abbildung überein. Für die Verdeutlichung der Unterschiede sollen hier im einzelnen einige wesentliche Charakteristika der Pumpstände kurz aufgeführt werden.

Pumpstand I.

Zur Evakuierung wird hier eine Ionengetterpumpe (IZ) und eine Titansublimationspumpe eingesetzt. Da deren Arbeitsbereich erst bei Drücken unter $1 \cdot 10^{-4}$ mbar einsetzt, wird der Rezipient mit einer separat anzuschließenden Turbomolekularpumpe vorevakuiert.

Nach Ausheizen des gesamten Rezipienten bei ca. 150°C wird in diesem Pumpstand ein Enddruck von $< 2 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht. Die Druckmessung erfolgt im wesentlichen mit einem Ionisationsmanometer (IM) der Firma VARIAN (Meßbereich $3 \cdot 10^{-11}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ mbar). Optional steht ein Gasreibungsmannometer zur Verfügung (MKS SRG-2, Meßbereich 10^{-7} mbar bis 1 mbar).

Für die Partialdruckmessung steht ein Quadrupol-Massen-Spektrometer (QMS) der Firma BALZERS (QMG 311) oder eines der Firma VG (SXP500) zur Verfügung. Die Verwendung dieses Pumpstandes war auf infrarotspektroskopische Untersuchungen beschränkt.

Der Kryostat von Pumpstand I ist ein Badkryostat. Zum Verdrehen der Probe muß der Probenhalter vom Reservoir abgekoppelt werden. Da dabei der Kontakt zu den Kaltflächen verlorenght, ist eine Bewegung des Probenhalters während er Untersuchungen nicht möglich.

Nach dem durch die Abkopplung bedingtem Erwärmen der Probe stellt sich ein erneutes Gleichgewicht erst nach ca. 20 Minuten ein. Mit flüssigem Stickstoff im Tank sollen an der Probe nur Temperaturen um 80 K bis 82 K erreichbar sein [37]. Sind, wie in diesen Untersuchungen, die verfügbaren Strahlungsschilder zur Vermeidung eines Wärmeffusses durch die Probe montiert, lassen sich allerdings unter ansonsten gleichen Bedingungen tiefere Temperaturen erzielen.

An diesem Pumpstand war es möglich, Kristalle unter UHV-Bedingungen in-situ zu spalten. Die Spaltapparatur ist in der Arbeit von KÜHNEMUTH ausführlich beschrieben worden [37]. Für Untersuchungen bei sehr tiefen Proben Temperaturen kann der Probenhalter mit insgesamt 2 konzentrisch angeordneten Kühltchilden umgeben werden. Das innere Kühltchild wird da-

bei vom Kryostat gekühlt, das äußere durch an einen separaten Tank, der mit flüssigen Stickstoff gefüllt werden kann.

Der Gaseinlaßteil kann sowohl extern über eine anzuschließende Turbomolekularpumpe sowie bei geringeren Drücken auch mit der eingebauten Ionengeretterpumpe (LEYBOLD NIZ 2, 30 l/s) evakuiert werden. Der hier (durch Ausheizen) erreichbare Enddruck liegt bei ca. $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Der Gaseinlaß in den Pumpstand kann sowohl integral als auch direkt vor die Probe über eine installierte Edelstahlkapillare mit Auslaß aus Glas über UHV-Dosierventile erfolgen.

Pumpstand II.

Zur Evakuierung des Rezipienten steht hier eine Turbomolekularpumpe (LEYBOLD LH, TurboVac 450), die mit einer Vorpumpe der Firma EDWARDS betrieben wird, neben einer Titan-sublimationspumpe (LH, V150-2) zur Verfügung.

Nach Ausheizen bei ca. 150°C des gesamten Rezipienten wurde dennoch im Durchschnitt über mehrere Ausheizzyklen in diesem Pumpstand ein Enddruck von häufig lediglich $1 \cdot 10^{-9}$ mbar erreicht. Die Druckmessung erfolgt mit einem Ionisationsmanometer (IM) der Firma LEYBOLD (Meßbereich $3 \cdot 10^{-11}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ mbar). Optional konnte ein Gasreibungsmanometer eingesetzt werden (MKS SRG-2, Meßbereich 10^{-7} mbar bis 1 mbar).

Die Partialdruckmessung wurde mit einem QMS der Firma BALZERS (QMG 111) ermöglicht. Dieser Pumpstand konnte einerseits zu PIRSS-Untersuchungen genutzt werden, wobei hierfür die obere Meßebeine vorgesehen ist. Zum anderen konnten in der unteren Meßebeine des Pumpstandes die Untersuchungen mit dem angebauten Röntgenphotoelektronen- (XP)- Spektrometer (s. Kap. 2.2) durchgeführt werden. Das XP-Spektrometer-Teil wurde, obwohl es nicht vollständig von dem Hauptrezipienten abgekoppelt ist, von einer kleinen IZ (IZ 12, Fa. LEYBOLD) zusätzlich evakuiert.

Der Kryostat wurde von LASSMANN [113] nach einem relativ einfachen Prinzip konstruiert. Mittels eines Ansaugstutzens wird hier Kühlmittel mit einer Ölrotationspumpe aus einem Reservoir über einen Kühlmittelüberheber zum Kaltkopf „gezogen“. Der Kryostat ist, da er über eine differentiell gepumpte Drehdurchführung sowie einem X,Y,Z-Manipulationssystem eingebaut ist, auch bei laufender Kühlung frei dreh- und verschiebbar.

Die Kaltflächen zum Probenhalter sind aus OFHC-Kupfer gefertigt. Die an der Probe erreichbaren tiefsten Temperaturen liegen mit diesem System bei ca. 85 K mit flüssigem Stickstoff als Kühlmittel. Der verwendete Probenhalter ist selbst konstruiert. Er wurde aus OFHC-Kupfer gefertigt und eignet sich mit entsprechenden Keramik-Ansätzen auch zum Anlegen von Hochspannungen. Eine Kristallspaltung in-situ ist in dieser Apparatur nicht möglich.

Der Gaseinlaßteil wird mit einer direkt angeschlossenen Turbomolekularpumpe (BALZERS, 60 l/s) evakuiert. Das (ohne Ausheizen) erreichbare Vakuum liegt bei $1 \cdot 10^{-5}$ mbar. Der Gaseinlaß konnte hier nur integral über ein UHV-Dosierventil erfolgen.

Weitergehende Beschreibungen dieses Pumpstandes sind zu finden in [56, 81, 101]

Pumpstand III.

Zur Evakuierung des Rezipienten wird hier eine fest eingebaute Turbomolekularpumpe (Leybold LH, TurboVac 350), die mit einer Vorpumpe der Firma EDWARDS betrieben wird, verwendet. Nach Ausheizen bei ca. 150°C des Rezipienten wurde in diesem Pumpstand ein Enddruck von $7 \cdot 10^{-11}$ bis $1 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht. Die Druckmessung erfolgt mit einem Ionsationsmanometer (IM) der Firma VARIAN (Meßbereich $3 \cdot 10^{-11}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ mbar).

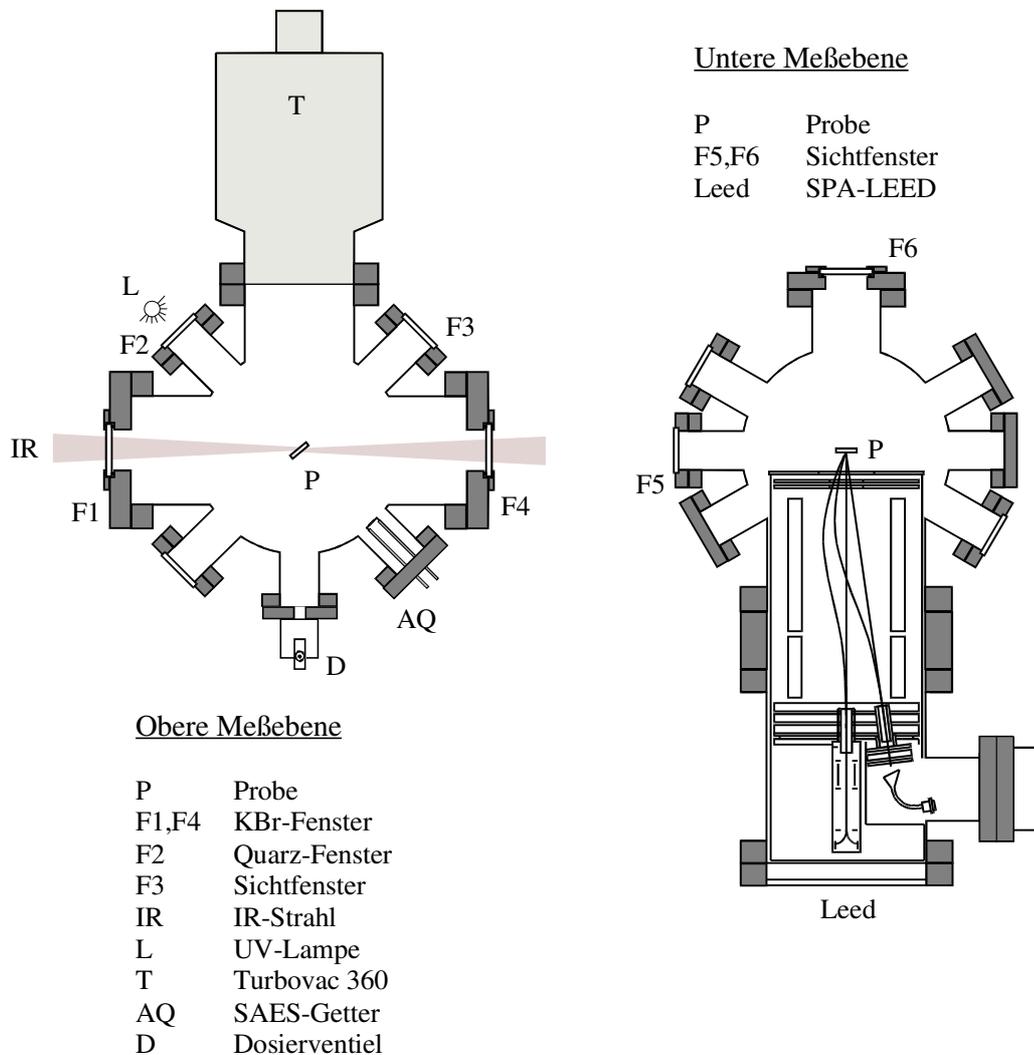


Abb. 2.15. Pumpstand III. Schematische Darstellung der Meßebenen für IR- (obere Meßebe-
ne) und LEED-Untersuchungen (untere Meßebe-
ne). Aus: [101, 114].

Die Partialdruckmessung erfolgte hier mit einem QMS der Firma LEYBOLD. An Pumpstand III konnten sowohl PIRSS-Untersuchungen (obere Meßebe) als auch SPA-LEED-Untersuchungen (untere Meßebe) erfolgen.

Dem hier eingesetzten Kryostaten liegt das gleiche Konstruktions-Prinzip entsprechend dem für Pumpstand II zugrunde. Die erreichbaren minimalen Temperaturen an den Proben bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff liegen allerdings etwas tiefer (bis zu 75 K), abhängig von dem Kühlmitteltransport und dem Kontakt zwischen Probe und Probenhalter.

Dieser ist von H. WEISS konstruiert [101] worden. Der Probenhalter besteht wie obige aus OFHC - Kupfer. Da die Probe nur zwischen zwei Platten aufgehängt wird, ist die Konstruktion sehr kompakt.

Das ganze System ist mit einem X,Y,Z-Manipulator und einer Drehdurchführung ausgestattet. Der Gaseinlaßteil besteht aus SwageLock-Vakuum-Bauteilen mit insgesamt 3 Außenventilen, davon 2 zum Anschluß von Druckdosen und einem DN 16 CF Kreuzstück für die Möglichkeit eines Anschlusses eines Wasserkolbens ohne Zwischenventil. Evakuiert wird dieser mit einer kleinen Ölrotationspumpe (Edwards, 1.5 m³/h). Der erreichbare Druck liegt bei ca. 10⁻² mbar. Der Gaseinlaß ist auch hier nur integral möglich.

Die Gaszuleitungen sind relativ lang und besitzen nur einen geringen Querschnitt und sind damit für die Dosierung von Wasserdampf (bei RT) im Prinzip schlecht geeignet.

Erst im Verlauf dieser Arbeit konnte ein zusätzlicher Gaseinlaß mit einer direkten Anschlußmöglichkeit an ein Leak-Ventil unmittelbar am Rezipienten eingebaut werden. Weitergehende Beschreibungen dieses Pumpstandes sind zu finden in [101].

An diesem Pumpstand gab es wie auch am Pumpstand II keine Möglichkeit Kristalle in-situ im UHV zu spalten.

Als Gemeinsamkeiten sind hervorzuheben, daß die verwendeten Probenhalter aller Pumpstände so konstruiert sind, das ein Kristall zwischen zwei Kupferplatten, die die Probe halten und den thermischen Kontakt zum Kühlsystem herstellen, eingespannt wird. Die Probenhalter sind mit einer elektrischen Widerstandsheizung (Wolframwendel) ausgestattet, mit der neben dem Tempern der Probe auch eine Temperaturregelung ermöglicht wird.

An allen drei Pumpständen konnten die Gasreservoirs in Form von Druckdosen für CO₂ oder in Form von Glaskolben für Wasser unproblematisch angebracht werden. Die Gasdosierung erfolgte in allen Fällen über Saphir-gedichtete Dosierventile wie z.B. das der Firma BALZERS (UDV 035).

2.5.2. Temperaturmessung.

Die Temperaturmessung erfolgte in allen Systemen über NiCr/Ni- (Anwendungsbereich zwischen 100 K und 1500 K) oder AuFe/NiCr- (Anwendungsbereich zwischen < 10 K und 300 K) Thermopaare, die am Probenhalter befestigt wurden. Eine Eichung der Temperaturwerte konnte sowohl über Kalibrierung der Systeme vor und nach einem Meßzyklus in siedendem Stickstoff (77 K) und Eiswasser (273 K) erfolgen (2-Punkt-Eichung) sowie in-situ durch Ermittlung des Gleichgewichtsdampfdruckes des 3D-Kondensates CO₂ mittels der FTIR-Spektroskopie (Ein-Punkt-Eichung). Wobei letztere Eichung die tatsächliche Temperatur auf der Probenoberfläche wiedergibt. Zusätzlich gab es am Pumpstand III die Möglichkeit über einen Pt100-Widerstand einen Temperaturabgleich durchzuführen.

2.5.3. Gesamt- und Partialdruckmessung.

Für die Gesamtdruckmessung standen an allen Systemen Ionisationsmanometer zur Verfügung. Die Genauigkeit der eingesetzten Geräte konnte über eine Kalibrierung der Druckwerte in einem Druckbereich zwischen 10⁻⁶ mbar und 10⁻⁴ mit dem beschriebenen Gasreibungsmannometer mit N₂ als Kalibrierungsgas erfolgen. Für den Pumpstand I ergibt sich nach Messungen von HUSTEDT ein Korrekturfaktor *c* von 1.2 [38], währenddessen für Pumpstand II Werte um *c* = 1.5 gefunden wurden. Der korrigierte Druckwert ergibt sich daher aus folgender Gleichung:

$$p_{\text{Korrigiert}} = c \cdot p_{\text{Anzeige}} \quad (2.59)$$

Für Pumpstand III wurde kein Korrekturwert ermittelt. Zusätzlich muß ein Gasart-spezifischer Faktor *q*, der die Ionisierungswahrscheinlichkeit eines Gases angibt, mit berücksichtigt werden. Für H₂O beträgt der Korrekturfaktor *q* ≈ 1 [116]; für die hier ebenfalls verwendeten Substanzen CO₂ und CO werden 0.69 und 0.92 angegeben [116].

Die Ionisierungswahrscheinlichkeiten müssen auch berücksichtigt werden, wenn eine Partialdruckmessung über die Quadrupolmassenspektrometer erfolgt. Hinzu kommt die Einbeziehung der Fragmentierungsmuster in die Druckbestimmung. Zur Ermittlung des Anteils *p_i* eines Gases am Gesamtdruck ist daher über die Ionenströme *I_j* aller Fragmente *j* eines Gases *i* zu summieren:

$$\frac{p_i}{p_{\text{Korrigiert}}} = \frac{q_i \cdot \sum_j I_{ij}}{\sum_i \sum_j I_{ij}} \quad (2.60)$$

Kapitel 3

Substanzen.

3.1. Das Adsorbens NaCl.

Zunächst sollen hier tabellarisch einige physikalische Eigenschaften von NaCl aufgelistet werden. Anschließend wird auf die Probenpräparation und Untersuchungen mittels XPS und LEED an NaCl-Kristallen eingegangen.

<i>Raumgruppe</i>	Fm3m (<i>kubisch flächenzentriert</i>)
<i>Gitterkonstante</i> [Å] bei 60 K	5.597
100 K	5.601
300 K	5.640
<i>Gitterkonstante der (100)-Fläche</i> [Å]	3.96 (80 K)
<i>Schmelztemperatur</i> [K]	1073.8
<i>Siedetemperatur</i> [K]	1750
<i>Dichte</i> [g/cm ³] bei 89 K	2.082 [117]
<i>Debeye Temperatur</i> [K]	321.5
<i>Wärmeleitfähigkeit</i> [W/(cm K)] bei 80 K	0.351
<i>Wärmeausdehnungskoeffizient</i> [K ⁻¹] bei 80 K	2.05 · 10⁻⁵
<i>Brechungsindex</i>	1.52 + i · 1.7 · 10⁻⁹
<i>Transmissionsbereich (>80%)</i> [μm]	0.19 - 17
<i>Oberflächenrelaxation in der (100)-Fläche (berechnet)</i>	
- Höhenversetzung zwischen Cl ⁻ und Na ⁺ [Å]	0.082¹ (<i>Anion oben</i>) [118]
- mittlerer Abstand zur Unterlage [Å]	2.824_i [118]
<i>Korrugation (experimentell)</i> [Å]	0.34 [119]
	0.33 [121]
<i>Ionenradien</i> [Å]	Na ⁺ : 1.02 [120]
	Cl ⁻ : 1.81 [120]

Tab. 3.1. Physikalische Daten von NaCl.

¹ Bei 3 relaxierten Schichten.

3.1.1. Darstellung der Oberflächen, Oberflächendefekte, Oberflächencharakterisierung.

NaCl-Einkristalle besitzen eine vollkommene Spaltbarkeit in (100)- und (bei hohem Druck oder tiefen Temperaturen) eine weniger vollkommene in (110)-Richtung [122, 123]. Eine Darstellung der (100)-Fläche konnte daher vergleichsweise unproblematisch entweder durch Abspalten eines Probestückes von einem „Mutterkristall“ (Hersteller KARL KORTH) unter trockener Strickstoff-Atmosphäre (Pumpstand II und III) oder durch Spaltung in-situ im UHV (Pumpstand I) erfolgen. Bei Abspaltung unter Stickstoffatmosphäre wurde der Einbau in Probenhalter und in den Pumpstand direkt anschließend vorgenommen. Trotz einer geringen Expositionszeit dieser Probenstücke beim Einbau in Luft, ist eine Kontamination der Oberflächen mit Wasser bedingt durch die Luftfeuchtigkeit nicht völlig auszuschließen. Jedoch kann durch Tempern der Probe bei Temperaturen $T \approx 190^\circ \text{C}$ eine hohe Oberflächenreinheit erhalten werden [37].

Die realen Kristalloberflächen sind nicht perfekt sondern weisen Defekte auf. Intrinsische Defekte sind atomare Stufen und Punktdefekte und mit denen verbundene Ecken und Kanten. Als Punktdefekte können hier einfache Schottky-Defekte (Gitterleerstellen) oder Schottky-Paare von Anionen- und Kationenleerstellen sowie Farbzentren angegeben werden. Ionen an Zwischengitterplätzen (Frenkel-Defekte) erscheinen an der Oberfläche weniger denkbar. Daneben sind noch Defekte in Form von adsorbierten Fremdatomen oder -Molekülen möglich. Insbesondere können Pumpenöle, die durch ungünstige Belüftungstechnik in die Rezipienten geraten, sowie Wasser, das allerdings nach Ausheizen des Rezipienten nur in geringen Konzentrationen vorhanden ist und daher bei Temperaturen $>140 \text{ K}$ kaum eine „Defektquelle“ darstellt, genannt werden.

Um Prozesse an der Oberfläche zu verstehen, ist es notwendig auch eine mögliche Veränderung der Oberfläche durch die Messungen mit Elektronenbeugung und Röntgenphotoelektronenspektroskopie in Betracht zu ziehen. Beobachtet wurde, daß ein Einfluß der „Vorbehandlung“ mit Elektronenstrahl oder Photonen auf die Desorptionsausbeute an Na^+ -Ionen bei Elektronenstrahl-induzierter Desorption [103, 104] besteht. Ein wichtiger Prozeß erscheint hierbei die Defektmigration zu sein: Bei Beschuß mit Elektronen wird eine Bildung von Alkali-Kolloiden beobachtet [12]. Relevant für diese Arbeit ist allerdings, daß deren Bildung bei Temperaturen ($< 200 \text{ K}$) stark eingeschränkt ist. Hier spielt die Beweglichkeit von Farbzentren, die an der Kolloidbildung beteiligt sind, eine große Rolle. Farbzentren, die bei Bestrahlung mit Röntgenlicht generiert wurden, sind optisch leicht zu erfassen. Wie hoch die Farbzentrendichte auf der Oberfläche ist, hängt von der Bestrahlungsdauer und der Rekombinationsrate ab [12, 80].

Im Rahmen dieser Arbeit konnte z.T. eine allgemeine Bestimmung der Defektdichte qualitativ mittels Polarisations-FTIR-Spektroskopie am Adsorbat $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$ erfolgen. Auf diese Möglichkeit wird noch in Abschnitt 3.3.3 eingegangen. Eine Erhöhung der Defektdichte unter

Einfluß von Röntgenstrahlung und Elektronenströmen auf der Oberfläche kann mit dieser Methode generell nachgewiesen werden.

Auch konnte so eine generell nach Adsorption von Wasser (und Tempern der Probe bei $T < 100^\circ \text{C}$) aufgetretene Veränderung der NaCl(100)-Oberflächen anhand der PIRSS-Spektren der ν_3 -Schwingung der CO_2 -Monolage beobachtet werden. Deutliche Verbreiterungen der Absorptionsbanden wiesen auf eine erhöhte Defektkonzentration (vgl. Abschn. 3.3.3). Erst nach Tempern der Proben bei Temperaturen $> 175^\circ \text{C}$ über 12 h - 36 h konnten annähernd vergleichbar scharfe CO_2 -Banden wie vor den Messungen mit H_2O und damit eine vergleichbar geringe Defektdichten auf der Oberfläche gefunden werden.

Im Prinzip ist eine Identifizierung und eine quantitative Bestimmung von Defekten auch mittels LEED möglich. Hierfür ist insbesondere das in dieser Arbeit verwendete SPA-LEED geeignet, da speziell mit diesem Gerät die Analyse der Spot-Profile und damit ein Rückschluß auf die Oberflächenbeschaffenheit möglich ist. Allerdings ist eine Angabe über Defektdichten und Art der Defekte anhand einer Auswertung von Beugungsbildern aufgrund der hier an NaCl gefundenen wenig intensiven teilweise verzerrten Reflexe nur von geringer Aussagekraft. Auf diese Möglichkeit der Analyse wurde daher im Verlauf dieser Arbeit nicht weiter eingegangen.

3.1.2. Die NaCl(100)-Fläche: LEED.

Die Beugungsbilder reiner NaCl(100)-Spaltflächen zeigten bei einer eingestellten Proben temperatur von 80 K und einer Elektronenenergie von $E_{\text{EL}} = 69 \text{ eV}$ einen vergleichsweise großen Formfaktor. Die Intensität des (00)-Reflexes ist bei dieser Elektronenenergie relativ zu Intensitäten im Bereich $\Delta E_{\text{EL}} = \pm 10 \text{ eV}$ hoch. Aus diesem Grund wurden die meisten der vorgestellten Untersuchungen bei dieser Energie durchgeführt. LEED-Untersuchungen bei deutlich niedrigeren Elektronenenergien ($< 30 \text{ eV}$), wie sie z.B. am System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}(100)/\text{Ge}$ [21, 124] für die Detektion der $c(12 \times 2)$ -Struktur erforderlich erscheinen [124], konnten wegen der mit Verringerung der Primärelektronenenergie zunehmenden negativen Aufladung der Oberfläche und der damit verbundenen Abschirmung gegenüber den Primärelektronen nicht realisiert werden.

Die Beugungsbilder aller Proben zeigen eine unterschiedlich intensive asymmetrische Spotformen in allen Beugungsordnungen (vgl. Abb. 3.1). Im allgemeinen sind die Reflexe in \vec{k}_{-1-1} -Richtung oder in Hauptsymmetrierichtung verzerrt. Die Ursache für das Auftreten dieser Asymmetrien kann neben einem Einfluß der Feinjustierung z.B. eine Vorzugsorientierung der Terrassenstufen in Abhängigkeit der Spalttrichtung sein [97]. Wobei diese aufgrund der weicheren Festkörperstruktur des NaCl offenbar weniger symmetrisch angeordnet sind als bei MgO-Kristallen [57]. Auch kann durch die Art der Befestigung der Kristall unter Streß gesetzt werden und eine unsymmetrische Oberflächenrelaxation verursachen.

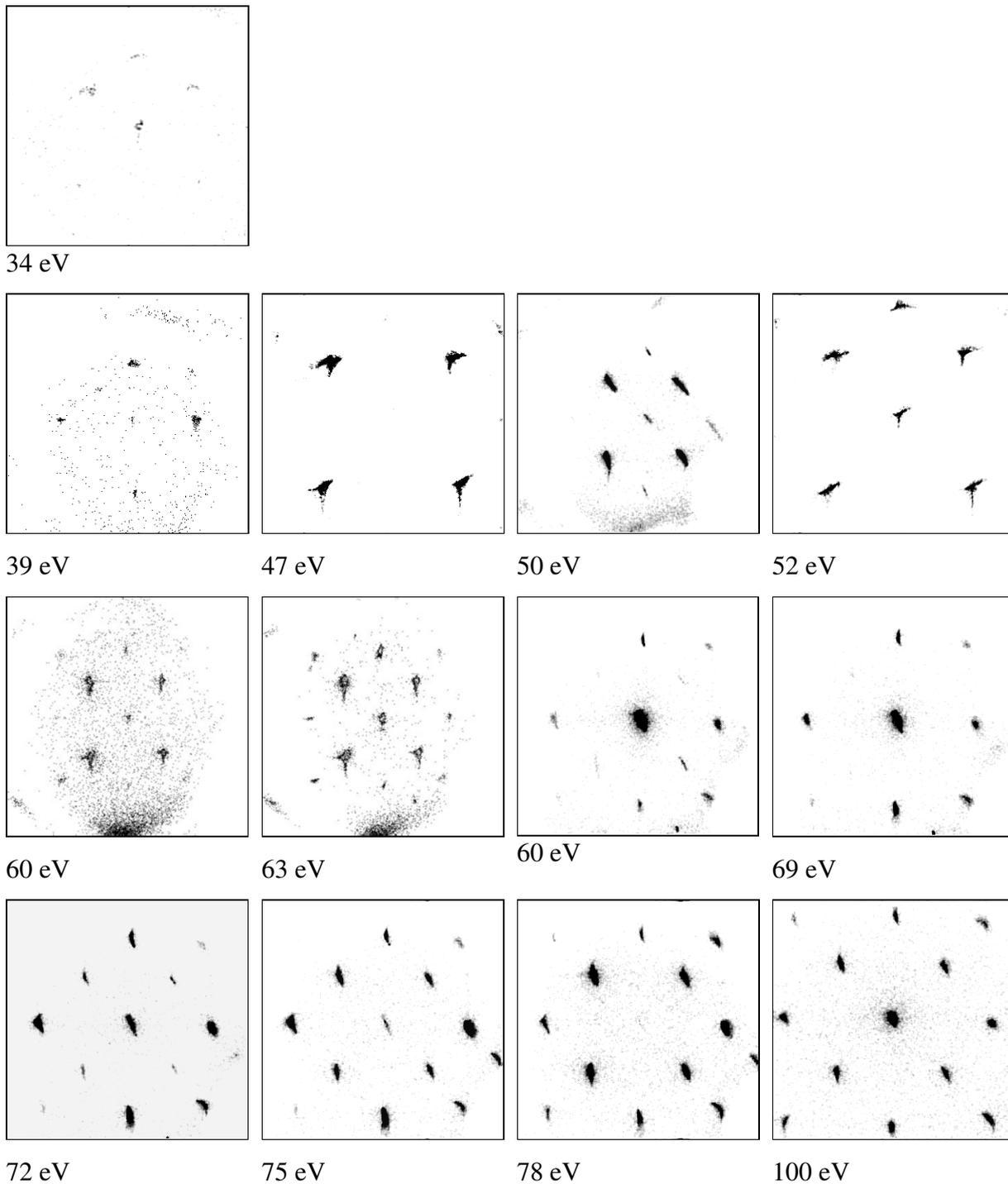


Abb. 3.1. Beugungsbilder reiner NaCl(100)-Oberflächen bei verschiedenen Primärelektronenenergien E_{EL} . $T \approx 80 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$. Meßzeit $t_M = 10 - 15$ Minuten pro Bild (300 Punkte, Gatetime 7 ms bzw. 10 ms). Dargestellter Intensitätsbereich: 100-1000 cps (CPSHigh/CPSLow) $p \approx 1.2 - 2.3 \cdot 10^{-10}$ mbar. Ein Teil der Bilder wurde [114] entnommen (60 eV, 69 eV, 78 eV).

In Abbildung 3.1 sind Beugungsbilder unbelegter NaCl(100)-Oberflächen gezeigt. Mit Erhöhung der Elektronenenergie E_{EL} wird auch der Anteil der abbildbaren Oberflächen-Brillouin-zonen erhöht (der Radius der Ewald-Kugel wird vergrößert). Gleichzeitig wird in dieser Abbildung allerdings zwischen z.B. 50 eV und 52 eV auch die maximale Ablenkspannung zwischen 50 V und 80 V variiert und damit auch die Abbildung der Oberflächen-Brillouin-zonen (SBZ) bei vergleichbaren Energien. Deutlich wird dies an den Streuungen des Oktupols. Bei zu hoher Ablenkspannung werden diese an den Rändern der Abbildungen sichtbar (z.B. Abb. 3.1, $E_{EL} = 60$ eV). Die I-V-Abhängigkeiten wurden hier explizit nicht untersucht, jedoch zeigt die Abbildung das Auftauchen und Verschwinden von Reflexen in Abhängigkeit von E_{EL} .

3.1.3. XPS an NaCl.

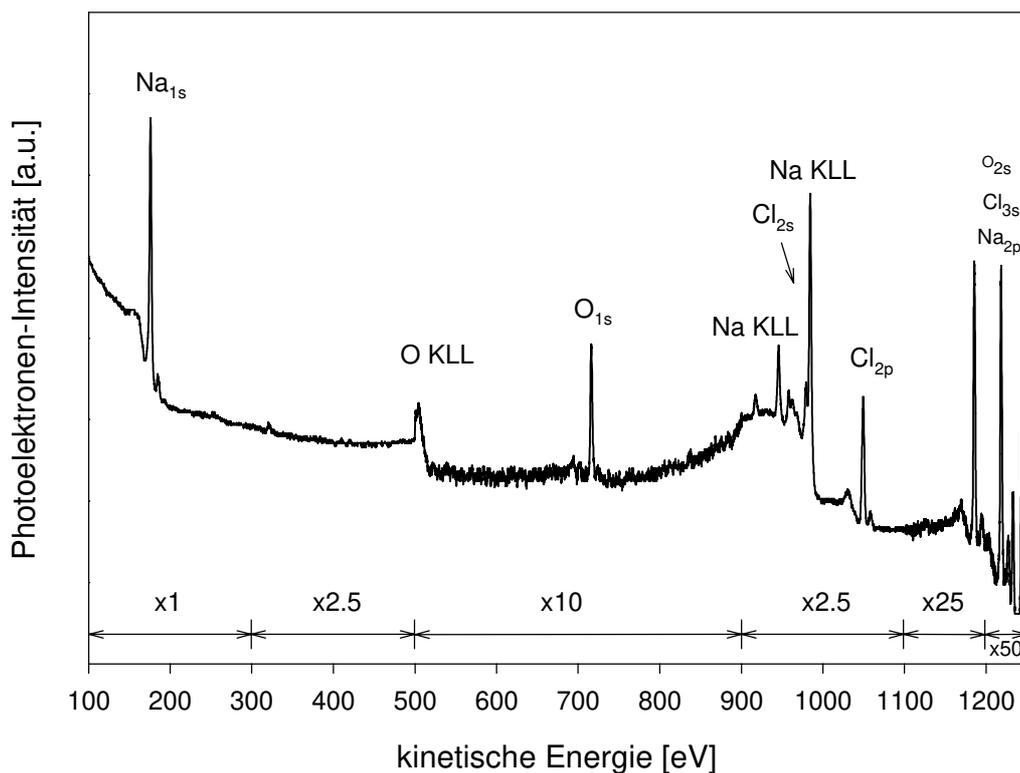


Abb. 3.2. XP-Spektrum der mit H_2O belegten NaCl-Probe (Mg $K\alpha$ -Anregung). Zur Verdeutlichung sind einzelne Bereiche mit angepaßter Zählrate aufgenommen. Der Maßstab ist relativ zur Na_{1s} -Intensität angegeben.

<i>Kin. Energie</i> [eV]	<i>Bind. Energie</i> [eV]	<i>Element /</i> <i>Schale</i>	<i>Rel. Inten-</i> <i>sität</i>	<i>Rel. Auger</i> <i>Intensität</i>
1236.1	17.5	Cl M1(3s)	16.3	
1229.9	23.7	O L1 (2s)	13.5	
1222.5	31.1	Na L23 (2p)	7.1, 4.1	
1053.6	200	Cl L3 (2p 3/2)	156	
1052.0	201.6	Cl L2 (2p 1/2)	80	
988.0		Na K,L23,L23		100
983.4	270	Cl L1 (2s)	148	
969.8	283.8	C K (1s)	100	
954.5		Na K,L1,L23		33
920		Na K,L1,L1		11
721	532.0	O K (1s)	285	
516		O K,L1,L23		100
496.5		O K,L1,L23		50
477.0		O K,L1,L1		25
183.0		Cl L2,M23,M23		50
181.5	1072.1	Na K (1s)	799	

Tab. 3.2. Photo- und Augerelektronenenergien und Intensitäten (Anregung mit Mg K α - 1253.6 eV) [125].

Das XP-Spektrum einer (mit einer D₂O-2D-Phase bedeckten) NaCl-Probe ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Anregung erfolgte mit Mg K α -Strahlung (1253.6 eV). Der weitaus intensivste Photoelektronenpeak ist der des Na_{1s}-Rumpfniveaus. Die relativen Intensitäten aller zu erwartenden Signale sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

Der Na_{1s}-Peak eignet sich sowohl wegen seiner hohen Intensität als auch aufgrund der Orbitalstruktur besonders zur Normierung von in unterschiedlichen Messungen erhaltenen O_{1s}-Intensitäten der untersuchten Adsorbate H₂O, D₂O und CO₂. Weil auch das Na_{1s}-Orbital nach Gleichung (2.17) die gleiche Winkelabhängigkeit der Photoelektronenintensitäten bei unterschiedlichen Justierungen der Probe aufweist, werden bei Normierung Signalschwankungen aufgrund von Justierungen egalisiert.

Die Problematik der Bestimmung der exakten Bindungsenergien an Isolatoren ist in Abschnitt 2.2.6 bereits angesprochen. Ein weiterer Effekt, der Beachtung verdient, ist der Einfluß der Röntgenstrahlung und der austretenden Elektronen auf die Oberflächendefektdichte. Dies ist in Abschnitt 3.1.1 mit berücksichtigt.

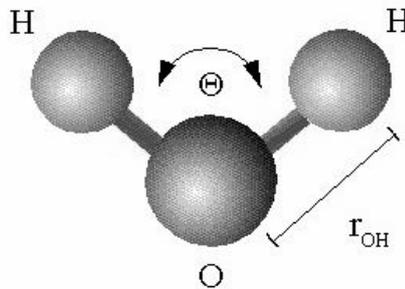
3.2. Die Adsorptive H₂O und D₂O.

Wasser ist das häufigste Molekül auf der Erdoberfläche. Im Verhältnis 6000 zu 1 dominiert in den Verbindungen das Wasserstoff-Isotop ¹H gegenüber ²H (im folgenden D - für Deuterium). Entsprechend selten ist das D₂O gegenüber H₂O in natürlichen Zusammensetzungen anzutreffen. Die Eigenschaften dieser beiden in dieser Arbeit verwendeten Isotopomere, deren Unterschiede und Gemeinsamkeiten sollen im weiteren kurz beschrieben werden.

Zunächst werden einige relevante physikalische Daten von H₂O und D₂O aufgelistet (Tabelle 3.3 und 3.4). Anschließend wird etwas ausführlicher auf die spektroskopischen Charakteristika insbesondere der kondensierten Phase eingegangen.

Physikalische Eigenschaften I

Symmetrie: Punktgruppe	C _{2v}	
van der Waals Radius [Å]	1.45 [126]	
Bindungswinkel θ (H-O-H)	104.5° [126]	
Wasserstoff-Sauerstoff-Distanz r_{OH} (Gas) [Å]		D ₂ O: 0.964
(Eis) [Å]		D ₂ O: 0.986 [127]



Bildungsenthalpie bei 298 K [kcal/mol]	H ₂ O: -221.54 [128]	
Dissoziationsenthalpie [kJ/mol]	H ₂ O: 498 [128]	
Molekulargewicht [g/mol]	H ₂ O: 18.02 [129]	D ₂ O: 20.03 [129]
Schmelzpunkt [K]	H ₂ O: 273.15 [129]	D ₂ O: 276.97 [129]
Siedepunkt [K]	H ₂ O: 373.15 [129]	D ₂ O: 374.57 [129]
Tripelpunkt Eis II/liquid/gasförmig bei Temp. [K]	H ₂ O: 273.16	D ₂ O: 276.97
Druck [Pa]	609 [130]	672 [130]
Schmelzwärme [kJ/mol]	H ₂ O: 6.008 [126]	D ₂ O: 6.339 [126]
Verdampfungswärme bei 298 K [kJ/mol]	H ₂ O: 43.995 [126]	D ₂ O: 45.380 [126]
Dipolmoment (Gas) [D]	1.85 [131]	

(Ice I) [D]	2.93 [132]
Quadrupoltensor Θ_{xx} [B]	2.63 [22]
Θ_{yy} [B]	-2.50 [22]
Θ_{zz} [B]	-0.13 [22]
(1B $\equiv 1 \cdot 10^{-26}$ esu \cdot cm ²)	
Int. Absorptionsquerschnitt (Gas) [10⁻¹⁷ \cdot cm]	
v_1 : H ₂ O:	0.0374 [131, 133]
v_3 : H ₂ O:	0.89 [131, 133]
v_2 : D ₂ O:	0.741 [131, 133]
Mittlere Polarisierbarkeit [cm³]	$1.444 \cdot 10^{-24}$ [134]

Tab. 3.3. H₂O und D₂O. Physikalische Eigenschaften.

Physikalische Eigenschaften II		
Dichte (Eis) bei 0°C [g/cm ³]	0.9168	
Int. Absorptionsquerschnitte (Eis) [10⁻¹⁷ \cdot cm]		
$v_1 + v_3$: (Flüssigkeit)	H ₂ O: 22.9 [136]	
$v_1 + v_3$:	H ₂ O: 15.7 [137]	D ₂ O: 8.4 [137]
v_2 :	H ₂ O: 1.06 [137]	D ₂ O: 0.415 [137]
Eis I_h		
Raumgruppe	P6/mmc	
Gitterkonstante a_0 bei 143 K [Å]	H ₂ O: 4.523	D ₂ O: 4.526
Gitterkonstante c_0 bei 143 K [Å]	H ₂ O: 7.367 (163 K) [138]	D ₂ O: 7.369 [138]
Eis I_c		
Raumgruppe	Fd3m	
Gitterkonstante a_0 bei 143 K [Å]	H ₂ O: 6.350 [138]	D ₂ O: 6.351 [138]
Stärke der H-Brückenbindung [kJ/mol]		
Flüssigkeit	H ₂ O: 11.7 [126]	
Stärke der H-Brückenbindung [kJ/mol]		
in Eis	H ₂ O: 23.68 [126]	D ₂ O: 24.94 [126]

Tab. 3.4. H₂O und D₂O. Flüssigkeit und Festkörper.

Da für tiefe Temperaturen (< 150 K) keine tabellierten Werte für den Dampfdruck von Wasser vorliegen, wurde auf die folgende empirisch gefundene Gleichung zurückgegriffen [135]:

$$\log(p[\text{Torr}]) = -\frac{2462}{T} + 1.207 + 3.875 \cdot \log T[\text{K}] - 3.41 \cdot 10^{-3} \cdot T[\text{K}] + 4.9 \cdot 10^{-8} T^2 \quad (3.1)$$

3.2.1. Infrarotspektroskopie an H_2O und D_2O .

Das freie Wassermolekül besitzt 3-Normalmoden, die symmetrische und die asymmetrische Streckschwingung (ν_1 und ν_3) und die Knickschwingung (ν_2), die alle infrarotaktiv sind (Abb. 3.3). Zusammen mit den Rotationsübergängen weist das IR-Spektrum von Wasserdampf eine Vielzahl von Übergängen auf (z.B. [139]). Während die Absorptionen der beiden Streckschwingungsmoden nahe zusammen liegen, sind die Absorptionen der Knickschwingung bei deutlich niedrigerer Wellenzahl zu finden.

In Hinblick auf die Untersuchungen des adsorbierten Wassers mittels Infrarotspektroskopie sind insbesondere die Absorptionen im Streckschwingungsbereich interessant. Die starke Abhängigkeit deren spektroskopischer Eigenschaften von der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und deren Stärke, macht diese zu einem Indikator für die Bindungsverhältnisse. Zahlenmäßig läßt sich dies deutlich anhand der Veränderung des integralen Absorptionsquerschnittes bei Kondensation von H_2O festmachen (Tab. 3.5). Während die Änderung in des integralen Absorptionsquerschnittes für die Knickschwingung in der kondensierten Phase in der Flüssigkeit nur geringfügig ist, erhöht sich der integrale Absorptionsquerschnitt A_j näherungsweise um einen Faktor 20 in der Flüssigkeit. Im H_2O -Festkörper ist der integrale Absorptionsquerschnitt noch deutlich höher.

Bevor etwas näher auf die infrarotspektroskopischen Charakteristika der kondensierten Phase eingegangen wird, soll hier für ein Verständnis dieses Verhaltens ein etwas allgemeinerer Blick auf die Wesenszüge von Wasserstoffbrückenbindungen, der vorwiegenden intermolekularen Bindung zwischen Wassermolekülen, und deren Auswirkung auf die spektroskopischen Eigenschaften der an der Bindung beteiligten Spezies gerichtet werden.

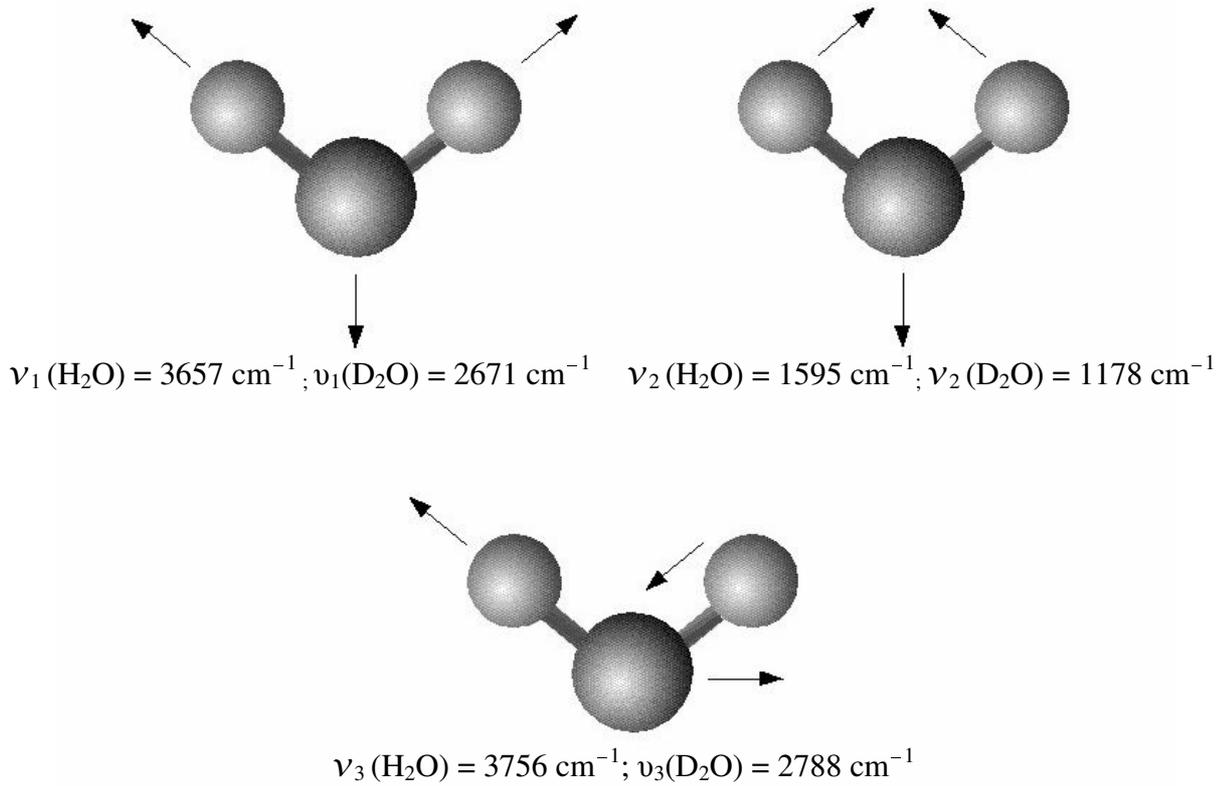


Abb. 3.3. Die drei Normalmoden der Schwingungen des isolierten Wassers. Die großen Kreise markieren die Position des Sauerstoffs, die kleinen die der Wasserstoffatome [140].

		$A_j [10^{-17} \text{ cm}]$
H₂O isoliert (Gas)	ν_1	0.0374
	ν_2	0.89
	ν_3	0.741
H₂O flüssig	$\nu_1 + \nu_3$	15.7
	ν_2	1.05
H₂O fest	$\nu_1 + \nu_3$	22.9

Tab. 3.5. Integrale Absorptionsquerschnitte für H₂O. Aus: [131, 133, 136, 137]. (Definition s. [137]).

Die Wasserstoffbrückenbindung, schematisch $A-H \cdots B$, gilt als eine relativ schwache Bindung. Die Bindungsenergie übersteigt nur in Ausnahmefällen 100 kJ/mol. Für die H-Brücken in Eis kann, wie unten gezeigt, eine Bindungsenergie von ca. 24 kJ/mol angegeben werden. Dies entspricht einer eher mittleren Stärke.

Das Wasserstoffatom liegt im allgemeinen auf einer Geraden zwischen einem Donoratom A und -Akzeptoratom B. Wobei die Lokalisation zwischen diesen nicht eindeutig geklärt ist. Aus bisherigen Beobachtungen wird gefolgert, daß meist eine asymmetrische Anordnung vorliegt, mit einer größeren Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Protons in der Nähe des Donoratoms [126, 129]. Wird von der 180° -Bindung abgewichen, so ist eine Schwächung zu erwarten [141].

Die A–H Bindung wird durch eine Wasserstoffbrücke geschwächt. Folglich verschieben sich dessen IR-Streckschwingungsbanden zu niedrigeren Frequenzen. Dieser Shift kann in Abhängigkeit von der Bindungsstärke Größenordnungen von 30 cm^{-1} bis zu einigen 100 cm^{-1} betragen [126]. Auch nimmt die Halbwertsbreite der Banden deutlich zu (auf 30 cm^{-1} bis über 100 cm^{-1}). Es können dabei eine Vielzahl von Kombinationsschwingungen zwischen der sehr schwachen A–H \cdots B Schwingung (Bereich 20 cm^{-1} bis 250 cm^{-1}), bei der eine signifikante Population schon bei Raumtemperatur zu finden ist, und den Streckschwingungen auftreten [142].

Wie oben beschrieben nimmt der integrale Absorptionskoeffizient der A–H Schwingung bei Bildung von H-Brücken zu (Faktor 10 und höher). Auch hier ist eine Korrelation zwischen der Stärke der Bindung und der Zunahme des Absorptionskoeffizienten deutlich [143]. Demgegenüber verhält sich die A–H Deformationsmode fast gegensätzlich. Aufgrund der höheren Kraftkonstante der Schwingung in den verbrückten Spezies, verläuft der Frequenzshift in Richtung höherer Wellenzahlen, gleichzeitig ist eine Bandverbreiterung oder Intensitätszunahme nicht oder nur schwach vorhanden [126].

Auffällig ist eine Korrelation zwischen Bindungsstärke und Pauling-Elektro negativität des Donors A. Eine höhere Elektro negativität des Donors führt zu einer stärkeren Brückenbindung. Die Abhängigkeit vom Akzeptor ist nicht so einfach darzustellen. Hier kommt es auf verschiedene andere (z.B. sterische oder stöchiometrische) Faktoren an. Jedoch von Interesse für die in dieser Arbeit betrachteten Systeme sind Untersuchungen an organischen Substanzen: Dort wurden allgemein niedrigere Bindungsenergien an Halogeniden als an Oxiden gefunden [126].

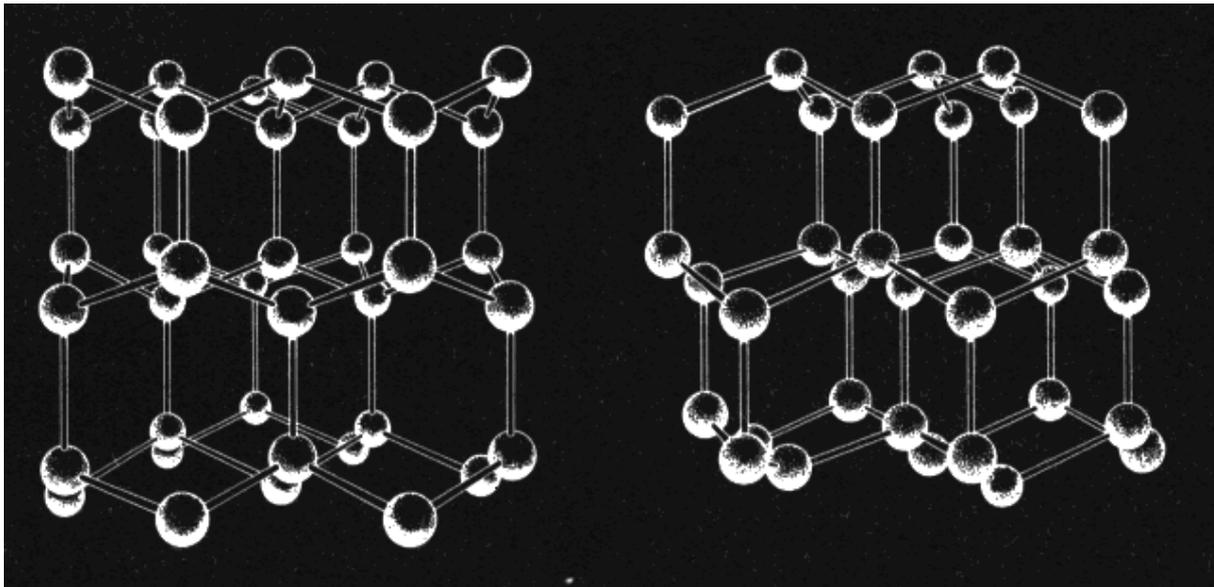
 I_c I_h

Abb. 3.4. Positionen der Sauerstoffatome in Eis I_c und Eis I_h . Aus: [144]. Abstand der Brückenbindung im Eis I_h : 2.76\AA . Abstand der Sauerstoffatome in der Doppellage: 2.61\AA (horizontal), 0.96\AA (vertikal), 4.50\AA (in der unteren Doppellagenhälfte) [145].

Ein Wassermolekül hat bei der Ausbildung von Wasserstoffbindungen die Möglichkeit zwei Donor- und zwei Akzeptorpositionen gleichzeitig einzunehmen. Die (daraus folgende) günstigste Anordnung der H_2O -Moleküle im Festkörper ist hexagonal (Eis I_h) (vgl. Abb. 3.4). Darüber hinaus besitzt Wasser die Fähigkeit in einer der hexagonalen Anordnung sehr ähnlichen kubischen Struktur (unterhalb 140 K - vgl. Abb. 3.4) sowie in nicht weniger als 8 weiteren Konfigurationen zu kristallisieren. Diese nimmt es indessen meist nur unter hohem Druck ein (Abb. 3.5). Die Wasserstoffbrücken sind in diesen Systemen gegenüber den hexagonalen und kubischen Modifikationen gleichsam schwächer ausgebildet; sichtbar an den geringeren Frequenzverschiebungen der Streckschwingungsbanden gegenüber den Gasphasenfrequenzen [146].

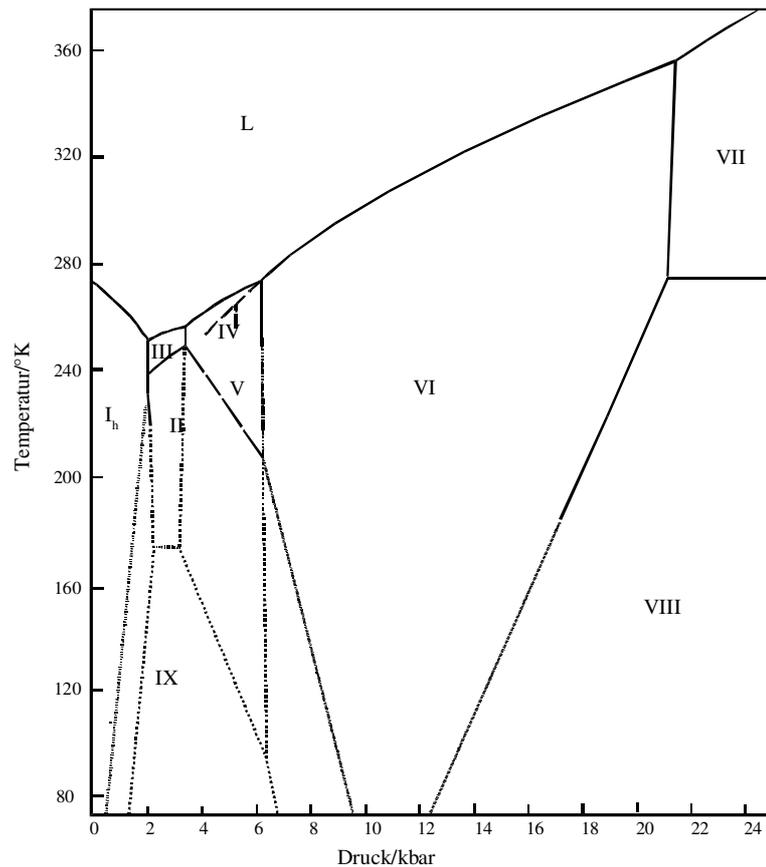


Abb. 3.5. Phasendiagramm von Eis. Gemessene und extrapolierte Phasengrenzen (durchgezogene bzw. gestrichelte und gepunktete Linien). Aus: [144].

Die Stärke der Bindungen ist geringfügig von der Masse des beteiligten Wasserstoffisotopomers abhängig. Die Differenz zwischen den Bindungen im Eis ist aus den Sublimationsenthalpien ermittelt. So erhält man für die D-Brücke eine Enthalpie von 24.94 kJ/mol gegenüber 23.68 kJ/mol für die H-Brücke. Gleichzeitig weist die O–D - Bindung zur O–H - Bindung die höhere Energie auf [126]. Trotz stärkerer Bindung führt die D-Brücke in Eis zu einer geringeren Rotverschiebung. Diese ist deutlich an den Frequenzen der entkoppelten Spezies in Eis-Festkörper auszumachen (Tabelle 3.6). Shiften die Frequenzen der ν_1 und ν_3 von H_2O noch um 430 cm^{-1} bzw. 486 cm^{-1} , so betragen die Differenzen zur Gasphase für das D_2O nur noch 305 cm^{-1} und 345 cm^{-1} . Ursache für die geringere Rotverschiebung ist die größere Masse des deuterierten Wassers. Diese geht in die reduzierte Masse μ ein. So gilt für die Eigenfrequenz ν eines harmonischen Oszillators:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.2)$$

Angenommen die Kraftkonstanten k der Bindung in den Wasserstoffbrücken des H_2O und des D_2O sind nahezu gleich, zeigen sich, auch wenn hier nicht die für ein harmonisches Potential korrigierten Frequenzen verwendet werden, aus den Verhältnissen der Gasphasenwerte zu den Frequenzen des Festkörpers mithin ähnliche Resultate:

Für

$$k(\text{fest})/k(\text{gas}) = (\nu(\text{fest})/\nu(\text{gas}))^2 \quad (3.2)$$

ergeben sich in der Berechnung der Verhältnisse aus Tabelle 3.6 für die ν_1 und ν_3 für H_2O 0.882 und 0.871 sowie desgleichen für D_2O 0.903 und 0.876 und demnach eine gute Übereinstimmung.

Mode	H_2O	D_2O
ν_1	3225 (~70)	2366 (33)
ν_2	1735 (~50)	1225 (~45)
ν_3	3270 (~40)	2443 (20)
$2\nu_2$	3435 (~100)	-

Tab. 3.6. Beobachtete Schwingungsfrequenzen in $[\text{cm}^{-1}]$ der entkoppelten Isotopomere in Eis I_c [147]. Die Halbwertsbreiten sind in Klammern angegeben.

Die Zuordnung von Frequenzbereichen zu einzelnen Schwingungen der gekoppelten Oszillatoren ist im Vergleich zu den schwingungsentkoppelten hochverdünnten Isotopomeren in Tabelle 3.6 ungleich schwieriger, zumal nicht mehr von Eigenschwingungen bzw. lokalisierten Schwingungen einzelner Moleküle innerhalb des Kristallverbandes gesprochen werden kann. Vielmehr sind die Schwingungen aufgrund der intermolekularen Kopplung delokalisiert: Es liegen kollektive Moden vor.

Problematisch bei der Zuordnung im Streckschwingungsbereich ist, daß auch der erste Oberton der Knickschwingung in den Frequenzbereich fällt. Fermiresonanz mit einer der Streckschwingungen kann dann zu einer Intensitätserhöhung und zu einem Splitting der Banden führen. Eine Unterscheidung ist dann nicht möglich. Jedoch erscheint im Eis I dieser Anteil eher gering [147]. Eine weitere Schwierigkeit für die Zuordnung entsteht durch die Korrelationsfeldaufspaltung von Schwingungsübergängen (Davydov-Splitting). Insbesondere bei langreichweitigen Kopplungen eines Isotopomers ist die Aufspaltung groß [148]. Mit Hilfe der Raman-Spektroskopie ist es gelungen zumindest in ersten Ansätzen Schwingungsübergänge mit symmetrischen und antisymmetrischen Charakter in den Spektren auszumachen. So liegt demnach die symmetrische Schwingung (ν_1 -In-Phase) bei 3083 cm^{-1} , während die antisym-

metrische mit den Subbanden bei 3207 cm^{-1} und 3323 cm^{-1} beteiligt ist [149]. Der ν_1 -Außer-Phase-Schwingung wurde die schwache Bande bei 3420 cm^{-1} zugeordnet [149].

In der flüssigen Phase bilden sich große Cluster, in denen die Wasserstoffbrücken schwächer als im Festkörper ausgebildet sind. Die Stärke der Wasserstoffbrücken wird mit maximal 11.7 kJ/mol angegeben [126]. Gleichwohl finden sich hier vorwiegend delokalisierte Schwingungen [150], deren Absorptionsbanden ähnlich denen des Festkörpers aufgrund der breiten strukturarmen Bandenformen nur schwer zugeordnet werden können.

3.2.2. XPS an H_2O .

Der Grundzustand des Wassermoleküls ist $(\text{O}_{1s})^2 (1a_1)^2 (1b_2)^2 (2a_1)^2 (1b_1)^2$. Wird das Wassermolekül bei Wechselwirkung mit harter Röntgenstrahlung (z.B. $\text{Mg K}\alpha$) ionisiert, so ist die intensivste zu beobachtende Photoelektronenintensität die, die mit der Anregung aus dem O_{1s} -Orbital korrespondiert. Die gemessene Bindungsenergie eines Elektrons im O_{1s} -Orbital eines freien Wassermoleküls beträgt 539.7 eV . Von den Molekülorbitalen gibt das innerste Valenzorbital ($1a_1$) den intensivsten Anteil im XP-Spektrum. Die Energie liegt bei 32.2 eV . Die anderen Orbitale weisen Bindungsenergien von 18.4 eV , 14.7 eV und 12.6 eV auf [63].

Die Wechselwirkung mit Valenzorbitalen bei Ionisation aus dem Kernorbital oder besser die Relaxation des ionisierten Moleküls führt zu einem Energieverlust, der einen Intensitätsabfluß aus der Photoelektronenintensität des Hauptpeaks in sogenannte shake-up und shake-off Signale bedeutet. Die Struktur und Intensität dieser Banden sind abhängig von der chemischen Umgebung des betreffenden Atoms (s. Kapitel 2.2.).

Die shake-off und shake-up Signale von Wasser sind Gegenstand zahlreicher theoretischer Untersuchungen, die neben der Reproduktion der Intensitäten vor allem die Zuordnung der Banden zu Übergängen in den Valenzorbitalen zum Ziel haben (z.B. [90, 151] u. darin enthaltene Referenzen).

Die Rechnungen im Rahmen der *Stieltjes image procedure* von ÅGREN *et al.* ergeben einen Anteil der shake-off Intensität an der Gesamtintensität von ca. 5%. Im gleichen Ansatz sind auch die shake-up Intensitäten berechnet worden. Diese liegen insgesamt bei 16% der Gesamtintensität.

Die experimentell bestimmte Gesamtintensität der shake-up-Banden (vgl. Abb. 3.6) liegt zwischen 14% [152] und ca. 17% [153] bezogen auf den Hauptpeak. Die Positionen der gefundenen Maxima der shake-up-Intensitäten sind 24 eV und 15 eV (Schulter) relativ zum Hauptpeak. Eine detailliertere Darstellung der Satelliten sind z.B. von SIEGBAHN veröffentlicht [154].

Die shake-off Intensität ist experimentell nur schwer zu bestimmen. Nach Untersuchungen von FREUND *et al.* kann sie auf etwa ca. 5% der Gesamtintensität abgeschätzt werden [93].

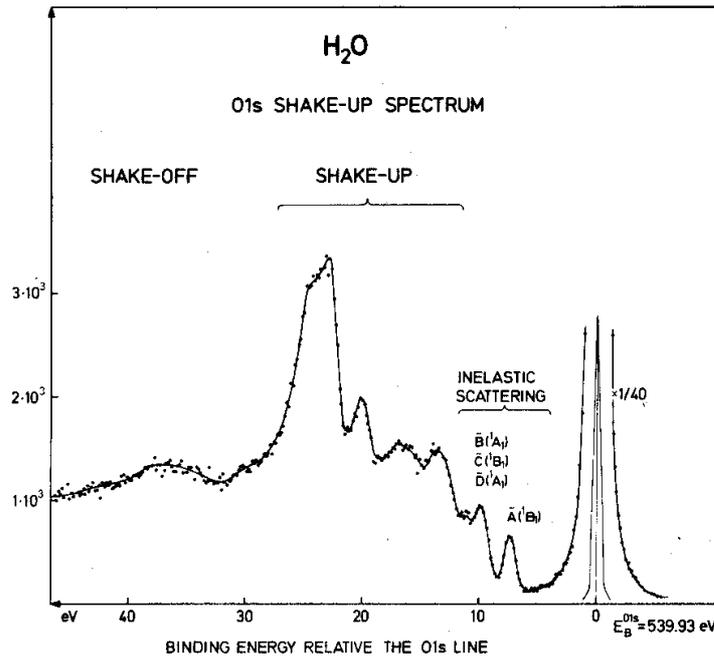


Abb. 3.6. Shake-up Spektrum assoziiert zum O_{1s} -Peak von gasförmigen H_2O . Aus: [154].

Die Intensitäten im XP-Spektrum des Eises unterscheiden sich deutlich von denen der Gasphase (vgl. Abb. 3.6). Sie haben durch die Verbreiterung aufgrund intermolekularer Orbital-Überlappungen (insbesondere der für die Wasserstoffbrückenbindungen wesentlichen $2a_1$ -Niveaus) deutlich weniger strukturierte Bandenformen. Daneben ist die niederenergetische Seite vom Hauptpeak in den Spektren von Eis auch durch das Auftreten von Beiträgen aus inelastischen Prozessen geprägt [155] (Abb. 3.7).

Valenzbandspektren im Submonolagenbereich bei Adsorption von H_2O -Molekülen auf Metallen können ebenfalls stark von denen der kondensierten Phase abweichen [156, 157]. Hier findet sich eine deutliche Veränderung der shake-up-Intensitäten [157].

Insgesamt ist für diese Untersuchungen zur Adsorption von Wasser an NaCl nicht ausgeschlossen, daß sich auch die relativen Intensitäten der shake-off- und insbesondere der shake-up-Banden von den Gasphasenwerten unterscheiden, zumal auch hier Wasserstoffbrückenbindungen in der Adsorptionsphase vorliegen [19, 20].

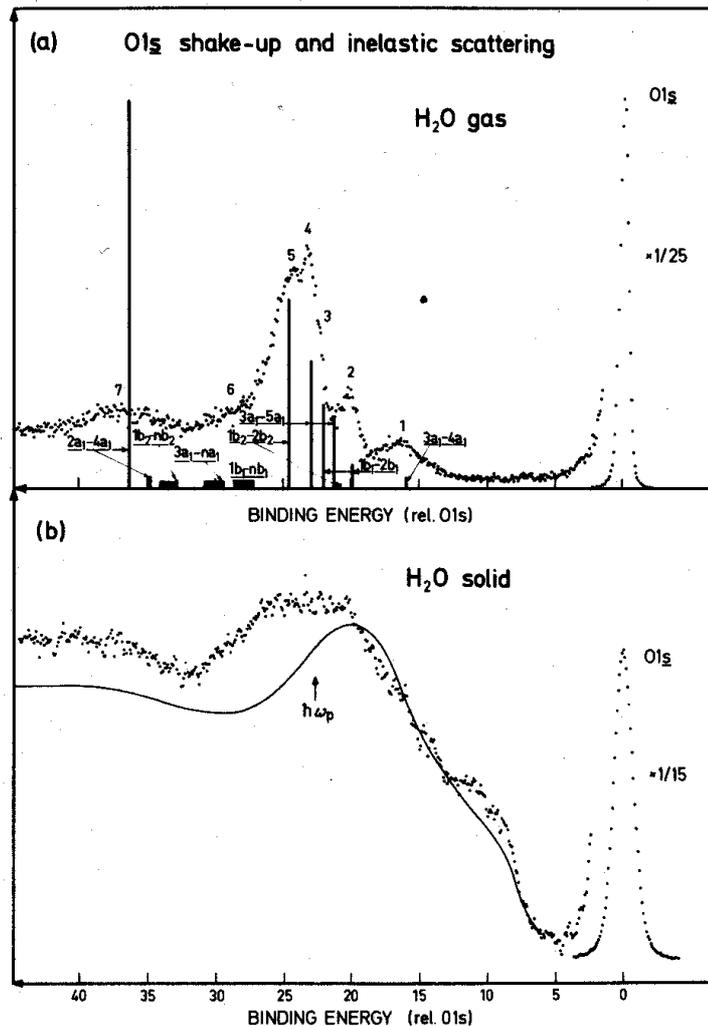


Abb. 3.7. O_{1s} - Spektrum von H_2O in Gasphase (a) und fester Phase (b). Aus: [155].

a): Zuordnung der Banden auf Basis von *ab-initio*-Rechnungen.

b): Durchgezogene Linie zeigt ein Elektronen-Energie-Verlust-Spektrum von Eis.

3.2.3. LEED-Untersuchungen an dünnen Eis- und Wasserschichten.

LEED-Untersuchungen an dünnen Eisschichten wurden insbesondere an Metalloberflächen wie die Pt(111)- [158, 159] oder Ru(001)-Flächen [160-163] durchgeführt. Pt(111)- und Ru(001)-Flächen liegen mit ihren Gitterkonstanten von 4.80 \AA bzw. 4.68 \AA sehr nahe am O–O-Abstand in der Grundfläche der Eis I_h -Doppellage (4.50 \AA) und eignen sich daher besonders gut als Unterlage (oder „Vorlage“) zur Erzeugung dünner kristalliner (epitaktischer) Eisschichten. Bis zu einer Dicke der Eisschichten von 1000 \AA kann eine hexagonale $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur beobachtet werden. Bei höheren Dicken kommt es zu Aufladungen der Schichten, infolgedessen die Beugungsbilder verschwinden. Bei Primärströmen über $1 \mu\text{A}$ wird die Eismultilage innerhalb kurzer Zeit zerstört [164]. Wie THIEL *et al.* an-

hand von Schwingungsspektren nachweisen konnten, weichen die Bindungen in epitaktisch gewachsenen Eisschichten in den ersten zwei Lagen von denen des natürlichen Eises ab [161]. Dies konnte durch I-V-Analysen von HELD und MENZEL bestätigt werden [160].

Darüber hinaus konnte ein Isotopeneffekt in der Ausbildung der ersten Adsorbatschicht von den gleichen Autoren beobachtet werden. Während D_2O eine langreichweitig geordnete Adsorbatschicht bildet, findet bei der Adsorption von H_2O unter äquivalenten Bedingungen eine ausgeprägte Domänenbildung statt [160].

Insgesamt zeigt sich, daß eine Eis-ähnliche Überstruktur sich vorzugsweise an hexagonalen Metalloberflächen mit Gitterkonstanten zwischen 4.31 \AA und 5.01 \AA ausbildet. Bei Werten darüber oder darunter ist die Fehlanpassung vermutlich zu bestimmend [156].

Geordnete zweidimensionale Adsorbatschichten von Wasser wurden auch an Isolatoren gefunden [156]. Von den Ergebnissen sollen hier nur kurz die Untersuchungen an der $MgO(100)$ -Fläche hervorgehoben werden. Für diese wurden zwei verschiedene stabile $H_2O/MgO(100)$ -Adsorbatphasen, mit einer $p(3 \times 2)$ -Struktur bei höherer Temperatur und einer $c(4 \times 2)$ -Struktur bei niedrigerer Temperatur, gefunden [57, 165, 166, 167]. Hier wird sowohl eine Monolagenbildung der $p(3 \times 2)$ -Struktur als auch eine Doppellage als mögliche Ausbildung für die $c(4 \times 2)$ -Struktur diskutiert. Interessant ist hierbei, daß mittels PIRSS nachgewiesen werden konnte, daß in der $p(3 \times 2)$ -Phase nur schwache oder keine Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden, während in der $c(4 \times 2)$ -Phase stärkere Brückenbindungen vorliegen [57, 165]. Auf die Strukturuntersuchungen von Wasser an $NaCl$ wird in Kapitel 4 eingegangen.

3.2.4. Reinheit der Substanz.

Das verwendete D_2O ist von der Fa. CARL ROTH OHG bezogen worden. Die Reinheit wird hier mit 99.7 % angegeben.

Für H_2O kann ein konkreter Reinheitsgrad nicht angegeben werden. Es wurde mittels Bidestillation aus einfachem Leitungswasser gewonnen. Die Anteile der im Wasser gelösten Gase wurden vor den Experimenten durch mehrmaliges Abpumpen und Ausfrieren reduziert.

3.3. Das Adsorptiv CO_2 und das Adsorptionssystem $CO_2/NaCl(100)$.

Das Adsorptionssystem $CO_2/NaCl(100)$, wurde in dieser Arbeit als „Sonde“ in den Polarisations-FTIR-(PIRSS)-Untersuchungen und als Referenz in den XPS-Untersuchungen eingesetzt: Bei den PIRSS-Untersuchungen ging es zunächst darum, eine qualitative Aussage über die Defektdichte an den erzeugten $NaCl(100)$ -Spaltflächen zu ermöglichen. Im weiteren wurde

die Koadsorption von CO_2 auf mit H_2O vorbelegten Oberflächen erstmals dazu verwendet, Informationen über das Adsorptionsverhalten von H_2O und über die Benetzung der NaCl -Oberfläche durch H_2O -Moleküle zu gewinnen. Darüber hinaus sollte über den Vergleich der O_{1s} -Photoelektronenintensitäten des adsorbierten CO_2 eine Referenzintensität in den XPS-Untersuchungen zur Bestimmung der Dichte der H_2O -2D-Phase geschaffen werden. Schließlich wurde der Einfluß homogener elektrischer Felder auf das Adsorbat CO_2 - $\text{NaCl}(100)$ in Hinblick auf die Beurteilung eines Einflusses auf das Adsorbat Wasser/ $\text{NaCl}(100)$ untersucht. Im folgenden soll anhand der spektroskopischen Eigenschaften des CO_2 -Moleküls und der des Systems CO_2 / $\text{NaCl}(100)$ kurz erläutert werden, welche Möglichkeiten sich mit der Untersuchung dieses Systems ergeben.

3.3.1. Physikalische Daten.

Die Atome des freien CO_2 -Moleküls sind linear angeordnet. Die Symmetrie wird durch die Punktgruppe $D_{\infty h}$ beschrieben. Einige Daten sind in Tabelle 3.7 zusammengefaßt.

Van-der-Waals-Radius	1.62 Å [168]
Kernabstand C–O	1.162 Å [111]
Normalschwingungen [168]	<p> v_1 v_3 v_1 - 1388.19 cm^{-1} v_2 - 667.38 cm^{-1} v_3 - 2349.14 cm^{-1} v_{2a} v_{2b} </p>

Tab. 3.7. CO_2 -Molekül. Einige charakteristische Daten.

Von den Normalschwingungen des freien CO_2 -Moleküls sind die zweifach entartete Knickschwingung v_2 und die asymmetrische Streckschwingung v_3 infrarotaktiv. Die symmetrische Streckschwingung v_1 ist ramanaktiv.

Der Dampfdruck des CO₂-Festkörpers, der zur in-situ-Eichung der Thermoelemente Verwendung fand, läßt sich nach [130] über einen Bereich von 87 K bis 195 K mit folgender Gleichung berechnen:

$$\log(p/\text{mbar}) = -1408/(T/\text{K}) + 9.005 + 0.87 \cdot \log(T/\text{K}) - 0.0039 (T/\text{K}) \quad (3.4)$$

Für Temperaturen unter 87 K bis hinab zu 75 K wurde diese Gleichung zur Berechnung des Dampfdruckes extrapoliert.

3.3.2. XPS an CO₂.

Im folgenden sollen die für diese Untersuchungen besonders interessanten shake-off und shake-up-Effekte bei Ionisation aus dem O_{1s}-Orbital und der daraus resultierende Intensitätsverlust des Hauptpeaks in den XP-Spektren von CO₂ kurz besprochen werden. Sowohl aus theoretischen Untersuchungen als auch aus experimentellen Daten geht hervor, daß ca. 40% des Wirkungsquerschnittes zunächst für das O_{1s}-Orbital des CO in die shake-off und shake-up Satelliten einfließt [249]. FREUND *et al.* zeigten anhand eines Vergleiches von O_{1s}-Spektren verschiedener Moleküle, daß der Anteil der shake-off-Kontinua annähernd unabhängig von der chemischen Umgebung bei 5% der Intensität des Hauptpeaks des Rumpforbitals pro beteiligtem Atom liegt [93]. Die shake-off Intensität des freien CO₂ liegt in dieser Untersuchung ca. 16% (8% pro O-Atom) höher als beim CO. Der Anteil der shake-up Intensität ist dagegen im Vergleich zur Anzahl der beteiligten Sauerstoffatome pro Atom geringer, und liegt in Höhe der des CO bei ca. 27% der Hauptpeakintensität. Das O_{1s}-Spektrum von CO₂ ist dazu in Abbildung 3.8 dargestellt. Der Gesamtverlust an Intensität aus dem Hauptpeak aufgrund von shake-up- und shake-off-Prozessen läßt sich damit zu 43% abschätzen. Dies ist in Übereinstimmung mit experimentellen Untersuchungen von ALLAN *et al.* [92] sowie mit den experimentellen und theoretischen Untersuchungen von AARONS *et al.* [153].

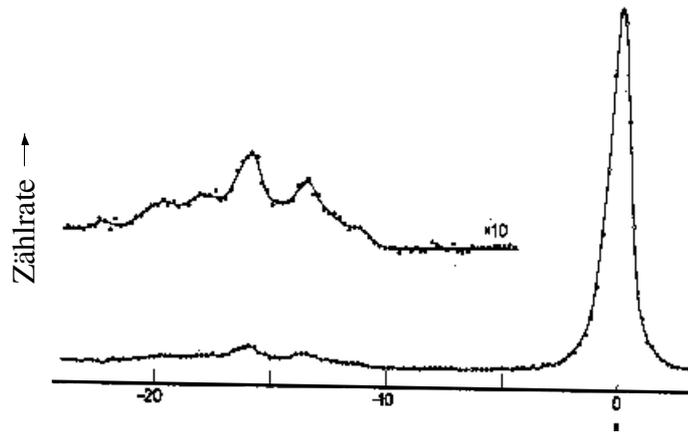


Abb. 3.8. O_{1s} -Signal von gasförmigem CO_2 mit shake-up Struktur. Aus: [92]. Abszisse: Position relativ zum Hauptpeak [eV].

3.3.3. Das Adsorptionssystem $CO_2/NaCl(100)$.

Das System $CO_2/NaCl(100)$ ist eines der am umfangreichsten untersuchten und weitesten charakterisierten Adsorbatsysteme am Adsorbens NaCl. Es gibt sowohl hinsichtlich der Adsorbatgeometrie, als auch der Adsorptionsenergien und -gleichgewichte eine weitgehende Übereinstimmung in der jüngeren Literatur [25-41]. Betrachtet man die integrale Intensität der ν_3 -Streckschwingung des an $NaCl(100)$ -Flächen adsorbierten CO_2 bei konstanter Temperatur, so findet sich bei hinreichend niedriger Temperatur die in Abbildung 3.9 dargestellte Druckabhängigkeit.

Der senkrechte Anstieg in den Isothermen weist auf eine Phasenumwandlung erster Ordnung hin [37]. An dieser Stelle findet eine 2D-Kondensation statt, bei der CO_2 eine Monolage mit einer langreichweitigen Ordnung ausbildet. Die Einheitszellen der geformten (2×1) -Überstruktur in der Monolage besitzen eine C_{2v} -Symmetrie mit Gleitspiegelebene. Die Zellen enthalten jeweils zwei Moleküle, d.h. in der Monolage ist ein CO_2 -Molekül pro Na^+ auf der $NaCl(100)$ -Fläche adsorbiert. Die Oberfläche wird dabei vollständig benetzt. Die Moleküldichte in der 2D-Phase mit $6.38 \cdot 10^{14}$ Molekülen/cm² entspricht demnach der Anzahl- dichte der $NaCl(100)$ -Oberflächenelementarzellen.

Die isostere Adsorptionswärme für die Monolage beträgt ca. 35.6 kJ/mol [37, 169]. Die Isothermen in Abb. 3.9 zeigen auch, daß die Monolage über einen weiten Bereich (über zwei Größenordnungen im Druck) im Phasenraum stabil ist. Für die Präparation einer Monolage mit der geordneten (2×1) -Struktur ist es notwendig, unterhalb der kritischen Temperatur der 2D-Kondensation zu bleiben. KÜHNEMUTH hat durch Anpassungen der Modelle von FOWLER und GUGGENHEIM bzw. VAN DER WAALS (vgl. Kap. 2.4) an die erhaltenen Isothermen kritische Temperaturen von 165 K bzw. 327 K berechnet [37]. Im Experiment

werden allerdings Temperaturen unterhalb von 90 K angestrebt, um nicht zu hohe CO_2 -Drücke anwenden zu müssen.

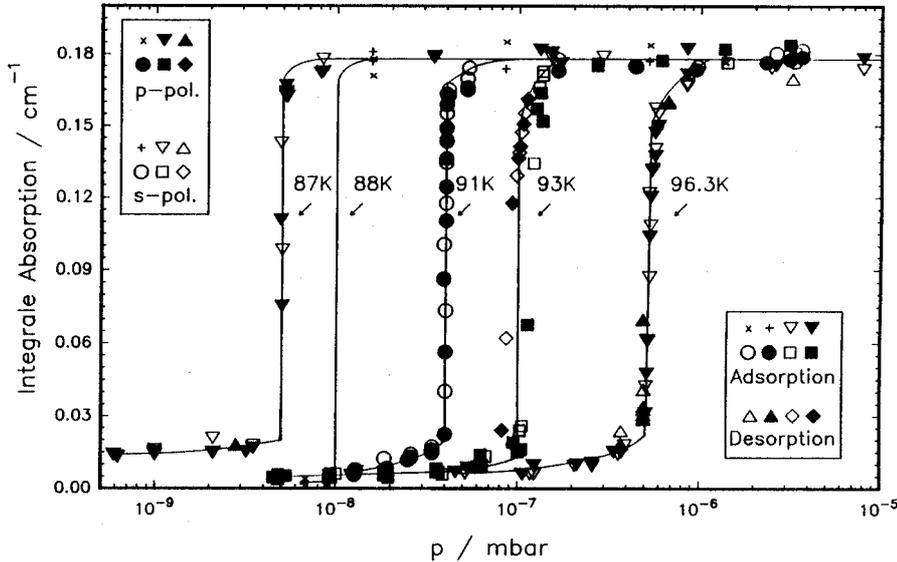


Abb. 3.9. $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$: PIRSS - Untersuchungen - Abhängigkeit der integralen Intensität der ν_3 -Schwingung vom CO_2 -Partialdruck unter Gleichgewichtsbedingungen bei verschiedenen Temperaturen (Isothermen). Aus: [34].

Anhand der Isosteren in Abbildung 3.10 können die Druck- und Temperatureinstellungen, die zur Präparation der $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$ -Monolage erforderlich sind, festgestellt werden.

An zahlreichen Polarisations-FTIR-Messungen an $\text{NaCl}(100)$ -Spaltflächen wurde für die CO_2 -Monolage annähernd die gleiche integrale Intensität von ca. 0.18 cm^{-1} (s-Pol.) bestimmt, so daß angenommen werden kann, daß eine vergleichbare Anzahl von Adsorptionsplätzen an allen Kristallen zur Verfügung steht und besetzt wird [36-38].

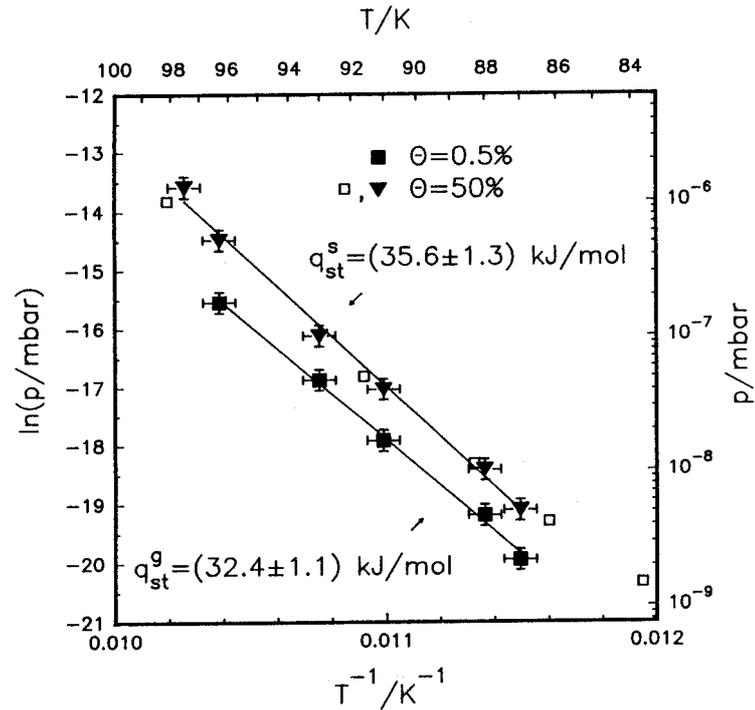


Abb. 3.10. $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$. Adsorptionsisothermen. Aus: [169].

Mit Hilfe der Polarisations-FTIR-Spektroskopie gelingt es, die Beschaffenheit der $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche durch die Abhängigkeit der Bandenform und -lage der ν_3 -Streckschwingung der CO_2 -Monolage **qualitativ** zu charakterisieren. Neben der Halbwertsbreite der Absorptionsbanden ist das Erscheinen der *Davydov*-Aufspaltung (Korrelationsfeldaufspaltung) [170] in den Spektren ein wichtiges Merkmal der 2D-Kondensationsphase (Abb. 3.11 und Tab. 3.8).

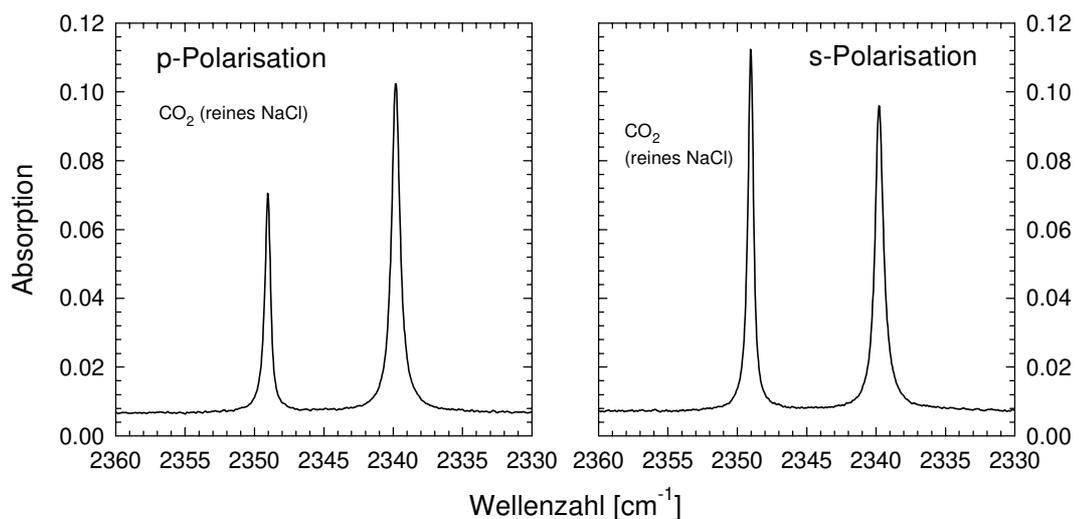


Abb. 3.11. PIRS-Spektren der ν_3 -Schwingung einer Monolage $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$. $T = 80 \text{ K}$, $p(\text{CO}_2) = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$.

CO ₂ /NaCl(100) ν ₃ -Schwingung	Integrale Intensität A		FWHM Γ	Absorptionen
p-Pol.	0.152 cm ⁻¹	ν ⁻	0.5 cm ⁻¹	2349.0 cm ⁻¹
s-Pol.	0.175 cm ⁻¹	ν ⁺	0.7 cm ⁻¹	2339.8 cm ⁻¹

Tab. 3.8. Daten zu den Spektren der ν₃-Schwingung einer Monolage CO₂/NaCl(100) in Abb. 3.11.

Die Aufspaltung zeigt die Bildung von langreichweitig hochgeordneten Domänen in der Monolage an [29, 30, 171]. In diesen erfolgt eine Schwingungskopplung abhängig davon, ob die Moleküle in der Elementarzelle gleichphasig (In-Phase-Schwingung, niederfrequente Bande - ν⁺) oder gegenphasig (Außer-Phase-Schwingung, hochfrequente Bande - ν⁻) schwingen. Sie führt bei Einstrahlung breitbandigen Infrarotlichtes zu Übergängen niedrigerer oder höherer Energie. Die Form der Aufspaltung ist für (kleine) Inseln bzw. Domänen ein Charakteristikum sowohl für ihre Größe als auch für das Vorhandensein von Störungen innerhalb dieser [28, 36, 38]. Dies konnte experimentell in Isotopenmischexperimenten von KAMPSHOFF nachgewiesen werden (Abb. 3.12) [36]. Die Abbildung 3.12 zeigt, wie auch Abb. 3.11, die ν₃-Schwingung der CO₂-Monolage. Jedoch wird im Adsorptiv CO₂ das Verhältnis der Konzentrationen c(¹²C¹⁶O₂) zu c(¹³C¹⁶O₂) sukzessive zugunsten des ¹³C¹⁶O₂ verändert. Es zeigt sich, daß sich mit zunehmender Konzentration des Isotopomers ¹³C¹⁶O die Absorptionsbanden des ¹²C¹⁶O₂ deutlich verbreitern. Darüber hinaus shiftet insbesondere die niederfrequente Bande zu höheren Wellenzahlen, bis schließlich keine Aufspaltung mehr zu beobachten ist. Der Grund hierfür ist, daß Punktdefekte in Form von Isotopomeren, zwar die Molekülanordnung in den Domänen nicht zerstören, wohl aber wird durch sie die langreichweitige Schwingungskopplung unter den Molekülen beeinflusst. Es kommt folglich zu Verbreiterungen und Frequenzshifts der Absorptionsbanden.

Experimentell ist damit nachgewiesen, daß tatsächlich die Wechselwirkung unter den Molekülen über eine Vielzahl von Elementarzellen hinweg noch eine merkliche Rolle spielt.

Theoretische Untersuchungen geben Auskunft über die Korrelation zwischen den beobachteten Bandenformen und der Inselgröße. Z.B. lassen die Potential-Rechnungen von PICAUD *et al.* erkennen, daß sich die CO₂-Monolagenstruktur erst ab einer Inselgröße von ca. 60 Molekülen ausbilden kann [172]. Mittels Rechnungen auf Basis sowohl der dynamischen Kopplung als auch der CPA-Theorie wurde gezeigt, daß erst ab einer Inselgröße von mehr als 400 Molekülen eine Veränderung der Aufspaltung bei konstant gehaltener Temperatur nicht mehr wesentlich ist [36, 38]. HUSTEDT hat zusätzlich berechnet, daß selbst bei einer Inselgröße von 625 Molekülen noch Satelliten in den Spektren beobachtet werden sollten [38]. In den Absorptionsspektren der ν₃-Schwingung der CO₂-Monolage adsorbiert an der NaCl(100)-UHV-Spaltfläche sind bei Probertemperaturen von 77 K Aufspaltungen zwischen der In-

Phase und der Außer-Phase-Bande in der Größenordnung von 10 cm^{-1} nachzuweisen. Satelliten werden hier nicht beobachtet, so daß ein großer Teil der NaCl-Oberfläche offenbar mit CO_2 -Inseln, die weit mehr als 625 Moleküle beinhalten, bedeckt ist.

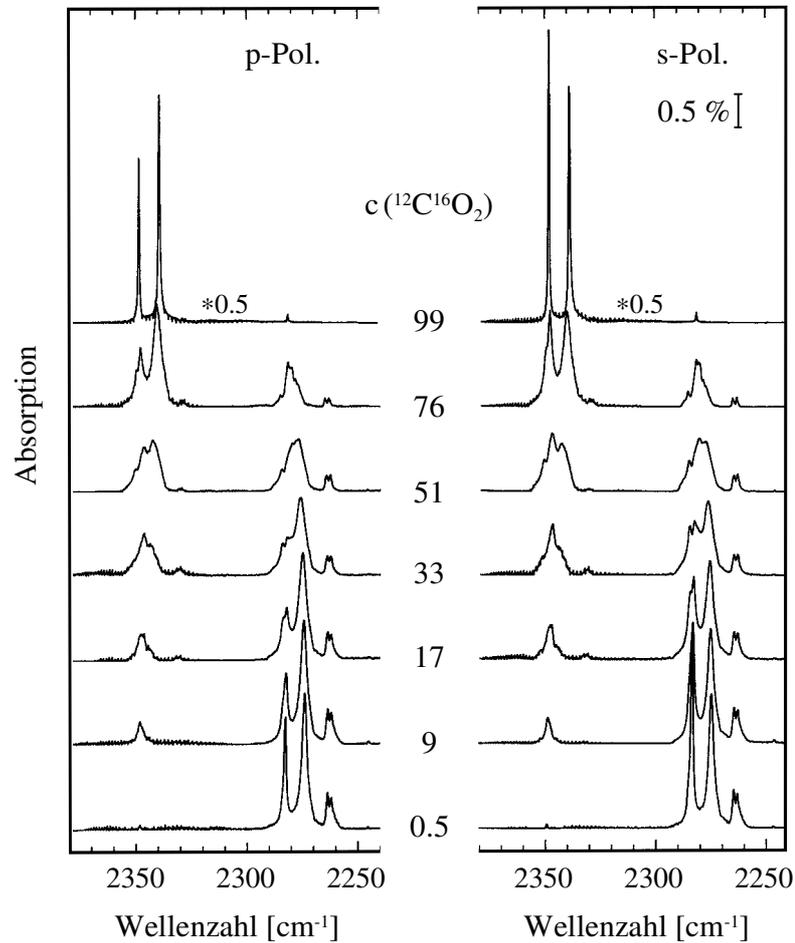


Abb. 3.12. PIRS-Spektren einer Monolage $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$ unterschiedlicher Isotopenmischungen von $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2/^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$. ($\delta_1 = 50^\circ$, $T = 75 \text{ K}$). Aus: [36].

Anhand dieser experimentellen und theoretischen Ergebnisse wird deutlich, daß durch einen Vergleich zwischen Spektren von CO_2 -Monolagen an verschiedenen NaCl-Kristallen oder unterschiedlich behandelten Oberflächen eine qualitative Aussage über die relative Defektdichte auf den untersuchten Flächen möglich ist. Über die integrale Intensität der Absorptionen läßt sich der Anteil der von CO_2 -Molekülen bedeckten Oberfläche sogar quantitativ angeben.

Kapitel 4

Das Adsorptionssystem Wasser/NaCl(100): Stand der Forschung.

In diesem Kapitel soll etwas ausführlicher auf bisherige Untersuchungen zur Adsorption von Wasser an NaCl eingegangen werden. Aufgrund der Fülle der Untersuchungen beschränkt sich die Diskussion jedoch auf die für die Motivation und Interpretation wesentlichen Ergebnisse.

Durch Aufnahme von Adsorptionsisothermen mit Hilfe verschiedener Meßmethoden konnten einzelne Adsorptionsphasen des Systems Wasser/NaCl(100) bestimmt werden [19-23, 174, 175]. Es existiert demnach neben einem Phasenbereich, in dem H₂O-Moleküle isoliert auf der Oberfläche gebunden sind, ein enger Druck/Temperatur-Bereich, in dem eine sogenannte zweidimensionale Kondensation stattfindet. Die Adsorptionsisothermen weisen Stufen auf, deren letzte vor Einsetzen einer 3D-Kondensation die Bildung einer stabilen 2D-Phase anzeigt (Abb. 4.1). Diese Beobachtung gilt für Untersuchungen sowohl an NaCl-Discs (in Alkohol gereinigte Presslinge) [175] als auch an hochgeordneten epitakisch gewachsenen „NaCl-Filmen“ [21, 23] sowie an polierten Flächen [174] und NaCl(100)-Spaltflächen [20, 22, 176]. In Abbildung 4.1 ist die mittels PIRSS am Adsorbat D₂O/NaCl(100) beobachtete Abhängigkeit der integralen Intensität der Absorptionsbanden im Streckschwingungsbereich des adsorbierten D₂O vom Partialdruck bei verschiedenen Proben temperaturen dargestellt [20]. Die integrale Intensität ist in erster Näherung ein direktes Maß für die Belegung der NaCl-Oberfläche. Sie ist im Bereich der gesättigten 2D-Phase (2D-Kondensationsphase) demnach fast unabhängig vom D₂O-Partialdruck. Während im Bereich der ungesättigten 2D-Phase dagegen eine starke Abhängigkeit existiert.

Es kommt im Sättigungsbereich zu zusätzlichen Adsorptionen, die sich hier in einer Erhöhung der integralen Intensität um ca 20% auch im „Plateaubereich“ bemerkbar macht [20]. Diese zusätzlichen adsorbierten Moleküle werden allerdings nicht der (idealen) gesättigten Phase zugeordnet, sondern dem energetisch begünstigten Aufwachsen weiterer Schichten an Heterogenitäten der Oberfläche, d.h. Defekten, Stufen oder Kanten [20, 22]. Die Adsorption an NaCl(100)-Flächen verläuft reversibel [19-23] und lediglich an Defekten adsorbierte Wassermoleküle bleiben auch bei Temperaturerhöhung bis zu einer Grenztemperatur an der Oberfläche gebunden [12, 177].

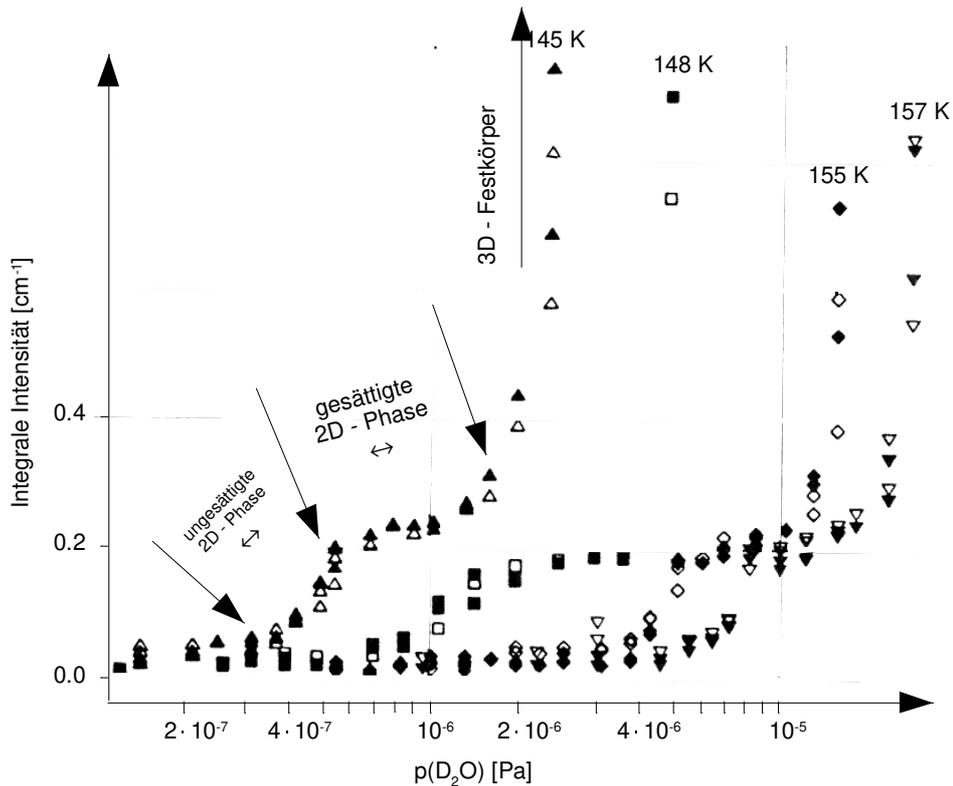


Abb. 4.1. $D_2O/NaCl(100)$ -UHV-Spaltflächen. Adsorptionsisothermen aufgenommen mittels PIRSS. Aus: [20].

Die experimentell bestimmten Werte der isothermen Adsorptionswärme für die gesättigte 2D-Phase differieren erheblich. Die unter UHV-Bedingungen mit PIRSS gemessenen Isothermen liefern einen Wert von 44.7 kJ/mol für das System $D_2O/NaCl(100)$ [19, 20] und mit XPS, UPS [21, 23] und HAS [22] ergeben sich Werte nahe 60 kJ/mol. Die experimentell bestimmten Phasenbereiche überschneiden sich daher nur partiell (Abb. 4.2), aber dennoch wird angenommen, daß die gleichen Phasenbereiche charakterisiert worden sind [22]. Die Unterschiede in den Isothermen können auf Besonderheiten der verschiedenen Oberflächen oder auf Fehler in der Bestimmung der Temperatur oder des H_2O -Partialdruckes zurückzuführen sein. Untersuchungen zur Ordnung der 2D-Phase wurden mit LEED an epitaktisch gewachsenen NaCl-Filmen und mit HAS an UHV-Spaltflächen durchgeführt. Die erhaltenen Beugungsbilder oder Beugungspeaks weisen auf eine langreichweitige Ordnung der 2D-Kondensationsphase [12, 21, 22, 124]. Die mit einem optischen LEED von FÖLSCH *et al.* gefundene $c(4 \times 2)$ -Überstruktur wurde von MALASKE und ZIELASECK unter Benutzung eines ELS-LEED-Gerätes bestätigt und darüber hinaus gefunden, daß diese Struktur vor allem an Oberflächen mit relativ hoher Farbzentrendichte nachzuweisen ist. An Oberflächen mit geringerer Farbzentrendichte konnte dagegen eine $c(12 \times 2)$ -Überstruktur beobachtet werden (Abbn. 4.3 und 4.4a und 4.4b) [124].

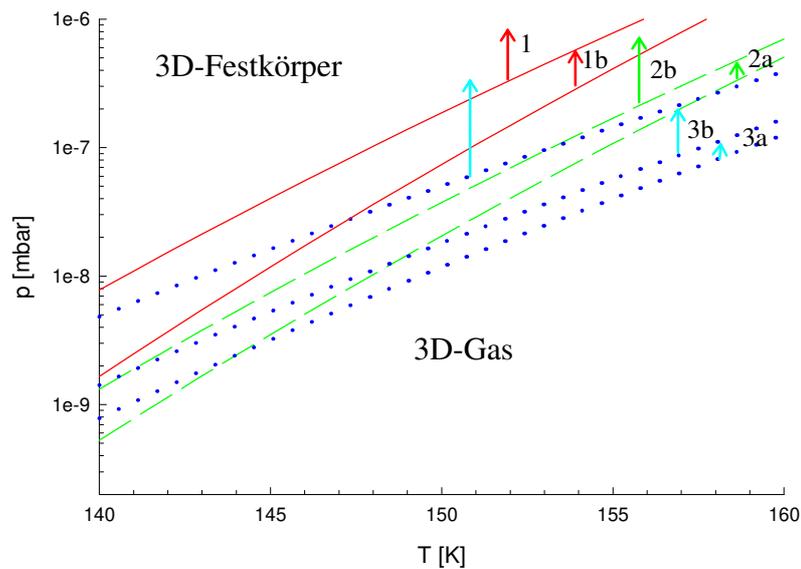


Abb. 4.2. Phasendiagramm von $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}(100)$ aus [23] (durchgezogenen Linien - Pfeile Nr. 1), [22] (unterbrochene Linien - Pfeile Nr. 2) und [20] ($\text{D}_2\text{O}/\text{NaCl}(100)$) - gepunktet - Pfeile Nr. 3). Die Meßwerte stammen aus isothermen XPS-, UPS-Messungen und isobaren UPS-Messungen an epitaktisch auf Germanium aufgewachsenen NaCl-Filmen sowie infrarotspektroskopischen Untersuchungen und Experimenten mittels Helium Atomstrahl Streuung an NaCl-UHV-Spaltflächen. Bereiche a) ungesättigte 2D-Phase - b) gesättigte 2D-Phase. 3D-Gas ist in allen Phasen präsent.

Die erstmalige Unterscheidung der beiden Strukturen gelang aufgrund der besonderen Eigenschaften des ELS-LEED. Wie beim hier verwendeten SPA-LEED kann aufgrund der sehr hohen Nachweisempfindlichkeit mit sehr niedrigen Primärströmen gearbeitet werden, die um 3 - 4 Größenordnungen kleiner sind als beim optischen LEED [124]. Die Wahrscheinlichkeit der Erzeugung von Farbzentren während der Messungen wird dadurch erheblich geringer [124]. Es konnte gezeigt werden, daß die Farbzentren bzw. OH^- -Zentren, die bei der Dissoziation von H_2O an Farbzentren entstehen, offenbar als Kondensationskeime für Inselbildungen bei der Adsorption von H_2O wirken. Eine hohe Anzahl von Kondensationskeimen stört die Fernordnung des Adsorbates, was die FWHM der Beugungsreflexe beeinflusst: Während die FWHM der $(0\ 1/2)$ - und $(0\ 1/6)$ -Spots der $c(12 \times 2)$ -Struktur in der Größenordnung der FWHM der Spots der Reflexe des Substrates liegen, so daß auf eine vergleichbare Fernordnung geschlossen werden kann, sind die halbzahligen Spots der $c(4 \times 2)$ deutlich breiter (Abb. 4.3) [124].

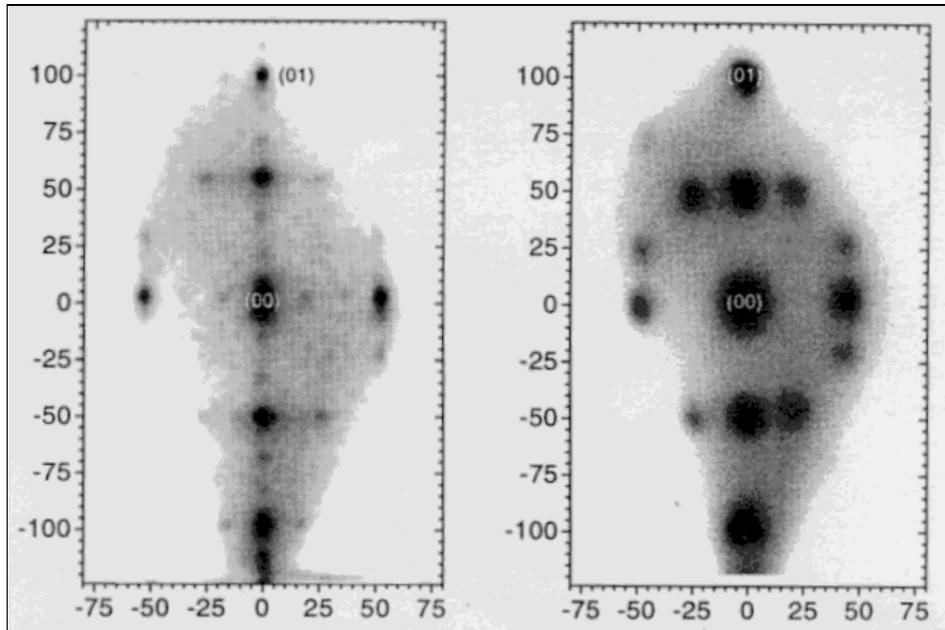


Abb. 4.3. $H_2O/NaCl(100)$. ELS-LEED Untersuchungen an epitaktisch auf Germanium aufgewachsenem NaCl-Film. Links $c(12 \times 2)$ Struktur. Rechts $c(4 \times 2)$ an einer Oberfläche mit hoher Farbzentrendichte. Aus: [124] Abzisse und Ordinate: Relativer Streuvektor in %SBZ. Primärenergie 25 eV.

Die Annahme einer großen Anzahl von Kondensationskeimen wird durch Energieverlustspektren unterhalb der Phasengrenze zwischen Gas und 2D-Kondensation bei hoher Farbzentrenkonzentration gestützt, wo eine Voradsorption mit 10% der Intensität des Verlustes bei 420 meV nachgewiesen wird [124].

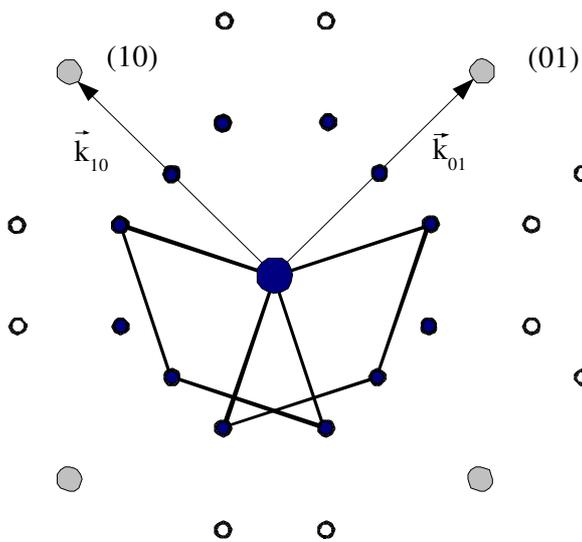


Abb. 4.4a. Schema des Beugungsbildes der $c(4 \times 2)$ -Überstruktur. Das erzeugte Muster kann durch zwei um 90° gegeneinander verdrehte Domänen erklärt werden.

Das aus den Ergebnissen von FÖLSCH *et al.* entwickelte Strukturmodell einer $c(4 \times 2)$ -Einheitszelle [21] ähnelt den hexagonalen Doppelschichten der I_h und I_c -Eis-Strukturen [144]. Für die Anpassung der Struktur an die NaCl-Oberfläche muß die Doppellage im Eis lediglich um ca. 9% in eine Richtung komprimiert und in der dazu orthogonalen um ungefähr den gleichen Betrag gegenüber der Eisstruktur expandiert werden (Abb. 4.5).

Die $c(4 \times 2)$ -Elementarzelle beinhaltet 6 Moleküle. Die Zuordnung aller Wasserstoffatome zu einzelnen Sauerstoffmolekülen ist hier nicht möglich. Nach dem Modell ist die obere Lage 3-fach mit Wasserstoffbrücken an die untere Schicht gebunden. Die Achse der OH-Gruppe, die unverbrückt bleibt, ist senkrecht zur Oberfläche orientiert [21]. Die untere Lage bildet in diesem Modell ausschließlich Brückenbindungen zur oberen Lage und nicht zum Substrat aus. Die $c(12 \times 2)$ Struktur kann nach ZIELASECK durch eine Relaxation der Doppellage auf der NaCl(100)-Fläche entstehen [124]. Der Streckung und Stauchung gegenüber der idealen Eisstruktur würde demnach über eine vertikale Modulation der Adsorbatschicht ausgewichen (Abb. 4.6).

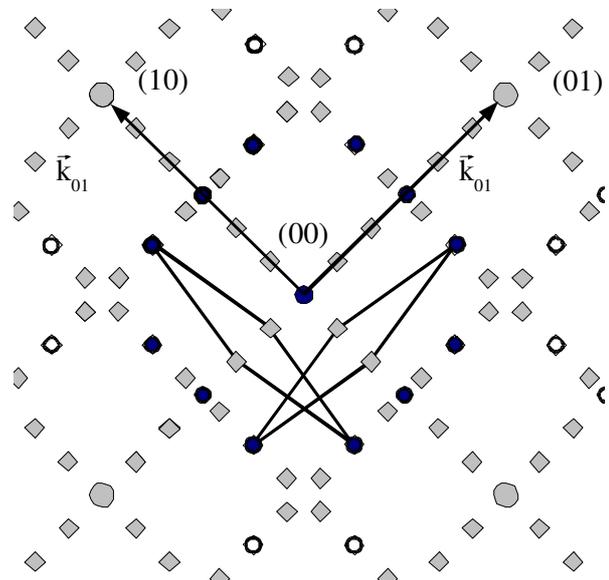


Abb. 4.4b. $c(12 \times 2)$ - Überstruktur. Die kleinen Kästchen markieren die möglichen Positionen zusätzlich auftretender Reflexe.

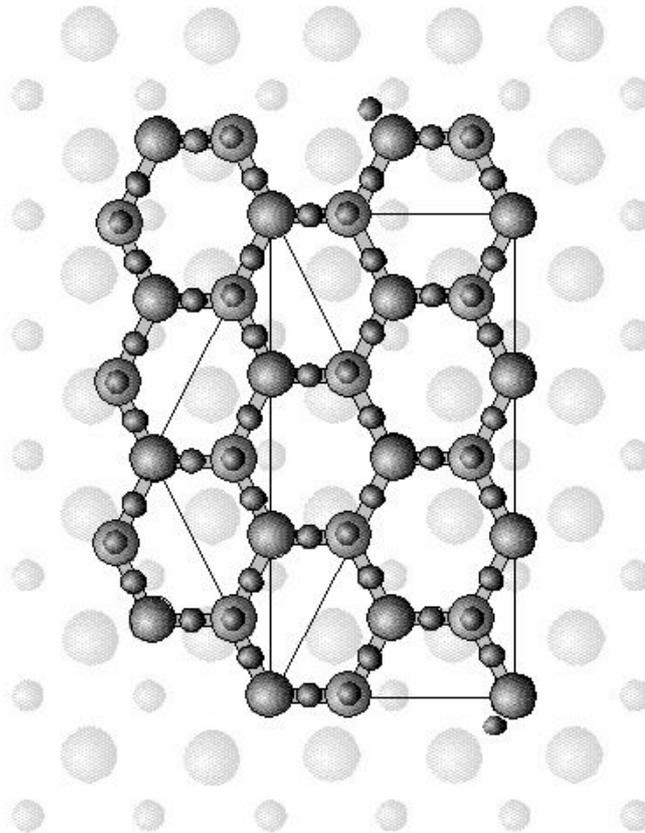


Abb. 4.5. $c(4 \times 2)$ -Überstruktur von H_2O an $NaCl(100)$ im Doppellagen-Modell nach [21, 23, 124]. Entsprechend den Ionenradien [120] markieren die kleinen Kreise die Na^+ -Ionen, die großen die Cl^- -Ionen. Die Wassermoleküle sind mit den van-der-Waals Atomradien des Sauerstoff [178] dargestellt. Die aus der oberen Schicht zeigenden unverbrückten Wasserstoffatome sind durch kleine Kreise auf den entsprechenden Sauerstoffpositionen dargestellt.

Die $c(4 \times 2)$ -Überstruktur folgt aus der Behinderung dieser Relaxation durch OH^- -Zentren, die durch Dissoziation von H_2O an Oberflächenfarbzentren entstanden sind [124]. In dem Strukturvorschlag mit $c(4 \times 2)$ -Symmetrie beträgt die Belegung 1.5 Wassermoleküle pro $NaCl(100)$ -Oberflächenelementarzelle (OEZ) [21, 23, 124]. Diese Dichte konnte allerdings nicht direkt aus den LEED-Messungen abgeleitet werden, so daß auch eine andere Anzahl von H_2O -Molekülen pro $NaCl(100)$ -OEZ denkbar ist. Die Bedingung, die Struktur zu erzeugen, lautet [23, 124]:

$$n(Na^+) / n(H_2O) = \frac{n}{4}; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (4.1)$$

HAS-Experimente am System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}(100)$ zeigen nicht die mit LEED gefundene Überstruktur. Weder in $\langle 110 \rangle$ - noch $\langle 310 \rangle$ -Richtung konnten Überstrukturpeaks nachgewiesen werden [22]. Anhand der Veränderung des Verhältnisses zwischen Bragg-Peak-Intensität und spekulärer Intensität, d.h. einer Änderung der Korrugation der Oberfläche, wird auf eine vollständige Adsorbatschicht geschlossen. Da die Positionen der beobachteten Peaks denen der unbedeckten $\text{NaCl}(100)$ -Fläche entsprechen, wird eine (1×1) -Struktur des Adsorbates angenommen [22]. Die Schicht ist dadurch charakterisiert, daß die Moleküle voneinander entkoppelt auf der Oberfläche adsorbiert sind [22].

Die Anzahl der adsorbierten H_2O -Moleküle, die sich aus einer auf die Ergebnisse angepaßten Modellrechnung ergibt, beträgt ein Molekül pro $\text{NaCl}(100)$ -OEZ [22].

Die nach diesen Rechnungen energetisch günstigste Anordnung wird durch die Ausrichtung der O-H-Achsen zu den Chloridionen erreicht, wobei die Molekülebenen parallel zur Oberfläche angeordnet sind (Abb. 4.7). Die Sauerstoff-Atome sitzen etwas versetzt über den Na^+ -Ionen. Wasserstoffbrückenbindungen in dem Adsorbat sind in diesem Modell ausschließlich zu den Chloridionen denkbar.

Ursachen für die von den LEED-Untersuchungen abweichenden Ergebnisse sind möglicherweise in den verschiedenartigen Oberflächenpräparationen zu finden. Die LEED-Untersuchungen wurden an relativ defektreichen epitaktisch gewachsenen NaCl -Filmen [12, 21, 124] durchgeführt, die, wie oben beschrieben, zudem eine Abhängigkeit der Adsorbatstruktur von der Defektdichte (hier: Farbzentren-dichte) an der Oberfläche zeigen [124]. Die (1×1) -Struktur wurde mit HAS dagegen an einer vergleichsweise

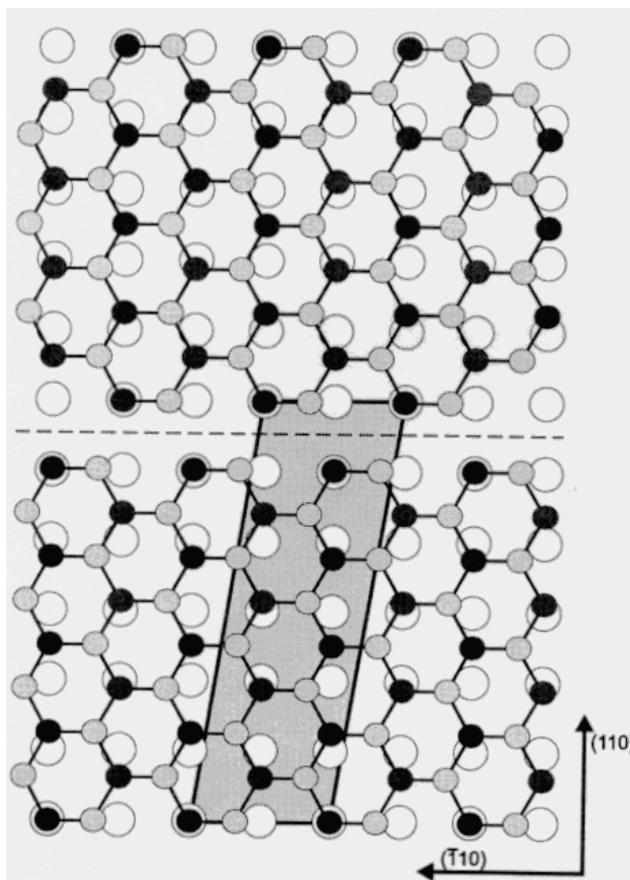


Abb. 4.6. $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}(100)$ -Ge. $c(12 \times 2)$ -Überstruktur nach [124]. Die Positionen des Na^+ sind durch weiße Kreisflächen gekennzeichnet, die der Sauerstoffatome des H_2O in den zwei Lagen sind durch helle (obere Lage) und dunkle Kreise (untere Lage). Aus: [124]

defektarmen NaCl-UHV-Spaltfläche gefunden [22]. Denkbar wäre daher, daß die Strukturbildung der H₂O-Adsorbatschicht aufgrund erhöhter Defektdichte durch häufig auftretende Stufen, Kanten oder Farbzentren an epitaktisch gewachsenen Filmen nicht mit dem strukturbildenden Mechanismus an defektarmen Spaltflächen vergleichbar ist. Theoretische Untersuchungen zum System H₂O/NaCl(100) zeigen tatsächlich, daß eine (1×1)-Struktur energetisch günstiger [173, 179], die Bildungsenthalpie einer c(4×2)-Doppellagen-Struktur jedoch nur geringfügig kleiner ist, so daß an realen Kristalloberflächen, abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit, die eine oder die andere Struktur bevorzugt sein könnte.

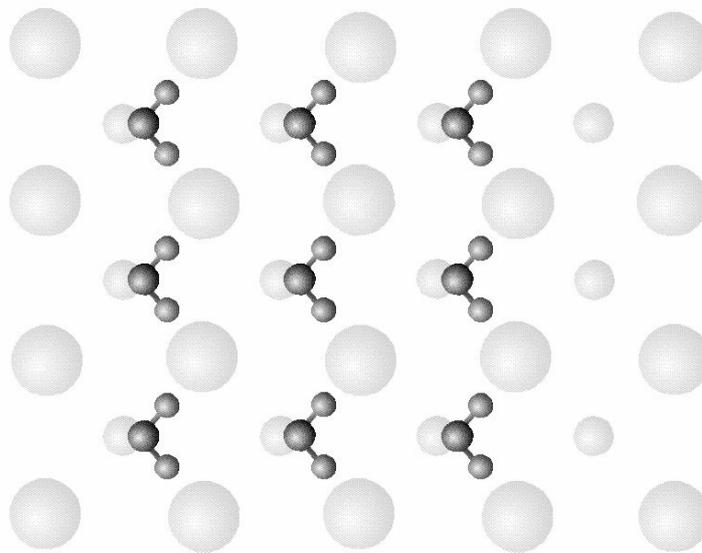


Abb. 4.7. *H₂O/NaCl(100). Anordnung der H₂O-Moleküle in der (1×1)-Struktur der gesättigten 2D-Phase nach BRUCH et al. [22]. Die großen Kreise markieren die Cl⁻-Ionen der NaCl-Oberfläche, die kleinen die Na⁺-Ionen. Das H₂O-Molekül (dunkle Kreise) ist mit dem O-Atom über der Na⁺-Na⁺ Verbindungslinie lokalisiert. Die Dichte in dieser Anordnung beträgt ein Molekül pro Adsorbat-Elementarzelle = 1 Molekül pro Na⁺.*

Mittels IR-Spektroskopie am System D₂O/NaCl(100)-UHV-Einkristallspaltfläche konnte nachgewiesen werden, daß Wasserstoffbrückenbindungen in der D₂O-Adsorbatphase auch an Spaltflächen existieren und daß die Molekülzahl pro OEZ 0.5 beträgt [19, 20]. Zu deren Bestimmung wurde die Korrelation zwischen Stoßzahl und Wachsen der integralen Intensität unter Annahme eines Haftkoeffizienten von 1 und einer geringen Belegungsabhängigkeit des integralen Absorptionsquerschnittes verwendet. Unsicherheiten bestehen hier hinsichtlich des von der integralen Intensität ausgehenden Rückschlusses sowohl aufgrund der möglichen Differenzen der Wechselwirkungsenergien innerhalb der 2D-Phase im Vergleich zu denen in

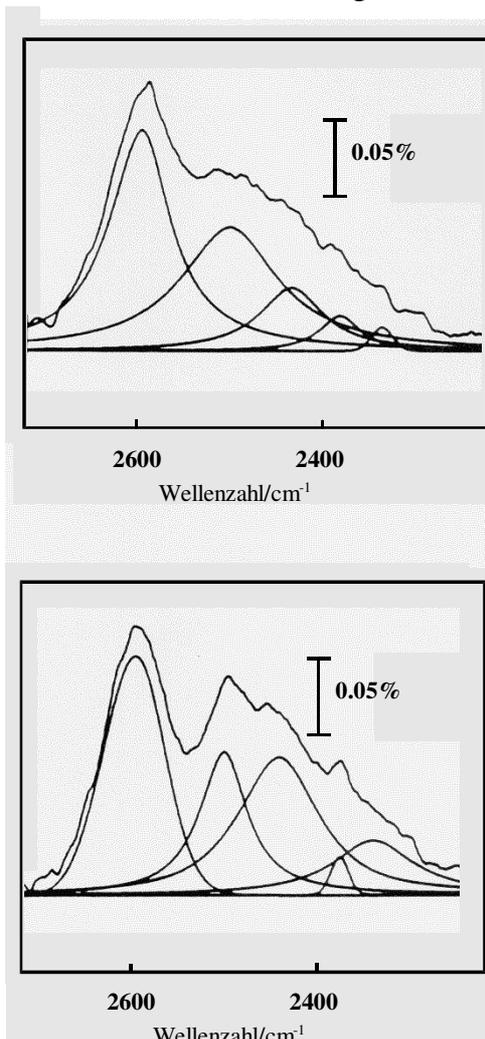
der in diesem Experiment einbezogenen 3-dimensionalen Kondensation, die eine merkliche Differenz in den betreffenden integralen Absorptionsquerschnitten bedingen [180], als auch aufgrund der experimentellen Problematik, in der u.a. lokale Druckdifferenzen eine große Rolle spielen können.

Aus der Polarisationsabhängigkeit der Spektren im Bereich der Streckerschwingungen des adsorbierten D_2O von 2200 cm^{-1} bis 2800 cm^{-1} konnte eine Neigung des mittleren Übergangsdipolmoments in der gesättigten 2D-Phase zur Oberfläche zu $25^\circ \pm 5^\circ$ ermittelt werden. Anhand einer Entfaltung gemäß Abbildung 4.8 wurde bei Verwendung von 5 Voigt-Funktionen eine Separation zwischen den an der Gesamtbande beteiligten Intensitäten der angenommenen Schwingungsübergänge vorgenommen. Die Polarisationsabhängigkeit der integralen Intensitäten der angepaßten Funktionen fordert für die C_2 -Achse der in der 2D-Kondensationsphase adsorbierten D_2O -Moleküle einen mittleren Neigungswinkel von mindestens $25^\circ \pm 6^\circ$ zur Oberflächennormalen [19, 20]. Freie OH-Gruppen in der 2D-Adsorbatphase konnten nicht nachgewiesen werden.

Neben den oben erwähnten Berechnungen von BRUCH *et al.* [22] ergeben auch *Periodic Hartree Fock* Rechnungen von TAYLOR *et al.* für die Monolage Wasser die (1×1) -

Überstruktur als die energetisch günstigste. Hier führt die Ausrichtung der Wasserstoffatome zu den Chloridionen im Vergleich zu [22] allerdings eher zu einer schwächeren Bindung [173].

Abb. 4.8. Anpassung von Voigt-Funktionen an die Infrarot-Spektren im Bereich der Streckerschwingungen der Monolage des D_2O adsorbiert an $NaCl(100)$ -Spaltfläche bei 154.5 K . Aus: [20].



Die Bindungsenergie für eine senkrechte Orientierung der Dipole bei abnehmender Belegung kann bei 25% der Monolage mit der der parallelen Orientierung konkurrieren. Die Bindungsenergien der (1×1) -Konfigurationen entsprechen annähernd denen der berechneten (Doppellagen-) (4×2) -Überstruktur ($48\text{-}65\text{ kJ/mol}$), so daß sogar eine Koexistenz beider Symmetrien nicht ausgeschlossen werden kann. Allerdings ist die Formationenergie in der Doppellage wegen der höheren Packungsdichte größer und die Doppellage damit stabiler. Die energetisch günstigen Orientierungen der Moleküle

in der (4×2) -Einheitszelle unterscheiden sich von denen in der von FÖLSCH *et al.* vorgeschlagenen Anordnung [21, 23]. Die (4×2) -Struktur ist relaxiert und weist eine Reihe von verschiedenen Abständen zur Oberfläche auf [173].

Eine $c(4 \times 2)$ -Struktur in einer Doppellage wird mit einem Minimum von 49.2 kJ/mol in Potentialrechnungen gegenüber einer (1×1) -Struktur als die günstigere Formation gefunden [172]. Der Adsorptionsplatz eines H_2O -Moleküls in der optimierten (1×1) -Anordnung ist etwas versetzt über einem Na^+ -Ion mit einem Abstand des Schwerpunktes zur Oberfläche von 2.61 Å. Die Molekülebene ist parallel zu dieser orientiert. Das Potentialminimum beträgt 44.9 kJ/mol, wobei der überwiegende Anteil (71%) durch die Molekül-Substrat Wechselwirkung hervorgebracht wird. Dies ändert sich in der $c(4 \times 2)$ -Struktur, wo der Anteil der Molekül-Substrat-Wechselwirkung am Potential weitaus geringer ist als die Molekül-Molekül-Wechselwirkung mit 77%.

Der von WASSERMANN *et al.* mittels *Molecular-Dynamics*-Simulationen beschriebene Adsorptionsprozeß der 2D-Kondensationsphase ist in folgende Abschnitte unterteilbar [174]: In der verdünnten 2D-Phase ($\theta < 0.5$) sind die adsorbierten Wassermoleküle mit zur Oberflächennormalen parallel ausgerichteten („stehenden“) Dipolen über den Kationen lokalisiert. Bei $\theta = 0.5$ beginnt die Ausbildung der Monoschichtstruktur, in der die Dipole mit $15^\circ - 16^\circ$ zur Oberfläche hin geneigt sind. Die Formung der Doppellage mit $c(4 \times 2)$ -Einheitszelle verbunden mit einem geringfügigen Aufrichten der Dipolmomente erfolgt bei $\theta = 1$. Die Orientierung der Dipole ist in Übereinstimmung mit den Messungen von HEIDBERG und HÄSER [19, 20].

Nach SINDO1-Rechnungen sind in der Submonolage isolierte H_2O -Moleküle zur Oberflächennormalen geneigt, die Sauerstoffatome befinden sich zentral über den Na^+ -Ionen [179]. Die Adsorptionswärme in der Submonolage ist in Übereinstimmung mit den HAS-Messungen [22] größer als in der Monolage. Die Unterschiede zwischen den Energien der (1×1) -, (2×1) - und (4×2) -Strukturen sind auch hier gering (0.4 kJ/mol), ohne daß eine Doppellagenstruktur betrachtet wurde [179]. Eine simultane Rotation von einer (1×1) - in eine (2×1) -Struktur hat mit ca. 1.5 kJ/mol eine nur geringe Barriere [179].

Bei Untersuchungen zur Adsorption von Wasser an NaCl(100)-Spaltflächen unter ambienten Bedingungen ($T = 25^\circ \text{C}$, $p(\text{H}_2\text{O}) \approx 10 \text{ mbar}$) konnte ein Frequenzshift in den IR-Spektren im Streckschwingungsbereich bei Erhöhung der Belegung mit Steigerung des H_2O -Partialdruckes beobachtet werden [181]. Dies wird als Hinweis auf eine Veränderung der Bindungsverhältnisse im Adsorbat bei Zunahme der Teilchenzahl auf der Oberfläche gewertet. Die Auswertung der integralen Intensität der adsorbierten Phase unter Verwendung des Absorptionsquerschnittes der flüssigen Phase von H_2O zur Berechnung von θ , läßt, da eine Verschiebung der Frequenz schon bei $\theta < 1$ einsetzt, ein Vollmer-Weber-Wachstum als Mechanismus der Adsorption von H_2O vermuten [181]. Ein Anwachsen der Oberflächenleitfähigkeit unter vergleichbaren Bedingungen [182] wird ab $\theta = 2$ angenommen. Nach PETERS und EWING

kommt es zu einer Herauslösung von Substrationen und deren Einbindung in die H₂O-Doppellage [181]. Dieser Effekt würde eine Substrat-Oberflächenveränderung bedeuten. Tatsächlich wird ein Einfluß von Wasser auf die NaCl-Oberflächenstruktur in Raster-Kraft-Mikroskop-(AFM)-Untersuchungen sichtbar. Ab einer relativen Luftfeuchtigkeit von 30%-40% wird eine Wanderung von Stufen auf der NaCl-Spaltfläche beobachtet [15-17]. Bei gleichen Werten der relativen Luftfeuchtigkeit wird in der Arbeit von BARRACLOUGH und HALL das Einsetzen der 2D-Kondensation des adsorbierten Wassers beobachtet [175] und von PETERS und EWING eine Belegung von $\theta = 3$ [181]. Die Messungen von GREEN und BAUER weisen bei 30% Luftfeuchtigkeit unabhängig von der Expositionsdauer eine konstante Belegung massenspektroskopisch nach [183].

Bei höherer relativer Luftfeuchtigkeit (~73%) verschwindet die Stufenstruktur [184]. Hier setzt das Auflösen der Oberfläche ein. Ab diesem Wert wird in den IR-Spektren von PETERS und EWING auch keine weitere Änderung der Absorptionsfrequenz beobachtet [181].

Neben den Experimenten unter ambienten Bedingungen wurden bereits Beeinflussungen der Oberflächen bei extrem geringen Wasser-Partialdrücken und tiefen Proben temperaturen unter UHV-Bedingungen mit Hilfe von CO₂ als „Sondenmolekül“ an NaCl(100)-Flächen qualitativ nachgewiesen [37] und durch neue AFM-Untersuchungen bestätigt: Nach Exposition von NaCl(100)-Flächen in H₂O-Atmosphäre bei sehr geringen Drücken wird eine Abrundung in der scharfen Stufenformen zu weicheren Strukturen unter Einfluß des adsorbierten Wassers gefunden [15].

Kapitel 5

PIRSS-Untersuchungen zur Adsorption von H_2O an NaCl-Film/NaCl(100) und zur Adsorption von H_2O an NaCl(100) - Spaltflächen.

Die in diesem Kapitel beschriebenen PIRSS-Untersuchungen wurden am Pumpstand I an UHV-Einkristallspaltflächen (Untersuchungen zum Adsorbat $H_2O/NaCl(100)$) bzw. an einem auf NaCl(100)-UHV-Spaltflächen aufgedampften NaCl-Film (Untersuchungen zum Adsorbat $H_2O/NaCl$ -Film/NaCl(100)) mit dem FTIR-Spektrometer BRUKER IFS 120 HR durchgeführt. Dieses Gerät ist wegen der geringen Restgaskonzentration im Strahlengang besonders geeignet, auch im Bereich der Absorptionen gasförmigen H_2O eine besonders stabile Basislinie zu liefern [57].

Der Kristall ist in der benutzten Kryostat-Probenhalterkonfiguration von zwei konzentrisch angebrachten Kühltischen umgeben. Diese sind zum Erreichen sehr tiefer Temperaturen ($T < 30$ K), die für einen Teil der Experimente angestrebt wurden, notwendig, erschweren allerdings eine Abschätzung des absoluten Druckes vor der Probe. Entsprechend den Erfahrungen am System $CO_2/NaCl(100)$ erhöht sich der zeitliche Aufwand zur Einstellung eines Druckgleichgewichtes mindestens um einen Faktor 10 [37]. Damit ist die Möglichkeit der Einstellung von (p,T)-Punkten im Phasendiagramm, insbesondere aber die Messung von Isothermen erheblich erschwert. Die Abhängigkeit der integralen Intensität, d.h. die Belegung, vom H_2O -Partialdruck bei konstanter Temperatur konnte daher nicht untersucht werden. Auch konnte keine Eichung der Thermoelemente *in situ*, die auch die jeweilige Kontaktierung der Probe mit einbeziehen würde, anhand der eingestellten Partialdrücke durchgeführt werden. Die angegebenen Temperaturen entsprechen Erfahrungswerten und weisen daher verhältnismäßig große Fehlerbalken auf. Im Bereich von 150 K kann eine Unsicherheit von ± 2 K, im Bereich von 80 K eine Unsicherheit von ± 1 K angegeben werden.

Im ersten Abschnitt des Kapitels werden Untersuchungen zur Adsorption von H_2O an NaCl-Film/NaCl(100) vorgestellt. Diese wurden mit dem Ziel der Charakterisierung der bislang nur bei Adsorption von H_2O an NaCl-Filmen beobachteten Schwingungsübergänge freier OH-Gruppen durchgeführt, da sich in der Literatur zum Auftreten dieser Banden kein einheitliches Bild ergibt [177, 185].

Anschließend werden Messungen zur Adsorption von H_2O an NaCl(100)-Spaltflächen beschrieben, die die ersten erfolgreich durchgeführten Charakterisierungen dieses Adsorptionssystems darstellen (vgl. [186]). Besonderen Wert wurde auf den Vergleich mit dem spektroskopischen Verhalten von $D_2O/NaCl(100)$ -Spaltflächen [19, 20] gelegt, um einen Isotopeneffekt in der Ausbildung von Bindungen im Adsorbat auszuschließen und weitere Untersuchun-

gen am System $D_2O/NaCl(100)$ einordnen zu können. Weitergehende Informationen über das Wachstumsverhalten der 2D-Phase von $H_2O/NaCl(100)$ wurden erhalten, in dem erstmals das gut verstandene System $CO_2/NaCl(100)$ über die Koadsorption von CO_2 auf mit Wasser vorbelegten $NaCl$ -Oberflächen als Analyseverfahren eingesetzt wurde (Abschnitt 5.4.).

5.1. $H_2O/NaCl$ -Film/ $NaCl(100)$.

5.1.1. Literatur.

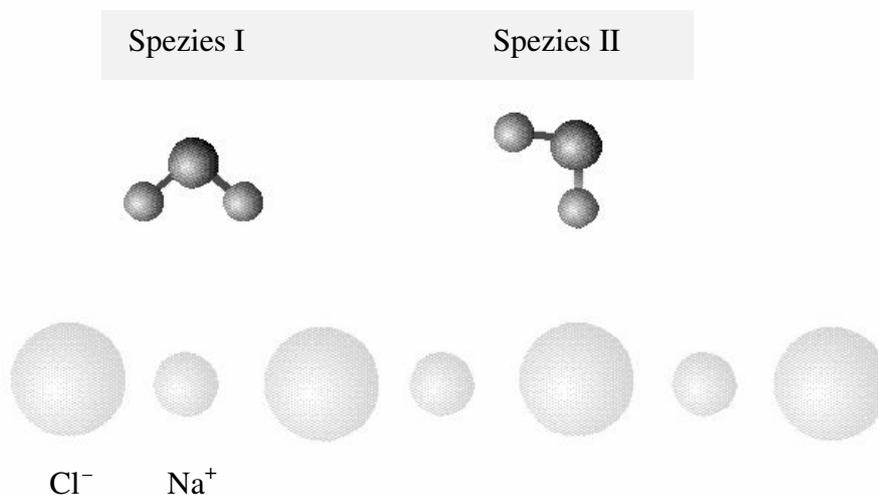


Abb. 5.1. Orientierung der Wassermoleküle auf der $NaCl(100)$ -Oberfläche nach [185].

Erste infrarotspektroskopische Untersuchungen zur Adsorption von H_2O an $NaCl$ -Filmen wurden 1976 von SMART und SHEPPARD veröffentlicht [185]. Sie beobachteten einen Rotshift der Absorptionsfrequenzen der Streckerschwingungsbanden und einen Blaushift der Knickschwingungsbanden des adsorbierten H_2O relativ zu den Frequenzen der Gasphase. Im Bereich der Streckerschwingungen zeigten sich insgesamt 3 Maxima bei 3695 cm^{-1} , 3500 cm^{-1} und 3400 cm^{-1} , die unterschiedlichen Adsorbatspezies zugeordnet wurden (Tabelle 5.1 und Abb. 5.1). Die hochfrequente Absorption bei 3695 cm^{-1} wird der Schwingung freier OH-Gruppen der nur mit einer Wasserstoffbrücke zu einem Anion gebundenen H_2O -Spezies zugeordnet (Spezies II in Abb. 5.1). Dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von BUCH und DEVLIN, die für die freien OH-Streckerschwingung an der Oberfläche von amorphem Eis vergleichbare Banden beobachtet haben [187, 188].

Das Maximum bei 3500 cm^{-1} wurde ebenfalls der nur zum Teil verbrückten Spezies (Spezies II) zugeschrieben. Die breitere Bande bei 3400 cm^{-1} soll durch die mit zwei Wasserstoffbrücken symmetrisch zu den Anionen gebundene Spezies verursacht werden (Spezies I in Abb.

5.1). Diese Absorption wurde dabei gemeinsam der Streckschwingungen ν_1 und ν_3 zugeschrieben. DAI *et al.* fanden eine weitere Absorption bei 3667 cm^{-1} , die die Bildung von OH^- an der Oberfläche anzeigt [177]. Während DAI *et al.* von einem Austausch von Cl^- -Ionen ausgehen, ist auch die Dissoziation an schon vorhandenen Farbzentren denkbar [12].

Literaturwerte	Spezies	$H_2O/NaCl\text{-Film}/NaCl(100)$	
3695 cm^{-1}	II	$a_1: 3695\text{ cm}^{-1}; a_{1s}: 3689\text{ cm}^{-1}$	
3667 cm^{-1}	OH^-	$a_2: 3670\text{ cm}^{-1}$	
3500 cm^{-1}	II	$b_1: 3500\text{ cm}^{-1}$	
3400 cm^{-1}	I	$b_2: 3400\text{ cm}^{-1}$	
		$c: \sim 3300\text{ cm}^{-1}$	

a) b)

Tab. 5.1. a) Frequenzen der IR-Streckschwingungsbanden des Adsorbats $H_2O/NaCl\text{-Film}$ [177, 185]. b) Frequenzen der Banden aus den Anpassungen an die gemessenen Spektren. Erläuterungen siehe Text.

In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Adsorption von H_2O an $NaCl\text{-Film}/NaCl(100)$ gelingt es, diese Ergebnisse zu reproduzieren und anhand des Desorptionsverhaltens der Absorptionsbanden die Interpretationen und die Zuordnungen von DAI *et al.* zu bestätigen sowie eine bislang nicht aufgezeigte Bande zuzuordnen.

5.1.2. Adsorption.

Die in Abbildung 5.2 dargestellten Infrarot-Spektren (FTIR-Messungen bei konstanter Polarisation, kurz: IRS) im Streckschwingungsbereich des adsorbierten H_2O zeigen das Aufwuchsverhalten von $H_2O/NaCl\text{-Film}/NaCl(100)$ bei einer Temperatur von $160\text{ K} \pm 2\text{ K}$. Der Partialdruck von H_2O außerhalb der Kühltische betrug $5.3 \cdot 10^{-9}\text{ mbar}$ bis $9.3 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$. Ein Vergleich mit den Spektren von DAI *et al.* [177], die bei vergleichbarer Bandenform die Belegung an den Terrassenplätzen zu $\theta < 0.02$ abgeschätzt haben, läßt die in dieser Abbildung maximal erreichte Belegung zumindest in gleicher Größenordnung abschätzen. Der diffuse Anteil der Bande im Bereich B in der Abbildung, der auf mehrfach verbrückte Wasserstoffmoleküle zurückzuführen ist, wird bei höherer Belegung vermutlich deutlich stärker ausgeprägt sein. Die in der Abbildung gekennzeichneten 3 Bereiche lassen sich folgendermaßen beschreiben: Im Bereich A um 3700 cm^{-1} zeigen sich zwei Banden, nämlich die Bande a_1 bei 3695 cm^{-1} und die Bande a_2 bei 3671 cm^{-1} , wobei die höherfrequente Bande eine Schulter bei 3689 cm^{-1} (Bande a_{1s}) aufweist. Die durch Anpassung von Voigt-Funktionen ermittelten FWHM der Banden betragen $\Gamma = 7\text{ cm}^{-1}$ (a_1) und $\Gamma = 31\text{ cm}^{-1}$ (a_2) sowie für die Schulter a_{1s} $\Gamma = 11\text{ cm}^{-1}$.

Im Bereich B wird zunächst nur eine einzige Bande bei 3500 cm^{-1} (Bande b_1) mit einer FWHM von $\Gamma \approx 60\text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Erst mit Zunahme der Belegung wird eine sehr breite Bande mit einem Maximum bei 3400 cm^{-1} (Bande b_2) sichtbar. Zusätzlich ist eine Intensitätserhöhung im Bereich C zwischen 3300 cm^{-1} und 3050 cm^{-1} zu beobachten (Bande c). Mit steigender Belegung (Abb. 5.2b) wächst die breite Bande b_2 bei 3400 cm^{-1} gegenüber den Banden im Bereich A sowie der Bande b_1 deutlicher an. Neben einem Maximum bei 3440 cm^{-1} zeigen sich Schultern bei 3360 cm^{-1} und 3280 cm^{-1} .

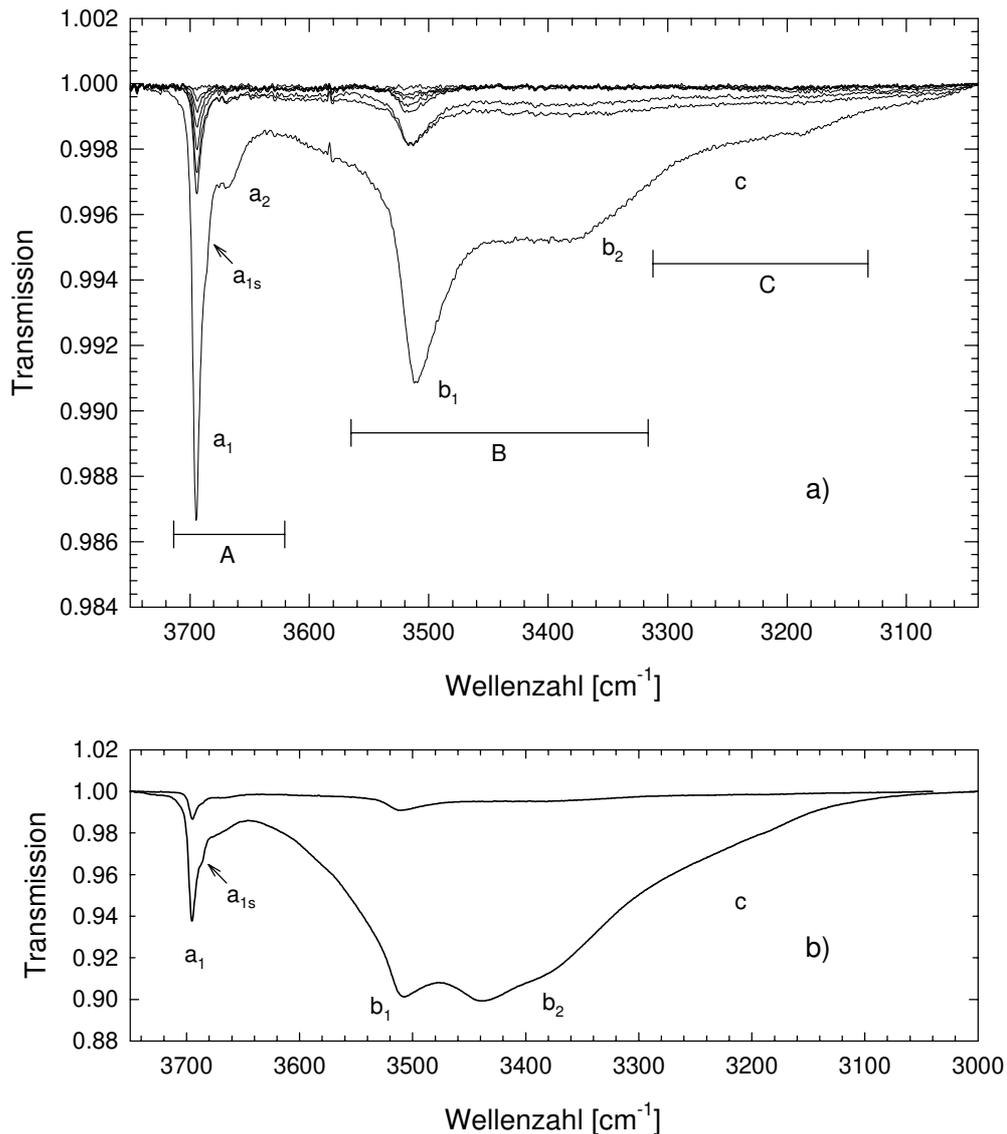


Abb. 5.2. IR-Spektren konstanter Polarisation von $H_2O/NaCl$ -Film/ $NaCl(100)$ zum Aufwachsen der 2D-Phase unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen. $T = 160\text{ K} \pm 2\text{ K}$. $3 \cdot 10^{-10}\text{ mbar} \leq p(H_2O) \leq 8 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$. Auflösung (Res.) = 1 cm^{-1} , $\delta_1 = 48^\circ$. Feste Polarisation. Bild a: sehr geringe Belegung. Bild b: Spektrum bei höherer Belegung. Erläuterungen siehe Text.

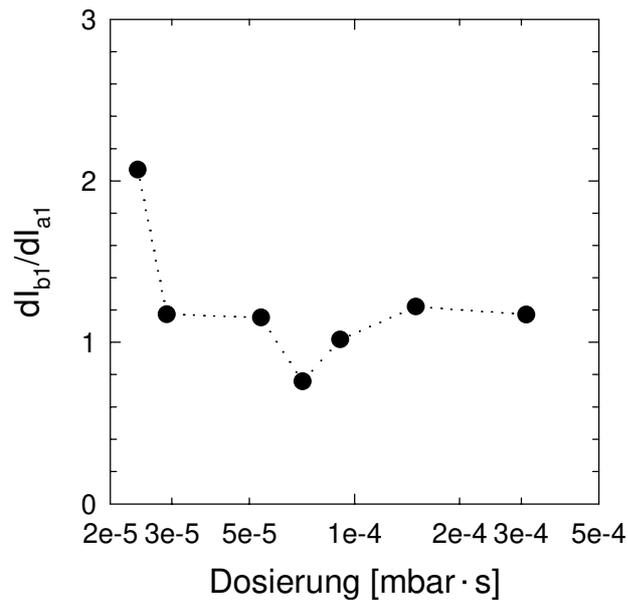


Abb. 5.3. Verhältnis der relativen Intensitätsänderungen der Banden b_1 zu a_1 bei H_2O -Dosierung.

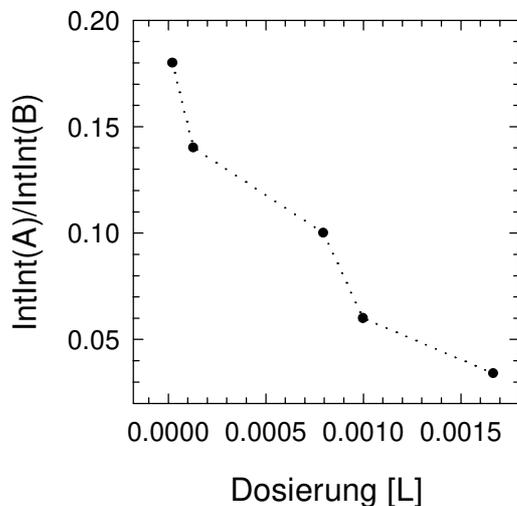


Abb. 5.4 Verhältnis der integralen Intensitäten von H_2O bei Adsorption. Bereiche A und B sind oben definiert.

In Abbildung 5.3 ist das Verhältnis der Änderung der integralen Intensitäten zwischen den Banden a_1 und b_1 bei geringer Belegung gezeigt. Der Quotient aus den Intensitätsänderungen liegt im Bereich des Wertes 1, so daß auf ein nahezu paralleles Wachstum von b_1 und a_1 geschlossen werden kann. Dieses Verhalten ist verständlich, wenn beide Banden einer Adsorbatspezies (Spezies II) zugeordnet werden [185] (s. Tabelle 5.1), wobei die stärker rotverschobene Bande b_1 durch die Schwingung der verbrückten Bindung hervorgerufen wird. Dies würde dem Verhalten von Dimeren entsprechen. So fanden VAN THIEL *et al.* für die in einer Stickstoffmatrix isolierten Dimere im Streckschwingungsbereich Banden bei 3691

cm^{-1} und $3545 cm^{-1}$ [189]. Die deutliche Differenz zu den beobachteten Frequenzen, läßt eine Bindung zu den Cl^- -Ionen der NaCl-Oberfläche vermuten [185].

Eine Belegungszunahme führt zur Erhöhung des Anteils der Bande b_2 an der Gesamtintensität. Abbildung 5.4 zeigt, daß sich mit Zunahme der Belegung das Intensitätsverhältnis der Bereiche A und B von anfänglich ca. 0.2 auf weniger als 0.02 reduziert. In den Arbeiten von

DAI *et al.* wird gleichzeitig sogar eine Abnahme der Anteile der Banden bei 3500 cm^{-1} und 3700 cm^{-1} [177] beobachtet, die hier vermutlich aufgrund einer geringeren Bedeckung nicht gemessen wurde.

5.1.3. Desorption.

Die Veränderung der Bandenintensität bei Desorption unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen bei kontinuierlicher Temperaturerhöhung ($\sim 0.1\text{ K/min}$) und gleichzeitigem Abpumpen der desorbierenden Teilchen, sollte erste Aussagen über die Bindungsverhältnisse zur Oberfläche der zu den separierten Banden assoziierten Adsorbat-Spezies ermöglichen. In Abbildung 5.5a und 5.5b ist die Entwicklung der Absorptionen dargestellt. Ausgehend von der in Abb. 5.2 gezeigten Maximalbelegung verringert sich die Intensität der Banden umgekehrt zum Verhalten bei Adsorption. Die Intensität der Bande b_2 nimmt gegenüber b_1 und den Banden im Bereich A stärker ab. Bei Belegungen $\theta \leq 0.02$ nimmt die Bande a_1 deutlich schneller ab als Bande a_2 , was vermutlich auf eine höhere Desorptionsrate zurückgeführt werden kann. In dem in dieser Folge letzten Spektrum (bei $T \approx 300\text{ K}$) sind keine Intensitäten im Bereich A mehr zu beobachten.

Im Bereich B zeigt sich bei Desorption eine Abnahme der Bande bei 3500 cm^{-1} . Jedoch verbleibt bei genauerer Betrachtung eine Restintensität in Form sehr schwacher, breiter Banden bei 3380 cm^{-1} und 3480 cm^{-1} sowie ein relativ starker Untergrund.

Die Entwicklung der integralen Intensitäten der Banden a_1 , a_{1s} und a_2 bei Temperaturerhöhung anhand von Entfaltungen mit Voigt-Funktionen ist in Abbildung 5.6 für geringe Belegung zusammengefaßt. Die Abnahme der Intensitäten der drei Absorptionen verläuft nur zwischen 190 K und 205 K relativ gleichmäßig. Ab ca. 210 K sinkt die Intensität der Bande a_1 (3695 cm^{-1}) deutlich stärker als die von a_{1s} und a_2 ; oberhalb 220 K kann Bande a_1 bei 3695 cm^{-1} nicht mehr nachgewiesen werden. Über den gesamten Temperaturbereich verhalten sich nur die Banden a_{1s} und a_2 gleich, so daß angenommen werden kann, daß diese Adsorbatspezies eine ähnliche Desorptions-Aktivierungsenergie aufweisen.

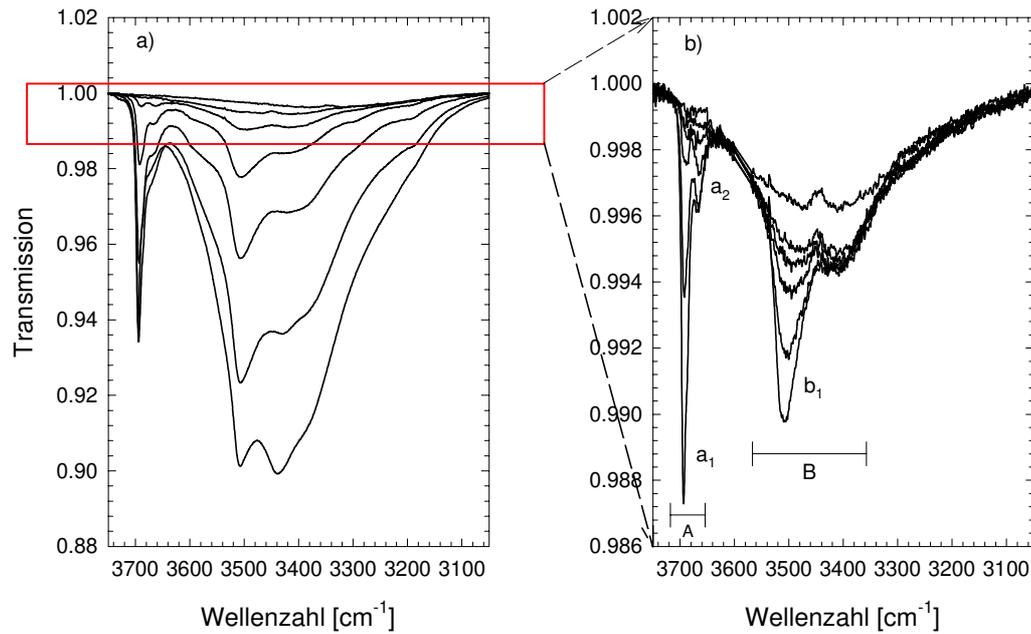


Abb. 5.5. IRS-Spektren vom Adsorbat $H_2O/NaCl$ -Film/ $NaCl(100)$. Desorption unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen bei Temperaturerhöhung von $160\text{ K} \pm 2\text{ K}$ auf ca. 300 K (ca. 0.1 K/min). a) Hohe Belegung; Res. = 2 cm^{-1} . b) Geringe Belegung; Res. = 1.5 cm^{-1} .

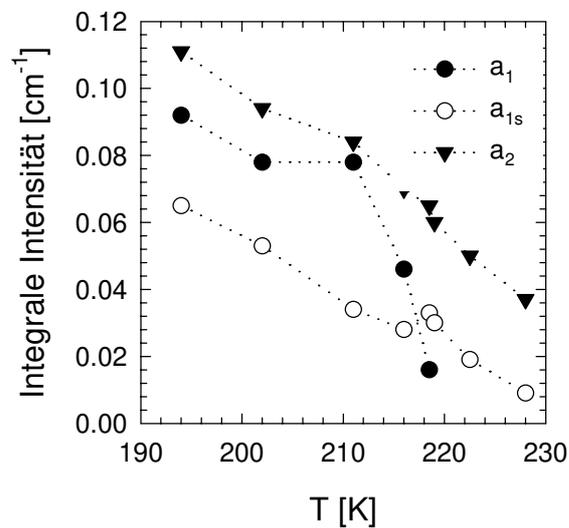


Abb. 5.6. Integrale Intensität der Banden im Bereich A bei Temperaturerhöhung unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen. $P(H_2O) \approx 7 \cdot 10^{-9}\text{ mbar} - 4 \cdot 10^{-9}\text{ mbar}$.

5.1.4. Diskussion.

Die aus den IRS-Untersuchungen zur Adsorption von H_2O an $NaCl$ -Film/ $NaCl(100)$ erhaltenen Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den in der Literatur beschriebenen spektralen Charakteristika. Eine genauere Betrachtung der Ergebnisse legt außerdem ein bislang noch nicht beobachtetes Bandenverhältnis in den Spektren der H_2O -2D-Phase bei sehr geringer Bedeckung offen. Zum einen ist neben der bei 3670 cm^{-1} gefundenen Bande (a_2), die einem relativ fest gebundenen Adsorbat, wahrscheinlich einer dissoziierten Spezies, zugeschrieben wird [177], eine weitere Bande (a_{1s}) bei 3689 cm^{-1} zu beobachten, die ein vergleichbares Temperaturverhalten aufweist. Somit kann angenommen werden, daß für diese eine ähnliche Desorptions-Aktivierungsenergie vorliegt und es sich vermutlich gleichfalls um eine dissoziierte Spezies handelt. Gleichzeitig bleibt auch bei Probertemperaturen um 300 K bei einem H_2O -Partialdruck um $4 \cdot 10^{-9}\text{ mbar}$ eine Restintensität mit Maxima bei 3480 cm^{-1} und 3380 cm^{-1} erhalten. Diese Banden werden beim *Adsorptionsprozeß* nicht zusammen mit den oben beschriebenen Absorptionen beobachtet. Möglicherweise handelt es sich hier um Schwingungsübergänge nicht-dissoziierter H_2O -Moleküle, die an niedriger koordinierte Plätze (Defekte) gebunden werden. Insgesamt kann aufgrund einer möglichen Vielzahl verschiedener Adsorptionsplätze auf der polykristallinen $NaCl$ -Oberfläche keine endgültige Zuordnung der beschriebenen Absorptionsbanden erfolgen. Zu diskutieren ist in diesem Zusammenhang, ob schon durch das Auftreten einer Restintensität bei 300 K eine Veränderung der Oberfläche aufgezeigt wird.

Bei Adsorption von H_2O wird zunächst analog zur Arbeit von DAI *et al.* ein gleichmäßiges Wachstum aller Banden bei sehr geringer Belegung beobachtet, wobei die Bande bei 3400 cm^{-1} nur qualitativ zu erfassen ist. Die von DAI *et al.* vorgeschlagene Interpretation der Inselbildung führt in diesem Bild schließlich zu einer Integration der freien OH-Gruppen in die Inseln sowie eventuell zur Ausbildung von Brückenbindungen zu diesen, woraus eine Abnahme des Verhältnisses zwischen den Intensitäten der Banden der Spezies II und der der Spezies I resultiert. Denkbar ist auch, daß die nur teilweise verbrückte Adsorbatspezies (Spezies II) ausschließlich an Inselrändern zu finden ist, so daß es bei einer Belegungszunahme zu einer Verringerung des Verhältnisses Außenfläche zu Ausdehnung der Inseln kommt. Gleichwohl würde in diesen Fällen bei einer vollständig belegten Oberfläche keine Absorptionen der Spezies II vorzufinden sein. Die bislang bekannten Untersuchungen zeigen diesbezüglich ein widersprüchliches Bild: Während DAI *et al.* keine freien OH-Schwingungen für Belegungen $\theta > 0.4$ beobachtet [177], werden am System $D_2O/NaCl$ -Film/ $NaCl(100)$ von HÄSER noch bei höherer Bedeckung Absorptionen im Bereich der freien OD-Schwingungen gefunden [20].

5.2. $H_2O/NaCl(100)$: 3D-Kondensationsphase.

5.2.1. Kristallines Eis.

Vor der Beschreibung der H_2O -2D-Phase an $NaCl(100)$ -Spaltflächen ist es sinnvoll, die 3D-Kondensation an der $NaCl(100)$ -Spaltfläche näher zu beschreiben, da ein Vergleich der Bandenform und -lage als erstes auch im Vergleich mit den Gasphasenspektren qualitative Aussagen über die Bindungsstärke im Adsorbat ermöglicht. Die Kondensation eines Adsorptivs auf einem im IR-Bereich transparenten Medium in Transmissionsanordnung bei schrägem Einfallswinkel gestattet eine Betrachtung der Polarisationsabhängigkeit der Absorptionsbanden. Die erste Frage, die sich anhand der erhaltenen Spektren ergibt, ist die nach der Konfiguration, in der sich H_2O auf der $NaCl$ -Oberfläche bei Kondensation ordnet. In Abbildung 5.7 ist daher zunächst ein Summen-Spektrum (Addition der p- und s-Polarisations-Banden) des 3D-Kondensates auf einer $NaCl(100)$ -Fläche, das bei einer Temperatur von $150\text{ K} \pm 2\text{ K}$ bei einem nur kurzzeitig eingestellten H_2O -Partialdruck von $2.0 \cdot 10^{-7}$ mbar außerhalb der Kühltische präpariert wurde, im Vergleich zum Spektrum von polykristallinem Eis I_h dargestellt. Aus dem Phasendiagramm für Eis geht hervor, daß sich unter den eingestellten experimentellen Bedingungen Eis I_h ausbilden sollte.

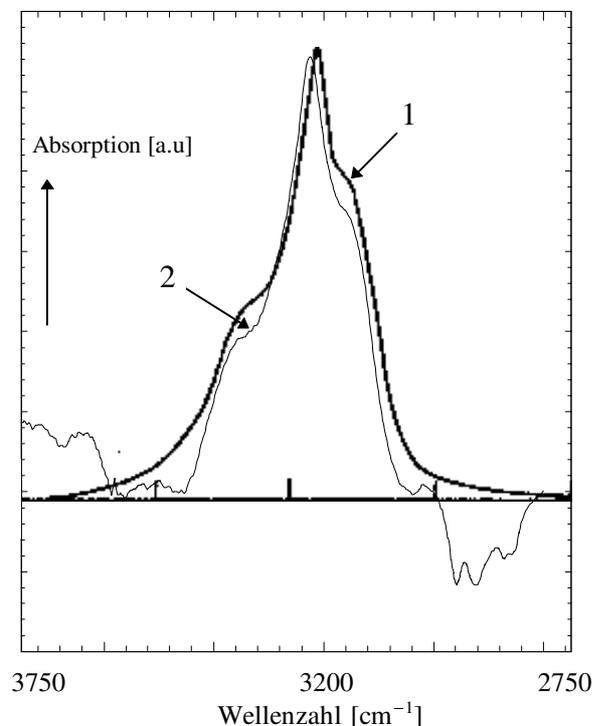


Abb. 5.7. Absorptionen des H_2O -3D-Festkörpers. Spektrum 1: polykristallines Eis I_h bei $T = 95\text{ K} \pm 2\text{ K}$. Aus: [190]. Spektrum 2: 3D-Phase $H_2O/NaCl(100)$ bei $150\text{ K} \pm 2\text{ K}$. Summenspektrum der Absorptionen in s- und p-Polarisation.

Da die Unterlage, die $NaCl(100)$ -Fläche oder die 2D-Kondensationsphase des darauf adsorbierten H_2O , bezüglich der Gitterkonstanten keine ideale Basis für das Ausbilden der bekannten Festkörperstrukturen darstellt, ist eine zumindest in den ersten Schichten von dem idealen Kristall abweichende Strukturbildung ähnlich wie beim epitaktischen Aufwachsen von Eis auf $Ru(001)$ oder $Pt(111)$ [161] nicht auszuschließen. Die Kombination der Spektren in s- und p-Polarisation in Abbildung 5.7 zeigt jedoch eine deutliche Ähnlichkeit mit den bekannten Spektren von Eis I, wobei die Schichtdicke anhand der integralen Intensität mit dem Absorptionsquerschnitt von Eis I (Tab. 3.5) zu ca. 4 - 6 Lagen abgeschätzt werden kann. Sowohl in der Frequenz als auch in der Breite und Form der Bande besteht eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den gemessenen Absorptionen des polykristallinen Eis I. Die in der Literatur beschriebenen Messungen zu den Eiskonfigurationen II bis IX als auch zu denen des amorphen Eises zeigen, daß die Struktur der des Eis I entsprechen muß. Allerdings erlauben die Schwingungsspektren keine Unterscheidung zwischen der hexagonalen oder kubischen Kristallstruktur, die beide die gleichen Spektren liefern würden [191]. Eine von dieser idealen Konfiguration abweichende Struktur würde, wie die Spektren von Eis II bis Eis IX zeigen [191], die Brückenbindungen schwächen und die Bandenposition zu höheren Frequenzen verschieben sowie im Fall von amorphen Eis die Absorption verbreitern. In den hier vorgestellten Spektren werden auch keine Absorptionen beobachtet, die auf unverbrückte OH-Gruppen hinweisen, die in den Spektren von amorphen Eis gefunden wurden [188]. Die geringfügigen Abweichungen in den Peakfrequenzen zwischen den beiden Spektren in Abbildung 5.7 können auf die unterschiedlichen Temperaturen zurückgeführt werden, die zu Frequenzverschiebungen der Streckschwingungsbanden von Eis führen [190].

Abbildung 5.8 zeigt getrennt die polarisationsabhängigen Spektren der 3D-Phase bei $150 K \pm 2 K$, die dabei innerhalb des Meßzeitraumes im Rahmen der Meßgenauigkeit stabil ist. Die Spektren weisen eine deutliche Polarisationsabhängigkeit auf. Während sich die integralen Intensitäten insgesamt mit 1.01 cm^{-1} in p-Polarisation und 0.97 cm^{-1} in s-Polarisation nur wenig unterscheiden, zeigen einzelne Bereiche der Absorptionen deutliche Unterschiede in der Intensität. Aufgrund der breiten Absorptionen ist eine quantitative Aussage darüber nur schwer möglich, zumal bislang auch in der Literatur nur eine grobe Unterscheidung und eine Zuordnung zu einzelnen Moden gelang (vgl. Kap.3.2). Die folgende Beschreibung einzelner Bereiche durch die Entfaltung mit Hilfe von 4 Voigt-Funktionen, die minimale Anzahl, mit der eine befriedigende Anpassung (s. Abb. 5.9) erfolgen konnte, hat daher eher tentativen Charakter. Die vier Voigt-Funktionen haben Maxima in beiden Polarisationen bei 3150 cm^{-1} , 3225 cm^{-1} , 3260 cm^{-1} bis 3290 cm^{-1} und 3370 cm^{-1} .

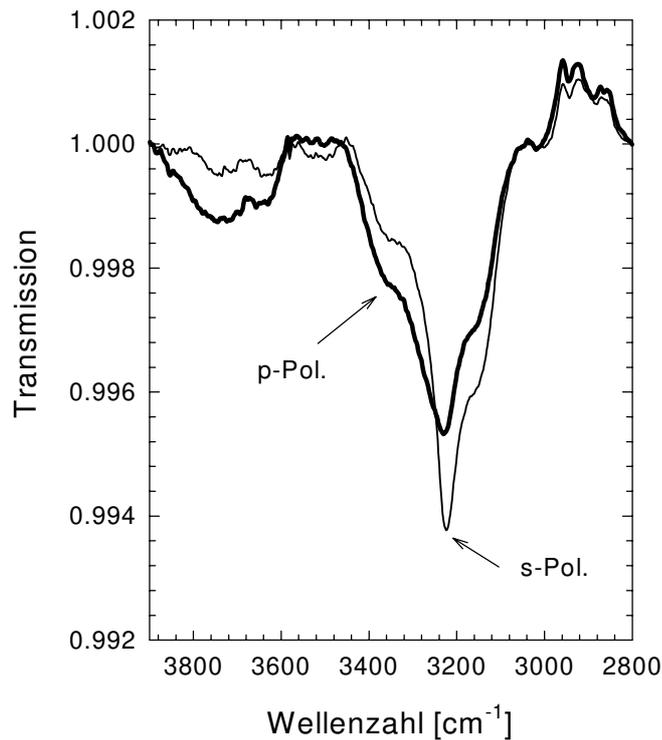


Abb. 5.8. PIRS-Spektren des 3D-Kondensats $H_2O/NaCl(100)$. *p*- und *s*-Polarisation. $T = 150\text{ K} \pm 2\text{ K}$. $p(H_2O) = 6 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$. $\delta_1 = 50^\circ$.

Die mit Hilfe der Entfaltung ermittelten Frequenzlagen stimmen mit den mittels Raman-Spektroskopie [149] für die kollektiven Schwingungen gefundenen Werte nur grob überein (Abschn. 3.2.1). Die Werte für die integrale Intensität der einzelnen angepaßten Funktionen sind in Tabelle 5.2 angegeben. Bei der Bande um 3370 cm^{-1} ergibt sich eine signifikante Differenz zwischen den beiden Polarisationen. Die Bande in *s*-Polarisation besitzt nur 50% der integralen Intensität der Bande in *p*-Polarisation. Die Unterschiede in den integralen Intensitäten der anderen Banden sind mit bis zu 30% geringer (bei 3225 cm^{-1} und 3260 cm^{-1}). Die Banden bei 3225 cm^{-1} und 3370 cm^{-1} weisen höhere integrale Intensitäten in *p*-Polarisation auf. Die Absorptionsbereiche sind daher Schwingungen mit zur Oberfläche geringfügig geneigten Übergangsdipolen zuzuordnen. Die beiden anderen Schwingungen haben dagegen einen höheren Anteil des Übergangsdipols parallel zur Oberfläche.

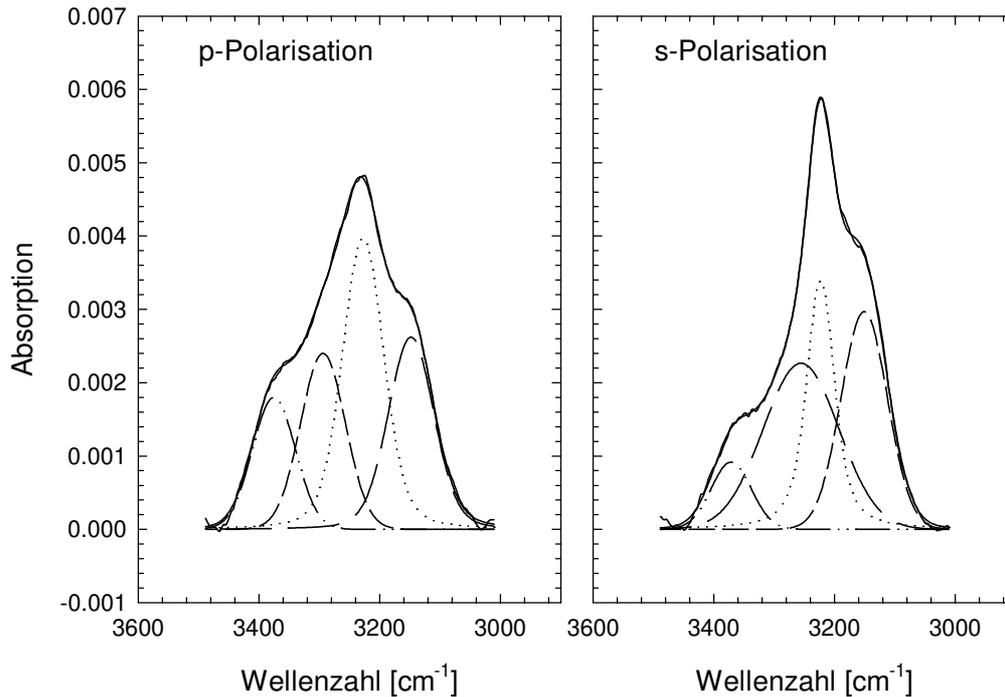


Abb. 5.9. PIRS-Spektren des 3D-Kondensats $H_2O/NaCl(100)$. $T = 150 \pm 2$ K. $p(H_2O) = 6 \cdot 10^{-8}$ mbar. p -Polarisation und s -Polarisation. Entfaltung mit 4 Voigt-Funktionen.

Insgesamt kann man von einer Vorzugsorientierung der Übergangsdipolmomente und damit auch von einer Vorzugsorientierung der Moleküle in der 3D-Kondensationsphase ausgegangen werden. Offenbar spielt die $NaCl(100)$ -Unterlage mit einem H_2O -2D-Adsorbat unter den hier eingestellten experimentellen Bedingungen für das Aufwachsen des Festkörpers hinsichtlich der Ausbildung der Molekülorientierungen eine Rolle. Denkbar wäre, daß die der 3D-Kondensation vorgelagerte 2D-Adsorptionsphase den kondensierenden H_2O -Molekülen eine der Gitterebene des Eis I ähnlich angeordnete Adsorptionsplatz-Geometrie anbietet und damit zumindest eine Nahordnung des Kondensates unterstützt. Die von FÖLSCH, STOCK und HENZLER vorgeschlagene Doppellagenstruktur z.B. weist im Vergleich zum 3D-Kondensat Abweichungen in den O–O-Abständen von nur ca. 9% auf und wäre daher als Unterlage für eine bevorzugte Anordnung des Kondensates denkbar.

Freq. [cm^{-1}]	3150	3225	3260-3290	3370
Integ. Int. p-Pol. [cm^{-1}]	0.26	0.37	0.22	0.16
Integ. Int. s-Pol. [cm^{-1}]	0.29	0.24	0.36	0.08

Tab. 5.2. Frequenzen und integrale Intensitäten der angepaßten Voigt-Funktionen in Abbildung 5.9.

5.2.2. Amorphes Eis.

Erfolgt die Kondensation auf der NaCl-Oberfläche bei deutlich tieferer Temperatur, wird im Vergleich zu Eis I_h ein deutlich anderes spektrales Verhalten beobachtet. Die Absorptionen einer bei 120 K erhaltenen Kondensationsphase weisen nur noch eine geringe Polarisationsabhängigkeit auf (Abb. 5.10). Es entsteht bei dieser Temperatur amorphes Eis. Die Banden sind unstrukturiert und breit.

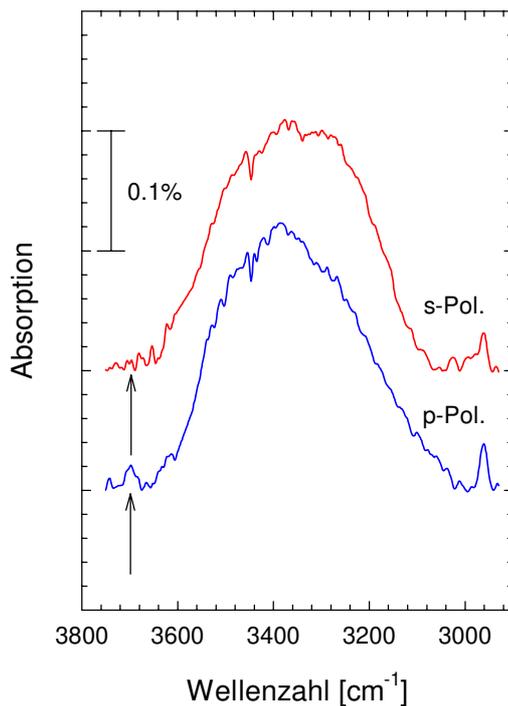


Abb. 5.10. $H_2O/NaCl(100)$. *p*- und *s*-Polarisation. Kondensat bei $T = 120$ K ± 2 K präpariert.

In *p*-Polarisation zeigt sich bei ca. 3698 cm^{-1} eine wenig intensive Bande mit einer FWHM von etwa 20 cm^{-1} , die in *s*-Polarisation nicht beobachtet wird (s. Pfeile in Abb. 5.10). Diese Bande kann nach [188] freien OH-Gruppen zugeordnet werden. Aufgrund der Polarisationsabhängigkeit kann dabei auf eine zur NaCl-Oberfläche nahezu senkrechte Orientierung dieser Spezies geschlossen werden. Das schlechte S/N-Verhältnis läßt eine genauere Aussage zur Orientierung nicht zu.

Die breiten Absorptionen liegen zwischen 3050 cm^{-1} und 3640 cm^{-1} . Gegenüber den Gasphasen-Frequenzen sind die maximalen Intensitäten deutlich weniger rotverschoben als die der kristallinen 3D-Kondensationsphase in den Abbildungen

5.8 und 5.9. Dies kann durch die ungeordnete Struktur der kondensierten Teilchen begründet werden, da bei niedrigen Temperaturen die Diffusion und damit der Ordnungsprozeß von H_2O -Molekülen auf Eis gehindert ist: In Experimenten zur laserinduzierten Desorption bei 140 K wurde keine Diffusion von H_2O auf der Oberfläche von Eis nachgewiesen [164].

5.3. $H_2O/NaCl(100)$ 2D-Phase.

5.3.1. Aufwuchsprozeß bei 150 K.

Die für die im folgenden vorgestellten Messungen eingestellten Druck- und Temperaturwerte wurden unter Berücksichtigung der Druckminderung vor der Probe durch die Kühlschilde anhand des Phasendiagramms nach HÄSER [20] so ausgewählt, daß sich eine gesättigte 2D-Phase ausbilden konnte. Zur Überprüfung der Sättigung der Schicht wurde eine geringe H_2O -Partialdruckerhöhung vorgenommen, bei der sich innerhalb der Fehlergrenzen keine Änderung der Belegung, d.h. der integralen Intensität der Banden, zeigte. In Abbildung 5.11 sind IR-Spektren während des Aufwachsens der 2D-Kondensationsphase $H_2O/NaCl(100)$ bei 150 K ± 2 K und $p(H_2O) \leq 8 \times 10^{-8}$ mbar dargestellt, die bis zur Sättigung unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen aufgenommen wurden. Die Absorptionen der H_2O -2D-Phase liegen zwischen 3050 cm^{-1} und 3600 cm^{-1} . Klebstoffreste am Detektorelement verursachen die Banden um 3000 cm^{-1} in den Spektren [57].

Bereits bei geringen Belegungen während des Aufwachsens besitzen die Absorptionen eine deutliche Polarisationsabhängigkeit, wobei die Spektren in p-Polarisation gegenüber denen in s-Polarisation eine weniger strukturierte Bandenform aufweisen. Bei geringer Belegung ist in p-Polarisation lediglich eine einzige Bande bei 3500 cm^{-1} zu erkennen, in s-Polarisation werden dagegen zwei Banden bei 3500 cm^{-1} und 3300 cm^{-1} beobachtet.

Im folgenden soll das Wachstum der Banden für beide Polarisierungen anhand der in Abbildung 5.12 gezeigten Anpassungen von Voigt-Funktionen näher beschrieben werden. In s-Polarisation ist anfänglich neben der Absorption bei 3500 cm^{-1} , die auch in p-Polarisation beobachtet wird, eine zusätzliche Bande bei 3300 cm^{-1} zu finden. Die Anpassungen zeigen, daß diese wie auch die Bande bei 3500 cm^{-1} mit Erhöhung der Belegung breiter wird. Zusätzlich wird eine Intensitätszunahme bei 3400 cm^{-1} beobachtet, zu deren adäquater Beschreibung eine weitere Bande angepaßt werden muß. Im Bereich der Sättigung (Bande 5) erscheint nur noch eine einzige Bande mit einem breiten Maximum im Bereich der beiden Banden bei 3400 cm^{-1} und 3500 cm^{-1} sowie einer Schulter bei 3300 cm^{-1} . Die FWHM der Bande bei 3300 cm^{-1} beträgt in der gezeigten Anpassung über 90 cm^{-1} , die der bei 3500 cm^{-1} ca. 240 cm^{-1} .

Da die Banden in s-Polarisation sowohl bei geringer Belegung als auch im Bereich der Sättigung strukturierter sind als die Banden in p-Polarisation, wurden die Frequenzlagen der Banden in den Entfaltungen in Abbildung 5.12a für die Anpassungen in p-Polarisation übernommen. Es zeigt sich, daß beim Aufwuchsprozeß eine intensive Bande bei 3500 cm^{-1} und eine Schulter bei 3300 cm^{-1} zu trennen sind. Nur die Anpassungen in s-Polarisation liefern eine zusätzliche Bande bei 3400 cm^{-1} . Alle angepaßten Banden nehmen mit der Dosierung an Intensität zu (s. Abb. 5.13). Bei Sättigungsbelegung zeigt die einzelne Bande eine deutliche Asymmetrie mit einem flachen Abfall der Intensität zu niedrigen Wellenzahlen.

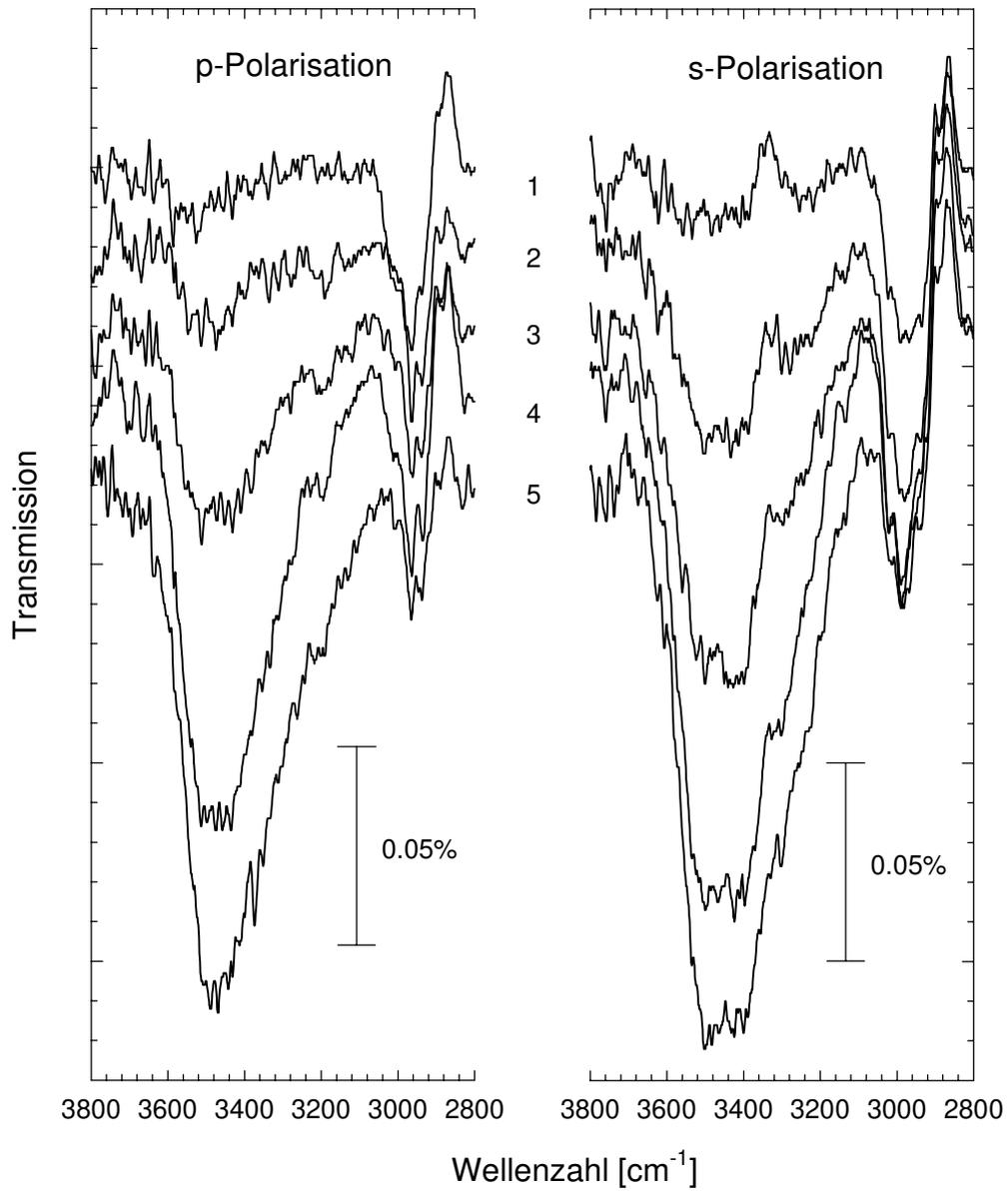


Abb. 5.11. PIRS-Spektren von $H_2O/NaCl(100)$. $T = 150\text{ K} \pm 2\text{ K}$. Maximaler Partialdruck von H_2O außerhalb der Kühlechilde: $p(H_2O) = 7.3 \cdot 10^{-8} - 8.1 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$. Res. = 4 cm^{-1} . 1024 scans.

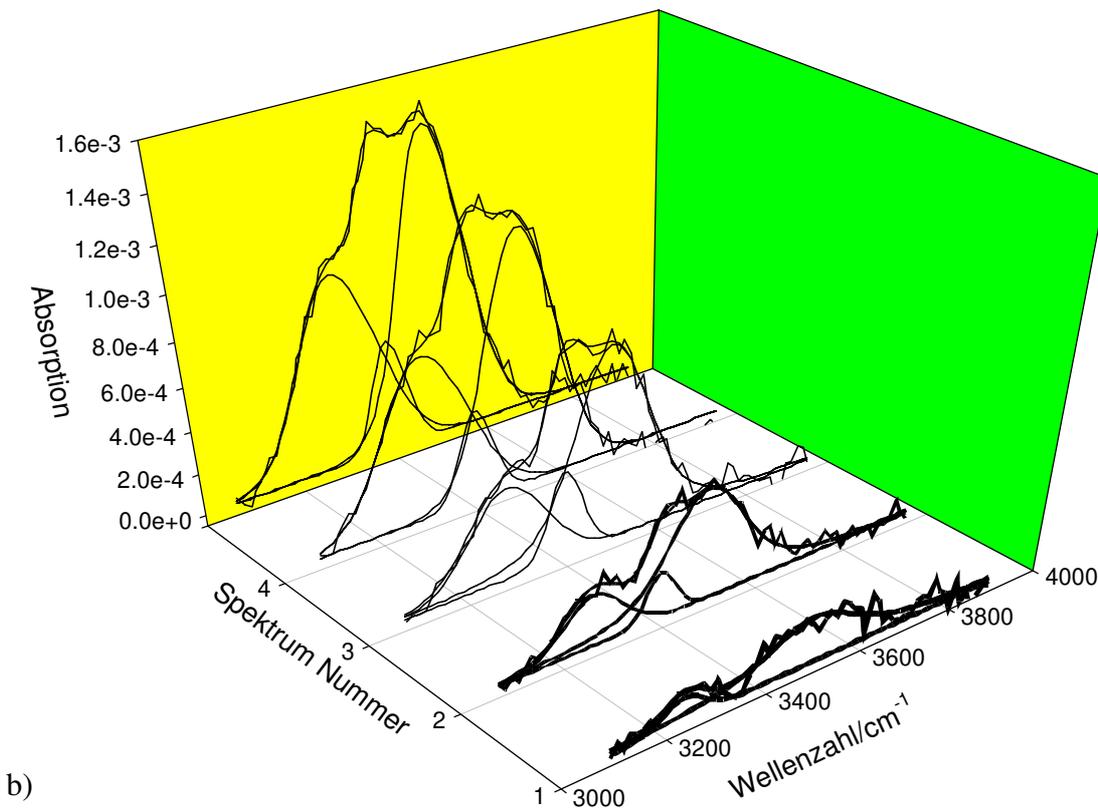
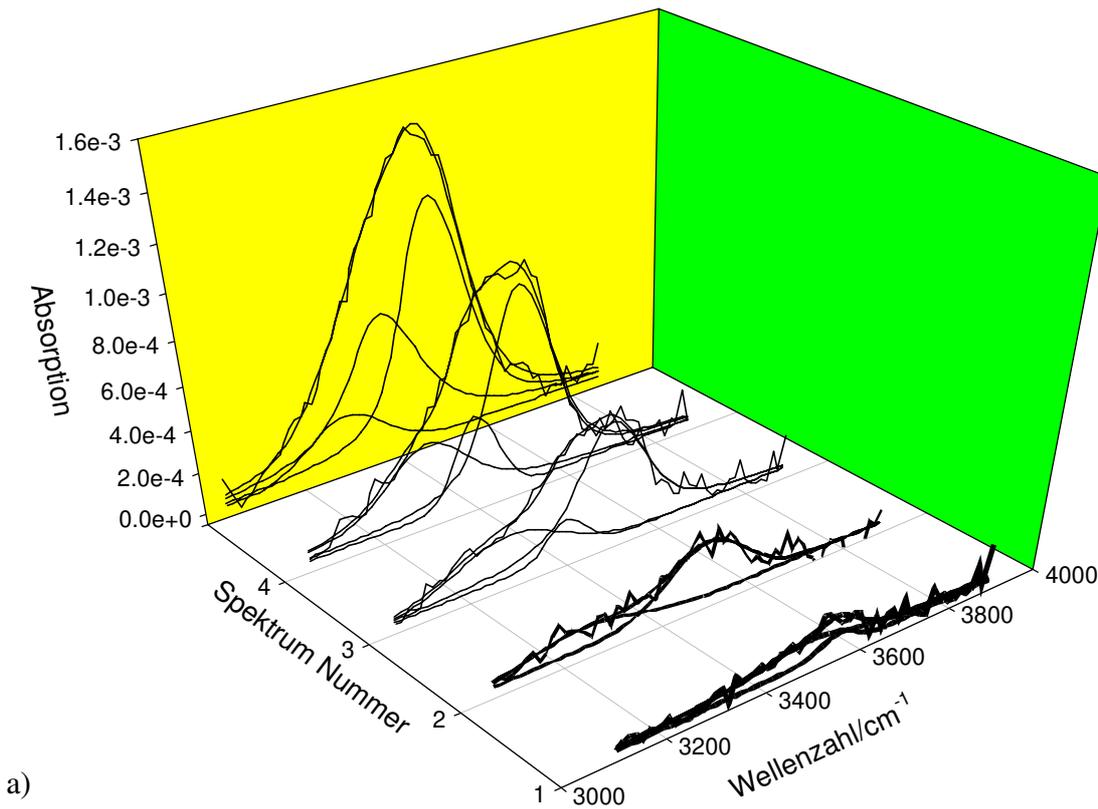


Abb. 5.12. $H_2O/NaCl(100)$. PIRS-Spektren. Anpassung von Voigt-Funktionen. Spektren Nr. 1 bis 5 korrespondieren mit den Spektren Nr. 1 bis 5 in Abb. 5.11. Darstellung mit 1/10 der Datenpunkte. a) *p*-Polarisation b) *s*-Polarisation.

Das Verhalten der integralen Intensitäten der einzelnen angepaßten Funktionen in Abhängigkeit von der Dosierung ist in Abb. 5.13a wiedergegeben. Auffällig ist ein relativ gleichmäßiger Anstieg der integralen Intensität der Banden bei 3500 cm^{-1} und 3300 cm^{-1} mit der Dosierung. Die Bande bei 3400 cm^{-1} nimmt dagegen (insbesondere in s-Polarisation) zunächst weniger stark zu. Die deutlichen Sprünge in den Intensitäten bei 380 L in p-Polarisation und bei 530 L in s-Polarisation machen deutlich, daß eine weitergehende Beschreibung der Banden mit Hilfe der Anpassungen besonders im Sättigungsbereich nicht möglich ist.

Die FWHM der angepaßten Banden ändert sich in s-Polarisation mit der Dosierung hingegen nicht deutlich (Abb. 5.13b), während die der in p-Polarisation angepaßten Banden eher statistischen Schwankungen unterliegt und damit die Schwierigkeit der Anpassung in den hier vorliegenden Spektren belegt.

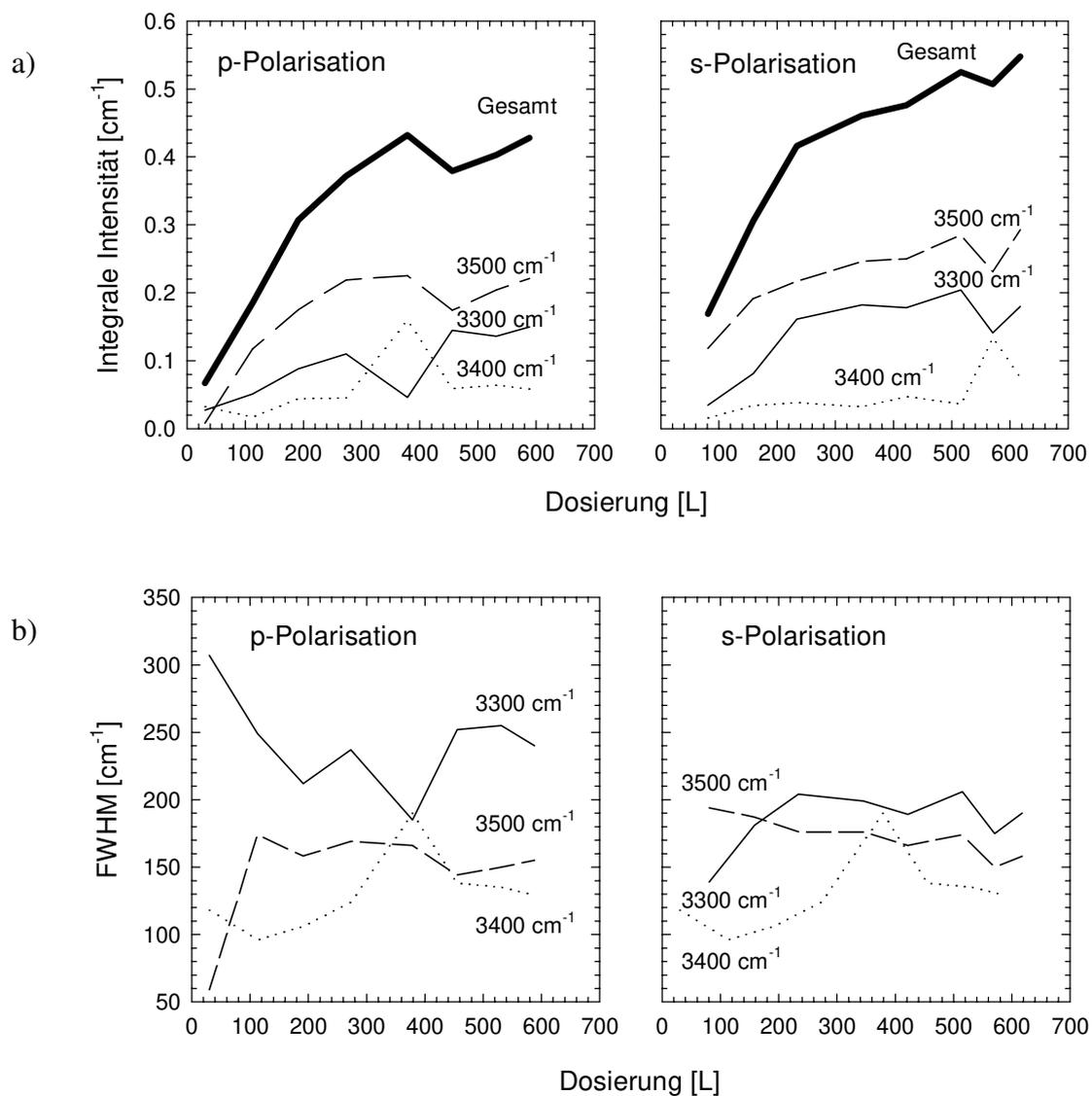


Abb. 5.13. a) Integrale Intensität und b) Halbwertsbreite der Anpassungen aus Abb. 5.12 in Abhängigkeit von der Dosierung. Aufwachsen der 2D-Phase bis zur Sättigung.

In Tabelle 5.3 sind die Ergebnisse der Anpassungen zusammengefaßt: Die integrale Intensität in der gesättigten 2D-Phase wird mit Hilfe der Anpassungen in p-Polarisation zu $0.43 \pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$ und in s-Polarisation zu $0.53 \pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Die maximale Intensität beträgt $0.14\% \pm 0.02\%$ in p-Polarisation und $0.15\% \pm 0.02\%$ in s-Polarisation. Die FWHM der Banden beider Polarisationen beträgt jeweils mehr als 250 cm^{-1} . Aus den integralen Intensitäten der Gesamtbanden ergibt sich eine Neigung des mittleren Übergangsdipolmomentes nach Gleichung (2.11) von $20^\circ \pm 7^\circ$ relativ zur Oberfläche. Da die Beiträge einzelner Schwingungsübergänge nicht separiert werden können, ist ein direkter Schluß auf die Neigung des Moleküls nicht möglich. Wenn allerdings angenommen wird, daß alle Übergangsdipolmomente der Streckschwingung in der Molekülebene liegen, kann geschlossen werden, daß (zumindest) ein Teil der in der gesättigten Phase adsorbierten Moleküle eine zur Oberfläche geneigte Position einnimmt. Dies steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen zur Adsorption von D_2O an $NaCl(100)$, wo der mittlere Neigungswinkel zur Oberfläche zu $25^\circ \pm 6^\circ$ bestimmt worden ist [20].

Wellenzahl [cm^{-1}]		3300	3400	3500	Gesamt
FWHM [cm^{-1}]	s:	205 ± 10	74 ± 6	174 ± 5	>250
	p:	240 ± 12	129 ± 10	155 ± 13	>250
Integr. Int. [cm^{-1}]	s:	0.20 ± 0.02	0.04 ± 0.01	0.29 ± 0.02	0.53 ± 0.05
	p:	0.15 ± 0.02	0.06 ± 0.02	0.22 ± 0.03	0.43 ± 0.05
Max. Int. [%]	s:	0.09	0.04	0.14	0.15
	p:	0.06	0.04	0.12	0.14

Tab. 5.3. Spektrale Parameter für die Anpassungen von Spektrum 5 aus den Abbildungen 5.12a und 5.12b.

In Abschnitt 5.1 vorgestellte infrarotspektroskopische Untersuchungen des Adsorbates $H_2O/NaCl(\text{Film})/NaCl(100)$ zeigen, daß Schwingungsübergänge freier OH-Gruppen, die auf nur teilweise verbrückten H_2O -Molekülen in der 2D-Adsorptionsphase basieren, bei 3695 cm^{-1} absorbieren. In den Spektren des Adsorbates $H_2O/NaCl(100)$ -Spaltfläche werden im Bereich um 3700 cm^{-1} dagegen keine Intensitäten gefunden, die auf Absorptionen freier OH-Gruppen hinweisen. Dies zeigt sich deutlich in den in Abbildung 5.14 dargestellten Ausschnitten im Bereich zwischen 3720 cm^{-1} bis 3640 cm^{-1} der oben gezeigten Spektren. Sowohl die mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommenen Spektren 1 - 5 als auch die mit 1 cm^{-1} aufgenommenen Spektren 6 weisen nur Intensitätsunterschiede in Höhe des Rauschsignals auf. Anhand dieser spektroskopischen Daten kann die Existenz freier OH-Gruppen in der H_2O -2D-Phase nicht zwar nicht vollständig ausgeschlossen jedoch nicht belegt werden.

Auch dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den Untersuchungen am System $D_2O/NaCl(100)$ [20].

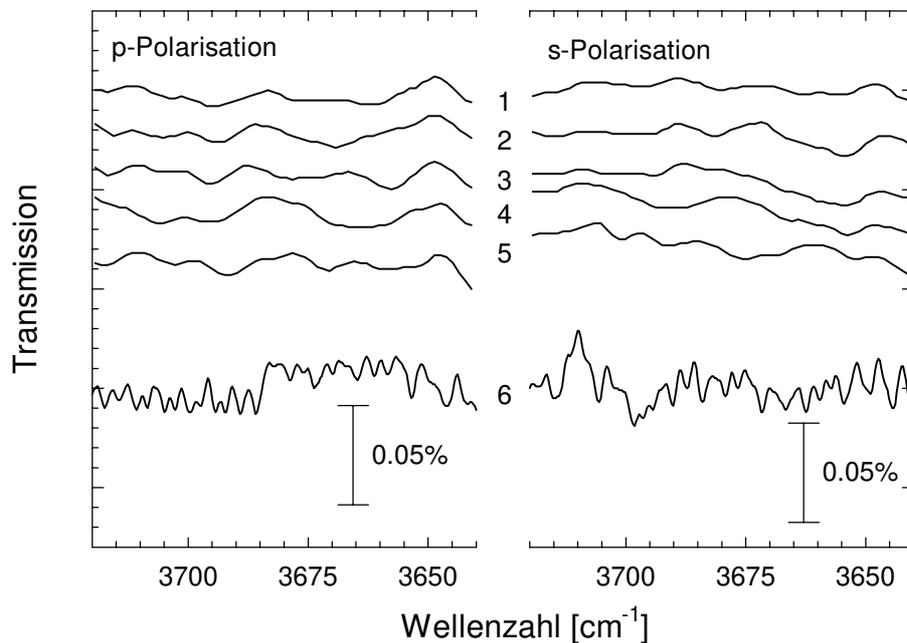


Abb. 5.14. PIRS-Spektren $H_2O/NaCl(100)$. Die Nummern der Spektren korrespondieren mit denen in den Abbildungen 5.11 und 5.12. Spektren Nr. 1 - 5: Res. 4 cm^{-1} . Spektrum Nr. 6: Res. 1 cm^{-1} .

5.3.2. Absorptionen bei Temperaturen $T_{\text{Probe}} \leq 80\text{ K}$.

Bei Abkühlung der NaCl-Probe bedeckt mit einer bei 150 K präparierten gesättigten H_2O -2D-Gleichgewichtsphase auf ca. 80 K und gleichzeitigem Absenken des H_2O -Partialdruckes zur Vermeidung der Kondensation von Wasser aus dem Restgas verändert sich die Bandenform im Bereich der H_2O -Streckschwingung gegenüber den Banden der gleichen Phase bei einer Proben temperatur von 150 K nicht wesentlich (Abb. 5.15). Eine Phasenumwandlung kann daher im Rahmen der Meßgenauigkeit ausgeschlossen werden. Es ist allerdings eine leichte Rotverschiebung an den Flanken der Absorptionen zu erkennen. Während die hochfrequente Seite der Bande steiler wird und damit das Maximum der Absorptionen im Mittel niedriger erscheint, beginnt der Anstieg der Bande auf niederfrequenter Seite schon bei niedrigerer Wellenzahl.

Es ist ein Anwachsen der integralen Intensität von 0.43 cm^{-1} auf $0.45\text{ cm}^{-1} \pm 0.05\text{ cm}^{-1}$ in p-Polarisation zu beobachten, der jedoch innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Die integrale Intensität in s-Polarisation bleibt gleich ($0.53\text{ cm}^{-1} \pm 0.05\text{ cm}^{-1}$). Die Beträge ändern sich im Ver-

lauf der Messung bei konstanter Temperatur nicht mehr nachweisbar. H_2O ist bei 80 K offenbar irreversibel an der $NaCl$ -Oberfläche gebunden. Ursächlich für die Zunahme der Integralen Intensität und die Rotverschiebung kann neben einer Veränderung von Bindungsabständen im Adsorbat, die auch eine Verschiebung der Absorptionsbanden und eine Veränderung des integralen Absorptionsquerschnittes zur Folge haben können [192], eine Kondensation weiterer H_2O -Moleküle aus dem Restgas sein, die ein Einfluß auf die H_2O -Adsorbatschicht nehmen ausüben können.

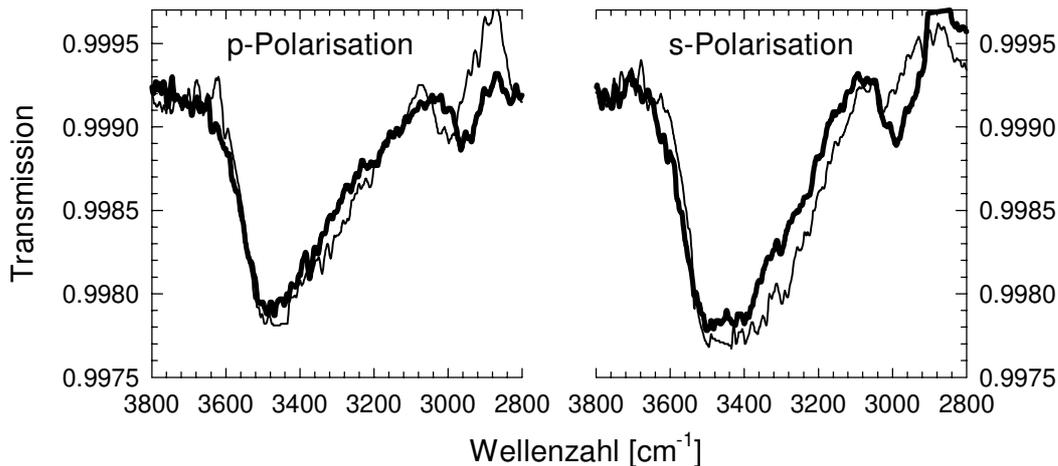


Abb. 5.15. PIRS-Spektren des Adsorbates $H_2O/NaCl(100)$ bei $T = 150\text{ K} \pm 2\text{ K}$ (fette Linie) und $T = 80\text{ K} \pm 1\text{ K}$ (dünne Linie). Res. = 4 cm^{-1} . 1024 Scans.

Im Vergleich dazu ist bei Abkühlung der Monolage des D_2O adsorbiert an $NaCl(100)$ -Spaltflächen auf unter 87 K eine Verstärkung der Asymmetrie der hochfrequenten Bande und eine deutlichere Trennung zur niederfrequenten Bande gefunden worden, die jedoch nicht quantitativ ausgewertet werden konnten [20]. Eine Asymmetrieverstärkung der angepaßten hochfrequenten Bande käme hier durchaus auch in Betracht, da aber im Fall von H_2O die Entfaltung der Banden sowie die Basislinienkorrektur noch problematischer ist, erscheinen weitergehende Aussagen nicht möglich. Der mittlere Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente zur Oberfläche ändert sich trotz der Zunahme der Intensität in p-Polarisation innerhalb der Fehlergrenzen nicht.

Die Absorptionen bei einer Proben temperatur von $T = 15\text{ K}$ wurden an einer nicht gesättigten 2D-Phase studiert. Die Absorptionen im Bereich der Streck-schwingungen betragen etwas mehr als 50% der gesättigten 2D-Phase. Die Veränderung in der Bandenposition im Streck-schwingungsbereich ist noch weniger ausgeprägt. In Abbildung 5.16 sind die Absorptionen im Bereich von 3000 cm^{-1} bis 3800 cm^{-1} der nicht vollständig gesättigten H_2O -2D-Phase bei 150 K, 77 K und 15 K gezeigt. Die Spektren bei 150 K und bei 77 K wurden mit einer Auflösung

von 4 cm^{-1} und die bei 15 K (hier mit CO_2 -Koadsorbent) mit einer Auflösung von 1 cm^{-1} aufgenommen.

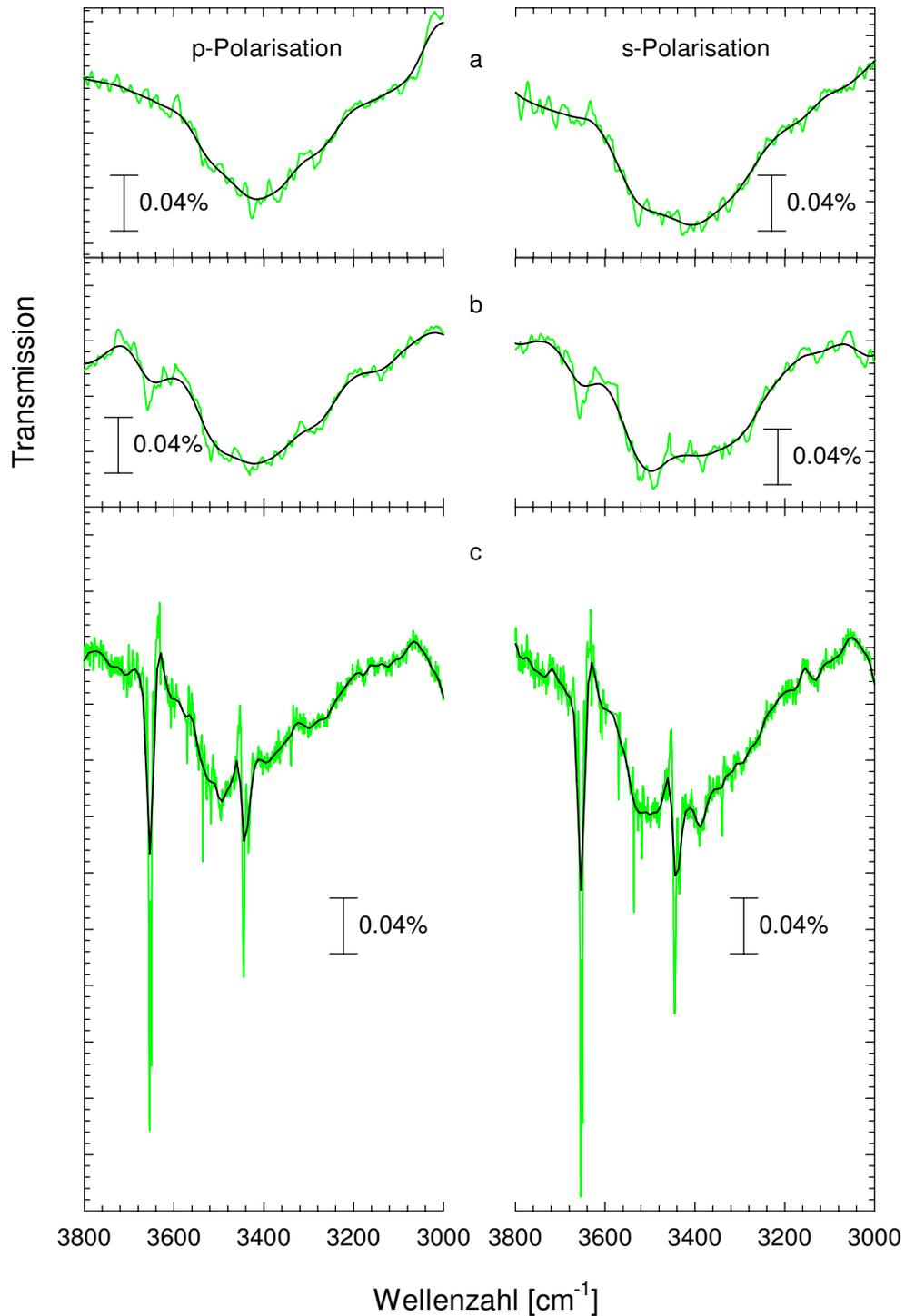


Abb. 5.16. PIRS-Spektren einer ungesättigten H_2O -2D-Phase. a) $T = 150 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$. b) $T = 77 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$. c) $T = 15 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ (mit CO_2 -Koadsorbent).

Auffällig im Vergleich der Spektren sind zunächst die sehr scharfen und vergleichsweise intensiven Absorptionen bei 3658 cm^{-1} und bei 3440 cm^{-1} , die insbesondere in den Spektren bei 15 K auftreten (Abb. 5.16c), jedoch auch schon bei 77 K zu finden sind. Zusätzliche Peaks sind bei 3570 cm^{-1} zu beobachten. Die Spektren in Abbildung 5.16c wurden im Bereich zwischen 3590 cm^{-1} und 3580 cm^{-1} korrigiert, indem zwischen diesen Punkten eine Gerade gelegt wurde. Da in diesem Bereich eine starke Intensitätsschwankung auftritt, sind die eigentlichen Absorptionsbanden von H_2O besser zu erkennen. In der Abbildung 5.17, in dem ein kleinerer Frequenzbereich dargestellt ist, wird die Problematik deutlich ersichtlich. Dabei zeigt die Abbildung Spektren, die mit einer höheren Auflösung von 0.1 cm^{-1} bei 15 K gemessen wurden. Die Referenzen hierzu sind bei $77\text{ K} \pm 1\text{ K}$ bei mit H_2O belegter Probe aufgenommen worden. Dadurch werden nur die Veränderungen der Absorptionseigenschaften, die sich mit der Temperaturniedrigung von 77 K auf 15 K ergeben im Spektrum sichtbar. Neben den oben beschriebenen scharfen Banden wird im Bereich zwischen 3690 cm^{-1} und 3680 cm^{-1} die in Abbildung 5.17 durch eine Gerade ersetzte Intensitätsänderung bei 3582 cm^{-1} gezeigt. Die Transmission steigt dort in einem sehr schmalen Bereich um 20% bzw. vermindert sich um 30%.

Die beschriebenen schmalbandigen Absorptionen wurden auch von HUSTEDT [38] und von OPPERMANN [115] an unbelegten bzw. mit HN_3 belegten $NaCl$ -Proben beobachtet. Sie können anhand dieser Arbeiten auf Änderungen der Kristall-Transmissionseigenschaften zurückgeführt werden.

Die integralen Intensitäten der H_2O -Absorptionsbanden wurden mit Hilfe von Entfaltungen mit Voigt-Funktionen bestimmt.

	Integrale Intensitäten [cm^{-1}]		
	150 K	80 K	15 K
p-Pol.	0.25 ± 0.06	0.26 ± 0.06	0.28 ± 0.06
s-Pol.	0.27 ± 0.06	0.28 ± 0.06	0.31 ± 0.07

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Die Abweichungen in den integralen Intensitäten und in den Bandenformen sind vor allem auf Probleme bei der Basislinienkorrektur der sehr breiten Banden zurückzuführen. Inner-

Tab. 5.4. *Integrale Intensitäten der H_2O -Absorptionen in Spektren in Abb. 5.16.*

halb der Fehlergrenzen bleiben sie jedoch konstant. Eine Verschiebung der Absorptionsbanden bei Abkühlung von 77 K auf 15 K konnte nicht beobachtet werden, sie ist jedoch aufgrund des geringen SNR nicht völlig auszuschließen. Zu erwarten wäre auch hier eine weitere Rotverschiebung, da durch die Verminderung des mittleren Abstandes der Moleküle zu dem Bindungspartner, ähnlich wie auch im H_2O -Eis [193], eine Schwächung der O–H-Bindung verursacht wird.

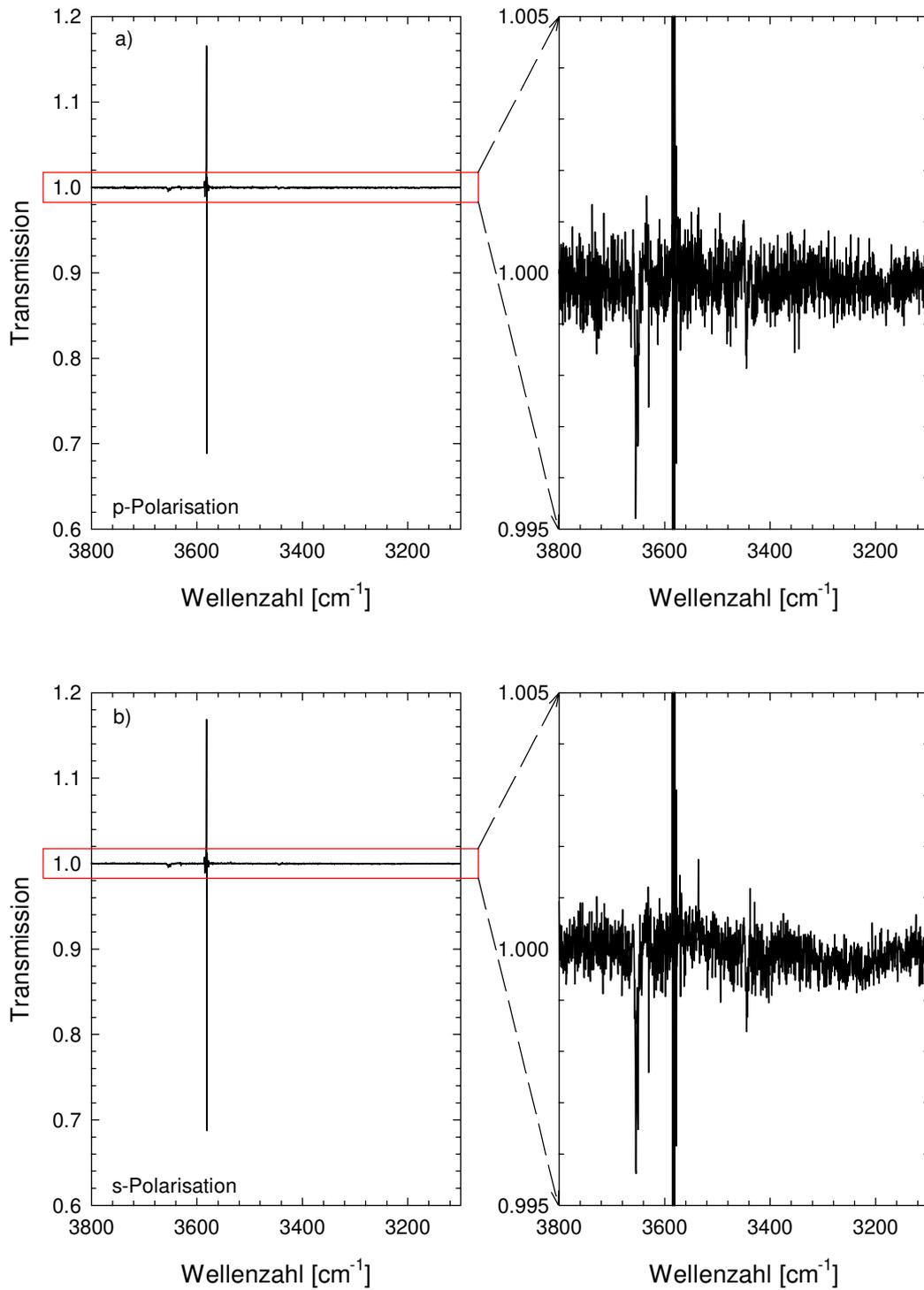


Abb. 5.17. PIRS-Spektren des Adsorbates $H_2O/NaCl(100)$ (mit CO_2 -Koadsorbent) bei $T = 15 K \pm 3 K$. Res. = $0.1 cm^{-1}$. Die Referenzen wurden bei $T = 77 K \pm 1 K$ aufgenommen. a) p-Polarisation. b) s-Polarisation. Rechts: Ausschnittvergrößerung (links: Ausschnitt nur angedeutet).

5.3.3 $H_2O/NaCl(100)$ - ATR-Messungen.

Das Adsorbat $H_2O/NaCl(100)$ konnte erstmals unter Verwendung eines NaCl-ATR-Kristalls untersucht werden. Bei diesem kann in innerer Reflexion die Oberfläche mit (polarisiertem) Infrarotlicht mehrfach abgetastet werden (Abb. 2.3). Folglich wird die absolute Intensität der Absorptionsbanden deutlich erhöht. Jedoch wird durch die Abschwächung des Lichtes bei jeder Reflexion die Intensität um den Faktor $1/a_T$ geringer. Daher ist die am Detektor ankommende Intensität um das Produkt aller Abschwächungen z (Anzahl der Reflexionen) entsprechend Gl. 5.1 vermindert:

$$I = I_0 \cdot e^{-\ln a_T \cdot z} \quad (5.1)$$

Ein Vergleich von Absorptionen niedriger und hoher Intensität ist daher nur mit einer Korrektur möglich. Aus Gleichung 5.2 kann der Wert der Absorption $A(\tilde{\nu})$ für eine Reflexion aus dem experimentell gewonnenen $A_{\text{EXP}}(\tilde{\nu})$ ermittelt werden:

$$A(\tilde{\nu}) = 1 - \sqrt[3]{1 - A_{\text{EXP}}(\tilde{\nu})} \quad (5.2)$$

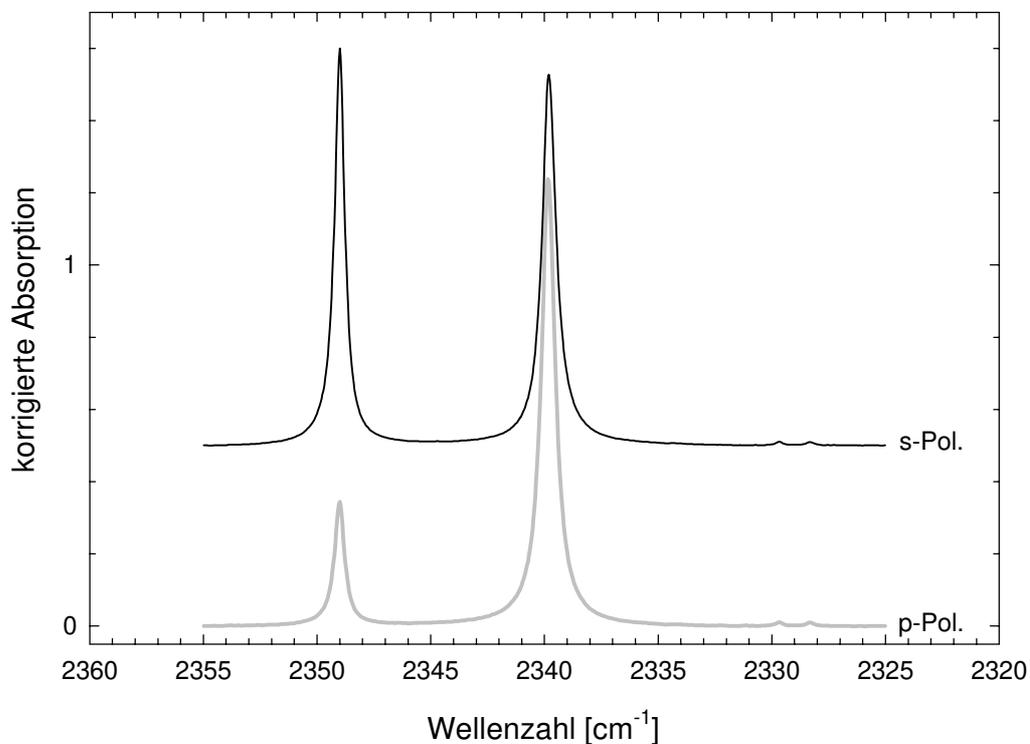


Abb. 5.18. Spektren im Bereich der ν_3 -Schwingung der CO_2 -Monolage auf $NaCl(100)$ gemessen in ATR-Anordnung.

Zur Bestimmung von Einfallswinkel und Verstärkung wurden Spektren der CO_2 -Monolage adsorbiert am ATR-Kristall aufgenommen. Der 8-fache Wert (entsprechend der Anzahl möglicher Reflexionen) von $A(\tilde{\nu})$ nach Gl. 5.2 ist in Abbildung 5.18 für die CO_2 -Monolage adsorbiert an dem hier verwendeten NaCl-ATR-Kristall dargestellt. Die Erhöhung der Signalintensität gegenüber Messungen in Transmissionsanordnung ist mit Hilfe dieser Gleichung zu bestimmen. Der sich daraus ergebende Verstärkungsfaktor¹ ist sowohl vom Einfallswinkel als auch von der Richtung der Übergangsdipolmomente bzgl. der Oberfläche abhängig. Die Absorptionen des Anteils parallel zur Oberfläche werden für den verwendeten Kristall, bei dem eine 8-fache innere Reflexion möglich ist, bei p-polarisiertem Licht 5.7-fach verstärkt, während es zu einer Verstärkung der Intensität um einen Faktor 21 von Anteilen senkrecht zur Oberfläche kommt. Bei s-Polarisation wird eine Verstärkung von 11.6 erhalten.

Aus dem Verhältnis der Intensitäten der Außer-Phase-Schwingung ν^- ($A_s(\nu^-)/A_p(\nu^-) \approx 3.3$), deren Übergangsdipolmoment parallel zur Oberfläche orientiert ist, kann anhand der Gleichungen (2.8a) bis (2.8c), rechnerisch der Einfallswinkel δ_1^* zu ca. 47° bestimmt werden.

Unter nahezu gleichem Einfallswinkel aufgenommene Spektren des Adsorbates $H_2O/NaCl(100)$ sind in Abbildung 5.19 gezeigt. Die Adsorbatschicht wurde bei $145\text{ K} \pm 2\text{ K}$ und bei einem H_2O -Partialdruck außerhalb der Kühltische zwischen $0.8 \cdot 10^{-7}$ mbar und $1.1 \cdot 10^{-7}$ mbar präpariert. In diesem Druckbereich wurde die Sättigung der Intensitäten der Absorptionsbanden abgewartet.

Es zeigt sich auch hier eine starke Polarisationsabhängigkeit in den Spektren, die sich aufgrund der oben genannten starken Abhängigkeit der Verstärkungsfaktoren von der Orientierung der Übergangsdipolmomente von der Polarisationsabhängigkeit in den Transmissionspektren unterscheidet. Die integrale Intensität der Banden nach Erreichen der Sättigung bei $p(H_2O) = 0.8 \cdot 10^{-7}$ mbar (fett gedruckt), hier in Zusammenarbeit mit A. BACKHAUSEHLERT ermittelt [194], liegt für die breiten Absorptionen (ν_{OH}) zwischen 3050 cm^{-1} und 3600 cm^{-1} bei 5.2 cm^{-1} für p-Polarisation und 6.1 cm^{-1} für s-Polarisation. Der sich mit Gl. 2.10 errechnende Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente beträgt $21^\circ \pm 5^\circ$ und ist damit innerhalb der Meßgenauigkeit in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den Transmissionsmessungen. Darüber hinaus weisen die ν_{OH} -Absorptionen der gesättigten H_2O -2D-Phase die gleiche Struktur wie bei Transmissionmessungen auf.

¹ Die Verstärkung ist hier definiert als das Verhältnis der nach Gl. 5.2 korrigierten Intensität multipliziert mit der Anzahl der Reflexionen zum Erwartungswert der Intensität bei Messung in Transmissionsanordnung bei vergleichbarem Einfallswinkel.

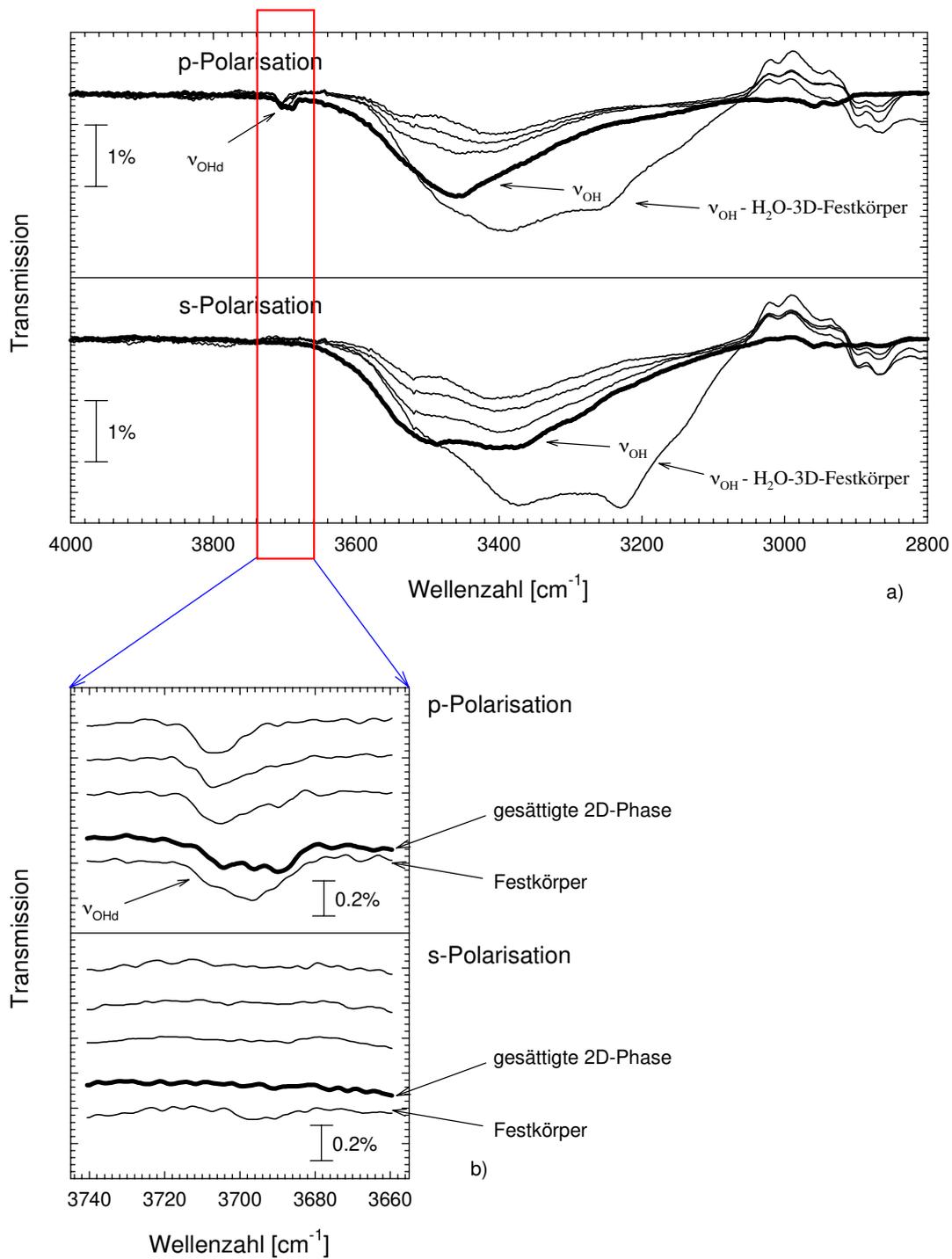


Abb. 5.19. PIRS-ATR-Spektren $H_2O/NaCl(100)$ (2D-Phase). a) Spektren in Abhängigkeit von der Dosierungsdauer bei $p(H_2O) = 0.8 - 2.1 \cdot 10^{-7}$ mbar außerhalb der Kühltische. $T = 145 K \pm 2 K$. b) Hervorgehobener Bereich der Streckschwingung freier OH-Gruppen der gleichen Spektren. Das fett gedruckte Spektrum ist im Bereich der Sättigung aufgenommen. Erläuterungen siehe Text.

Zusätzlich zu den breiten Absorptionen zwischen 3050 cm^{-1} und 3600 cm^{-1} zeigt sich ausschließlich in den Spektren in p-Polarisation zwischen 3695 cm^{-1} und 3710 cm^{-1} eine weitere relativ scharfe Bande (ν_{OHd}) - mit einer FWHM $\Gamma \approx 12\text{ cm}^{-1}$ bei geringerer Belegung bis zu $\Gamma = 23\text{ cm}^{-1}$ in der Sättigung. Zu niedrigen Wellenzahlen hin ist diese Bande zunächst deutlich asymmetrisch. Deren integrale Intensität wächst parallel mit denen der breiten Absorptionen bis auf einen Wert von 0.039 cm^{-1} in der Sättigung (s. Abb. 5.20). Mit Aufkondensieren des H_2O -3D-Festkörpers (Abb. 5.19 - letztes Spektrum) bei $p(H_2O) = 2.1 \cdot 10^{-7}\text{ mbar}$ wächst die integrale Intensität der ν_{OHd} -Bande nicht mehr parallel zu der integralen Intensität der ν_{OH} -Bande an.

Die Position der ν_{OHd} -Bande im Bereich der Gasphasenabsorptionen und ihre Schärfe sind charakteristisch für die Absorptionen freier OH-Gruppen (dangling OH). Diese konnten damit erstmals in der H_2O -Adsorbatphase auf $NaCl(100)$ -Spaltflächen nachgewiesen werden. Aufgrund der Polarisationsabhängigkeit der ν_{OHd} -Bande kann auf eine senkrechte Orientierung der Übergangsdipolmomente geschlossen werden. Die geringe maximale Intensität von ca. 0.2% in den ATR-Spektren weist darauf hin, daß diese Bande bei Messungen in Transmissionsanordnung in Größenordnung des Rauschsignals liegen würde und daher nicht detektiert werden könnte.

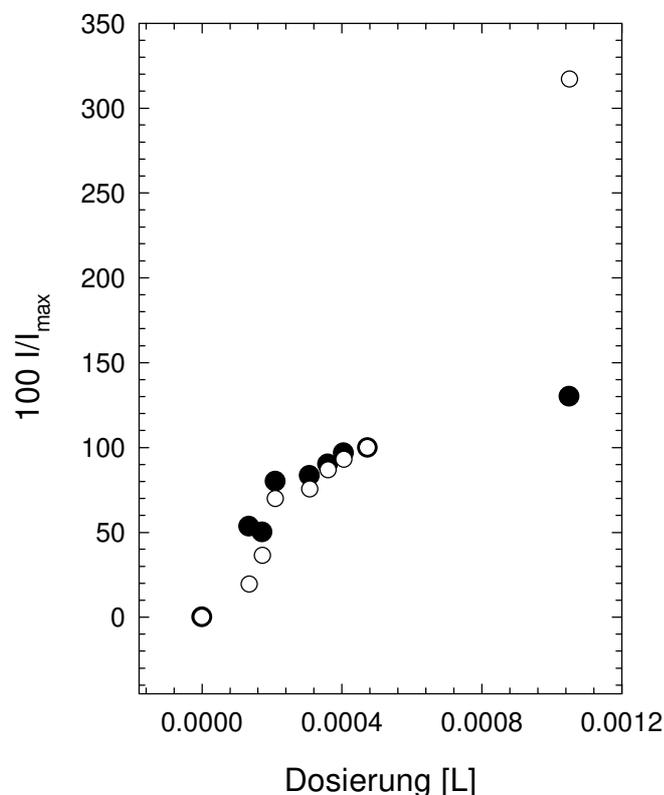


Abb. 5.20. $H_2O/NaCl(100)$. ATR-Messung. Verhalten der Intensitäten der Banden ν_{OHd} (geschlossene Kreise) und ν_{OH} (offene Kreise) in p-Polarisation in Abhängigkeit von der Dosierung.

Das Maximum der Absorption ν_{OHd} verschiebt sich mit Zunahme der Belegung und dem Aufwachsen des Festkörpers zu niedrigeren Wellenzahlen, wobei auch die integrale Intensität wächst. Außerdem wird eine geringe Absorption der ν_{OHd} -Bande auch in s-Polarisation erkennbar. Bei isothermer Desorption, die durch Verminderung des H_2O -Partialdruckes eingeleitet wurde ($T = 145\text{ K}$, $p(H_2O) \approx 9 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$), zeigt sich eine deutliche Abnahme aller Intensitäten (s. Abb. 5.21). Daraus kann gefolgert werden, daß für die Adsorbatspezies eine ähnliche Desorptions-Aktivierungsenergie vorliegt. Es ist daher unwahrscheinlich, daß die ν_{OHd} -Bande bei 3700 cm^{-1} von einer an Defekten gebundenen Spezies hervorgerufen wird. Außerdem ist aus den Experimenten zur Adsorption von H_2O an $NaCl$ -Film bekannt, daß die stark gebundenen Spezies Absorptionsfrequenzen bei 3689 cm^{-1} und 3670 cm^{-1} aufweisen (Kap. 5.1.) und damit etwas außerhalb der Absorptionen der hier gefundenen ν_{OHd} -Bande liegen. Vielmehr handelt es sich offenbar um eine Spezies, die Teil der an defektfreien $NaCl(100)$ -Flächen adsorbierten H_2O -Phase ist. Möglicherweise adsorbieren H_2O -Moleküle in einer zweiten Schicht, sind jedoch zur Unterlage durch Wasserstoffbrücken mit einem der H-Atome und mit dem Sauerstoffatom verbunden. Eine Konfiguration, in der nur eine Wasserstoffbrückenbindung zum betrachteten Molekül vorliegt, wird hier ausgeschlossen, da in diesem Fall Absorptionsfrequenzen an anderen Positionen zu erwarten wären [187].

Es wird anhand der Bandenposition im Vergleich zu Spektren von amorphem Eis, in dem ebenfalls freie OH-Gruppen beobachtet werden, nicht deutlich, ob das Sauerstoffatom einfach oder zweifach Wasserstoffbrücken bildet oder ob unterschiedlich koordinierte Spezies an den Absorptionen beteiligt sind. Allerdings spricht die Bandenform und die beim Aufwachsen beobachtete Asymmetrie auf niederfrequenter Seite dafür, daß auch Wassermoleküle mit einer Brückenbindung über ein H-Atom und mit zwei direkten H-Brücken am Sauerstoffatom beteiligt sind („dreifache Koordination“), zumal die IR-Untersuchungen an amorphen Eis gezeigt haben, daß „zweifach koordinierte“ Wassermoleküle (nur eine Brückenbindung über das Sauerstoffatom, eine weitere über ein H-Atom) eine Absorptionsfrequenz deutlich oberhalb von 3700 cm^{-1} , nämlich bei 3720 cm^{-1} aufweisen, wohingegen für „dreifach koordinierte“ Wassermoleküle Absorptionen bei 3696 cm^{-1} und damit in einem Bereich, der innerhalb der ν_{OHd} -Bande liegt, gefunden werden

Bei Desorption zeigt sich, daß der hochfrequente Anteil der ν_{OHd} Bande als erstes abnimmt, während der niederfrequente zunächst erhalten bleibt. So daß offenbar tatsächlich verschiedene Spezies an den Absorptionen beteiligt sind. Eine weiterführende Aussage kann anhand der vorliegenden Ergebnisse allerdings nicht getroffen werden.

Eine erste Abschätzung der Anzahldichte der an den Absorptionen der ν_{OHd} -Bande bei 3700 cm^{-1} beteiligten Oszillatoren soll hier mit Hilfe der integralen Absorptionsquerschnitte der Gasphasenwerte erfolgen. Tabelle 5.5 gibt die berechneten Oszillatoranzahldichten, die sich aus den integralen Absorptionsquerschnitten nach Gl. 2.10 ergeben, wieder.

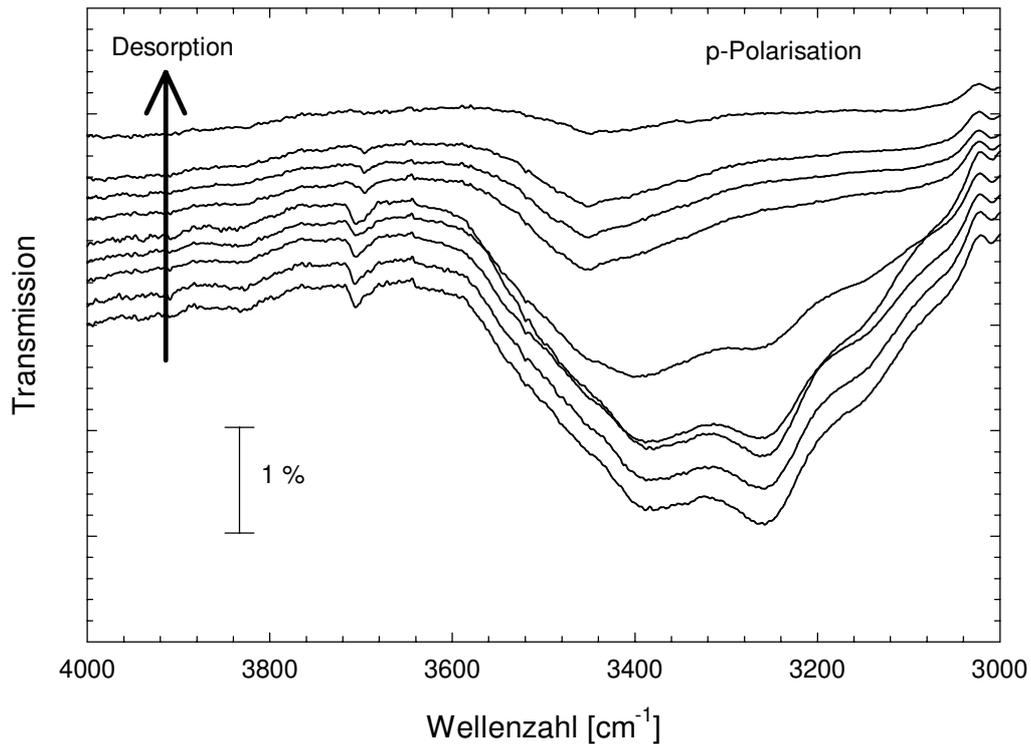


Abb. 5.21. $H_2O/NaCl(100)$. PIRS-ATR-Spektren. Absorptionen in p-Polarisation bei Desorption der H_2O -Schicht. $T = 145\text{ K} \pm 2\text{ K}$. $p(H_2O) = 9 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$ (außerhalb der Kühltische). Zeitliche Abfolge der Spektren entsprechend der Pfeilrichtung.

Absorptionsquerschnitt A_j für isoliertes H_2O	Anzahldichte N/F [$1/cm^2$]	Anzahl pro NaCl(100) - OEZ
$A_j(\nu_1)$	$8.8 \cdot 10^{14}$	1.5
$A_j(\nu_3)$	$4.5 \cdot 10^{13}$	0.08

Tab. 5.5. *Anzahldichten der Oszillatoren berechnet aus der integralen Intensität der ν_{OHd} -Bande mit den Absorptionsquerschnitten aus der H_2O -Gasphase (isoliertes H_2O).*

Demnach sollten bei Verwendung des Absorptionsquerschnittes der ν_3 des isolierten H_2O (Gasphase) mindestens 0.08 H_2O -Moleküle pro NaCl-OEZ eine freie OH-Bindung aufweisen. Entsprechend werden 1.5 H_2O -Moleküle pro NaCl-OEZ bei Verwendung des Absorptionsquerschnittes für die ν_1 -Schwingung erhalten. Es ist nicht bekannt, inwieweit der tatsächliche Wert des Absorptionsquerschnittes der freien OH-Bindungen von den hier verwendeten abweicht, jedoch ist eine Abweichung um eine Größenordnung oder mehr nicht wahrscheinlich [188]. Da die ν_{OHd} -Bandenfrequenz nahe dem Mittel der Gasphasenfrequenz der Streck-schwingungsübergänge ist, dürfte auch deren Oszillatorstärke von den Gasphasenwerten nur

wenig abweichen [188]. Somit können an Defektplätzen adsorbierte Moleküle als Ursache der ν_{OHd} -Banden ausgeschlossen werden: Eine Abschätzung mit Hilfe von AFM-Aufnahmen von $NaCl(100)$ -Flächen liefert einen Anteil von nur 10^{-4} Na^+ -Plätzen, die an Stufen- oder Kantenplätzen lokalisiert sind, pro Na^+ -Terrassenplatz [195]. Die Defektdichte ist somit um Größenordnungen geringer als die Dichte der in Tabelle 5.5 aufgeführten berechneten Dichten freier OH-Gruppen, d.h. diese müssen sich an anderen Plätzen befinden. In Betracht kämen hierfür noch Inselränder, deren H_2O -Moleküle nicht vollständig verbrückt sind. Dazu sind allerdings noch weitergehende Untersuchungen notwendig, die im Ausblick (Kap. 9) noch konkret vorgeschlagen werden. Allein die hohe integrale Intensität spricht dafür, daß tatsächlich auch Moleküle innerhalb der 2D-Inseln, die hier postuliert werden, die Absorptionen bei 3700 cm^{-1} verursachen.

5.3.4. Diskussion.

In Abbildung 5.22 sind die aus den oben beschriebenen Messungen zur Adsorption der H_2O -2D-Phase erhaltenen Spektren im Streckschwingungsbereich und der H_2O -Festkörperabsorptionen noch einmal zusammengefaßt. Die Absorptionsbanden der Streck-schwingungen sind bei allen Messungen deutlich gegenüber den Gasphasenfrequenzen ($\nu_1 = 3657\text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 3756\text{ cm}^{-1}$) rotverschoben, wobei die Verschiebung in den 2D-Phasen geringer als die des Festkörpers ist. Überschneidungen werden bei Wellenzahlen unterhalb 3300 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen mit den Banden des Festkörpers beobachtet.

Die beobachtete Rotverschiebung in der H_2O -2D-Phase steht in Übereinstimmung mit den am System $D_2O/NaCl(100)$ gemessenen Werten. Die Schwingungsübergänge liegen in der Gasphase für H_2O bei $\nu_1 = 3657\text{ cm}^{-1}$ und $\nu_3 = 3756\text{ cm}^{-1}$ und für D_2 bei $\nu_1 = 2671\text{ cm}^{-1}$ und $\nu_3 = 2788\text{ cm}^{-1}$, während die des Adsorbates für H_2O zwischen 3050 cm^{-1} und 3600 cm^{-1} und für D_2O zwischen 2200 cm^{-1} und 2700 cm^{-1} liegen. Daher kann für adsorbiertes H_2O und für D_2O auf nahezu gleiche Kraftkonstanten der Streck-schwingungen geschlossen werden [185]. Die integrale Intensität der 2D-Kondensationsphase des H_2O ist mit 0.43 cm^{-1} in p-Polarisation und 0.53 cm^{-1} in s-Polarisation deutlich größer als die für die 2D-Kondensationsphase des D_2O gefundene (0.2 cm^{-1} sowohl in p- als auch in s-Polarisation). Dies korrespondiert jedoch mit den Relationen der integralen Absorptionsquerschnitte in den Flüssigkeiten der beiden Isotopomere, für die sich ein Verhältnis $\sigma(H_2O)/\sigma(D_2O) \approx 2$ sowohl für die Streck-schwingungsübergänge als auch für die Knickschwingung findet [137]. Die gemessene höhere Intensität in der H_2O -2D-Kondensationsphase ist somit durchaus verständlich.

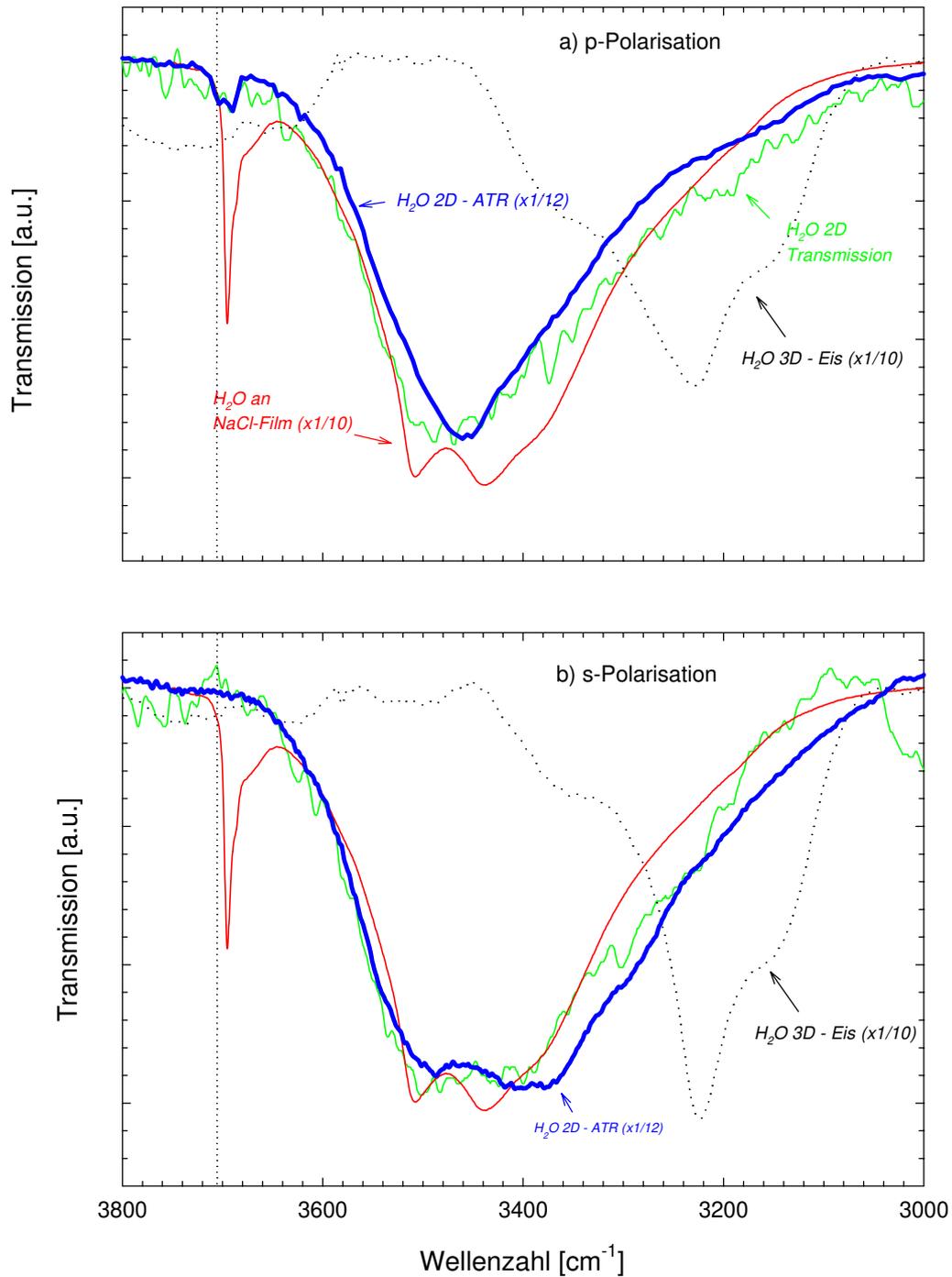


Abb. 5.22. PIRS- und ATR-Spektren der Adsorbate $H_2O/NaCl(100)$ (bei 150 K bzw. 145 K) und des 3D-Kondensates bei 150 K (gepunktete Linie) sowie Spektren konstanter Polarisation von $H_2O/NaCl$ -Film/ $NaCl(100)$ (160 K) im Bereich der Streckschwingungen. Die Absorptionen des Systems $H_2O/NaCl$ -Film/ $NaCl(100)$ und des H_2O -3D-Kondensates sowie die ATR-Spektren sind verkleinert dargestellt. Die Messungen am Film sind mit fester Polarisation aufgenommen.

Aus der Polarisationsabhängigkeit der Absorptionsbanden wird eine mittlere Neigung der Übergangsdipolmomente von $20^\circ \pm 7^\circ$ zur Oberfläche bestimmt, die ebenfalls innerhalb der Fehlergrenzen mit den Ergebnissen zum Adsorbat $D_2O/NaCl(100)$ übereinstimmt [20]. Auf eine Neigung der Moleküle kann allein aus diesem Wert nicht geschlossen werden. Dafür wäre eine Separation der Anteile der asymmetrischen und der symmetrischen Moden in den Absorptionen erforderlich. Diese war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, da durch das Auftreten von adsorbatspezifischen Wasserstoffbrückenbindungen in der Wasser-2D-Phase keine direkte Ableitung der Absorptionsfrequenzen symmetrischer und asymmetrischer Anteile aus bekannten Werten der Gasphase und des H_2O -Festkörpers durchgeführt werden kann. Insgesamt kann jedoch aufgrund der Übereinstimmung der Rotverschiebung und der integralen Intensitäten auf gleiche Bindungsverhältnisse in den 2D-Adsorptionsphasen von D_2O und H_2O auf $NaCl(100)$ -Spaltflächen geschlossen werden.

Die starke Verschiebung der Absorptionsfrequenzen relativ zu den Streckschwingungsbanden der isolierten H_2O -Moleküle in der Gasphase sowie die breiten intensiven Absorptionen weisen eindeutig auf eine Ausbildung von Wasserstoffbrücken in der 2D-Kondensationsphase hin. Ob Brückenbindungen ausschließlich zu Wassermolekülen gebildet werden, wie sie der Strukturvorschlag von FÖLSCH, STOCK und HENZLER vorsieht [23] oder ausschließlich Wasserstoffbrücken zu Cl^- -Ionen der Substratoberfläche in der H_2O -2D-Phase vorliegen, wie sie in dem Modell von Bruch *et al.* [22] denkbar wären, oder ob sowohl Brückenbindungen zum Substrat als auch zu Nachbarmolekülen in der 2D-Phase von Wasser vorliegen, kann anhand der gezeigten Ergebnisse nicht endgültig beurteilt werden.

Brückenbindungen zu Nachbarmolekülen sind jedoch mit den vorliegenden Modellen nur sinnvoll in die Diskussion mit einzubeziehen, wenn die Wasser-Moleküle auch in mindestens einer zweiten Lage adsorbieren, da eine Monolage mit einer geordneten (1×1) Struktur mit maximal einem H_2O -Molekül pro OEZ einen zu großen Abstand einzelner Moleküle zu den nächsten Nachbarn voraussetzt, um tatsächlich noch signifikante Brücken zu diesen auszubilden. Dies wird allein schon aus dem Vergleich der Gitterkonstanten der $NaCl$ -OEZ mit dem mittleren Bindungsabstand in Eis I deutlich: Während der mittlere horizontale Abstand in der Doppellage des hexagonalen Eises lediglich 2.61 \AA beträgt, wäre der mittlere Abstand der Sauerstoffatome auf der $NaCl(100)$ -Fläche 3.98 \AA (bei einem Molekül pro OEZ) und damit zu groß, um Wasserstoffbindungen der Stärke einzugehen, mit der die beobachtete Rotverschiebung vereinbar wäre [196].

In dem Doppellagenmodell von FÖLSCH *et al.* weichen die O–O Abstände nicht mehr als 10% von dem mittleren Abstand im Eis I ab [23]. Diese Abweichung würde die Brückenbindung schwächen und somit sowohl die breiten Banden als auch die gegenüber den Eis I-Festkörperbanden geringere Rotverschiebung erklären, wenn auch nicht quantitativ erfassen. Eine geringere Rotverschiebung wäre auch bei Ausbildung von Brückenbindungen ausschließlich zu den Cl^- -Ionen zu erwarten [126], so daß an dieser Stelle weder Modelle wie das

von FÖLSCH und HENZLER noch den von BRUCH *et al.* naheliegende favorisiert werden können.

Der Vergleich mit Messungen zur Adsorption von H_2O an $NaCl$ -Film/ $NaCl(100)$ zeigt relativ gute Übereinstimmung im Bereich der breiten Absorptionen (Abb. 5.22), obwohl die Spektren des am Film adsorbierten H_2O von einer ungesättigten 2D-Phase stammen. Daher kann auf eine in ihrer Struktur und Bindung vergleichbare 2D-Phase sowohl am Film als auch an der Spaltfläche geschlossen werden. Unterschiede in den Spektren wurden jedoch im Absorptionsbereich um 3700 cm^{-1} beobachtet. Das Adsorbat $H_2O/NaCl(\text{Film})/NaCl(100)$ weist vergleichsweise scharfe Banden bei 3695 cm^{-1} und 3670 cm^{-1} auf, die freien O–H-Schwingungen zugeordnet werden können.

ATR-Messungen zeigen erstmals eine Absorption der 2D-Phase von Wasser an $NaCl(100)$ -Spaltflächen, die ebenfalls freien OH-Gruppen zugeordnet werden kann. Die Polarisationsabhängigkeit läßt eine senkrechte Anordnung der OH-Gruppen vermuten. Die maximale Intensität der Bande ist trotz der Verstärkung um den Faktor 21 gegenüber den Messungen in Transmission mit 0.2% gering, so daß sie in Transmissionsmessungen vermutlich im Rauschen der Spektren nicht detektiert werden kann. Dennoch ist die in den ATR-Messungen beobachtete integrale Intensität so hoch, daß sie nicht allein von an Defekten gebundenen Wassermolekülen herrühren kann. Offenbar besitzt in der $H_2O/NaCl(100)$ -2D-Phase ein Teil der H_2O -Moleküle unverbrückte OH-Bindungen.

Darüber hinaus konnten im Bereich der ν_2 -Schwingung des H_2O in der 2D-Kondensationsphase keine Banden identifiziert werden, die dem adsorbierten Wasser zugeordnet werden können. Dies ist sicher eine Folge der geringen Intensität der Absorptionen. Ein Nachweis der ν_2 im Absorptionsspektrum wäre eine Bestätigung für das Vorliegen von intakten H_2O -Molekülen in der Adsorbatphase. Bislang allerdings ist es nur ZIELASECK mit einem ELS-LEED gelungen, das Vorhandensein der H_2O -Knickschwingung in der Adsorbatphase am System $H_2O/NaCl(100)/Ge$ spektroskopisch zu belegen [124].

5.4. CO_2 -Koadsorption an H_2O -bedeckten $NaCl(100)$ -Flächen.

Anhand der bislang vorgestellten spektroskopischen Daten ist es nicht möglich auf das Wachstumsverhalten der H_2O -2D-Phase unter UHV-Bedingungen zu schließen. Ob bei Belegungen unterhalb der Sättigungsphase H_2O -Inseln gebildet werden oder ob, wie in dem Modellvorschlag von Wassermann *et al.* beschrieben [174], eine schichtweise Adsorption stattfindet, ist daher unklar. Neuere experimentelle Untersuchungen unter ambienten Bedingungen geben erste Hinweise auf eine Adsorption nach dem Vollmer-Weber-Mechanismus, d.h. auf ein Inselwachstum, ohne vollständige Benetzung der Oberfläche in einer ersten Schicht [126].

Die Untersuchungen zur Koadsorption von CO_2 an mit H_2O bedeckten $NaCl(100)$ -Flächen sollten erste Hinweise auf das Wachstumsverhalten der H_2O -2D-Phase und die Benetzung der Oberfläche durch adsorbiertes H_2O liefern. Wie aus Untersuchungen von KAMPSHOFF, KÜHNEMUTH und HUSTEDT [36-38] hervorgeht, können die Charakteristika der Spektren der ν_3 -Schwingung von adsorbiertem CO_2 auf das Vorhandensein von Punktdefekten der Oberfläche zumindest qualitativ hinweisen (Kap. 3.3.3). Aussagen ob isolierte Moleküle auf der Oberfläche unter verschiedenen Präparationen der H_2O -2D-Phase vorhanden sind, können somit getroffen werden.

Für eine Vergleichsmöglichkeit werden zunächst die Spektren der ν_3 -Schwingung einer CO_2 -Monolage adsorbiert an einem nicht mit Wasser vorbelegten $NaCl$ -Kristall nochmals kurz beschrieben.

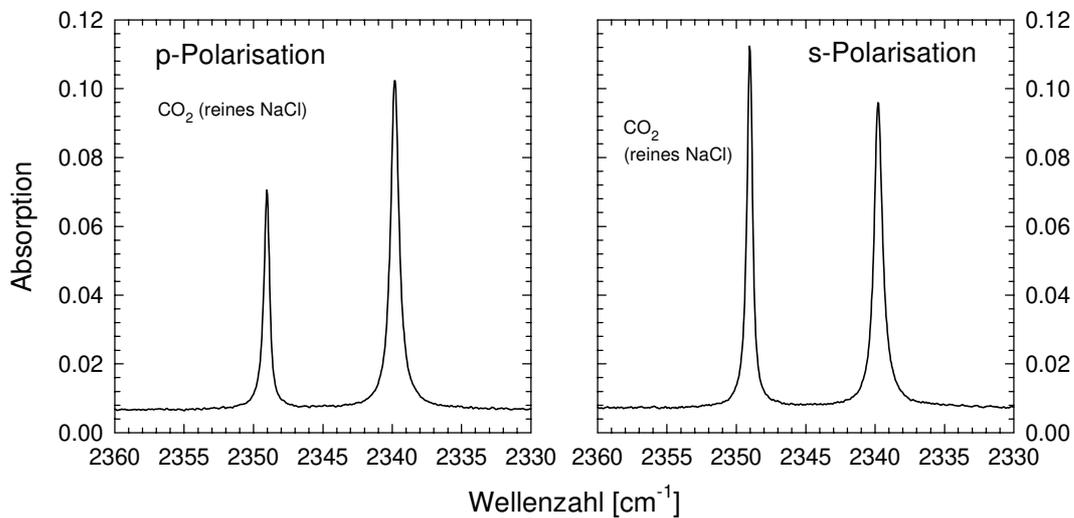


Abb. 5.23. $CO_2/NaCl(100)$. Monolage an der reinen $NaCl(100)$ -Fläche. $T = 80\text{ K} \pm 1\text{ K}$.
 $p(CO_2) = 1 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$

Die integralen Intensitäten der Banden in p-Polarisation betragen $A_0 = 0.152\text{ cm}^{-1}$ und in s-Polarisation $A_0 = 0.175\text{ cm}^{-1}$, die Halbwertsbreiten FWHM (ν^- und ν^+ - Schwingung) können mit $\Gamma \approx 0.5\text{ cm}^{-1}$ und $\Gamma \approx 0.7\text{ cm}^{-1}$ angegeben werden. Die Absorptionsfrequenzen liegen bei 2349.0 cm^{-1} (ν^-) und 2339.8 cm^{-1} (ν^+).

5.4.1. Koadsorption von CO_2 und ungesättigter H_2O 2D-Phase.

Die PIRSS-Untersuchungen zur Adsorption von D_2O an $NaCl(100)$ [19, 20] zeigen, daß sich für jeden Phasenpunkt im (p,T)-Phasenraum eine definierte integrale Intensität in den Absorptionsspektren im Streckschwingungsbereich der Wasser Adsorbatphase, mithin eine konstante Belegung der Oberfläche, einstellen läßt. Bei einer Proben temperatur von $150\text{ K} \pm 1\text{ K}$

ist unter dieser Voraussetzung eine ungesättigte H_2O -2D-Phase präpariert worden. Bei einem maximalen H_2O -Partialdruck von $5 \cdot 10^{-8}$ mbar außerhalb der Kühltische weist die H_2O -2D-Phase eine integrale Intensität von $0.25 \text{ cm}^{-1} \pm 0.06 \text{ cm}^{-1}$ in p-Polarisation und $0.27 \text{ cm}^{-1} \pm 0.06 \text{ cm}^{-1}$ in s-Polarisation auf - dies entspricht mindestens 51% (s-Pol.) der maximalen integralen Intensität. Das A_s/A_p -Verhältnis ist mit 1.08 etwas geringer als für die gesättigte 2D-Phase. Innerhalb der Fehlergrenzen liegt der daraus berechnete Neigungswinkel des mittleren Übergangsdipolmomentes mit $23^\circ \pm 7^\circ$ in Übereinstimmung mit dem Wert der gesättigten 2D-Phase. Zur Präparation des CO_2 -Koadsorbates wurde die Proben temperatur auf $79 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ erniedrigt. Der H_2O -Partialdruck wurde vorsichtig vermindert. Innerhalb der Meßgenauigkeit blieben die integrale Intensität und die Absorptionsfrequenzen gleich. Eine Änderung der H_2O -2D-Phase ist vermutlich auszuschließen. Die Spektren sind in Abbildung 5.24 gezeigt.

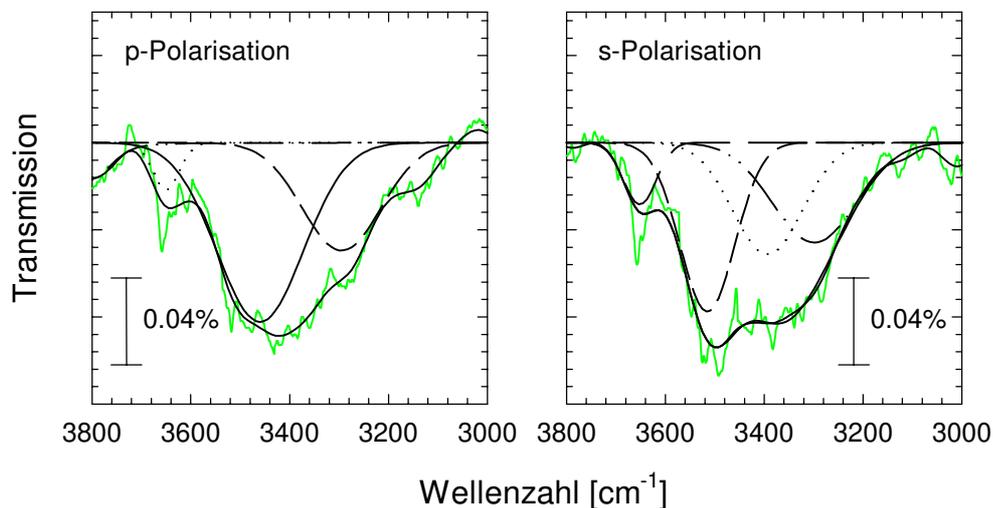


Abb. 5.24. Spektren im Streckschwingungsbereich der präparierten ungesättigten H_2O -2D-Phase. $T = 150 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$. $p(H_2O) = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar. Banden mit Anpassungen von Voigt-Funktionen zur Ermittlung der integralen Intensität. Die Bande bei 3658 cm^{-1} wird durch Änderungen der Absorptionseigenschaften des $NaCl$ -Kristalls verursacht (vgl. Abschn. 5.3.2).

Bei einem CO_2 -Partialdruck von $p(CO_2) = 9 \cdot 10^{-9}$ mbar wurde das CO_2 -Koadsorbate präpariert. Die Spektren der ν_3 -Schwingung des CO_2 -Koadsorbates sind in Abbildung 5.25 dargestellt. Wie in den Spektren der ν_3 -Schwingung der CO_2 -Monolage an unbedeckten $NaCl(100)$ -Oberflächen (vgl. Abb. 5.23) zeigen die Spektren der CO_2 -Koadsorptionsphase eine Korrelationsfeldaufspaltung. Die Frequenzen der In-Phase (2339.7 cm^{-1}) und der Außer-Phase-Schwingung (2349.1 cm^{-1}) sind identisch mit den Frequenzen des reinen Adsorbates. Es kann keine Absorption beobachtet werden, die auf eine Adsorption von CO_2 auf adsorbiertem

H_2O hinweist. Die Aufspaltung beträgt hier 9.4 cm^{-1} (vgl. Abb. 5.23: 9.2 cm^{-1}). Die integrale Intensität ist mit 0.038 cm^{-1} in p-Polarisation und 0.047 cm^{-1} in s-Polarisation deutlich geringer als in den Spektren der CO_2 -Monolage. Es ist keine besonders ausgeprägte Asymmetrie in der Bandenform zu beobachten; lediglich die ν^- weist einen flachen Anstieg auf hochfrequenter Seite auf, der auch in den Banden der an reinen Oberflächen adsorbierten CO_2 -Monolage beobachtet wird. Die Halbwertsbreiten liegen zwischen 1.0 cm^{-1} (ν^+) und 0.8 cm^{-1} (ν^-) und sind damit geringfügig breiter (0.3 cm^{-1}) als die Banden in Abbildung 5.23. In Tabelle 5.6 sind die spektroskopischen Daten zu den Absorptionen der H_2O - und CO_2 -Adsorbate zusammengefaßt.

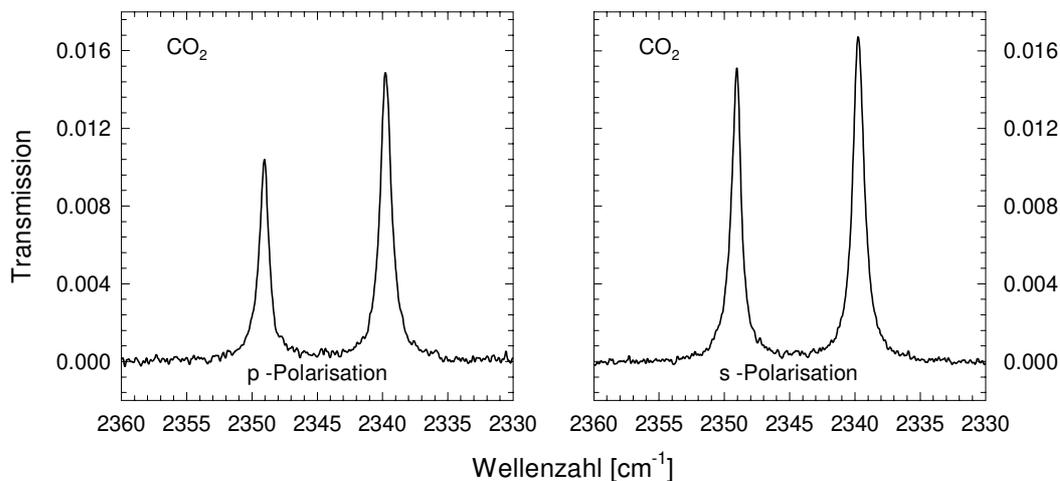


Abb. 5.25. CO_2 -Koadsorption: Spektren der ν_3 -Schwingung der CO_2 -2D-Sättigungsphase. p- und s-Polarisation. CO_2 -Partialdruck: $1.3 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$. $T = 79 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$.

Die Korrelationsfeldaufspaltung der Absorptionen des koadsorbierten CO_2 und die geringe Verbreiterung der Banden zeigen eindeutig, daß es an der Oberfläche zwischen den adsorbierten H_2O -Molekülen Bereiche gibt, in denen CO_2 relativ ungestörte Inseln bilden kann. D.h. ca. 25% der Oberfläche sind von ausgedehnten CO_2 -Inseln benetzt, die nur geringfügig durch einzelne Defekte (wie einzelne H_2O -Moleküle) gestört werden. Daraus folgt für die präparierte 2D-Adsorptionsphase von H_2O , daß offenbar ca. 75% der Oberfläche mit H_2O belegt sind und daß diese Moleküle in Inseln agglomerieren. Es kann sich somit nur ein geringer Teil der H_2O -Moleküle isoliert auf der Oberfläche befinden. Allein aus den PIRS-Spektren des Adsorbatsystems $H_2O/NaCl(100)$ kann dies nicht gefolgert werden, da nicht bekannt war, ob einzelne Moleküle über Wasserstoffbrückenbindungen an das Substrat gebunden sind, und somit aufgrund des erhöhten integralen Absorptionsquerschnittes einen erheblichen Anteil zu der integralen Intensität der Gesamtbande leisten. Aus der Tatsache, daß die Spektren der ν_3 -Schwingung des adsorbierten CO_2 auf ein ungestörtes Inselwachstum schließen lassen, muß gleichfalls gelten, daß fast ausschließlich Wassermoleküle innerhalb von

H_2O -Inseln die Absorptionen in Abb. 5.24 verursachen. Da der Beitrag der isoliert auf der Oberfläche adsorbierten H_2O -Moleküle gering ist, bilden diese vermutlich weder Wasserstoffbrücken zu möglichen Nachbarn noch zur $NaCl$ -Oberfläche aus.

Die Ausdehnung dieser H_2O -Inseln kann nicht direkt angegeben werden. Es kann hier lediglich eine Abschätzung der Ausdehnung der CO_2 -Inseln, die allerdings die Größenordnung der H_2O -Inseln wiedergeben sollte, erfolgen. Nach PICAUD und GIRARDET muß eine CO_2 -Insel, wenn sie die Struktur einer Monolage annehmen soll, mindestens 60 Moleküle umfassen [40]. Simulationen der Absorptionsspektren im Rahmen der CPA-Theorie, die von KAMPSHOFF und HUSTEDT durchgeführt worden sind [36, 38], ergeben ebenfalls, daß sich große CO_2 -Inseln mit mehr als 600 Molekülen bilden müssen, um die gemessene Bandenstruktur zu erzeugen.

Integrale Intensitäten					
	H_2O			CO_2	
	p-Pol.	s-Pol.		p-Pol.	s-Pol.
150 K	0.25 cm^{-1} $\pm 0.06 \text{ cm}^{-1}$	0.27 cm^{-1} $\pm 0.06 \text{ cm}^{-1}$	ν^+ (2339.7 cm^{-1})	0.023 cm^{-1} $\pm 0.001 \text{ cm}^{-1}$	0.026 cm^{-1} $\pm 0.001 \text{ cm}^{-1}$
80K	0.26 cm^{-1} $\pm 0.06 \text{ cm}^{-1}$	0.28 cm^{-1} $\pm 0.06 \text{ cm}^{-1}$	ν^- (2349.1 cm^{-1})	0.014 cm^{-1} $\pm 0.001 \text{ cm}^{-1}$	0.021 cm^{-1} $\pm 0.001 \text{ cm}^{-1}$
			Σ	0.037 cm^{-1} $\pm 0.002 \text{ cm}^{-1}$	0.047 cm^{-1} $\pm 0.002 \text{ cm}^{-1}$
A/A_0^*	0.60	0.53	A/A_0^*	0.24	0.27

* Verhältnis der integralen Intensität A zu der jeweiligen Komponente des Koadsorbates zur integralen Intensität A_0 der vollständigen 2D-Phase des jeweiligen Adsorbates.

Tab. 5.6. Integrale Intensitäten des Koadsorbates $CO_2-H_2O/NaCl(100)$ aus den Abbildungen 5.24 und 5.25 sowie die Verhältnisse zur jeweiligen gesättigten Phase.

5.4.2. Koadsorption von CO_2 und ungesättigter H_2O 2D-Phase präpariert bei 80 K.

Die Präparation einer H_2O -2D-Phase bei 80 K ± 1 K wurde unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen durch kurzzeitigen H_2O -Gaseinlaß über die auf die Probe weisende Kapillare so durchgeführt, daß sich eine geringere Bedeckung als die Sättigungsbelegung einstellte. Das Adsorbat ist bei 80 K im Rahmen der Messungen irreversibel an der Oberfläche gebunden. Findet unter den gegebenen experimentellen Bedingungen keine ausgeprägte H_2O -Inselbildung auf der $NaCl$ -Oberfläche statt, sollten sowohl Bereiche geringerer als auch Bereiche höherer H_2O -Moleküldichte vorhanden sein.

Im Anschluß an die H_2O -Präparation wurde erneut CO_2 als Koadsorbent bei einem CO_2 -Partialdruck von $1.2 \cdot 10^{-8}$ mbar aufdosiert.

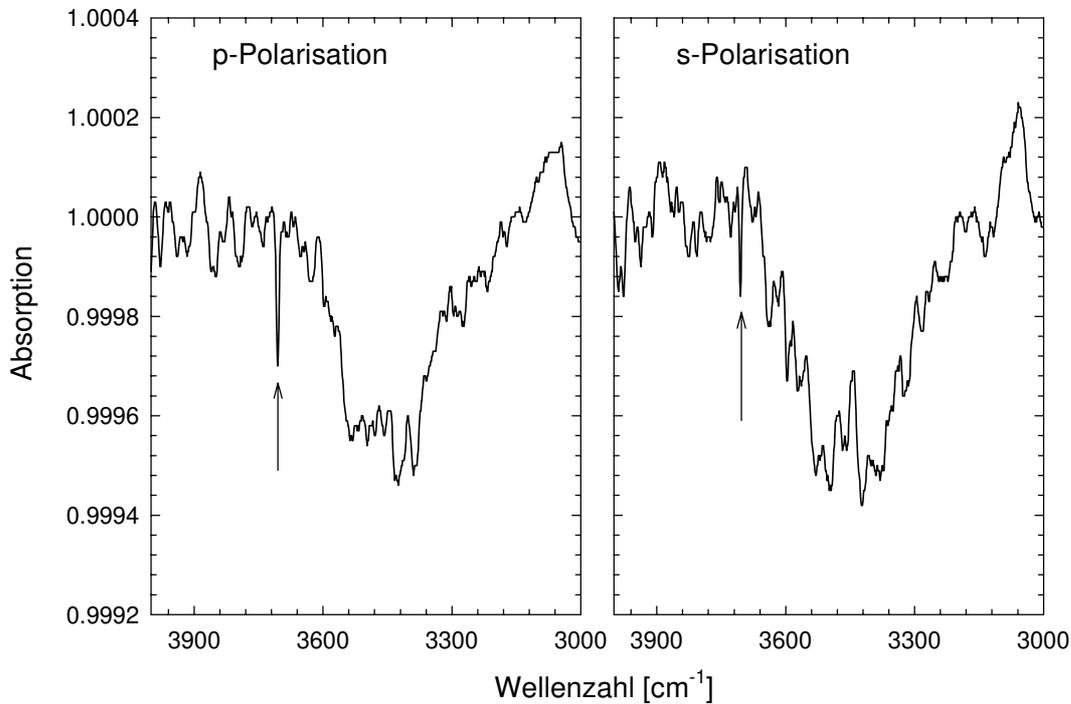


Abb. 5.26. PIRS-Spektren am Adsorbat $H_2O/NaCl(100)$. Bei 80 K über kapillaren Einlaß präparierte Schicht. Res.: 4 cm^{-1} . Erläuterungen siehe Text.

Abbildung 5.26 zeigt die PIRS-Spektren der H_2O -2D-Phase mit CO_2 -Koadsorbent. Die H_2O -Banden liegen im Bereich zwischen 3050 cm^{-1} und 3600 cm^{-1} , also im Bereich der Gleichgewichts-2D-Kondensationsphase. Außerhalb dieses Frequenzbereiches werden in s- und p-Polarisation sehr scharfe Absorptionsbanden bei 3705 cm^{-1} ($\Gamma = 4 \text{ cm}^{-1}$ bis $\Gamma = 7 \text{ cm}^{-1}$) beobachtet (Pfeile in Abb. 5.26). Aufgrund der verwendeten geringen Auflösung von 4 cm^{-1} werden die Banden in ihrer maximalen Intensität und FWHM nicht korrekt wiedergegeben. Die integralen Intensitäten liegen mit $0.14 \text{ cm}^{-1} \pm 0.06 \text{ cm}^{-1}$ in p-Polarisation und $0.17 \text{ cm}^{-1} \pm 0.06 \text{ cm}^{-1}$ in s-Polarisation, wie auch die maximalen Intensitäten, deutlich unter denen der gesättigten 2D-Gleichgewichtsphase (vgl. Tab. 5.7). Das sich aus der Polarisationsabhängigkeit ergebende Verhältnis der integralen Intensitäten ist im Rahmen der Meßgenauigkeit in Übereinstimmung mit der der gesättigten 2D-Gleichgewichtsphase. Zwar soll an dieser Stelle die Übereinstimmung in Bandenlage und Verhältnis der integralen Intensität wegen des sehr großen relativen Fehlers bei Bestimmung der Werte nicht überbewertet werden, jedoch ergibt sich zumindest, auch wenn noch eine zusätzliche sehr scharfe Intensität beobachtet wird, ein deutlicher Hinweis auf vergleichbare Bindungsverhältnisse in der (80 K)- H_2O -2D-Phase wie auch der gesättigten Gleichgewichtsphase bei 150 K.

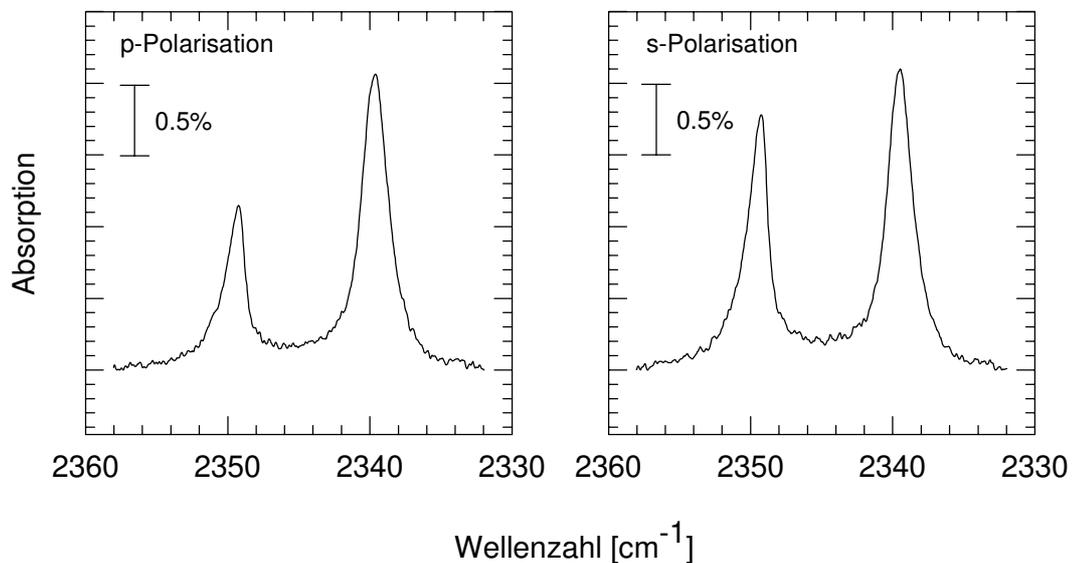


Abb. 5.27. PIRS-Spektren der ν_3 -Schwingung des koadsorbierten CO_2 . $T = 80\text{ K} \pm 2\text{ K}$.
 $p(CO_2) = 1.2 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$.

Im Bereich der ν_3 -Schwingung des koadsorbierten CO_2 zeigt sich erneut die charakteristische Korrelationsfeldaufspaltung, so daß auch hier ausgedehnte CO_2 -Inseln zwischen den mit H_2O -bedeckten Anteilen der $NaCl$ -Oberfläche existieren müssen. Die Größe der Inseln kann nur qualitativ anhand der Aufspaltung und der Bandenform abgeschätzt werden. Die Banden weisen einen deutlichen Untergrund sowie eine große Halbwertsbreite auf (ν^+ (p-Polarisation): 2.1 cm^{-1}) und vor allem die ν^- -Schwingung zeigt eine leichte Asymmetrie auf hochfrequenter Seite. Dies ist in Übereinstimmung mit den Bandenformen des CO_2 -Koadsorbates der unter Gleichgewichtsbedingungen präparierten ungesättigten 2D-Phase. Die Asymmetrie auf hochfrequenter Seite wird insbesondere bei Vorliegen von Punktdefekten erwartet, da ein Energietransfer von der niederfrequenten zur hochfrequenten Seite stattfinden kann [36]. Jedoch kann eine Asymmetrie auf hochfrequenter Seite auch als Indiz für das gleichzeitige Vorliegen kleinerer Inseln gewertet werden. Rechnungen zur dynamischen Wechselwirkung von HUSTEDT zeigen einen Abfluß von Intensitäten zu hochfrequenten Banden bei Ausbildung kleinerer Inseln bzw. Domänen [38]. Eine Ursache für das Wachstum kleinerer Inseln ist nach Potentialrechnungen von PICAUD *et al.* [40] eine höhere Defektdichte in Form von Stufen und Kanten, an denen eine bevorzugte Adsorption stattfindet. Denkbar wäre allerdings auch, daß einzelne Wassermoleküle als Kondensationskeime für CO_2 -Inseln wirken. Daß eine erhöhte Defektdichte vorliegt, wird insbesondere auch durch die große Halbwertsbreite ($\nu^+ = 2.1\text{ cm}^{-1}$) der CO_2 -Adsorptionen deutlich, die die an reinem $NaCl(100)$ oder mit H_2O bei 150 K vorbelegter Probe beobachteten FWHM überschreitet.

Integrale Intensitäten					
	H_2O			CO_2	
	p-Pol.	s-Pol.		p-Pol.	s-Pol.
3050 cm^{-1} - 3600 cm^{-1}	0.13 cm^{-1} ± 0.06 cm^{-1}	0.17 cm^{-1} ± 0.06 cm^{-1}	ν^+ (2339.6 cm^{-1})	0.065 cm^{-1} ± 0.001 cm^{-1}	0.059 cm^{-1} ± 0.001 cm^{-1}
3705 cm^{-1}	0.002 cm^{-1} ± 0.001 cm^{-1}	0.001 cm^{-1} ± 0.001 cm^{-1}	ν^- (2349.1 cm^{-1})	0.030 cm^{-1} ± 0.001 cm^{-1}	0.046 cm^{-1} ± 0.001 cm^{-1}
			Σ	0.095 cm^{-1} ± 0.002 cm^{-1}	0.105 cm^{-1} ± 0.002 cm^{-1}
A/A_0^*	0.30	0.32	A/A_0^*	0.63	0.6

* Verhältnis der integralen Intensität A zu der jeweiligen Komponente des Koadsorbates zur integralen Intensität A_0 der vollständigen 2D-Phase des jeweiligen Adsorbates.

Tab. 5.7. Integrale Intensitäten des Koadsorbates CO_2/H_2O aus den Abbildungen 5.26 und 5.27 sowie die Verhältnisse zur jeweiligen gesättigten Phase.

Die Verhältnisse der integralen Intensitäten der CO_2 -Absorptionen betragen ca. 62% der Molnolage an reiner NaCl-Oberfläche. Dies korrespondiert innerhalb der Fehlergrenzen mit den integralen Intensitäten der H_2O -Banden, die nur ca. 31% der Intensität der gesättigten 2D-Phase aufweisen.

Die H_2O -Adsorbatschicht zeigt neben den breiten Absorptionen eine scharfe Bande bei 3705 cm^{-1} , die sowohl in p- als auch abgeschwächt in s-Polarisation zu beobachten ist und die möglicherweise isolierten H_2O -Molekülen auf der NaCl(100)-Oberfläche zuzuordnen ist, die die Verbreiterungen der CO_2 -Banden verursachen. Aus dem Verhältnis der integralen Intensitäten der Banden kann auf ein nur geringfügig zur Oberfläche geneigtes Übergangsdipolmoment geschlossen werden. Eine weitergehende Auswertung ist allerdings aufgrund des sehr geringen S/N-Verhältnisses nicht möglich.

5.4.3. Koadsorption von CO_2 und gesättigter H_2O -2D-Phase.

Die Koadsorption von CO_2 mit einer gesättigten H_2O -2D-Phase sollte ermitteln, ob eine vollständige Benetzung der NaCl-Oberfläche durch Wasser erfolgt. Die vorausgehende Präparation der gesättigten H_2O -2D-Phase ist in Abschnitt 5.3 beschrieben. Die integrale Intensität in der gesättigten H_2O -2D-Phase beträgt in p-Polarisation 0.43 cm^{-1} und in s-Polarisation 0.53 cm^{-1} . Nach Absenken der Proben temperatur auf 80 K \pm 1 K wurde dann bei einem Restgasdruck von $6 \cdot 10^{-9}$ mbar ein CO_2 -Partialdruck von $1.3 \cdot 10^{-8}$ mbar eingestellt.

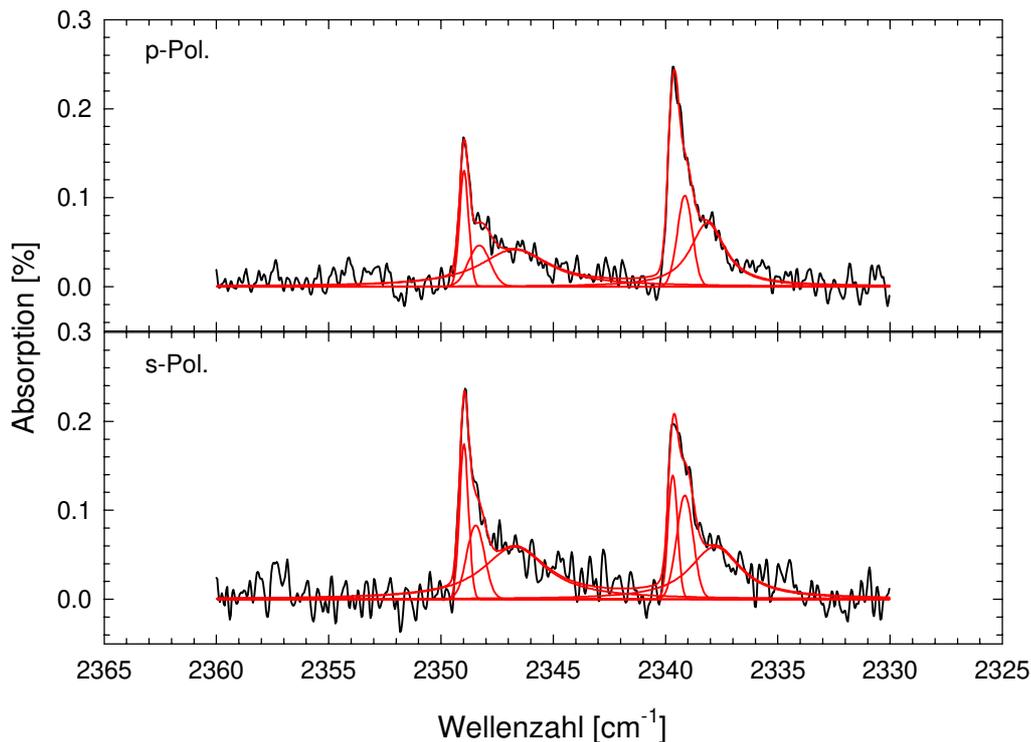


Abb. 5.28. CO_2 -Koadsorption: Spektren der ν_3 -Schwingung der CO_2 -2D-Sättigungsphase. p - und s -Polarisation. CO_2 -Partialdruck: $1.3 \cdot 10^{-8}$ mbar. $T = 80 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$. Anpassungen von jeweils 6 Voigt-Funktionen für jede Polarisation. Darstellung mit $1/10$ der Datenpunkte.

In Abbildung 5.28 sind die Absorptionen der ν_3 -Schwingung des CO_2 -Koadsorbates gezeigt. Die hier maximal erreichten integralen Intensitäten dieser Absorptionsbanden sind sehr gering im Vergleich zu denen der an der reinen NaCl-Oberfläche adsorbierten CO_2 -Monolage. Mit Hilfe einer Anpassung von insgesamt 6 Voigt-Funktionen wurde die integrale Gesamtintensität der Banden in p -Polarisation zu 0.0082 cm^{-1} bestimmt, in s -Polarisation zu 0.0095 cm^{-1} . Diese Werte entsprechen 5.4% der von der vollständig mit CO_2 belegten Probe erhaltenen integralen Intensität der CO_2 - ν_3 -Schwingungsbanden. In Tabelle 5.8 sind die aus den Anpassungen erhaltenen Werte zusammengefaßt.

Die Spektren weisen wie bei nicht vorbelegter Probe die typische Korrelationsfeldaufspaltung auf. Die Frequenzen der Peaks der In-Phase- und Außer-Phase-Schwingung unterscheiden sich im Rahmen der Nachweisgenauigkeit nicht von denen an reinen Proben, so daß geschlossen werden kann, daß diese Absorptionen von CO_2 -Molekülen stammen, die direkt auf der NaCl-Oberfläche adsorbiert sind.

Die Banden zeigen allerdings sehr auffällige Asymmetrien: Auf niederfrequenter Seite erscheint die Bandenform wesentlich flacher als auf der hochfrequenten Seite. Ein Untergrund wie in den Spektren von CO_2 koadsorbiert an einer nicht gesättigten, bei tiefer Temperatur

präparierten 2D- H_2O -Schicht (s.o) ist hier nicht vorhanden. Offenbar liegen hier weniger Punktdefekte vor, die eine weniger inhomogene Verbreiterung der Banden verursachen würden, sondern systeminhärente Veränderungen von Adsorptionsplätzen. Im folgenden soll dafür eine mögliche Erklärung vorgestellt werden.

Separation und Interpretation der Asymmetrien der Banden der ν_3 des CO_2 .

Werden die in einer Entfaltung angepaßten Funktionen zur Unterscheidung von Adsorptionsplätzen verwendet, kann daraus mit sehr einfachen Annahmen direkt auf eine mittlere Inselgröße geschlossen werden. Da sowohl für die Banden der In-Phase- als auch die Außer-Phase-Schwingung die Asymmetrien an den niederfrequenten Seiten erscheinen, soll angenommen werden, daß diese von Molekülen herrühren, die durch starke Wechselwirkung mit nächsten Nachbarmolekülen elektronisch beeinflußt werden. Da deren Singeltonfrequenzen noch sehr nahe an denen der Moleküle ohne Störung liegen, kann eine Kopplung mit diesen durchaus stattfinden, sofern auch eine Einbeziehung in die langreichweitige Ordnung existiert. Eine Aufspaltung der Banden, d.h. das Erscheinen der Asymmetrien aufgrund nahe beieinander liegender Übergangsfrequenzen an beiden Schwingungsphasen, wäre damit zu begründen [46, 38].

Eine Verschiebung der Absorptionen zu niedrigerer Frequenz ist dann zu erwarten, wenn die Moleküle eine festere Bindung zur Umgebung eingehen, d.h. eine attraktive Wechselwirkung erfahren. Diese wäre in diesem Fall den umgebenden H_2O -Inseln zuzuschreiben. D.h. in diese Modellvorstellung passen insbesondere CO_2 -Moleküle hinein, die sich an den Rändern von CO_2 -Inseln befinden und (nahe) an die mit Wasser(-Inseln) besetzten Positionen anschließen. Die starke Kopplung zu den Molekülen innerhalb einer CO_2 -Insel besteht weiterhin, nur wird über die Wechselwirkung mit den nahe adsorbierten H_2O erkennbar eine Verschiebung der Singeltonfrequenz bewirkt. Unter der Voraussetzung, daß sich die Polarisierbarkeit der CO_2 -Moleküle an diesen Inselrändern nicht signifikant von denen an anderen Plätzen unterscheidet, besteht somit die Möglichkeit, anhand der integralen Intensitäten separierter Banden auf die Molekülzahl an den verschiedenen Plätzen zurückzuschließen und eine mittlere Ausdehnung der CO_2 -Inseln innerhalb der H_2O -2D-Phase abzuschätzen.

Tabelle 5.8 gibt die Ergebnisse der Anpassungen mit 3 Voigt-Funktionen für jede Bande, wie sie in Abbildung 5.28 gezeigt sind, wieder. Nur mit mindestens 6 Voigt-Funktionen konnte auch die Schulter auf der niederfrequenten Seite adäquat wiedergegeben werden. Werden für eine Berechnung der mittleren Inselgröße die Banden B und C den Randmolekülen zugeordnet, ergibt sich unter der Annahme quadratischer Inseln eine mittlere Anzahl von 11 bis 14 Molekülen pro Insel bzw. bei der für CO_2 vorliegenden Belegung von einem Molekül pro $NaCl(100)$ -Oberflächenelementarzelle eine Inselfläche von ca. 200 \AA^2 . Repräsentiert die Bande C allein die Randmoleküle, errechnet sich die Molekülzahl zu 26 bis 27 pro Insel und die

maximale mittlere Inselgröße würde sich dann rechnerisch auf ca. 420 \AA^2 vergrößern. Vermutlich stellt diese Inselgröße wohl eher eine Obergrenze dar, während der aus Bande B und C berechnete Wert die minimale Größe wiedergibt.

In-Phase-Schwingung	Bande A	Bande B	Bande C	Gesamt
<i>Frequenz</i> [cm^{-1}]	p: 2339.7 s: 2339.7	p: 2339.1 s: 2339.1	p: 2338.1 s: 2337.8	
<i>FWHM</i> [cm^{-1}]	p: 0.53 s: 0.48	p: 0.77 s: 0.86	p: 2.35 s: 3.13	
<i>Integrale Intensität</i> [cm^{-1}]	p: 0.0011 s: 0.00071	p: 0.0008 s: 0.0011	p: 0.0024 s: 0.0026	p: 0.0043 s: 0.0044
Außer-Phase-Schwingung	Bande A	Bande B	Bande C	Gesamt
<i>Frequenz</i> [cm^{-1}]	p: 2349.0 s: 2349.0	p: 2348.3 s: 2348.5	p: 2346.7 s: 2346.7	
<i>FWHM</i> [cm^{-1}]	p: 0.47 s: 0.46	p: 1.15 s: 0.9	p: 4.73 s: 4.1	
<i>Integrale Intensität</i> [cm^{-1}]	p: 0.0006 s: 0.00086	p: 0.00058 s: 0.00081	p: 0.0027 s: 0.0034	p: 0.0039 s: 0.0051
Σ Integ. Intensität [cm^{-1}]				p: 0.0082 s: 0.0095
A/A_0^*				p: 0.054 s: 0.054

* Verhältnis der integralen Intensität A des Koadsorbats zu der integralen Intensität A_0 der vollständigen 2D-Phase (mit $A_0(\text{p-Pol.}) = 0.152$ und $A_0(\text{s-Pol.}) = 0.175$).

Tab. 5.8. *Spektrale Parameter der Anpassung von Voigt-Funktionen an die Spektren in Abbildung 5.28.*

Im Widerspruch zu den hier ermittelten Inselgrößen stehen die oben schon erwähnten Berechnungen zum Absorptionsverhalten des an $NaCl(100)$ adsorbierten CO_2 anhand der Spektrensimulationen im Rahmen der CPA-Theorie [36, 38]. Hier ergibt sich eine Abhängigkeit der Aufspaltung der Übergangsfrequenzen der ν_3^+ - und ν_3^- -Schwingung von der Inselgröße. Sie wird bis zu einem Grenzwert begleitet von Banden auf hochfrequenter Seite, die an Intensität verlieren, je größer die Insel wird. Eine Aufspaltung von nahezu 10 cm^{-1} , ohne Anteile auf hochfrequenter Seite, wie in den hier vorgestellten Untersuchungen beobachtet, kann in den simulierten Spektren erst ab einer Inselgröße von ca. 20×20 Molekülen gefunden werden [38]. Den Rechnungen zu den Wechselwirkungspotentialen von PICAUD *et al.* zufolge sind immerhin mindestens 60 Moleküle in einer Insel erforderlich, um eine Monolagenstruktur in der Nähe von Defekten auszubilden [40]. Eine mögliche Ursache für die Differenz zu den

oben gemachten Abschätzungen ist, daß die aus der integralen Intensität berechneten Inselgrößen eine einfache Mittelung darstellen, und real vermutlich große Inseln, wie sie die theoretischen Untersuchungen verlangen, existieren.

5.4.4. Koadsorption von CO_2 und H_2O -3D-Phase.

Das Verhalten von CO_2 koadsorbiert an der H_2O -3D-Phase wurde durch Präparation eines amorphen H_2O -Festkörpers untersucht. Die Präparation der H_2O -3D-Phase erfolgte wie in Abschnitt 5.3. beschrieben bei 120 K. Anhand der Infrarotspektren im Streckschwingungsbereich der H_2O -Banden zeigt sich, daß bei einer Temperatur von 120 K die Möglichkeit der Bildung eines geordneten Kristallverbandes behindert ist und daß keine homogene Ordnung innerhalb des 3D-Kondensats erfolgt. Die unstrukturierte, sehr breite Bandenform und die weniger rotverschobene Lage des Maximums der Absorptionen (vgl. Abb. 5.10) deuten gegenüber den Bindungen im Eis I auf im Mittel geschwächte Wasserstoffbrücken innerhalb des Kondensates. Verantwortlich zeichnet sich hierfür vor allem die verminderte Diffusionsgeschwindigkeit der kondensierenden H_2O -Moleküle auf der H_2O -Unterlage [164]. Ob gleichzeitig eine Diffusion auf der $NaCl$ -Unterlage stattfindet, ist zunächst unklar.

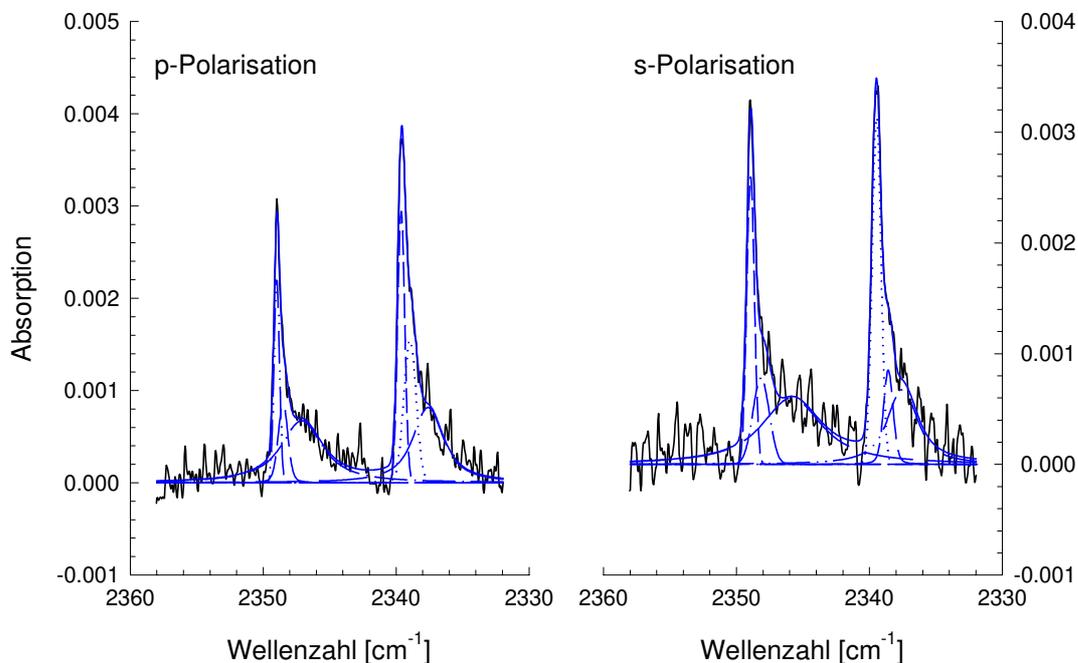


Abb. 5.29. PIRS-Spektren des koadsorbierten CO_2 . $T = 80\text{ K} \pm 1\text{ K}$. $p(CO_2) = 1.4 \cdot 10^{-8}$ mbar. Anpassung von je 6 Voigt-Funktionen pro Spektrum.

Die in Abbildung 5.29 dargestellten Spektren des bei $80\text{ K} \pm 1\text{ K}$ auf der mit H_2O -3D-Phase bedeckten $NaCl$ -Oberfläche koadsorbierten CO_2 zeigen, daß auch unter diesen Bedingungen noch ein geringer Teil der $NaCl$ -Oberfläche nicht mit H_2O -Molekülen besetzt wurde. Die maximalen integralen Intensitäten der Banden der ν_3 -Schwingung des adsorbierten CO_2 betragen mit 0.012 cm^{-1} in p-Polarisation und 0.013 cm^{-1} in s-Polarisation ca. 8% der integralen Intensität der CO_2 -Monolage auf der reinen $NaCl$ -Oberfläche und liegen damit in der Größenordnung der Intensitäten des mit der gesättigten H_2O -2D-Kondensationsphase koadsorbierten CO_2 (vgl. Abschnitt 5.4.3.). Die Abweichungen zu der gesättigten 2D-Phase von ca. 2.6% sind gering und können daher auf die unterschiedliche H_2O -Präparationstemperatur, die unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten für H_2O auf $NaCl$ (größere Diffusionsgeschwindigkeit) und für H_2O auf bereits kondensierte H_2O -Moleküle (kleinere Diffusionsgeschwindigkeit) und damit eine Bevorzugung der Inselbildung bewirkt, zurückgeführt werden.

Erneut weisen die Banden des koadsorbierten CO_2 die charakteristische Korrelationsfeldaufspaltung sowie eine starke Asymmetrie zur niederfrequenten Seite auf. Die Aufspaltungen zwischen den Peakmaxima der In-Phase- und der Außer-Phase-Schwingung sind mit 9.3 cm^{-1} in beiden Polarisationen vergleichbar den oben gefundenen, wobei allerdings leichte Abweichungen in den Frequenzlagen auftreten.

In-Phase-Schwingung	Bande A	Bande B	Bande C	Gesamt
<i>Frequenz</i> [cm^{-1}]	p: 2339.6 s: 2339.5	p: 2338.7 s: 2338.6	p: 2336.9 s: 2337.2	
<i>FWHM</i> [cm^{-1}]	p: 0.72 s: 0.75	p: 1.34 s: 1.37	p: 3.0 s: 2.9	
<i>Integrale Intensität</i> [cm^{-1}]	p: 0.0020 s: 0.0026	p: 0.0018 s: 0.0008	p: 0.0031 s: 0.0025	p: 0.0069 s: 0.0059
Außer-Phase-Schwingung	Bande A	Bande B	Bande C	Gesamt
<i>Frequenz</i> [cm^{-1}]	p: 2348.9 s: 2348.9	p: 2347.9 s: 2347.8	p: 2346.0 s: 2345.9	
<i>FWHM</i> [cm^{-1}]	p: 0.6 s: 0.7	p: 1.8 s: 1.9	p: 4.9 s: 7.2	
<i>Integrale Intensität</i> [cm^{-1}]	p: 0.0011 s: 0.0018	p: 0.0009 s: 0.0012	p: 0.0035 s: 0.0043	p: 0.0055 s: 0.0073
Σ Integ. Intensität [cm^{-1}]				p: 0.0124 s: 0.0132
A/A_0^*				p: 0.08 s: 0.075

* Verhältnis der integralen Intensität A des Koadsorbates zu der integralen Intensität A_0 der vollständigen 2D-Phase (mit $A_0(\text{p-Pol.}) = 0.152$ und $A_0(\text{s-Pol.}) = 0.175$).

Tab. 5.9. Spektrale Parameter der Anpassung von Voigt-Funktionen an die Spektren in Abbildung 5.29.

Wird eine Entfaltung der Absorptionsbanden mit Hilfe von insgesamt 6 Voigt-Funktionen vorgenommen, kann unter den im Abschnitt 5.4.3 beschriebenen sehr einfachen Annahmen auch hier eine mittlere Inselgröße abgeschätzt werden. Analog ergibt sich bei Zuordnung aller niederfrequenten Komponenten zu den Inselrändern eine Inselgröße von ca. 20 Molekülen, während die Zuordnung allein der niederfrequentesten Komponenten eine Inselgröße von 45 Molekülen folgt. In Tabelle 5.9 sind die angegebenen Werte zusammenfassend aufgeführt.

Die gemäß der Entfaltung intensivsten Peaks bzgl. der maximalen Intensität sind die auf der hochfrequenten Seite der Absorptionen. Diese weisen gleichzeitig mit ca. 0.7 cm^{-1} auch die geringste Halbwertsbreite auf, die mit denen der CO_2 -Monolage an der reinen Oberfläche (0.5 cm^{-1} und 0.8 cm^{-1}) vergleichbar sind. Ist die vorgeschlagene Unterscheidung der Adsorptionsplätze anhand der Entfaltung gültig, kann aus den geringen Halbwertsbreiten erneut auf eine geringe Dichte von Punktdefekten innerhalb der CO_2 -Inseln und damit auf eine geringe Anzahl von isolierten H_2O -Molekülen in den CO_2 -Inseln geschlossen werden.

5.4.5. Diskussion.

Anhand der ν_3 -Schwingung des mit H_2O auf $NaCl$ koadsorbierten CO_2 (im folgenden $CO_2(KoAd)$) ergeben sich die folgenden Charakteristika, wobei die Bezugspunkte die Spektren der CO_2 -Monolage auf der nicht mit Wasser vorbelegten $NaCl(100)$ -Fläche (im folgenden $CO_2(ML)$) sowie die der H_2O -2D- und 3D-Phasen sind.

1. Die Absorptionen im Streckschwingungsbereich der unter verschiedenen Bedingungen präparierten H_2O -2D-Phase und der H_2O -3D-Phase verändern sich innerhalb der Fehlergrenzen nicht oder nur geringfügig bei Reduzierung der Proben temperatur von 150 K auf 80 K unter gleichzeitiger Verminderung des H_2O -Partialdruckes.
2. Die integralen Intensitäten der Banden der ν_3 -Schwingung des $CO_2(KoAd)$ auf einer mit H_2O vorbelegten $NaCl$ -Fläche sind deutlich geringer als für $CO_2(ML)$. Die erreichte integrale Intensität ist dabei abhängig von der H_2O -Belegung: Bei Präparation einer gesättigten H_2O -2D-Phase erreicht die anschließend koadsorbierte CO_2 -2D-Phase nur 5.4% der integralen Intensität der ν_3 -Schwingung von $CO_2(ML)$. Bei Präparation eines H_2O -Festkörpers (bei $T = 120 \text{ K}$) weisen die Absorptionsbanden der ν_3 -Schwingung des $CO_2(KoAd)$ eine integrale Intensität von ca. 10% von $CO_2(ML)$ auf.
3. In allen polarisierten $CO_2(KoAd)$ -Spektren der ν_3 -Schwingung zeigt sich die charakteristische Korrelationsfeld-Aufspaltung der Absorptionen. Die Aufspaltung ist mit 9.3 cm^{-1} vergleichbar der der $CO_2(ML)$ (9.2 cm^{-1}).

4. Die Frequenzen der Maxima der ν_3 des $CO_2(KoAd)$ stimmen bei ungefähr gleicher Proben temperatur annähernd mit denen der $CO_2(ML)$ überein; die maximale Verschiebung beträgt 0.1 cm^{-1} bis 0.3 cm^{-1} .
5. Abhängig von der Präparation der H_2O -Vorbelegung zeigen sich unterschiedliche Bandenformen der Absorptionen der ν_3 des $CO_2(KoAd)$:
 - Bei Koadsorption von CO_2 an einer gesättigten H_2O -2D-Phase oder einem H_2O -3D-Festkörper weisen die Banden der ν_3 des $CO_2(KoAd)$ eine starke Asymmetrie auf niederfrequenter Seite auf. Diese ist sowohl für die ν^+ als auch die ν^- zu beobachten.
 - Wird eine unvollständige H_2O -2D-Phase bei 80 K unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen aufkondensiert, zeigen die Banden der ν_3 -Schwingung des anschließend koadsorbierten CO_2 mit ca. 2 cm^{-1} eine große FWHM. Die Asymmetrie der Banden von $CO_2(KoAd)$ ist gering und nur auf der hochfrequenten Seite (ν^-) sichtbar.
 - Bei Präparation einer ungesättigten H_2O -2D-Phase unter Gleichgewichtsbedingungen zeigt sich, daß die Banden des $CO_2(KoAd)$ schmal sind. Die Asymmetrie der Banden ist gering und nur auf der hochfrequenten Seite (ν^-) sichtbar.
6. Es existiert eine Korrelation der integralen Intensität der Banden im Streckschwingungsbereich des adsorbierten H_2O und der Banden der ν_3 -Schwingung des nachträglich koadsorbierten CO_2 .

Im Zusammenhang mit den Präparationsmethoden der H_2O -Belegungen ergeben sich somit folgende Schlüsse:

- CO_2 adsorbiert bei 80 K und einem Partialdruck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar nicht auf einer H_2O -Adsorptionsphase, sondern nimmt lediglich die von H_2O -Molekülen nicht besetzten Adsorptionsplätze auf der NaCl-Oberfläche ein. Eine Verdrängung von H_2O -Molekülen konnte nicht nachgewiesen werden.
- Das Auftreten der Korrelationsfeldaufspaltung in den Banden des koadsorbierten CO_2 weist auf Inselwachstum des $CO_2(KaAd)$ hin. Die Schärfe der CO_2 - ν_3 -Schwingungsbanden zeigt relativ ungestörte CO_2 -Inseln an, so daß auch für die H_2O -Schicht auf einen Wachstumsmechanismus über Inseln auf der Oberfläche geschlossen werden kann. Bestätigt wird dieser Befund durch die H_2O -Präparation bei 80 K, bei der offenbar die H_2O -Inselbildung durch auf der NaCl-Oberfläche verminderte H_2O -Oberflächendiffusion behindert ist. Die Banden-Charakteristika der ν_3 des koadsorbierten CO_2 zeigen dementsprechend eine erhöhte Punktdefektdichte auf der NaCl-Oberfläche an, d.h. es liegen isolierte H_2O -Moleküle in einer Konzentration vor, die bei Präparation der H_2O -Adsorbatphase bei höherer Temperaturen nicht auftritt. Die bevorzugte Ausbildung von H_2O -Inseln bei Präparation unter

Gleichgewichtsbedingungen induziert durch starke laterale Wechselwirkung unter den H_2O -Adsorbatmolekülen kann somit angenommen werden.

- Anhand der Korrelation zwischen dem Verhältnis der integralen Intensität der ungesättigten H_2O -2D-Phase zur der gesättigten H_2O -2D-Phase und der Benetzung (Belegung) kann gefolgert werden, daß der Beitrag vereinzelter isolierter auf der $NaCl$ -Oberfläche adsorbierter H_2O -Moleküle an der Gesamtintensität im H_2O -Streckschwingungsbereich gering ist. Es werden von diesen demnach keine oder nur schwache Wasserstoffbrücken zum Substrat ausgebildet.
- In der H_2O -2D-Sättigungsphase und in der H_2O -3D-Phase wird die $NaCl$ -Oberfläche unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nicht vollständig von H_2O benetzt. Die zu niedrigeren Frequenzen stark asymmetrische Bandenform der Absorptionen des koadsorbierten CO_2 weist ebenfalls auf eine Inselbildung der H_2O -Phase hin. Die freien Bereiche zwischen den H_2O -Inseln betragen nach einer ersten Abschätzung aus der Entfaltung der CO_2 -Spektren bis zu 400 \AA^2 . Aufgrund der scharfen CO_2 -Absorptionen kann eine größere Anzahl isolierter H_2O -Moleküle in den CO_2 -Inseln ausgeschlossen werden. Denkbar wäre daher eine Mehrschicht-2D-Phase von H_2O , bei der die Adsorption von Wasser in höheren Schichten frühzeitig einsetzt und die vollständige Benetzung der Oberfläche erschwert. Ein Inselwachstum ähnlich dem Vollmer-Weber-Mechanismus, der von PETERS und EWING [181] als Adsorptionsmechanismus unter ambienten Bedingungen vorgeschlagen wurde, kann daher aufgrund der hier vorgestellten Ergebnisse zumindest für die ersten Adsorbatschichten angenommen werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die H_2O -Moleküle eine starke laterale Wechselwirkung aufweisen, die eine Inselbildung unterstützt. Daher erscheinen Modelle, die eine Erhöhung der Belegung unter Beibehaltung eines hohen Anteils an isolierten Molekülen [22, 179] aufgrund geringer lateraler Wechselwirkung für die in dieser Untersuchung präparierten Adsorbate unwahrscheinlich.

Für eine detailliertere Untersuchung des Wachstums ist es erforderlich, das Verhalten der H_2O -Schicht bei Abkühlung mit geringerem Fehler, als er in diesen ersten Untersuchungen zu berücksichtigen ist, zu studieren. Die oben beschriebenen ersten ATR-Messungen an diesem System zeigen, daß die erforderliche Genauigkeit in Zukunft durchaus erreicht werden kann. Die Koadsorption von CO_2 erscheint anhand der vorliegenden Ergebnisse und der Perspektive, die die ATR-Spektroskopie bietet, als eine wertvolle Methode, zusätzliche Informationen über das Adsorptionsverhalten von Wasser zu erhalten.

Kapitel 6

XPS-Untersuchungen zur Adsorption von H₂O und D₂O an NaCl(100)-Spaltflächen.

Die Untersuchungen des Adsorbatsystems Wasser/NaCl(100) mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) zielten auf die quantitative Erfassung adsorbierter Wassermoleküle in der Wasser 2D-Phase. Die XP-Spektroskopie bietet die Möglichkeit, auf verschiedenen Wegen die Moleküldichte in Adsorbaten zu ermitteln [66, 91, 197]:

- ⇒ Über die Signalintensität der adsorbierten Moleküle. Hier wird zunächst eine Eichung der Spektrometer-Sensitivität anhand von Eichsubstanzen mit bekannter Atomdichte vorgenommen, z.B. über die Substrat-Photoelektronenintensitäten. Auf diese Möglichkeit wird im folgenden nicht eingegangen.
- ⇒ Die Bestimmung der Adsorbat-Schichtdicke aus der Abnahme eines Substrat-peaks. Dies ist in Abschnitt 6.7 behandelt worden.
- ⇒ Über die hier bestimmte O_{1s}-Photoelektronenintensität der 2D-Adsorbatphase im Vergleich mit der O_{1s}-Intensität des H₂O-Festkörpers, dessen Moleküldichte bekannt ist. Die Anwendung dieses Verfahrens wurde in Abschnitt 6.8 beschrieben.
- ⇒ Eine weitere Möglichkeit ergibt sich aus dem Vergleich der O_{1s}-Photoelektronen-Intensitäten der 2D-Phase von Wasser auf NaCl(100) und der Monolage CO₂ auf NaCl(100).

Bevor die Experimente beschrieben werden, soll hier kurz auf die Problematik der verwendeten Methoden zur Bestimmung der Moleküldichte im Adsorbat eingegangen und die zuletzt genannte Methode vorgestellt werden.

Bislang ist mit Hilfe der XP-Spektroskopie eine Bestimmung der Moleküldichte in der H₂O 2D-Phase nur von FÖLSCH am Adsorbat H₂O/NaCl(100)/Ge erfolgt. Er konnte lediglich über die Berechnung des Verhältnisses der Intensität des O_{1s}-Peaks der vollständigen 2D-Phase zu der (errechneten) des aufkondensierten H₂O-Festkörpers die Größenordnung der Belegung zu einer ML abschätzen [23]. Es geht allerdings aus Kapitel 2.2 hervor, daß eine Ableitung der Belegung speziell im Monolagenbereich über die Signalintensität reiner Proben nach Gl. (2.19) aufgrund der im Kapitel 2.2 angesprochenen Vereinfachungen, wie geometrische Differenzen in der geordneten 2D-Phase zum 3D-Festkörper und die mögliche starke Abweichung der berechneten zur wirklichen mittleren freien Weglänge der austretenden Elektronen, für das

betrachtete System nur unbefriedigend genau durchgeführt werden kann. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen durch die Adsorbatschicht ist nur aus den Festkörperdichten abzuschätzen. Hinzu kommt, daß inelastische Prozesse bei Streuung der Photoelektronen an Atomen im Festkörper, die die Photoelektronenintensität im Hauptpeak vermindern kann, in diese Bestimmung der mittleren freien Weglänge i.a. nicht einfließen. Außerdem wird das Kondensieren von Festkörpern zur Ermittlung der Referenzintensität der reinen Substanz die Problematik nicht vergleichbar gleichmäßiger Oberflächen mit sich bringen. Unterschiedliche Rauigkeiten können eine Differenz in den Berechnungen der Belegung zu den tatsächlichen Verhältnissen verursachen [66, 76, 198]. Berechnungen der Festkörperintensitäten bergen dagegen die Gefahr, die realen Verhältnisse nicht adäquat wiederzugeben [197].

Die Berechnung der adsorbierten H₂O-Schichtdicke aus der Abnahme der Intensitäten der Substratpeaks wurde ebenfalls durchgeführt (Abschn. 6.7), läßt aber, da auch hier eine mittlere freie Weglänge von Photoelektronen, hier der Substrat-Photoelektronen, in der Adsorbatschicht abgeschätzt werden muß, immer noch Abweichungen von 30% bis 50% vermuten [75].

Zusätzlich wird in dieser Arbeit die Moleküldichte des adsorbierten Wassers erstmals über den Vergleich der O_{1s}-Signalintensitäten der Wasser-2D-Phase mit der der CO₂-Monolage, dessen Moleküldichte wohlbekannt ist, ermittelt. Wenn die O_{1s}-Intensität des CO₂ in der Monolage bestimmt ist, kann die des adsorbierten Wassers unter vereinfachenden Annahmen mit dieser in Beziehung gesetzt werden. Die Annahmen und Vereinfachungen, die für diese Abschätzung erforderlich sind, sollen im folgenden beschrieben werden.

Eine der Voraussetzungen für den Vergleich der Photoelektronenintensitäten der Wasser 2D-Phasen mit der CO₂-2D-Phase, daß die Wirkungsquerschnitte der betrachteten Orbitale für Röntgenstrahlung unter den verschiedenen chemischen Umgebungen gleich sind, ist für das kernnahe O_{1s}-Orbital gegeben [199]. Die Vergleichbarkeit von Photoelektronenintensitäten verschiedener Adsorbate wird jedoch durch das Abfließen von Intensitäten aus dem Hauptpeak in Satelliten durch shake-up-, shake-off- und inelastische Prozesse (letzteres insbesondere bei Mehrschicht-Adsorption) erschwert. Die integralen Intensitäten der Satelliten können in einigen Fällen die Größenordnung der Intensität des Hauptpeaks erreichen [91]. Auf diese Fehlerquellen wird in Abschnitt 6.6 weiter eingegangen. In dieser Betrachtung wird außerdem vorausgesetzt, daß die Photoemission der Adsorbatphasen isotrop verläuft. Dies ist auch bei Ionisation mit unpolarisierter Röntgenstrahlung nicht notwendigerweise der Fall. Intramolekulare sowie intermolekulare Streuung bei geordneten Systemen kann zu winkelabhängigen Intensitätsschwankungen führen [200-202]. Dieser Effekt wird dazu ausgenutzt, die Anordnung von Adsorbatatomen oder Molekülen zu ermitteln [z.B. 200-203]. Dies ist bei kleinen Moleküle auf nahezu idealen Oberflächen besonders einfach modellhaft zu beschreiben. Die theoretisch für ideale Verhältnisse berechneten Winkelabhängigkeiten der Photoemissionen werden jedoch i.a. nicht erreicht, sondern liegen oft nur wenig außerhalb der Fehlergrenzen

der Messungen [202, 203]. Diese Effekte spielen für die hier betrachteten komplizierteren Systeme daher eher eine untergeordnete Rolle.

Normierung der Photoelektronen-Intensitäten.

Aus Kapitel 2.2 ist bekannt, daß die Intensität des Photoelektronenstromes I_A einer Adsorbatsmonolage bei Messung im Spektrometer-Betriebsmodus $\Delta E = \text{konstant}$ nach Gl. (2.18a) beschrieben werden kann:

$$I_A = B_1 \sigma(h\nu) L(\gamma) n_{ML} / E_A \quad (2.18a)$$

Der spektrometerspezifische Parameter B_1 kann durch Normierung auf die Signalintensität eines Substratpeaks bei unbelegter Probe herausgekürzt werden. Durch diesen Bezug der Photoelektronenintensität der Adsorbatschicht auf die Substratintensitäten werden auch Intensitätsschwankungen aufgrund der zeitlichen Differenz zwischen den vergleichenden Messungen und die Problematik unterschiedlicher Justierungen, die eine veränderte Detektionseffizienz zur Folge haben können, umgangen [24]. Das Verhältnis zwischen Adsorbats- und Substratintensität (hier bei reiner Probe) aus Gln. (2.18) und (2.18a) ist gegeben durch

$$I_A / I_S = \sigma_A(h\nu) \cdot L(\gamma)_A \cdot n_{ML} \cdot E_S \cdot \\ \cdot 1 / (E_A \cdot N_S^\infty \cdot L(\gamma)_S \cdot \sigma_S(h\nu) \cdot \lambda_S(E_S) \cdot \cos\theta_S) \quad (6.1)$$

wobei N_S^∞ die Anzahl der Teilchen im Volumen und σ_S der Absorptionskoeffizient des betrachteten Orbitals des Substrates sind. E_S ist die kinetische Energie der Substrat-Photoelektronen.

Für die hier angegebenen relativen Intensitäten wird an Gl. (6.1) anlehnend die normierte Intensität I_N mit

$$I_{N-A} = 100 \cdot I_A / I_S(Na_{1s}) \quad (6.2)$$

eingeführt, wobei im weiteren für I_S die Na_{1s} -Intensität des Substrats eingesetzt wird.

Für die Betrachtung relativer Intensitäten zwischen den O_{1s} -Peaks der CO_2 - und der Wasser-2D-Kondensationsphasen, spielen die Vereinfachungen in Kapitel 2.2 bezüglich der gemessenen Substratintensitäten keine Rolle.

6.1. Bestimmung der Moleküldichte im Adsorbat Wasser/NaCl(100) aus dem Vergleich der O_{1s}-Photoelektronenintensitäten der 2D-Phasen von Wasser und CO₂.

Das Verhältnis der integralen Intensitäten der O_{1s}-Peaks in den XP-Spektren der 2D-Kondensationsphasen von CO₂ und Wasser kann unter Vernachlässigung von Effekten, die nicht vergleichbare Abschwächungen von Intensitäten im Hauptpeak bewirken (z. B. shake-up und shake-off-Phänomene oder inelastische Prozesse in der Kondensationsphase), dazu ausgenutzt werden, die Anzahldichte der Sauerstoffatome (und damit der Wassermoleküle) in der zweidimensionalen Schicht von adsorbiertem Wasser abzuschätzen:

Mit Gl. (6.2) gilt für das Verhältnis relativer Peak-Intensitäten der Substanzen A und B (s.o.):

$$\frac{I_{N-A}}{I_{N-B}} = \frac{\sigma_A(h\nu) \cdot L(\gamma)_A \cdot n_{M-A} / E_A}{\sigma_B(h\nu) \cdot L(\gamma)_B \cdot n_{M-B} / E_B} \cdot \frac{E_{AS} / (N_{AS}^\infty \cdot L(\gamma)_{AS} \cdot \sigma_{AS}(h\nu) \cdot \lambda_{AS}(E_{AS}) \cdot \cos \theta_S)}{E_{BS} / (N_{BS}^\infty \cdot L(\gamma)_{BS} \cdot \sigma_{BS}(h\nu) \cdot \lambda_{BS}(E_{BS}) \cdot \cos \theta_S)} \quad (6.3)$$

Wobei, wenn das gleiche Substrat bei Bestimmung des Verhältnisses der Intensitäten von A und B verwendet wird, der zweite, allein von den Substrateigenschaften abhängige Ausdruck im rechten Teil von Gl. (6.3) wegfällt (= 1). Für den Fall, daß wie hier nur gleiche Atome und Orbitale in den Molekülen betrachtet werden, gilt dies auch für den Wirkungsquerschnitte σ_i und die $L(\gamma)_i$ -Werte ($i = A, B$) [74, 199]. Mit $E_B/E_A \approx 1$ reduziert sich Gl. (6.3) zu

$$\frac{I_{N-A}}{I_{N-B}} = \frac{n_{M-A}}{n_{M-B}}, \quad (6.4)$$

Aus den relativen Intensitäten läßt sich so einfach die Teilchenzahldichte der in der Kondensationsphase enthaltenen Atome einer Sorte A bestimmen, wenn die des anderen Moleküls B bekannt ist [s.a. 126]:

$$\frac{I_{N-A}}{I_{N-B}} \cdot n_{M-B} = n_{M-A}. \quad (6.5)$$

Nach einem äquivalenten Modell konnten die relativen Intensitäten der O_{1s}-Signale der definierten Sauerstoff- und CO-Belegungen auf Wolfram gut wiedergegeben werden [24].

Für die in dieser Arbeit gemessenen Intensitäten (im folgenden wird I_{N-A} für die O_{1s}-Intensität des adsorbierten Wassers und I_{N-B} für die O_{1s}-Intensität der Monolage CO₂ verwendet) bietet

es sich an, die relativen Molekülanzahldichten zu berechnen. D.h., es wird mit Gl. (6.6) die Anzahldichte in der 2D-Kondensationsphase der Wassermoleküle, $n(\text{Wasser})$, zum Verhältnis der Anzahldichte der untersuchten Monolage CO_2 , $n(\text{CO}_2)$, gesetzt. Man erhält die Anzahl der Wassermoleküle in der 2D-Kondensationsphase, $N_{\text{M-Wasser}}$, pro CO_2 -Adsorptionsplatz in der Monolage auf $\text{NaCl}(100)$, die bei Vergleich der Intensitäten an demselben Substrat unabhängig von der Anzahl der zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze sein sollte:

$$\begin{aligned}
 N_{\text{M-Wasser}} &= n_{\text{M-H}_2\text{O}} / n(\text{CO}_2) \\
 &= \frac{n_{\text{M-CO}_2}}{n(\text{CO}_2)} \cdot \frac{I_{\text{N-H}_2\text{O}}(\text{O}_{1s})}{I_{\text{N-CO}_2}(\text{O}_{1s})} \\
 &= 2 \cdot \frac{I_{\text{N-H}_2\text{O}}(\text{O}_{1s})}{I_{\text{N-CO}_2}(\text{O}_{1s})}
 \end{aligned} \tag{6.6}$$

Da die Moleküldichte in der CO_2 -Monolage mit 1 Molekül pro NaCl -OEZ angegeben werden kann [28, 29, 39, 204], gibt der Wert $N_{\text{M-Wasser}}$ direkt die Zahl der pro NaCl -OEZ adsorbierten Wassermoleküle an. Unter dieser Bedingung kann $N_{\text{M-Wasser}} = \theta$ gesetzt werden.

6.2. Probenpräparation und Durchführung der Messungen.

Die Darstellung der (100)-Substratoberflächen erfolgte durch Abspaltung von Probenstücken von verschiedenen NaCl -Einkristallen unter Stickstoffatmosphäre. Anschließend wurden die Spaltstücke in das Kryostat-Probenhalter-System des Pumpstandes II eingespannt und in diesen eingebaut. Der nach Ausheizen der gesamten Apparatur generell erreichte Basisdruck betrug $6 \cdot 10^{-10}$ mbar bis $2 \cdot 10^{-9}$ mbar bei eingekühlter TSP.

Insgesamt wurden Experimente an drei verschiedenen NaCl -Proben (im folgenden mit Probe 1-3 bezeichnet) aus unterschiedlichen Mutterkristallen durchgeführt. Ein Teil der im folgenden vorgestellten Untersuchungen sind wegen der unterschiedlichen Charakteristika der Proben nach Probennummern aufgeschlüsselt diskutiert worden.

Die Qualität der erhaltenen Oberflächen konnte unter Anwendung der XP-Spektroskopie bei Betrachtung der zur Ermittlung von Fremdadsorbaten relevanten Signale im Bereich der kinetischen Energie des O_{1s} -Peaks (um 720 eV)- und (eingeschränkt) im C_{1s} - (um 970 eV) - Bereich an der reinen Probe und mittels PIRSS an der mit einer Monoschicht CO_2 belegten Probe (s. Abschn. 3.3.3) überprüft werden (Abschnitt 6.3). Da eventuell vorhandene C_{1s} -Intensitäten sich mit den Na-Auger-Peaks des Substrates und dessen Satelliten unter Anregung der hier verwendeten $\text{MgK}\alpha$ -Strahlung überlappen, ist der C_{1s} -Bereich allerdings nur sehr bedingt auswertbar, und wird hier im weiteren nicht betrachtet.

Die XPS-Messungen wurden mit dem LEYBOLD Röntgenphotoelektronenspektrometer LHS 10 durchgeführt. Für die infrarotspektroskopischen Untersuchungen, die zur Charakterisierung der Proben und zur Präparation der Adsorbate durchgeführt wurden, stand das BRUKER IFS 113v zur Verfügung.

Die Aufnahme von XP- und PIRS-Spektren konnten aufgrund der vorgegebenen Anordnung der Nachweissysteme in zwei verschiedenen räumlichen Ebenen (Abschn. 2.5) nicht gleichzeitig durchgeführt werden. Das bedeutet, daß neben einer zeitlichen Verschiebung (mindestens 3 Minuten) zwischen Beendigung der Aufzeichnung eines XP-Spektrums und dem Start einer IR-Messung, auch die Bewegung des Halter- und Kühlsystems bei der Beurteilung der erhaltenen Spektren mit zu berücksichtigen ist. Sichtbar ist ein Einfluß des Verschiebens des mit seinen Kaltflächen wie eine Kryopumpe wirkenden Kryostaten innerhalb des Rezipientenvolumens auf den Partialdruck des Adsorptivs oder der Druckmessung: Beim Absenken reduziert sich der Wasser-Partialdruck im Rezipienten um ca. 30% bei einem Druckbereich zwischen $2 \cdot 10^{-9}$ bis $7 \cdot 10^{-9}$ mbar. Um der dadurch entstehenden Unsicherheit in der Korrelierbarkeit der XP- und IR-Spektren entgegenzuwirken, wurde bei den ersten kombinierten Messungen mit XP- und FTIR-Spektrometer eine mindestens zweifache Untersuchung des Adsorbates mit mindestens einer Methode unter verschiedenen Druckbedingungen bei konstanter Temperatur durchgeführt.

Bei Untersuchungen der H₂O-Adsorbatphase, die mit dem für diese Untersuchungen zur Verfügung stehenden FTIR-Spektrometer BRUKER 113v nur schwer IR-spektroskopisch charakterisierbar ist, wurde ausschließlich anhand von aufgenommenen Isothermen mittels XPS die 2D-Phase im p-T-Phasenraum bestimmt.

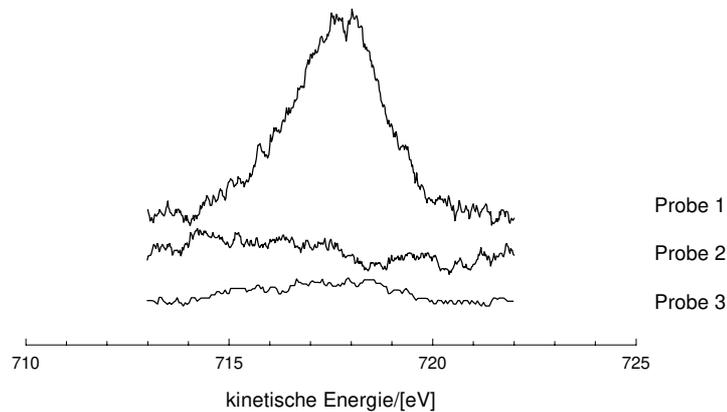
6.3. Charakterisierung der Probenoberflächen mittels PIRSS-Untersuchungen am System CO₂/NaCl(100) und XPS.

Zunächst soll auf die XPS-Untersuchungen der reinen Oberflächen der verwendeten Probenkristalle eingegangen werden. Die Untersuchungen wurden ohne Gasdosierung bei Temperaturen zwischen 80 K und 300 K durchgeführt. Tabelle 6.1 faßt die Photoelektronenspektren im O_{1s}-Bereich der unterschiedlichen Proben zusammen.

Während die Photoelektronenspektren der Probe 2 und 3 keine Intensitäten im O_{1s}-Bereich aufzeigen, ist an der Probe 1 schon eine Intensität auch ohne Präparation einer Adsorbatschicht zu beobachten (Tab. 6.1). Eine Betrachtung der genauen Lage der O_{1s}-Intensität der „Vorbelegung“ an Probe 1 zeigt, daß die festgebundene O_{1s}-Spezies mit einer kinetischen Energie im Maximum von $E_k = 717.7$ eV und entsprechend einer daraus nach Gl. (2.15b) berechneten Bindungsenergie von $E_B = 536.7$ eV gegenüber dem O_{1s}-Signal von adsorbiertem CO₂ zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben ist. Die kinetische Energie der O_{1s}-

Photoelektronen des CO_2 liegt hier bei 712.5 eV. Dessen Bindungsenergie für das O_{1s} -Elektron ergibt sich dadurch zu $E_B = 540.9$ eV.

Tabelle Probencharakterisierung mittels XPS (O_{1s} -Bereich)



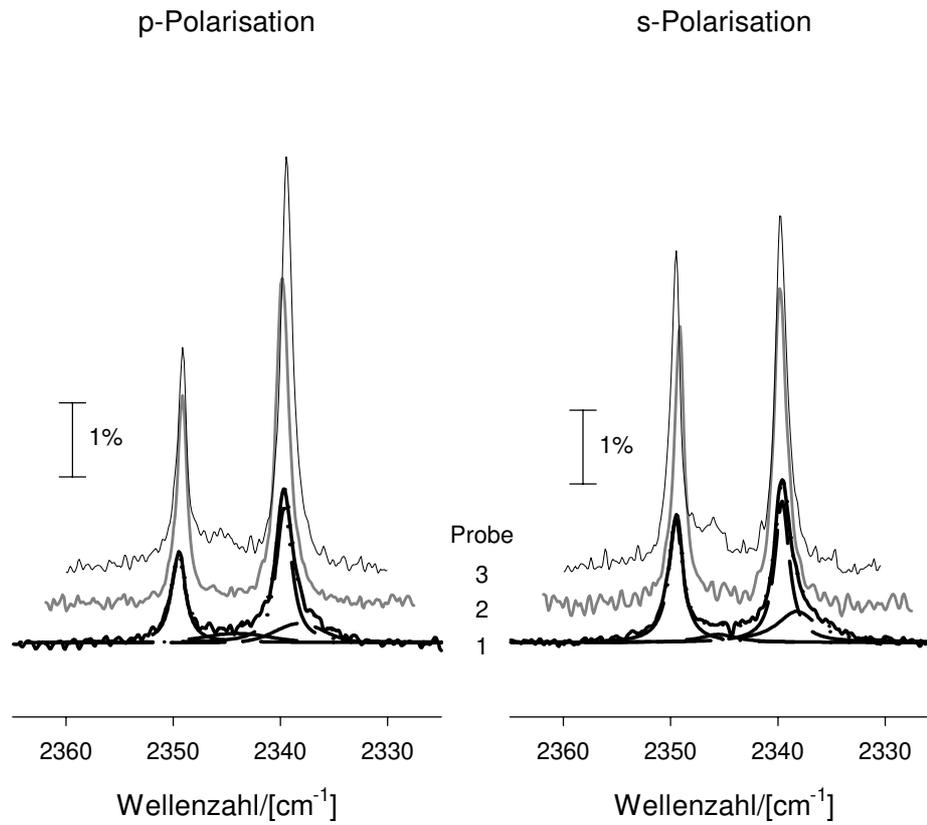
Probe 1	Probe 2	Probe 3
$I(\text{O}_{1s}) = 1190 \text{ V} \cdot \text{eV}$ $E_k = 717.7 \text{ eV}$	$I(\text{O}_{1s}) \approx 0 \text{ V} \cdot \text{eV}$	$I(\text{O}_{1s}) \approx 0 \text{ V} \cdot \text{eV}$

Tab. 6.1. Intensitäten im Bereich der O_{1s} -Photoelektronenenergie der reinen NaCl-Proben.

Die niedrigere Bindungsenergie der festgebundenen Spezies deutet auf eine stärker reduzierte elektronische Umgebung hin, wie sie bei Carbonylgruppen in organischen Säuren zu finden ist [63]. Eine Vorbelegung, wie sie hier nachgewiesen wurde, konnte auch schon von STAHER an NaCl-Kristallen beobachtet [81] werden. Es liegt daher analog zu seiner Arbeit die Vermutung nahe, daß eine teilweise Kontamination der Oberfläche von Probe 1 mit Pumpenöl vorlag.

Auch die PIRS-Spektren (Tab. 6.2) des CO_2 -Adsorbates zeigen für die Proben 2 und 3 keine Besonderheiten. Die integralen Intensitäten und daher auch die Bedeckung der Oberfläche mit CO_2 -Molekülen ist zwar geringer und die Halbwertsbreite der Banden größer als an sehr guten UHV-Spaltflächen, jedoch zeigt sich weder eine auffällige Asymmetrie noch ein besonders ausgeprägter Untergrund in den Banden, so daß hier relativ gute, d.h. über weite Bereiche ungestörte NaCl-Oberflächen vorliegen (vgl. Abschn.3.3.3).

Tabelle Probencharakterisierung mittels PIRSS am System CO₂/NaCl(100)



Probe 1	Probe 2	Probe 3
$\delta_1 = 45^\circ$	$\delta_1 = 0^\circ$	$\delta_1 = 45^\circ$
T(Probe) = 80 K \pm 1 K	T(Probe) = 80 K \pm 1 K	T(Probe) = 80 K \pm 1 K
p(CO ₂) = 4.9 · 10 ⁻⁸ mbar	p(CO ₂) = 2 · 10 ⁻⁸ mbar.	p(CO ₂) = 4 · 10 ⁻⁸ mbar.
p-Pol. I _{max} (ν ⁺) ≈ 2.2%	p-Pol. I _{max} (ν ⁺) ≈ 4.4%	p-Pol. I _{max} (ν ⁺) ≈ 6.9%
s-Pol. I _{max} (ν ⁺) ≈ 2.3%	s-Pol. I _{max} (ν ⁺) ≈ 4.2%	s-Pol. I _{max} (ν ⁺) ≈ 5.6%
A _p = 0.0977 cm ⁻¹	A _p = 0.144 cm ⁻¹	A _p = 0.169 cm ⁻¹
A _s = 0.121 cm ⁻¹	A _s = 0.156 cm ⁻¹	A _s = 0.167 cm ⁻¹
FWHM (ν ⁻) Γ = 1.6 cm ⁻¹	FWHM (ν ⁻) Γ = 1.2 cm ⁻¹	FWHM (ν ⁻) Γ = 0.85 cm ⁻¹
$\vartheta = 19^\circ$		$\vartheta = 25^\circ$
Belegung* θ ≈ 70%	Belegung* θ ≈ 90%	Belegung* θ > 90%

* = Gemessene integrale Intensität bezogen auf die Integrale Intensität an UHV-Spaltflächen.

Tab. 6.2. PIRS-Spektren der ν₃-Schwingung der an den Proben 1-3 adsorbierten CO₂-Monolagen. (Res.: 0.22 cm⁻¹, 32 - 64 Scans)

Ein etwas anderes Bild zeigt sich für die Probe 1. Neben der charakteristischen Korrelationsfeldaufspaltung in jeweils eine Bande der Außer-Phase-Schwingung (ν⁻) und eine der In-

Phase-Schwingung (ν^+) der ν_3 , die typischerweise nur für die Adsorption von CO_2 an Bereichen reiner $\text{NaCl}(100)$ -Oberflächen zu beobachten ist, ist in den Spektren auch ein deutlicher Untergrund zu erkennen. Offenbar liegen tatsächlich Oberflächenverunreinigungen an Probe 1 vor. Eine Anpassung von 4 Voigt-Banden mittels dem Programm *PeakFit 4.0* (Abb. 6.1) läßt mit der Annahme gleicher Absorptionsquerschnitte für Infrarotlicht für alle Adsorptionsplätze die Anzahl der den Untergrund in den Spektren bewirkenden Defektplätze im Verhältnis zu relativ ungestörten Bereichen der $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche abschätzen.

Mit dem A_s/A_p -Verhältnis kann nach Gl. (2.11) eine mittlere Neigung des Übergangsdipolmomentes und, da dieses in Richtung der Molekülachse liegt, eine mittlere Neigung der Moleküle, von $19^\circ \pm 7^\circ$ zur Oberfläche errechnet werden. Im Gegensatz dazu beträgt die mittlere Neigung der CO_2 -Moleküle in der Monolage adsorbiert an nahezu idealen $\text{NaCl}(100)$ -Flächen $25^\circ \pm 5^\circ$ [37]. Wird mit Hilfe der Anpassung gemäß Abb. 6.1 eine Unterscheidung zwischen an Defekten und an reinen Flächen adsorbiertem CO_2 vorgenommen, d.h. der in der Anpassung selektierte Untergrund den an Defektplätzen adsorbierten Molekülen zugeschrieben, so ergibt sich eine Neigung der an reinen Flächen adsorbierten Moleküle zu $23^\circ \pm 5^\circ$ und die der an Defektplätzen adsorbierten zu $9^\circ \pm 5^\circ$.

Die integralen Intensitäten sind an Probe 1 zu 0.0977 cm^{-1} in p-Polarisation und 0.121 cm^{-1} in s-Polarisation bei einem Einfallswinkel von $45^\circ \pm 2^\circ$ bestimmt worden (Tabelle 6.2).

Mit Hilfe der Gleichung (2.10) gilt für s-Polarisation unter der Annahme gleicher Absorptionsquerschnitte für alle Adsorptionsplätze

$$\frac{A_{\text{Int}_1}}{A_{\text{Int}_2}} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \frac{N_{m_1} \Theta_1}{N_{m_2} \Theta_2} \frac{\cos^2(\langle \vec{\epsilon}_y, \vec{\mu}_1 \rangle)}{\cos^2(\langle \vec{\epsilon}_y, \vec{\mu}_2 \rangle)} \quad (6.7)$$

wobei die Indizes für jeweils eine Adsorbatspezies (hier: 1 - für Defektplätze, 2 - für Adsorptionsplätze auf reinem $\text{NaCl}(100)$) stehen. Einsetzen des Neigungswinkels des Übergangsdipolmomentes zur Oberfläche führt für s-Polarisation zu einem Verhältnis

$\text{Probe 1: } N_{m(\text{Defektplatze})} \Theta_{(\text{Defektplatze})} / N_{m(\text{NaCl}(100))} \Theta_{(\text{NaCl}(100))} = 1/2.6$
--

Ein Vergleich der integralen Intensitäten in der Monolage der an Probe 1 aufgenommenen PIRS-Spektren der ν_3 -Schwingung der CO_2 -Monolage mit der an im UHV erzeugten sehr reinen Oberflächen weist auf eine reduzierte Belegung der Oberfläche bzw. eine geringere Anzahl von Adsorptionsplätzen von Probe 1 hin. Für im UHV erzeugte Oberflächen sind Werte von 0.173 cm^{-1} in p-Polarisation und 0.172 cm^{-1} in s-Polarisation ebenfalls bei einem Einfallswinkel des IR-Strahls von 45° (bei Umrechnung der in [37] zu findenden integralen Intensitäten) zu erwarten.

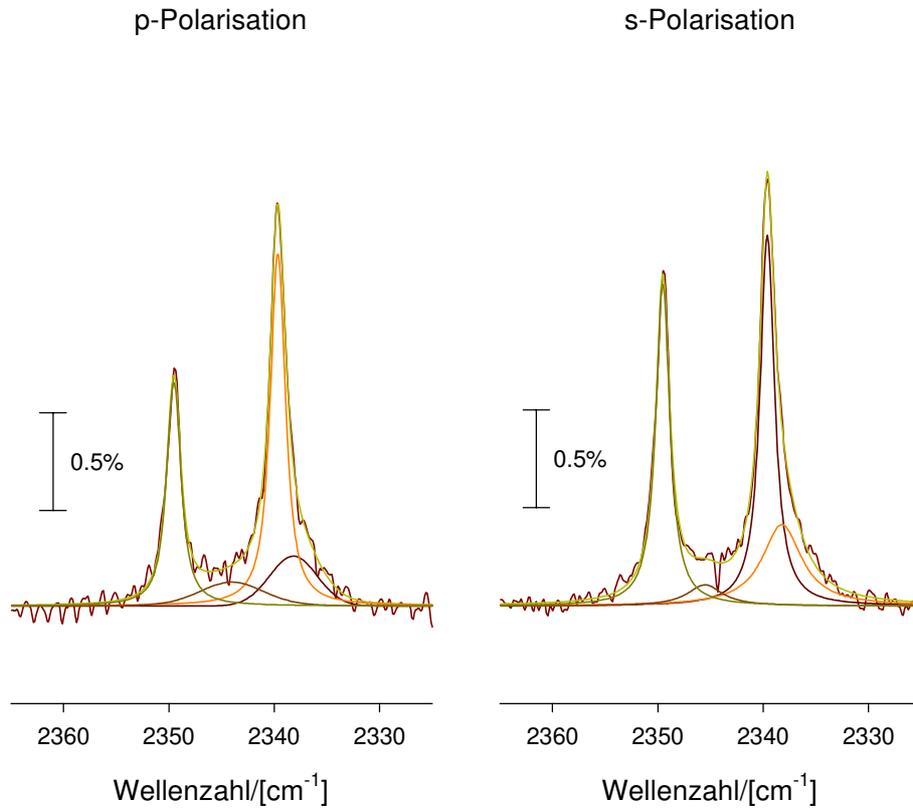


Abb. 6.1. PIRS-Spektren der ν_3 -Schwingung der an Probe 1 adsorbierten CO_2 2D-Phase: Entfaltung mit 4-Voigt Funktionen. $T = 80 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$. $p(\text{CO}_2) = 4.9 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$. (Res.: 0.22 cm^{-1} , 64 Scans).

Mit dem mittleren Neigungswinkel von 19° für die an Probe 1 adsorbierten Moleküle ergibt sich aus Gleichung (6.7) unter Annahme gleicher Anzahl von Adsorptionsplätzen N_m sowohl an Probe 1 wie auch an einer nahezu idealen Fläche, daß $31\% \pm 7\%$ nicht mit CO_2 -Molekülen besetzt werden konnten. Insgesamt sind mit dem oben gefundenen Anteil der an Defektplätzen adsorbierten Moleküle nur ca. 31% der NaCl-Oberfläche ausgedehnte ungestörte Terrassen.

In den folgenden Untersuchungen zeigt sich, daß die an dieser Probe erhaltenen Ergebnisse dennoch mit denen an Probe 2 und Probe 3 vergleichbar sind und daher hier in die Betrachtung mit einbezogen werden konnten.

6.4. XPS am Adsorbat CO₂/NaCl(100).

6.4.1. O_{1s}-Photoelektronenintensitäten der CO₂/NaCl(100)-Monolage.

XPS	Probe 1	Probe 2	Probe 3
I _N (O _{1s} (CO ₂))	3.5 ±0.2	5.8 ±0.1	3.95 ±0.3
E _k /[eV]	712.6	711.5	712.5

Tab. 6.3. *Integrale O_{1s}-Photoelektronenintensität (und kinetische Energie im Maximum) der CO₂-Monolagen normiert auf die Intensität des Na_{1s}-Peaks der NaCl-Kristalle nach Gl. (6.2). Die kinetischen Energien unterscheiden sich aufgrund der unterschiedlichen Aufladungen der Proben geringfügig.*

Die integralen Intensitäten der Photoelektronenpeaks im O_{1s}-Bereich der CO₂-Monolagen auf den verschiedenen Proben sind in Tabelle 6.3 zusammengefaßt. Die Präparation der Adsorbate erfolgte entweder unter PIRSS-Kontrolle (Probe 1 und 3) oder XPS-Kontrolle mit anschließender PIRSS-Charakterisierung (Probe 2).

Obwohl die O_{1s}-Intensitäten in der Tabelle auf den jeweiligen Na_{1s}-Peak der reinen Probe normiert sind, ergeben sich für die CO₂-Monolagen unterschiedliche Intensitätswerte. Die relative Intensität des O_{1s}-Peaks der an Probe 1 adsorbierten CO₂-Monolage ist mit I_N(O_{1s}(CO₂)) = 3.5 in diesem Vergleich am geringsten, die Probe 2 weist mit I_N(O_{1s}(CO₂)) = 5.8 den höchsten Wert auf.

Die deutlichen Unterschiede in den relativen Intensitäten kann folgende Ursachen haben:

- Die Proben weisen eine unterschiedliche Vorbelegung auf, die die Zahl der freien Adsorptionsplätze vermindert. Dadurch wird die absolute Intensität der Adsorbatpeaks herabgesetzt. Dies gilt vor allem für Probe 1. Hier zeigt sich eine Intensität im O_{1s}-Bereich, die auf Oberflächenverunreinigung zurückzuführen ist. Für die Proben 2 und 3 trifft dies nicht zu.
- Die Proben weisen eine unterschiedliche Oberflächenrauhigkeit auf. Diese ist abhängig vom Spaltprozeß und von der Defektdichte im Volumen des Mutterkristalls. Eine deutlich glattere Fläche schirmt die Intensitäten aus dem Volumen weniger ab [198]. Daher wird das Na_{1s}-Signal im Verhältnis höher bzw. die relative O_{1s}-Intensität der CO₂-Adsorbatphase geringer, obwohl die Anzahl der Adsorptionsplätze verschiedener Proben nahezu gleich ist.

Da die Na_{1s} -Intensität an Probe 3 am höchsten ist, ist die Oberflächenrauigkeit an dieser Probe am geringsten. Dies korreliert mit den Ergebnissen zur Charakterisierung der Oberflächen mittels PIRSS. Anhand der Spektren der ν_3 -Schwingung des adsorbierten CO_2 ist zu erkennen, daß die Oberfläche von Probe 3 eine geringere Defektdichte aufweist.

Der letzte Punkt ist besonders zu beachten. Er zeigt, daß ein Vergleich von an unterschiedlichen Proben gemessenen absoluten Photoelektronen-Intensitäten oder relativen Photoelektronenintensitäten, die sich auf einen Substratpeak beziehen, nur unter Vorbehalt möglich ist (vgl. [91, 205]). Es ist daraus zu schließen, daß ein Vergleich von Photoelektronenintensitäten von Adsorbaten an verschiedenen Substraten nur unter Berücksichtigung der Oberflächenbeschaffenheit, wie es in Abschnitten 6.4 und 6.5 anhand des Vergleiches der O_{1s} -Intensitäten verschiedener Adsorbat-Spezies geschehen ist, sinnvoll ist.

Auf die gemessenen kinetischen Energien wird in Abschnitt 6.10 gesondert eingegangen.

6.4.2. Verhalten der Substratintensitäten bei Adsorption von CO_2 .

Bei Adsorption von CO_2 wurde gleichzeitig eine Abnahme der Na_{1s} - und der Cl_{2p} -Substratintensitäten beobachtet (Abb. 6.2). Die Abnahmen der Peakintensitäten sind allerdings mit 14% für den Na_{1s} und 5.4% für das Cl_{2p} -Duplett weniger deutlich als die Berechnungen aus den Gleichungen (2.22) und (2.25) erwarten lassen. Diese ergeben Abnahmen von 22% und 10.5%. Mithin erreicht die aus Gl. (2.22) berechnete Anzahl der adsorbierten Monolagen den Wert $m_A = 0.71 \text{ ML}$.

Vergleichende PIRSS-Messungen der präparierten CO_2 -Monolage zeigen allerdings eine vollständige CO_2 -Schicht. Daraus wird, wie oben angesprochen, ersichtlich, daß die Unsicherheit durch Bestimmung der mittleren freien Weglänge der Substratphotoelektronen aus den Dichten des CO_2 -Festkörpers erheblich sein kann.

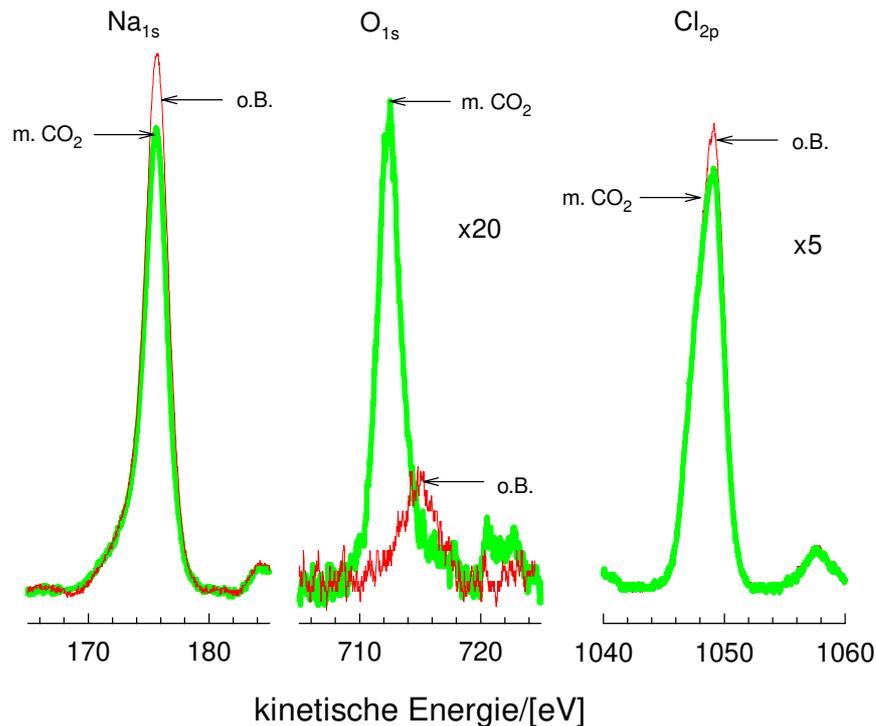


Abb. 6.2. Adsorption von CO_2 auf $\text{NaCl}(100)$ (Probe 3). Na_{1s} , O_{1s} , Cl_{2p} -Photoelektronenpeaks: o.B. - unbelegte NaCl -Oberfläche*. m. CO_2 - CO_2 -Monolage. $T \approx 74$ K. Die Zählrate ist für die Bereiche angegeben.

6.5. XPS am Adsorbat $\text{D}_2\text{O}/\text{NaCl}(100)$: Kombination mit PIRSS.

Untersuchungen an der 2D-Kondensationsphase D_2O an $\text{NaCl}(100)$ mittels PIRSS und XPS wurden an Probe 1 und 3 durchgeführt. Die Präparation der 2D-Phase wurde vor den XPS-Messungen unter PIRSS-Kontrolle durchgeführt. Anschließend erfolgte der Transfer der Probe in die XPS-Ebene unter Beibehaltung der D_2O -Leckrate. Die hier eingestellten Wasserpartialdrücke wurden entsprechend dem von HÄSER erstellten Phasendiagramm [20] so ausgewählt, daß sich die meisten (p,T)-Phasenpunkte im Phasenraum innerhalb des Existenzbereiches der 2D-Kondensationsphase befinden.

* Im Bereich des O_{1s} -Peaks ist auch ohne CO_2 -Monolage eine Intensität zu beobachten, die in diesem Fall auf geringe Mengen aufkondensierten Wassers aus dem Restgas zurückzuführen ist.

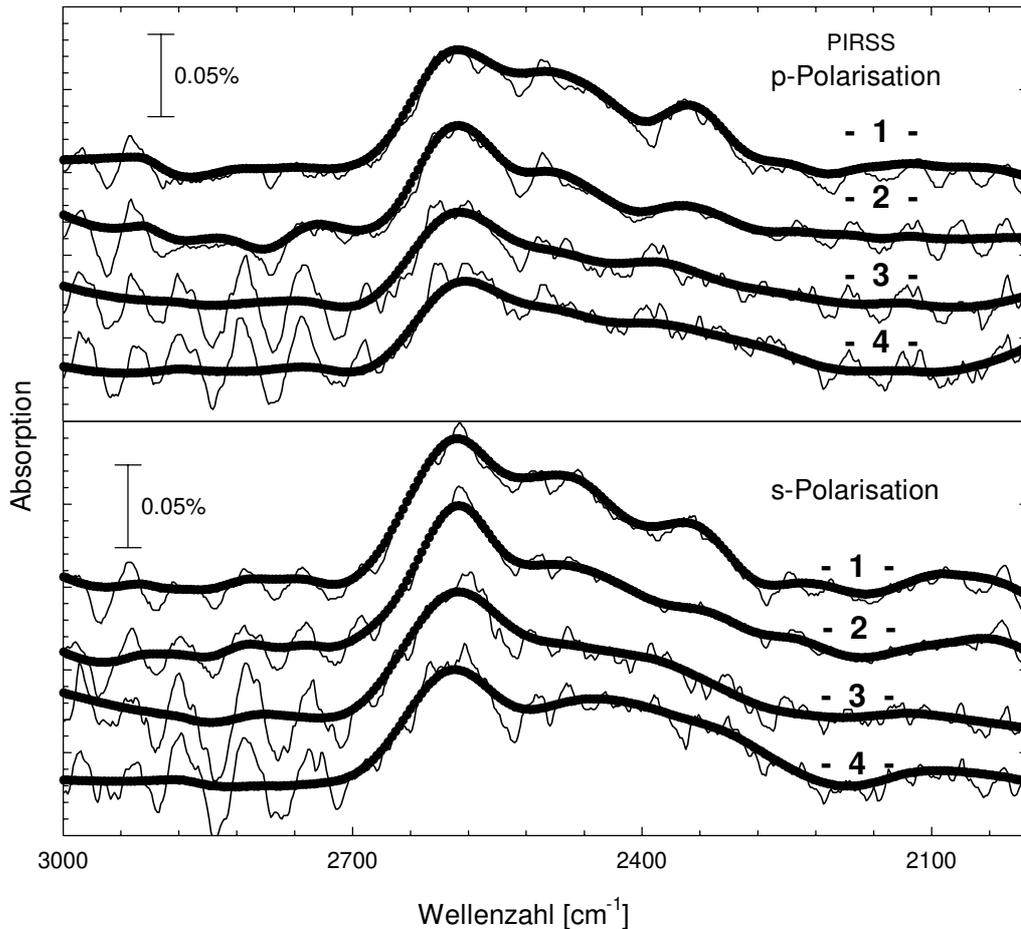


Abb. 6.3. *D₂O/NaCl(100) - Probe 1 - PIRS-Spektren im Bereich der Streckschwingungen des Adsorbates (fett gedruckt: digital gefilterte Signale). (Res.: 4 cm⁻¹, 256 - 512 Scans). Die Nummern 1-4 der Spektren geben die gleiche D₂O-2D-Phase an wie in XP-Spektren in Abb. 6.4. Die Präparation erfolgte bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen. Erläuterungen siehe Text und Tabelle 6.4.*

Abbildung 6.3 zeigt die PIRS-Spektren im Streckschwingungsbereich von D₂O/NaCl(100) der an Probe 1 adsorbierten D₂O-2D-Phase (zusammen mit den digital gefilterten Signalen) und in Abbildung 6.4 sind die mit den PIRS-Spektren korrelierten Photoelektronenspektren des jeweils gleichen Adsorbates dargestellt.

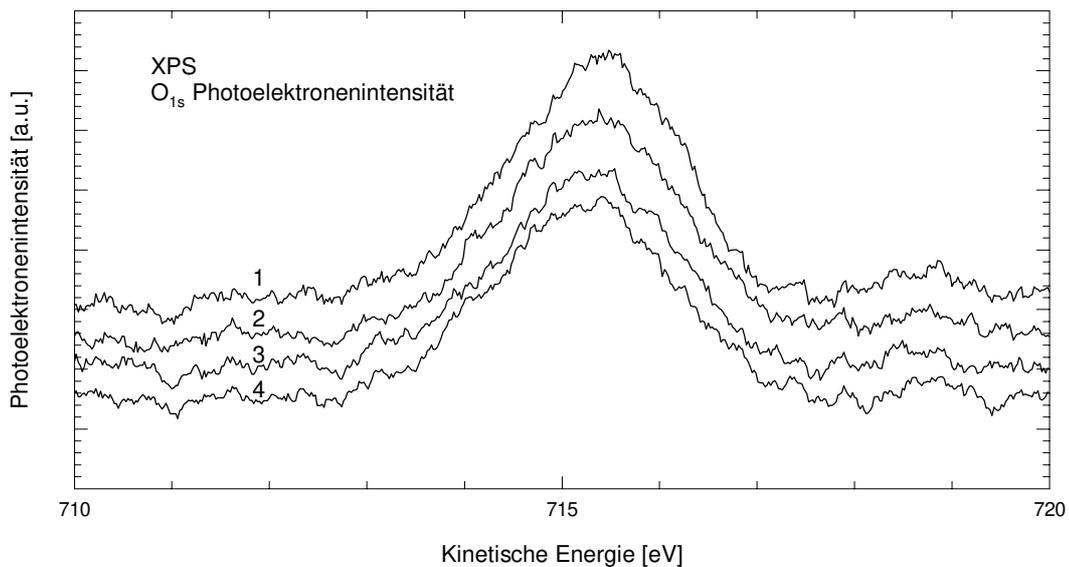


Abb. 6.4. *D₂O/NaCl(100): XP-Spektren im Bereich des O_{1s}-Peaks (Probe 1). Die O_{1s}-Intensität der Vorbelegung ist von den Spektren subtrahiert. Die Nummern 1-4 sind bezogen auf die D₂O-2D-Phase, die mittels PIRSS charakterisiert worden ist (vgl. Abb. 6.3). Erläuterungen siehe Text und Tabelle 6.4.*

Die integralen Intensitäten zwischen den PIRSS-Messungen und den zugeordneten XP-Spektren sind in Tabelle 6.4 und in Abbildung 6.5 aufgeführt - hier jedoch willkürlich normiert auf die integrale Intensität der Spektren Nr. 2 in den Abbildungen 6.3 und 6.4. Demnach gibt es eine gute Übereinstimmung bezüglich des Verhaltens der integralen Intensitäten der XP- und der PIRS-Spektren. Die Spektren unter Nr. 2 bis 4 werden der gesättigten D₂O-2D-Phase zugeordnet. Zwischen ihnen ändert sich sowohl die integrale Intensität der O_{1s}-Photoelektronen-Peaks als auch die integrale Intensität der korrelierten Absorptionen der D₂O/NaCl(100)-Streckschwingungsbanden in den PIRS-Spektren nur geringfügig.

In den PIRS-Spektren in Abbildung 6.3 unter Nr. 1 sind schon zusätzliche Absorptionen im Bereich der Festkörperbanden erkennbar, die dem beginnenden Aufwachsen einer 3D-Phase zugeschrieben werden. Die integrale Intensität der Banden ist mit 0.20 cm^{-1} in p-Polarisation und 0.22 cm^{-1} in s-Polarisation merklich größer als die der nachfolgend gezeigten Spektren, deren integrale Intensitäten maximal 0.14 cm^{-1} in p-Polarisation und 0.21 cm^{-1} in s-Polarisation erreichen. Gleichzeitig ist auch die O_{1s}-Peakintensität des mit diesem korrelierten XP-Spektrum in Abbildung 6.4 Nr. 1 deutlich höher als in Nr. 2 - 4 (5.6 im Spektrum Nr. 1 gegenüber maximal 4.9).

Integrale Intensitäten*			
	XPS: $I_N(O_{1s}) \& E_k$	IR: [cm^{-1}]	$p(\text{D}_2\text{O})$ [mbar]**
Probe 1 Nr.1	5.6 ± 0.1 715.4 eV	p: 0.20 s: 0.22 ± 0.03	$8.9 \cdot 10^{-8}$ ($8.6 \cdot 10^{-8}$)
Probe 1 Nr.2	4.9 ± 0.1 715.4 eV	p: 0.14 s: 0.20 ± 0.03	$7.3 \cdot 10^{-8}$ ($4.7 \cdot 10^{-8}$)
Probe 1 Nr.3	4.4 ± 0.1 715.3 eV	p: 0.13 s: 0.19 ± 0.03	$8.2 \cdot 10^{-8}$ ($5.8 \cdot 10^{-8}$)
Probe 1 Nr.4	4.4 ± 0.1 715.3 eV	p: 0.14 s: 0.21 ± 0.03	$7.6 \cdot 10^{-8}$ ($5.2 \cdot 10^{-8}$)
Probe 3	5.8 ± 0.2 716.2 eV	p: 0.53 s: 0.52 ± 0.07	$8.5 \cdot 10^{-9}$

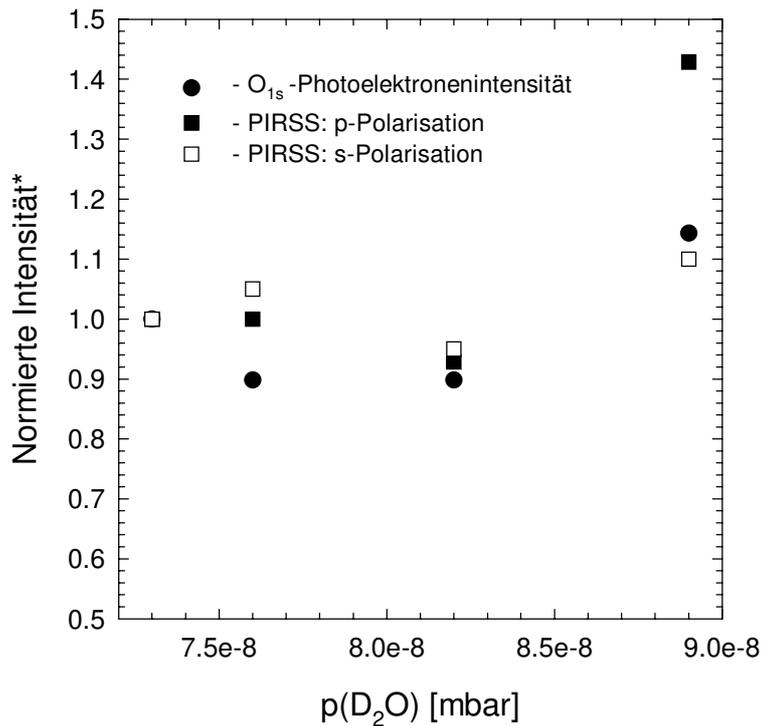
* Die Fehlergrenzen ergeben sich aus der Ermittlung der integralen Intensität der (korrigierten) Spektren. Die integrale Intensität der O_{1s} -Peaks sind auf das 0.01-fache des Na_{1s} -Peaks bei unbelegter Probe entsprechend Gl. (4.4) normiert.

** Drücke in Klammern: Bei Position der Probe in der XPS-Ebene.

Tab. 6.4. $D_2O/NaCl(100)$ (Probe 1 und 3). $T = 152 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ (Nr. 1 und Nr. 2) und $T = 154 \pm 1 \text{ K}$ (Nr. 3 und Nr. 4) sowie $T = 145 \pm 1 \text{ K}$ (Probe 3). Integrale Intensitäten (XPS- und PIRSS-Messungen) und Drücke zu Abbn. 6.3 und 6.4.. Die Numerierung bezieht sich auf die Nummern der Spektren in den Abbildungen. Erläuterungen siehe Text.

Die integralen Intensitäten in den PIRSS-Spektren der gesättigten D_2O -2D-Phase (Abb. 6.3 Nr. 2) liegen in p-Polarisation 30% unter dem Wert von 0.2 cm^{-1} , der von HÄSER für beide Polarisationen gefunden wurde [20]. Nur in s-Polarisation wird der Wert von 0.2 cm^{-1} erreicht (Tabelle 6.4).

Es bleibt anhand dieser Werte unklar, ob D_2O -Moleküle mehr Adsorptionsplätze auf der Oberfläche von Probe 1 besetzen konnten als CO_2 -Moleküle. Die Unsicherheit in der Bestimmung der integralen Intensität ist aufgrund der notwendig gewordenen sehr umfangreichen Korrekturmaßnahmen an der Basislinie sowie des Auftretens einer relativ starken periodischen Störung so groß, daß ein Intensitätsvergleich mit bekannten Spektren nicht sinnvoll erscheint. Gleichzeitig ist über den Vergleich der Bandenlage kein eindeutiger Hinweis auf einen Einfluß der nachgewiesenen Defekte auf die Ausbildung des Adsorbates zu erkennen. Die Frequenzlagen (im Bereich zwischen 2200 cm^{-1} und 2700 cm^{-1}) und die Halbwertsbreiten (ca. 250 cm^{-1}) entsprechen jedoch der an reinen $NaCl(100)$ -Flächen adsorbierten D_2O -2D-Kondensationsphase [19, 20].

**Abb. 6.5.**

Integrale Intensitäten in den XP-Spektren und PIRS-Spektren in den Abbildungen 6.2 und 6.3. Die integralen Intensitäten wurden gegen die integrale Intensität in den Spektren Nr. 2 normiert. $p(\text{D}_2\text{O})$ entspricht dem Wert bei Probe in der XPS-Ebene

Abbildung 6.6 zeigt die D_2O -Phasen an Probe 3 vor und nach den XPS-Untersuchungen. Die integralen Intensitäten in den PIRS-Spektren der an Probe 3 adsorbierten D_2O -2D-Kondensationsphase ($T = 145 \text{ K} \pm 1$) sind mit $0.5 \text{ cm}^{-1} \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ für die Banden in p- und s-Polarisation erheblich größer als die an Probe 1 bei 152 K gemessenen (Abb. 6.6). Die Bandenform unterscheidet sich ebenfalls von den von HEIDBERG und HÄSER beobachteten Absorptionen [19, 20]. Die Lage der Maxima stimmt dennoch mit deren Werten überein. Eine Abweichung von der Bindung zur Oberfläche und untereinander kann daher mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Diese würden zusätzlich einen Frequenzshift verursachen. Vielmehr sind nicht zu vernachlässigende Ungenauigkeiten bei der Korrektur der Spektren für die Abweichung in Bandenform und -intensität, zum überwiegenden Teil für die verhältnismäßig hohe integrale Intensität verantwortlich zu machen.

Die PIRS-Spektren der unter XPS-Kontrolle präparierten D_2O -2D-Phase unterscheiden sich nach Basislinienkorrektur bis auf eine periodische Störung, die besonders in s-Polarisation auftritt, in ihren Grundzügen nicht von den direkt vor den XPS-Untersuchungen unter äquivalenten Bedingungen aufgenommenen Spektren (Abb. 6.6b). Insbesondere liegen die Banden im gleichen Frequenzintervall. In beiden Fällen findet sich offenbar eine vergleichbare stabile D_2O -2D-Kondensationsphase.

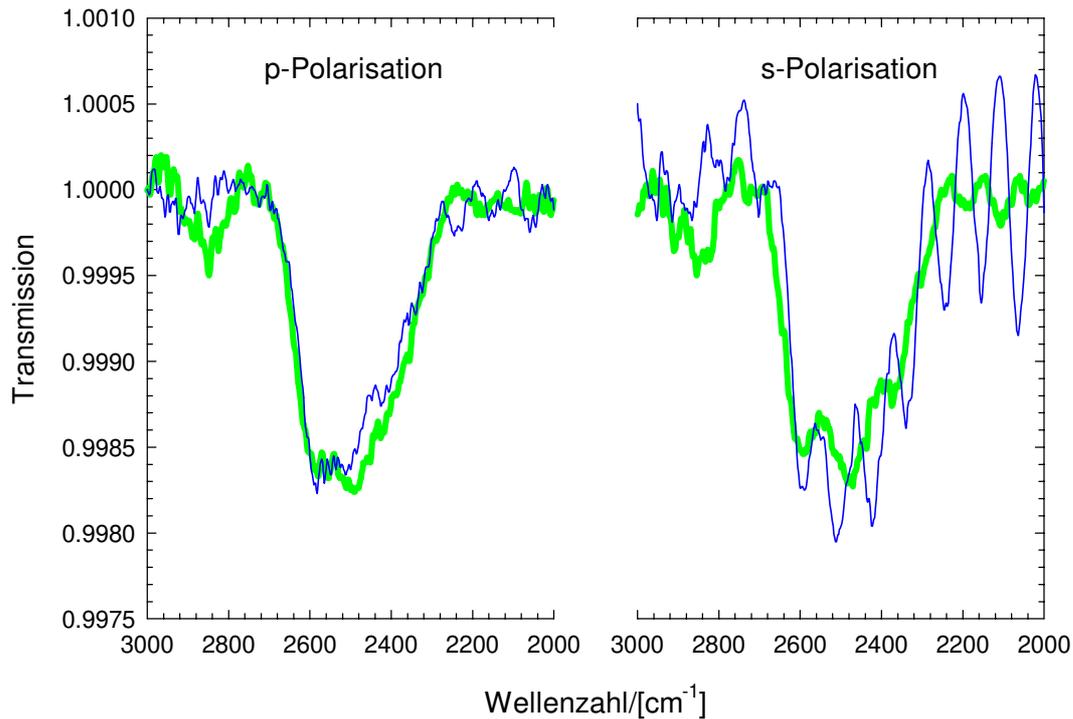


Abb. 6.6. $D_2O/NaCl(100)$ 2D-Kondensationsphase (Probe 3). $T = 145\text{ K} \pm 1\text{ K}$. Fett gedruckte Linie: PIRS-Spektren unmittelbar vor XPS-Untersuchung. Dünn gedruckte Linie: Unmittelbar nach XPS-Untersuchung. $\delta_1 = 45^\circ$. $p(D_2O) = 9.5 \cdot 10^{-9}$ mbar bis $1.1 \cdot 10^{-8}$ mbar. (Res.: 4 cm^{-1} , 300-512 Scans).

Bestimmung der Moleküldichte aus dem Vergleich der Photoelektronenintensitäten der 2D-Phasen von $D_2O/NaCl(100)$ und $CO_2/NaCl(100)$.

Für die hier gemessenen Intensitäten der unter PIRSS-Kontrolle präparierten 2D-Kondensationsphasen von $D_2O/NaCl(100)$ und $CO_2/NaCl(100)$ berechnen sich nach Gl. (6.2) die in Tabelle 6.5 aufgeführten Intensitäten und die nach Gl. (6.6) abgeleiteten relativen Molekülanzahldichten der 2D-Phasen von D_2O auf der $NaCl(100)$ -Oberfläche.

Die Werte in der vorletzten Spalte der Tabelle 6.5 zeigen, daß die Intensität des O_{1s} -Peaks der gesättigten 2D-Phase ca. 1.5-fach höher ist als die der CO_2 -Monolage. In der letzten Spalte ist dieser Wert auf die Molekülzahl pro $NaCl$ -OEZ nach Gl. (6.6) umgerechnet worden. Demnach gibt es in der D_2O -2D-Kondensationsphase eine Moleküldichte von drei Wassermolekülen pro $NaCl$ -OEZ. Die Ergebnisse an Probe 1 und 3 stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. In Abschnitt 6.12 wird dieses Ergebnis zusammen mit den im folgenden aufgeführten ausführlich diskutiert.

	$I_{N-D_2O}(O_{1s})$	$I_{N-CO_2}(O_{1s})$	$I_{N-D_2O}(O_{1s})/$ $I_{N-CO_2}(O_{1s})$	$N_{M-Wasser}^{\otimes} = \theta$
1. Probe 1*	4.9 ± 0.1	3.5 ± 0.2	1.4 ± 0.1	2.8 ± 0.2
2. Probe 3**	5.8 ± 0.2	3.95 ± 0.3	1.5 ± 0.15	3.0 ± 0.3

\otimes Anzahl der Wassermoleküle in der 2D-Kondensationsphase pro Anzahl der CO_2 -Moleküle in deren Monolage auf NaCl(100) nach Gl. (6.6).
 * Vollständige 2D-Kondensationsphase entsprechend XP-Spektrum Nr. 2 in Abb. (5a) bei 152 K.
 ** Vollständige 2D-Kondensationsphase bei 145 K.

Tab. 6.5. Relative O_{1s} -Photoelektronen-Intensitäten von D_2O und CO_2 adsorbiert an NaCl(100) und die nach Gln. (6.6) abgeleiteten relativen Molekülanzahldichten der 2D-Kondensationsphasen des Wassers auf der NaCl(100)-Oberfläche.

6.6. XPS-Messungen an den Adsorbaten $D_2O/NaCl(100)$ und $H_2O/NaCl(100)$: Isothermen.

Die Druckabhängigkeit der Wasser-Belegung der NaCl-Oberfläche bei tiefen Temperaturen unter UHV-Bedingungen ist laut Literatur charakterisiert durch scharfe Stufen in denen sich die Belegung bei nur kleinen Druckänderungen stark ändert (s. Kap. 4). Zwischen diesen Stufen bilden sich „Plateaus“, in denen offenbar die mittlere Anzahl der adsorbierten Wassermoleküle nicht oder nur geringfügig mit Zunahme des Wasserpartialdruckes steigt. Die erste Stufe, deren vorgelagertes Adsorbat als ungesättigte 2D-Phase bezeichnet wird, wird einer zweidimensionalen Kondensation zugeschrieben [22, 23]. Die 2D-Kondensationsphase (gesättigte 2D-Phase) ist über das gesamte nachfolgende Plateau existent. Die zweite Stufe markiert das Einsetzen der 3D-Kondensation.

Mit der Untersuchung der Abhängigkeit der Intensität des O_{1s} -Peaks vom Partialdruck des Wassers bei 3 verschiedenen Temperaturen ist versucht worden, die einzelnen Phasen des Adsorbates $H_2O/NaCl(100)$ (bzw. $D_2O/NaCl(100)$) erstmals auch mittels XPS an NaCl(100)-Spaltflächen zu beobachten. Die aus den Messungen an Probe 2 und 3 erhaltenen Isothermen bei 158 K, 152 K und 145 K sind in Abb. 6.7 zusammengefaßt (s.u.). An der Ordinatenachse ist die Intensität der O_{1s} -Photoelektronen des H_2O bzw. D_2O , umgerechnet nach Gl. (6.6) auf die an gleichen Proben bestimmte O_{1s} -Photoelektronenintensität der CO_2 -Monolage, aufgetragen. Die Ordinate gibt daher in dieser Näherung die Anzahl adsorbierter Wassermoleküle pro NaCl-OEZ an. Nachfolgend sollen die Charakteristika der Isothermen im einzelnen besprochen werden.

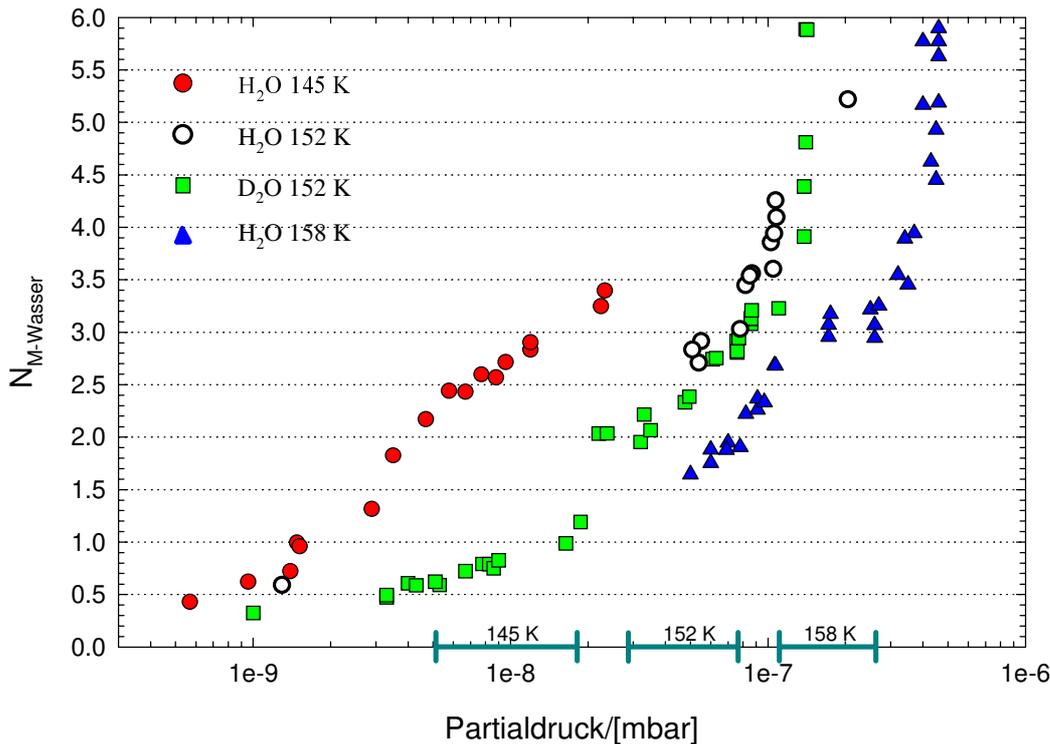


Abb. 6.7. Isothermen zur Adsorption von H_2O und D_2O an $NaCl(100)$. An der Abszissenachse markiert: Der Existenzbereich der 2D-Kondensationsphase D_2O nach HÄSER für Temperaturen 145 K, 152 K und 158 K [20].

Im Verlauf aller Isothermen wird eine deutliche Änderung der Steigung erkennbar, die die Vermutung eines Phasenüberganges nahelegen. Jedoch weisen sie keine oder nur wenig ausgeprägte Plateaus konstanter Belegung auf, welche die Existenzbereich einer „gesättigten“ 2D-Phase charakterisieren würde. Stattdessen können hier nur charakteristische Punkte in den Isothermen hervorgehoben werden, die durch die Änderungen der Steigungen gegeben sind. Diese befinden sich bei den Werten $N_{M\text{-Wasser}} = 1.0 \pm 0.3$ ($= \theta \approx 1$), $N_{M\text{-Wasser}} = 2.0 \pm 0.3$ ($= \theta \approx 2$) (nur bei 145 K und 152 K) und $N_{M\text{-Wasser}} = 3.0 \pm 0.3$ ($= \theta \approx 3$).

Bis zu $\theta = 1$ nimmt die Intensität des O_{1s} -Peaks nur langsam mit $\log p(H_2O)$ zu. Zwischen $\theta = 2$ und $\theta = 3$ ist die Steigung ebenfalls gering. Ein Bereich hoher Steigung, in der ersichtlich die Phasenumwandlung erfolgt, findet sich zwischen $\theta = 1$ und $\theta = 2$ (bei 145 K und 152 K). Bei $\theta = 3$ wächst der 3D-Festkörper auf. Die Intensität nimmt hier innerhalb eines längeren Meßzeitraumes kontinuierlich zu. In den XPS-Spektren wird i.a. ab einer Schichtdicke oberhalb der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen eine Sättigung in der Photoelektronenintensität erwartet, da tiefer liegende Schichten nicht mehr zur Intensität beitragen können. Eine Sättigung der „Festkörper-Intensität“ wurde allerdings nur in der Isotherme bei 158 K gemessen (s. Abb. 6.8). Eine deutliche Partialdruckerhöhung führte allerdings auch hier zu einer weiteren Intensitätserhöhung, deren Ursprung im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig

erklärt werden kann. Das Sättigungsplateau des 3D-Festkörpers kann zu einer Abschätzung der Belegung in der 2D-Phase herangezogen werden (Abschnitt 6.8).

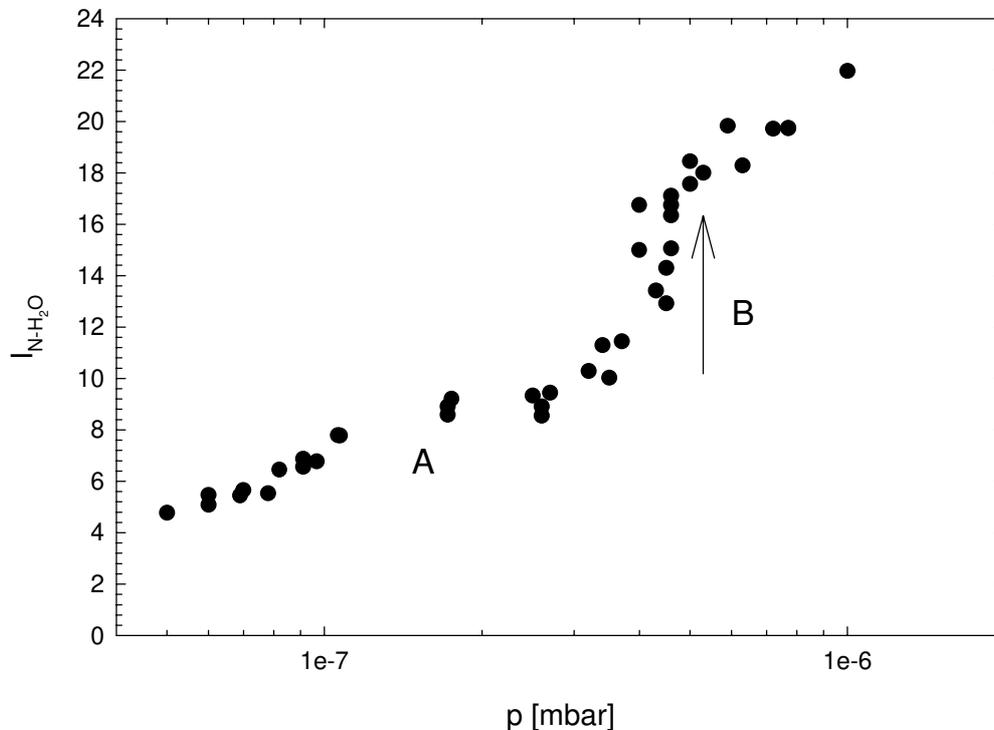


Abb. 6.8. Isotherme von H_2O an $NaCl(100)$ bei $158\text{ K} \pm 1\text{ K}$ mittels XPS. Die Ordinateachse gibt die relative Intensität des O_{1s} -Peak an.

A - 2-D-Phase; B - Aufwachsen des 3D-Festkörpers bis in die Sättigung.

Werden die charakteristischen Punkte ($\theta = 2$ und $\theta = 3$) zur Eingrenzung der wie oben benannten Phasengebiete hinzugezogen, so zeigt eine Auftragung dieser Punkte in ein nach der Arbeit von HÄSER [20] erstelltes Phasendiagramm (Abb. 6.9), daß eine relativ gute Übereinstimmung mit dem Phasengebiet der gesättigten 2D-Phase besteht. Nach XPS-Messungen adsorbiert vom Anfang dieses Bereiches bis Ende eine zusätzliche Schicht. Damit unterscheidet sich dieses Ergebnis von den bislang gemachten Annahmen, daß es innerhalb dieses Phasengebietes lediglich zu einer geringfügigen Erhöhung der mittleren Anzahl der Moleküle auf der $NaCl$ -Oberfläche kommt, die auf Anlagerung an Defekten oder sonstigen Inhomogenitäten auf der Oberfläche oder in der Adsorbatschicht zurückzuführen wäre [20-23]. Eine Belegungszunahme um 50%, wie sie hier gefunden wird, ist mit dieser Erklärung nicht ohne weiteres nachvollziehbar.

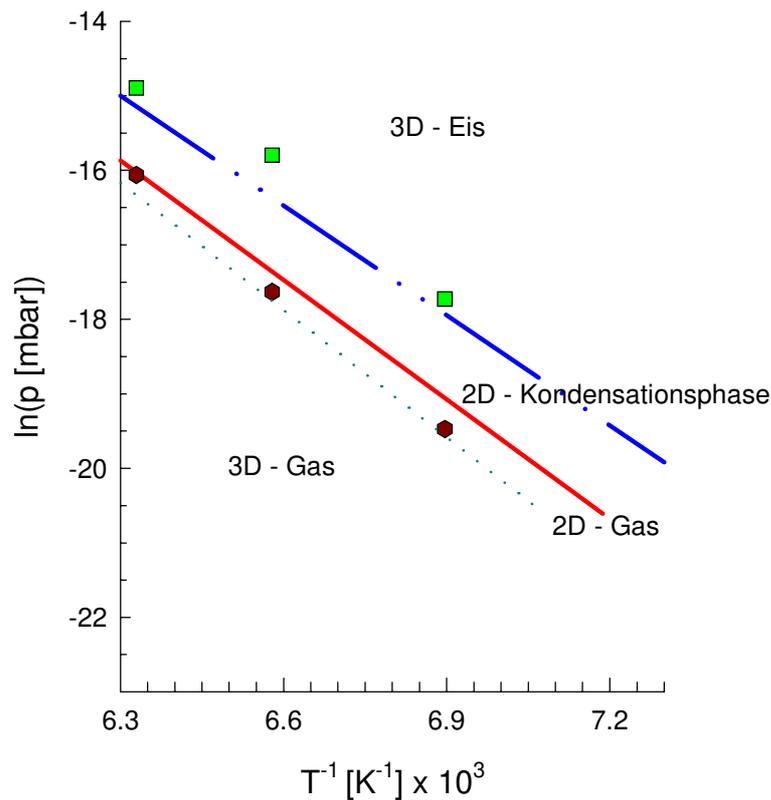


Abb. 6.9. *Isothermen nach HÄSER [20]. Die Linien begrenzen den Existenzbereich der einzelnen Phasen. Die in dieser Arbeit bestimmten Grenzbereiche entsprechend den oben gezeigten Isothermen sind durch Sechsecke (2D-Kondensationsphase) und Quadrate (3D-Festkörper) gekennzeichnet. Unter Vernachlässigung von möglichen Differenzen in der Adsorptionswärme zwischen D_2O und H_2O ergibt sich nach Gl. 2.58 für $\theta = 2$ $q_{st} = 50 \pm 2 \text{ kJ/mol}$; für $\theta = 3$ $q_{st} = 42 \pm 2 \text{ kJ/mol}$.*

Die Isothermen lassen noch eine weitere interessante Tatsache erkennen: Die mittels Kombination von PIRSS und XPS bei vorpräparierter D_2O -Adsorbatphase erhaltenen Werte für die Belegung von $\theta \approx 3$ (Abschn. 6.5) werden in allen hier gemessenen Isothermen tatsächlich erst kurz vor Einsetzen der 3D-Kondensation erhalten. Wie diese Beobachtung einzuschätzen ist, können erst weitere Untersuchungen zur Adsorption von Wasser mittels PIRSS und XPS klären. Erst wenn die einzelnen (p,T)-Punkte im Phasenraum des Adsorbates sukzessive mittels XPS und PIRSS untersucht werden, kann eine Aussage getroffen werden, ob die hier beobachteten charakteristischen Punkte der Isotherme tatsächlich, wie die Lage dieser im Phasendiagramm vermuten lässt, die gleichen Phasenbereiche, die in der Literatur beschrieben sind, charakterisieren. Eine derartige Untersuchung setzt allerdings ein sehr stabil arbeitendes und sehr exakt justierbares experimentelles Equipment voraus.

Die hier erhaltene Anzahl der Wassermoleküle pro NaCl-OEZ ist hoch. Wie schon erwähnt, wird aus den Isothermen deutlich, daß vor Einsetzen einer Phasenumwandlung, die anhand der Änderungen in den Steigungen in den Isothermen gesehen wird, schon eine Belegung von $\theta = 1$ (ein H₂O-Molekül pro NaCl-OEZ) erreicht wird. Dies ist ein Wert, der nach den HAS-Untersuchungen von BRUCH *et al.* erst für die gesättigte H₂O 2D-Phase angegeben wird [22]. Bei Einbeziehung dieses Ergebnisses könnte angenommen werden, daß H₂O möglicherweise zunächst eine komplette Schicht ausbildet. Diese stellt dann die mittels der hochempfindlichen Helium-Atom-Streuung charakterisierte Schicht dar. Die hier beobachtete Phasenumwandlung bei höherer Belegung könnte in den HAS-Messungen fehlinterpretiert und als ein Aufkondensieren eines Festkörpers gedeutet worden sein. Wie hier beobachtet, nimmt die Bedeckung bis zum tatsächlichen 3D-Wachstum weiter zu und könnte eine kontinuierliche Verminderung der Helium-Streu-Intensität verursacht haben.

Die Untersuchungen mittels LEED am System H₂O/NaCl(100)/Ge [21, 23] und die in dieser Arbeit am System D₂O/NaCl(100) durchgeführten SPA-LEED-Untersuchungen ergaben eine andere Ordnung und lassen auch eine höhere Moleküldichte auf der Oberfläche vermuten. Diese könnte, wenn im Rahmen dieser Argumentation die XPS-Ergebnisse betrachtet werden, anschließend mit der Phasenumwandlung zwischen $\theta = 1$ und $\theta = 2$, ausgebildet werden. Daß heißt, die LEED-Untersuchungen charakterisieren eine andere Phase, als die mit HAS identifizierte. Die mit HAS gefundene (1×1) Struktur findet sich bei einer Belegung mit $\theta \leq 1$.

Die XPS-Untersuchungen sind im Bereich geringer Photoelektronenintensität nur wenig exakt, um eine erste Phasenumwandlung, die sich nach den HAS-Ergebnissen bei sehr geringer H₂O-Bedeckung zeigt (unterhalb $\theta = 1$), nachzuweisen.

Aus der Breite und die Lage aller veröffentlichten Phasenbereiche läßt sich kein eindeutiger Hinweis auf die Richtigkeit der Vermutung zweier Phasenumwandlungen, d.h. von einer ungeordneten zu einer (1×1)-Struktur und danach zu einer c(4×2)-Struktur bei weiterer Erhöhung des Druckes (der Belegung) herauslesen. Nach den Rechnungen von Wassermann *et al.* [174] sind aber in der Tat zwei Phasenumwandlungen bei Druckerhöhung zunächst bei einer Belegung von $\theta = 0.5$, die zu einer Ausbildung einer (1×1) Struktur führen könnte, und einer zweiten bei höherer Belegung ($\theta = 1$), in deren Folge mit Zunahme der Belegung eine Doppellagenstruktur mit einer c(4×2) Symmetrie ausgebildet wird, denkbar.

Ein Hinweis, daß diese Vermutungen nicht zutreffen, findet sich dagegen in dieser Arbeit in den PIRSS-Experimenten zur Adsorption von H₂O und Koadsorption von CO₂. Diese zeigen, daß Wasser Inseln bildet, die noch nicht einmal in der 2D-Kondensationsphase von H₂O die Oberfläche vollständig benetzen. Daher ist die Ausbildung einer die Oberfläche vollständig benetzenden ersten Schicht unterhalb der 2D-Kondensationsphase (gesättigte 2D-Phase) mit einer Belegung von einem Wassermolekül pro NaCl-OEZ nicht wahrscheinlich.

Es bleibt also noch der Ausblick, hier eventuell mittels einer Kombinationsmessung von HAS und LEED oder XPS eine klärende Untersuchung durchzuführen, unter welchen Bedingungen die eine oder die andere Struktur ausgebildet wird, und ob eventuell ein Einfluß der Meßme-

thode auf das Adsorbat oder eine allgemeine Abhängigkeit der Struktur der H₂O-Adsorbatphase von der Oberflächenbeschaffenheit zu beobachten ist.

Die PIRSS Untersuchungen zu einem Einfluß der XPS-Messungen auf Adsorbate konnten hier keine endgültige Aussage liefern. Allerdings erscheint ein Effekt vernachlässigbar. Die Untersuchungen, die in diesem Zusammenhang auch am System CO₂/NaCl(100) durchgeführt worden sind, werden in Abschnitt 6.10 beschrieben.

6.7. Intensitätsverluste durch Mehrelektronenprozesse.

Bei Berücksichtigung von Photoelektronen-Intensitätsverlusten im Hauptpeak aufgrund von Mehrelektronenprozessen bei Ionisation ergeben sich geringe Korrekturen der im obigen Abschnitten berechneten Werte für die Anzahldichten in den Wasser-Adsorptionsphasen mit Hilfe der O_{1s}-Photoelektronenintensitäten der CO₂-Monolage. Mit aus der Gasphase bestimmten Intensitätsanteilen der shake-up- und shake-off-Banden an der Gesamtintensität der Photoelektronen aus den O_{1s}-Orbitalen von CO₂ und H₂O ist zunächst gemäß folgenden Betrachtungen eine Veränderung der Intensitätsverhältnisse zu erwarten: Für isoliertes H₂O in der Gasphase kann die shake-up-Intensität zu 17% und shake-off Intensität zu 5% (rel. zur O_{1s}-Intensität des CO) der O_{1s}-Hauptpeakintensität abgeschätzt werden (s. Kap. 3.2). Für das O_{1s}-Orbital des CO₂ wurden 27% der Hauptpeakintensität für die shake-up-Banden bestimmt. Der shake-off-Anteil liegt bei 16% [93]. Die Wechselwirkung im Adsorbat und zur Unterlage sollte bei einem Physisorptionssystem keine wesentliche Änderung in der Satellitenstruktur verursachen [94]. Hieraus ergibt sich ein Korrekturfaktor von 0.85, d.h. die Teilchenzahl-dichten in den Wasser-2D-Phasen könnten geringer sein, als oben berechnet.

Die Abbildungen 6.10 (a) und (b) zeigen die shake-up-Anteile der O_{1s}-Signale von an NaCl adsorbierten D₂O bzw. CO₂. Die aus den Spektren ermittelten Beiträge der Satelliten liegen bei 36% des Hauptpeaks bei der D₂O-2D-Kondensationsphase und zwischen 21% und 27% beim CO₂. Diese Werte beinhalten nicht die schwer zu bestimmenden shake-off-Anteile, die allerdings relativ konstant bleiben sollten [93].

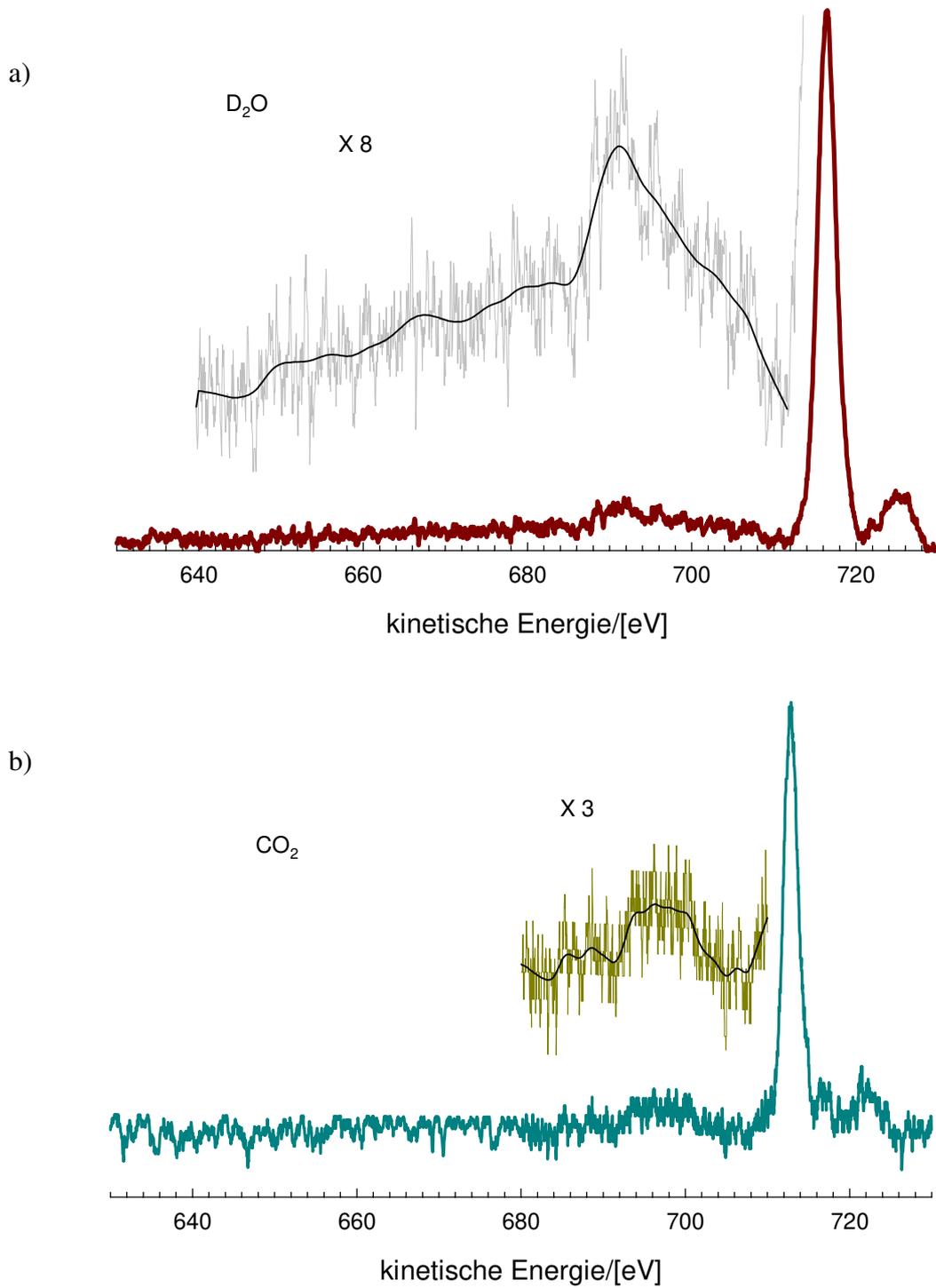


Abb. 6.10. a). $D_2O/NaCl(100)$: Satelliten-Banden des adsorbierten D_2O (vergrößert). Der Hauptpeak der O_{1s} -Photoelektronen liegt bei einer kinetischen Energie von $716.0 \text{ eV} \pm 0.2$. **b).** $CO_2/NaCl(100)$: Satelliten-Banden der CO_2 -Monolage (vergrößert). Der Hauptpeak des O_{1s} -Photoelektronen liegt bei einer kinetischen Energie von $712.6 \text{ eV} \pm 0.2 \text{ eV}$.

Der Anteil für die D₂O-2D-Kondensationsphase ist offenbar deutlich größer als der der Gasphase. Es ist möglich, daß hierbei die vermutete Mehrschicht-Adsorption eine Rolle spielt. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit für den Energieverlust durch inelastische Prozesse erhöht. Folglich nimmt der Intensitätsverlust des Hauptpeaks zu. Die inelastischen Peaks können hier nicht eindeutig identifiziert werden. Indessen liegt ein Teil der Satelliten-Intensität innerhalb des Energiebereichs der inelastischen Verluste (vgl. Kap. 3.2.2). Denkbar wäre auch eine veränderte shake-up-Struktur aufgrund der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen im Adsorbat.

Die CO₂-shake-up-Banden haben gegenüber der Gasphase keine größere Intensität, so daß bei Übernahme der shake-off-Intensitäten der Gasphasen beider Spezies insgesamt auf einen fast gleich großen relativen Intensitätsverlust für D₂O und CO₂ geschlossen wird. Eine Korrektur der berechneten Werte würde nach dieser Folgerung noch deutlich innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Deshalb erscheint die anfängliche Vernachlässigung der Intensitätsabflüsse als eine gute Näherung.

6.8. Bestimmung der Belegung in der 2D-Kondensationsphase des Wassers aus der Abnahme des Na_{1s}-Substratpeaks.

Mit Gl. (2.22) kann über die Abschwächung der Substratintensitäten bei H₂O-Adsorption dessen Schichtdicke berechnet werden. Die dafür benötigte mittlere freie Weglänge wurde mit Hilfe von Gl. (2.25) berechnet. Die hier einfließende Schichtdicke einer Monolage ist unter Verwendung der Dichte des H₂O-Festkörpers nach Gl. (2.27) bestimmt worden.

Abbildung 6.11 zeigt die so ermittelte Belegung der NaCl(100)-Oberfläche mit H₂O in Abhängigkeit vom H₂O-Partialdruck bei einer Probertemperatur von 145 K ± 1 K. In dieser zeigt sich zunächst eine geringere Belegung als die über den Vergleich mit der O_{1s}-Intensität der CO₂-Monolage in vorangehenden Abschnitten ermittelte. Vor Aufwachsen des Festkörpers erreicht die Belegung einen Wert von 2.4 ± 0.5 Monolagen (ML). Vor dieser maximalen Belegung ist ein schmales Plateau bei 2 ± 0.5 ML erkennbar. Der in Abschnitt 6.6 der 2D-Kondensationsphase zugeordneten Belegung von $\theta = 2$ bis $\theta = 3$, beinhaltet in dieser Berechnung ca. 1.4 ML bis 2.4 ML.

Somit ergibt sich auch aus dieser Betrachtung eine hohe Belegung in der H₂O-2D-Phase. Wird berücksichtigt, daß die Moleküldichte im Adsorbat geringer sein sollte als im Eis-Festkörper, dessen Dichte in die Berechnung der mittleren freien Weglänge mit eingeflossen ist, nähern sich die hier bestimmten Werte denen aus dem Vergleich der O_{1s}-Intensitäten der H₂O und CO₂-Monolage ermittelten Moleküldichten.

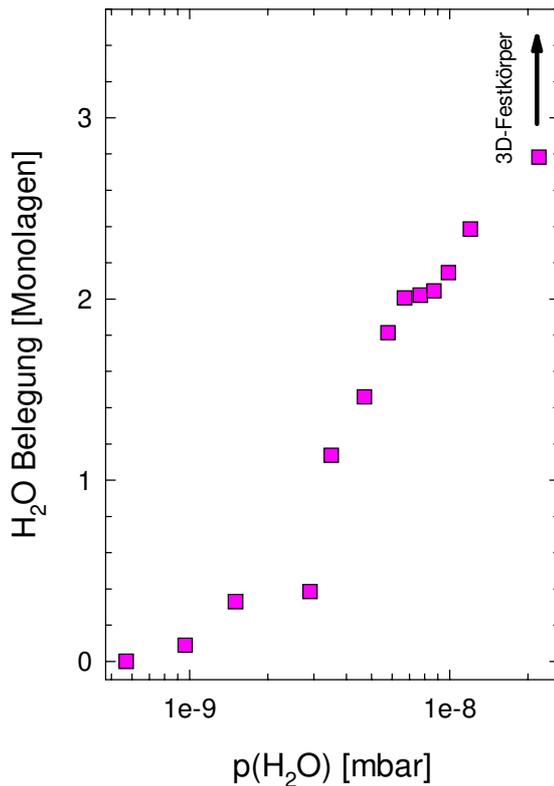


Abb. 6.11. Schichtdicken der H₂O-2D-Phasen nach Gl. (2.22) aus der Abnahme des Na_{1s}-Substratpeaks. $T = 145 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$.

6.9. Bestimmung der Belegung in der 2D-Kondensationsphase des Wassers aus der Relation zur O_{1s}-Signalintensität der 3D-kondensierten Phase.

Die Belegung m_A in [ML] kann mit den integralen Intensitäten der reinen Substanz I_A^∞ im Verhältnis zur integralen Intensität I_A der 2D-Phase aus Gl. (2.18) berechnet werden.

Nach Umstellung wird Gl. (2.19) zu:

$$m_A = -\lambda_A(E_A) \cdot \cos\theta \cdot \ln\left(1 - \frac{I_A}{I_A^\infty}\right). \quad (6.8)$$

Die Intensität der reinen Substanz ist allerdings nur über die Kondensation bei einer Proben-temperatur von 158 K unter den in Abschnitt 6.5 beschriebenen experimentellen Bedingungen bekannt. Daher wird die ermittelte Intensität nur für die in der gleichen Messung bestimmten Intensität der 2D-Kondensationsphase zur Berechnung der H₂O-Moleküldichte verwendet. Demnach ergibt sich die Belegung m_A in der H₂O-2D-Kondensationsphase Phase im Bereich B der Isothermen bei 158 K (in Abbildung 6.8) zu:

Bereich B: $m_A(\text{H}_2\text{O}) = 5.2 \pm 0.5 \text{ ML}$

Der erhaltene Wert gibt wahrscheinlich nicht die tatsächlichen Verhältnisse wieder. Die größten Unsicherheiten bestehen in der Berechnung der mittleren freien Weglänge der austretenden Elektronen sowie in dem Anteil der Intensitätsverluste durch inelastische Prozesse im H₂O-3D-Kondensat, durch die sich die Intensität im Hauptpeak verringert. Folge ist, daß sich ein zu großer Wert für die 2D-Phase errechnet.

Mit Hilfe der Gl. (2.18) kann eine zu erwartende Intensität eines (idealen) reinen H₂O-Festkörpers berechnet werden. Wird dieser Wert anstelle des experimentell gefundenen in Gl. (6.8) eingesetzt, so ergibt sich hier für das System D₂O/NaCl(100) mit den Intensitäten, die an Probe 1 und 2 gemessen wurden (Tab. 6.5), die Belegung m_A in der D₂O 2D-Kondensationsphase zu:

$$m_A(\text{D}_2\text{O}) = 1.6 \pm 0.2 \text{ ML}$$

Der Wert ist deutlich geringer als die Schichtdicke aus der Berechnung mit der experimentell ermittelten Festkörper-Photoelektronenintensität. Er liegt größenordnungsmäßig sehr viel näher an der oben auf anderen Wegen bestimmten Belegung, vermutlich, weil die Verluste durch inelastische Prozesse keine Rolle spielen. Allerdings ist auch hier zu beachten, daß die Berechnung der H₂O-Festkörperintensität nur für ideale Systeme gültig ist. In derartigen Berechnungen sind beträchtliche Abweichungen vom tatsächlichen Wert (bis zu 60%) gefunden worden [197].

Dennoch zeigt sich aus diesen Berechnungen, daß in der Wasser/NaCl(100)-Adsorbatphase die Moleküldichte offenbar deutlich höher als ein Wassermolekül pro NaCl-OEZ ist.

6.10. Beeinflussung der Adsorbate durch Röntgenstrahlung und Photoelektronen.

Nach XPS-Untersuchungen zeigen sich in den anschließend aufgenommenen PIRS-Spektren des Adsorbatsystems CO₂/NaCl(100) an Probe 1 im Vergleich mit den unmittelbar vor den XPS-Messungen aufgenommenen Spektren deutliche Veränderungen im Bereich der Banden der asymmetrischen CO₂-Streckschwingung (Abb. 6.13). Die Intensität der ν_3 -Schwingungsbanden nimmt ab, deren Halbwertsbreite zu. Die integrale Intensität, und damit die Anzahl der adsorbierten Moleküle, bleibt dagegen konstant. Es kann daher ausgeschlossen werden, daß eine Verdrängung durch Wasser oder anderen Molekülen aus dem Restgas zu der Intensitätsverminderung führte, zumal auch in den XP-Spektren im Bereich des O_{1s}-Intensitäten kein Hinweis auf eine zusätzliche Wasseradsorption gefunden wurde. Wahrscheinlicher ist

eine Störung der Ordnung des Adsorbates durch Oberflächenfarbzentren, wie sie bei Exposition von NaCl in Röntgenstrahlung erzeugt werden [80, 206], oder anderer Punktdefekte, z.B. durch photonen- oder elektronenstimulierte Desorption von Teilchen aus der NaCl-Oberfläche entstandene Fehlstellen [102-104].

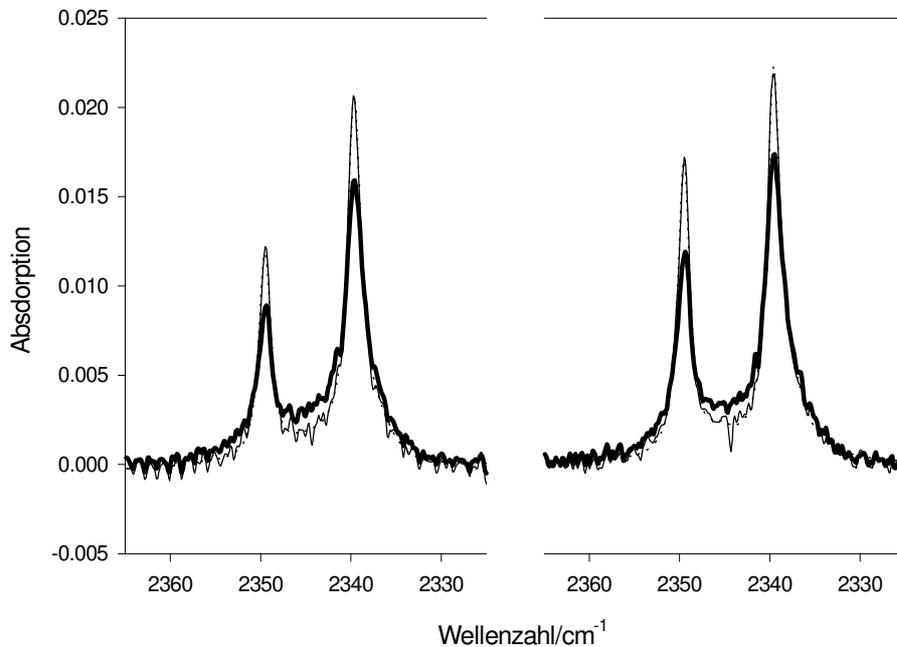


Abb. 6.13. Spektren der ν_3 -Schwingung des CO_2 adsorbiert an $\text{NaCl}(100)$ (Probe 1) - Monolage bei $80 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ - vor (fein) und nach (fett) Bestrahlung mit dem Röntgenlicht des XP-Spektrometers. (Res.: 0.22 cm^{-1} , 128 Scans) Erläuterungen siehe Text.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen zur Adsorption von CO an NaCl-Kristallen von HARDY *et al.* [207] ergibt sich wie auch bei STAHLER [81] in Untersuchungen des Adsorbates CO_2 , keine Zunahme von O_{1s} -Intensitäten festgebundener Spezies in den XP-Spektren. Ein Einfluß von Farbzentren auf das Adsorbat ist damit zwar wahrscheinlich, offenbar aber nur gering. Wie die PIRSS-Untersuchungen zeigen, liegen nach wie vor den XPS-Untersuchungen der $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$ -Adsorbatschicht hochgeordnete CO_2 -Inseln vor, die zu einer Aufspaltung der ν_3 -Absorptionsbande in den CO_2 -Schwingungsspektren nahezu gleicher Intensität und Frequenz führen. Eine Dissoziation von CO_2 -Molekülen konnte sowohl mittels PIRSS als auch XPS nicht beobachtet werden.

Die kombinierten XPS- und PIRSS-Untersuchungen am Adsorbat $\text{D}_2\text{O}/\text{NaCl}(100)$ liefern keine Hinweise auf eine Beeinflussung des Adsorbates durch die Exposition in der Röntgenstrahlung. Störungen und Schwankungen in der Basislinie der PIRS-Spektren, insbesondere nach XPS-Untersuchungen, verhinderten in dieser Untersuchung eine genaue Analyse. Bekannt ist jedoch, daß die H_2O -Adsorption an Oberflächenfarbzentren dissoziativ verläuft [12].

Die entstandenen OH^- -Zentren wirken als Kondensationskeime für die Adsorption [124] weiterer Moleküle. In den PIRSS-Untersuchungen des Adsorbates $\text{D}_2\text{O}/\text{NaCl}(100)$ wären zu freien OD-Schwingungen assoziierte vergleichsweise scharfe Banden ($\text{FWHM} \approx 30 \text{ cm}^{-1}$) bei ca. 2730 cm^{-1} oberhalb des Streckschwingungsbereiches adsorbierter D_2O -Moleküle, wie sie z.B. aus Messungen an NaCl-Filmen bekannt sind [177, 185], zu erwarten. Derartige Banden konnten hier nicht gesehen werden. Auch sind keine Intensitäten in den Photoelektronenspektren im O_{1s} -Bereich zu beobachten, die auf eine dissoziierte Spezies hindeuten würden.

Aus anderen Arbeiten ist bekannt, daß die Konzentration der Farbzentren stark abhängig von der Meßzeit bzw. der Dauer der Exposition der Probe unter Röntgenstrahlen ist. VENSCHOTT beobachtete eine Konzentration von Farbzentren [80] von $1.1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ nach 60 min Bestrahlungszeit. Die Konzentration der Oberflächenfarbzentren konnte allerdings nicht bestimmt werden. Wegen der geringen Meßzeit in der XPS-Ebene für die Messungen an Probe 1 ist für diese eher eine geringe Farbzentrenkonzentration auf der Oberfläche zu vermuten. Die Ergebnisse zur Ermittlung der Moleküldichte in der D_2O -Schicht sind mit denen an den bei Aufnahme der Isothermen über Stunden in der Röntgenstrahlung exponierten Proben 2 und 3 erhaltenen vergleichbar. Insgesamt ist den Oberflächenfarbzentren in den vorgestellten Messungen daher wohl eher ein geringer Einfluß auf die Ausbildung der Wasser-2D-Phase zuzuschreiben. Die oben beschriebenen Untersuchungen zur Adsorption von CO_2 unterstützen diese Aussage.

Bestätigt wird die Annahme geringer Konzentration von Oberflächenfarbzentren durch die Ergebnisse der Untersuchungen von MALASKE zur OH^- -Substitution von Anionen-Leerstellen und F_s -Zentren bei H_2O -Angebot [12]. Er beobachtete eine lange Lebensdauer der substituierten Fehlstellen bis zu Temperaturen über 400 K. Derartig stabile, durch Wasserangebot erzeugte Adsorbatspezies wurden in dieser Arbeit nicht gefunden. Jedoch verbleibt in den XP-Spektren bei Temperaturerhöhung bis mindestens 200 K eine merkliche O_{1s} -Restintensität im Bereich adsorbierten H_2O , die maximal 10% einer 2D-Kondensationsphase erreichte. Diese könnte allerdings auch von einer an Defektstellen gebundenen nicht dissoziierten Spezies herrühren, wie sie an NaCl-Filmen vermutlich auch vorhanden sind (vgl. 5.1.1). Zu berücksichtigen ist auch, daß die Bildung von OH^- -Zentren bei Wasserangebot asymptotisch verläuft. Dies wird auf eine Verminderung der Bildungswahrscheinlichkeit von Farbzentren bei Anwesenheit von OH^- -Zentren auf der Oberfläche zurückgeführt [12]. Die Farbzentrenkonzentration ist somit auf einen Maximalwert begrenzt.

6.11. Kinetische Energie der O_{1s} -Photoelektronen.

Bislang wurde noch nicht auf die Beträge und die relativen Positionen der kinetischen Energien der detektierten Photoelektronen eingegangen. Dies hat mehrere Gründe. Aus den hier vorgestellten Untersuchungen zeigte sich, daß die Positionen der Peaks nicht allein mit den Proben (um ± 0.5 eV) variieren, auch ist eine untersuchte Abhängigkeit von den aktuellen Meßbedingungen auffällig. Messungen am System $CO_2/NaCl(100)$ ergaben Differenzen in den Positionen von ± 0.2 eV. Möglicherweise spielt hier auch die Vorgeschichte der Probe (z.B. Erzeugung von Defekten durch Wasseradsorption) eine Rolle.

Hinzu kommt ein Aufladungseffekt, der insbesondere bei Kurzzeitmessungen zum Tragen kommt: Die kinetische Energie der O_{1s} -Photoelektronen des CO_2 nahm im Verlauf einer Messung um 0.6 eV zu. Eine ausführliche Diskussion der gemessenen kinetischen Energien erscheint daher nicht sinnvoll. Indes soll hier kurz auf die Besonderheiten, die möglicherweise auf die Adsorption von Wasser zurückzuführen sind, eingegangen werden.

Die chemische Verschiebung bei Adsorption an Metallen und näherungsweise auch bei Adsorption an Nichtmetallen unter Verwendung geeigneter Energien, kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden [91]:

$$-\Delta E = -\mu + ec(D - I) + eV_{\text{Madelung}} + f(\Delta q) + E_{\text{ads}}^{\text{relax}} + E_{\text{ads/surface}}^{\text{relax}} + \Delta E_{\text{mol}}^{\text{relax}} \quad (6.9)$$

Der Energieshift zu niedrigeren Bindungsenergien (höheren kinetischen Energien) ist als negativ definiert. Das chemische Potential der Elektronen μ ist bezogen auf die Änderung der freien Energie bei Hinzufügen eines Elektrons. c beschreibt die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen innerhalb der Dipolschicht eines Metalls adsorbiert. Der Madelungsterm ist das Gitterpotential, das die Wechselwirkung der Ionen und Ladungen der umgebenden Atome bei Photoemission beinhaltet. Für Ionenkristalle fließen hier auch die Wechselwirkungen mit den Ionen der Oberfläche ein. Die intra-atomare Relaxation nach Verlust eines Elektrons durch Ionisation wird durch $f(\Delta q)$ eingeführt. Die Relaxationsterme beschreiben die Stabilisierung des Endzustandes durch die Relaxation von Elektronen in der Umgebung des Adsorbates und des Substrates.

Erst auf diese Weise kann ein Energieshift wiedergegeben werden. Allerdings sind die einzelnen Terme durch die Konkurrenz verschiedener Prozesse experimentell nicht zugänglich. Der Madelungsterm und die Relaxationsterme sind sicher stark abhängig von der Art des Adsorbates und nicht zuletzt auch von dessen Ordnung (oder Unordnung).

Die Differenzen der kinetischen Energien der O_{1s} -Photoelektronen zwischen H_2O und CO_2 sind mit ca. 1.4 eV im Mittel größer als die Differenz der Gasphasenwerte (1.1 eV). Die Ursache für diese Differenz ist, entsprechend der oben dargestellten Messungen und der Gl. (6.9), sowohl in der unterschiedlichen Aufladung der untersuchten Kristalle unter den unterschied-

lichen experimentellen Bedingungen zu suchen als auch in einer Beeinflussung der kinetischen Energie durch den Adsorptionsprozeß und die möglicherweise polare Adsorbatschicht des Wassers. Erkennbar ist ein Effekt auch an der Veränderung der kinetischen Energie des Na_{1s} -Signals des Substrates, die bei den CO_2 -Messungen nicht so ausgeprägt ist und daher der Adsorption von Wasser zugeschrieben werden kann: Bei Adsorption von H_2O verschiebt sich der Peak in Richtung hoher kinetischer Energie in Abhängigkeit von der H_2O -Belegung (Abb. 6.14). Die Verschiebung ist mit letztlich ca. 1.8 eV bei einer vollständigen H_2O -2D-Kondensationsphase, wie gezeigt, nicht allein auf die Dauer der Bestrahlung und die damit verbundene Aufladung des Kristalls und dessen Oberfläche zurückzuführen.

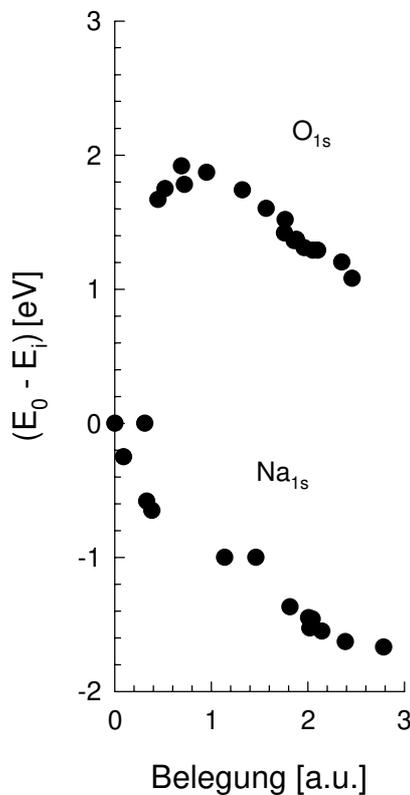


Abb. 6.14. Abhängigkeit der kinetischen Energie der Na_{1s} - und der O_{1s} -Photoelektronen von der Belegung der NaCl -Oberfläche mit H_2O . Die Belegung ist nach Gl. (6.6) angegeben.

Die Abhängigkeit der kinetischen Energie der O_{1s} -Photoelektronen von der Belegung weist ein Maximum in der Kurve zwischen $\theta = 0.6$ bis $\theta = 0.8$ auf. Denkbar wäre in der vorangehenden Argumentationslinie, daß eine Umorientierung der Schicht oder daß Aufwachsen einer zweiten stattfindet, die dessen Dipolcharakter verändert. Eine Modellrechnung, die diesen Schluß unterstützen würde, liegt allerdings nicht vor. Möglich wäre allerdings auch, daß über die Meßzeit sich die Aufladung der Probe bis zu einem Gleichgewichtszustand verändert. Hiergegen spricht, daß eine Verschiebung bei adsorbierten CO_2 vorwiegend in Richtung hoher kinetischer Energie beobachtet wurde.

6.12. Diskussion.

Die Molekülanzahldichten in der gesättigten 2D-Phase von H₂O bzw. D₂O an NaCl(100)-Flächen ist in anderen Arbeiten auf verschiedene Weise abgeschätzt worden. So konnte sowohl direkt aus den experimentell mittels PIRSS [19, 20], UPS und XPS [21, 23] gewonnenen Daten als auch indirekt über die Anpassung eines Modells an die experimentell ermittelte Ordnung in der 2D-Kondensationsphase [21-23] die Moleküldichte angegeben werden. Die Werte liegen bei 0.5, 1 bis maximal 1.5 Moleküle pro NaCl-OEZ.

Die hier beschriebenen Untersuchungen zur Intensität der O_{1s}-Photoelektronen der 2D-Phasen von H₂O und D₂O im Vergleich mit der CO₂-Monolage zeigen, daß die gesättigte 2D-Phase von Wasser auf den hier untersuchten NaCl(100)-Spaltflächen mehr als ein Molekül pro NaCl-OEZ beinhaltet. Die Belegung $\theta = 2 \pm 0.3$ nach dem Phasenübergang aus der „2D-Gasphase“ liegt bei Berücksichtigung der angegebenen Fehlergrenzen nahe dem von FÖLSCH *et al.* vorgeschlagenen Wert von $\theta = 1.5$ [21]. Allerdings zeigt sich unter den hier gewählten Meßbedingungen, daß über den Existenzbereich der gesättigten 2D-Phase, wie sie in vorangegangenen Arbeiten definiert wurde, keine konstante Belegung erreicht wird. Vielmehr wird ersichtlich, daß die Anzahl der adsorbierten Teilchen in diesem Phasenbereich um 50% bis zum Aufwachsen der 3D-Phase mit steigendem H₂O-Partialdruck zunimmt. Die hohe Belegung in der Wasser-2D-Phase bestätigen Berechnungen der Schichtdicke des Adsorbates aus der Intensitätsabnahme des Na_{1s}-Peaks des Substrates und der Ermittlung der Schichtdicke aus der Intensität der reinen Substanz mit Hilfe der theoretisch ermittelten maximalen O_{1s}-Photoelektronenintensität und der gemessenen Intensität des 3D-Festkörpers.

Insgesamt sind die Fehler in der Bestimmung der Moleküldichte in der H₂O-Adsorbatphase aus dem Vergleich der O_{1s}-Intensitäten zwischen den 2D-Phasen von Wasser und der CO₂-Monolage am besten einzuschätzen und die Werte damit zuverlässiger als alle anderen der hier mit verschiedenen Methoden berechneten Werte.

Ein Mechanismus für die in der Literatur bislang nicht so deutlich beobachtete Druckabhängigkeit der O_{1s}-Intensität bei isothermer Adsorption von H₂O über den gesamten Bereich der 2D-Phase kann an dieser Stelle noch nicht angegeben werden. Ein Einfluß der Einwirkung der Röntgenstrahlung auf die NaCl-Oberfläche auf das Adsorptionsverhalten des Wassers kann mit den Ergebnissen aus den PIRSS-Untersuchungen zur Adsorption von D₂O in Kombination mit den XPS-Untersuchungen und zur Adsorption von CO₂ in analoger Weise zwar nicht völlig ausgeschlossen jedoch als gering eingeschätzt werden.

Die zur Literatur unterschiedlichen Befunde zur Adsorption von Wasser an NaCl können auch über die Betrachtung der Meßmethode diskutiert werden. Anders als die IR-Spektroskopie, LEED oder HAS, probt XPS direkt die Anzahl der adsorbierten Moleküle und ist damit prinzipiell in der Lage im Rahmen der Nachweisempfindlichkeit eine genaue Aussage über den relativen Verlauf der Funktion $\theta(p,T)$ zu liefern. Es ist daher denkbar, daß eine deutliche zu-

sätzliche Adsorption in der gesättigten H₂O-2D-Phase auch in anderen Untersuchungen vorhanden ist, aber nicht quantitativ erfaßt werden konnte.

Um eine weitergehende Beschreibung des Adsorptionsverhaltens und der Phasenbereiche zu ermöglichen, wäre es sinnvoll, die einzelnen Phasen von Wasser schrittweise gleichzeitig mit PIRSS und XPS zu charakterisieren. Dazu ist es notwendig, die apparativen Bedingungen zu optimieren. Der Transfer der Probe in eine andere Ebene sollte vermieden werden, da das Wasseradsorbat sehr empfindlich auf die Änderung der experimentellen Einstellungen reagiert. Zugleich wird es dann möglich, die zeitliche Abfolge zwischen den PIRSS und den XPS Messungen sehr kurz zu wählen, so daß ein direkter Einfluß der Meßmethode auf das Adsorbat leichter sichtbar gemacht werden könnte. Über den Verlauf der Isothermen bei $\theta < 1$ konnten hier nur wenig Aussagen gemacht werden. Erst mit einem besseren Signal/Rausch Verhältnis könnte eine mögliche vorgelagerte erste Phasenumwandlung in der H₂O/NaCl(100) Adsorbatphase detektierbar werden.

Kapitel 7

SPA-LEED Untersuchungen zur Struktur der 2D-Phase Wasser/NaCl(100)

7.1. Probenpräparation und Durchführung der Messungen.

Erstmals wurden Untersuchungen zur Struktur des Adsorptionssystems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}(100)$ und $\text{D}_2\text{O}/\text{NaCl}(100)$ mit Beugung niederenergetischer Elektronen an $\text{NaCl}(100)$ -Einkristallspaltflächen durchgeführt. Diese wurden insbesondere im Hinblick auf die in Kapitel 4 beschriebenen unterschiedlichen Befunde zur Translationssymmetrie in der gesättigten 2D-Phase durchgeführt: An $\text{NaCl}(100)$ -UHV-Spaltflächen wurde mittels HAS eine (1×1) -Überstruktur von $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}(100)$ nachgewiesen [22]. Dagegen lassen LEED-Untersuchungen an $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}(100)/\text{Ge}$ in Abhängigkeit von der Farbzentrenkonzentration auf der Oberfläche auf eine $c(4 \times 2)$ bzw. $c(12 \times 2)$ -Struktur schließen [21, 124].

Die nachfolgend vorgestellten Untersuchungen wurden im Pumpstand III an insgesamt 4 Proben (im weiteren: Probe 1 bis 4) durchgeführt. Die NaCl -Kristalle wurden nach Spaltung unter trockener Stickstoffatmosphäre außerhalb des Rezipienten in den Probenhalter eingebaut. Das Einsetzen in den Pumpstand und das Evakuieren erfolgte unmittelbar anschließend. Der Basisdruck nach Ausheizen betrug weniger als $1.5 \cdot 10^{-10}$ mbar. Da die für die Untersuchungen erforderlichen Wasserpartialdrücke um Größenordnungen über diesem Wert lagen, wurde die Partialdruckmessung direkt über das IM durchgeführt.

Eine qualitative Charakterisierung der Oberflächen erfolgte für die Proben 2-4 mittels PIRSS am Adsorptionssystem $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$. Die maximalen Intensitäten der IR-Banden der ν_3 -Schwingung der adsorbierten CO_2 -Monolagen betragen 5% bis 6%. Sie erreichten damit nicht die für UHV-Spaltflächen beobachteten Intensitäten von 10% bis 13% bei 80 K [37], zeigen aber die charakteristische Korrelationsfeldaufspaltung, die auf eine langreichweitige Ordnung des Adsorbates und daher auf eine geringe Defektdichte schließen läßt (vgl. Kap. 3.3.3).

Die Präparation der Adsorbate H_2O und $\text{D}_2\text{O}/\text{NaCl}(100)$ fanden unter definierten Druck- und Temperaturbedingungen statt. Folgende Möglichkeiten zur Präparation wurden gewählt:

- I) Mit PIRSS wurde das Aufwachsen der 2D-Kondensationsphase verfolgt und die zeitliche Stabilität des Adsorbates überprüft. Anschließend erfolgte die Untersuchung mittels SPA-LEED. Die Probe mußte dazu in eine tiefer liegende Ebene des Rezipienten abgesenkt und vor dem Gerät justiert werden. Die Gleichgewichtseinstellungen von Druck und Temperatur wurden dabei beibehalten. Nachteilig wirkte sich aus, daß mit

dem Absenken des Kryostaten auch dessen Pumpleistung erhöht wird, wodurch der Druckgradient zwischen Probenoberfläche und IM verändert wird. Die Gleichgewichtseinstellungen sind dann nicht mehr direkt vergleichbar. Es wurde jedoch die Erfahrung gemacht, daß sich trotz deutlicher Verminderung des Druckes vor dem IM (ca. 30%) der Gasdruck vor der NaCl-Oberfläche nur geringfügig vermindert.

- II) Die zweite Präparationsmethode basiert auf der Reproduzierbarkeit von gemessenen Temperatur- und Partialdruckeinstellungen. Die Gleichgewichtsbedingungen der 2D-Phase wurden entsprechend den voran gewonnenen Erfahrungswerten unter Berücksichtigung des veränderten Druckgradienten zwischen Probenoberfläche und IM eingestellt (s.o.). Die Justierung der Probe in der SPA-LEED-Ebene des Pumpstandes konnte damit zeitlich vor der Adsorbatpräparation erfolgen.
- III) Die dritte Methode basiert auf der Bestimmung des Belegungsgrades des Adsorbates über die Veränderung der integralen Intensität des (00)-Beugungsreflexes beim Adsorptionsprozeß. Anhand der p-T-Abhängigkeit wurden die einzelnen Phasen des Adsorptionsprozesses identifiziert. In Abbildung 7.1. ist die Belegungsabhängigkeit des (00)-Spots dargestellt. Der mit A gekennzeichnete Abschnitt entspricht dem Existenzbereich des 2D-Gases im Phasendiagramm (s. Kap. 4). Nach Erhöhung des Partialdruckes erfolgt anschließend die 2D-Kondensation (Pfeil b). Der Bereich der gesättigten 2D-Phase ist mit B gekennzeichnet. Weitere Erhöhung des Partialdruckes über den Existenzbereich der gesättigten 2D-Phase hinaus führt zum Aufwachsen des 3D-Festkörpers. Die Intensität des (00)-Spots würde an dieser Stelle weiter abnehmen (Bereich C).

In LEED-Messungen bewirkt das Aufdosieren eines Adsorbates generell eine Änderung der Beugungsbedingungen und des atomaren Streuverhaltens (Änderung des Formfaktors), in deren Folge sich die Intensitäten der Reflexe ändern. Bei einer Elektronenenergie von 69 eV führte die Adsorption von H₂O, D₂O oder auch CO₂ an NaCl(100) zu einer Abnahme der Intensität des (00)-Reflexes. Die bei dieser Energie an reinen Oberflächen vergleichsweise intensitätsschwachen [10]-Spots gewinnen dagegen relativ an Intensität. Auf diese Weise konnte, auch wenn keine Überstrukturspots zu beobachten waren, eine Adsorption mittels SPA-LEED nachgewiesen werden. Zwischen 2D- und 3D-Phase des adsorbierten Wassers konnte anhand der Beobachtung des unterschiedlichen zeitlichen Verhaltens der Beugungsintensitäten unterschieden werden: Bei konstantem Adsorptiv-Partialdruck nimmt die Intensität der Reflexe bei Aufwachsen der 3D-Phase kontinuierlich ab, während die der 2D-Phase in vergleichbaren Zeitintervallen annähernd konstant bleiben [124].

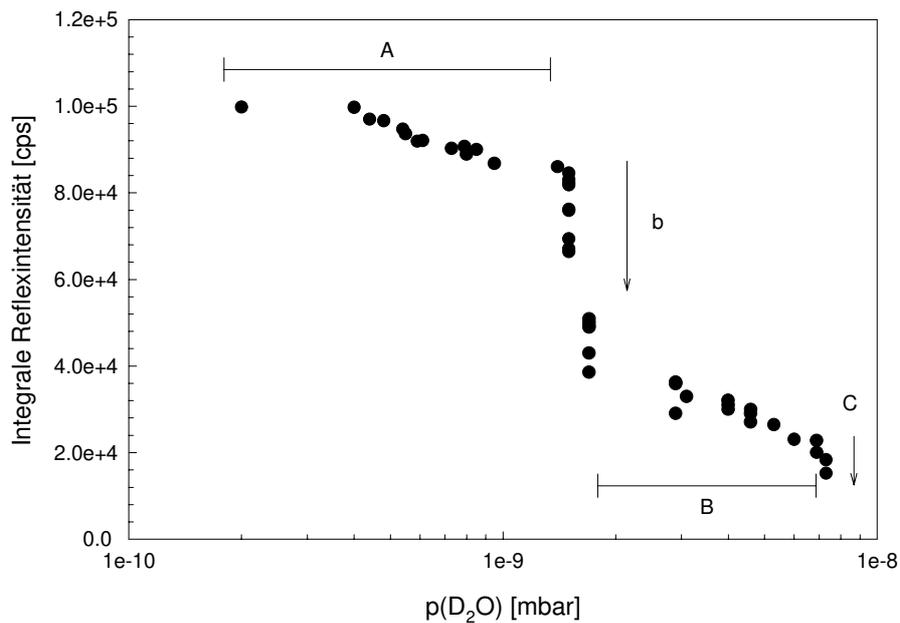


Abb. 7.1. $D_2O/NaCl(100)$ Belegungsabhängigkeit der Intensität des (00)-Spots von $NaCl(100)$ bei der Adsorption von D_2O . $T = 142\text{ K} \pm 1\text{ K}$. Elektronenenergie: 69 eV.

Im Gegensatz zu den Betrachtungen von WEISS am System $CO_2/NaCl$ [101] wurde hier grundsätzlich, selbst bei Messungen an reinen $NaCl$ -Flächen, eine Abnahme der integralen Reflex-Intensität mit zunehmender Meßzeit beobachtet. Dies wird als Hinweis auf eine Beeinflussung der Eigenschaften der Oberfläche des reinen Substrates und der mit einem Adsorbat bedeckten Oberfläche interpretiert. An einem Kristall (Probe 2) konnte die Überstruktur des adsorbierten CO_2 sogar schon nach geringer Meßzeit (ca. 60 Minuten) in Kurzzeitmessungen nicht mehr nachgewiesen werden.

Ein Einfluß von Geräteinstabilitäten kann auch bei Berücksichtigung von Schwankungen im Emissionsstrom hierbei vermutlich ausgeschlossen werden, da die Abnahme der Intensitäten im allgemeinen zu gleichmäßig erfolgte. Unter diesen Bedingungen ist die Aufnahme von Isothermen mittels SPA-LEED erschwert (s.a. [57]). Die Möglichkeit, über diese die Belegung der Oberfläche einzustellen, war deshalb nur begrenzt durchführbar.

7.2. Das Adsorbat H₂O/NaCl(100).

Die hier gezeigten SPA-LEED-Untersuchungen am System H₂O/NaCl(100) sind ausschließlich an Probe 1 durchgeführt worden. Die erreichten maximalen Intensitäten der IR-Schwingungsspektren der H₂O-2D-Kondensationsphase reichen nicht an die an im UHV gespaltene Proben gemessenen heran. Sättigung der Belegung wurde anhand der integralen Intensität der IR-Absorptionen bei schrittweiser Druckerhöhung bis zum Aufwachsen von Festkörperbanden festgestellt.

Schwierigkeiten in der Beurteilung der Belegung bereitete an der hier verwendeten Probe 1 eine schon frühzeitig beobachtete Bande im Bereich von 3200 cm⁻¹, die H₂O-Festkörperbanden entspricht. Eine derartige Bande wurde an UHV-Spaltflächen bislang nicht gesehen, so daß ein direkter Vergleich mit den an UHV-Spaltflächen erhaltenen Spektren nicht möglich erscheint. Möglicherweise handelt es sich dabei um eine Wasserspezies, die starke Wasserstoffbrücken zu OH-Defektstellen von dissoziiertem Wasser ausbildet, da zu diesen eine stärkere Brückenbindung zu erwarten wäre [126]. Die integrale Intensität im bekannten Absorptionsbereich (vgl. Kap. 5) wurde damit um einen Anteil von ca. 50% vermindert. Außerdem weisen relativ scharfe Banden in s-Polarisation auf eine z.T. mit weniger starken Wasserstoffbrücken gebundene Spezies. Deren Bandenintensitäten liegen jedoch in der Größenordnung der sehr ausgeprägten Basislinieninstabilitäten und sind daher u. U. auch auf diese zurückzuführen.

<u>SPA-LEED Geräte-Parameter</u>	
Wendelheizstrom	2.25 A
Elektronenenergie	69 eV
Auflösung	350 points
Gatetime	15 ms
Meßzeit	0:31 h
<u>Darstellungsparameter</u>	
CPSHigh/CPSLow	100/2000
Glättung	einfach

Tab. 7.1. *Eingestellte SPA-LEED-Geräte- und Darstellungsparameter der folgenden Beugungsbilder (soweit nicht anders angegeben).*

Abbildung 7.2 zeigt SPA-LEED-Aufnahmen der reinen NaCl(100)-Fläche bei einer Proben-temperatur von 147 K ± 1 K (Abb. 7.2a) und der adsorbatbedeckten Oberfläche bei 80 K ± 1 (Abb. 7.2b). Die Präparation der H₂O-2D-Kondensationsphase erfolgte unter PIRSS-

Kontrolle. (Präparationsmethode I). Die eingestellten Geräte-Parameter für diese Aufnahme sind Tabelle 7.1 zu entnehmen.

Zur Untersuchung der 2D-Phase in der SPA-LEED-Ebene wurde das Adsorbat bei 80 K „eingefroren“. Um zusätzliche Adsorption oder Desorption von Wassermolekülen beim Einkühlen zu vermeiden, mußte der Partialdruck von H_2O im Pumpstand so vermindert werden, daß sich der (p,T) -Wert innerhalb des Existenzbereiches der 2D-Kondensationsphase im Phasendiagramm befand. Anhand der integralen Intensität der Banden in den PIRSS-Messungen konnte im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Änderung der Belegung der Oberfläche festgestellt werden.

Die Intensitäten der LEED-Reflexe dieser Schicht sind insgesamt schwächer als in Abbildung (7.2a). Jedoch sind in den $[10]$ -Positionen die relativen Intensitäten der Reflexe erhöht, so daß die Existenz des Adsorbates aufgezeigt ist. Das LEED-Bild der Adsorbatschicht weist lediglich die (1×1) -Reflexe des Substrates auf.

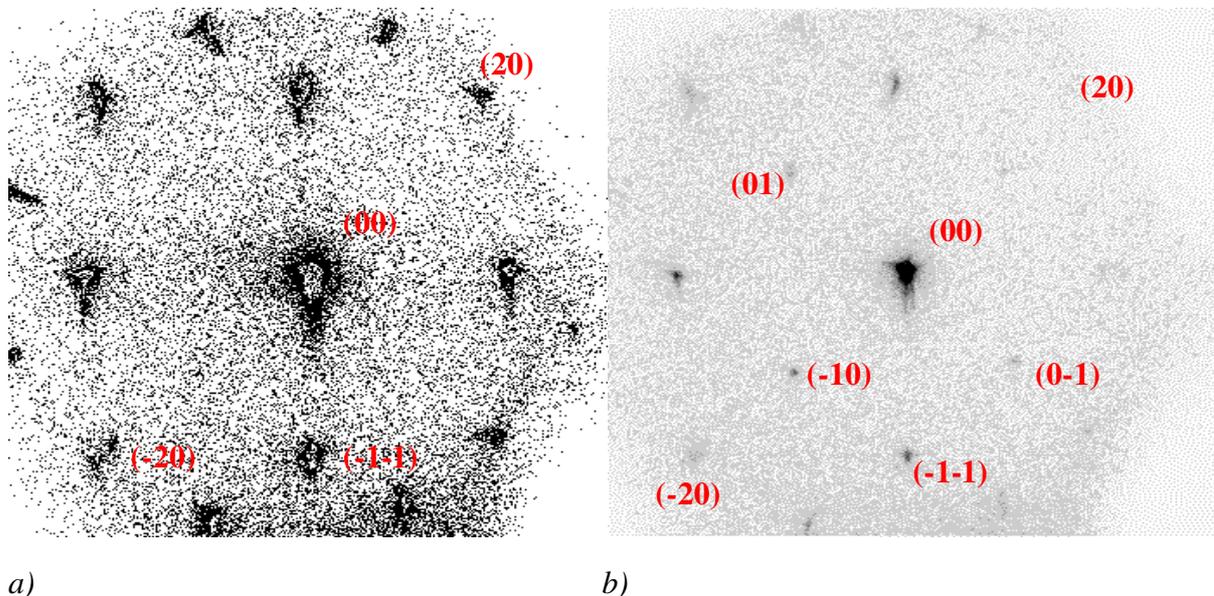


Abb. 7.2. Beugungsbilder $\text{NaCl}(100)$ -Fläche (Probe 1). a) unbedeckte Probe. $T = 147 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$. $p(\text{H}_2\text{O}) < 2 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$. b) H_2O -2D-Kondensationsphase. $T = 80 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$. $p(\text{H}_2\text{O}) = 2.2 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$. Das Adsorbat wurde bei $T = 149 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ unter Gleichgewichtsbedingungen präpariert.

Die Präparation der H_2O -2D-Kondensationsphase unter Gleichgewichtsbedingungen direkt vor dem LEED ohne PIRSS-Nachweis des Adsorbates (Präparationsmethode II) führt zu dem gleichen Ergebnis (Abb. 7.3). Bei keiner der untersuchten Elektronenenergien konnten Überstrukturreflexe nachgewiesen werden. Die Probentemperatur bei Präparation wurde hier während der LEED-Aufnahmen beibehalten.

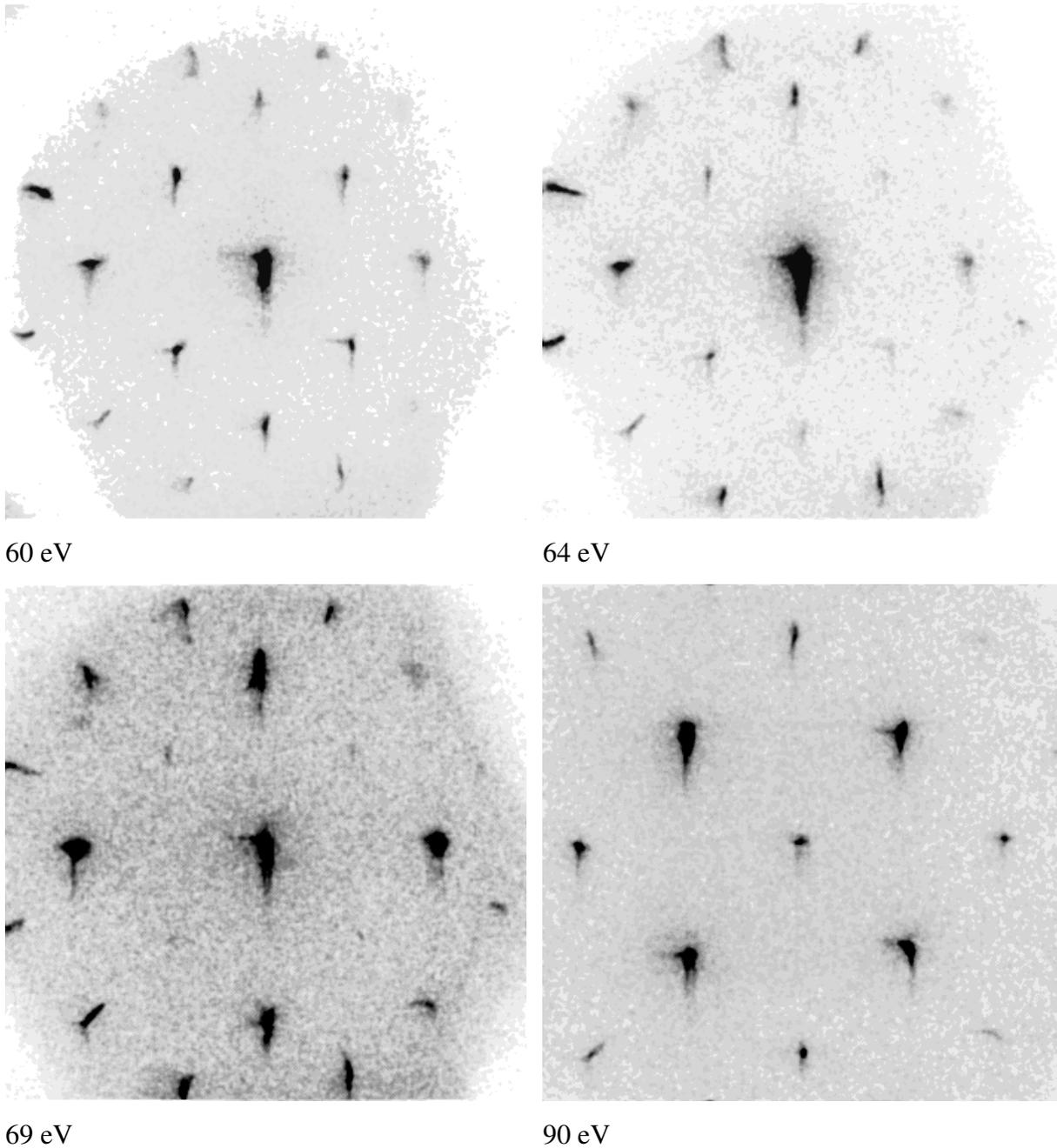


Abb. 7.3. Beugungsbilder des Adsorbats $H_2O/NaCl(100)$ (Probe 1) bei verschiedenen Elektronenenergien. $T = 149 \pm 1$ K. $p(H_2O) = 3.4 \cdot 10^{-8}$ mbar. Glättung: 2fach.

In Abbildung 7.4 ist eine Aufnahme einer unter Nichtgleichgewichtsbedingungen bei $80 \text{ K} \pm 1$ K präparierten Adsorbatschicht gezeigt. Die [10]-Reflexe sind ähnlich wie in den oben gezeigten Abbildungen - dort nach Präparation der 2D-Phase unter Gleichgewichtsbedingungen - zu erkennen. Es sind keine zusätzlichen Reflexe vorhanden.

Die Beweglichkeit der Moleküle, die für die Ausbildung einer geordneten Schicht notwendig ist, sollte bei 80 K eingeschränkt sein. Untersuchungen an Metallen wie Cu(100) und Pd(100) haben allerdings eine Aggregation von Wassermolekülen bereits bei niedrigen Belegungen

und Temperaturen > 20 K ergeben [208]. Theoretische Arbeiten zeigen für diese Systeme Diffusionsbarrieren im Bereich zwischen 3 kJ/mol und 27 kJ/mol [209-211]. Wird eine Diffusionsbarriere in ähnlicher Größenordnung beim Physisorptionssystem Wasser/NaCl(100) angenommen, kann eine Aggregation bei 80 K nicht ausgeschlossen werden. Bekannt ist hier lediglich die Barriere, die zur Umorientierung eines Clusters zu überwinden ist. Diese konnte mit SINDO1 Rechnungen zu 2.5 kJ/mol berechnet werden [118, 179].

PIRS-Spektren der bei 80 K präparierten ungesättigten Adsorbatschichten weisen jedoch gegenüber der unter Gleichgewichtsbedingungen präparierten ungesättigten 2D-Phase Unterschiede in den Absorptionen auf (vgl. Abschnitt. 4.1.4). Insgesamt kann so eine Ausbildung einer geordneten Schicht bei 80 K zwar nicht völlig ausgeschlossen, anhand der PIRSS- und LEED-Experimente aber zumindest als nicht wahrscheinlich angesehen werden.

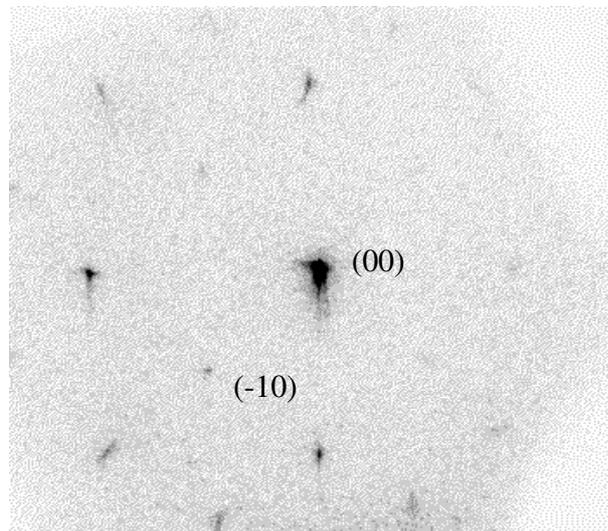


Abb. 7.4. SPA-LEED-Aufnahme des Adsorptionssystems $H_2O/NaCl(100)$. $T = 80\text{ K} \pm 1\text{ K}$. $p(H_2O) = 2.2 \cdot 10^{-10}$ mbar. Das Adsorbat wurde bei $80\text{ K} \pm 1\text{ K}$ präpariert.

7.3. Das Adsorbat $D_2O/NaCl(100)$.

7.3.1. Kurzzeitmessungen.

Der Einsatz von D_2O erlaubt den IR-Nachweis einer Adsorbatphase in einem Frequenzbereich außerhalb der Absorptionen, die von Eis auf dem Detektorelement oder von atmosphärischen Wasserdampf im Spektrometer hervorgerufen werden.

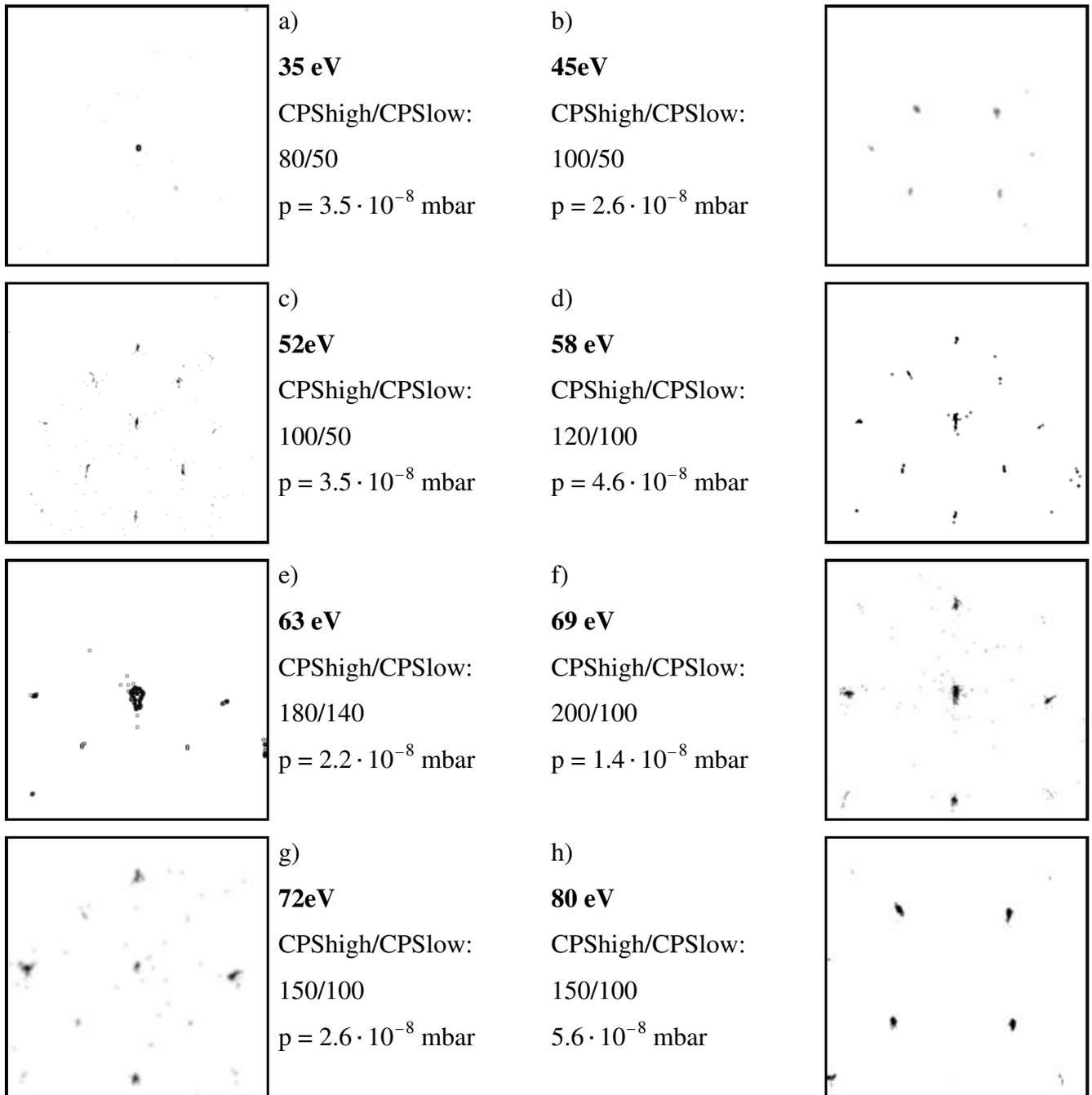


Abb. 7.5. Beugungsbilder des Adsorbates $D_2O/NaCl(100)$. $T = 145 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$. Der dargestellte Zählbereich (CPS_{high}/CPS_{low}), die Aufnahmedauer, die Elektronenenergie und der Partialdruck des D_2O sind angegeben. Der D_2O -Partialdruck liegt im Bereich der Sättigung der 2D-Phase.

Die Präparation des Adsorbates $D_2O/NaCl(100)$ konnte so vergleichsweise einfach unter PIRSS-Kontrolle durchgeführt werden. Durch Reproduktion der einzustellenden Parameter von Druck und Temperatur für die gesättigte 2D-Phase wurde in der SPA-LEED-Ebene die Adsorbatpräparation vorgenommen. Die Meßzeiten wurden hier deutlich kürzer als bei den oben vorgestellten Messungen gewählt. Um die Detektionszeit pro Meßpunkt nicht zu verrin-

gern, wurde die Auflösung auf 200 Datenpunkte reduziert, die Gatetime jedoch auf 20 ms heraufgesetzt. Dadurch bleiben die erhaltenen Ergebnisse näherungsweise vergleichbar. In Abbildung 7.5 sind die Beugungsbilder des Adsorbates $D_2O/NaCl(100)$ bei Variation der Elektronenenergie dargestellt.

Bei keiner der eingestellten Elektronenenergien sind Überstrukturreflexe zu beobachten. Mit Abnahme der Elektronenenergie wird die Intensität der Spots deutlich schwächer (vgl. Kap. 3.1.2). Das Signal-Rausch-Verhältnis ist bei Energien unter 50 eV so gering, daß nur intensive Strukturreflexe nachgewiesen werden können.

7.3.2. Langzeitmessungen.

Die im folgenden gezeigten LEED-Aufnahmen sind mit längeren Meßzeiten aufgenommen worden. Die Intensität der Beugungsreflexe sinkt über die Gesamtmeßdauer von maximal 20 h auf 5% - 10% des am Anfang einer Meßreihe erhaltenen Wertes. Der Anfangswert der integralen Spotintensität des (00)-Reflexes konnte anschließend auch nach Ausheizen bis zu 570 K der Probe nicht mehr annähernd erreicht werden. Die Proben wurden deshalb nach jeweils ein oder zwei Langzeitmessungen ausgetauscht. Diese Untersuchungen konnten aufgrund des hohen experimentellen Aufwandes nur bei insgesamt zwei verschiedenen Elektronenenergien an insgesamt zwei Proben erfolgreich durchgeführt werden.

Abbildung 7.6 zeigt eine bei einer Elektronenenergie von 69 eV erstellte Aufnahme (Probe 3); die Meßzeit betrug 10 h. Der Existenzbereich der 2D-Kondensationsphase im p-T-Phasenraum wurde vorangehend durch Messung einer Isotherme mittels SPA-LEED nachgewiesen (Abb. 7.1). Dadurch war es möglich direkt vor der LEED-Optik bei vorjustierter Probe und definierten Temperatur- und Druckbedingungen eine stabile 2D-Kondensationsphase zu präparieren (Präparationsmethode III). Die eingestellte Temperatur betrug $142 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$. Das dargestellte Zählintervall ist so gewählt, daß erstmalig Zusatzreflexe zwischen dem (00)-Reflex und den [10]-Reflexen zu beobachten sind (s. Abb. 7.6a). Der (00)-Reflex hat in dieser Darstellung eine sehr hohe Untergrundintensität, die fast über die gesamte 1. Brillouinzone ausgedehnt ist. Eine Aufnahme von eindimensionalen Scans konnten wegen der starken Aufladung des Kristalls am Ende der Aufnahme des 2D-Scans an dieser Probe nicht durchgeführt werden. Die beobachteten Zusatzreflexe sind zu wenig intensiv, um aus ihnen direkt eine Struktur abzuleiten. Ein Vergleich mit Untersuchungen von FÖLSCH und ZIELASECK am System $H_2O/NaCl(100)/Ge$ zeigt jedoch, daß die dort gefundene $c(4 \times 2)$ -Überstruktur mit Intensitätsmaxima an den Positionen

$$\vec{k}_{\parallel} = \frac{\vec{k}_{10}}{2} \quad \text{und} \quad \vec{k}_{\parallel} = \frac{\vec{k}_{10}}{2} \pm \frac{\vec{k}_{01}}{4}$$

(und äquivalente Positionen) gut in das hier gefundene Beugungsbild eingeordnet werden kann (Abb. 7.6b) [21, 23, 124].

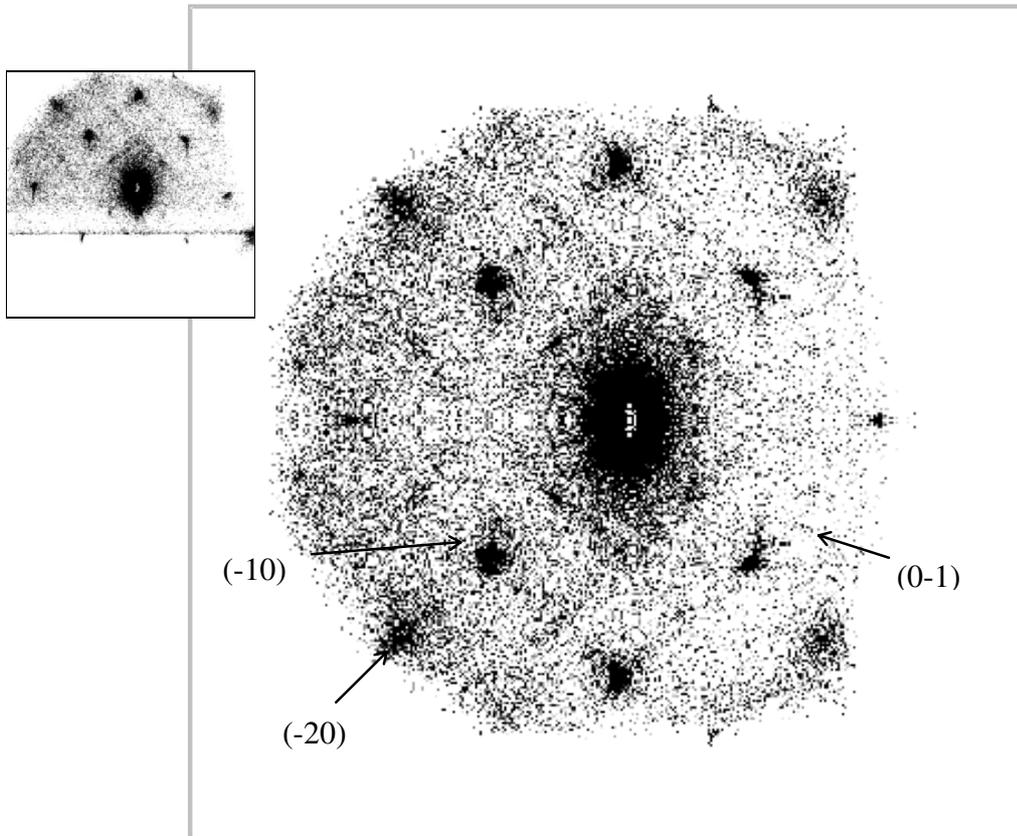


Abb. 7.6. a) $T = 142 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$. $p(\text{D}_2\text{O}) = 2.2 \cdot 10^{-9} - 3.5 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$. Scandauer 10 h. $E = 69 \text{ eV}$. CPShigh/CPSlow: 250/150. Kleines Bild: Original-Scan: der untere Teil ist wegen starker Aufladung der Oberfläche nicht auswertbar. Großes Bild: Gleiche Aufnahme, die obere Hälfte des Original-Scans wurde an der Mittelachse gespiegelt.

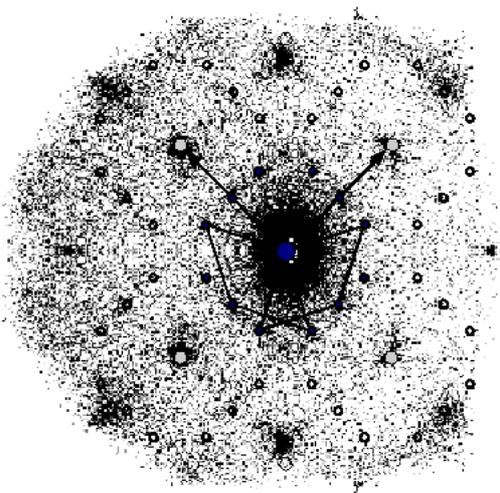


Abb. 7.6. b) SPA-LEED-Abbildung aus Abb. 7.6a. Darüber gelegt: zu erwartende Reflexe einer $c(4 \times 2)$ -Überstruktur. **Große Kreise:** Lokalisation der erwarteten Reflexe an Substratpositionen. **Kleine Kreise:** Erwartete Zusatzreflexe.

Die Aufnahmen bei 76 eV an Probe 4 zeigen ebenfalls zusätzlich Maxima (Abb. 7.7). Hier sind insbesondere die Reflexe im Bereich zwischen (-20)- und (-10)-Reflex intensiv: die relativen Positionen entsprechen den oben beschriebenen. Die Adsorbatpräparation wurde unter PIRSS-Kontrolle vorgenommen. Anschließend wurde die Probe bei konstanten Druck- und Temperaturbedingungen in die LEED-Ebene gefahren (Präparationsmethode I).

Die hohe Aufladung der NaCl-Oberfläche, die sich im oberen Teil von Abbildung 7.7 bemerkbar macht, ist vermutlich in der vorangegangenen Aufnahme bei einer Elektronenenergie von 69 eV entstanden. Andere SPA-LEED-Untersuchungen mit demselben Gerät an NaCl(100)-Spaltflächen zeigen diese starke Aufladung bei 69 eV nicht. Die Ursache für die Unterschiede im Verhalten der Proben ist nicht vollständig verstanden. Ein Erklärungsansatz ist eine höhere Dichte von Oberflächenzuständen, möglicherweise verursacht durch Kontamination oder zusätzliche Defekte (vgl. Kap. 2.3.3, [108]).

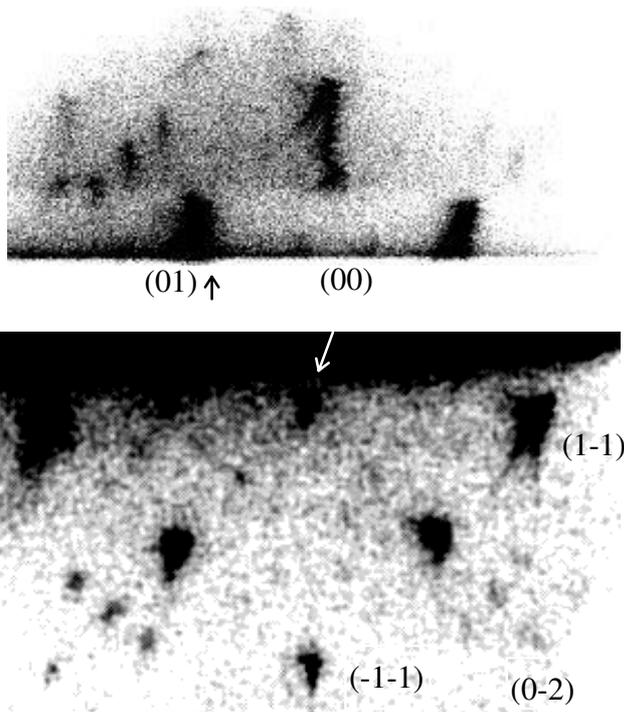


Abb. 7.7. $D_2O/NaCl(100)$, 76 eV, $p(D_2O) = 4.0 \cdot 10^{-9}$ mbar, $143 K \pm 1 K$. Scan über 10 h (CPS_{high}/CPS_{low}: 50/38). Der obere Teil ist wegen des aufladungsbedingten hohen lokalen Untergrundes auf (CPS_{high}/CPS_{low}: 630/400) skaliert.

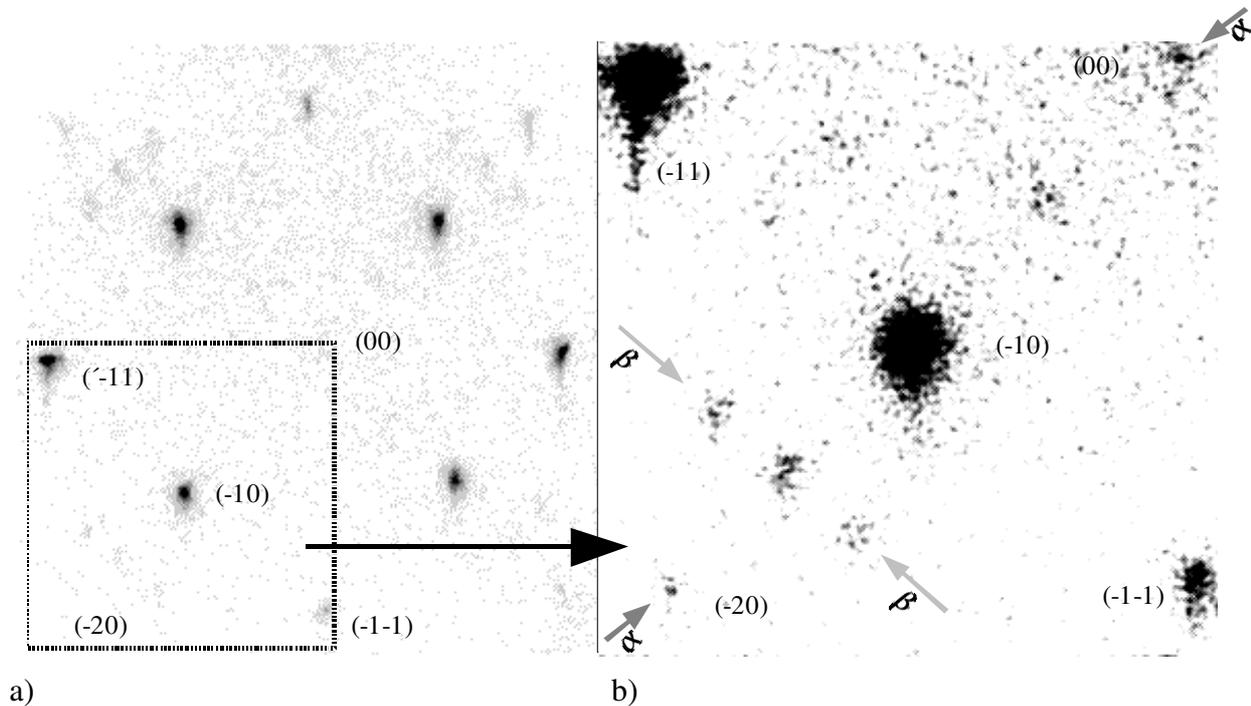


Abb. 7.8. Beugungsbilder des Adsorbates $D_2O/NaCl(100)$.

a) 76 eV, $p(D_2O) = 4.0 \cdot 10^{-9}$ mbar, $143 K \pm 1 K$. Scan über 4.5 h (cps high/low: 136/25). (Der Rahmen markiert den Bereich für den anschließenden Scan (Abb. 7.8b)).

b), 76 eV, $p(D_2O) = 4.0 \cdot 10^{-9}$ mbar, $143 K \pm 1 K$. Scan über 8.5 h, begrenzt auf den in a) markierten Ausschnitt (cps high/low: 35/26). Aufgenommen wurde der Bereich um den (-10)-Reflex. Deutlich sichtbar: Zusatzreflexe auf $\frac{1}{2}$ - und $\frac{1}{4}$ -Positionen (Pfeile weisen auf die Scanrichtungen der 1D-Aufnahmen in den folgenden Abbildungen).

In Abbildung 7.8a ist das Beugungsbild von $D_2O/NaCl(100)$ bei 76eV in einem Gesamtscan mit einer Aufnahmedauer von 4.5 h dargestellt. Im Gegensatz zu den vorangehenden Aufnahmen ist hier keine Beeinflussung durch Aufladungen der Oberfläche sichtbar. Überstruktureflecke sind in dem Darstellungsbereich über den gesamten Scan erkennbar. Der in Abbildung 7.8a gekennzeichnete Ausschnitt ist in einem nachfolgenden Scan erneut aufgenommen worden (Abb. 7.8b). Zwischen den (-20) und (-10)-Reflexen können deutlich Überstruktureflecke auf $\frac{1}{2}$ - und $\frac{1}{4}$ -Positionen identifiziert werden. Entlang der durch Pfeile angezeigten Richtungen wurden 1D-Scans aufgenommen, die in den Abbildung 7.9 und 7.10 dargestellt sind. In der mit kleinen Pfeilen (β) gekennzeichneten Richtung sind auch im 1D-Scan zweifelsfrei drei Reflexe nachweisbar, deren Positionen in Übereinstimmung mit einer $c(4 \times 2)$ -Struktur stehen (Abb. 7.9). Abbildung 7.10 zeigt die zwischen den (00)- und (-20)-Reflexen beobachtbaren Intensitäten in der mit großen Pfeilen (α) gekennzeichneten Richtung. Die Überstruktureflecke um den (-10)-Spot finden sich symmetrisch auf $\frac{1}{2}$ -Positionen. Die Abbildungen zeigen, daß die Überstruktureflecke so intensitätsschwach sind, daß sie nur geringfü-

gig aus dem Rauschen hervortreten. Eine von Zielaseck gefundene $c(12 \times 2)$ -Struktur [124] kann hier nicht nachgewiesen werden. Allerdings können weitere eine $c(12 \times 2)$ -Struktur charakterisierende Überstrukturereflexe durchaus Intensitäten im Bereich des Rauschens aufweisen, so daß keine abschließende Beurteilung möglich ist.

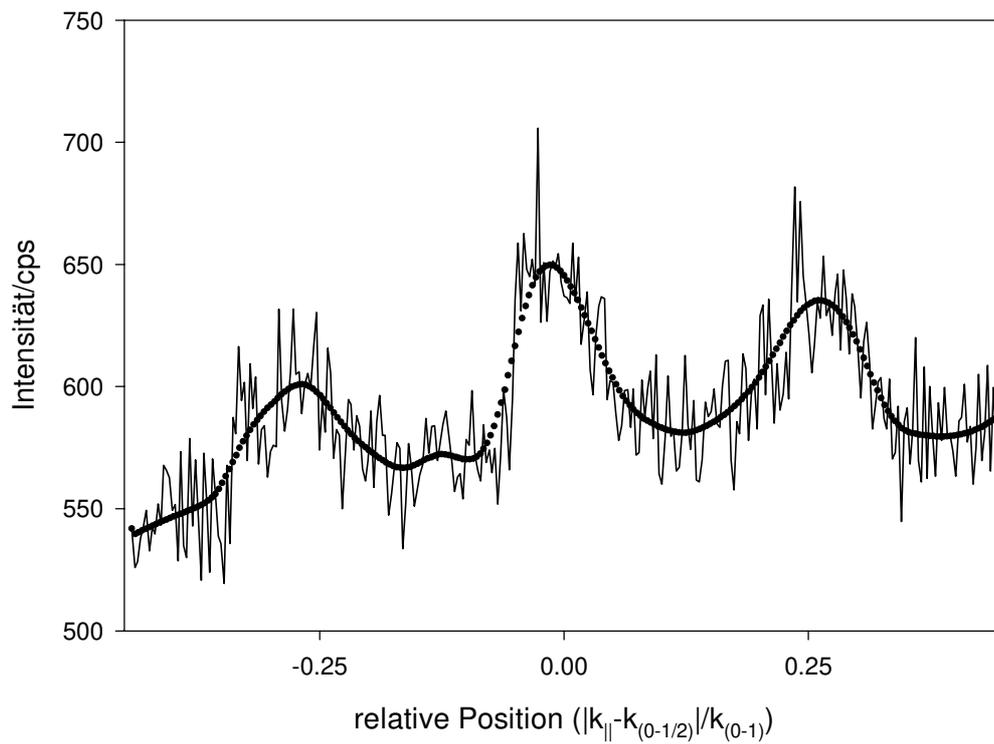


Abb. 7.9. Überstrukturereflexe im 1D-Scan. Scanrichtung siehe Abb. 7.8b, Pfeile β . Scandauer 15 min. Gepunktet: Digital gefiltertes Signal.

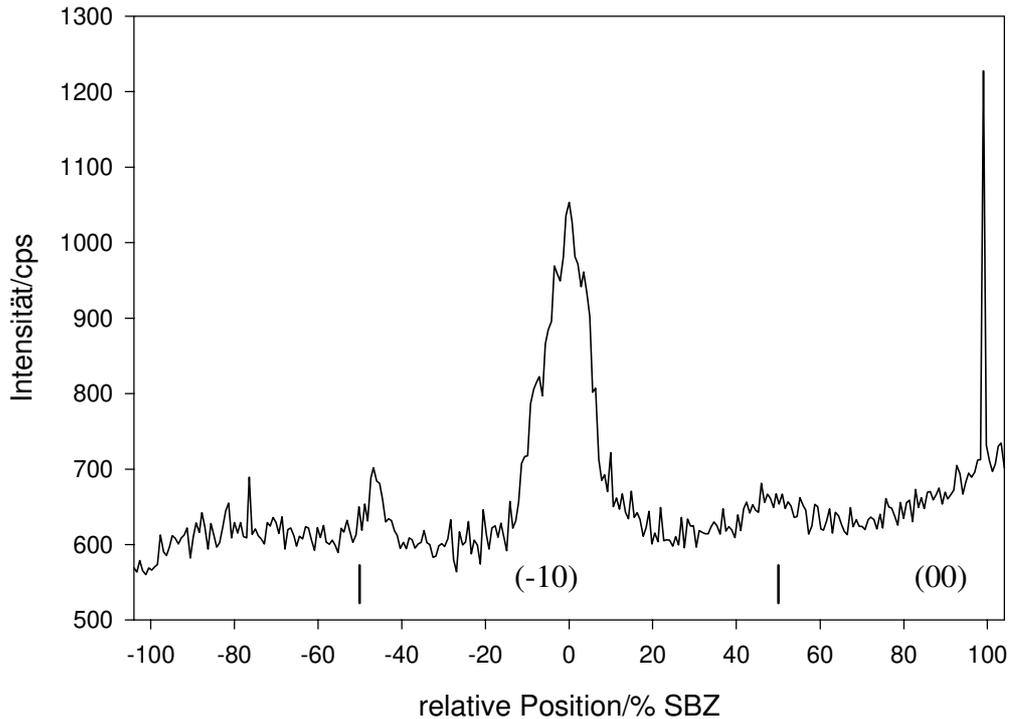


Abb. 7.10. Überstrukturreflexe im 1D-Scan. Scanlinie siehe Abb. 7.8b Pfeile a. Scandauer 20 min. Die Zusatzreflexe sind markiert (SBZ - Oberflächenbrillouinzone).

7.4. Diskussion.

Die SPA-LEED-Untersuchungen bei Primärelektronenenergien von 69 eV und 76 eV mittels Langzeitaufnahmen am System $D_2O/NaCl(100)$ zeigen, daß die von FÖLSCH am System $H_2O/NaCl(100)/Ge$ beobachtete $c(4 \times 2)$ -Überstruktur der gesättigten 2D-Phase auch an $NaCl(100)$ -Spaltflächen beobachtet wird. Eine andere Symmetrie, wie die von ZIELASECK (allerdings auch nur bei Primärelektronenenergien unterhalb 28 eV) nachgewiesene $c(12 \times 2)$ -Struktur, konnte anhand der erhaltenen Beugungsbilder weder bestätigt noch ausgeschlossen werden.

Daß der Nachweis der $c(4 \times 2)$ -Struktur nur an einem Teil der untersuchten Proben und auch nur am System $D_2O/NaCl(100)$ möglich war, wird den sehr geringen Intensitäten der Überstrukturreflexe zugeschrieben. Erst sehr lange Meßzeiten lassen die Zusatzreflexe überhaupt aus dem Rauschen hervortreten. Auf einen Isotopeneffekt auf die langreichweitige Ordnung des Adsorbates H_2O bzw. $D_2O/NaCl(100)$, wie er von HELD am System Wasser/ $Ru(001)$ aufgezeigt wurde [160], kann aufgrund der hier vorgestellten Ergebnisse nicht geschlossen werden. Eine Zerstörung des Adsorbates infolge des Elektronenbeschusses bei LEED-Messungen, wie für $CO/NaCl(100)$, $CO_2/NaCl(100)$ und $HN_3/NaCl(100)$ beobachtet [101, 115, 212], konnte am System Wasser/ $NaCl(100)$ nicht beobachtet werden.

Die Ergebnisse aus HAS-Untersuchungen von BRUCH *et al.* [22] lassen im Gegensatz zu den hier vorgestellten Untersuchungen auf eine (1×1) -Überstruktur von H_2O an $\text{NaCl}(100)$ - Spaltflächen schließen. Die Ursache für die Ausbildung der unterschiedlichen Adsorbatstrukturen an Einkristalloberflächen kann anhand der gezeigten Untersuchungen nicht geklärt werden. Denkbar ist allerdings, daß sich eine (1×1) -Struktur nur an „perfekten“ Oberflächen ausbildet und bereits geringe Störungen einen Übergang in eine $c(4 \times 2)$ -Ordnung bewirken. Die theoretisch in *PHF*-Rechnungen bestimmten energetischen Unterschiede dieser Strukturen sind mit ca. 6.3 kJ/mol gering [173].

Aufgrund der Ergebnisse der SPA-LEED-Messungen allein kann daher nicht ausgeschlossen werden, daß die Bestrahlung mit niederenergetischen Elektronen und die daraus möglicherweise folgende Aufladung der Oberfläche sowie parallel die Erzeugung von Farbzentren, wie von ZIELASECK beobachtet [124], eine ausreichende „Störung“ des Adsorptionsprozesses verursachen und bei der Ausbildung der Struktur der 2D-Phase eine entscheidende Rolle spielen. Sowohl die Farbzentrendichte als auch die Anzahl der adsorbierten Moleküle, die einen Hinweis auf die Beeinflussung der Strukturbildung liefern könnten, konnten in diesen Experimenten nicht bestimmt werden. Die Charakterisierung des Adsorbates mittels PIRSS vor und nach LEED-Untersuchungen liefert aufgrund der relativ starken Verwerfungen in den IR-Spektren ebenfalls keine Information über die Veränderung der Oberfläche, die zu einer Beeinflussung des Adsorbates führen könnte.

Bei Betrachtung der Ergebnisse aus den Untersuchungen mittels XPS und PIRSS zur Adsorption von Wasser ergibt sich mit den vorgestellten Ergebnis einer $c(4 \times 2)$ -Überstruktur in der gesättigten 2D-Phase von Wasser jedoch ein zusammenhängendes Bild: Die XPS-Untersuchungen liefern eine Belegung von mindestens $\theta = 2 \pm 0.3$ in der gesättigten 2D-Phase, die eine Adsorption Wasser in einer Doppellage voraussetzen. Die PIRSS-Untersuchungen lassen aufgrund der Detektion von Absorptionen freier OH-Gruppen in der gesättigten 2D-Phase ebenfalls eine Doppellage an UHV-Einkristallspaltflächen vermuten, so daß die hier gefundene Überstruktur, Doppellagenmodelle, wie von PICAUD *et al.* [172], FÖLSCH *et al.* [23] und TAYLOR *et al.* [173], die eine $c(4 \times 2)$ ausbilden, unterstützt.

Kapitel 8

Einfluß externer homogener elektrischer Felder auf die Adsorbate $D_2O/NaCl(100)$, $CO_2/NaCl(100)$ und $CO/NaCl(100)$: Experimentelle Anordnung und erste Messungen.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Arbeiten und PIRSS-Untersuchungen zur Adsorption von D_2O , CO_2 und CO an $NaCl(100)$ -Flächen hatten zum Ziel, eine Anordnung zu realisieren, mit der Aussagen über die Möglichkeit eines Einflusses äußerer elektrischer Felder mit Feldstärken von zunächst ca. 5 kV/cm auf die Adsorbate gemacht werden können. Feldstärken gleicher Größenordnung werden zur Trennung von Salzen bei elektrostatischer Aufbereitung von Rohsalzen aus Salzstöcken in sogenannten Fallscheidern (ESTA[®]-Verfahren) angewendet [6-8]. Bei der Salztrennung in diesem Verfahren spielt neben den Konditionierungsmitteln wie Salicylsäure insbesondere an den Salzteilchen adsorbiertes Wasser eine entscheidende Rolle zur Steuerung und für die Effizienz des Prozesses [6-8]. Auch wenn das Hauptaugenmerk zur Klärung der Frage, warum eine Trennung unterschiedlicher Salze unter bestimmten Bedingungen im elektrischen Feld möglich ist, auf der Untersuchung des Mechanismus der Kontaktaufladung liegt [9-12] ist es von Interesse, das Verhalten von adsorbiertem Wasser (hier: am System $D_2O/NaCl(100)$) bei Anlegen elektrischer Felder zu beobachten und eventuell einen Effekt des Feldes auf das Adsorbat zu beschreiben oder auszuschließen. Begleitend wurden die Systeme $CO_2/NaCl(100)$ und $CO/NaCl(100)$ an den gleichen Proben-Kristallen in Zusammenarbeit mit M. THOMAS experimentell untersucht [213]. Im Gegensatz zum System Wasser/ $NaCl(100)$ sind die Adsorbatstrukturen bzw. die Anordnungen der Adsorbate CO und CO_2 auf der $NaCl(100)$ -Oberfläche bekannt. Darüberhinaus ist eine Charakterisierung dieser Systeme infrarotspektroskopisch leichter zu verwirklichen. Die Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von CO und CO_2 soll daher als Modelluntersuchung zu einer Beurteilung eines möglichen Einflusses externer elektrischer Felder auf das Adsorbatsystem Wasser/ $NaCl(100)$ herangezogen werden.

Aus dem Vergleich der elektrischen Feldstärken, die an den Positionen der Adsorbate durch die Ladungsverteilung der Oberfläche gegeben sind, mit den Feldstärke der in dieser Untersuchung extern angelegten elektrischen Felder kann deren Wirkung auf die Adsorbate in einem ersten Schritt eingeschätzt werden. Die Feldstärken wurden unter der Verwendung von Punktladungen für die Oberflächenionen nach LENNARD-JONES und DENT [214], HEIDBERG *et al.* [215, 216] und SCHÖNEKÄS [217, 218] mit Hilfe eines von SCHÖNEKÄS entwickelten PASCAL-Programms [218], das für diese Analyse modifiziert wurde, berechnet.

Die Änderung des gesamten Adsorptionspotentials durch die Addition eines elektrostatischen Anteils parallel zur Oberfläche wurde im Rahmen dieser Arbeit nur für das System $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$ für ein isoliertes CO_2 -Molekül berechnet. Jedoch zeigen Rechnungen auf Basis eines Modell-Hamilton-Operators von KOROL und POSUDIEVSKY unter Verwendung einer harmonischen Verteilung der Ionenladung an $\text{NaCl}(100)$ und $\text{MgO}(100)$ -Flächen, daß eine merkliche Beeinflussung des Adsorptionspotentials von $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}(100)$ oder $\text{CO}/\text{NaCl}(100)$ erst bei sehr hohen Feldstärken beobachtet werden sollte [219].

Die Abbildungen 8.1 - 8.3 zeigen die Geometrie der Oberfläche und die Adsorbate an den Positionen für die die Feldstärken der Oberfläche berechnet wurden. Da die Positionen der H_2O - (oder D_2O) Moleküle in der Adsorbatphase noch nicht bekannt sind, wurde für diese erste Abschätzung zur Vereinfachung die Anordnung der Wassermoleküle nach dem Modell von Bruch *et al.* [22] angenommen.

8.1. Feldstärken an der Position des Adsorbates bei Betrachtung allein der Ladungen der NaCl-Oberfläche.

Betrachtet werden in diesem Fall ausschließlich die durch die Oberfläche am Ort des Moleküls, bzw. seiner Atome r_i , erzeugte Feldstärke. Sie ergibt sich bei Betrachtung der Oberflächenionen als Punktladungen mit der Ladung q_j aus Gleichung 8.1 [217].

$$E(r_i) \cdot \vec{e}_R = \sum_j \frac{q_j}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^2} \cdot \vec{e}_R \quad (8.1)$$

Insgesamt wird die Berechnung über ein NaCl -Cluster aus $11 \times 11 \times 4$ Kristallionen ausgeführt. Nach SCHÖNEKÄS konvergiert hier das Oberflächenpotential so [217], daß ein Cluster dieser Größe eine recht gute Näherung darstellt.

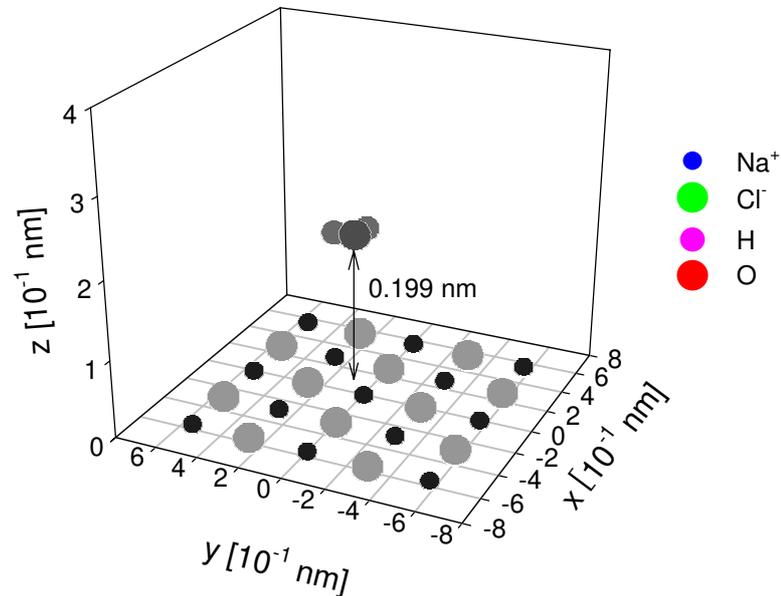
8.1.1. $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}(100)$.

Abb. 8.1. Position eines adsorbierten H_2O -Moleküls innerhalb einer Monolage an der NaCl -Oberfläche. Nach [22].

Zur Ermittlung der Feldstärken an dem Ort eines auf der $\text{NaCl}(100)$ -Fläche adsorbierten Wassermoleküls war es zunächst notwendig, eine Position für das Adsorptiv-Molekül anzunehmen. Da bislang keine gesicherten Werte für die Lage der Wassermoleküle im Adsorbat vorliegen, wurde das Modell von Bruch *et al.* für eine (1×1) -Monolagenstruktur betrachtet. Die Anordnung ist in Abb. 8.1 dargestellt. Die Molekülebenen der Wassermoleküle sind parallel zur Oberfläche ausgerichtet. Das Sauerstoffatom ist etwas (um 1.06 \AA) versetzt in einem Abstand von 1.99 \AA über dem Na^+ -Ion der Oberfläche lokalisiert. Die C_2 -Achse des Moleküls ist parallel zu $\text{Na}^+ - \text{Na}^+$ -Verbindungsline ausgerichtet. Die berechneten Feldstärken berechnen sich hierfür auf $E = 1.1 \cdot 10^9 \text{ V/m}$ bis $1.3 \cdot 10^{10} \text{ V/m}$ in Abhängigkeit vom Atom (Tabelle 8.1). Aufgrund des geringeren Abstandes der Wassermoleküle zur Oberfläche sind die Feldstärken am Ort der Atome deutlich höher als an den Positionen adsorbierter CO_2 - und CO -Moleküle (siehe unten).

	Sauerstoff	Wasserstoff
E	$1.3 \cdot 10^{10}$ V/m	$1.1 \cdot 10^{10}$ V/m

Tab. 8.1. Berechnete Feldstärken E am Ort der Atome eines Wassermoleküls innerhalb der Monolage $H_2O/NaCl(100)$. Position des H_2O in der Monolage nach [22].

8.1.2. $CO_2/NaCl(100)$.

Für die Position der Adsorbatmoleküle in den Monolagen von CO_2 findet sich in der Literatur sowohl in theoretischen Arbeiten als auch in den experimentellen Untersuchungen eine gute Übereinstimmung [25- 41]. So bildet CO_2 in der Monolage, wie es sich aus LEED- und HAS-Messungen ergibt, auf der $NaCl(100)$ -Fläche unter den eingestellten experimentellen Bedingungen eine (2×1) -Überstruktur mit 2 Molekülen pro Elementarzelle [38, 41, 220]. Aus theoretischen Überlegungen kann auf eine Anordnung der CO_2 -Moleküle in der Adsorbat-Elementarzelle auf energetisch identischen Absorptionsplätzen mit translatorisch inäquivalenten Orientierungen geschlossen werden [28, 29, 39, 204] (Abb. 8.2). Für die hier durchgeführten Abschätzungen sollen die Positionswerte für CO_2 in der Monolage, die aus von SCHÖNEKÄS durchgeführten Potentialrechnungen bekannt sind [29, 204, 218], verwendet werden.

Die Berechnungen stehen in Übereinstimmung mit weiteren theoretischen Arbeiten, so daß die Koordinaten als relativ gesichert angenommen werden können. Demnach befindet sich der Schwerpunkt des Moleküls in einem Abstand von 3.4 \AA von der Oberfläche. Gegenüber einem Kation der $NaCl$ -Oberfläche ist der Schwerpunkt um 1.5 \AA versetzt. Der Neigungswinkel des Moleküls beträgt 26° . In Abbildung 8.2 ist die Lokalisierung an einem einzelnen CO_2 -Molekül zur Veranschaulichung dargestellt.

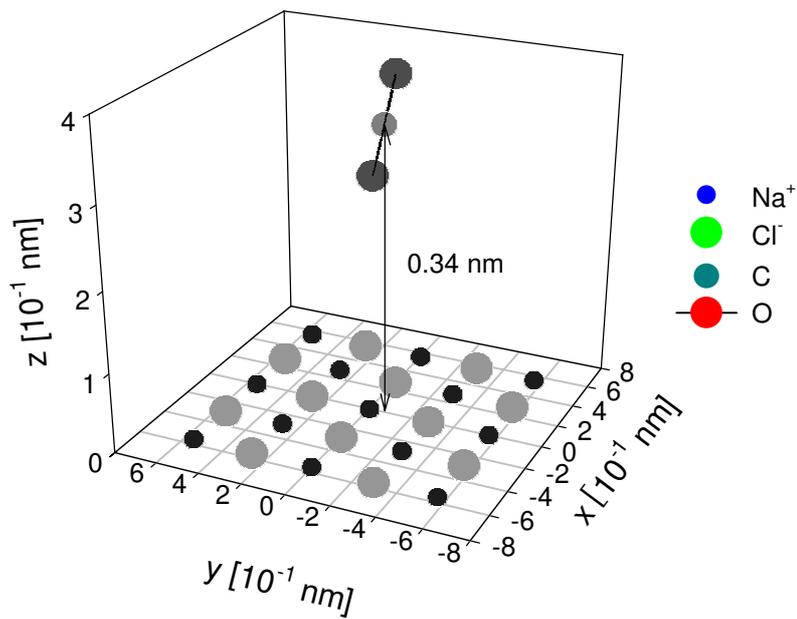


Abb. 8.2. Position und Orientierung eines adsorbierten CO_2 -Moleküls innerhalb einer CO_2 -Monolage an der NaCl -Oberfläche. Nach [218].

Die nach Gleichung 8.1 berechneten elektrischen Felder an den Positionen der einzelnen Atome des CO_2 -Moleküls sind in Tabelle 8.2 wiedergegeben. Die Feldstärken sind, wie oben schon angedeutet, geringer als für die für die Position eines H_2O -Moleküls berechneten.

	Sauerstoff I	Sauerstoff II	Kohlenstoff
E	$9.4 \cdot 10^8$ V/m	$3.7 \cdot 10^9$ V/m	$1.5 \cdot 10^9$ V/m

Tab. 8.2. Berechnete Feldstärken am Ort der Atome eines CO_2 -Moleküls innerhalb der Monolage $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$ nach [218].

8.1.3. CO/NaCl(100).

Das Adsorptionssystem CO/NaCl(100) ist in einer Reihe experimenteller und theoretischer Arbeiten charakterisiert worden [26, 28, 31, 35, 221-232], so daß Adsorptions- und Desorptionsenergien sowie Symmetrie der Monolage und die Position der CO-Moleküle in dieser bekannt sind. In der Monolage sind zwei unterschiedliche Strukturen möglich. Bei Proben-temperaturen oberhalb von 35 K bildet das Adsorbat eine (1×1)-Struktur, innerhalb der die CO-Moleküle im Mittel senkrecht auf der NaCl-Oberfläche stehen [31, 212, 226, 227, 229, 230]. Eine Absorption in den PIRS-Spektren der CO-Valenzschwingung findet sich ausschließlich in p-Polarisation bei 2155 cm^{-1} . Unterhalb von 35 K geht die zufällige Orientierung der CO-Moleküle in eine definierte antiparallele Orientierung über. Es läßt sich dann zusätzlich eine Absorption in s-Polarisation bei 2149 cm^{-1} nachweisen [31, 35, 212, 223, 224, 226, 230]. Die gebildete Struktur wird durch eine p(2×1)-Anordnung beschrieben, in deren Elementarzelle sich ähnlich der der CO₂-Monolage auf energetisch identischen Adsorptionsplätze zwei translatorisch inäquivalent positionierte CO-Moleküle befinden.

Die Koordinaten eines CO-Moleküls innerhalb einer Monolage auf einer NaCl(100)-Fläche sind von Picaud *et al.* berechnet worden [228]. In der (1×1)-Konfiguration, die hier vereinfachend zur Berechnung der elektrischen Felder betrachtet wird, „steht“ das CO-Molekül über dem Na⁺-Ion mit dem Kohlenstoff näher zur Oberfläche. Der Abstand zur Oberfläche beträgt 0,26 Å. Die sich für die Position des Sauerstoffs und des Kohlenstoff berechneten Feldstärken sind in Tabelle 8.3 aufgeführt. Die Beträge sind mit denen für die CO₂-Moleküle gefundenen vergleichbar. Auch hier finden sich Feldstärken von mehr als 10^9 V/m .

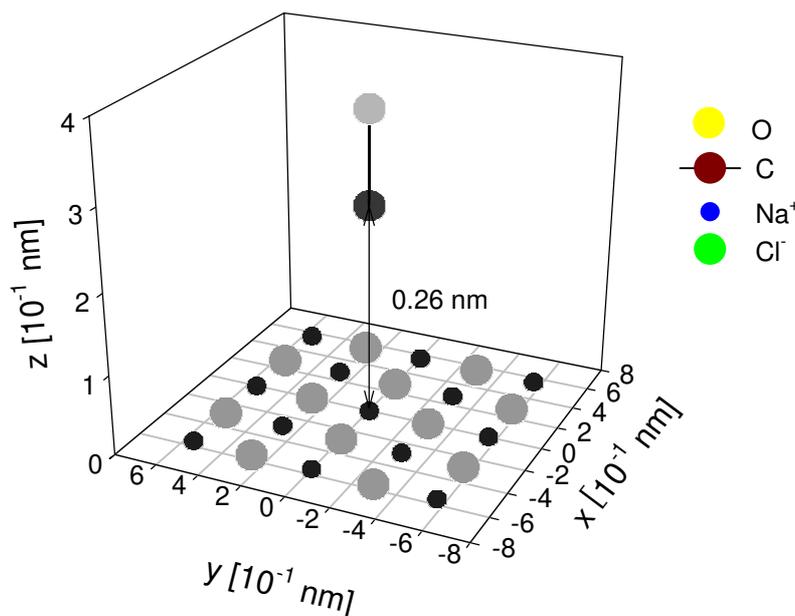


Abb. 8.3. Position eines adsorbierten CO-Moleküls innerhalb einer CO-Monolage (in der (1×1)-Konfiguration) an der NaCl-Oberfläche nach [228].

	Sauerstoff	Kohlenstoff
E	$1.3 \cdot 10^9 \text{ V/m}$	$7.4 \cdot 10^9 \text{ V/m}$

Tab. 8.3. Berechnete Feldstärken am Ort der Atome eines CO-Moleküls innerhalb der Monolage CO/NaCl(100) mit einer (1×1)-Struktur nach [228].

8.2. Einfluß externer homogener Felder auf das Adsorptionspotential eines isoliert auf der NaCl(100)-Fläche adsorbierten CO₂ Moleküls.

Zur Beschreibung der Wechselwirkung eines einzelnen CO₂-Moleküls mit der NaCl-Oberfläche wird ein empirischer Ansatz verwendet [215, 216, 218, 233, 234]: Die Beiträge zum Gesamtpotential V_{ads} sind Summen über die Paarwechselwirkungen. Diese bestehen aus van der Waals-, Coulomb- und induzierter Wechselwirkung (V_{vdW} , V_{Cou} , V_{ind}):

$$V_{\text{ads}} = V_{\text{vdW}} + V_{\text{Cou}} + V_{\text{ind}} \quad (8.2)$$

Der van der Waals Term resultiert aus Dispersions- und Repulsionsterm (V_{Dis} , V_{Rep}):

$$V_{\text{vdW}} = V_{\text{Dis}} + V_{\text{Rep}}. \quad (8.3)$$

Ausführlich sind die Anteile in [215, 217, 218] diskutiert und sollen daher nur kurz aufgeführt werden. V_{vdW} kann dann geschrieben werden als:

$$V_{\text{vdW}} = \sum_i \sum_j \left[-\frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} - \frac{C_8^{ij}}{R_{ij}^8} - \frac{C_{10}^{ij}}{R_{ij}^{10}} + \frac{B^{ij}}{R_{ij}^{12}} \right] \quad (8.4)$$

Die Dispersionskoeffizienten C^{ij} und der Repulsionskoeffizient B^{ij} sind in [215, 217, 218] beschrieben. R_{ij} bezeichnet den jeweiligen Abstand zwischen Ion und Atom.

Das Coulombpotential wird berechnet mit

$$V_{\text{Cou}} = \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}} \quad (8.5)$$

R_{ij} beschreibt den Abstand des betrachteten Atoms i des CO_2 -Moleküls zu den Ionen der Oberfläche j . Die Teilchen tragen die Ladung q_i (CO_2 -Molekül) oder q_j (Oberflächenion). Für das CO_2 -Molekül werden die von POPLE und SEGAL berechneten Teilladungen eingesetzt [215, 239]: $q_C = +0.54 \cdot e_0$ (Kohlenstoffatome) und $q_O = -0.27 \cdot e_0$ (Sauerstoffatom); e_0 bezeichnet die Elementarladung.

Der Induktionsterm V_{ind} beschreibt die potentielle Energie, die über die Feldstärke E die Induktion eines Dipolmoments am Ort des Moleküls (bzw. eines seiner Atome) hervorruft.

$$V_{\text{ind}} = \sum_i \frac{1}{2} \alpha_i E^2 \quad (8.6)$$

α_i gibt die Atompolarisierbarkeiten für C und O nach [215] an. Die Feldstärke E berechnet sich wie oben beschrieben (Gl. 8.1).

Der Einfluß eines externen homogenen elektrischen Feldes auf das Adsorptionspotential von CO_2 auf $\text{NaCl}(100)$ wurde mit Hilfe eines von SCHÖNEKÄS entwickelten Programmes berechnet [218]. Für die Berechnung wurde hier eine räumlich konstante Feldstärke E_{ext} zu E in Gl. (8.6) als Anteil in x -Richtung oder y -Richtung - parallel zur Oberfläche - addiert.

Abb. 8.4 zeigt die errechneten Adsorptionsenergien V_{ads} für ein isoliertes CO_2 -Molekül auf der NaCl -Oberfläche in Abhängigkeit von der Feldstärke des externen Feldes bei konstanten Schwerpunktkoordinaten. Diese sind entsprechend dem Minimum ohne externes Feld ausgewählt.

Es zeigt sich, daß V_{ads} bis zu einer Feldstärke von $1 \cdot 10^8$ V/m nahezu konstant bleibt (-28.3 kJ/mol). Erst ab diesem Betrag ergibt sich eine Vertiefung des Potentials entsprechend Abbildung 8.4.

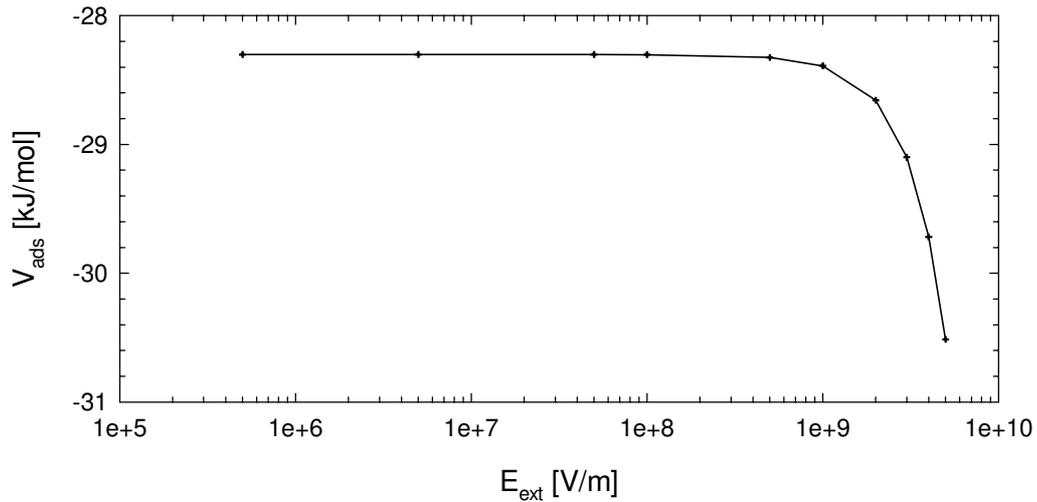


Abb. 8.4. Potentialtiefe von V_{ads} für das System $CO_2/NaCl(100)$ unter Einfluß eines externen homogenen elektrischen Feldes parallel zur Oberfläche.

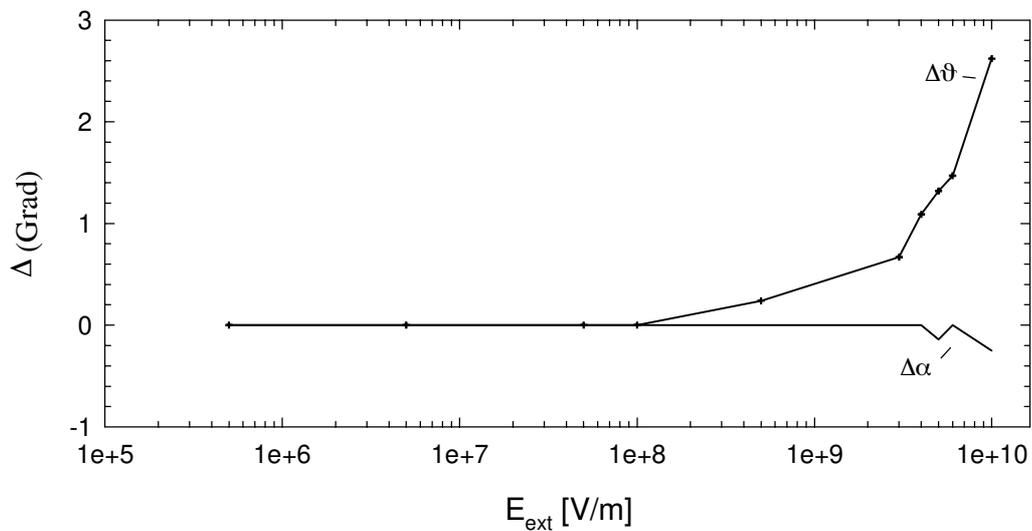


Abb. 8.5. Abweichung des Neigungswinkels ϑ und des Azimuthwinkels α unter Einfluß eines externen elektrischen Feldes. Angegeben ist jeweils die Differenz Δ der Winkel ohne (ϑ , α) und mit angelegtem elektrischen Feld ($\vartheta_{E_{ext}}$, $\alpha_{E_{ext}}$). $\Delta\vartheta = \vartheta - \vartheta_{E_{ext}}$. $\Delta\alpha = \alpha - \alpha_{E_{ext}}$. Die Genauigkeit der Differenz beträgt jeweils $\pm 0.2^\circ$.

Eine grobe Rasterung liefert in diesem einfachen Ansatz eine leichte Änderung der Orientierung des CO_2 -Moleküls im Minimum bei Feldstärken $E_{ext} > 1 \cdot 10^8$ V/m: Während die Koor-

dinaten des Schwerpunktes in sehr guter Näherung gleich bleiben, ändern sich sowohl Polar- als auch Azimutwinkel der Molekülachse zur Oberfläche. Bei einer Feldstärke von $E_{\text{ext}} = 5 \cdot 10^9$ V/m ist das Molekül um ca. 1.3° aufgerichtet und um 0.14° aus der ursprünglichen Gleichgewichtsposition ausgelenkt (Abb. 8.5). Es muß hierbei angemerkt werden, daß beide Winkel mit 0.1° variiert wurden. Die Genauigkeit erreicht daher den gleichen Betrag.

Eine nähere Betrachtung bei einer etwas höheren Feldstärke von $E_{\text{ext}} = 6 \cdot 10^9$ V/m bestätigt die Konstanz der Schwerpunktkoordinaten unter Anwendung eines externen elektrischen Feldes parallel zur Oberfläche und die gleichzeitige Veränderung der Polar- und Azimutwinkel des adsorbierten CO_2 -Moleküls. Die energetisch günstigste Position des Molekülschwerpunktes bleibt in der Mitte zwischen zwei Natrium-Ionen bei einem Abstand von $d = 3.06 \text{ \AA}$ von der Oberfläche. Der Azimutwinkel ändert sich mit Zunahme des Feldes nicht kontinuierlich, sondern fällt bei $6 \cdot 10^9$ V/m auch wieder auf den ursprünglichen Wert zurück. Einen genauere Analyse des Verhaltens konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden.

Wird ein Feld senkrecht zur Oberfläche angelegt (E_{ext} in z-Richtung), ändert sich die Orientierung des adsorbierten Moleküls auch bei hohen Feldstärken nicht. Stattdessen verschiebt sich der Abstand des Moleküls zur Oberfläche im Potentialminimum. In dem hier angewendeten Beispiel verringert sich der Abstand des CO_2 -Moleküls zur Oberfläche bei Addition eines Feldes in Höhe von $E_{\text{ext}} = 6 \cdot 10^9$ V/m um 0.03 \AA .

Anhand dieser Ergebnisse kann eingeschätzt werden, daß Änderungen im Adsorptionsverhalten von CO_2 auf $\text{NaCl}(100)$ erst bei Feldstärken über $1 \cdot 10^8$ V/m zu beobachten sein sollten. Ab dieser Feldstärke beginnt der Anteil V_{ind} , in dem das externe Feld mit einbezogen wurde, einen merklichen Beitrag zur Adsorptionsenergie zu leisten. Dementsprechend setzt eine Umorientierung des adsorbierten CO_2 -Moleküls in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke bei parallel zur Oberfläche ausgerichtetem Feld ein. Die Potentialtiefe nimmt deutlich zu.

Dies steht in Übereinstimmung mit Rechnungen von AGAFONOV *et al.* [235] und KOROL und POSODIEVSKY [219]. Ein ähnlicher Effekt wird aufgrund dieser Rechnungen für das Adsorbat $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$ auch für die Systeme $\text{CO}/\text{NaCl}(100)$ und $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}(100)$ erst bei Feldstärken $>10^8$ V/m erwartet.

8.3. Probenpräparation.

Die elektrischen Felder sollten, um einen einfachen Zugang für den IR-Strahl zur Oberfläche zu ermöglichen, parallel zu den zu untersuchenden Oberflächen angelegt werden. Dazu wurden Palladium-Elektroden an den Rändern der zu untersuchenden NaCl-Flächen in einem speziell eingerichteten HV-Pumpstand direkt auf den Kristall aufgedampft. Die Präparation der Probe kann daher in folgende Schritte zerlegt beschrieben werden:

Schritt 1: Abspalten des Probestückes von einem NaCl-Einkristall.

Schritt 2: Einbau des Probestückes in einem speziellen Probenhalter (Abb. 8.6), der gleichzeitig eine Maske darstellt und den später zu untersuchenden Teil der Probe gegenüber dem kondensierenden Palladium nahezu vollständig abschirmt, und Einbau in die Aufdampfanlage.

Schritt 3: Aufdampfen von Palladium bei einem Druck von $< 1 \cdot 10^{-4}$ mbar in der Aufdampfanlage (über 40 min). Die Aufdampf-Anordnung ist in Abbildung 8.6 verdeutlicht.

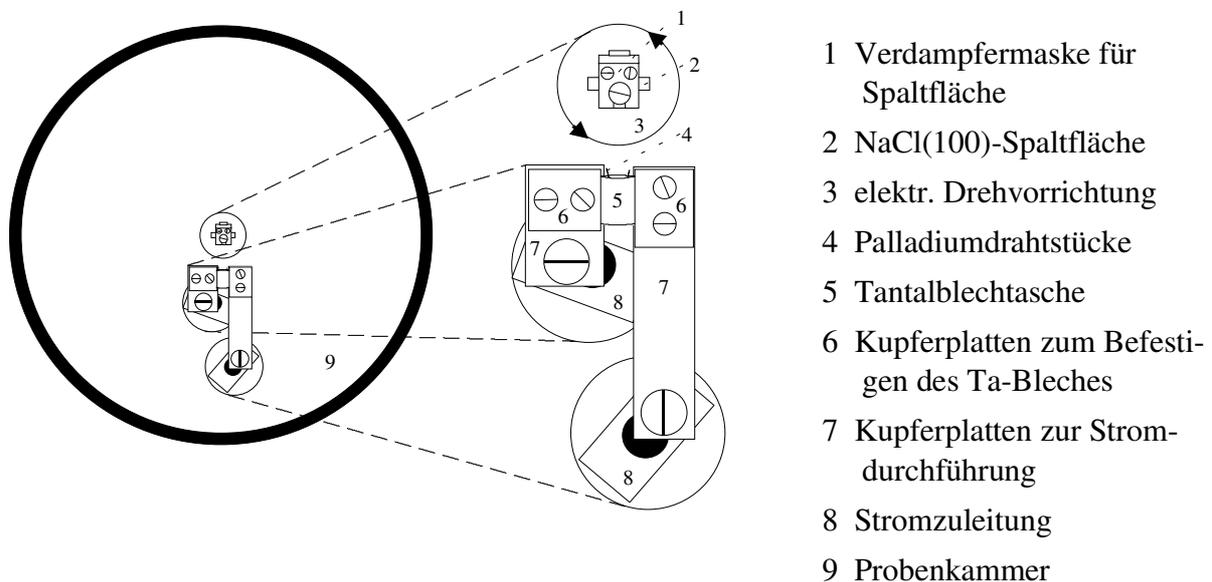


Abb. 8.6. Anordnung zum Aufdampfen der Palladium-Elektroden in einem speziell eingerichteten Hochvakuum-Pumpstand. Aus: [213].

Schritt 4: Einsetzen der so präparierten Probe in den Probenhalter (Abb. 8.7), Herstellung der elektrischen Kontakte (Abb. 8.7 Nr.3 und Kontakt über Probenhalter (Nr. 5) zu Masse) und Einbau in den UHV-Pumpstand.

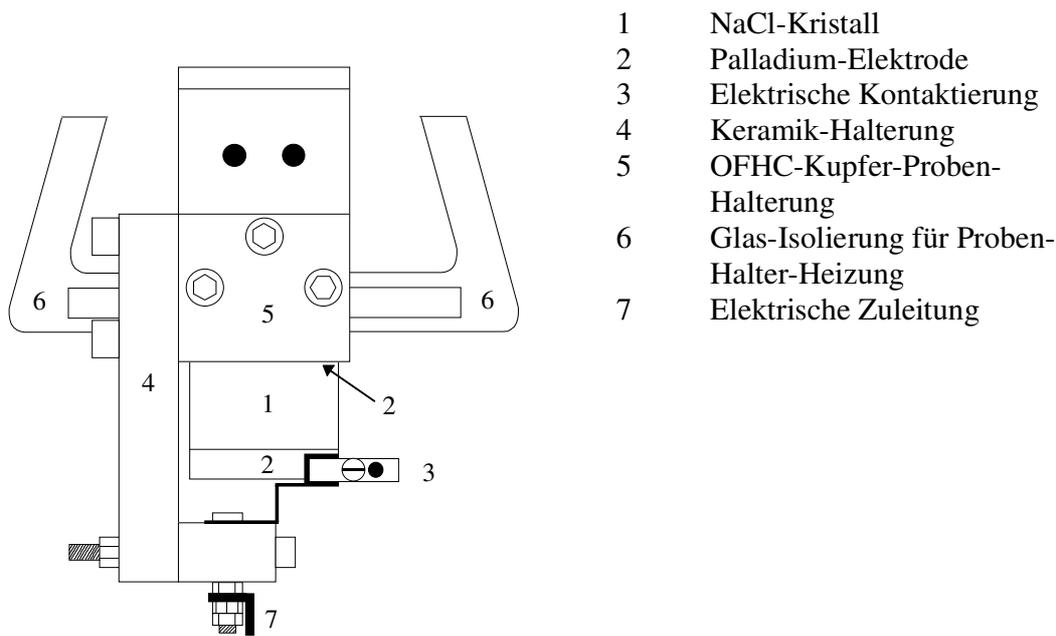


Abb. 8.7. Schematische Darstellung des Probenhalters und der elektrischen Zuführung (mit Pd-bedampften NaCl-Kristall). Aus: [213].

Soweit möglich wurden die einzelnen Arbeitsschritte außerhalb der Pumpstände in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die erzeugte Palladiumschicht auf der NaCl-Oberfläche ist optisch dicht. Die Widerstände der Elektroden betragen über deren gesamte Ausdehnung zwischen 0.2 und 20 k Ω . Der Abstand zwischen den Palladium-Elektroden beträgt 1.3 cm. Während des Aufdampfprozesses ist die Probe erhöhter thermischer Belastung ausgesetzt. Die genauen Temperaturen an der Probe konnten jedoch in der vorhandenen Apparatur nicht ermittelt werden. Wie aus Vorversuchen hervorgeht, kann allerdings mit Temperaturen in Höhe von $T > 200^{\circ}\text{C}$ an der Probe gerechnet werden. Bei dieser Temperatur, setzt eine merkliche Oberflächendiffusion ein, so daß eine Beeinflussung der Oberflächenstruktur durch den Aufdampfprozeß bei den untersuchten Proben nicht ausgeschlossen werden kann.

8.4. Oberflächen-Charakterisierung der Proben.

Die Probenoberflächen der wie oben beschrieben präparierten NaCl-Kristalle (zur Unterscheidung von unbehandelten Kristallen im folgenden mit NaCl(100)-Pd bezeichnet) konnten durch Einsetzen der Adsorptive CO₂ und CO als „Sondenmoleküle“ zunächst auf Besonderheiten gegenüber unbehandelten NaCl-Kristallen untersucht werden. Dies soll im folgenden kurz beschrieben werden.

8.4.1. Charakterisierung der Oberflächen mittels PIRSS am Adsorbat CO₂/NaCl(100)-Pd.

Die Präparation der CO₂-Monolage erfolgte bei einer Probentemperatur von 80 K ± 1 K und einem CO₂-Partialdruck von $p(\text{CO}_2) = 1.4 \cdot 10^{-8}$ mbar. Die Spektren der ν_3 -Schwingung der CO₂-Monolage auf der partiell mit Palladium bedampften NaCl-Fläche (NaCl(100)-Pd) zeigen gegenüber Spektren der an unbedampften NaCl-Kristallen adsorbierten CO₂-Monolagen folgende Eigenschaften. Die integralen Intensitäten der Banden der ν_3 -Schwingung sind mit 0.17 cm⁻¹ in p-Polarisation und 0.21 cm⁻¹ in s-Polarisation gegenüber den Intensitäten an sehr guten im UHV gespaltenen Proben erhöht (Tabelle 8.4). Die Halbwertsbreiten der Banden liegen bei $\Gamma > 1.6$ cm⁻¹ und sind damit deutlich breiter als an UHV-Spaltflächen. Eine erhöhte integrale Intensität findet sich auch in Banden der CO₂-Monolage an dünnen NaCl-Filmen, so daß auf eine teilweise Veränderung der Oberfläche geschlossen werden kann [37]. Insbesondere aber weist das Auftreten der Korrelationsfeldaufspaltung auf das Vorhandensein ausgehnter CO₂-Inseln, mithin auf einen verhältnismäßig großen Bereich ungestörter NaCl(100)-Flächen. Mit Hilfe einer Entfaltung (Programm PEAK FIT) konnte aus den Spektren in Abbildung 8.8 ein breiter intensiver Untergrund ($\Gamma \approx 21$ cm⁻¹, $A \geq 0.07$ cm⁻¹) separiert werden (Tab. 8.4)

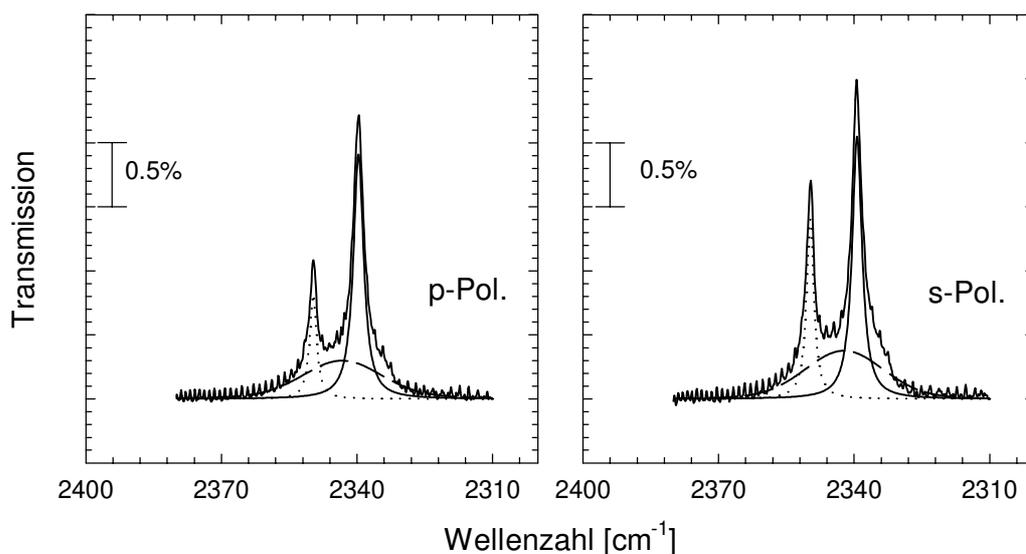


Abb. 8.8. Spektren der ν_3 -Schwingung der an NaCl(100)-Pd adsorbierten CO_2 -Monolage. $T = 80 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$, $p(\text{CO}_2) = 1.4 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$, Res.: 0.22 cm^{-1} .

$\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)\text{-Pd}$	Maximum [cm^{-1}]	FWHM [cm^{-1}]
ν^+	2339.3	2.6
ν^-	2349.7	1.9

Integrale Intensitäten [cm^{-1}]			
p-Pol.	$\nu^+ + \nu^- : 0.10$	$I_U: 0.07$	$\Sigma_p \mathbf{0.17}$
s-Pol.	$\nu^+ + \nu^- : 0.12$	$I_U: 0.09$	$\Sigma_s \mathbf{0.21}$

Tab. 8.4. Spektroskopische Daten zur Adsorption von CO_2 an NaCl(100)-Pd. I_U bezeichnet die integrale Intensität des über eine Anpassung separierten Untergrundes.

Wird angenommen, daß der separierte Untergrund Absorptionen von CO_2 -Molekülen, die an Defektplätzen adsorbiert sind, herrührt, kann hier eine Abschätzung des Verhältnisses zwischen Defektplätzen und ungestörten NaCl(100)-Terrassen erfolgen. Vorausgehend werden die Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente nach Gl. 2.11 berechnet. Für die an Defektplätzen adsorbierten CO_2 -Moleküle ergibt sich ein Neigungswinkel von $15^\circ \pm 5^\circ$. Da hier das Übergangsmoment in Richtung der Molekülachse liegt, gibt der Wert direkt die mittlere Neigung der CO_2 -Moleküle zur NaCl-Oberfläche (Neigungswinkel ϑ) an. Für die separierten Banden, die an reinen NaCl(100)-Flächen adsorbierten Molekülen zugeordnet werden, be-

rechnet sich ϑ zu $19^\circ \pm 5^\circ$ und liegt damit nur innerhalb der Fehlergrenzen in Übereinstimmung dem an UHV-Spaltflächen gefundenen Wert von $\vartheta = 25^\circ \pm 5^\circ$ für die CO₂-Monolage [37, 169]. Aus Gl. 2.10 für s-Polarisation ergibt sich dann ein Verhältnis der Molekülzahlen $N_m \cdot \theta$ zu:

$$\frac{A_{\text{Int}_1}}{A_{\text{Int}_2}} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \frac{N_{m_1} \Theta_1}{N_{m_2} \Theta_2} \frac{\cos^2(\langle \vec{\epsilon}_y, \vec{\mu}_1 \rangle)}{\cos^2(\langle \vec{\epsilon}_y, \vec{\mu}_2 \rangle)} \quad (8.7)$$

wobei die Indizes für jeweils eine Adsorbatspezies (hier: 1 - für Defektplätze, 2 - für Adsorptionsplätze auf reinem NaCl(100)) stehen. N_m bezeichnet die Monolagenkapazität und θ die Besetzung der Adsorptionsplätze. Die Absorptionsquerschnitte σ werden als annähernd gleich angenommen. Das Verhältnis der Molekülzahlen errechnet sich mit den integralen Intensitäten aus Abb. 8.8 zu

$$N_{m(\text{Defektplätze})} \theta_{(\text{Defektplätze})} / N_{m(\text{NaCl}(100))} \theta_{(\text{NaCl}(100))} = 0.72$$

Das bedeutet, daß nach dieser Abschätzung ca. 60% der (NaCl-)Adsorptionsplätze sich auf ungestörten NaCl(100)-Flächen (Terrassen) befinden. Dies ist allerdings nur eine Näherung, da zu erwarten ist, daß auch Moleküle, obwohl sie an Terrassenplätzen adsorbiert sind, dann, wenn sie an die mit CO₂-Molekülen bedeckten Defektplätze anschließen, eine quasi-Gittergas-Konfiguration einnehmen [228] und daher einen Beitrag für Defektplätze in den Spektren liefern. Folglich ist der tatsächliche Anteil der ungestörten Terrassenplätze vermutlich noch höher als die berechneten 60% der Oberfläche.

8.4.2. Charakterisierung der Oberflächen mittels PIRSS am Adsorbat CO/NaCl(100)-Pd.

Die Präparation der CO-Monolage erfolgte bei sinkender Temperatur (von 55 K auf 35 K) und konstantem CO-Partialdruck von $p(\text{CO}) = 3 \cdot 10^{-7}$ mbar. Die Spektren der CO-Monolage zeigen gegenüber den Absorptionen der an im UHV präparierten NaCl(100)-Flächen [31, 35, 81, 212, 223, 226] adsorbierten Monolage analog zu den Ergebnissen der Untersuchungen zur CO₂-Adsorption mit $\Gamma = 1.36 \text{ cm}^{-1}$ deutlich breitere Banden (Abb. 8.9, Tabelle 8.5). Die Banden der Außer-Phase-Schwingung sind aufgrund ihrer sehr geringen Intensität nur schwer zu charakterisieren. Auch ist das Maximum der Absorption der CO In-Phase-Schwingung (2154.7 cm^{-1}) gegenüber den Maxima der bekannten Spektren (bei 2155 cm^{-1}) etwas rotver-

schofen. Zusätzlich kann eine sehr wenig intensive Bande bei 2154 cm^{-1} in s-Polarisation beobachtet werden, die auch als schwache Schulter der Bande bei 2154.6 cm^{-1} in p-Polarisation auftaucht. Diese wäre vergleichbar mit Absorptionen von CO adsorbiert an NaCl-Filmen, an denen ebenfalls mit einer Frequenz von 2153.4 cm^{-1} eine Rotverschiebung gegenüber den Werten aus Experimenten an NaCl(100)-Spaltflächen existiert [81]. Auch dies deutet darauf hin, daß auf der hier erhaltenen NaCl(100)-Pd-Fläche Bereiche existieren, die einem aufgedampften NaCl-Film ähneln. Außerdem finden sich in den Spektren noch zusätzliche, allerdings sehr schwache Absorptionen bei 2140 cm^{-1} , also im Bereich der Absorptionen des CO-Festkörpers, in beiden Polarisationen.

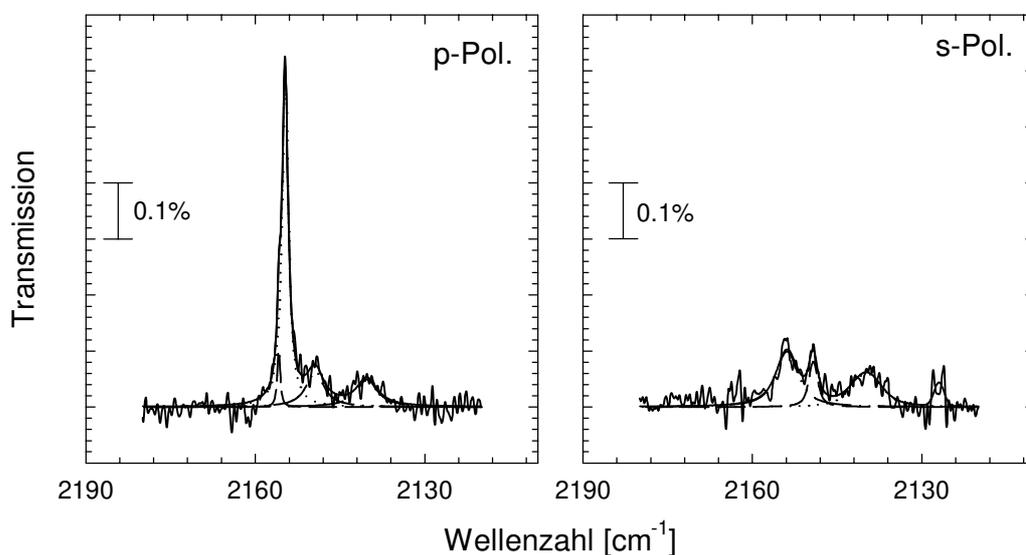


Abb. 8.9. Spektren der Streckschwingung der an NaCl(100)-Pd adsorbierten CO-Monolage im Bereich $> 2100 \text{ cm}^{-1}$. $T = 35 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$, $p(\text{CO}) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$.

CO/NaCl(100)-Pd	Integrale Intensitäten	
	2154.7 cm^{-1}	2149 cm^{-1}
p-Polarisation	0.013 cm^{-1}	0.004 cm^{-1}
s-Polarisation	0.0066 cm^{-1}	0.005 cm^{-1}

Tab. 8.5. Spektroskopische Daten von CO/NaCl(100)-Pd im Bereich der CO-Streckschwingung des an NaCl(100)-Flächen adsorbierten CO.

Eine NaCl-Film-ähnliche Fläche wäre in der Nähe der Pd-Elektroden zu erwarten, an denen aufgrund der hohen Temperatur des kondensierenden Palladiums Oberflächendefekte erzeugt werden. Bestärkt wird diese Vermutung durch Experimente zur Adsorption von Na auf NaCl(100)-Flächen: Ein Erzeugen von Defekten in Form von Kratern und Inhomogenitäten durch Aufkondensieren von verdampften Na-Clustern auf NaCl(100)-Fläche konnte mittels AFM-Untersuchungen nachgewiesen werden [114, 240]. Denkbar wäre allerdings auch, daß es durch die starke thermische Belastung der NaCl-Probe beim Palladium-Aufdampfprozeß zur Desorption von NaCl und Kondensation bei Abkühlung gekommen ist.

Neben den CO-Banden der auf NaCl-Flächen adsorbierten Spezies, zeigen sich in den Spektren zwei intensive Banden bei 2050 cm^{-1} und 2077 cm^{-1} und eine sehr schwache Bande bei 2089 cm^{-1} , die an Palladium adsorbierten CO-Molekülen zugeordnet werden können (Abb. 8.10, Tab. 8.6). Dies geht aus dem Vergleich mit den Untersuchungen zur Adsorption von CO an Pd(100)-, Pd(111)- oder Pd(210)-Flächen hervor. Die Frequenzen dieser Absorptionen liegen zwischen der an sogenannten Brückenpositionen („twofold bridge“) gebundenen und linear („on-top“) gebundenen CO-Moleküle an Pd-Flächen [241-243], deren Frequenzen bei ca. 2000 cm^{-1} (twofold bridge) und 2100 cm^{-1} (on-top) beobachtet werden.

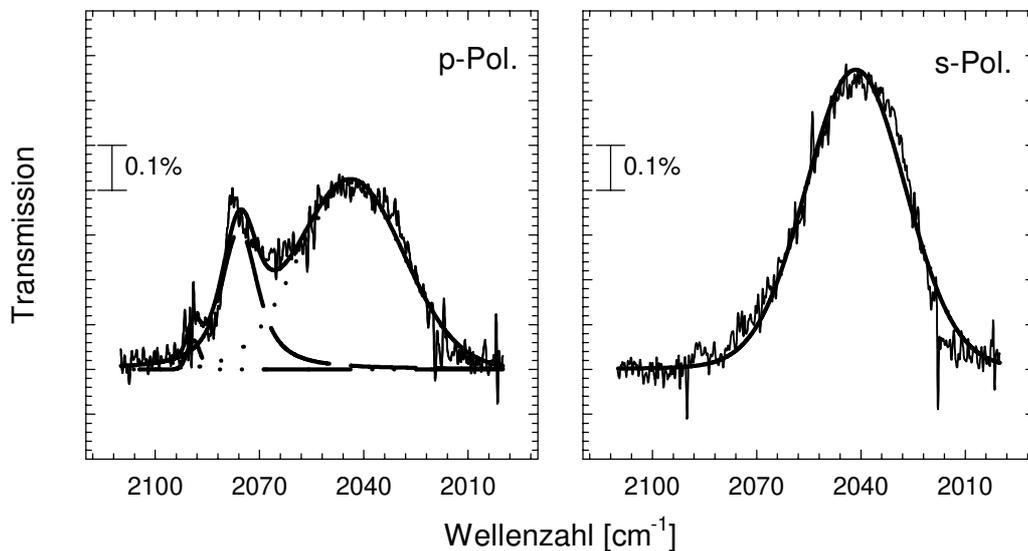


Abb. 8.10. Spektren der ν_1 -Schwingung der an NaCl(100)-Pd adsorbierten CO-Monolage im Bereich $< 2100\text{ cm}^{-1}$. $T = 35\text{ K} \pm 1\text{ K}$, $p(\text{CO}) = 1 \cdot 10^{-7}\text{ mbar}$.

Da die Absorptionen von CO Molekülen an Palladium-Flächen hier in Transmissionsmessungen beobachtet werden, werden diese vermutlich im wesentlichen auf CO-Moleküle an Rändern von Pd-Clustern zurückzuführen sein. Dies schließt natürlich auch die Ränder der aufge-

dampften Elektroden mit ein. Die Polarisationsabhängigkeit der Bande bei 2055 cm^{-1} weist auf eine im Mittel zur NaCl-Oberfläche geneigte Position der betreffenden Moleküle. Eine an den Rändern der Pd-Elektroden gebundenen Spezies würde in dieses Bild hineinpassen.

CO/Pd-Cluster	Int. Intensität [cm^{-1}]	FWHM [cm^{-1}]	
2050 cm^{-1}	p-Pol.:	0.16	36
	s-Pol.:	0.24	34
2077 cm^{-1}	p-Pol.:	0.05	13
	s-Pol.:	-	-
2089 cm^{-1}	p-Pol.:	0.003	4
	s-Pol.:	-	-

Tab. 8.6. Spektroskopische Daten zur Adsorption von CO/NaCl(100)-Pd.

Allerdings gibt die Absorption bei 2077 cm^{-1} , die nur in p-Polarisation zu beobachten ist, die Information, daß auch im Bezug zur NaCl-Oberfläche stehende Moleküle (CO-Molekülachse senkrecht zur NaCl(100)-Oberfläche) zu beobachten sind. Die Frequenz der Bande ist näher an den Frequenzen linear an Pd-Flächen gebundener CO-Moleküle [241-243]. Offenbar handelt es sich um CO-Moleküle, die, on-top positioniert, an kleineren Clustern oder dünnen Pd-Filmen gebunden sind, die eine Transmission durch die Metallschicht zulassen. Die Tatsache, daß diese Bande erst nach relativ langer Dosierung erscheint, unterstützt diese Annahme. Da bei tiefen Temperaturen, so wie sie hier vorlagen, die Diffusion über Metalloberfläche wie Ruthenium [237] oder Palladium [238] gehindert ist, kann eine Bedeckung nicht perfekter (defektreicher) Oberflächen nur langsam erfolgen. Über die sehr schwache Bande bei 2089 cm^{-1} kann hier keine detaillierte Auskunft gegeben werden. Das S/N-Verhältnis ist hier so ungünstig, daß sowohl die integrale Intensität als auch eine Polarisationsabhängigkeit nicht mit Sicherheit bestimmt werden kann.

8.4.3. Fazit.

Insgesamt zeigt sich für die zur Messung des Einflusses elektrischer Felder auf Adsorbate speziell präparierte NaCl(100)-Flächen folgendes Bild. Die Oberflächen weisen gegenüber reinen Spaltflächen eine höhere Defektdichte (Stufen, Kanten, Punktdefekte) auf, die im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter quantifiziert werden konnte. Diese Defekte gehen vermut-

lich auf die hohe Temperatur bei Präparation der Pd-Elektroden oder die Desorption von NaCl-Clustern zurück. Möglich ist, daß auch einzelne Pd-Cluster auf der Oberfläche verteilt sind, die allerdings nicht in AFM-Aufnahmen [213] lokalisiert werden konnten. Daneben weist die Oberfläche weitgehend ungestörte NaCl(100)-Bereiche auf, die teilweise eine Fläche von mehr als 6300 \AA^2 umfassen müssen, um die langreichweitige Ordnung der Adsorbate $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$ und $\text{CO}/\text{NaCl}(100)$, die sich in den Korrelationsfeldaufspaltungen in den Spektren der Adsorbate zeigen, zuzulassen. Insgesamt weisen mindestens 60% der Oberfläche weitgehende Bereiche ungestörter NaCl(100)-Flächen auf. Daher werden die im weiteren beschriebenen Ergebnisse auch für unpräparierte Spaltflächen volle Gültigkeit besitzen.

8.5. Adsorbate im externen elektrischen Feld: Experimentelle Ergebnisse.

8.5.1. $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$.

Die PIRSS-Untersuchungen zum Verhalten des Adsorbates wurden wie auch die nachfolgend beschriebenen Experimente an den Systemen $\text{CO}/\text{NaCl}(100)$ und $\text{D}_2\text{O}/\text{NaCl}(100)$ in Transmissionsanordnung bei einem Einfallswinkel von $45^\circ \pm 1^\circ$ durchgeführt. Die Präparation der CO_2 -Monolage erfolgte bei einer Proben temperatur von $T = 80 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ bei einem CO_2 -Partialdruck von $p(\text{CO}_2) = 1.4 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$. Abbildung 8.11 zeigt die erhaltenen Spektren des Adsorbates im Bereich der ν_3 -Schwingung bei unterschiedlichen Spannungen U_e zwischen den Pd-Elektroden auf der Probenoberfläche.

Die Abbildung 8.11 macht deutlich, daß die Charakteristika, wie FWHM und integrale Intensität der Banden unabhängig von der angelegten Spannung erhalten bleiben. Die maximal eingestellte Spannung betrug bei dieser Messung $U_e = 9 \text{ kV}$. Die Feldstärken berechnen sich unter der Annahme eines homogenen Feldes über der Oberfläche daraus zu maximal $6.9 \cdot 10^5 \text{ V/m}$.

Die Unabhängigkeit der Absorptionen der CO_2 -Monolage von der Stärke des angelegten äußeren Feldes zeigt sich noch deutlicher in den Subtraktionsspektren in Abb. 8.11e (hier bei 9 kV Spannung zwischen den Elektroden). Die Subtraktion der Extinktionsbanden (und Umrechnung in Transmissionsbanden) ohne und mit angelegtem elektrischen Feld kann sowohl in s- als auch in p-Polarisation lediglich die CO_2 -Gas-Banden des im Strahlengang des Spektrometers befindlichen atmosphärischen Gases erkennen lassen.

Dieses Ergebnis steht damit in Übereinstimmung mit den aus dem Vergleich der elektrischen Feldstärken und der Berechnung der Änderung des Adsorptionspotentials gezogenen Schlußfolgerungen, daß sich bei den hier vorliegenden Feldstärken kein Einfluß auf das Adsorbat

zeigen sollte. Das gleiche Bild ergibt sich auch, wenn CO_2 schon unter angelegtem Feld adsorbiert wird (Abb. 8.12). Auch hier zeigen die Absorptionen die gleichen Charakteristika, die ohne externes elektrisches Feld sichtbar sind.

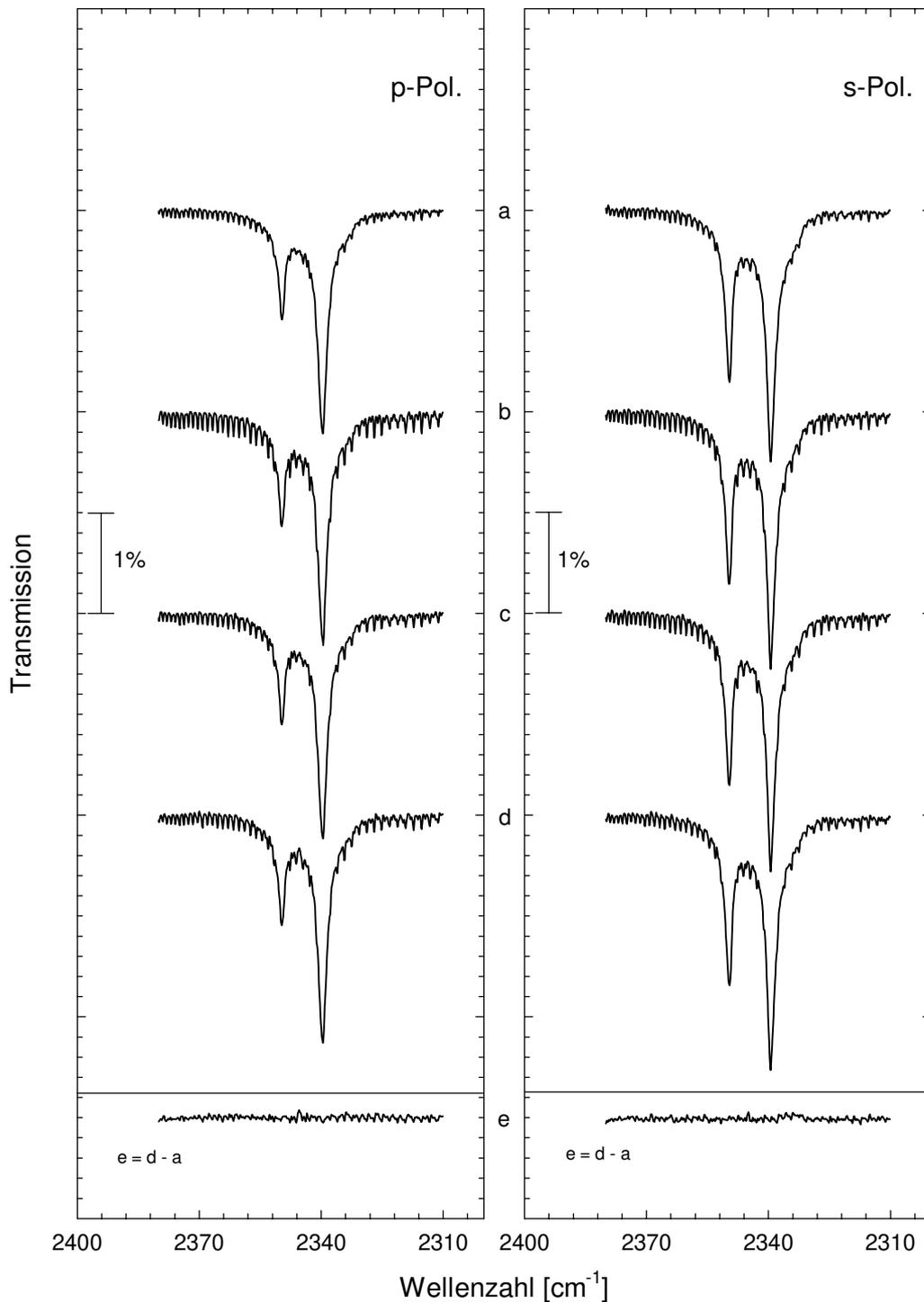


Abb. 8.11. Absorptionen im Bereich der ν_3 -Schwingung des adsorbierten CO_2 unter unterschiedlichen Spannungen zwischen den Pd-Elektroden. $T = 80 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$, $p(\text{CO}_2) = 1.4 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$, Res.: 0.22 cm^{-1} .

a) $U_e = 0 \text{ kV}$. b) $U_e = 3 \text{ kV}$. c) $U_e = 6 \text{ kV}$. d) $U_e = 9 \text{ kV}$. e) Subtraktionsspektrum = d) - a).

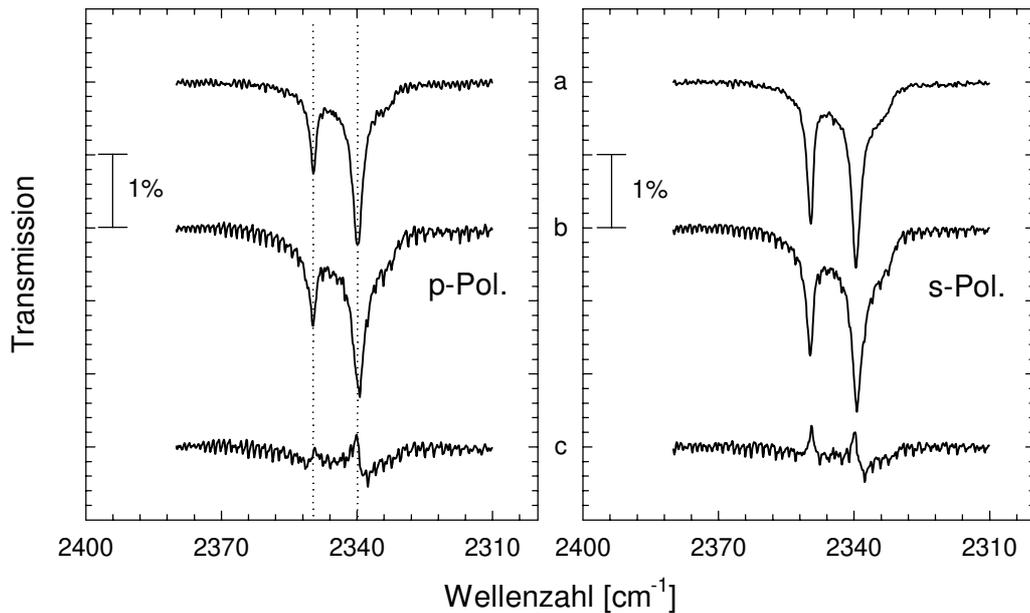


Abb. 8.12. Absorptionen im Bereich der ν_3 -Schwingung des adsorbierten CO_2 nach Präparation des Adsorbates ohne und mit angelegtem externem Feld (Spannung zwischen den Pd-Elektroden $U_e = 8 \text{ kV}$). a) CO_2 -Monolage an einer Vergleichsprobe adsorbiert bei $U_e = 0 \text{ kV}$. b) $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$ -Pd-Monolage präpariert unter angelegter Spannung von $U_e = 8 \text{ kV}$. c) Subtraktionsspektrum = b) - a). $T = 80 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$, $p(\text{CO}_2) \approx 1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$, Res.: 0.22 cm^{-1} .

Allerdings offenbart das Subtraktionsspektrum in Abbildung 8.12c, daß die Bandenformen der Spektren a und b (Präparation unter 0 kV und 8 kV angelegter Spannung) sich etwas unterscheiden. Jedoch sind die Spektren a) und b) unter verschiedenen experimentellen Vorbedingungen aufgenommen (andere Probe, Entladungen über die NaCl-Oberfläche bei hohen Spannungen), die eine andere Oberfläche bedingen. Es zeigt sich daher eine relativ gute Übereinstimmung sowie die Reproduzierbarkeit der hier präparierten Flächen. Insgesamt kann also eine Beeinflussung der Adsorption durch das angelegte externe elektrische Feld mit $E_{\text{ext}} \approx 6 \cdot 10^5 \text{ V/m}$ im Rahmen der Meßgenauigkeit ausgeschlossen werden.

8.5.2. CO/NaCl(100).

Die CO-Monolage wurde zunächst unter kontinuierlichem CO-Durchfluß bei einem CO-Partialdruck von $3 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ und einer Proben temperatur von $T = 55 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ präpariert. Die Probe wurde nach Erreichen einer Sättigung in den integralen Intensitäten der CO-Spezies auf NaCl(100)-Adsorptionsplätzen auf eine Temperatur von $T = 35 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ abgekühlt. Daran anschließend wurde der Einfluß eines externen Feldes auf das Adsorbat untersucht. In Abbil-

dung 8.13 sind die Absorptionen des Adsorbates CO/NaCl(100) im Bereich der CO-Streckschwingung unter verschiedenen Spannungen an den Elektroden dargestellt.

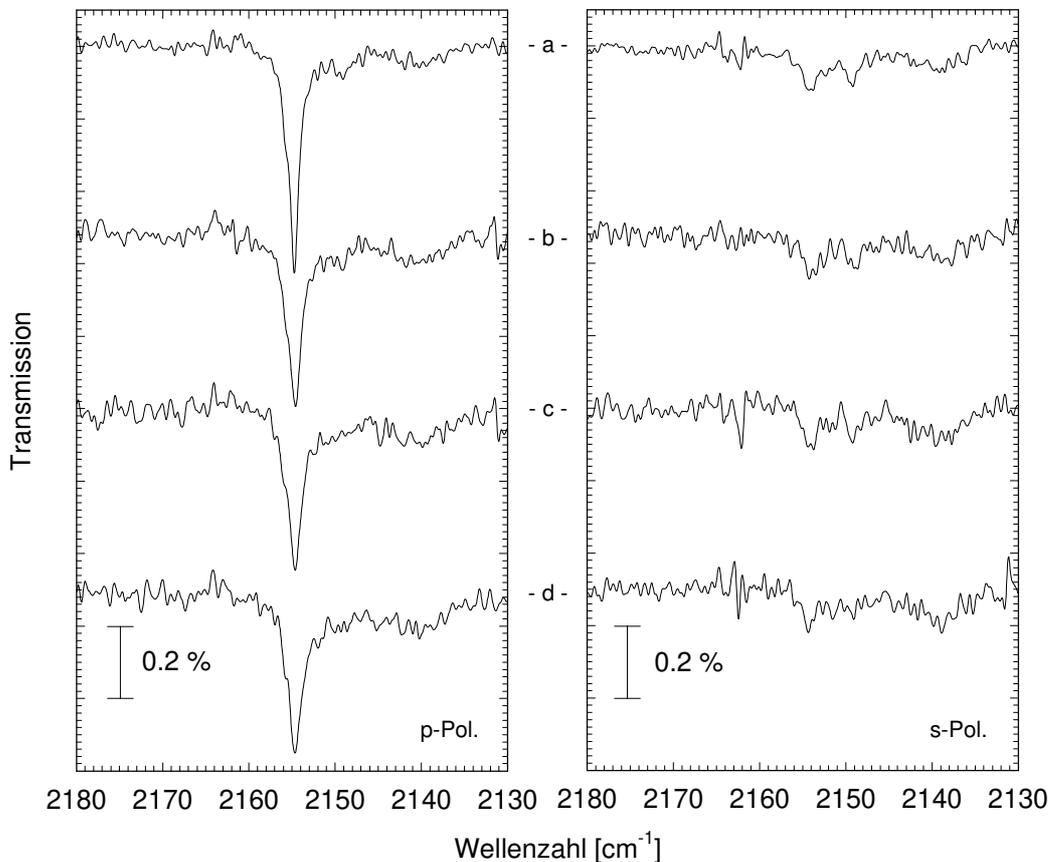


Abb. 8.13. Spektren der ν_1 -Schwingung von CO/NaCl(100)-Pd bei folgenden Spannungen zwischen den Palladium-Elektroden von: a) $U_e = 0$ kV. b) $U_e = 2$ kV. c) $U_e = 4$ kV. d) $U_e = 8$ kV. $T = 35$ K ± 1 K, $p(\text{CO}) = 1 \cdot 10^{-7}$ mbar.

Nicht anders als das Adsorbat $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$ zeigt sich auch das Adsorbat $\text{CO}/\text{NaCl}(100)$ von den angelegten äußeren Feldern unbeeindruckt (Abb. 8.13). Im Rahmen der Meßgenauigkeit finden sich keine deutlichen Differenzen in den Spektren mit und ohne externes äußeres Feld. Gleichwohl zeigt sich eine Intensitätsabnahme in der Bande der Streckschwingung mit Zunahme der Spannung zwischen den Elektroden. Die Verringerung der Intensität ist vermutlich durch die Koadsorption von CO_2 und H_2O verursacht, bei der es auch zu einer Verdrängung von CO kam. Sie ist damit nur abhängig von der Meßdauer. Bestätigt wird dies bei Betrachtung des Bereiches über 2300 cm^{-1} in den aufgenommenen Spektren. Hier wird mit Zunahme der Spannung (die mit Zunahme der Meßzeit einhergeht) eine Absorption bei 2345 cm^{-1} beobachtet, die auf die Kondensation eines amorphen CO_2 -Festkörper auf der NaCl-Oberfläche im Verlauf der Messungen hindeutet (Abb. 8.14).

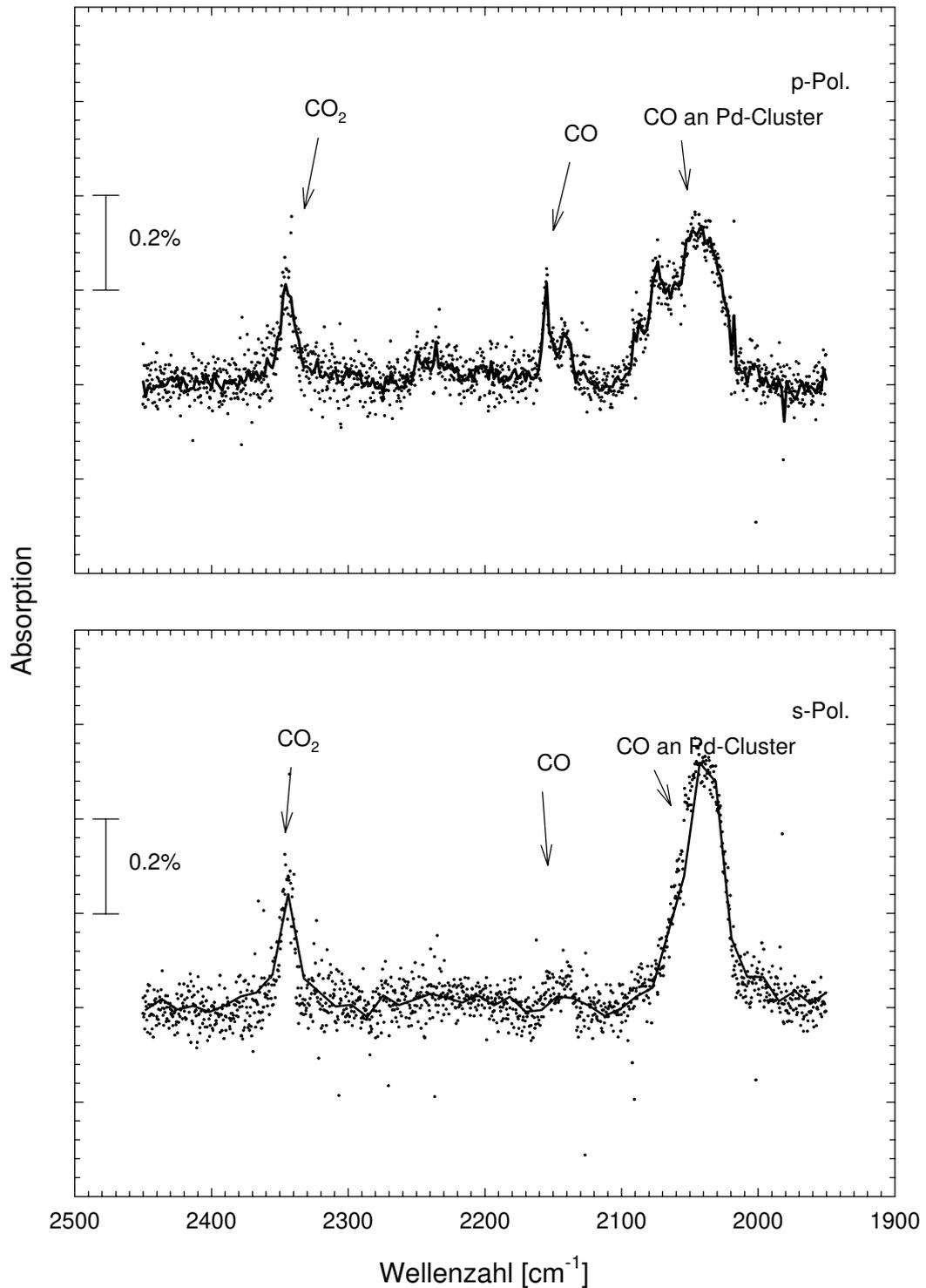


Abb. 8.14. Spektren CO/NaCl(100)-Pd aufgenommen gegen Ende der Messung (digital gefiltertes Signal). $U_e = 0$ kV.

Insgesamt kann daher, wie auch am System CO₂/NaCl(100) nicht von einem Einfluß der angelegten elektrischen Felder in der Größenordnung von $1.5 \cdot 10^5$ V/m bis $6 \cdot 10^5$ V/m auf das Adsorbat CO/NaCl(100) ausgegangen werden. Die Absorptionen im Bereich der Streck-

schwingung der an Palladium gebundenen Spezies konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht eingehender untersucht werden.

8.5.3. D₂O/NaCl(100).

Die Aussagen über das Verhalten des Adsorbates D₂O/NaCl(100) gestalten sich wesentlich schwieriger als für die begleitend untersuchten Adsorptionssysteme CO₂/NaCl(100) und CO/NaCl(100). Es wurde am System D₂O/NaCl(100) ausschließlich der Bereich der Streckschwingung untersucht. Die Absorptionen der D₂O-2D-Phase sind allgemein nur von sehr geringer maximaler Intensität und aufgrund der sehr großen FWHM nur bei sehr stabiler Basislinie mit geringem Fehler zu charakterisieren. Das Anlegen eines externen Feldes in der Größenordnung wie oben führt allerdings zu größeren Schwankungen in der Basislinie aufgrund verstärkter Instabilitäten des gesamten Nachweissystems. Die Auswertung ist dadurch erheblich erschwert. Zudem mußte zur periodischen Überprüfung des Adsorbates die maximale Scanzahl gering gehalten werden (128 Scans), da eine große Instabilität in der Druckregelung vorlag. Infolgedessen ist auch ein relativ starkes Rauschsignal in den Spektren zu beobachten. Die in Abbildung 8.15 dargestellten Spektren sind zur Verdeutlichung mit dem digital gefilterten (geglätteten) Signal unterlegt. Die Abbildung zeigt die PIRS-Spektren des adsorbierten D₂O bei einer Proben temperatur von $T = 155 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$ und einem D₂O Partialdruck $p(\text{D}_2\text{O}) = 9.2 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ sowohl ohne als auch mit einem homogenen elektrischen Feld $E_{\text{ext}} = 6 \cdot 10^5 \text{ V/m}$.

Die Spektren zeigen nicht exakt die Form und Intensität der bekannten Absorptionen von D₂O an UHV-Spaltflächen [19, 20]. Die Abweichungen können allerdings auf das schlechte S/N-Verhältnis und die damit erschwerte exakte Basislinienkorrektur zurückgeführt werden. Die integrale Intensitäten sind mit $0.25 \pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$ in p-Polarisation und 0.40 ± 0.06 in s-Polarisation (Abb. 8.15a) etwas höher. Auch zeigt sich darin eine etwas abweichende Polarisationsabhängigkeit. Dagegen stimmen die Frequenzbereiche der Absorptionen mit denen aus [19, 20] überein.

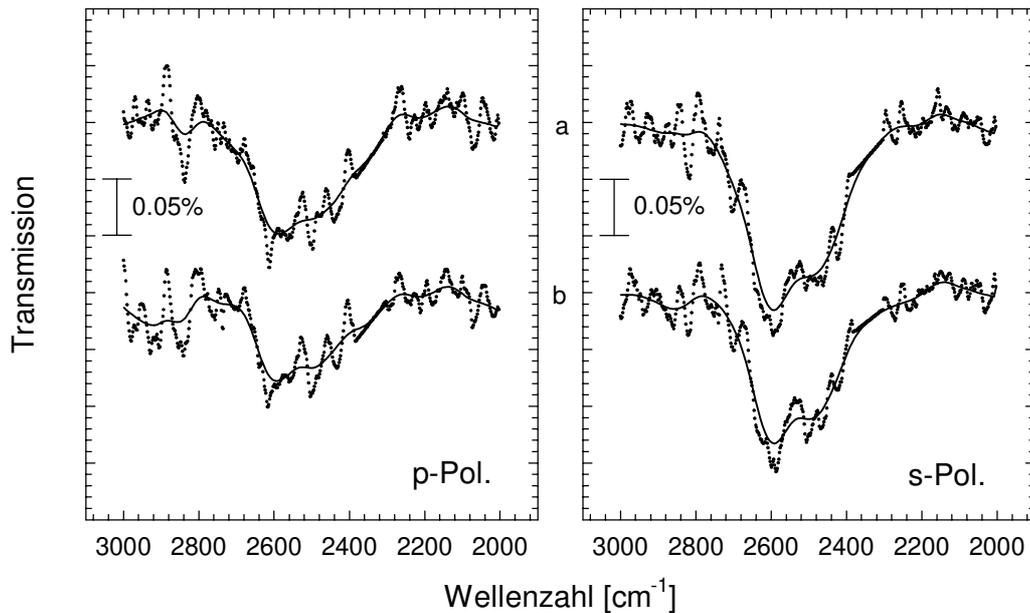


Abb. 8.15. $D_2O/NaCl(100)$ -Pd. PIRS-Spektren im Streckschwingungsbereich. $T = 155 K \pm 2K$, $p(D_2O) = 9.2 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$. a) $U_e = 0 \text{ kV}$. b) $U_e = 8 \text{ kV}$. Im Bereich um 2345 cm^{-1} wurden störende CO_2 -Gas-Banden mit Hilfe einer „Straight Line Generation“ herausgeschnitten.

Bei Anlegen einer Spannung von 8 kV wird innerhalb der Fehlergrenzen in Hinblick auf Bandenform und -lage keine signifikante Änderung beobachtet. Die integrale Intensität nimmt jedoch um ca. 20% ab. Die Abnahme wurde vermutlich jedoch ausschließlich durch die Instabilität in der Druckregelung verursacht.

Es zeigt sich in diesen ersten Messungen zum Einfluß externer elektrischer Felder bis zu einer Feldstärke von $2.3 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ auf das Adsorptions- und Kondensationsverhalten von D_2O an $NaCl(100)$ -Flächen daher kein sichtbarer Effekt in den Absorptionsspektren des Adsorbates, der zweifelsfrei auf die Wirkung des externen Feldes zurückgeführt werden kann. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorangehend beschriebenen vergleichenden Messungen zum Verhalten der Adsorbate $CO_2/NaCl(100)$ und $CO/NaCl(100)$ unter ähnlichen Bedingungen.

8.6. Verhalten der Adsorbate bei elektrischer Entladung zwischen den Elektroden.

Bei Erhöhung der Spannung zwischen den Palladium-Elektroden kam es ab einem bestimmten Grenzwert in der Spannung zu einer Entladung über die Oberfläche. Die Spannung mußte dazu ca. 10 kV erreichen. Die Entladung fand hierbei nicht über die aufgedampften Elektroden statt, sondern gingen von der elektrischen Kontaktierung aus zum Probenhalter. Offenbar konnte die Isolierung an der Kontaktierungsstelle zu den Palladium-Elektroden nicht ausreichend gestaltet werden. Da ganz offensichtlich Inhomogenitäten in den elektrischen Feldern vorliegen, sind die voran genannten Werte für die elektrischen Feldstärken an der Oberfläche nur als Näherung zu betrachten.

Die Entladung hatte zum Teil massive Auswirkungen auf die Adsorbate. Insbesondere zeigte sich dies in den Spektren der ν_3 -Schwingung der CO_2 -Monolage. Im folgenden sollen die Auswirkungen anhand der spektroskopischen Daten kurz dargelegt werden.

8.6.1. Auswirkungen auf das Adsorbat $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)\text{-Pd}$.

Abbildung 8.16 zeigt die Spektren der ν_3 -Schwingung einer CO_2 -Monolage nach einer Entladung über die NaCl-Oberfläche. Die Bandenform hat sich gegenüber den Absorptionen vor Entladung (Abbn. 8.11 und 8.12) deutlich verändert. Die maximale Intensität der Banden hat um ca. 50% abgenommen (vgl. Tab. 8.4) und beträgt nunmehr etwas über 1% (Tab. 8.7). Eine Davydov-Aufspaltung in eine Absorption der In-Phase-Schwingung und in eine Außer-Phase-Schwingung ist nur noch anhand einer Schulter der Bande bei 2339 cm^{-1} zu identifizieren. Eine Entfaltung in zwei Banden liefert hierfür die Halbwertsbreiten. So wird für die ν^- -Schwingung $\Gamma \approx 15\text{ cm}^{-1}$ und für die ν^+ -Schwingung immer noch $\Gamma \approx 7.2\text{ cm}^{-1}$ gefunden. Diese sind damit um einen Faktor 5 bis 6 breiter als die anfänglichen Absorptionen. Die Davydov-Aufspaltung, so wird aus der Entfaltung ersichtlich, ist etwas vermindert und beträgt hier noch ca. 9 cm^{-1} .

Ganz offensichtlich ist somit die langreichweitige Ordnung des Adsorbates zerstört. Die Abnahme der integrale Intensität um ca. 5% (vgl. Tab. 8.4) weist gleichzeitig auf eine Desorption von CO_2 -Molekülen während des Entladungsprozesses hin.

Daß die Entladung wahrscheinlich eine Veränderung in der Oberflächenstruktur bewirkt hat, zeigt das anschließende Bild (Abb. 8.17).

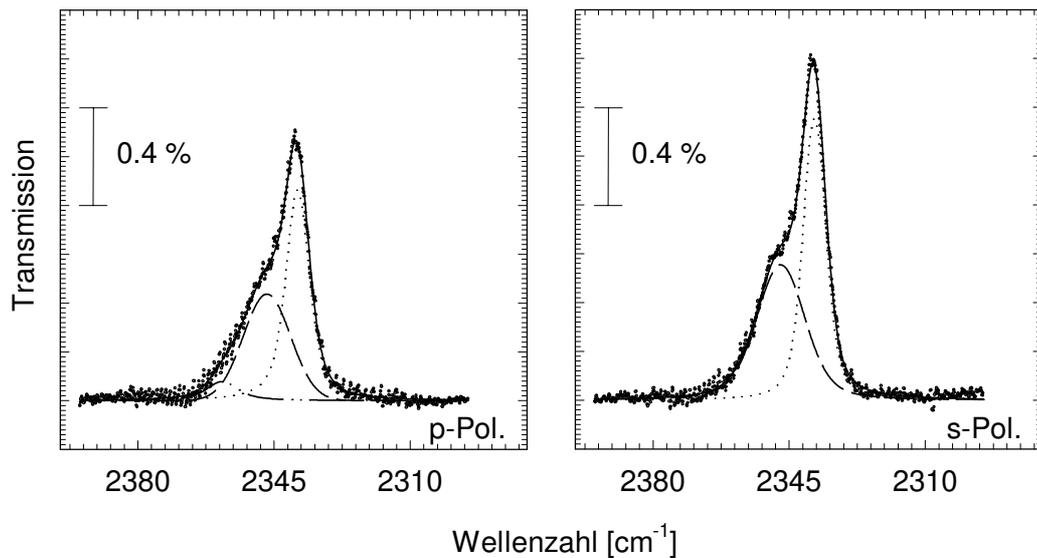


Abb. 8.16. $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)\text{-Pd}$. PIRS-Spektren der ν_3 -Schwingung nach einer Entladung über die NaCl-Oberfläche bei 9 kV. ($T = 80 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$, $p(\text{CO}_2) \approx 1.4 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$, $\text{Res.} = 0.22 \text{ cm}^{-1}$).

$\text{CO}_2/\text{NaCl}(100) \text{ I}$	FWHM	Integrale Intensität	
		ν^+ (2339 cm^{-1})	7.2 cm^{-1}
ν^- (2347 cm^{-1})	14.8 cm^{-1}	s-Pol.	0.196 cm^{-1}

Tab. 8.7. IR-spektroskopische Daten zum Adsorbat $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)\text{-Pd}$ nach einer Entladung. Die angegebenen Werte wurden mit Hilfe einer Entfaltung laut Abb. 8.16 ermittelt.

Das kurzzeitige Aufheizen der Probe auf ca. 330 K, nach der eine vollständige Desorption von CO_2 von der NaCl-Oberfläche stattgefunden hat, und Wiedereinkühlen auf 80 K sowie erneutes Aufdosieren von CO_2 führt zu folgendem Bild. Die Spektren der ν_3 der CO_2 -Monolage zeigen sich gegenüber den direkt nach Entladung aufgenommenen nur etwas verändert. Zwar ist hier deutlicher eine Separation zwischen den Banden der ν^+ und ν^- -Schwingung möglich, jedoch deuten die Werte der Banden für die Halbwertsbreite mit $\Gamma > 9 \text{ cm}^{-1}$ (ν^-) und gegenüber den Beträgen in Tabelle 8.4 verminderten integralen Intensität (Tab. 8.8), die die Größenordnung der Werte in Tabelle 8.7 erreichen, auf eine ähnliche Ordnung des Adsorbates wie das in Abbildung 8.16.

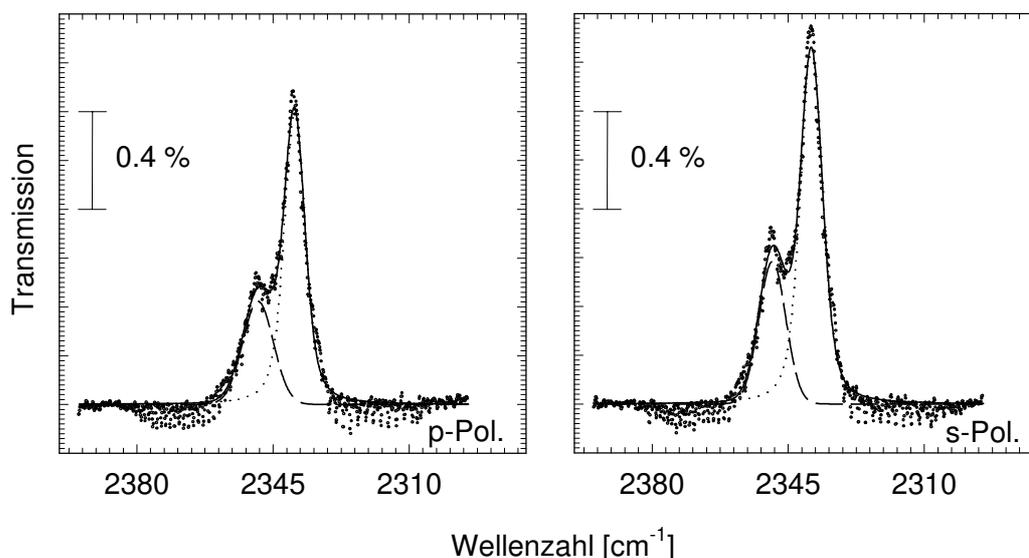


Abb. 8.17. $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)\text{-Pd}$. PIRS-Spektren der ν_3 -Schwingung nach einer Entladung über die NaCl-Oberfläche bei 9 kV und anschließendem kurzzeitigem Tempern der Probe bei ca. 330 K. ($T = 80 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$, $p(\text{CO}_2) \approx 8 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$, $\text{Res.} = 0.22 \text{ cm}^{-1}$).

$\text{CO}_2/\text{NaCl}(100) \text{ II}$	FWHM	Integrale Intensität	
ν^+ (2339 cm^{-1})	6.8 cm^{-1}	p-Pol.	0.138 cm^{-1}
ν^- (2349 cm^{-1})	9.3 cm^{-1}	s-Pol.	0.174 cm^{-1}

Tab. 8.8. IR-spektroskopische Daten zum Adsorbat $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)\text{-Pd}$ nach Entladung, Tempern und erneuter Belegung. Die angegebenen Werte wurden mit Hilfe einer Entfaltung gem. Abb. 8.17 ermittelt.

Aufgrund dieser spektroskopischen Daten kann davon ausgegangen werden, daß die NaCl-Oberfläche durch die Entladung eine Veränderung erfahren hat. Denkbar wäre, daß neben einer Elektronenleitung auch ein Ionentransport über die Oberfläche stattgefunden hat, und die anfängliche Struktur von einer hochgeordneten Schicht in eine weniger geordnete transferiert wurde. Letztendlich ist bekannt, daß in Ionenkristallen unter Anwendung homogener elektrischer Felder im kV/cm -Bereich eine Wanderung von Korngrenzen bzw. ein Teilchentransport

in diesen einsetzt, sobald ein Strom gezogen wird [236]. Dies wird möglicherweise auch für Defektstrukturen an der Oberfläche Gültigkeit haben und daher hier anwendbar sein.

8.6.2. Auswirkungen auf das Adsorbat CO/NaCl(100)-Pd.

Die Veränderungen in den Absorptionen des Adsorbates CO/NaCl(100)-Pd nach einer Entladung über die NaCl-Oberfläche bei 9.5 kV und einer Proben temperatur von $T = 35 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ sind weniger deutlich. In Abbildung 8.18 sind die Banden der ν_1 der Adsorbatphase direkt vor und nach einer Entladung gegenübergestellt. Deutlich ist vor allem eine Verringerung der integralen Intensität in den Spektren in p-Polarisation um mehr als 30% (Tab. 8.9) (In s-Polarisation ist das S/N-Verhältnis zu ungünstig um die Spektren hier als Vergleich mit hinzu zu nehmen). Offenbar ist es auch in diesem Fall zu einer Desorption von adsorbierten Teilchen gekommen. Einen Hinweis auf die Änderung der langreichweitigen Ordnung innerhalb der Adsorbatschicht läßt sich aus den Spektren nicht eindeutig ablesen. Die Erhöhung der Halbwertsbreite ist jedoch gering, so daß nicht direkt auf eine Änderung in der NaCl-Oberflächenstruktur geschlossen werden kann. In Abbildung 8.18 zeigt sich insbesondere eine Abnahme der integralen Intensität im Bereich um 2140 cm^{-1} vor allen in p-Polarisation. Bei dieser Frequenz finden sich die Absorptionen des CO-Festkörpers. Eine Zuordnung des Bereiches zu einem Adsorptionsplatz konnte nicht erfolgen, so daß auch über einen möglichen Mechanismus, der zur Desorption von CO von der Oberfläche führt, keine Aussage möglich ist.

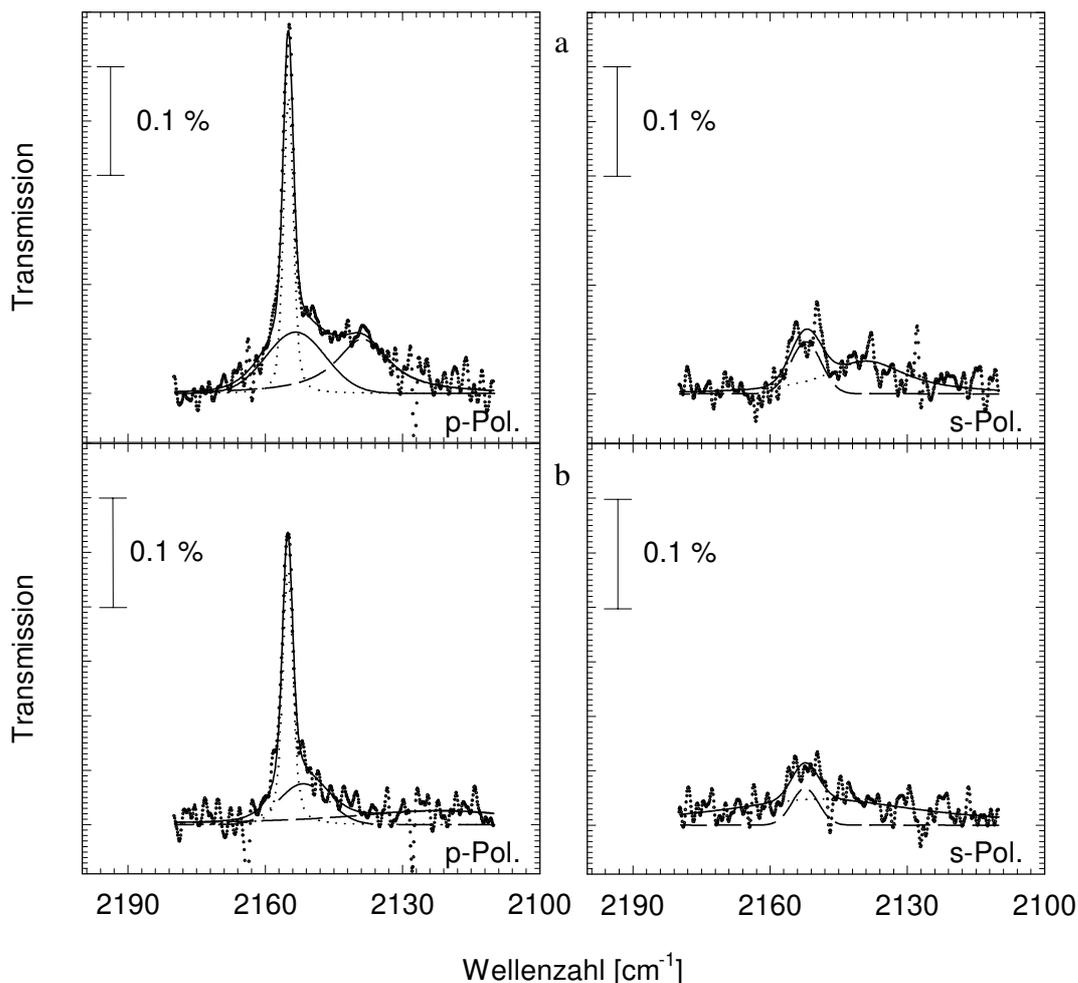


Abb. 8.18. *CO/NaCl(100)-Pd. PIRS-Spektren der ν_1 -Schwingung vor (a) und nach (b) einer Entladung über die NaCl-Oberfläche bei ca. 9.5 kV. ($T = 35 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$, $p(\text{CO}) \approx 1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$, $\text{Res.} = 0.22 \text{ cm}^{-1}$).*

CO/NaCl(100) v.E.	FWHM	Integrale Intensität	
		Σ p-Pol.	0.027 cm^{-1}
$\nu_1 (2155 \text{ cm}^{-1})$	2.6 cm^{-1}		
CO/NaCl(100) n.E.	FWHM	Integrale Intensität	
		Σ p-Pol.	0.018 cm^{-1}
$\nu_1 (2155 \text{ cm}^{-1})$	2.7 cm^{-1}		

Tab. 8.9. *IR-spektroskopische Daten zum Adsorbat CO/NaCl(100)-Pd vor und nach einer Entladung. Die angegebenen Werte wurden mit Hilfe einer Entfaltung laut Abb. 8.18 ermittelt.*

8.7. Diskussion.

Die Realisierung von hohen elektrischen Feldern parallel zur Oberfläche ist nach den vorliegenden Ergebnissen mit Hilfe von aufkondensierten Palladium-Elektroden bei weitgehender Erhaltung der NaCl(100)-Flächen möglich.

Diese ersten experimentellen Ergebnisse zur Adsorption von einfachen Molekülen an NaCl(100)-Flächen bei angelegtem homogenen elektrischen Feld mit Feldstärken in der Größenordnung von $E_{\text{ext}} < 10^6$ V/m zeigen, daß offenbar kein merklicher Einfluß auf die Adsorbate $D_2O/NaCl(100)$, $CO_2/NaCl(100)$ und $CO/NaCl(100)$ besteht. Die experimentellen Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit Potentialrechnungen, die für das System $CO_2/NaCl(100)$ durchgeführt worden sind. Diese zeigen eine Vertiefung des Adsorptionspotentials bei Anlegen eines elektrischen Feldes parallel zur Oberfläche, wie es hier experimentell ausgeführt wurde, erst bei Feldstärken $> 10^8$ V/m. Ein Einfluß auf den Neigungswinkel des CO_2 -Moleküls zeigt sich erst bei Feldstärken $> 10^9$ V/m.

Ein signifikanter Effekt auf das Adsorbat $H_2O/NaCl(100)$ im Feld des Trennscheiders bei der elektrostatischen Aufbereitung von Rohsalz wird anhand dieser ersten Untersuchungen zunächst ausgeschlossen. Jedoch lassen die Fehlergrenzen aufgrund experimenteller Schwierigkeiten weitergehende Experimente sinnvoll erscheinen, die über die hier getroffenen Aussagen hinausgehende Resultate ermöglichen. Insbesondere sind es die Kontrollsysteme von Druck und Temperatur, die für die Untersuchung des Systems Wasser/NaCl(100) stabiler arbeiten müssen.

Ein wesentlicher Effekt auf Adsorbate wird sichtbar, wenn Entladungen über die Oberfläche laufen. Hier wird die Ordnung der Adsorbate $CO/NaCl(100)$ insbesondere aber $CO_2/NaCl(100)$ zerstört. Ob eine Unordnung nur innerhalb des Adsorbates induziert oder ob auch die NaCl-Oberfläche durch den Entladungsprozeß beeinflusst worden ist, kann mit den vorliegenden Daten nur vermutet werden. Anhand der Spektren einer CO_2 -Monolage, die nach Ablauf einer Entladung aufdosiert wurde, ist das Vorliegen einer höheren Defektdichte auf der Oberfläche nach einer Entladung jedoch wahrscheinlich. Dies würde bedeuten, daß auch ein Ionentransport während des Entladungsprozesses über die Oberfläche stattgefunden hat.

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick.

9.1. Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde erstmals erfolgreich eine *Polarisations-FTIR-spektroskopische* Charakterisierung des Adsorbates $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}(100)$ an NaCl -Einkristallspaltflächen unter definierten UHV-Bedingungen durchgeführt. Die Präparation der Adsorbate erfolgte im Temperaturbereich von 80 K bis 150 K.

Die Absorptionen der H_2O -2D-Phase im Bereich der H_2O -Streckschwingung liegen zwischen 3050 cm^{-1} und 3600 cm^{-1} und sind damit gegenüber den Gasphasenfrequenzen stark zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. In Übereinstimmung mit Untersuchungen von HEIDBERG und HÄSER am Adsorbat $\text{D}_2\text{O}/\text{NaCl}(100)$ [19, 20] kann daraus auf das Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen im Adsorbat geschlossen werden.

Die Banden der 2D-Phase zeigen eine deutliche Polarisationsabhängigkeit. Die integralen Intensitäten betragen maximal $0.43\text{ cm}^{-1} \pm 0.05\text{ cm}^{-1}$ in p-Polarisation und $0.53\text{ cm}^{-1} \pm 0.05\text{ cm}^{-1}$ in s-Polarisation. Daraus ergibt sich ein Neigungswinkel des mittleren Übergangsdipolmomentes von $20^\circ \pm 6^\circ$ zur Oberfläche. Die Bandenbreiten und -formen erlauben jedoch keinen Rückschluß auf die Anteile der Moden der symmetrischen und der antisymmetrischen Streckschwingung, so daß nicht auf die Orientierung der Moleküle zur Oberfläche geschlossen werden konnte. Insgesamt deuten die hier vorgestellten Ergebnisse auf vergleichbare Bindungsverhältnisse in der $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}(100)$ -Adsorbatphase wie im Adsorbat des Isotopomers D_2O nach HEIDBERG und HÄSER [19, 20].

Mit Hilfe der *ATR-Spektroskopie* konnten erstmals unverbrückte OH-Gruppen in der 2D-Phase des Adsorbates $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}(100)$ an Einkristallspaltflächen nachgewiesen werden. Die Absorptionen der OH-Gruppen treten ausschließlich bei p-polarisiertem Licht auf, so daß auf eine zur Oberfläche senkrechte Orientierung dieser freien OH-Gruppen geschlossen wird. Das Maximum der Absorption liegt bei ca. 3700 cm^{-1} . Die Halbwertsbreite der Bande erhöht sich mit Zunahme der Belegung von $\Gamma \approx 12\text{ cm}^{-1}$ auf $\Gamma \approx 23\text{ cm}^{-1}$ für die gesättigte 2D-Phase. Mit Hilfe der Absorptionsquerschnitte für die Streckschwingungen der isolierten H_2O -Moleküle konnte aus der integralen Intensität der Bande der gesättigten Phase von $0.039\text{ cm}^{-1} \pm 0.003\text{ cm}^{-1}$ in ATR-Geometrie eine Anzahl der freien OH-Gruppen pro Na^+ der Oberfläche zu 0.08 bis 1.5 abgeschätzt werden. Diese Werte sind zu hoch, um allein mit an Defektplätzen gebundenen H_2O -Molekülen erklärt zu werden, so daß angenommen wird, daß sie von H_2O -

Molekülen in einer zweiten Adsorbatschicht (Doppellage), in der die Wassermoleküle eine freie OH-Bindung senkrecht zur Oberfläche aufweisen, verursacht werden.

Mittels **Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie** wurde unter Verwendung der O_{1s} -Photoelektronenintensität der CO_2 -Monolage als Referenzintensität die Belegung innerhalb des Adsorbates Wasser/NaCl(100) in verschiedenen Phasenbereichen bestimmt. Die Belegung erwies sich in den Messungen bis zum Aufwachsen des 3D-Festkörpers als weitgehend abhängig vom Wasser-Partialdruck. Der Phasenbereich der in anderen Arbeiten definierten „gesättigten“ 2D-Phase konnte anhand des Verlaufes der Isothermen ermittelt werden. Die Belegung wurde zu $\theta = 2 \pm 0.3$ zu Beginn des Bereiches der gesättigten 2D-Phase bei niedrigeren bis zu $\theta = 3 \pm 0.4$ bei höheren Wasser-Partialdrücken bestimmt.

In **SPA-LEED-Untersuchungen** wurde erstmals im Adsorbat Wasser/NaCl(100) die $c(4 \times 2)$ -Überstruktur auch an Einkristallspaltflächen nachgewiesen, die bislang nur an epitaktisch gewachsenen NaCl-Filmen gefunden wurde [21, 23]. Die Intensitäten der Reflexe sind derart gering, daß sie nur in Langzeitmessungen mit Scandauern bis zu 10 h beobachtet werden konnten. Die Langzeitmessungen wurden ausschließlich am System $D_2O/NaCl(100)$ durchgeführt.

Die Resultate der Untersuchungen mittels Polarisations-FTIR-Spektroskopie, XPS und LEED zusammenfassend, wird *eine Struktur mit einer Doppellage und senkrecht zur Oberfläche orientierten freien OH-Gruppen in der zweiten Schicht*, wie sie z.B. die Modelle von FÖLSCH, STOCK und HENZLER [21, 23] sowie TAYLOR *et al.* [173] vorschlagen, als wahrscheinliche Anordnung der H_2O -Moleküle in den hier untersuchten gesättigten H_2O -2D-Adsorbatphasen auf NaCl(100)-Spaltflächen angesehen.

Erstmals wurde mittels **Koadsorption von CO_2** an mit Wasser vorbelegten NaCl(100)-Flächen direkt nachgewiesen, daß eine Agglomeration der Wassermoleküle in ausgedehnten Inseln bereits in der ungesättigten Phase stattfindet. In unter Gleichgewichtsbedingungen präparierten H_2O -Adsorbatphasen liegt vermutlich nur ein geringer Teil der adsorbierten H_2O -Moleküle isoliert an der NaCl-Oberfläche vor. Es wurde darüber hinaus keine vollständige Benetzung der NaCl-Oberfläche in der gesättigten H_2O -2D-Phase unter den hier vorliegenden experimentellen Bedingungen gefunden. Der von Wasser nicht benetzte Teil ist in der Größenordnung von 10% der NaCl-Oberfläche.

Die unterhalb der Sättigungsbelegung gebildeten Inseln weisen vermutlich ebenso wie auch die gesättigte Phase eine Doppellage auf, da die integrale Intensität der H_2O -Adsorptionen mit der ermittelten Belegung der Oberfläche aus den Koadsorptionsexperimenten korreliert ist. Eine starke laterale Wechselwirkung unter den adsorbierten H_2O -Molekülen ist daher anzunehmen.

Ein **Einfluß externer elektrischer Felder** auf das Adsorbat $D_2O/NaCl(100)$ konnte in ersten Untersuchungen bis zu einer Feldstärke von $7 \cdot 10^5$ V/m nicht nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung einerseits mit Abschätzungen der für eine Beeinflussung notwendigen Feldstärke aus einer Betrachtung der Oberflächenfelder an der Stelle des adsorbierten H_2O und andererseits mit begleitenden Untersuchungen sowohl experimentell am System $CO/NaCl(100)$ als auch experimentell und theoretisch am System $CO_2/NaCl(100)$. Nach Potentialrechnungen zum System $CO_2/NaCl(100)$ sind merkliche Änderungen des Adsorptionspotentials erst bei Anwendung externer Felder mit Feldstärken $> 10^8$ V/m zu erwarten. Eine mögliche Änderung der Adsorptionsgeometrie wurde bei Feldstärken über 10^9 V/m berechnet.

9.2. Ausblick.

- Die Ergebnisse zur Adsorption von Wasser an $NaCl(100)$ -Spaltflächen weisen eine andere Translationssymmetrie der gesättigten 2D-Phase auf als die mit HAS an UHV-Spaltflächen charakterisierte [22]. In den HAS-Untersuchungen wurde eine (1×1) -Struktur der 2D-Kondensationsphase gefunden, in der die Wassermoleküle im Gegensatz zu den hier vorgestellten Ergebnissen weitgehend voneinander entkoppelt adsorbiert sind [22]. Nach einer Modellrechnung wird lediglich eine Dichte von einem H_2O -Molekül pro Na^+ -Ion der Oberfläche erreicht [22]. SPA-LEED-Messungen ergeben eine $c(4 \times 2)$ -Struktur, in der nach XPS-Untersuchungen mehr als ein H_2O -Molekül pro Na^+ der Oberfläche adsorbiert ist. Kritisch anzumerken ist, daß die Untersuchungsmethoden SPA-LEED und XPS im Gegensatz zu HAS die Defektdichte und -charakteristika der $NaCl$ -Oberfläche beeinflussen [102-104, 124, 244] und damit auch einen Einfluß auf die Adsorbatstruktur von H_2O nehmen können. Um der Erklärung dieser verschiedenen Ergebnisse näherzukommen, ist es zunächst erforderlich den Einfluß der Untersuchungsmethode wie auch allgemein der Defektdichte auf die Strukturbildung zu charakterisieren.

Die hier vorgestellten infrarotspektroskopischen Messungen zeigen aufgrund ihres nichtinvasiven Charakters in Kombination mit LEED- und XPS-Untersuchungen den Anfang einer ganzen Reihe von möglichen Untersuchungen zum Einfluß von Elektronen- und Röntgenstrahlen auf Adsorbate auf. Anhand der erhaltenen Ergebnisse wird ein Einfluß als vernachlässigbar eingeschätzt. Das geringe S/N-Verhältnis und dessen Zusammenwirken mit der instrumentellen Unvollkommenheit läßt allerdings keine weitergehende Analyse zu. Eine Fortsetzung der LEED- und XPS-Untersuchungen in Kombination mit ATR-Spektroskopie, die sich als empfindliche und stabile Methode erwiesen hat, erscheint daher außerordentlich vielversprechend.

Die ATR-Spektroskopie eröffnet die Möglichkeit zur zeitgleichen ATR- und LEED- bzw. XPS-Messung bei geeigneter Anordnung der Instrumente am Rezipienten, so daß auch zeit aufgelöste Untersuchungen der Wirkung von Röntgen- oder Elektronenstrahlen auf das Adsorbat denkbar sind.

- Die erstmalige Verwendung des Adsorbates $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$ als „Sonde“ zur Bestimmung von Benetzungs- und Adsorptionsverhaltens des Adsorbats $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}(100)$ erlaubte, bislang nicht zugängliche Informationen über die Inselbildung von H_2O -Molekülen auf der Oberfläche zu erhalten. Die „ CO_2 -Koadsorptionsmethode“ erscheint aussichtsreich, weitergehende Informationen über einzelne Phasen bis zur Bildung einer gesättigten H_2O -2D-Phase zu erlangen. Insbesondere kann auch hier wieder die ATR-Spektroskopie ausgenutzt werden, um eine genauere Korrelation zwischen integralen Intensitäten und der Bandenformen der H_2O -Absorptionen und der Benetzung sowie der Defektdichte zu bestimmen.
- Nach dem ersten Nachweis mittels ELS-LEED [124] besteht erstmals mit Hilfe optischer Methoden über ATR-Spektroskopie die Aussicht, die Knickschwingung (ν_2) des adsorbierten H_2O zu detektieren aus deren integraler Intensität unter Verwendung der integralen Absorptionsquerschnitte der Gasphase oder der flüssigen Phase mit geringem Fehler die Teilchendichte in der 2D-Phase sowie die mittlere Orientierung der H_2O - C_2 -Achse im Adsorbat berechenbar wäre.
- Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der ATR-Spektroskopie erscheint bei Präparation der Adsorbatschicht mit Isotopenmischungen auch bei hoher Verdünnung die Detektion der verdünnten Isotopomers und damit aufgrund der entkoppelten Schwingungen eine Separation von Absorptionsbanden möglich. Aus der Polarisationsabhängigkeit könnte erstmals eine gesicherte Bestimmung der Neigung der Molekülebene zur NaCl -Oberfläche im Adsorbat durchgeführt werden.
- Schließlich bietet die Methode der Präparation von Elektroden auf einer NaCl -Spaltfläche bei weitgehender Erhaltung der NaCl -Oberfläche, einen Ansatz neben der Anwendung hoher homogener elektrischer Felder parallel zur Oberfläche zum „Ausmessen“ von Adsorptionspotentialen auch die Möglichkeit, Widerstände oder Leitfähigkeit der Oberfläche in Abhängigkeit von mittels PIRSS charakterisierten Adsorbaten in-situ im UHV zu untersuchen.

Anhang

A.1. PIRSS-Untersuchungen zur Adsorption von D₂O an KCl(100)-Spaltflächen.

A.1.1. Das Adsorbens KCl.

KCl besitzt gegenüber NaCl eine größere Gitterkonstante. Darüber hinaus sind eine geringere Härte und niedrigere Schmelz- und Siedepunkte zu nennen. Die Daten sind Tabelle A.1 zusammengefaßt.

Tabelle KCl - physikalische Daten	
Gitterkonstante	Volumen: 6.28 Å (295 K) Oberfläche: 4.44 Å (295 K)
Schmelzpunkt, Siedepunkt	1045 K, 1680 K
Härte nach Mohs	1.99 (NaCl: 2.5)

Tab. A.1. Physikalische Daten von KCl.

Da wie am NaCl Chloridionen Bestandteil des KCl sind, ist es neben der Ermittlung thermodynamischer Daten interessant, die infrarotspektroskopischen Eigenschaften der adsorbierten Phase von Wasser an der KCl-Oberfläche zu untersuchen und einen Vergleich mit den Daten des Adsorbates Wasser/NaCl(100) anzustreben.

A.1.2. PIRSS zur Adsorption von D₂O an KCl(100).

Die Adsorption von Wasser an KCl(100) ist bislang nur wenig untersucht. Aus ersten thermodynamischen Messungen von STOCK [245] zur Adsorption von H₂O an epitaktisch auf NaCl(100)-Filmen gewachsenen KCl-Filmen unter UHV-Bedingungen ist bekannt, daß genauso wie an NaCl(100) eine H₂O-2D-Kondensationsphase in einem definierten Bereich im p-T-Phasenraum existiert. Die Adsorptionsenergie ist aus Isothermen zu 0.99 eV (an NaCl: 0.77 eV) bestimmt worden. Ähnliche Untersuchungen an KCl(100)-Spaltflächen existierten bislang nicht. Der Phasenbereich der gesättigten 2D-Phase erscheint in diesen Untersuchungen deutlich breiter als am System H₂O/NaCl(100).

Die hier beschriebenen PIRSS-Untersuchungen wurden an Pumpstand III mit dem BRUKER 113v an zwei unter trockener Stickstoffatmosphäre dargestellten KCl(100)-Einkristalloberflächen unter Verwendung des Isotopomers D₂O als Adsorptiv durchgeführt. Analog zu den vorausgehenden Charakterisierungen der NaCl(100)-Flächen über die IR-Spektroskopische Charakterisierung des CO₂-Adsorbates konnten auch hier, obwohl die Adsorption von CO₂ auf KCl(100)-Flächen bislang nur wenig untersucht worden ist [38], Anhaltspunkte für die Oberflächenbeschaffenheit aus den Spektren gewonnen werden. Die Banden der ν_3 -Schwingung des adsorbierten CO₂ sind auch hier sehr scharf und intensiv, und weisen darüber hinaus eine Korrelationsfeldaufspaltung auf, sofern auf die Oberfläche Störungen nur in geringfügiger Dichte vorliegen.

Die Präparation der Adsorbatphasen erwies sich aufgrund der ungenügenden apparativen Voraussetzungen als sehr problematisch. Bei tieferen Temperaturen (<155 K) wurden für die Präparation des Adsorbates kleine Drücke (<10⁻⁷ mbar) benötigt, die mit der hier verwendeten Gaseinlaßkonstruktion nicht konstant eingestellt werden konnten. Die Aufnahme von Isothermen war auch bei Einstellung höherer Drücke nur begrenzt möglich. Darüber hinaus ließen starke Instabilitäten des Spektrometers nur eine begrenzte Möglichkeit der Auswertung der erhaltenen Daten zu.

In Abbildung A.1 ist das Aufwachsen der D₂O-2D-Kondensationsphase bei T_{Probe} = 155 K in wenigen Schritten anhand der PIRS-Spektren im D₂O-Streckschwingungsbereich dargestellt. Schon bei geringer Belegung ist eine deutliche Polarisationsabhängigkeit sichtbar. Die Bandenform ist deutlich strukturiert. Die Absorptionen sind breit und erheblich gegenüber den D₂O-Gasphasenfrequenzen rotverschoben. Es kann daraus geschlossen werden, daß, wie auch im System Wasser/NaCl(100), hier im Adsorbat sowohl Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden als auch eine bevorzugte Orientierung der Wassermoleküle vorliegt, mithin kann auf eine geordnete Phase geschlossen werden. Dieser Schluß wurde von STOCK anhand der von ihm gemessenen Isothermen nahegelegt [245]. Tabelle A.2 gibt die spektroskopischen Daten der gesättigten Phase wieder:

D ₂ O/KCl(100)	Integrale Intensität	Max. Intensität	Maximum
p-Polarisation	0.15 cm ⁻¹ ± 0.02 cm ⁻¹	0.09%	2540 cm ⁻¹
s-Polarisation	0.18 cm ⁻¹ ± 0.02 cm ⁻¹	0.08%	2570 cm ⁻¹
Neigungswinkel nach Gl. (2.11)	ϑ 25° ± 5°		

Tab. A.2. D₂O/KCl(100). Spektroskopische Daten im Streckschwingungsbereich der gesättigten 2D-Phase.

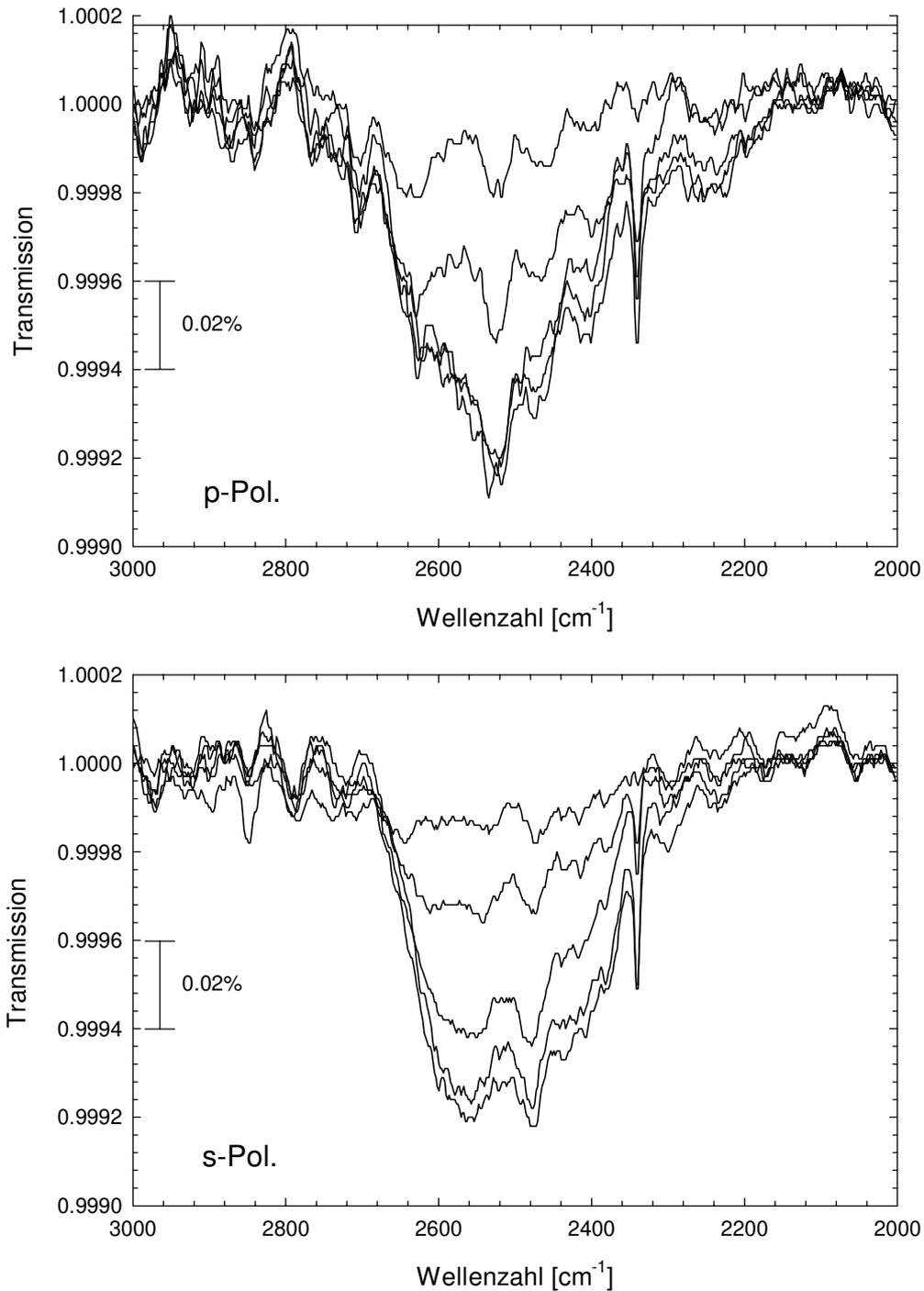


Abb. A.1. Absorptionen der D₂O-2D-Phase in Abhängigkeit vom Partialdruck unter Gleichgewichtsbedingungen $T = 162 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$. Drücke liegen zwischen $2.3 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ und $1.4 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$.

In Abb. A.2 ist das Aufwachsen der 2D-Phase bei 158 K gezeigt. Jedoch war hier nur eine Auswertung der Spektren in s-Polarisation möglich.

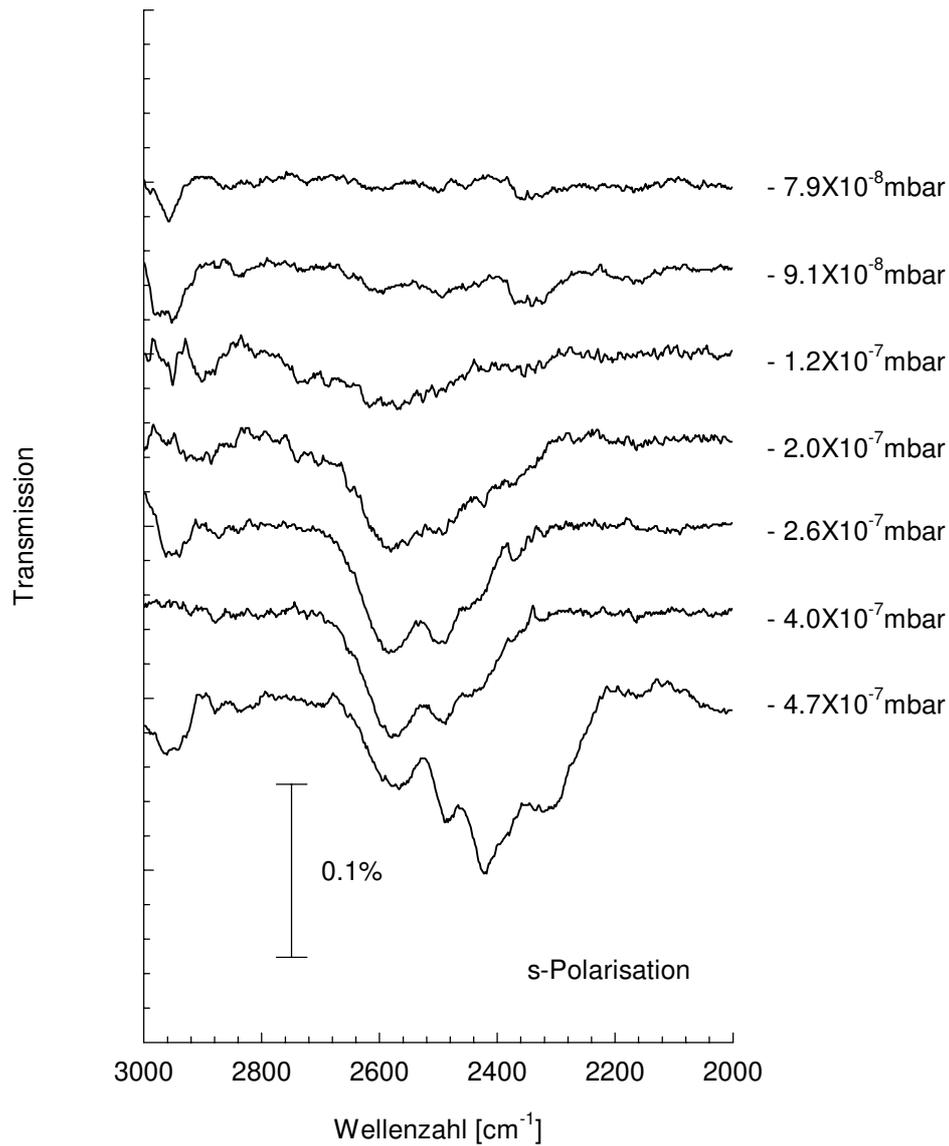


Abb. A.2. $D_2O/KCl(100)$. PIRSS-Spektren, s-Polarisation. $T = 158 K \pm 2 K$.

Vergleicht man die Absorptionen der gesättigten D_2O -2D-Phasen auf $NaCl(100)$ und $KCl(100)$ zeigt sich folgendes Bild:

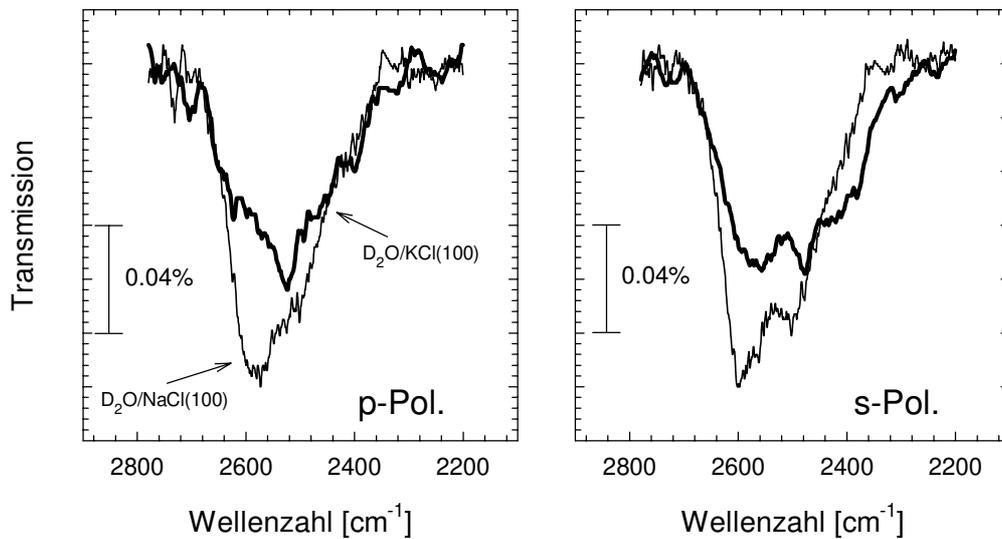


Abb. A.3. Absorptionen von $D_2O/KCl(100)$ und $D_2O/NaCl(100)$. $T(KCl\text{-Probe}) = 155\text{ K} \pm 2\text{ K}$; $T(NaCl\text{-Probe}) = 145\text{ K} \pm 2\text{ K}$. Stickstoffspaltflächen.

Die Absorptionen des Adsorbates $D_2O/KCl(100)$ weisen eine geringere Spitzenintensität und eine größere FWHM auf. Außerdem zeigen sich deutliche Unterschiede in den Bandenformen. Zudem scheint das Adsorbat $D_2O/KCl(100)$ auch bei zu niedrigeren Wellenzahlen zu absorbieren. Eine weitergehende Analyse kann hier allerdings nicht durchgeführt werden.

Mit zunehmender Meßdauer setzte offenbar eine massive Veränderung der KCl-Oberfläche ein. Die maximale Intensität der Banden der D_2O -2D-Phase konnte in weiteren Messungen nicht mehr erreicht werden. Eine Beeinflussung der Oberflächenstruktur konnte sowohl mit Hilfe der Adsorption von CO_2 an der KCl(100)-Fläche als auch mittels LEED beobachtet werden. In den Spektren der ν_3 -Schwingung der adsorbierten CO_2 -Monolage konnten nach 2 Messungen zur Adsorption von D_2O unter UHV-Bedingungen bei den angegebenen Temperaturen und anschließendem Tempern der Probe bei 150° C keine Lagefeldaufspaltung gesehen werden. Die anfänglich (vor den Untersuchungen zur Adsorption von D_2O) sehr scharfen CO_2 -Absorptionen, die eine hohe Spitzenintensität aufwiesen, mit maximalen Absorptionen von $I_{\max} > 13\%$, konnten nach Wasseradsorption und Tempern trotz gleicher experimenteller Bedingungen nicht mehr beobachtet werden.

Die Beugungsbilder der reinen KCl-Fläche zeigten nach Wasseradsorption im Gegensatz zu den vorangehenden Untersuchungen nur noch wenig intensive und diffuse Reflexe.

Auch in den D_2O -Absorptionen konnten die anfänglichen integralen Intensitäten nicht mehr erreicht werden.

A.2. Abschätzung der Aufladung von Salzkörnern im ESTA[®]-Verfahren anhand ihrer Ablenkung im elektrostatischen Hochspannungsfeld.

Die angelegte Spannung in einem industriell eingesetzten Röhren-Freifallscheider beträgt 100.000 V bis 125.000 V. Die Fallstrecke 10 m. Mit einem Elektrodenabstand von 0.25 m ergibt sich unter der Annahme eines homogenen Feldes eine Feldstärke von 4000 V/cm bis 5000 V/cm. Sylvin (KCl) und Steinsalz (NaCl) können unter diesen Bedingungen bis zu einer Korngröße von 1.5 mm bis 2.0 mm getrennt werden. Der erreichbare Durchsatz liegt dabei in der Größe von 30 t pro Stunde und Meter Apparatebreite [7].

Um die Fallzeit eines Kornes zu berechnen, wird zunächst der Idealfall einer reibungsfreien Beschleunigung (ohne Luftwiderstand) angenommen.

Demnach ist nach Lösung der Differentialgleichung (Gl. (A.1)) mit der Fallstrecke S

$$dS = g \cdot dt^2 \quad (\text{A.1})$$

unter der Bedingung, daß zum Zeitpunkt t_0 für die Geschwindigkeit $v = 0$ und für die zurückgelegte Strecke $S_0 = 0$, die Zeit Δt

$$\Delta t = \sqrt{\frac{2S}{g}} \quad (\text{A.2})$$

wenn g die Erdbeschleunigung ist.

Mit Hilfe der Fallzeit kann der Einfluß des elektrischen Feldes E auf die Bewegung eines einzelnen definierten Teilchens bestimmt werden, wenn nur die Abweichung von der idealen Fallbahn (Fallbahn ohne elektrisches Feld) bekannt ist.

Analog zu Gl. (A.1) kann die Beschleunigung eines geladenen Teilchens in einem homogenen elektrischen Feld in die Richtung x des Feldes ausgedrückt werden:

$$dx = \frac{e}{m} \cdot E \cdot dt^2 \quad (\text{A.3})$$

Darin bezeichnet e die Ladung und m die Masse des Teilchens. Daraus folgt, wenn die Anfangsbedingungen analog zu oben mit $x_0 = 0$ und $v_{x0} = 0$ gewählt sind,

$$\frac{e}{m} = \frac{2X}{\Delta t^2} \cdot \frac{1}{E} \quad (\text{A.4})$$

Da hier keine konkreten mittleren Werte bekannt sind, wird zunächst eine minimale zur Trennung notwendige Ablenkung von $X = 0.05$ m pro 10 m Fallstrecke angenommen. Mit Gl. (A.2)

nimmt $\frac{e}{m}$ dann bei einer Feldstärke von 5000 V/cm einen Wert von ungefähr $1 \cdot 10^{-4}$ C/kg an.

Rechnet man mit einem sehr simplen Modell den Wert auf mikroskopische Gegebenheiten um, erhält man unter der Voraussetzung, daß sich die Aufladung nur an der (kugelförmigen) Oberfläche wiederfindet, bei einer Korngröße von 2.0 mm für NaCl-Körner, daß im Mittel jede 7000. Oberflächenelementarzelle mit einer Aufladung in der Größe einer Elementarladung versehen ist. Insgesamt also ca. $5.7 \cdot 10^9$ Überschußladungen auf einem Korn dieser Größe vorhanden sind, d.h. $4.5 \cdot 10^{14}$ Elementarladungen pro m^2 .

Wird der Luftwiderstand in den Prozeß mit berücksichtigt, kann, da die Teilchen eine längere Verweildauer im elektrischen Feld besitzen, auch von geringeren Aufladungen ausgegangen werden.

Die Aufladung wird notwendig geringer sein, wenn angenommen wird, daß die minimale in dem Feld erfahrene Abweichung nur von kleineren Teilchen erreicht wird (Abb. A.4).

In der Praxis kann es dagegen auch sein, daß kleinere Teilchen mit einer mittleren Aufladung in der gleichen Größenordnung versehen sind, und so eine größere Ablenkung erfahren [246]. Auch werden während der Konditionierung u.a. durch Kontakt mit Metallen oder durch Aufbringen von Ladungen mittels Sprühelektroden zusätzlich Überschußladungen von mehr als $2 \cdot 10^{-8}$ C/kg in dem Salzgemenge erzeugt, die eine effektivere Trennung ermöglichen [247].

Die aus Kontaktaufladungs- und Photoemissionsexperimenten abgeschätzte Oberflächendichte von 10^{12} bis 10^{14} pro m^2 [246] liegt in der Größenordnung des hier berechneten Wertes.

Bei Spaltung oder Brechung von Kristallen auftretenden Aufladungen lassen sich ebenfalls in diesem Bereich finden [248].

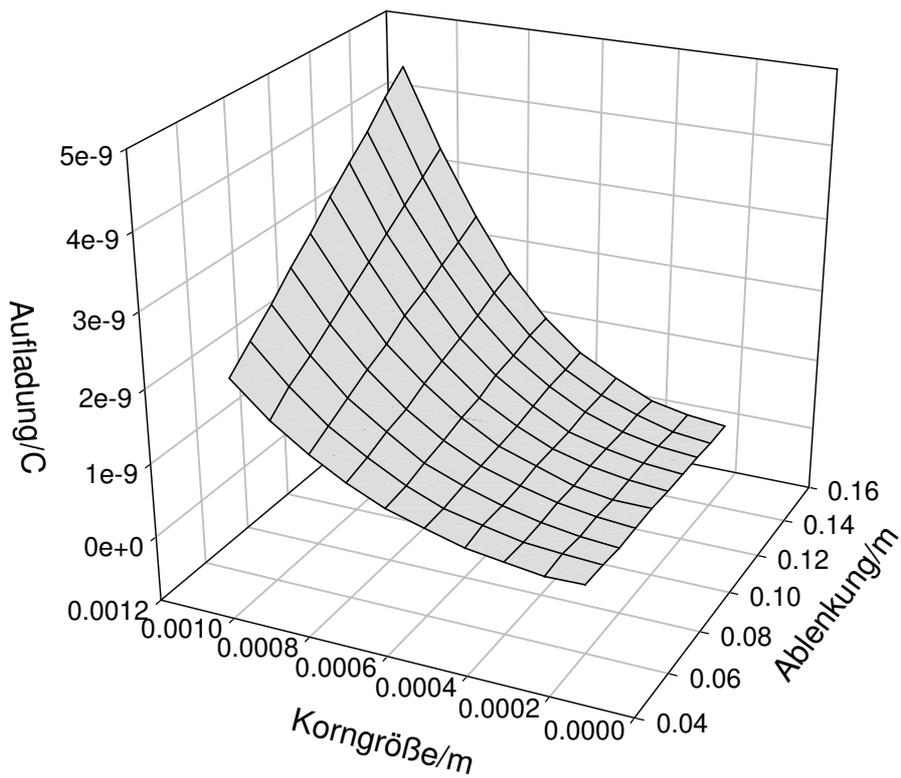


Abb. A.4. Berechnung der Aufladung von Salzkörnern unter der Betrachtung der Korngröße und deren Ablenkung nach Gleichungen (A.1) bis (A.4).

Literaturverzeichnis

- [1] B.J. Finlayson-Pitts; J.N. Pitts Jr., *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Technique* John Wiley & Sons New York (1986).
- [2] C.S. Martens, J.J. Wesolowski, R.C. Harriss, R.J. Kaifer, *Geophys. Res.* **78** (1973) 8778.
- [3] J.M. Laux, T.F. Fister, B.J. Finlayson-Pitts, J.C. Hemminger, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 19891.
- [4] P. Beichert, B.J. Finlayson-Pitts, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 15218.
- [5] Institut für Tieflagerung, Jahresbericht (1989) GSF München (Hrsg.).
- [6] A. Singewald, *Kali u. Steinsalz* **8** 8 (1982) 252.
- [7] A. Singewald und G. Fricke, *Chem. Ing. Tech.* **55** 1 (1983) 39.
- [8] G. Fricke, *Kali u. Steinsalz* **9** 9 (1986) 287.
- [9] L. Ernst, *Solid State Communications* **19** 4 (1976) 311.
- [10] L. Ernst, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **93** (1989) 857.
- [11] L. Ernst, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **94** (1990) 1435.
- [12] U. Malaske, Dissertation Hannover (1997).
- [13] H. Bethge, G. Kästner, M. Krohn, *Z. Naturforschg.* **16** A (1961) 321.
- [14] J. Jaunet, C. Sella, J.J. Trillat, *Compt. Rend.* **258** (1964) 135.
- [15] J. Heidberg, S. Wiesner, unveröffentlicht.
- [16] H. Shindo, M. Ohashi, K. Baba, A. Seo, *Surf. Sci.* **357-358** (1996) 111.
- [17] H. Shindo, M. Ohashi, O. Tateishi, A. Seo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93** (1997) 1169.
- [18] J.H. Frazer, *Phys. Rev.* **34** (1929) 644.
- [19] J. Heidberg, W. Häser, *J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.* **54/55** (1990) 971.
- [20] W. Häser, Dissertation Hannover (1992).
- [21] S. Fölsch, Dissertation Hannover (1991).
- [22] L.W. Bruch, A. Glebov, J.P. Toennies, H. Weiss, *J. Chem. Phys.* **12** (1995) 5109.
- [23] S. Fölsch, A. Stock, M. Henzler, *Surf. Sci.* **264** (1992) 65.
- [24] T.E. Madey, J.T. Yates Jr., N.E. Erickson, *Chem. Phys. Lett.* **19** 4 (1973) 487.
- [25] J. Heidberg, D. Hoge, *Surf. Sci.* **189/190** (1987) 448.
- [26] J. Heidberg, E. Kampshoff, H. Stein, H. Weiss, M. Warskulat, *Microchim. Acta* **2** (1988) 105.

- [27] J. Heidberg, D. Hoge, K. Stahmer, H. Stein, M. Venschott, M. Warskulat, H. Weiss, *Vakuum* **38** (1988) 275.
- [28] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth, O. Schönekas, M. Suhren, J. *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **54/55** (1990) 945.
- [29] J. Heidberg, E. Kampshoff, O. Schönekas, H. Stein, H. Weiss, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **94** (1990) 112.
J. Heidberg, E. Kampshoff, O. Schönekas, H. Stein, H. Weiss, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **94** (1990) 118.
J. Heidberg, E. Kampshoff, O. Schönekas, H. Stein, H. Weiss, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **94** (1990) 127.
- [30] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth, O. Schönekas, H. Stein, H. Weiss, *Surf. Sci.* **226** (1990) L43.
- [31] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth, M. Suhren, H. Weiss, *Surf. Sci.* **269/270** (1992) 128.
- [32] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth, O. Schönekas, G. Lange, D. Schmicker, J.P. Toennies, R. Vollmer, H. Weiss, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **64/65** (1993) 314.
- [33] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth, O. Schönekas, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **64/65** (1993) 803.
- [34] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth, O. Schönekas, *Can. J. Chem.* **72** (1994) 795.
- [35] J. Heidberg, M. Grunwald, M. Hustedt, F. Traeger, *Surf. Sci.* **368** (1996) 133.
- [36] E. Kampshoff, Dissertation Hannover (1992).
- [37] R. Kühnemuth, Dissertation Hannover (1992).
- [38] M. Hustedt, Dissertation Hannover (in Vorbereitung).
- [39] W. Chen, W.L. Schaich, *Surf. Sci.* **220** (1989) L733.
- [40] S. Picaud, S. Briquez, C. Girardet, *Chem. Phys. Lett.* **242** (1995) 212.
- [41] J. Schimmelpfennig, S. Fölsch, M. Henzler, *Surf. Sci.* **250** (1991) 198.
- [42] L.H. Little, *Infrared Spectra of Adsorbed Species* Academic Press London (1966).
- [43] M.L. Hair, *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry* Dekker New York (1967).
- [44] A.V. Kiselev, V.I. Lygin, *Infrared Spectra of Surface Compounds* John Wiley and Sons Toronto (1973).
- [45] Y.J. Chabal, *Surf. Sci. Rep.* **8** (1988) 211.
- [46] B.N.J. Persson, R. Ryberg, *Phys. Rev. B* **24** 12 (1981) 6954.
- [47] G.D. Mahan, A.A. Lucas, *J. Chem. Phys.* **68** 4 (1978) 1344.
- [48] B.N.J. Persson, *Solid State Commun.* **30** (1979) 163.
- [49] H.H. Richardson, H.-C. Chang, C. Noda, G.E. Ewing, *Surf. Sci.* **216** (1989) 93.

- [50] R.G. Greenler, J. Chem. Phys. **44** (1966) 310.
- [51] R.A. Dluhy, J. Phys. Chem. **90** (1986) 1373.
- [52] J. Fahrenfort, Spectrochim. Acta (1962) 698.
- [53] N.J. Harrick, Phys. Rev. Lett. **4** 5 (1960) 224.
N.J. Harrick, J. Chem. Phys. **64** (1960) 1110.
- [54] F.M. Mirabella, Appl. Spectrosc. Rev. **21** 1,2 (1985) 45.
- [55] D. Hoge, Dissertation Hannover (1987).
- [56] M. Warskulat, Dissertation Hannover (1990).
- [57] D. Wetter, Dissertation Hannover (1996).
- [58] M. Woodward, *Probability and Information Theory* Pergamon Press New York (1955).
- [59] P.R. Griffiths, J.A. de Haseth in *Chemical Analysis* Vol. **83** eds. P.J. Elving, J.D. Winefordner, I.M. Kolthoff, *Fourier Transform Infrared Spectrometry* John Wiley & Sons, New York · Chichester · Brisbane · Toronto · Singapore, (1986).
- [60] L. Genzel, J. Kuhl, Infrared Physics **18** (1978) 13.
- [61] A.A. Michelson., Phil. Mag. **31** 5 (1891) 256.
- [62] A. Einstein, Ann. Phys. **17** (1905) 132.
- [63] K. Siegbahn *et al.* *ESCA Applied to Free Molecules* North-Holland Publishing Company Amsterdam · London (1969).
- [64] V.I. Nefedov, *X-ray Photoelectron Spectroscopy of Solid Surfaces* VSP Utrecht The Netherlands (1988).
- [65] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.-E. Karlsson, I. Lindgren, B. Lindberg, Nova Acta Regiae Socieitatis Scientiarum Upsaliensis Ser. 4 Vol. **20** (1967).
- [66] M.P. Seah, Surface and Interface Analysis, **2** 6 (1980). M.P. Seah, Surf. Interface Anal. **2** (1980) 222.
- [67] R.K. Brow, J. Non-Cryst. Solids **194** (1996) 267.
- [68] S.J. Atkinson, C.R. Brundle, M.W. Roberts, Faraday Discussions Chem. Soc. **58** (1974) 62.
- [69] J.C. Fuggle, T.E. Madey, M. Steinkilberg, D. Menzel, Surf. Sci. **52** (1975) 521.
J.C. Fuggle, T.E. Madey, M. Steinkilberg, D. Menzel, Chem. Phys. Lett. **33** 2 (1975) 233.
- [70] S.K. Chawla, N. Sankarraman, J.H. Payer, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **61** (1992) 1.
- [71] J.M. Laux, J.C. Hemminger, B.J. Finlayson-Pitts, Geophys. Res. Lett. **21** (1994) 1623.
- [72] G. Meyer, D. Borgmann, G. Wedler, Surf. Sci. **320** (1994) 123.
- [73] A.E. Hughes, C.C. Phillips, Surf. Interface Anal. **4** (1982) 220.

- [74] R.F.Reilman, A.Meszane, S.T.Manson, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **8** (1976) 389.
- [75] M.P. Seah, W.A. Dench, Surf. Interface Anal. **1** 1 (1979) 2.
- [76] D. Briggs, M.P. Seah (eds.), *Practical Surface Analysis* Vol. **1 Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy** John Wiley & Sons Chichester New York · Brisbane · Toronto · Singapore, Salle + Sauerländer Aarau · Frankfurt · Salzburg 2. Auflage (1990).
- [77] J. Schütt, Dissertation Hamburg (1982).
- [78] H.E. Bishop, J.P. Coad, J.C. Rivière, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **1** (1972) 389.
- [79] J.A. Simpson, *Methods of Experimental Physics* V.W. Hughes, H.L. Schultz eds. Vol. **4A** Academic Press New York (1967) 124.
- [80] M. Venschott, Dissertation Hannover (1992).
- [81] K.-W. Stahmer, Dissertation Hannover (1989).
- [82] D.A. Shirley, Phys. Rev. B **5** (1972) 4709.
- [83] H.E. Bishop, Surf. Interface Anal. **3** (1981) 272.
- [84] A. Barrie, F. J. Street, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **7** (1975) 1.
- [85] C. Brundle, A.D. Baker, *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications* Vol. **2** Academic Press London · New York · San Fransisco (1978).
- [86] T. Seyller, Universität Erlangen (1996) und bearbeitet von J. Dohrmann, Universität Hannover (1997).
- [87] Manual Leybold-Heraeus GmbH, LHS10.
- [88] A. Lisini, G. Fronzoni, P. Decleva, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **21** (1988) 3653.
- [89] D. Nordfors, A. Nilsson, N.Mårtensson, S. Svensson, U. Gelius, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **56** (1991) 117.
- [90] D.K. Creber, J.S. Tse, G.M. Bancroft, J. Chem. Phys. **72** 8 (1980) 4291.
- [91] D. Briggs (ed.), *Handbook of X-Ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy* Heyden London · Philadelphia · Rheine (1977).
- [92] C.J. Allan, U. Gelius, D.A. Allison, G. Johansson, H. Siegbahn, J. Electron Spectrosc. **1** (1972/73) 131.
- [93] H.J. Freund, E.W. Plummer, W.R. Salaneck, R.W. Bigelow, J. Chem. Phys. **75** 9 (1981) 4275.
- [94] H. Tillborg, A. Nilsson, N. Mårtensson, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **62** (1993) 73.
- [95] A. Nilsson, Nils Mårtensson, Phys. Rev. B: Condens. Matter **40** 15 (1989) 10249.
- [96] W.F. Egelhoff, Surf. Sci. Rep. **6** (1987) 253.

- [97] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers* 2. Auflage B.G. Teubner Stuttgart (1994).
- [98] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* 7. Auflage R. Oldenbourg Verlag München (1988).
- [99] E.A. Wood, J. Appl. Phys. **35** (1964) 1306.
- [100] R.L. Park, H.H. Madden, Surf. Sci. **11** (1968) 188.
- [101] H. Weiß, Habilitationsschrift Hannover (1995).
- [102] H. Tokutaka, M. Prutton, I.G. Higginbotham, T.E. Gallon, Surf. Sci. **21** (1970) 233.
- [103] T.R. Pian, M.M. Traum, N.H. Tolk, W.E. Collins, J. Vac. Sci. Technol. **20** (1982) 555.
- [104] T.R. Pian, M.M. Traum, J.S. Kraus, N.H. Tolk, N.G. Stoffel, G. Margaritondo, Surf. Sci. **128** (1983) 13.
- [105] U. Scheithauer, G. Meyer, M. Henzler, Surf. Sci. **178** (1986) 441.
U. Scheithauer, Dissertation Hannover (1986).
- [106] B. Redlich, Dissertation Hannover (1998).
- [107] Manual Leybold AG, SPA-LEED.
- [108] D. Meine, Dissertation Hannover (1996).
- [109] D.L. Blanchard, D.L. Lessor, J.P. LaFemina, D.R. Baer, J. Vac. Sci. Technol. A **9** 3 (1991) 1814.
- [110] K. Nishimori, H. Tokutaka, N. Ishihara, K. Takashima, Surf. Sci. **44** (1974) 635.
- [111] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie* 3. Auflage VCH Weinheim · New York (1987).
- [112] A. Clark, *The Theory of Adsorption and Catalysis* Academic Press New York · London (1970).
- [113] W. Lassmann, Dissertation Hannover (in Vorbereitung).
- [114] J. Dohrmann, Dissertation Hannover (1998).
- [115] J. Oppermann, Dissertation Hannover (1998).
- [116] Manual Leybold-Heraeus GmbH, Ionivac IM 510.
- [117] R.C. West (ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics* CRC Press (1981).
- [118] G. Geudtner, Dissertation Hannover (1995).
- [119] G. Benedek, G. Brusdeylins, R.B. Doak, J.G. Skofronik, J.P. Toennies, Phys. Rev. B **28** (1983) 2104.
- [120] R.D. Shannon, Acta Crystallogr. A **32** (1976) 751.
- [121] S. Ianotta, G. Scoles, U. Valbusa, Surf. Sci. **161** (1985) 411.
- [122] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Natrium, 8. Auflage, Teil C, Lieferung 6, Verlag Chemie Weinheim (1973).
- [123] M. Rossberg, U. Brückner, Kristall und Technik **5** (1970) K1.

- [124] V. Zielaseck, Dissertation Hannover (1997); V. Zielaseck, Shaker Verlag (1997).
- [125] D.S. Urch, M.J.S. Urch, *ESCA(Mg) - Auger Table (100 - 1240 eV)* Queen Mary College London (1981).
- [126] S.N. Vinogradov, R.H. Linell, *Hydrogen Bonding* van Nostrand Reinhold Comp. New York (1971).
- [127] E. Whalley, D.D. Klug, J. Chem. Phys. **84** 1 (1986) 78.
- [128] D. Eisenberg, W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water* Clarendon Press Oxford (1969).
- [129] A.F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* 91.-100. Auflage Walter de Gruyter Berlin · New York (1985).
- [130] Landoldt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen* 6. Auflage Bd. II/2A Springer Verlag Berlin (1960).
- [131] S.A. Clough, Y. Beers, G.P. Klein, L.S. Rothman, J. Chem. Phys. **59** (1973) 2254.
- [132] J.F.Nagle, Chem. Phys. **43** (1979) 317.
- [133] W.S. Benedict, N. Gailar, E.K. Plyer, J. Chem. Phys. **24** 6 (1956) 1139.
- [134] Shen-Shu Sung, P.C. Jordan, J. Chem. Phys. **85** (1986) 4045.
- [135] CRC Handbook of Chemistry and Physics 65th Ed. CRC Press Inc. Boca Raton (1984).
- [136] J.W. Schaaf, D. Williams, J. Opt. Soc. Am. **63** (1973) 726.
- [137] J.E. Bertie, M.K. Ahmed, H.H. Eysel, J. Phys. Chem. **93** (1989) 2210.
- [138] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures* 2nd Edition Vol. 1 John Wiley New York (1963).
- [139] G. Herzberg, *Infrared Spectra of Polyatomic Molecules* D. Van Nostrand Company New York (1945).
- [140] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* J. Wiley & Sons New York 1970.
- [141] P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (eds.), *The Hydrogen Bond 2 Structure and Spectroscopy* North Holland Amsterdam (1976).
- [142] S. Picaud, persönliche Mitteilung.
- [143] A.V. Iongansen, Dokl. Akad. Nauk SSSR **184** (1965) 610.
A.V. Iogansen, B.V. Rassadin, Zh. Prikl. Spektrosk. **11** (1969) 828.
A.V. Iogansen, B.V. Rassadin, Chem. Abstr. **72** (1970) 599957g.
- [144] E. Whalley in: P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (eds.) *The Hydrogen Bond 3 Recent Developments in Theory and Experiments* Amsterdam North Holland (1976) 1425.
- [145] S. LaPlaca, B. Post, Acta Crystallogr. **13** (1960) 503.
- [146] E. Whalley, Dev. Appl. Spec. **6** (1968) 277.

- [147] J.P. Devlin, *Internat. Rev. Phys. Chem.* **9** (1990) 29.
- [148] G.N. Zhizhin, A.F. Goncharov in *Vibrational Spectra and Structure* Vol. **13** J.R. Durig (ed.) Elsevier Amsterdam · Oxford · New York · Tokyo (1984).
- [149] E. Whalley, *Can. J. Chem.* **55** (1977) 3429.
- [150] D.E. Hare, C.M. Sorensen, *J. Chem. Phys.* **96** 1 (1992) 13.
- [151] H. Ågren, V. Carravetta, *J. Chem. Phys.* **87** 1 (1987) 370.
- [152] D.P. Spears, H.J. Fischbeck, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **6** (1975) 411.
- [153] L.J. Aarons, M. Barber, M.F. Guest, I.H. Hillier, J.H. McCartney, *Mol. Phys.* **26** (1973) 1247.
- [154] K. Siegbahn, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **5** (1974) 3.
- [155] N. Mårtensson, P.A. Malmquist, S. Svensson, E. Basilier, J.J. Pireaux, U. Gelius, K. Siegbahn, *Nouv. J. Chim.* (1977), 1(3), 191.
- [156] P.A. Thiel, T.E. Madey, *Surf. Sci. Rep.* **7** (1987) 211.
- [157] W. Ranke, *Surf. Sci.* **209** (1989) 57.
- [158] L.E. Firment, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **55** (1976) 413.
- [159] N. Materer, U. Starke, A. Barbieri, M. Van Hove, G.A.Somorjai, G.-J. Kroes, C.J. Minot, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 6267.
- U. Starke, K. Heinz, N. Materer, A. Wander, M. Michl, R. Döll, M.A. Van Hove, G.A.Somorjai, G.-J. Kroes, C.J. Minot, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** (1993) 2521.
- U. Starke, N. Materer, A. Barbieri, R. Döll, K. Heinz, M.A. Van Hove, G.A.Somorjai, G.-J. Kroes, C.J. Minot, *Surf. Sci.* **287/288** (1993) 432.
- [160] G. Held, Dissertation Erlangen (1994).
- G. Held, D. Menzel, *Surf. Sci.* **312** (1994) 92.
- [161] P.A. Thiel, F.M. Hoffmann, W.H. Weinberg, *J. Chem. Phys.* **75** (1981) 5556.
- [162] G. Pirug, C. Ritke, H.P. Bonzel, *Surf. Sci.* **241** (1991) 289.
- [163] D.L. Doering, T.E. Madey, *Surf. Sci.* **123** (1982) 305.
- [164] D.E. Brown and S.M. George, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 15460.
- [165] J. Heidberg, B. Redlich, D. Wetter, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99** (1995) 1333.
- [166] D. Ferry, A. Glebov, V. Senz, J. Suzanne, J.P. Toennies, H. Weiss, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 1697.
- [167] D. Ferry, A. Glebov, V. Senz, J. Suzanne, J.P. Toennies, H. Weiss, *Surf. Sci.* **377-379** (1997) 634.
- [168] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Kohlenstoff, 8. Auflage, Teil C, Lieferung 1, Verlag Chemie Weinheim (1970).
- [169] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth, O. Schönekas, *Surf. Sci.* **272** (1992) 306.

- [170] V.M. Rozenbaum, Zh. Eksp. Teor. **107** (1995) 536.
V.M. Rozenbaum, JETP **80** 2 (1995) 289.
- [171] J. Heidberg, E. Kampshoff, M. Kandel, R. Kühnemuth, D. Meine, O. Schönkäs, M. Suhren, H. Weiss, React. Kinet. Catal. Lett. **50** 1-2 (1993) 123.
- [172] S. Picaud, C. Girardet, Chem. Phys. Lett. **209** (1993) 340.
- [173] D.P. Taylor, W.P. Hess, M.I. McCarthy, J. Phys. Chem. B **101** 38 (1997) 7455.
- [174] B. Wassermann, S. Mirbt, J. Reif, J.C. Zink, E. Matthias, J. Chem. Phys. **98** 12 (1993) 10049.
- [175] P.B. Barraclough, P.G. Hall, Surf. Sci. **46** (1974) 393.
- [176] R.A. Lad, Surf. Sci. **12** (1968) 37.
- [177] D.J. Dai, S.J. Peters, G.E. Ewing, J. Phys. Chem. **99** (1995) 10299.
- [178] A. Bondi, J. Phys. Chem. **68** (1964) 441.
- [179] K. Jug, G. Geudtner, **371** (1997) 95.
- [180] E. Whalley, D.D. Klug, J. Chem. Phys. **84** 9 (1986) 4807.
- [181] S.J. Peters, G.E. Ewing, Langmuir **13** 24 (1997) 6345.
S.J. Peters, G.E. Ewing, J. Phys. Chem. B **101** (1997) 10880.
- [182] M. Hucher, A. Oberlin, R. Hobast, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. **90** (1967) 320.
- [183] A.K. Green, E. Bauer, J. Appl. Phys. **39** 4 (1967) 2769.
- [184] Q. Dai, J. Hu, M. Salmeron, J. Phys. Chem. B **101** (1997) 1994.
- [185] R.S.C. Smart, N. Sheppard, Trans. Faraday Soc. II **72** (1976) 707.
- [186] R. Schwarte, Diplomarbeit Universität Hannover (1992).
- [187] V. Buch, J.P. Devlin, J. Chem. Phys. **95** (1991) 1378.
V. Buch, J.P. Devlin, J. Chem. Phys. **94** (1991) 4091.
- [188] B. Rowland, J.P. Devlin, J. Chem. Phys. **94** (1991) 812.
- [189] M. van Thiel, E.D. Becker, G.C. Pimentel, J. Chem. Phys. **27** (1957) 1077.
- [190] P.T.T. Wong, E. Whalley, J. Chem. Phys. **62** 6 (1975) 2418.
- [191] J.E. Bertie, E. Whalley, J. Chem. Phys. **40** 6 (1964) 1637.
J.E. Bertie, E. Whalley, J. Chem. Phys. **40** 6 (1964) 1646.
- [192] Y. Fujita, S. Ikawa, Chem. Phys. Lett. **159** 2, 3 (1989) 184.
- [193] T.C. Sivakumar, D. Schuh, M.G. Sceats, S.A. Rice, Chem. Phys. Lett. **48** (1977) 212.
- [194] A. Backhaus-Ehlert, Dissertation Hannover (in Vorbereitung).
- [195] S. Wiesner, pers. Mitteilung.
- [196] A. Novak, in *Structure and Bonding* Vol. **18** J.D. Dunitz, P. Hemmerich, R.H. Holm, J.A. Ibers, C.K. Jorgensen, J.B. Neilands, D. Reinen, R.J.P. Williams (eds.) Springer Verlag Berlin · Heidelberg · New York (1974) 177.
- [197] M.P. Seah, Vacuum **36** 7-9 (1986) 399.

- [198] H. Ebel, M.F. Ebel, E. Hildebrand, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **2** (1973) 277.
- [199] J.T.J. Huang, J.W. Rabalais in *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications* Vol. **2** eds. C.R. Brundle, A.D. Baker Academic Press London · New York · San Fransisco (1978).
- [200] S. Kono, C.S. Fadley, N.F.T. Hall, Z. Hussain, Phys. Rev. Lett. **41** (1978) 117. D.
- [201] K.A. Thompson, C.S. Fadley, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **33** (1984) 29.
- [202] P.J. Orders, S. Kono, C.S. Fadley, R. Trehan, J.T. Lloyd, Surf. Sci. **119** (1982) 371.
- [203] E. Holub-Krabbe, K.C. Prince, K. Horn, Surf. Sci. **173** (1986) 176.
- [204] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth, O. Schönekas, Surf. Sci. **251/252** (1991) 314
- [205] C.D. Wagner, Analytical Chemistry, **49** 9 (1977) 1282.
- [206] R.S.C. Smart, Trans. Faraday Soc. **67** (1971) 1183.
- [207] J.P. Hardy, G.E. Ewing, R. Stables, C.J.S.M. Simpson, Surf. Sci. **159** (1985) L474 - L482.
- [208] S. Andersson, C. Nyberg, C.G. Tengstål, Chem. Phys. Lett. **104** (1984) 305.
- [209] A.B. Anderson, Surf. Sci. **105** (1981) 159.
- [210] S. Holloway, K.H. Bennemann, Surf. Sci. **101** (1980) 327.
- [211] J.E. Müller, J. Harris, Phys. Rev. Lett. **53** (1984) 2493.
- [212] M. Grunwald, Dissertation Hannover (1996).
- [213] M. Thomas, Diplomarbeit Universität Hannover (1997).
- [214] J.E. Lennard-Jones, B.M. Dent, Trans. Faraday Soc. **24** (1928) 92.
- [215] J. Heidberg, C.F. Chen, R.D. Singh, Z. Phys. Chem. NF **110** (1978) 135.
- [216] J. Heidberg, R.D. Singh, J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom. **39** (1986) 163.
- [217] O. Schönekas, Diplomarbeit Universität Hannover (1987).
- [218] O. Schönekas, Dissertation Hannover (1992).
- [219] E.N. Korol, O.Y. Posudievsky, Surf. Sci. **169** (1986) 104.
- [220] D. Schmicker, R. Vollmer, H. Weiß, Research Conference on Fundamental Aspects of Surface Science, Davos (1991).
D. Schmicker, J.P. Toennies, R. Vollmer, H. Weiß, ECOSS-12, Stockholm (1991).
- [221] J. Heidberg, K. Stahmer, H. Stein, H. Weiss, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **45** (1987) 87.
- [222] J. Heidberg, K. Stahmer, H. Stein, H. Weiss, M. Folman, Z. Phys. Chem. N.F. **155** (1987) 223.

- [223] J. Heidberg, E. Kampshoff, M. Suhren, *J. Chem. Phys.* **95** 12 (1991) 9408.
- [224] J. Heidberg, M. Suhren, H. Weiss, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **95** (1991) 1680.
- [225] J. Heidberg, M. Suhren, H. Weiss, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **64/65** (1993) 227.
- [226] M. Suhren, Dissertation Hannover (1992).
- [227] C. Noda, G.E. Ewing, *Surf. Sci.* **240** (1990) 181.
- [228] S. Picaud, P.N.M. Hoang, C. Girardet, A. Meredith, A.J. Stone, *Surf. Sci.* **294** (1993) 149.
- [229] D.J. Dai, G.E. Ewing, *Surf. Sci.* **312** 1,2 (1994) 239.
- [230] J. Heidberg, F. Traeger, M. Grunwald, H. Weiss, *Abh. d. Braunschweigischen Wissenschaftl. Ges.* **XL VII** (1996) 91.
- [231] A. Schulz, Dissertation Hannover (1993).
- [232] A. Ben Ephraim, M. Folman, J. Heidberg, N. Moiseyev, *J. Chem. Phys.* **89** 6 (1988) 3840.
- [233] J. Heiberg, S. Zehme, C.F. Chen, H. Hartmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **75** (1971) 1009.
- [234] L.B. d'Hendecourt, L.J. Allamandola, *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.* 64 (1986) 453.
- [235] A.I. Agafonov, K.A. Valiev, T.M. Makhviladze, *Poverkhnost* **5** (1991) 32.
- [236] S. Severitt-Lauenstein, Dissertation Hannover (1991).
- [237] H. Pfnür, D. Menzel, F.M. Hoffman, A. Ortega, M. Bradshaw, *Surf. Sci.* **93** (1980) 431.
- [238] A. Crossley, D.A. King, *Surf. Sci.* **95** (1980) 131.
- [239] R.D. Singh, A. Shaukat, *Z. Phys. Chem. N.F.* **110** (1978) 159.
- [240] J. Dohrmann, H. Weiß, Bunsentagung (Hauptversammlung der deutschen Bunsen-Gesellschaft) Münster (1998).
- [241] A.M. Bradshaw, F.M. Hoffmann, *Surf. Sci.* **72** (1978) 513.
- [242] A. Ortega, F.M. Hoffmann, A.M. Bradshaw, *Surf. Sci.* **119** (1982) 79.
- [243] F.M. Hoffmann, *Surf. Sci. Rep.* **3** 3 (1983) 107.
- [244] M. Böl, Dissertation Hannover (1993).
- [245] A. Stock, Dissertation Hannover (1992).
- [246] L. Ernst, *Kali Steinsalz* **9** (1986) 287.
- [247] Patentschrift **DE** 26 14 146 C2.
- [248] J. Wollbrandt, E. Linke, and U. Brückner, *Exp. Tech. Phys.* **23** (1975) 66.
- [249] J. Schirmer, G. Angonoa, S. Svensson, D. Nordfors, U. Gelius, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **20** (1987) 6031.

Lebenslauf

Andreas Rugullies
geboren am 30.01.1963 in Hannover

Eltern: Ella Rugullies, geb. Meikis
Heinrich Georg Rugullies

1969 - 1973
1973 - 1979
1979 - 1982

Volksschule Am Lindener Markt Hannover
Realschule Am Lindener Berg Hannover
Humboldtschule Hannover

WS 1982 - SS 1990

Immatrikuliert an der Universität Hannover für den Studiengang
Physik
Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie und
Elektrochemie. Thema *Untersuchungen zur Adsorption von CO
an NaF(100) und vorbereitende Experimente zur resonanten
laserinduzierten Desorption*

02.07.1990

Abschluß: Diplom

02.07.1991 - 31.07.1991

Zivildienst beim Malteser Hilfsdienst, Hannover

01.09.1991 - 28.02.1998

Mit Unterbrechungen Wissenschaftliche Hilfskraft bzw.
Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Physikalische
Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover

Ab 9.1991

Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von
Prof. Dr. J. Heidberg

Hiermit versichere ich, Andreas Rugullies, an Eidesstatt, daß ich die vorliegende Arbeit mit den angegebenen Hilfsmitteln selbständig angefertigt habe. Desweiteren versichere ich, daß der Inhalt dieser Arbeit nicht als Diplomarbeit, Dissertation oder ähnliche Arbeit verwendet worden ist.

Hannover, 22. Juni 1998