

**Spektroskopische Untersuchungen der Adsorption  
von Wasser und Salicylsäure  
an Natriumchlorid und Kaliumchlorid**

Dem Fachbereich Chemie  
der Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades

**Doktor der Naturwissenschaften**

**Dr. rer. nat.**

genehmigte Dissertation

von

**Dipl.-Chem. Anja Backhaus-Ehlert**

geboren am 13. November 1964

in Hannover

2000

Referent: Prof. Dr. J. Heidberg  
Korreferent: Prof. Dr. H. Weiß  
Tag der Promotion: 28.06.2000

*Für Karin, Dennis, Sylvia und Rolf*



*Das Einfache durch das Zusammengesetzte,  
das Leichte durch das Schwierige erklären zu wollen,  
ist ein Unheil,  
das in dem ganzen Körper der Wissenschaft verteilt ist,  
von den Einsichtigen wohl anerkannt,  
aber nicht überall verstanden.*

J. W. von Goethe



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von August 1996 bis Mai 2000 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. J. Heidberg im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover angefertigt.

Mein Dank gilt

Herrn Prof. Dr. J. Heidberg für die Aufgabenstellung und sein Interesse an deren Fortgang,

Herrn Prof. Dr. H. Weiß für sein Interesse an den Experimenten, seine Diskussionsbereitschaft, die Durchsicht der vorliegenden Arbeit und die Übernahme des Korreferates,

Frau Dipl.-Chem. F. Träger und Herrn Dr. M. Hustedt für die kritische und gewissenhafte Durchsicht eines Großteils dieser Arbeit sowie ihre stete Diskussionsbereitschaft,

Herrn Dr. M. Thomas für die Hilfe bei praktischen Problemen und seine Unterstützung,

Frau H.-R. Eggers und allen hier nicht namentlich erwähnten Mitgliedern des Arbeitskreises für das motivierende Arbeitsklima,

den Mitarbeitern der Feinmechanik-Werkstatt, die einen wichtigen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit leisteten

und ganz besonders meinem Mann Dennis und meiner Familie





## Kurzzusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden FTIR-spektroskopische Untersuchungen zur Adsorption von Wasser auf NaCl(100)- und KCl(100)-Spaltflächen in ATR-Geometrie bei Temperaturen um 150 K durchgeführt. Dabei konnten am NaCl-Substrat erstmals Signale bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  der  $\nu_2$ -Knickschwingung zugeordnet werden, was als Indiz für die nicht-dissoziative Adsorption des Wassers gewertet wird. Außerdem wurden Schwingungen freier OH-Gruppen bei  $3710\text{ cm}^{-1}$  gefunden, die senkrecht zur Oberfläche orientiert sein sollten. Der Anteil der Moleküle, die diese Schwingung aufweisen, scheint auch bei zunehmender Substratbelegung konstant zu bleiben. Vermutlich aufgrund der unterschiedlichen Signalverstärkung der verwendeten Substrate konnten diese Befunde am KCl nicht erhalten werden. Im Bereich der OH-Streckschwingungen stützen die gefundenen Frequenzen und Halbwertsbreiten bei geringer Substratbelegung von einem Molekül pro Oberflächenelementarzelle ein vermutetes Inselwachstum. Die Belegung in der gesättigten 2D-Kondensatphase wurde zu  $3 \pm 0,5$  H<sub>2</sub>O-Molekülen pro Natriumkation bzw.  $4 \pm 0,5$  Molekülen pro Kaliumkation bestimmt. Das Belegungsverhältnis entspricht dem Flächenverhältnis der Oberflächenelementarzellen, so daß vermutlich vergleichbare Belegungen auf beiden Substraten vorliegen. Die Ergebnisse stimmen mit keinem der bisherigen Strukturvorschläge überein, werden aber durch aktuelle Untersuchungen gestützt.

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit der Adsorption von Salicylsäure auf NaCl(100)- und KCl(100)-Oberflächen. Die erhaltenen FTIR-Spektren zeigen bei 200 K ein signifikant unterschiedliches Wachstumsverhalten auf den beiden Substraten. Hinweise für eine Salzbildung konnten nicht befunden werden. Die Signalintensitäten und Frequenzen entsprechen am NaCl dem Aufwachsen eines Salicylsäure-Festkörpers; alle charakteristischen Signale konnten den Schwingungen der Salicylsäure zugeordnet werden. Belegungen im Monolagenbereich konnten nicht untersucht werden. Bei der Adsorption auf KCl-Oberflächen konnte keine eindeutige Signalzuordnung getroffen werden. Nach Desorption durch Probenerwärmung zeigten die XP-Spektren am NaCl eine chemisorbierte Restbelegung; am KCl konnte lediglich aufgrund verringerter kinetischer Energien der Substratphotoelektronen auf eine Beeinflussung der Oberfläche geschlossen werden. Eine erneute Belegung der Substratoberfläche führt bei beiden Substraten zu identischen IR-Signalen des Salicylsäure-Festkörpers. Die XP-Spektren weisen nach Salicylsäure-Adsorption auf vergrößerte Oberflächen-Leitfähigkeiten bei beiden Substraten hin.

**Schlagworte:**

Oberflächenforschung, Physisorption, Chemisorption, Wasserstoffbrücken, Isolator-  
Einkristallflächen, IR-Spektroskopie, XP-Spektroskopie

## Abstract

Within the scope of this work the adsorption of water on NaCl(100)- and KCl(100)-single crystal cleavage planes has been investigated by means of polarization FTIR surface spectroscopy in ATR-geometry at temperatures near 150 K. On the NaCl crystal absorptions at  $1650\text{ cm}^{-1}$  were assigned to the  $\nu_2$ -bending vibrations of the adsorbate for the first time, what could be seen as a hint for non-dissociative adsorption of water. Besides, the presence of free OH-groups with a perpendicular orientation to the NaCl surface could be proved by absorptions at  $3710\text{ cm}^{-1}$ . An increase of coverage from saturated 2D phase up to the 3D solid doesn't seem to influence the amount of molecules with free OH-groups. These absorptions are missing on the KCl crystal. Presumably the difference of signal boosting on both crystals is a reason for this. Island growth of the  $\text{H}_2\text{O}$  unsaturated 2D phase, with one molecule per NaCl surface cell, has been verified by the frequencies and half widths in the range of the stretching vibrations. The coverage rose up to  $3 \pm 0,5$  molecules per sodiumkation or  $4 \pm 0,5$  molecules per potassiumkation in saturated 2D phases. This ratio of coverage is due to the ratio of the both unit cell areas. So the coverages should be comparable. None of the structures for water adsorption found in the literature compare with these results which were supported by other new measurements.

The second part of this work deals with the adsorption of salicylic acid on NaCl(100) and KCl(100) single crystal cleavage planes. There are significant differences in the way of growth shown in FTIR spectras at 200 K for the coverage on the both crystal planes. No signs for the building of a salt could be found. Intensities and frequencies of the absorptions on NaCl correspond to the building of solid salicylic acid. All characteristic signals could be assigned to typical absorptions of salicylic acid. Coverages in the range of a saturated 2D phase could not be realized. On the KCl single crystal cleavage planes no clear classification could be found for the absorptions. After desorption by heating the probes there is still a chemisorbed coverage remaining which could be shown by x-ray spectras on NaCl planes. For KCl planes there is only a decrease in kinetical energy of the photoelectrons which indicates an influence of the crystal by salicylic acid after desorption. Re-covering the crystal planes leads to identical IR-absorptions similar to solid salicylic acid on both kinds of crystal. Salicylic acid adsorbed on NaCl(100) or KCl(100) single crystal planes causes an increase of surface conductivity which is the most important result of the x-ray-measurements.

**Key words:**

surface science, physisorption, chemisorption, hydrogen bonding, insulator single crystal surfaces, IR-spectroscopy, X-ray spectroscopy

# Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Aufgabenstellung .....	1
2 Untersuchungsmethoden .....	3
2.1 Polarisations-Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) .....	3
2.1.1 Qualitative Analyse der FTIR-Spektren .....	4
2.1.2 Quantitative Analyse der FTIR-Spektren .....	5
2.2 Grundlagen der ATR-Spektroskopie .....	8
2.2.1 Quantitative Analyse der ATR-Spektren .....	11
2.2.1.1 Bestimmung des Verstärkungsfaktors $g$ .....	14
2.3 Röntgenphotoemission .....	15
2.3.1 Qualitative Analyse von XPS-Peaks.....	18
2.3.2 Quantitative Analyse von XPS-Peaks.....	19
2.3.2.1 Bestimmung der mittleren freien Weglänge $\lambda_m$ .....	21
3 Experimenteller Aufbau und Vorarbeiten.....	24
3.1 Messungen am Adsorptionssystem Salicylsäure/NaCl(100) bzw. KCl(100).....	24
3.1.1 UHV-Pumpstand für XPS- und IR-Messungen am Bruker 113v-Spektrometer ...	24
3.1.1.1 XPS-Ebene.....	25
3.1.1.2 FTIR-Ebene.....	26
3.1.1.3 Gaseinlaßbereich.....	27
3.1.2 Das FTIR-Interferometer IFS 113v.....	28
3.1.3 Detektoren .....	29
3.2 Messungen am Adsorptionssystem Wasser/NaCl(100) bzw. Wasser/KCl(100).....	30
3.2.1 Pumpstand für IR-Messungen am Bruker IFS 120 HR.....	30
3.2.2 Das Interferometer IFS 120 HR.....	31
3.3 Vorarbeiten .....	33
3.3.1 Probencharakterisierung .....	33
3.3.2 Thermoelementeichung.....	33
3.4 Versuchsdurchführung .....	34

4 Substanzen I: NaCl, KCl und H <sub>2</sub> O .....	35
4.1 Die Substrate Natriumchlorid und Kaliumchlorid .....	35
4.1.1 Probencharakterisierung.....	38
4.2 Das Adsorptiv Wasser .....	39
4.2.1 IR-spektroskopische Daten .....	41
5 Zur Adsorption von Wasser auf NaCl(100)- und KCl(100)-Spaltflächen .....	44
5.1 Stand der Forschung.....	44
5.2 PIRSS-Untersuchungen am System H <sub>2</sub> O/NaCl(100) in ATR-Geometrie.....	51
5.2.1 Die Streckschwingungen der 2D-Kondensatphase .....	53
5.2.2 Der Knickschwingungsbereich .....	58
5.2.3 Die Streckschwingungen der 3D-Kondensatphase .....	60
5.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse .....	64
5.3 PIRSS-Untersuchungen am System H <sub>2</sub> O/KCl(100) in ATR-Geometrie .....	66
5.3.1 Der Streckschwingungsbereich der 2D-Kondensatphase.....	67
5.3.2 Der Streckschwingungsbereich der 3D-Kondensatphase.....	69
5.3.3 Koadsorption von Kohlenmonoxid und Wasser auf einer KCl(100)-ATR-Fläche	73
5.3.4 Zusammenfassung der Ergebnisse .....	77
5.4 FTIR-Untersuchungen zur Adsorption von Wasser bei Raumtemperatur .....	78
5.5 Vergleich der Ergebnisse beider Substrate.....	83
6 Das Adsorptiv Salicylsäure .....	86
6.1 Kristallstruktur der Salicylsäure .....	87
6.2 IR-spektroskopische Betrachtungen.....	89
6.2.1 Zuordnung der phenolischen Normalschwingungen .....	90
6.2.2 Zuordnung der Schwingungen des Carboxyl-Substituenten.....	94
6.2.3 Das IR-Spektrum der Salicylsäure.....	94
6.2.4 Beeinflussung der Bandenlage durch Veränderung der funktionellen Gruppen ...	97
6.2.4.1 Salzbildung .....	98
6.2.4.2 Komplexierung.....	99

7 Untersuchungen zur Adsorption von Salicylsäure an NaCl(100)- und KCl(100)-Flächen.	102
7.1 Stand der Forschung .....	102
7.2 Salicylsäure auf NaCl(100)-Spaltflächen .....	106
7.2.1 Desorption der Salicylsäure von der NaCl(100)-Spaltfläche .....	107
7.2.2 Adsorption von Salicylsäure auf die NaCl(100)-Spaltfläche.....	109
7.2.3 Adsorption von Salicylsäure auf vorbelegte NaCl(100)-Flächen .....	122
7.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse .....	127
7.3 Salicylsäure auf KCl(100)-Spaltflächen.....	129
7.3.1 Adsorption von Salicylsäure auf die KCl(100)-Spaltfläche .....	130
7.3.2 Adsorption von Salicylsäure auf schon einmal belegte KCl(100)-Flächen .....	137
7.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse.....	141
7.4 Vergleich der Ergebnisse beider Substrate .....	142
8 Zusammenfassung und Ausblick.....	144
9 Anhang .....	148
9.1 Gewählte Parameter für Messungen am Bruker IFS 120 HR-Spektrometer.....	148
9.1.1 Wasser/NaCl(100).....	148
9.1.2 Wasser/KCl(100).....	149
9.1.3 Wassermessungen bei Raumtemperatur .....	150
9.2 Gewählte Parameter für Messungen am Bruker IFS 113v-Spektrometer .....	151
9.2.1 Salicylsäure/NaCl(100) und Salicylsäure/KCl(100) .....	151
9.3 Parameter für die XPS-Aufnahmen am Leybold-Heraeus LH 10.....	151
9.4 Trocknen der Salicylsäure .....	152
10 Literaturverzeichnis.....	153





## **1 Einleitung und Aufgabenstellung**

Fast ein Jahrhundert lang wurden die durch Bergbau aus unterirdischen Lagerstätten geförderten Rohsalze aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit der verschiedenen Mineralien getrennt [1]. Dieses Verfahren eignet sich gut, wenn das Gemenge z.B. nur KCl und NaCl enthält; bei Anwesenheit weiterer Mineralien, wie z.B.  $MgCl_2$ , verändert sich der Löslichkeits-Temperatur-Koeffizient des NaCl derart, daß kein reines KCl beim Kristallisationsprozeß abgeschieden wird. In den 60er Jahren wurde für diese Problematik von der Kali und Salz GmbH, Kassel, ein elektrostatisches Trockentrennverfahren (ESTA) entwickelt, bei dem das Rohsalz zu Teilchen mit etwa 0,5-2 mm Durchmesser vermahlen, getrocknet und intensiv mit einem Konditionierungsmittel vermischt wird. Anschließend erfolgt eine triboelektrische Aufladung bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur. Eine Trennung der unterschiedlich geladenen Komponenten erfolgt dann stufenweise im homogenen elektrischen Hochspannungsfeld mehrerer elektrostatischer Freifallscheider; unter Umständen muß zwischen den Stufen das Konditionierungsmittel, die Temperatur und/oder die Luftfeuchte geändert werden, um optimale Trennergebnisse zu erzielen. Es ist auch möglich, nur eine Komponente nach dem ESTA-Verfahren abzutrennen und für die anderen Stufen auf nass-chemische Verfahren zurückzugreifen. Gerade bei der NaCl-Abtrennung aus Mehrkomponentensystemen ist das trockenchemische ESTA-Verfahren für die Vermeidung NaCl-haltiger Abwässer eine umweltpolitisch hoch aktuellen Zielsetzung.

Im Laufe der technologischen Entwicklung elektrostatischer Trennverfahren wurde eine Vielzahl organischer Substanzen gefunden, die, in Konzentrationen von 50-100 ppm als Lösung auf Salzgemische oder sogar Gemische mit Tonverunreinigungen gesprüht, zu ausgezeichneten Trennergebnissen führten. Die Aufladung und damit die Art der an den Elektroden abgeschiedenen Mineralien läßt sich dabei nicht nur durch die Wahl der Reagenzien, sondern auch über die Temperatur und die Luftfeuchte regulieren; beispielsweise lädt sich NaCl gegen KCl bei Konditionierung mit Salicylsäure positiv auf, sofern die relative Luftfeuchte bei 12-15 % liegt, bei < 5 % Feuchte dagegen trotz Konditionierung negativ.

Die Ursachen und Mechanismen der Kontaktaufladung sind bislang nicht bekannt; wichtige Fragestellungen sind hier z.B.:

- ⇒ warum werden Mineralteilchen artspezifisch aufgeladen?
- ⇒ warum beeinflussen Konditionierungsmittel diesen Vorgang?
- ⇒ wie wirken adsorbierte Konditionierungsmittel auf den interfazialen Ladungstransfer?

Ziel der vorliegenden Arbeit waren Beiträge zur Klärung eben dieser Fragen. Adsorption an definierten Isolator-Einkristallobereflächen wird im Arbeitskreis HEIDBERG seit mehr als einer Dekade untersucht. Als Methode kam dabei hauptsächlich die nicht-destruktive Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie mit polarisiertem Licht zum Einsatz; daneben wurden aber auch die Beugung langsamer Elektronen sowie die Röntgen-Photoelektronen-spektroskopie genutzt. Das Potential dieser Methoden wurde insbesondere in den Systemen CO [2, 3, 4, 5, 6] und CO<sub>2</sub> [3, 4, 7, 8, 9, 10, 11] demonstriert. Dabei wurden so detaillierte Ergebnisse für die Struktur, die Adsorbatgeometrie, die Schwingungszustände und weitere Informationen zur Thermodynamik gefunden, daß diese Systeme quasi zu *Modellsystemen der Physisorption* wurden.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die bereits vorliegenden Erkenntnisse zur Adsorption von H<sub>2</sub>O auf NaCl(100)- und KCl(100)-Spaltflächen sowie zur Adsorption von Salicylsäure auf diesen Substratoberflächen erweitert werden. Insbesondere über das System Salicylsäure/NaCl(100) liegen bisher wenige Informationen vor. Mittels polarisationsabhängiger Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie sollte hier die zunehmende Belegung der Kristalloberefläche mit Salicylsäure verfolgt und über die Polarisationsabhängigkeit der Signale die Ausrichtung der Moleküle auf der Oberfläche bestimmt werden; über Messungen mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie sollte dabei die Absolutbelegung der Oberfläche abgeschätzt und über eventuelle Änderungen der Bindungsenergien der Photoelektronen Schlüsse auf Oberflächenreaktionen getroffen werden.

Die hieraus erhaltenen Ergebnisse sollten dann mit denen der ersten spektroskopischen Untersuchungen zur Adsorption von Salicylsäure an KCl(100)-Oberflächen verglichen werden, um durch mögliche Unterschiede Hinweise für das unterschiedliche Verhalten der Mineralien nach der Konditionierung zu erhalten.

## 2 Untersuchungsmethoden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die Untersuchung der Adsorption von Wasser und Salicylsäure auf NaCl(100)- und KCl(100)-Einkristalloberflächen die Möglichkeiten der Schwingungsspektroskopie mittels Fourier-Transform-Infrarot-Technik, sowohl in Transmissions- (FTIR) als auch in Totalreflexions-(ATR)-Geometrie, sowie der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) genutzt. Im folgenden wird eine kurze Einführung in diese Methoden und die mit ihrer Hilfe zu erhaltenden Ergebnisse gegeben.

### 2.1 Polarisations-Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

Die Schwingungsspektroskopie ist eine der nützlichsten Methoden zur Charakterisierung von Adsorptionssystemen. So steht die Intensität des Signals in Beziehung zur Anzahl der adsorbierten Moleküle bzw. zur Oberflächenbedeckung. Die beobachteten Schwingungsfrequenzen und Bandenformen beinhalten Informationen bzgl. Adsorbat-Adsorbat- und Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen. Durch Vergleich zwischen adsorbiertem und nicht adsorbiertem Stoff können Aussagen über Kraftkonstanten, Bindungsgeometrien, Adsorptionsmechanismen (Physisorption/Chemisorption) etc. gemacht werden.

Als klassisches Verfahren zur Untersuchung von Molekülschwingungen auf Isolatoren dient die Transmissions-Infrarotspektroskopie. Dabei wird die Probe von elektromagnetischen Wellen durchstrahlt. Für Adsorptionssysteme setzt dies ein für den interessierenden Frequenzbereich transparentes Substrat voraus. Ein Vorteil der Infrarotspektroskopie gegenüber anderen Verfahren zur Untersuchung von Molekülschwingungen ist das ausgezeichnete Auflösungsvermögen der hochentwickelten kommerziellen **Fourier-Transform-Infrarot**-spektrometer ( $0,01 \text{ cm}^{-1}$  für FTIR). Für die Oberflächenforschung ist außerdem entscheidend, daß es sich hierbei um eine auf die zu untersuchenden Systeme nicht invasiv wirkende Methode handelt. Die Grundlagen der FTIR-Spektroskopie wurden ausführlich in der Monographie von Griffiths und de Haseth [12] sowie in den Arbeiten von Herres und Gronholz [13] dargestellt, so daß im folgenden lediglich kurz auf die für die Spektrenauswertung relevanten Punkte eingegangen wird.

### 2.1.1 Qualitative Analyse der FTIR-Spektren

Die Eigenfrequenz einer Schwingung wird im Modell des zweiatomigen harmonischen Oszillators durch eine einfache Verknüpfung von Kraftkonstante (Bindungsstärke)  $k$  und reduzierter Masse  $\mu$  beschrieben:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \underline{1}$$

Die Adsorption eines Moleküls an eine Substratoberfläche führt zu einer Schwächung der benachbarten Bindungen im Molekül und somit zu einer Änderung der Schwingungsfrequenz. Aus einem Vergleich der Schwingungsfrequenzen von adsorbiertem und freiem Molekül (in der Gasphase) können Rückschlüsse auf den Bindungszustand des Moleküls gezogen werden. Beim Vorliegen einer Physisorption bewirken die schwachen Wechselwirkungen im allgemeinen kleine Frequenzverschiebungen. Die Richtung der Verschiebung kann einen Hinweis auf den Bindungszustand des Moleküls liefern: so wird z.B. für CO bei einer Rotverschiebung auf eine Bindung zum Substrat über das Sauerstoffatom, bei einer Blauverschiebung auf eine Bindung über das Kohlenstoffatom geschlossen [14, 15, 16, 17, 18].

Für Chemisorptionssysteme werden gewöhnlich deutlich größere Frequenzänderungen beobachtet; Verschiebungen um einige zehn bis hundert Wellenzahlen zu kleineren Frequenzen lassen auf eine deutliche Schwächung der Bindung(en) im Molekül schließen.

Eine Sonderstellung hinsichtlich dieser sehr allgemeinen Betrachtungsweise nehmen Systeme mit Wasserstoffbrückenbindungen ein. Man beobachtet hier eine extreme Verbreiterung der Absorptionen sowie eine starke Rotverschiebung der Signale, obwohl die bislang an Isolatoroberflächen bestimmten Adsorptionswärmen eher im Bereich „normaler“ Physisorbate liegen.

### 2.1.2 Quantitative Analyse der FTIR-Spektren

Die gemessene maximale Intensität einer Absorption hängt von ihrer Linienform und somit sowohl von technischen Gegebenheiten, wie der Spektrometerfunktion als auch von physikalischen Parametern wie intermolekularen Wechselwirkungen ab. Aus diesem Grund benutzt man statt der maximalen Absorption die integrale Absorption  $A_{\text{int}}$ . Diese läßt sich über die Abschwächung des eingestrahnten Lichtes beim Durchgang durch die adsorbatbedeckte Probe für eine Monolagenbedeckung folgendermaßen beschreiben [19, 20, 21]

$$A_i = \frac{I_0 - I}{I_0} = \mathbf{s}(\tilde{\mathbf{n}}) \cdot \frac{N}{F \cdot \cos \alpha} \quad \underline{\underline{2}}$$

mit  $I_0, I$  = Intensität des einfallenden bzw. austretenden Strahls

$\mathbf{s}(\tilde{\mathbf{n}})$  = frequenzabhängiger Absorptionsquerschnitt pro Molekül

$N$  = Teilchenzahl

$F$  = Fläche

$\alpha$  = Winkel zwischen Strahl und Flächennormalen (Einfallswinkel)

Diese Gleichung ist allgemeingültig, solange die Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes deutlich größer als die Dicke  $d$  der absorbierenden Schicht ist.

Bei einer stärkeren Probenbedeckung mit  $m$ -Molekülschichten gilt

$$A_m = \left( \frac{I_0 - I}{I_0} \right) = 1 - \left[ 1 - \mathbf{s}_{\tilde{\mathbf{n}}} \cdot \left( \frac{N}{F \cdot \cos \alpha} \right) \right]^m \quad \underline{\underline{3}}$$

und für eine Bedeckung mit sehr vielen Schichten ( $m \gg 1$ ) erhält man das Lambert-Beersche Gesetz für Volumenabsorption

$$A_\infty = \left( \frac{I_0 - I}{I_0} \right)_\infty = 1 - \exp \left\{ - \mathbf{s}_{\tilde{\mathbf{n}}} \cdot \frac{N \cdot m}{F \cdot \cos \alpha} \right\} \quad \underline{\underline{4}}$$

Diese einfachen Beschreibungen berücksichtigen jedoch nicht die Orientierung des Moleküls relativ zur Oberfläche bzw. zu ihren elektrischen Feldern. Der Absorptionsquerschnitt ist dann richtungsabhängig, was bei Messungen in Abhängigkeit vom Einfallswinkel von Bedeutung

ist. Unter Berücksichtigung der Wahrscheinlichkeit einer Lichtabsorption und der daraus resultierenden Anregung der Moleküle vom Grundzustand in einen angeregten Zustand ergibt sich [10, 22]

$$A_{int} = s_{int} \cdot G \cdot \frac{N}{F \cdot \cos \alpha} \quad \underline{5}$$

Der richtungsabhängige Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{int}$  beinhaltet dabei u. a. die Schwingungspolarisierbarkeit;  $G$  ist ein Faktor, der die Orientierung des Übergangsdipolmomentes zum elektrischen Feld und bei Adsorbaten auch die relative Stärke des Feldes an der Oberfläche berücksichtigt.  $G$  kann berechnet werden, so daß ein Vergleich von Meßergebnissen mit theoretisch vorhergesagten Werten Rückschlüsse über die mittlere Anordnung von Molekülen an der Oberfläche zuläßt.

Im allgemeinen sind jedoch weder der Adsorptionsquerschnitt der Moleküle noch die Teilchendichte auf der Oberfläche genau bekannt. Zur Bestimmung der Orientierung eines adsorbierten Moleküls ist es deshalb günstiger, zunächst nicht die absoluten Intensitäten sondern ihre Polarisationsabhängigkeit zu betrachten. Bei nicht-senkrechter Einstrahlung auf die Oberfläche ist das Verhältnis der integralen Absorptionen bei s- und p-Polarisation  $A_s/A_p$ , d.h. bei Polarisierungen mit senkrecht und parallel zur Ebene orientierten elektrischen Feldvektoren des eingestrahlt Lichtes, charakteristisch für eine bestimmte Dipolorientierung. Der Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente kann prinzipiell aus diesem Verhältnis direkt abgeleitet werden. Abb. 1 verdeutlicht die Geometrie bei der polarisationsabhängigen Infrarot-Spektroskopie (**PIRSS** = **Polarized InfraRed Surface Spectroscopy**). Die großen Pfeile definieren die Kristallrichtungen, die kleineren den Einfallswinkel und den Polarisationswinkel (hier entsprechen die Pfeile den verschiedenen Orientierungen des elektrischen Feldvektors). Der Einfallswinkel  $\alpha$  liegt für die Bestimmung der Orientierung einzelner Moleküle vorzugsweise im Bereich um  $50^\circ$ , da hier die Empfindlichkeit in allen drei Raumrichtungen von vergleichbarer Größenordnung ist [10].

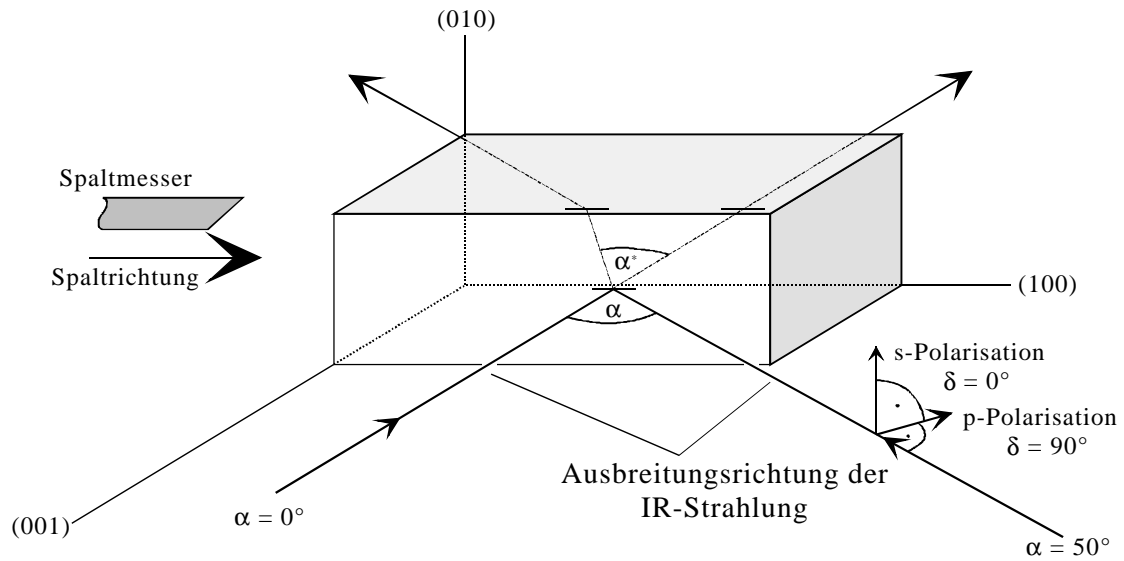


Abb. 1: Geometrie bei der Polarisations-IR-Spektroskopie (nach [11])

Aus dem Verhältnis  $A_s/A_p$  der integralen Absorption des s- bzw. p-polarisierten Lichtes kann der Neigungswinkel  $\vartheta$  des Übergangsdipolmoments der adsorbierten Moleküle bezüglich der Oberfläche über Gleichung 6 berechnet werden. Voraussetzung hierfür ist allerdings eine gleichmäßige Belegung von Vorder- und Rückseite der Substratoberfläche.

$$\frac{A_s}{A_p} = \frac{(1+Q) \cdot \cos^2 J}{2 \cdot (1+Q \cdot n^2) \left( \sin^2 a \cdot \sin^2 J + \frac{Q}{2} \cdot \cos^2 a \cdot \cos J \right)} \quad \underline{6}$$

mit  $\alpha$  = Einfallswinkel des Infrarotlichts (hier:  $50^\circ$ )

$n$  = Brechungsindex des Substrates

und 
$$Q = \frac{\sqrt{n^2 - \sin^2 a}}{n^2 \cdot \cos a} \quad \underline{7}$$

Abb. 2 verdeutlicht diese Abhängigkeit des  $A_s/A_p$ -Verhältnisses vom Neigungswinkel bei Domänen gleichverteilung für NaCl(100)- und KCl(100)-Einkristallflächen:

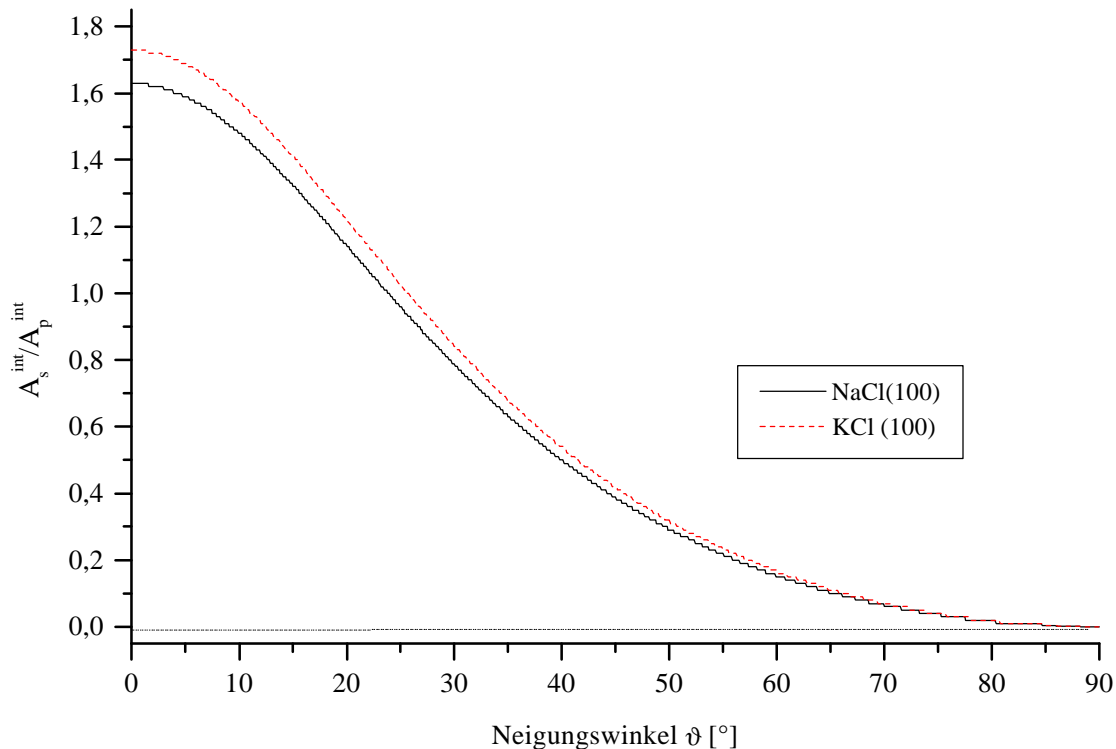


Abb. 2: Theoretisches  $A_s^{int}/A_p^{int}$ -Verhältnis als Funktion des Neigungswinkels in Transmissionsgeometrie mit  $\alpha = 50^\circ$  (aus [6])

Weitere Ausführungen hierzu sind bei KÜHNEMUTH [10] und HUSTEDT [11] zu entnehmen.

## 2.2 Grundlagen der ATR-Spektroskopie

Obwohl die heutigen FTIR-Spektrometer eine hohe Empfindlichkeit aufweisen, sind bei sehr schwachen Absorptionssignalen spezielle Techniken zur Signalverstärkung erforderlich. Im einfachsten Fall können mehrere mit Gas belegte Kristalle hintereinander angeordnet werden, so daß die Zahl der Schichten, die den Lichtstrahl abschwächen, vergrößert wird. Allerdings werden experimentelle Grenzen bzgl. Probenhalterung, Kühlung, Strahlführung u.a. schnell erreicht. Eine andere Möglichkeit der Signalverstärkung bietet die im Rahmen dieser Arbeit



für die PIRS-Spektren des Systems  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}(100)$  und  $\text{H}_2\text{O}/\text{KCl}(100)$  genutzte ATR-Technik (**A**ttenuated **T**otal **R**eflection = abgeschwächte Totalreflexion) [23, 24]. Der Hauptvorteil dieser Technik liegt neben einer deutlichen Signalverstärkung in einem verbesserten Signal/Rausch-Verhältnis (SNR) der betrachteten Infrarot-Absorptionen.

Der Grenzwinkel der Totalreflexion  $\alpha_c$  läßt sich nach Snellius aus den Brechungsindizes der beiden aneinandergrenzenden Medien bestimmen [25]:

$$\frac{\sin \mathbf{a}}{\sin \mathbf{a}^*} = \frac{n_2}{n_1} \Rightarrow \mathbf{a}_c^* = \arcsin \frac{n_1}{n_2} \quad \underline{\mathbf{8}}$$

Mit  $\alpha = 90^\circ$  und im Fall von Vakuum ( $n_1 = 1$ ) und NaCl ( $n_2 = 1,52$ ) erhält man aus Gleichung **8** für  $\mathbf{a}_c^*$  einen Wert von  $41,14^\circ$  und für KCl ( $n_2 = 1,47$ ) einen Wert von  $42,86^\circ$ . Bei Winkeln oberhalb dieses Wertes beobachtet man Totalreflexion; darunter wird nur ein Teil reflektiert, während die restliche Strahlung ins optisch dünnere Medium hinein gebrochen wird. Die Feldstärke im optisch dünneren Medium nimmt bei Totalreflexion exponentiell mit dem Abstand von der Grenzfläche ab. Dies kann jedoch für die Betrachtungen in dieser Arbeit vernachlässigt werden, da die vertikale Ausdehnung einer Monolage mit einigen Å verschwindend klein ist.

Um die erforderliche Geometrie der Probe zu erhalten, werden zwei Kanten eines Kristallquaders in einem Winkel von  $45^\circ$  abgesägt und die so vorbereiteten (110)-Flächen anschließend bis auf eine Rauheit von  $0,1 \mu\text{m}$  poliert. Diese Flächen dienen als Eintritts- und Austrittsebenen für den IR-Strahl. Der Kristall wird an zwei Seiten in einer trockenen  $\text{N}_2$ -Atmosphäre gespalten, um die (100)-Oberflächen für die Gasadsorption zu erhalten. Die betrachteten IR-Absorptionen entstehen durch adsorbierte Moleküle auf der Vorder- und Rückseite des Probenkristalls.

Die Gesamtzahl der Reflexionen  $z$  berechnet sich nach

$$z = \frac{l}{d} \cdot \cot \left[ 45^\circ - \arcsin \left( \frac{\sin \mathbf{a}}{n} \right) \right] \quad \underline{\mathbf{9}}$$

- mit  $l$  = zentrale Länge des Kristalls  
 $d$  = Dicke des Kristalls  
 $\alpha$  = Einfallswinkel auf die (011)-Eintrittsfläche  
 $n$  = Brechungsindex des Substrates

Abb. 3 zeigt die typische Form einer für die vielfache innere Reflexion verwendeten Probe:

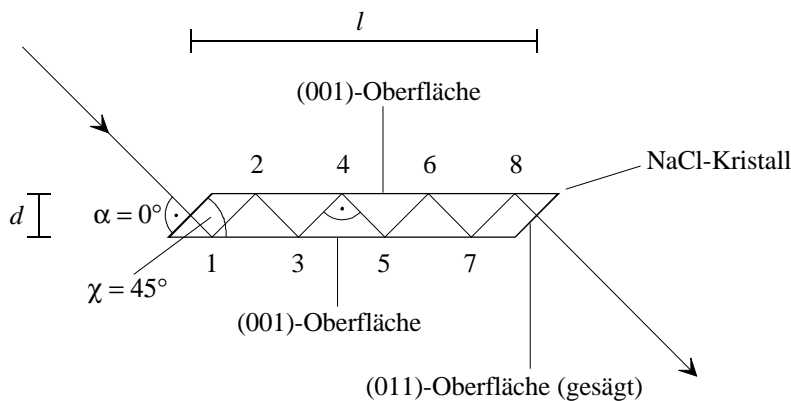


Abb. 3: Schematische Darstellung der bei der ATR-Spektroskopie vorgegebenen Geometrie für 8 innere Reflexionen (aus [11])

Durch Ausmessen des Probenkristalls erhält man für den hier verwendeten NaCl-ATR-Kristall Werte für  $l = 32,5$  mm und  $d = 3,9$  mm. In Abb. 4 ist die mittels Gleichung **9** berechnete Anzahl der Reflexionen gegen den Einfallswinkel  $\alpha$  für die in dieser Arbeit verwendeten ATR-Kristalle aufgetragen. Für den NaCl-ATR-Kristall erhält man 8 innere Reflexionen unter einem Einfallswinkel  $\alpha$  von  $1,8^\circ$ . Die Bestimmung beim ATR-Kristall des Substrats KCl ergibt die Werte  $l = 31,0$  mm und  $d = 3,7$  mm. Damit lassen sich 6 Reflexionen bei einem Einfallswinkel  $\alpha = 13,9^\circ$  erhalten.

Die rechte Grafik in Abb. 4 zeigt, dass auch für den KCl-Kristall theoretisch mehr als 6 innere Reflexionen durch Verringerung des Einfallswinkels  $\alpha$  realisierbar gewesen wären. Allerdings wies der verwendete Kristall nach dem Ausheizen einen feinen Riss auf, so daß bei optimaler Justierung nur 6 Reflexionen möglich waren.

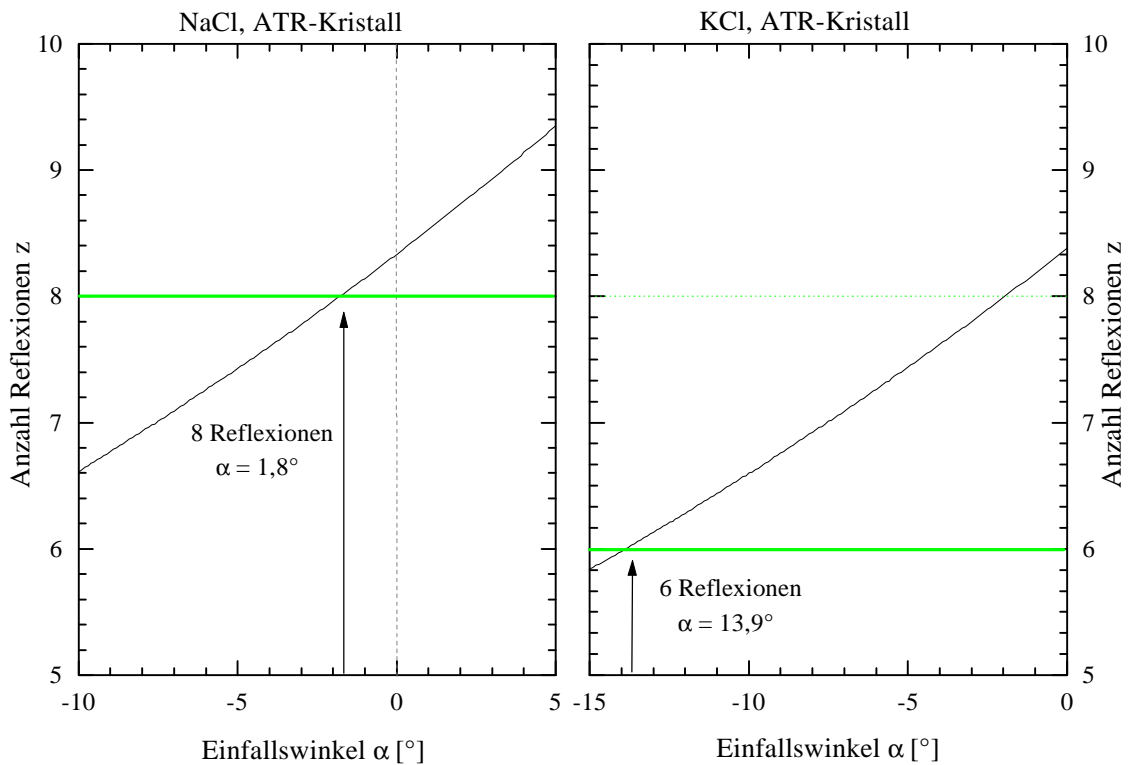


Abb. 4: Auftragung der berechneten Reflexionen gegen den Einfallswinkel für die verwendeten ATR-Kristalle (aus [6])

### 2.2.1 Quantitative Analyse der ATR-Spektren

Die integrale Absorption ist eine Funktion des Quadrates des Skalarproduktes zwischen dem Übergangsdipolmoment der adsorbierten Moleküle und dem Vektor des elektrischen Feldes der Oberfläche. Daher eignet sich polarisierte ATR-Spektroskopie wie auch die Transmissionspektroskopie zur Ermittlung der Orientierung der Übergangsdipolmomente adsorbierter Moleküle und bei Kenntnis der Normalkoordinaten zur Bestimmung der eigentlichen Molekülorientierung auf der Oberfläche. Eine der Bedingungen ist die Kenntnis der exakten Werte der elektrischen Feldkomponenten  $E_q$  der evaneszenten Welle an der Oberfläche [11]. Diese Werte hängen vom Brechungsindex  $n$ , vom Einfallswinkel  $\alpha_c^*$  und von der Polarisation des eingestrahlten IR-Lichtes ab ( $\delta = 90^\circ$  in p-Polarisation und  $\delta = 0^\circ$  in s-Polarisation). Die Quadrate der relativen Feldstärkekomponenten an der Kristalloberfläche bei Totalreflexion ergeben sich nach [6, 11] zu:

$$e_{Tx}^2 = \frac{1}{n} \cdot \frac{4 \cdot (\sin^2 \mathbf{a}^* - n^{-2}) \cdot \cos^2 \mathbf{a}^*}{(1 - n^{-2}) \cdot [(1 + n^{-2}) \cdot \sin^2 \mathbf{a}^* - n^{-2}]} \cdot \sin^2 \mathbf{d} = f_x^2(T) \cdot \cos^2 \mathbf{a}^* \cdot \sin^2 \mathbf{d}$$

$$e_{Ty}^2 = \frac{1}{n} \cdot \frac{4 \cdot \cos^2 \mathbf{a}^*}{(1 - n^{-2})} \cdot \cos^2 \mathbf{d} = f_y^2(T) \cdot \cos^2 \mathbf{d} \quad \underline{\underline{10}}$$

$$e_{Tz}^2 = \frac{1}{n} \cdot \frac{4 \cdot \sin^2 \mathbf{a}^* \cdot \cos^2 \mathbf{a}^*}{(1 - n^{-2}) \cdot [(1 + n^{-2}) \cdot \sin^2 \mathbf{a}^* - n^{-2}]} \cdot \sin^2 \mathbf{d} = f_z^2(T) \cdot \sin^2 \mathbf{a}^* \cdot \sin^2 \mathbf{d}$$

Die Signalverstärkung beruht in der ATR-Spektroskopie auf zwei verschiedenen, voneinander unabhängigen Faktoren: zum einen auf der Verstärkung des elektrischen Feldes der einfallenden Strahlung an der Oberfläche und zum anderen auf der Anzahl der Reflexionen. Betrachtet man die Quadrate der relativen Feldstärkekomponenten bei Transmission und Totalreflexion als Funktion des Einfallswinkels  $\alpha$ , so zeigt sich eine besondere Verstärkung der z-Komponente [11].

Die Gesamtabsorption als Funktion der Wellenzahl bei Totalreflexionsgeometrie  $A_{ATR}(\tilde{\mathbf{n}})$  ergibt sich für  $z$  innere Reflexionen in Analogie zur Transmissionsgeometrie nach der folgenden Gleichung aus der Absorption  $A_i(\tilde{\mathbf{n}})$  bei einer einzelnen inneren Reflexion:

$$A_{ATR}(\tilde{\mathbf{n}}) = 1 - (1 - A_i(\tilde{\mathbf{n}}))^z \quad \underline{\underline{11}}$$

Zur Erleichterung der quantitativen Auswertung der gemessenen IR-Spektren sollte bei größeren Peakintensitäten die sogenannte transformierte Absorption  $A_{ATR, tr}$  zu Grunde gelegt werden

$$A_{ATR, tr}(\tilde{\mathbf{n}}) = z \cdot A_i(\tilde{\mathbf{n}}) = z \cdot [1 - \sqrt[3]{1 - A_{ATR}(\tilde{\mathbf{n}})}] \quad \underline{\underline{12}}$$

Der Wert der Absorption  $A_i(\tilde{\mathbf{n}})$  für eine Reflexion kann damit leicht aus der experimentell gewonnenen integralen Absorption  $A_{ATR}(\tilde{\mathbf{n}})$  ermittelt werden.

Analog zu den Messungen in Transmissionsgeometrie kann auch bei ATR-Messungen aus der Berechnung des  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnisses die Bestimmung der Neigungswinkel  $\vartheta$  der Dipolmomente der einzelnen Absorptionen erfolgen. In Abb. 5 ist das theoretische  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis als Funktion des Neigungswinkels für die NaCl(100)-ATR-Kristalloberfläche und für die KCl(100)-ATR-Kristalloberfläche aufgetragen. Der starke Einfluß des Einfallswinkels  $\alpha^*$  relativ zur (100)-Fläche auf das  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis bei  $\vartheta < 15^\circ$  ist deutlich zu erkennen. Die Vergrößerung dieses Winkels von  $46,2^\circ$  (NaCl-Kristall) auf  $54,4^\circ$  (KCl-Kristall) führt zu einer Verringerung der  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Werte.

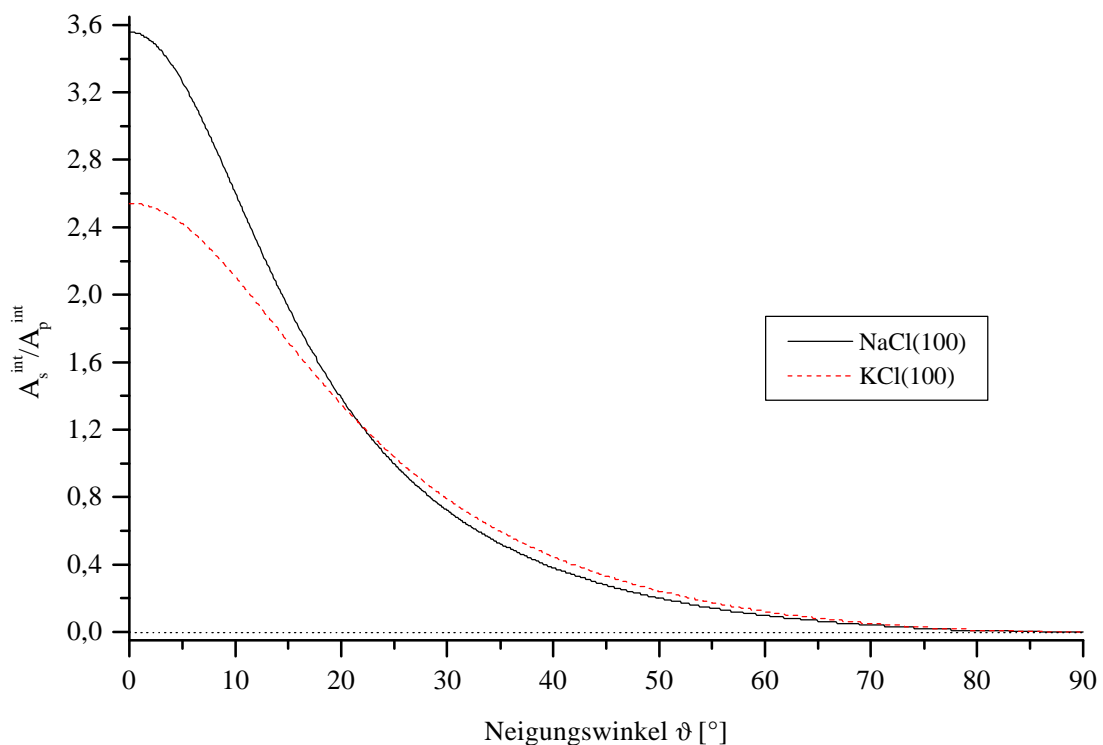


Abb. 5: Theoretisches  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis als Funktion des Neigungswinkels bei Domänengleichverteilung in ATR-Geometrie (aus [6])

Mit den Gleichungen **10** für die Quadrate der relativen Feldstärkekomponenten an der Kristalloberfläche ergibt sich für das  $A_s^{int}/A_p^{int}$ -Verhältnis bei Messungen in ATR-Geometrie

$$\frac{A_s^{int}}{A_p^{int}} = \frac{f_y^2(T) \cdot \cos^2 J}{f_x^2(T) \cdot \cos^2 J \cdot \cos^2 \mathbf{a}^* + 2 \cdot f_z^2(T) \cdot \sin^2 J \cdot \sin^2 \mathbf{a}^*} \quad \mathbf{13}$$

Für die Absorption auf einer Kristallseite gilt bei Totalreflexion in s-Polarisation

$$A_s^{int} = \frac{1}{2} \cdot \frac{N}{F \cdot \cos \mathbf{a}^*} \cdot \mathbf{s}^{int} \cdot f_y^2(T) \cdot \cos^2 J \quad \mathbf{14}$$

und in p-Polarisation

$$A_p^{int} = \frac{1}{2} \cdot \frac{N}{F \cdot \cos \mathbf{a}^*} \cdot \mathbf{s}^{int} \cdot (f_x^2(T) \cdot \cos^2 J \cdot \cos^2 \mathbf{a}^* + 2 \cdot f_z^2(T) \cdot \sin^2 J \cdot \sin^2 \mathbf{a}^*) \quad \mathbf{15}$$

Ist der integrale Absorptionsquerschnitt der untersuchten Schwingung bekannt, so kann aus den integralen Intensitäten in p- und s-Polarisation und dem ermittelten Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente  $\vartheta$  mit Hilfe dieser Gleichungen eine Abschätzung der Probenbelegung (N/F) erfolgen.

### 2.2.1.1 Bestimmung des Verstärkungsfaktors $g$

Über das Verhältnis der integralen Absorptionen des betrachteten Dipolmomentes im ATR-Spektrum zu denen vergleichbarer Transmissionsspektren läßt sich der Verstärkungsfaktor  $g$  ermitteln. Außer vom Neigungswinkel  $\vartheta$  des Dipolmomentes ist  $g$  insbesondere von den gewählten Einfallswinkeln und von der Polarisation  $\delta$  der Strahlung abhängig. Abb. 6 zeigt die berechneten Werte der Verstärkung in Totalreflexion im Vergleich zu Transmission ( $\alpha = 50^\circ$ ) als Funktion des Neigungswinkels  $\vartheta$ . Unter Annahme einer Domänen gleichverteilung bleibt der Verstärkungsfaktor in s-Polarisation unabhängig vom Neigungswinkel, steigt aber mit wachsendem Einfallswinkel langsam an. Dagegen zeigt sich in p-Polarisation eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Neigungswinkel.

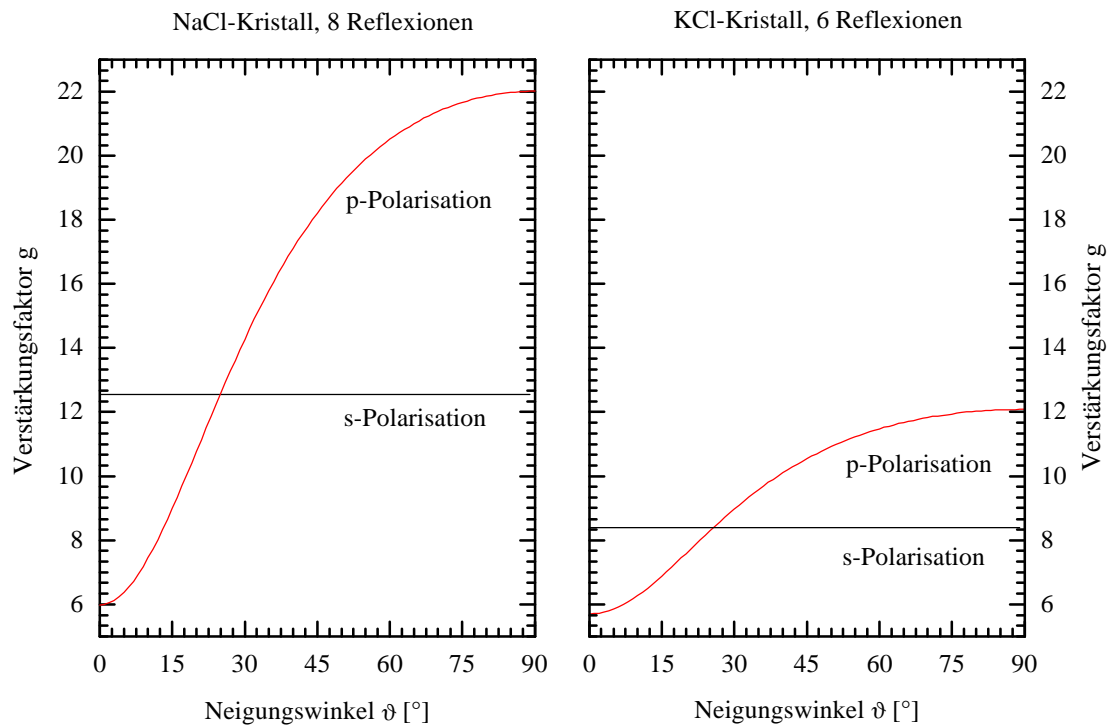


Abb. 6: Theoretischer Verstärkungsfaktor in p- und s-Polarisation für Totalreflexion im Vergleich zur Transmission als Funktion des Neigungswinkels der Dipolmomente (aus [6])

Genauere Ausführungen zur ATR-Spektroskopie finden sich u.a. in den Dissertationen von HUSTEDT [11], THOMAS [6] und VOßBERG [26].

### 2.3 Röntgenphotoemission

Zur Aufklärung von Molekülstrukturen wird häufig die Photoelektronenspektroskopie angewendet. Mit ihr mißt man die Ionisierungsenergien ( $\sim$  Bindungsenergien von Elektronen) in Molekülen nach Anregung mit Röntgen- oder UV-Strahlung. Aus diesen Meßwerten können Aussagen über die Energien der Orbitale abgeleitet werden. Setzt man das Molekül monochromatischer Strahlung aus, so werden Photoelektronen mit unterschiedlichen kinetischen Energien ausgesandt; die Energie ist dabei abhängig vom jeweiligen Ausgangsorbital.

Eine gute Methode zum Erhalt oberflächenspezifischer Informationen bietet die Spektroskopie von der Probe emittierter Elektronen nach Röntgenphotonenbeschuß. Sie eignet sich zur Untersuchung von Rumpfelektronen. Es werden energiereiche, möglichst monochromatische

Photonen, z.B. in Form von Al- oder Mg-K $_{\alpha}$  Strahlung ( $h\nu = 1486,6$  eV bzw.  $1253,6$  eV), eingestrahlt, deren Energie größer als die Bindungsenergie der Rumpfelektronen im Atom ist. Die austretenden Elektronen besitzen charakteristische kinetische Energien zwischen 100 und 1000 eV aus denen die Bindungsenergien ermittelt werden können. Diese Art der Elektronenspektroskopie wird als Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (**XPS = X-Ray Photoemission Spectroscopy** oder **ESCA = Electron Spectroscopy for Chemical Analysis**) bezeichnet [27].

Die allgemeine Bedeutung der Röntgenphotoemissionsspektroskopie liegt darin, daß durch Vergleich der experimentell beobachteten Rumpfniveaulinien mit tabellierten Werten für die elementspezifischen Bindungsenergien von Elektronen in Atomen eine Elementaranalyse des Moleküls, des Festkörpers oder der Festkörperoberfläche vorgenommen werden kann. Neben der Element-Identifizierung ist auch die Erfassung der effektiven Ladungsverteilung am Ort dieses Elements möglich. Außerdem handelt es sich an Festkörpern um eine sehr oberflächenempfindliche Methode, da die mittlere freie Weglänge der austretenden Photoelektronen häufig unter 5 nm liegt.

Unter der Voraussetzung, daß bei der Wechselwirkung zwischen der Elektronenhülle der zu untersuchenden Substanz und der Röntgenstrahlung die elektronische Struktur des Atoms bzw. Moleküls unverändert bleibt, gilt die Einstein'sche Gleichung [28] für den Photoeffekt. Die kinetische Energie ergibt sich zu

$$E_{kin} = h\nu - E_b - \Phi \quad \underline{\underline{16}}$$

mit  $\Phi$  als Austrittsarbeit des Festkörpers. Dieser zusätzliche Energiebetrag, der aufgebracht werden muß, damit das Photoelektron die Probe verlassen kann, ist die Differenz zwischen dem Fermi-niveau der Oberfläche  $E_F$  und dem Vakuumniveau  $E_{vac}$ .

$$\Phi = E_{vac} - E_F \quad \underline{\underline{17}}$$

Die Bindungsenergie  $E_b$  eines Zustandes der Energie  $E$  wird bei Festkörpern im allgemeinen nicht vom Vakuumniveau, sondern vom Fermi-niveau  $E_F$  aus gemessen, d.h.  $E_b = E - E_F$ . Die tatsächlich ermittelte Bindungsenergie ist – für den Fall fehlender Aufladung - abhängig von



statischen Effekten, zu denen die chemische Verschiebung  $\Delta E_{\text{chem}}$  und der Madelungterm  $\Delta E_{\text{Mad}}$  zählen, die die Energie des Grundzustandes beeinflussen, sowie von dynamischen Relaxationseffekten  $\Delta E_{\text{relax}}$  [29, 30].

$$E_{b,\text{eff}} = E_b + \Delta E_{\text{chem}} + \Delta E_{\text{Mad}} + \Delta E_{\text{relax}} \quad \underline{18}$$

Für die Relaxationseffekte sind dynamische Prozesse ausschlaggebend, die die energetische Lage des gemessenen Endzustandes verändern. Nachdem ein Rumpfelektron aus der Elektronenhülle durch die Einwirkung der Röntgenstrahlung ( $E = h\nu_1$ ) entfernt wurde, kann die entstandene Lücke durch ein Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt werden. Die überschüssige Energie wird in Form von Röntgenstrahlung ( $E = h\nu_2$ ) frei.

Ein anderer Relaxationsprozess besteht darin, daß die freiwerdende Energie die Emission eines weiteren Elektrons einer energetisch höheren Schale bewirkt und somit ein doppelt geladenes Ion zurückbleibt. Die kinetische Energie dieses zweiten sog. Auger-Elektrons ist unabhängig von der Energie der anregenden Röntgenstrahlung. Bei Überlagerung der Signale aus dem eigentlichen XPS- und dem Auger-Prozeß kann durch Variation der Anregungsenergie eine Verschiebung der kinetischen Energie der aus dem XPS-Prozeß stammenden Photoelektronen und somit eine Trennung der Linien erreicht werden. Beide Effekte sind in Abb. 7 illustriert. Die Bezeichnung des Auger-Prozesses erfolgt nach den Schalen der beteiligten Elektronen (z.B. K,L<sub>I</sub>,L<sub>II,III</sub>); analog ist das Orbital des emittierten Photoelektrons namensgebend für den XPS-Prozess (z.B. C 1s).

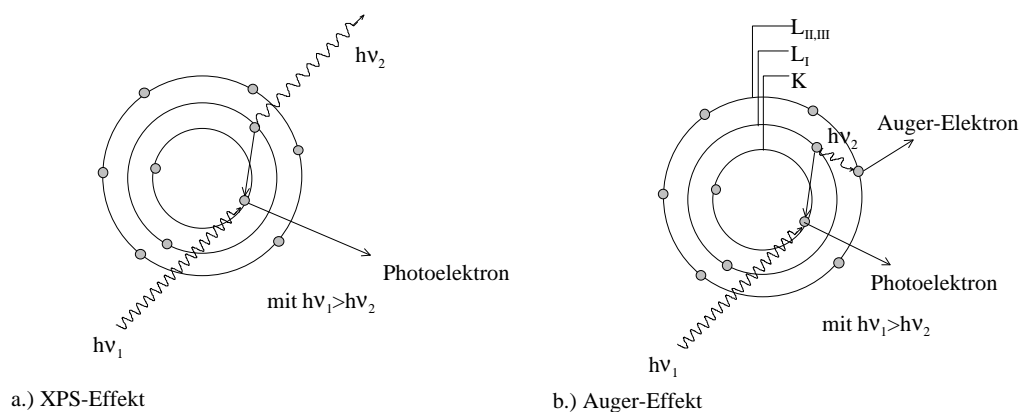


Abb. 7: Darstellung des Photoeffektes (aus [31])

a) XPS-Prozeß: Abgabe eines Photoelektrons;

b) Auger-Prozeß: Aussendung zweier Elektronen unterschiedlicher Energie

Über die chemische Verschiebung kann die effektive Ladung des Atoms und der Einfluß nächster Nachbarn bestimmt werden. Bei Untersuchungen von Molekülen, die Kohlenstoff enthalten, wird  $\Delta E_{\text{chem}}$  immer auf die Bindungsenergie eines C 1s-Elektrons in einer kovalenten C-H-Umgebung bezogen ( $E_b = 284,6 \text{ eV}$ ). Durch den Einfluß benachbarter  $\pi$ - und  $\sigma$ -Elektronenakzeptoren wird Elektronenladung partiell aus den äußeren Schichten abgezogen ( $\Delta E_{\text{chem}} > 0$ ), was zu einer effektiv höheren Bindungsenergie der tieferliegenden Rumpfelektronen führt, da sich die effektive Kernladungszahl des Kohlenstoffs für die 1s-Elektronen durch das Entfernen von Valenzelektronen erhöht. Entsprechend setzen Elektronendonorsubstituenten die Bindungsenergie herab.

Bei Untersuchungen an Isolatoroberflächen ist dabei allerdings zu beachten, daß eine Aufladung der Probe während der Messung zu einer Verschiebung des Fermi-niveaus der Probe führt und sich deshalb u.a. die Bindungsenergien nicht mehr exakt bestimmen lassen. Die Intensitäten von Elektronen aus verschiedenen Bindungszuständen relativ zueinander werden hiervon jedoch nicht beeinflusst, so daß quantitative Aussagen über Absolutbedeckungen möglich bleiben.

### 2.3.1 Qualitative Analyse von XPS-Peaks

Eine Eichung des im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten XP-Spektrometers wurde von DOHRMANN [31] durch Bestimmung der kinetischen Energie der Photoelektronen zweier Edelmetalle (Au und Cu) durchgeführt (nach [32]). Daraus wurde bei der Al- $K_{\alpha}$ -Anode für die Bindungsenergie ein Korrekturwert  $\Delta E_{\text{kor}} = + 0,8 \text{ eV}$  und für die Mg  $K_{\alpha}$ -Anode  $\Delta E_{\text{kor}} = + 1,4 \text{ eV}$  unter Berücksichtigung der jeweiligen Austrittsarbeit ermittelt. Die Berechnung der Bindungsenergie erfolgt aus der gemessenen kinetischen Energie gemäß

$$E_{BE} = h\nu + \Delta E_{\text{kor}} - E_{\text{kin}} \quad \mathbf{19}$$

Die aus Gleichung **19** bestimmte Bindungsenergie für ein emittiertes Photoelektron ist charakteristisch für ein Element. Mit Hilfe entsprechender Tabellenwerke [33] ist nicht nur eine qualitative Elementaranalyse möglich, es können auch Verbindungen XP-spektroskopisch unterschieden werden. In Abhängigkeit vom Oxidationszustand variiert beispielsweise die Bindungsenergie des Na 1s-Elektrons zwischen dem elementaren Natrium und dem Natrium-

kation um 0,2 eV, die Bindungsenergie des Eisens (Fe-2p<sub>3/2</sub>) sogar um mehr als 7 eV (Fe<sup>0</sup> = 706,7 eV, Fe<sup>II</sup> = 710,0 eV, Fe<sup>III</sup> = 714,0 eV).

### 2.3.2 Quantitative Analyse von XPS-Peaks

Die Anzahl abgespaltener Elektronen, die an einem Detektor registriert werden und damit die absolute Intensität, ist abhängig vom Wirkungsquerschnitt  $\mathbf{s}^*(h\mathbf{n})$  eines Röntgenquants für ein gegebenes Elektron einer inneren Atomschale, von der Nachweiseffizienz  $D(E_A)$ , für jedes zum Detektor gelangende Elektron und von der Teilchenzahl  $N_A(x,y,z)$  der Atomsorte A im Volumen. Nach Seah [34] ist der gemessene Photoelektronenstrom  $I_A$  eines Elements A in einem homogenen Festkörper gegeben durch

$$\begin{aligned}
 I_A = & \mathbf{s}_A^*(h\mathbf{n}) \cdot D(E_A) \cdot \int_{g=0}^p \int_{f=0}^{2p} L_A(\mathbf{g}) \\
 & \cdot \int_{y=-\infty}^{\infty} \int_{x=-\infty}^{\infty} J_0(x, y) \cdot T(x, y, z, \mathbf{g}, \mathbf{f}, E_A) \\
 & \cdot \int_{z=0}^{\infty} N_A(x, y, z) \cdot \exp\left[-\frac{z}{l \cdot \cos \mathbf{q}}\right] dz dx dy d\mathbf{f} d\mathbf{g}
 \end{aligned} \tag{20}$$

Die Funktion  $L_A(\gamma)$  für die entsprechend der Symmetrie des Herkunftorbitals winkelabhängige Intensitätsverteilung der Photoelektronen ist gegeben durch

$$L_A(\mathbf{g}) = 1 + \frac{1}{2} \cdot \mathbf{b}_A \cdot \left( \frac{3}{2} \cdot \sin^2 \mathbf{g} - 1 \right) \tag{21}$$

Bei kleiner Eingangsapertur des Analysators kann dieser Ausdruck statt des Intergrals in Gleichung 20 eingesetzt werden [34]. Der Asymmetrie-Parameter  $\beta_A$  ist eine Konstante für eine gegebene Unterschale eines bestimmten Atoms bei festgelegter Röntgenwellenlänge. Berechnete Werte für wichtige Übergänge aller Elemente können der Literatur entnommen werden [35]. Für s-Unterschalen hat  $\beta$  den Wert 2.

Werden die XP-Spektren im Modus  $\Delta E = \text{konstant}$  aufgenommen, so erhalten alle detektierten Photoelektronen die gleiche Transmissionsenergie und die Detektionsempfindlichkeit  $D(E_A)$  des Spektrometers für transmittierte Elektronen als Funktion ihrer kinetischen Energie bleibt konstant. Sie kann zusammen mit dem Ausdruck in der zweiten Zeile der Gleichung 20

zu einem gerätespezifischen Parameter  $B$  gefaßt werden. Dabei bezeichnet  $T(x,y,\gamma,\phi,E_A)$  die Analysator-Transmissions-Funktion und  $J_0(x,y)$  die für eine bestimmte Röntgenlinie am Punkt  $(x,y)$  auf der Probenoberfläche charakteristische Flußdichte, die bei gleichmäßig ausgeleuchteter Probe ebenfalls als konstant angesehen werden kann.

Bei einer reinen Substanz  $A$  oder für ein im Festkörper homogen verteiltes Element  $A$  (bei unendlicher Ausdehnung in  $z$ -Richtung) ergibt das letzte Integral in Gleichung **20**:

$$\int_{z=0}^{\infty} N_A(x, y, z) \cdot \exp\left\{-\frac{z}{I_m(E_A) \cdot \cos \mathbf{q}}\right\} dz = N_A^{\infty} \cdot I_m^A(E_A) \cdot \cos \mathbf{q} \quad \underline{\underline{22}}$$

Letztendlich vereinfacht sich der Ausdruck für den gemessenen Photoelektronenstrom eines Referenzstandards mit den gemachten Annahmen zu [36]

$$I_A^{\infty} = \frac{\mathbf{s}^*(h\nu) \cdot B \cdot L_A(\mathbf{g}) \cdot N_A^{\infty} \cdot I_m^A(E_A) \cdot \cos \mathbf{q}}{E_A} \quad \underline{\underline{23}}$$

Der gerätespezifische Parameter  $B$  wurde von OPPERMANN zu  $B = (5,7 \pm 1,2) \cdot 10^4$  counts\*s<sup>-1</sup>\*(eV)<sup>2</sup>\*nm<sup>-2</sup> aus den integralen Intensitäten der reinen Si(111)-Oberfläche bestimmt [37]. Mit diesem Parameter lassen sich die Referenzintensitäten für alle anderen Elemente berechnen, und dann läßt sich die Anzahl adsorbierter Monolagen abschätzen. Ist die Referenzintensität des Festkörpers eines Stoffes bekannt, kann die gemessene Intensität eines Probensignals damit korreliert werden. Die gerätespezifische Konstante  $B$  wird dann nicht benötigt, sofern beide Intensitäten bei Verwendung des Nachweissystems unter gleichen Bedingungen ermittelt wurden.

Geht man bei der Adsorption der Teilchen  $A$  auf dem Substrat  $S$  von einer gleichmäßigen Verteilung aus, so gilt nach dem Modell von Seah [38] die in den folgenden Gleichungen gezeigte Abhängigkeit der Intensität der XPS-Peaks von der Belegung der Substratoberfläche. Die Zunahme der Intensität des Adsorbatpeaks  $I_A$  bedingt die Abnahme der Intensität des Substratpeaks  $I_S$ . Man unterscheidet bei verschiedenen Oberflächenbelegungen:

- i) Die Substratoberfläche ist mit mehreren Monolagen  $m_A$  bedeckt:

$$I_S = I_S^\infty \cdot \exp\left\{-\frac{m_A}{I_m^A(E_S) \cdot \cos \mathbf{q}}\right\} \quad \underline{24}$$

$$I_A = I_A^\infty \cdot \left[1 - \exp\left\{-\frac{m_A}{I_m^A(E_A) \cdot \cos \mathbf{q}}\right\}\right] \quad \underline{25}$$

- ii) Es liegt nur eine sehr geringe Belegung vor, bei der die mittlere freie Weglänge der emittierten Photoelektronen sehr viel größer ist als die Dicke der adsorbierten A-Schichten, so daß sich die Gleichungen nach Reihenentwicklung der e-Funktion vereinfachen zu:

$$I_S = I_S^\infty \cdot \left[1 - \frac{m_A}{I_m^A(E_S) \cdot \cos \mathbf{q}}\right] \quad \underline{26}$$

$$I_A = I_A^\infty \cdot \frac{m_A}{I_m^A(E_A) \cdot \cos \mathbf{q}} \quad \underline{27}$$

### 2.3.2.1 Bestimmung der mittleren freien Weglänge $\lambda_m$

Die mittlere freie Weglänge der emittierten Photoelektronen ist von entscheidender Bedeutung für die quantitative Analyse der XP-Spektren. Neben der kinetischen Energie des Photoelektrons ist auch die Teilchendichte für die Fluchttiefe der im Festkörper erzeugten Photoelektronen von entscheidender Bedeutung. Zur Berechnung dieser Größe eignen sich die in Gleichung 28 (für anorganische Verbindungen) und 29 (speziell für Alkalihalogenide) aufgeführten Ansätze; die üblichen Einheiten sind Monolagen.

$$I_m = \frac{2170}{E_{kin}^2} + 0,72 \cdot \sqrt{a_{ML} \cdot E_{kin}} \quad \underline{28}$$

$$I_m = \frac{2170}{E_{kin}^2} + 0,89 \cdot \sqrt{a_{ML} \cdot E_{kin}} \quad \underline{\underline{29}}$$

Die Dicke einer Monolage  $a_{ML}$  wird näherungsweise aus der Molekül- bzw. Atommasse und der Dichte der reinen Substanz bestimmt, d.h. durch Verbindungsbildung geänderte Durchmesser der Adsorbatspezies bleiben unberücksichtigt.

$$a_{ML} = \sqrt[3]{\frac{M}{\rho \cdot n \cdot N_A}} \cdot 10^9 \quad \underline{\underline{30}}$$

mit  $M$  = Molekülmasse [kg/mol]

$n$  = Anzahl der Atome in der Verbindung

$\rho$  = Dichte [kg/m<sup>3</sup>]

$N_A$  = Avogadro-Konstante ( $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

$a_{ML}$  = Dicke einer Monolage [nm]

Bei organischen Verbindungen ist die Bestimmung der Dicke einer Monolage schwieriger, da z.B. Wasserstoff-Atome sehr klein sind, bei der Ermittlung der Atomanzahl  $n$  aber genauso berücksichtigt werden, wie alle anderen Atome. Die mittlere freie Weglänge wird deshalb angegeben als

$$I_d = \frac{49}{E_{kin}^2} + 0,11 \cdot \sqrt{E_{kin}} \quad \underline{\underline{31}}$$

$\lambda_d$  hat hier die Einheit mg/m<sup>2</sup>; für die Umrechnung der mittleren freien Weglängen gelten die Beziehungen  $I_d = r \cdot I_n$  und  $I_n = a_{ML} \cdot I_m$  [38].

Damit kann man über Gleichung 32 die Fluchttiefe in Monolagen ermitteln.

$$I_m = \frac{\left( \frac{49}{E_{kin}^2} + 0,11 \cdot \sqrt{E_{kin}} \right)}{r \cdot a_{ML}} \quad \underline{\underline{32}}$$

Die mittlere freie Weglänge reduziert sich um 10-20 % wenn man neben den inelastischen Stößen auch elastische Stoßprozesse berücksichtigt [27]:

$$I_{m,e} = I_{m,i} \cdot (1 - 0,028\sqrt{Z}) \cdot (0,501 + 0,068 \cdot \ln E_{kin}) \quad \underline{\underline{33}}$$

mit  $\lambda_{m,e}$  = Fluchttiefe bei elastischen Stoßprozessen

$\lambda_{m,i}$  = Fluchttiefe bei inelastischen Stoßprozessen

Z = Ordnungszahl des abschirmenden Elementes.

Die Ermittlung der tatsächlichen Belegung einer Probe über die Berechnung der Monolagendicke mit Hilfe der vorgestellten Gleichungen kann lediglich als Richtwert angesehen werden. Zum einen ist eine große Abweichung der tatsächlichen Werte für die mittleren freien Weglängen von den errechneten möglich, zum anderen werden strukturelle und bindungsspezifische Besonderheiten eines Adsorbates nicht berücksichtigt. So können z.B. Veränderungen von Bindungslängen und Durchmessern adsorbierter Moleküle durch Ausbildung von Bindungen zum Substrat oder Adsorption in Multilagenstrukturen auftreten, die in ihrer Dichte stark von den Werten des Festkörpers abweichen.

### 3 Experimenteller Aufbau und Vorarbeiten

Für die spektroskopischen Messungen wurden Ganzmetall-Ultrahochvakuum-Pumpstände genutzt. Die Experimente mit Salicylsäure wurden im sogenannten XPS-Pumpstand am FTIR-Spektrometer IFS 113v (Fa. Bruker) durchgeführt. Die IR-Spektren des Wasser-Adsorbates wurden in einem zweiten Pumpstand am hochauflösenden FTIR-Spektrometer IFS 120 HR (Fa. Bruker) erhalten. Da beide Spektrometer sowie der zweite verwendete Pumpstand bereits an anderer Stelle [6, 11, 46, 48 u.a.] ausführlich beschrieben wurden, soll im folgenden lediglich auf die wesentlichen Aspekte eingegangen werden.

Für die AFM- und LEED-Aufnahmen wurden weitere Pumpstände benutzt, die wie auch die dafür verwendeten Messapparaturen ausführlich in den Arbeiten von WIESNER (AFM) [39], VOGT (LEED) [40] und EGGELING (LEED) [41] beschrieben wurden.

#### 3.1 Messungen am Adsorptionssystem Salicylsäure/NaCl(100) bzw. KCl(100)

##### 3.1.1 UHV-Pumpstand für XPS- und IR-Messungen am Bruker 113v-Spektrometer

Die UHV-Apparatur besteht aus einer Probenkammer (Rezipient) und einem über Dosierventile abgetrennten Gaseinlaßteil (Nebenrezipient). Der Hauptrezipient wird durch eine Kombination aus Turbomolekularpumpe (Fa. Leybold-Heraeus, Turbovac NT 450), Titansublimationspumpe (Fa. Leybold-Heraeus, V150-2) und ölgedichteter Drehschieberpumpe (Fa. Leybold-Heraeus, Trivac D16A) evakuiert. Für das Vakuum am differentiell gepumpten Kryostaten sorgt eine weitere ölgedichtete Drehschieberpumpe (Fa. Edwards, E2 M16). Der Gesamtdruck wird bei  $p \geq 10^{-3}$  mbar mit einem Pirani-Manometer (Fa. Leybold-Heraeus, TM 210s), bei kleineren Drücken mittels Ionisationsmanometer (Fa. Leybold-Heraeus, IM 510) gemessen; zur Restgasanalyse dient ein Quadrupol-Massenspektrometer (Fa. Balzers, QMG 111 B). Die gesamte Apparatur ist mittels elektrischer Heizmanschetten, separater Heizbandagen sowie der Probenhalterheizung auf Temperaturen oberhalb 400 K aufheizbar. Die Temperaturmessung erfolgt über Thermoelemente aus NiCr/Ni und AuFe/NiCr an Probe und Probenhalter. Die Eichung der Thermoelemente wird zusammen mit der IR-spektroskopischen Probencharakterisierung anhand einer Monolagenbedeckung mit CO<sub>2</sub> vorgenommen.



Der Basisdruck nach mehrtägigem Ausheizen des gesamten Pumpstandes bei 145 °C beträgt ca.  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar. Der um 360° drehbare Kryostat arbeitet nach dem Verdampferprinzip. Für die Messungen wird als Kühlmittel flüssiger Stickstoff verwendet, welcher mit einer Öl-Rotationspumpe (Fa. Leybold-Heraeus, D2A) kontinuierlich über einen Metall-Überheber durch den Kryostaten gepumpt wird. Die grobe Temperaturregelung erfolgt über den Volumenstrom des Kühlmittels, gegebenenfalls kombiniert mit der Heizung des Probenhalter. Der Kryostat kann mit einem Metallbalg (CF63) in der Höhe um 16 cm bewegt werden, so daß im UHV-System zwei Meßebenen angesteuert werden können.

### 3.1.1.1 XPS-Ebene

In der XPS-Ebene befindet sich die Röntgenquelle mit einer wassergekühlten Doppelanode aus Magnesium und Aluminium (Fa. Leybold-Heraeus, HV+R20) und der hemisphärische, statische Halbkugel-Analysator (Fa. Leybold-Heraeus, EH10) zum Nachweis der von der Probe emittierten Photoelektronen. Ein nachgeschalteter Sekundärelektronenvervielfacher verstärkt das Signal der Photoelektronen, welches mittels eines Signal-Memory-Recorders aufgezeichnet wird.

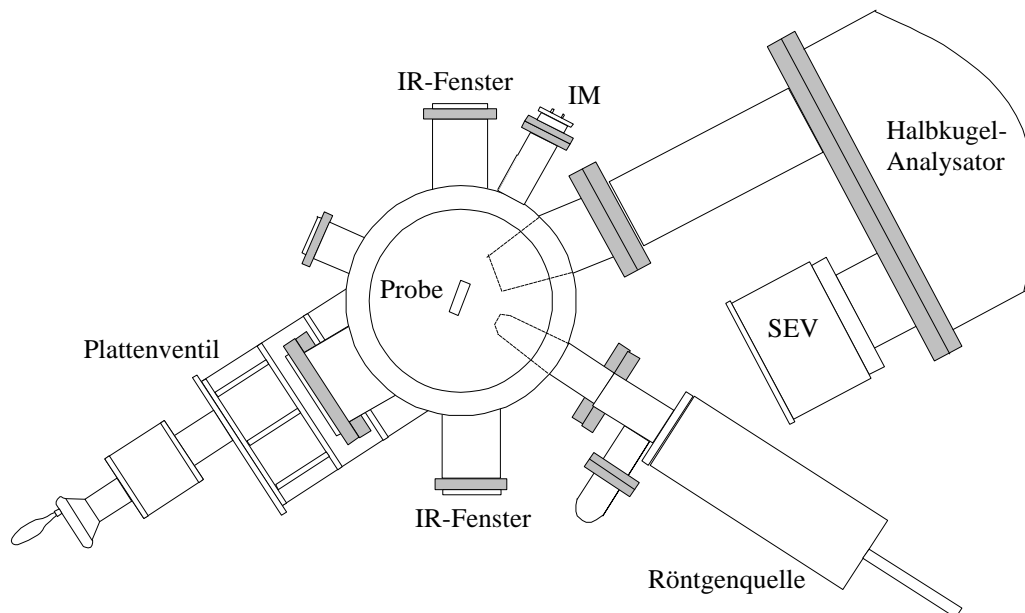


Abb. 8: XPS-Ebene im Leybold-Heraeus-XPS-Pumpstand (aus [31])

Der Winkel zwischen Röntgenquelle und Eintrittsfenster des Analysators beträgt 60°, der Abstand der Quelle zur Probenoberfläche ca. 3 cm. Die von der Röntgenquelle ausgeleuchtete

Probenfläche beträgt ca.  $1 \text{ cm}^2$ . Die Quelle ist vom Hauptrezipienten durch eine  $2 \mu\text{m}$  dicke Aluminiumfolie getrennt und wird separat mit einer Ionenzerstäuberpumpe gepumpt. Dadurch wird verhindert, daß Elektronen aus der Anode und Restgas während des Betriebes der Röntgenquelle in den UHV-Probenraum gelangen. Die Abschwächung der Röntgenstrahlung durch die Folie beträgt 24 % für die  $\text{MgK}_{\alpha}$ - bzw. 15 % für die  $\text{AlK}_{\alpha}$ -Strahlung [42]. Weiterführendes zum apparativen Aufbau und technische Einzelheiten der eingesetzten Geräte wurden bereits mehrfach beschrieben [42, 43].

### 3.1.1.2 FTIR-Ebene

Die Ankopplung der UHV-Apparatur an das FTIR-Spektrometer (Fa. Bruker, IFS 113v) erfolgt mittels zweier starrer, O-Ring-gedichteter Aluminiumverbindungen. Die KBr-Fenster für die FTIR-Spektroskopie sind nicht parallel zueinander, sondern stehen in einer  $165^\circ$  Anordnung und sind durch zwei UHV-Einschübe der Probe genähert. Dadurch können sowohl Reflexionsmessungen unter Einfallswinkeln von  $75\text{-}85^\circ$  als auch Transmissionsmessungen (Einfallswinkel  $0\text{-}60^\circ$ ) durchgeführt werden.

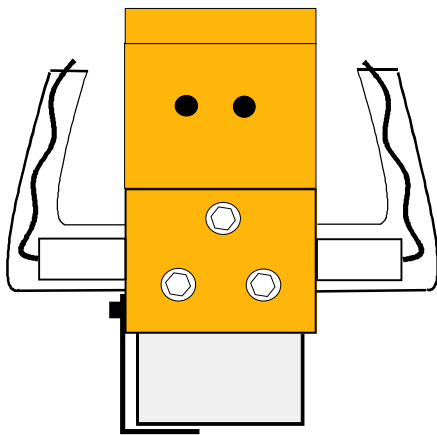


Abb. 9: Probenhalter

Der Probenhalter besteht hauptsächlich aus OFHC-Kupfer (**o**xxygen **f**ree **h**igh **c**onductivity) und ist unterhalb des Kryostaten befestigt. Der NaCl(100)-Einkristall für die Transmissionsmessungen wird unter Stickstoff-Atmosphäre in der nötigen Größe ( $20 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$ ) aus einem Kristallquader gespalten. Neben den Thermoelementen an Probe und Probenhalter ist am Kupferblock oberhalb der Probe noch eine elektrisch isolierte Widerstandsheizung (Wolfram-Heizwendel) integriert. Mit dieser kann der Probenhalter bis auf maximal  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt werden.

Weiterführende Beschreibungen des Pumpstandes sind zu finden in [42, 44, 45].

### 3.1.1.3 Gaseinlaßbereich

Der Gaseinlaß kann über eine separate Turbomolekularpumpe (Fa. Leybold-Heraeus, TPU 600) mit vorgeschalteter Ölrotationspumpe (Fa. Alcatel, 2004 A) unabhängig vom Hauptrezipienten evakuiert werden. Der Druck im Gaseinlaß wird mit einer Piranimeßröhre (Fa. Leybold-Heraeus, Thermovac 210s) bzw. einem Ionisationsmanometer (Ionivac IM 110) bestimmt. Er beträgt nach mehrstündigem Abpumpen ca.  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar. Über eine an den Nebenrezipienten angebaute, kommerzielle magnetische Drehschiebedurchführung (Fa. Huntington, VF-1695-24, siehe Abb. 10) kann der Salicylsäure-Vorratsbehälter über ein Schiebeventil in den Hauptrezipienten eingebracht werden.

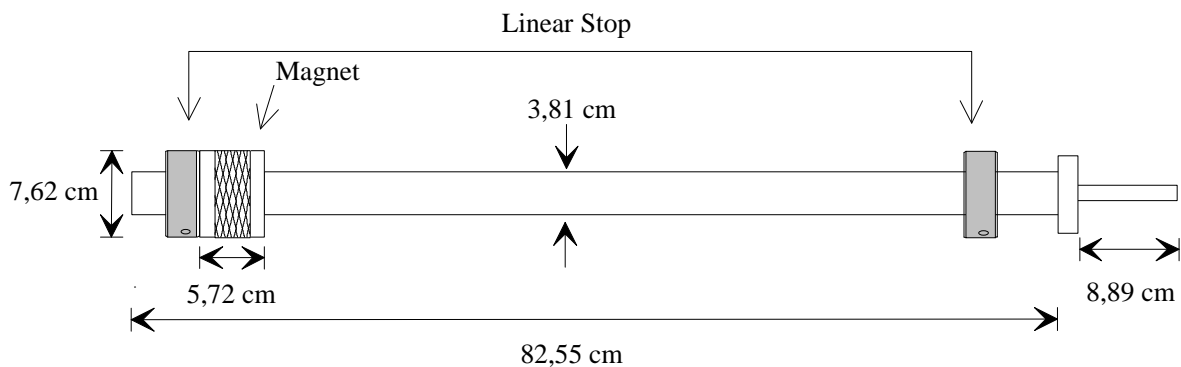


Abb. 10: Drehschiebedurchführung

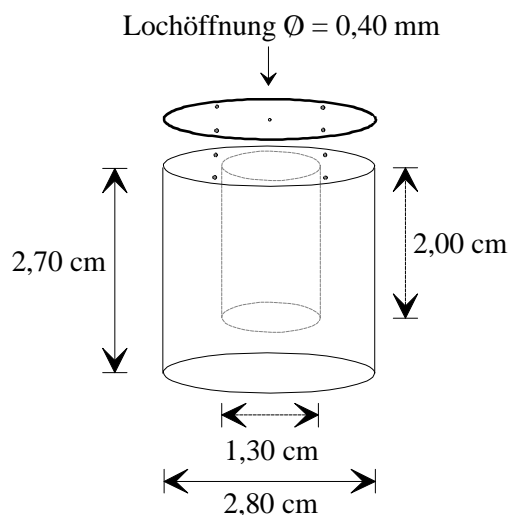


Abb. 11: Knudsenzelle

Für die im folgenden beschriebenen Messungen wird feste Salicylsäure in einen Metallzylinder mit kreisförmiger Öffnung ( $\varnothing = 0,40$  mm) gegeben. Dieser Behälter wird mit Hilfe der Drehschiebedurchführung durch ein Schiebeventil des Nebenrezipienten in die Apparatur eingebracht und zur direkten Dosierung an den Kristall herangeführt.

Der Dampfdruck der Salicylsäure bewirkt ihren Austritt aus dem Zylinder in Form eines Teilchenstrahls in Richtung des Kristalls. Die Steuerung der Dosierung erfolgt über die Verweilzeit des Zylinders vor der Probe.

### 3.1.2 Das FTIR-Interferometer IFS 113v

Für die in dieser Arbeit vorgestellten IR-Messungen zur Adsorption der Salicylsäure wurde ein FTIR-Spektrometer IFS 113v (Fa. Bruker) verwendet, das in früheren Arbeiten bereits ausführlich beschrieben wurde [44, 46]. Die Funktionsweise des Interferometers entspricht dem Genzel-Prinzip. Das Hauptgerät wurde nachträglich um ein an der Stirnseite angebrachtes IFS 88 (Fa. Bruker) für die Messung im sichtbaren Bereich und im UV-Bereich erweitert. Das IFS 113v ist mit einer von HEIDBERG, HOGE und WARSKULAT entwickelten Umlenkoptik ausgestattet, welche die gleichzeitige Adaption zweier UHV-Pumpstände ermöglicht. Als Strahlenquelle stehen wahlweise eine Wolfram-Halogenlampe für den nahen IR-Bereich ( $2100\text{-}20000\text{ cm}^{-1}$ ), ein Siliciumcarbid-Globar für mittleres bis fernes IR ( $100\text{-}9000\text{ cm}^{-1}$ ) und eine Quecksilber-Hochdrucklampe für fernes IR ( $<100\text{ cm}^{-1}$ ) zur Verfügung. Das Licht wird auf einen von sechs unterschiedlichen, über den Rechner auswählbaren Strahlteiler fokussiert. Bevor das Licht auf den Strahlteiler trifft, passiert es eine kreisförmige Blende und gegebenenfalls einen optischen Filter. Durch Wechselräder können verschiedene Blenden und Filter in den Strahlengang eingebracht werden. Am Strahlenteiler wird das Licht zum Teil reflektiert und zum Teil transmittiert; die Teilstrahlen treffen auf die Vorder- und Rückseite eines auf einem Stickstoffpolster gelagerten beweglichen Spiegels. Von dort kehren beide Strahlen zurück zum Strahlteiler, interferieren dort und gelangen über IR-durchlässige Fenster (teilweise) zur Probe und schließlich zum Detektor. Infolge der  $\text{N}_2$ -Lagerung des Scanners ist das Vakuum im Spektrometer auf ca. 10 mbar beschränkt. Bedingt durch die maximale Auslenkung des beweglichen Spiegels von 8,4 cm liegt die Auflösungsgrenze bei  $0,03\text{ cm}^{-1}$ . Die Erzeugung polarisierter Strahlung wird durch einen drehbaren Wire-Grid-Polarisator realisiert. Um störende Fremdgase aus dem Strahlengang fernzuhalten werden während der Messung Interferometer und Detektorkasten, die beide an den Hauptrezipienten adaptiert sind, evakuiert. Der Enddruck in der externen Detektoreinheit beträgt ca.  $6 \cdot 10^{-2}$  mbar.

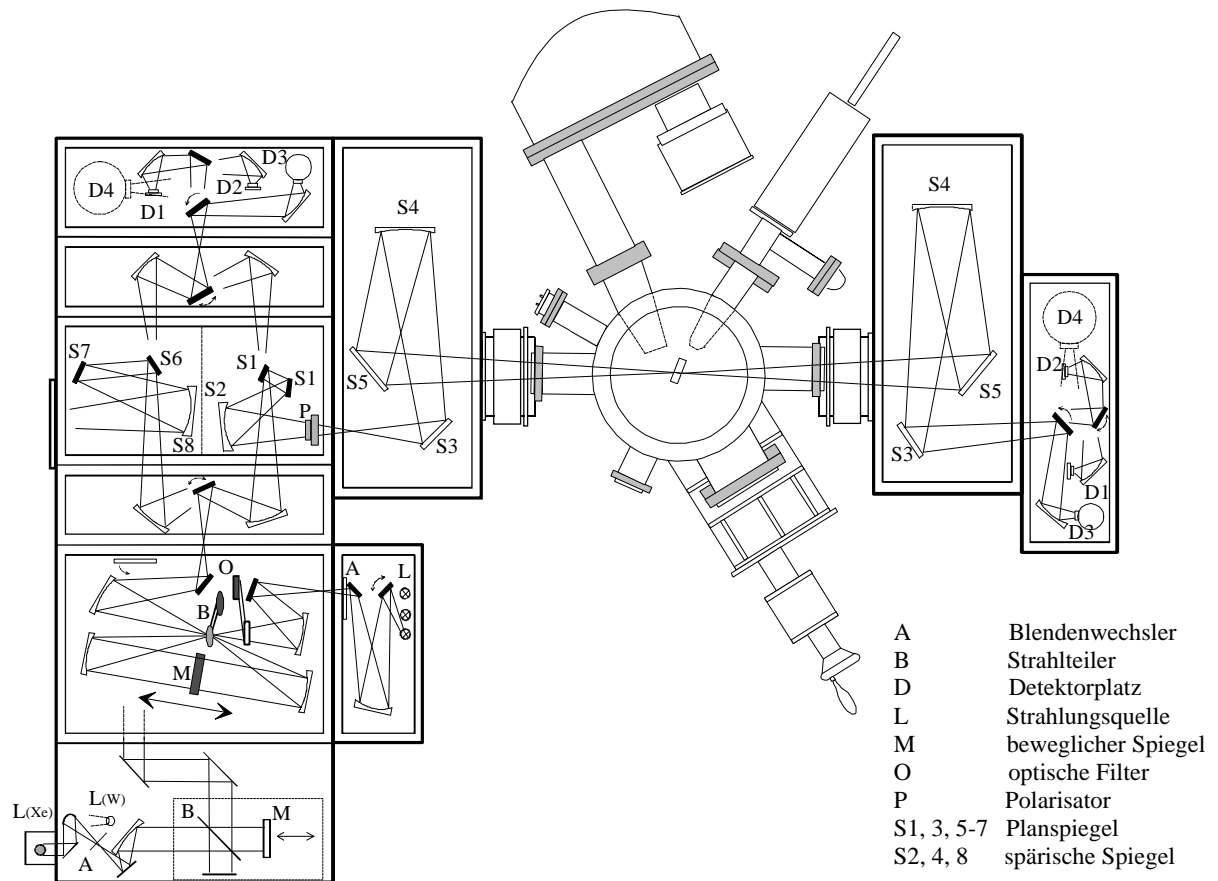


Abb. 12: Schematischer Aufbau des modifizierten Bruker-Spektrometers IFS 113v mit angeflanschem XPS-Pumpstand und externer Detektorbox sowie schematischer Darstellung des Strahlenganges (nach [31])

### 3.1.3 Detektoren

In die separate Detektorkammer mit Umlenkoptik nach HEIDBERG können verschiedene Detektoren eingebaut und über Spiegel angesteuert werden. Ausschlaggebend für die Wahl des verwendeten Detektors ist der zu vermessende Spektralbereich: GeCu  $330\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ; InSb  $1850\text{-}10000\text{ cm}^{-1}$ ; MCT  $850\text{-}5000\text{ cm}^{-1}$ . Auch die Detektoren müssen während der gesamten Meßdauer mit flüssigem Stickstoff oder gar flüssigem Helium (GeCu) gekühlt werden. Das Detektorsignal wird verstärkt, die digitalisierten Interferogramme werden im angeschlossenen Microcomputer (Fa. Bruker, Aspect 3000) mit Hilfe eines Fast-Fourier-Transform-Prozessors fouriertransformiert.

Ein Überblick über die für die Spektrenaufnahme und -berechnung verwendeten Parameter findet sich im Anhang.

## 3.2 Messungen am Adsorptionssystem Wasser/NaCl(100) bzw. Wasser/KCl(100)

### 3.2.1 Pumpstand für IR-Messungen am Bruker IFS 120 HR

Der im folgenden als Varian-Pumpstand bezeichnete Ultrahochvakuum-Pumpstand wurde bereits sehr ausführlich in den Arbeiten von KÜHNEMUTH [10] und HUSTEDT [11] beschrieben. Er besteht im wesentlichen aus einem kommerziellen Edelstahl-Rezipienten der Fa. Varian mit einer IR-Meßebeine. Die Kühlung der zu untersuchenden Probe erfolgt mit Hilfe eines auf den Rezipienten aufgesetzten feststehenden Badkryostaten. Der untere Teil des Kryostaten ist beweglich; eine Drehdurchführung ermöglicht die Einstellung nahezu beliebiger Einfallswinkel der IR-Strahlung auf den Kristall. Für Tieftemperaturmessungen sind am Boden des Außentanks Strahlungsschilde aus mit Gold beschichtetem Kupfer mit Öffnungen für die IR-Strahlung u.a. befestigt. Damit sind Temperaturen bis zu 10 K erreichbar. Die eingebaute *in situ*-Kristallspaltapparatur kam bei den in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen an ATR-Kristallen nicht zum Einsatz.

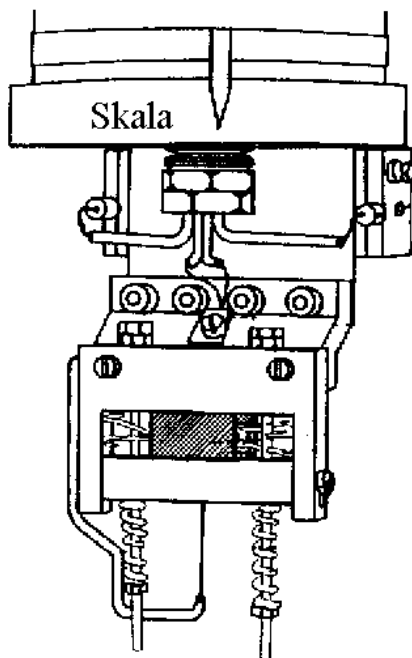


Abb. 13: Varian Probenhalter für die Messungen am ATR-Kristall und an UHV-Spaltflächen (aus [4])

Der Probenhalter aus OFHC-Kupfer ist am beweglichen Teil des Badkryostaten befestigt. Mit einer Wolfram-Heizwendel kann die Probe bis über 300 °C aufgeheizt werden. Die Temperaturmessung und -steuerung erfolgt über ein AuFe/NiCr-Thermoelement, das am Probenhalter direkt neben der Probe befestigt ist. Für die Vorevakuierung wird eine mobile Kombination aus Turbomolekularpumpe (Fa. Pfeiffer) und Ölrotationspumpe an den Rezipienten angeschlossen. Das Ultrahochvakuum wird mit Hilfe einer Ionenzerstäuberpumpe (IZ Fa. Varian) erzeugt und gegebenenfalls mit einer Titansublimationspumpe (Fa. Varian) aufrechterhalten. Nach

viertägigem Tempern bei ca. 290 K wird ein Druck im Bereich von  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar erreicht.

Auch der Gaseinlaß wird zur Vorevakuierung an die mobile Pumpeinheit angeschlossen, der erreichte Enddruck (hier unterhalb  $10^{-5}$  mbar) wird dann durch eine Ionenzerstäuberpumpe (NIZ 2, Fa. Leybold) stabilisiert. Der Gaseinlaßteil besteht aus einer Anordnung von UHV-Ventilen, an die vakuumdichte Glaskolben oder Gasdruckdosen angeschlossen werden können. Die Dosierung von Gas in den Rezipienten erfolgte bei den nachfolgend beschriebenen Experimenten ausschließlich integral über ein UHV-Dosierventil unterhalb der IR-Messebene.

### 3.2.2 Das Interferometer IFS 120 HR

Das IFS 120 HR ist nach dem Michelson-Prinzip aufgebaut; in diesem Fall ist die optische Wegdifferenz der Teilstrahlen nur doppelt so groß wie die mechanische Auslenkung. Das Spektrometer ist durch seinen maximalen Spiegelhub von 2,85 m für die hochauflösende Spektroskopie bis zu einer Auflösung von  $0,002 \text{ cm}^{-1}$  geeignet. Der Strahlengang im Spektrometer ist auf einen Druck  $<10^{-2}$  mbar evakuierbar, da die Scannerlagerung mechanisch realisiert ist; u.a. dadurch besitzt das Gerät eine besonders große Basislinienstabilität. Die Spiegel des Michelson-Interferometers sind als Retroreflektoren aufgebaut, wodurch der einfallende Strahl stets parallel zum reflektierten Strahl verläuft. Der verfügbare Strahlungsbereich umfaßt das nahe und mittlere IR unter Verwendung von Halogenlampe und Globar. Für diesen Meßbereich stehen verschiedene Strahlteiler, Detektoren und optische Filter, letztere montiert auf einem Wechselrad zum automatischen Wechsel im Vakuum, zur Verfügung. Eine detailliertere Beschreibung des Gerätes findet sich z.B. in den Dissertationen von REDLICH [47] und WETTER [46].

Ein Überblick über die für die Spektrenaufnahme und -berechnung verwendeten Parameter findet sich im Anhang.

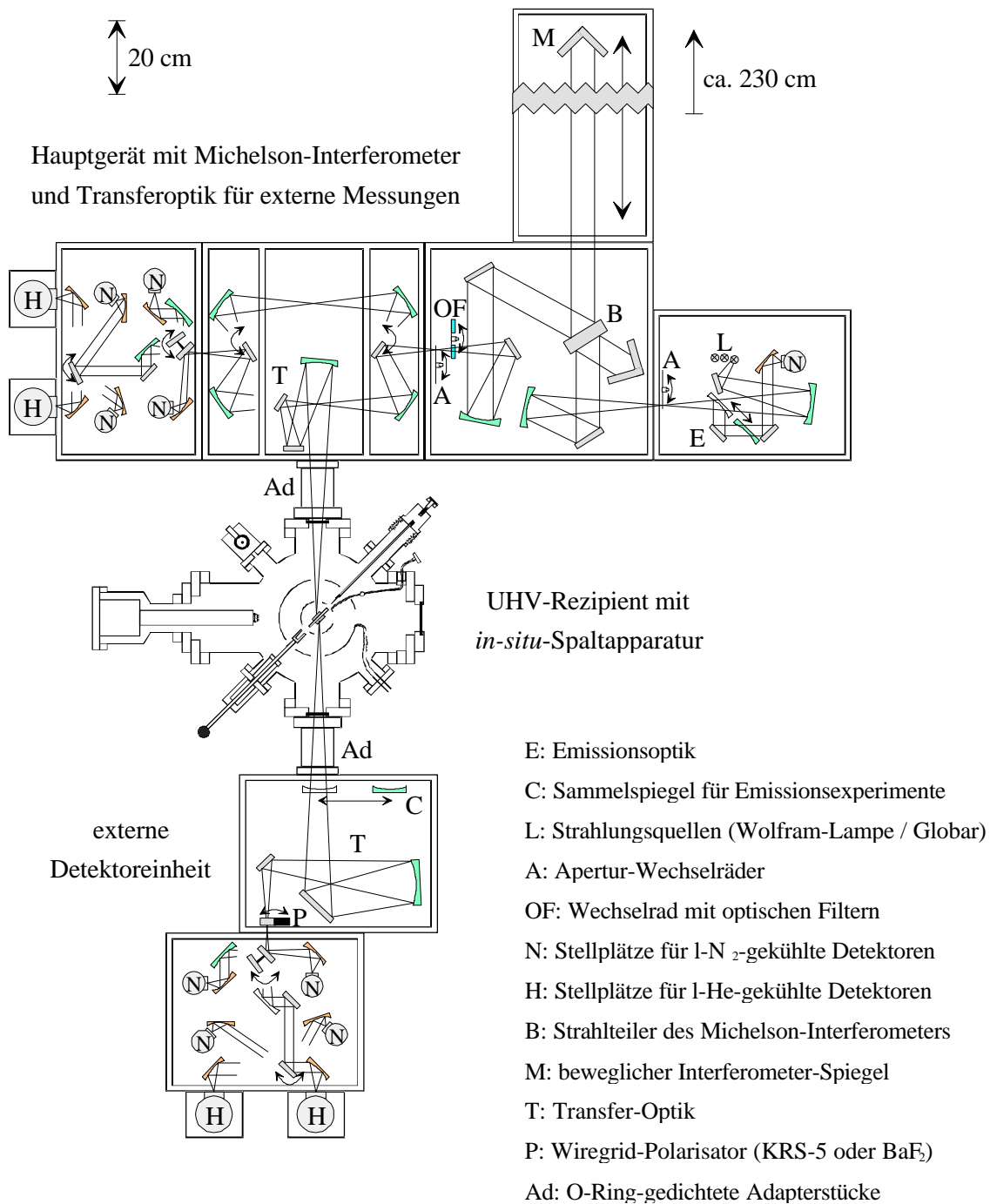


Abb. 14: Modifiziertes Bruker IFS 120 HR mit angekoppeltem Pumpstand und externer Detektoreinheit (aus [11])



### 3.3 Vorarbeiten

#### 3.3.1 Probencharakterisierung

Die Qualität der Probenoberfläche konnte mittels PIRSS-Untersuchungen von adsorbiertem Kohlendioxid überprüft werden. Im Gegensatz zu optimal präparierten UHV-Spaltflächen weisen die hier untersuchten, unter Stickstoff-Atmosphäre gespaltenen Proben eine höhere Defektdichte auf. Dadurch wird die Ordnung der CO<sub>2</sub>-Molekülschicht gestört, und die Halbwertsbreiten der Banden der asymmetrischen Streckschwingung des CO<sub>2</sub> vergrößern sich. Allerdings weisen alle erhaltenen Spektren die charakteristische Aufspaltung auf, die nur bei Ausbildung großer hochgeordneter 3D-Cluster erscheint, so daß von Oberflächen ausgegangen werden kann, die mit UHV- und N<sub>2</sub>-Spaltflächen aus älteren Arbeiten [48] durchaus vergleichbar sind.

#### 3.3.2 Thermoelementeichung

Die Temperaturmessung erfolgte im sog. XPS-Pumpstand mit Hilfe zweier NiCr/Ni-Thermoelementpaare sowie eines AuFe/NiCr-Thermoelementpaares. Zwei dieser Thermolemente waren elektrisch isoliert am Probenhalter angebracht waren. Am zweiten Rezipienten, der für die Wasser-Messungen genutzt wurde, kam lediglich ein elektrisch isoliertes AuFe/NiCr-Thermoelementpaar zum Einsatz.

Die Eichung der Thermolemente erfolgte generell *in situ*, indem der CO<sub>2</sub>-Partialdruck ermittelt wurde, bei dem der Beginn eines Festkörper-Wachstums auf der Probenoberfläche im FTIR-Spektrum zu beobachten war. Zusätzlich wurde eine *ex situ*-Kalibrierung über eine Zweipunkt-Eichung bei Raumtemperatur und flüssigem Stickstoff (77 K) durchgeführt. Die abgelesenen Thermolementspannungen konnten mit den Sollspannungen über eine Ausgleichsgerade korreliert werden.

Die ermittelte absolute Genauigkeit der Temperaturmessung an der Probe beträgt für die Salicylsäure-Messungen ca.  $\pm 2$  K; bei den Wassermessungen erschweren die eingebauten Kühltische eine genaue Ermittlung des Gaspartialdrucks nahe der Probe. Der Fehler für die Temperaturmessung wird auch hier auf  $\pm 5$  K geschätzt.

### 3.4 Versuchsdurchführung

Zu Beginn der Messungen wurde die Probe auf die gewünschte Temperatur eingekühlt; nach Erreichen eines konstanten Wertes wurden die Referenzspektren aufgenommen. Anschließend wurde die Dosierung gestartet, in deren Verlauf regelmäßig Spektren aufgenommen wurden. Die Wasser-Adsorption erfolgte ausschließlich über integrale Dosierung, d.h. die Belegung wurde über den Partialdruck des Adsorptivs im Rezipienten gesteuert. Für die Desorptionsexperimente wurde die Proben temperatur schrittweise erhöht; nach vollständiger Desorption bzw. Beendigung der Messung wurde der Probenkristall für mindestens 36 Stunden auf über 400 K erwärmt, bis das Ausgangsvakuum wieder erreicht war. Eine genauere Beschreibung der einzelnen Experimente findet sich in den Kapiteln 5 und 7.

## 4 Substanzen I: NaCl, KCl und H<sub>2</sub>O

Das folgende Kapitel enthält einige Informationen über die beiden Substrate Natriumchlorid und Kaliumchlorid, sowie über das Adsorptiv Wasser. Auf das zweite Adsorptiv Salicylsäure wird ausführlich in Kapitel 6, vor Beschreibung der damit im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente, eingegangen.

### 4.1 Die Substrate Natriumchlorid und Kaliumchlorid

Sowohl Natriumchlorid als auch Kaliumchlorid kristallisieren im kubisch-flächenzentrierten Kristallgitter (Raumgruppe  $Fm\bar{3}m-O_h^5$ ), wobei auf jede Elementarzelle vier Formeleinheiten NaCl bzw. KCl kommen; die Koordinationszahl der Ionen ist sechs. Sowohl Natrium bzw. Kalium als auch Chlor bilden oktaedrische Koordinationspolyeder. In den PIRSS-

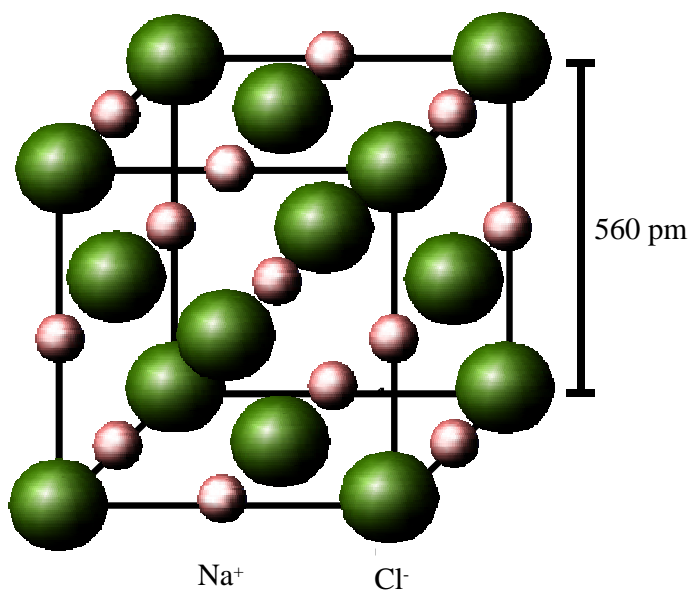


Abb. 15: Darstellung der Elementarzelle des Natriumchlorides (kubisch-flächenzentriert) (aus [31])

Untersuchungen zeigen beide Substrate im Wellenzahlbereich von 52000 bis 600  $\text{cm}^{-1}$  eine Transparenz von über 80 %. Ein Vergleich zwischen den beiden Alkalihalogeniden zeigt, daß sich neben der Größe der Oberflächen-Elementarzelle auch die Verhältnisse der Ionenradien deutlich unterscheiden (vgl. Tabelle 1). So berechnet man für das NaCl einen Ionenradiuskoeffizienten, der mit  $r_{\text{Kation}}/r_{\text{Anion}} = 0,56$  deutlich geringer ist als der des KCl ( $r_{\text{Kation}}/r_{\text{Anion}} = 0,77$ ).

Der Dampfdruck von Natriumchlorid lässt sich zwischen 440 und 800 °C nach folgender Formel bestimmen [49]:

$$\log(p / \text{mbar}) = -\frac{12450}{T / \text{K}} + 14,445 - 0,9 \cdot \log(T / \text{K}) - 4,6 \cdot 10^{-4} \cdot (T / \text{K}) \quad \underline{\underline{34}}$$

Die Gleichung liefert bis hinab zu Raumtemperatur mit theoretischen Werten gut übereinstimmende Ergebnisse [56]. Entsprechend der Stabilität der NaCl-Oberfläche unterhalb von 200 °C ist der Dampfdruck bei tieferen Temperaturen zu vernachlässigen. Für den Dampfdruck von KCl sind in [57] lediglich Werte für Temperaturen oberhalb 700 °C angegeben. Geht man von einem ähnlichen Verhalten wie bei NaCl aus, dessen Dampfdruck sich bei 180 °C durch Extrapolation von Gleichung 34 zu  $2,35 \cdot 10^{-16}$  mbar ergibt, so sollte der Dampfdruck des KCl bei der gleichen Temperatur entsprechend des um ca. 30 K kleineren Schmelzpunktes zwar schätzungsweise zwei Größenordnungen größer, aber immer noch vernachlässigbar im Vergleich zum erreichbaren Basisdruck im Rezipienten sein.

Physikalische Daten	NaCl	KCl
Molmasse	58,44 g/mol	75,00 g/mol
Gitterkonstante (Volumen)	559,8 pm (80 K)	627,6 pm (295 K)
(Oberfläche)	395,8 pm (80 K)	443,8 pm (295 K)
Dichte (T=89 K)	2,208 g/cm <sup>3</sup>	2,072 g/cm <sup>3</sup>
Brechungsindex (IR) [50]	$\lambda_1=10,0 \mu\text{m}$ n=1,495 $\lambda_2=5,0 \mu\text{m}$ n=1,519	$\lambda_1=10,0 \mu\text{m}$ n=1,457 $\lambda_1=4,8 \mu\text{m}$ n=1,470
Schmelz-, Siedepunkt [51]	1081 K, 1738 K	1045 K, 1680 K
Dampfdruck	$9,5 \cdot 10^{-11}$ mbar (573 K)	0,1 mbar (977 K)
50 %ige Transmission einer 5 mm dicken Schicht [52]	$565 \text{ cm}^{-1}$	$450 \text{ cm}^{-1}$
Debye-Temperatur (Oberfläche)	321 K ( $240 \pm 20$ K [53])	235 K (159 K [54])
Härte nach Mohs [55]	2,5	1,99

Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften der verwendeten Substrate  
(Literatur sofern nicht gesondert angegeben [56, 57])

Beide Substrate besitzen eine sehr gute Spaltbarkeit parallel zur (100)-Ebene, welche die einzige thermodynamisch stabile Oberfläche darstellt [56, 57]. Die Präparation der Einkristalloberflächen erfolgt in trockener Stickstoffatmosphäre durch mechanische Spaltung parallel zur (100)-Ebene. Gegenüber im UHV präparierten Spaltflächen besitzen die erhaltenen Proben (20 x 20 x 3 mm<sup>3</sup>) eine für die hier vorgestellten Messungen vergleichbare Oberflächenqualität, was sich durch FTIR-Routinemessungen am System CO<sub>2</sub> adsorbiert auf NaCl(100) bzw. KCl(100) nachweisen läßt. Die Struktur der entstehenden Einkristalloberflächen ist kristallographisch wohldefiniert; allerdings werden Struktur und chemische Reinheit durch die Präparation beeinflusst. Angestrebt wird eine defektarme Substratoberfläche, bei der alle Oberflächenatome eine vollständige, kristallographisch wohldefinierte Gitterebene bilden und auf Plätzen lokalisiert sind, die durch die Periodizität und Symmetrie des Kristallsystems vorgegeben sind. Abweichungen von dieser idealen Oberfläche beeinflussen u.a. die Adsorptionsgeometrie. Bereits die verwendeten Einkristallrohlinge können aufgrund ihres Herstellungsprozesses Fehler, wie z.B. Verunreinigungen mit Fremdatomen, Stufen- und Schraubenversetzungen aufweisen. Diese Fehler begünstigen die Ausbildung von Farbzentren, aber auch durch Bestrahlung mit Röntgen- oder  $\gamma$ -Strahlen bzw. durch Partikelbeschuß mit Elektronen, Protonen oder Neutronen werden im NaCl überwiegend Frenkel-Fehlstellen und gleichzeitig oder nachfolgend F-Zentren erzeugt [56]. Genauere Informationen hierzu sind u.a. den Arbeiten von BRASE [58] und WIESNER [39] zu entnehmen.

Einen starken Einfluß auf die Güte der Probenoberfläche hat auch die verwendete Spaltmethode. Gerade an unter Stickstoffatmosphäre *ex situ* gespaltenen Kristalloberflächen werden blitzförmig verlaufende Spaltstrukturen gefunden. Die erhaltenen Spaltflächen des Kaliumchlorids weisen im allgemeinen eine größere Terrassenbreite als die des NaCl auf. Zusätzliche Punktdefekte können durch Adsorption von Fremdatomen oder -molekülen entstehen.

Trotz der beim Einbau stets geringen Expositionszeit der unter Stickstoffatmosphäre gespaltenen Probenoberfläche in Luft ist eine Kontamination der Oberflächen mit Wasser, bedingt durch die Luftfeuchtigkeit, nicht völlig auszuschließen. Durch Ausheizen der Probe kann eine hohe Oberflächenreinheit erhalten werden [10]. Als optimale Temperatur zum Tempern von NaCl-Kristallen zwischen verschiedenen Meßreihen wurden 180 bis 240 °C ermittelt. Oberhalb von 160 °C desorbiert adsorbiertes Wasser selbst von NaCl-Defektplätzen [48]; oberhalb 220 °C sind signifikante Oberflächenveränderungen zu beobachten. So erfolgt im wesentlichen eine Ausheilung von Defekten und eine Abrundung der Spitzen zu keulenförmigen

Strukturen [39]. Bei Erwärmung über 280 °C kommt es verstärkt zur Sublimation von NaCl und zur Ausheilung von Löchern und pyramidenförmigen Vertiefungen.

Mit der Probenhalterheizung wurden die KCl-Kristalle zwischen den einzelnen Experimenten etwas vorsichtiger als die NaCl-Substrate auf maximal 150 bis 180 °C erhitzt, um eine Veränderung der Oberflächenmorphologie durch verstärkte Wanderung bzw. Diffusion von Ionen über die Oberfläche oder durch Sublimation von KCl zu vermeiden.

#### 4.1.1 Probencharakterisierung

Die Qualität der Oberflächen konnte mit Hilfe von PIRSS-Untersuchungen von adsorbiertem Kohlendioxid überprüft werden. Vor allem die Monolage des Systems CO<sub>2</sub>/NaCl wurde in unserem Arbeitskreis um Prof. Heidberg eingehend untersucht und eignet sich hervorragend für eine qualitative Abschätzung der Defektdichte. Mit Hilfe der Polarisations-FTIR-Spektroskopie gelingt es, die Beschaffenheit der NaCl(100)-Oberfläche durch die Abhängigkeit von Bandenform und -lage der  $\nu_3$ -Streckschwingung der CO<sub>2</sub>-Monolage qualitativ zu charakterisieren. Das Auftreten der wohlbekannteren Korrelationsfeldaufspaltung (Davydov-Aufspaltung [59]) ist dabei neben der Halbwertsbreite der Absorptionsbanden ein wichtiges Merkmal. Die Aufspaltung zeigt die Bildung von langreichweitig hochgeordneten Domänen in der Monolage an [8, 9, 60]. Die Größe dieser Inseln bzw. Domänen läßt sich aus der charakteristischen Form der Aufspaltung ermitteln; außerdem gibt sie Aufschluß über das Vorhandensein von Störungen innerhalb dieser Domänen [11, 61]. Berechnungen haben ergeben, daß sich die CO<sub>2</sub>-Monolagenstruktur erst ab einer Inselgröße von ca. 60 Molekülen ausbilden kann [62] und auch bei Inselgrößen von 625 Molekülen noch Satelliten in den Spektren beobachtet werden sollten [11]. Gute NaCl-Proben zeigen eine Dublett-Aufspaltung mit Banden bei 2338 cm<sup>-1</sup> und 2349 cm<sup>-1</sup>, die signifikant polarisationsabhängig sind. Die integralen Absorptionen betragen bei p-Polarisation 0,13 cm<sup>-1</sup> und 0,05 cm<sup>-1</sup>, bei s-Polarisation 0,10 cm<sup>-1</sup> und 0,08 cm<sup>-1</sup> (Transmissionsgeometrie, Einfallswinkel bezogen auf die Probennormale 50°) [11].

Im Gegensatz zu UHV-Spaltflächen weisen die hier untersuchten, unter Stickstoffatmosphäre gespaltenen Proben eine höhere Defektdichte auf. Dadurch wird die Ordnung der CO<sub>2</sub>-Molekülschicht gestört und die Halbwertsbreiten der erhaltenen Banden der asymmetrischen

Streckschwingung des CO<sub>2</sub> vergleichsweise erhöht. Allerdings weisen alle erhaltenen Spektren die charakteristische Dublett-Aufspaltung auf, die nur bei Ausbildung hochgeordneter Inseln erscheint, so daß von relativ guten Oberflächen ausgegangen werden kann. Aufgrund der Bandenstruktur wird davon ausgegangen, daß ein großer Teil der NaCl-Oberfläche mit CO<sub>2</sub>-Inseln, die weit mehr als 600 Moleküle beinhalten, bedeckt ist.

## 4.2 Das Adsorptiv Wasser

Das Molekül H<sub>2</sub>O ist in der gasförmigen Modifikation gewinkelt und besitzt C<sub>2v</sub>-Symmetrie (Länge der OH-Bindung: 96 pm, Winkel HOH: 104,5°); die stark polaren Bindungen lassen sich am besten mit einem sp<sup>3</sup>-Hybrid am O-Atom beschreiben. Die charakteristischen Eigenschaften von Wasser beruhen auf der Fähigkeit Wasserstoffbrücken auszubilden. Hieraus resultiert z.B. der vergleichsweise hohe Schmelz- und Siedepunkt, die hohe Verdampfungswärme, Ionenbeweglichkeit und Oberflächenspannung. Bei einer Klassifizierung gelten die beim Wasser ausgebildeten H-Brücken mit 22 kJ je Mol als mittelstark (zum Vergleich: Ameisensäure 59 kJ/mol, NH<sub>3</sub> 17 kJ/mol) [63].

Vom H<sub>2</sub>O sind sieben kristalline Phasen bekannt von denen bei Normaldruck lediglich das Eis

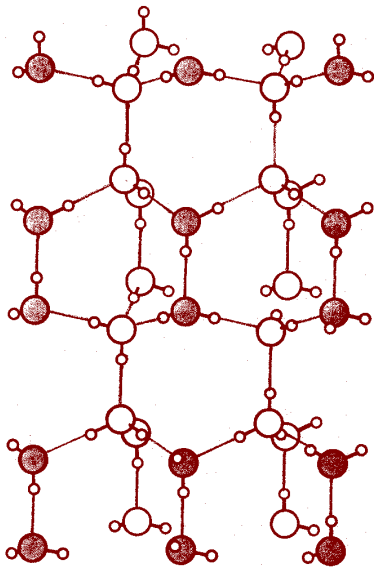


Abb. 16: Eis I<sub>h</sub> Tridymit-Struktur  
(aus [64])

I stabil ist. Unterhalb 153 K besitzt es eine kubische Form I<sub>c</sub> mit β-Cristoballit-Struktur; ansonsten nimmt Eis eine hexagonale Tridymit-Struktur I<sub>h</sub> ein. Dabei wird durch Wasserstoffbrücken eine lockere Raumnetzstruktur aufgebaut: Jedes Sauerstoffatom ist verzerrt tetraedrisch von 4 H-Atomen umgeben, die ihrerseits als unsymmetrische Wasserstoffbrücken andere H<sub>2</sub>O-Tetraeder über gemeinsame Tetraederecken zu einem dreidimensionalen Gitter vernetzen. Diese weitmaschige Kristallstruktur ist von zahlreichen Hohlräumen durchsetzt. Die Abstände betragen für OO: 275 pm, O-H: 99 pm und H··O: 176 pm; der OOO-Winkel beträgt 109,5°. Beim Schmelzen bricht die Gitterordnung zusammen, und die vorliegenden

(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-Moleküle können sich dichter zusammenlagern (beim Schmelzen von Eis brechen etwa 15 % der bestehenden H-Brücken auf); daher hat Wasser eine höhere Dichte als Eis. Die Struktur des flüssigen Wassers ist bisher nicht geklärt.

Die stark polare H-O-Bindung lässt sich nur durch Zufuhr erheblicher Energiemengen spalten (286,02 kJ/mol für flüssiges H<sub>2</sub>O), z.B. durch starkes Erhitzen oder durch Elektrolyse (Zersetzungsspannung 1,4 V, wegen der geringen Leitfähigkeit unter Zusatz von Schwefelsäure oder Natronlauge). Allerdings ist Wasser eine thermisch sehr beständige Verbindung: bei 2200 °C sind nur 4 % der Moleküle in H<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Moleküle gespalten (daneben entstehen in geringen Mengen die Radikale H, O und OH) [51]. Mit Reduktionsmitteln (Zn, Fe) reagiert es unter Wasserstoffbildung, mit Oxidationsmitteln (Cl<sub>2</sub>, HOCl) unter Sauerstoffbildung.

Physikalische Daten (1)	H <sub>2</sub> O
Molmasse	18,015 g/mol
Tripelpunkt	T <sub>t</sub> = 273,16 K   p <sub>t</sub> = 6,11 mbar
Dichte	0,997 g/cm <sup>3</sup>
Viskosität	0,89 · 10 <sup>6</sup> Pa·s
Schmelz-, Siedepunkt	273,15 K, 373,15 K
Schmelzwärme [65]	6,008 kJ/mol
Verdampfungswärme [66]	43,995 kJ/mol
Standardbildungsenthalpie	-285,83 kJ/mol
Ionisierungsenergie [63]	-56,27 kJ/mol
molare Wärmekapazität	75,9 kJ/mol·K (fl.) 33,58 kJ/mol (gas)

*Tabelle 2: Physikalische Daten von H<sub>2</sub>O unter Standardbedingungen  
(Literatur sofern nicht gesondert vermerkt aus [67])*



Physikalische Daten (2)	H <sub>2</sub> O
Gitterkonstante Eis I <sub>h</sub>	
a (T = 273 / 143 K)	452 / 449 pm
c (T = 273 / 143 K)	737 / 734 pm
Dipolmoment [68]	1,85 D
mittlere Polarisierbarkeit [68]	1,48 Å <sup>3</sup>
Bindungslänge O-H [68]	96 pm
Bindungswinkel H-O-H [68]	104,5 °
Dissoziationsenergie O-H [68]	498 kJ/mol
Kraftkonstante O-H [68]	8,45 N/cm
van-der-Waals-Radius [68]	145 pm

Tabelle 3: Weitere physikalische Daten von H<sub>2</sub>O unter Standardbedingungen (Literatur sofern nicht gesondert vermerkt aus [67])

#### 4.2.1 IR-spektroskopische Daten

Wasser weist als dreiatomiges, gewinkeltes Molekül drei Normalschwingungen auf: Eine symmetrische Streckschwingung  $\nu_1$ , eine asymmetrische Streckschwingung  $\nu_3$  sowie eine Knickschwingung  $\nu_2$ . Alle drei Schwingungen sind sowohl IR- als auch Raman-aktiv.

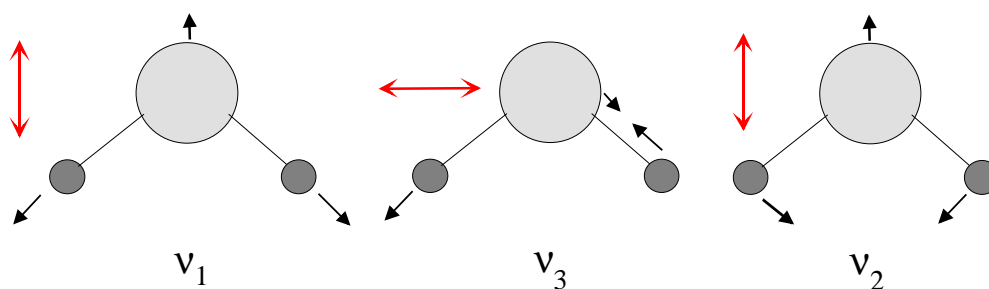


Abb. 17: Normalschwingungen des Wassers; die Doppelpfeile geben die Richtungen der Übergangsdipolmomente der Schwingungen an.

Während die Absorptionen der Streckschwingungen nahe zusammen liegen und lediglich in der Gasphase deutlich separierbar sind, finden sich die Absorptionen der Knickschwingung bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen. Neben diesen Fundamentalschwingungen sind von

Wasser zahlreiche Oberton- und Kombinationsschwingungen bekannt; die intensivsten in der Gasphase sind die  $2\nu_2$ -Schwingung bei  $3151,4\text{ cm}^{-1}$ , die  $\nu_2+\nu_3$ -Schwingung bei  $5332,0\text{ cm}^{-1}$  und die  $\nu_1+\nu_3$ -Schwingung bei  $7251,6\text{ cm}^{-1}$  [69]. In Tabelle 4 werden die bekannten Werte der Frequenzen und Halbwertsbreiten der drei Normalschwingungen des Wassers aufgelistet. Die Frequenzen und Halbwertsbreiten des Eis I<sub>h</sub> wurden bei 93 K gemessen. Spektroskopische Unterschiede zwischen hexagonalem und kubischem Eis sind nach [70] nicht festzustellen.

Phase	$\nu_1$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_3$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_2$ [cm <sup>-1</sup> ]
H <sub>2</sub> O (g)	3657	3756	1595
H <sub>2</sub> O (l)	3400 (255)		1645 (75)
H <sub>2</sub> O (s)	3220 (500)		1650

Tabelle 4: Frequenzen der Fundamentalschwingungen des Wassers und, soweit verfügbar, deren Halbwertsbreiten in Klammern (nach [70])

In kondensierter Phase bewirkt die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen eine drastische Erhöhung der Halbwertsbreiten, und somit können die Streckschwingungen  $\nu_1$  und  $\nu_3$  nicht mehr als schwingungsentkoppelt betrachtet werden. Die resultierende Bande bezeichnet man als  $\nu_{\text{OH}}$ -Absorption [71], deren Halbwertsbreite und Frequenzverschiebung relativ zur Gasphasenabsorption als Kriterium für die Stärke der ausgebildeten intermolekularen Wasserstoffbrücken gewertet wird. Wasserstoffbrückenbindungen mit Halbwertsbreiten von  $\approx 10\text{ cm}^{-1}$  gelten als schwach, mit  $\approx 100\text{ cm}^{-1}$  als mittelstark und mit  $\approx 1000\text{ cm}^{-1}$  als stark [72]. Demnach sind die H-Brücken im Eis als mittelstark zu bewerten, was auch mit der Bindungsenergie von etwa 24 kJ/mol korreliert. Neben den beiden Streckschwingungen leistet eine Vielzahl weiterer Banden, wie etwa der Oberton der Knickschwingung  $2\nu_2$ , einen Beitrag zur  $\nu_{\text{OH}}$ -Absorption. Von DEVLIN wurden Werte für die entkoppelten Schwingungsmoden im Eis I<sub>c</sub> und deren Halbwertsbreiten angegeben [73]:

Phase	$\nu_1$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_3$ [cm <sup>-1</sup> ]	$2\nu_2$ [cm <sup>-1</sup> ]
H <sub>2</sub> O (s)	3225 (70)	3270 (40)	3435 (100)

Tabelle 5: Werte der entkoppelten Moden nach [73]

Eine Sonderstellung nimmt das Wasser wegen der Wasserstoffbrückenbindungen auch im Hinblick auf den Absorptionsquerschnitt ein. Im Gegensatz zu Molekülen mit schwachen intermolekularen Wechselwirkungen führen die Wasserstoffbrücken dazu, daß der Absorptionsquerschnitt von H<sub>2</sub>O keine konstante Größe darstellt, sondern eine Funktion der Stärke der involvierten Wasserstoffbrückenbindungen ist. Während der Absorptionsquerschnitt in der Gasphase zwischen  $10^{-18}$  und  $10^{-19}$  cm beträgt und Wasser hier als schwacher Absorber klassifiziert ist, liegt er in kondensierter Phase je nach Schwingungstyp um eine bis drei Zehnerpotenzen höher, so daß dann von einem starken Absorber gesprochen wird.

	$\sigma(\nu_1)$ [cm]	$\sigma(\nu_3)$ [cm]	$\sigma(\nu_2)$ [cm]
H <sub>2</sub> O (g) [74, 75]	$3,7 \cdot 10^{-19}$	$7,4 \cdot 10^{-18}$	$8,9 \cdot 10^{-18}$
H <sub>2</sub> O (l) [76]	$1,6 \cdot 10^{-16}$		$1,1 \cdot 10^{-17}$
H <sub>2</sub> O (s) [77]	$2,3 \cdot 10^{-16}$		-

Tabelle 6: Absorptionsquerschnitte der Fundamentalschwingungen des Wassers

Der Einfluß der Wasserstoffbrückenbindungen auf das IR-Spektrum des Wassers erschwert die Auswertung der Adsorbatspektren. Ohne genaue Kenntnis des Absorptionsquerschnitts ist eine exakte Belegungsbestimmung der Substratoberfläche, die bei der Interpretation der Daten von entscheidender Bedeutung ist, nicht möglich. Außerdem erschweren die Überlagerung der an der  $\nu_{\text{OH}}$ -Absorption beteiligten Komponenten im Spektrum sowie die fehlende Entkoppelung der Streckschwingungsmoden eindeutige Aussagen über die Orientierung der resultierenden Übergangsdipolmomente, welche Aufschluß über die Ausrichtung der Moleküle liefern.

## 5 Zur Adsorption von Wasser auf NaCl(100)- und KCl(100)-Spaltflächen

Wasser bzw. die relative Luftfeuchte spielt bei dem Verfahren der elektrostatischen Salztrennung ESTA eine wichtige Rolle. Aus diesem Grund wurden bereits vorliegende Studien im Rahmen dieser Arbeit durch PIRSS-Untersuchungen mittels ATR-Spektroskopie an den Adsorbaten H<sub>2</sub>O/ATR-NaCl(100) und H<sub>2</sub>O/ATR-KCl(100) ergänzt. Als Einführung wird im folgenden kurz auf den Stand der Forschung eingegangen. Anschließend werden die durchgeführten PIRSS-ATR-Untersuchungen und ihre Resultate vorgestellt und diskutiert.

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

Unter Nutzung verschiedener Meßmethoden (FTIR-Spektroskopie, Photoelektronenspektroskopie UPS und XPS sowie Helium-Atomstrahlstreuung HAS) wurden von mehreren Arbeitsgruppen Adsorptionsisothermen des Systems Wasser/NaCl(100) aufgenommen [78, 79, 80, 81, 82, 83, 84]. Neben einem Phasenbereich, in dem H<sub>2</sub>O-Moleküle isoliert auf der Oberfläche gebunden sind, existiert nach allen Arbeiten übereinstimmend ein enger Druck/Temperatur-Bereich, in dem eine zweidimensionale Kondensation stattfindet, die durch eine deutliche Stufe in der Isotherme repräsentiert wird. Weitere Druckerhöhung führt zum 3D-Festkörperwachstum. Diese Beobachtungen sind unabhängig von der Beschaffenheit des verwendeten NaCl-Substrates (gereinigte Presslinge [84], epitaktisch gewachsene Filme [80, 82], polierte Flächen [83], NaCl(100)-Spaltflächen [79, 81, 85]). Die von THOMY et al. gezeigte Ausbildung weiterer Plateaus einer schichtweisen Multilagenadsorption [86] konnte nach [78-82] nicht beobachtet werden.

Bei PIRSS-Untersuchungen des Adsorbats dient als Maß für die Belegung der NaCl-Oberfläche in erster Näherung die integrale Intensität der Signale. Nach HÄSER ist die D<sub>2</sub>O-Belegung im Bereich der gesättigten 2D-Phase (2D-Kondensation) fast unabhängig vom D<sub>2</sub>O-Partialdruck, während im Bereich der ungesättigten 2D-Phase eine starke Abhängigkeit existiert [79]. Im Sättigungsbereich stellte HÄSER bei weiterer Drucksteigerung eine Erhöhung der integralen Intensität um 20 % fest, die er auf zusätzliche Adsorptionen an Heterogenitäten der Oberfläche (Defekte, Stufen oder Kanten) zurückführte [79, 81]. Aufgrund der unterschiedlichen Bandenlage in den bei 80 K und 130 K erhaltenen Spektren wurde bei tiefen Temperaturen das Aufwachsen von amorphem Eis und oberhalb 130 K von dreidimensiona-

lem Eis I postuliert. FÖLSCH charakterisierte den bei 142 K und 147 K aufgewachsenen Festkörper im Rahmen seiner Untersuchungen als polykristallin.

Die unter UHV-Bedingungen gemessenen Isothermen lieferten für die isostere Adsorptionswärme der gesättigten 2D-Kondensationsphase des Systems  $D_2O/NaCl(100)$  einen Wert von 44,7 kJ/mol [78, 79]. Die mit HAS [81], XPS und UPS [80, 82] an  $H_2O/NaCl(100)$  ermittelten Werte liegen nahe 60 kJ/mol. Die experimentell bestimmten Phasenbereiche überschneiden sich daher nur partiell, aber nach BRUCH et al. sind vermutlich gleiche Phasenbereiche charakterisiert worden [81]. Die Unterschiede könnten auf Fehler bei der Bestimmung von Temperatur und Partialdruck oder auf Besonderheiten der verschiedenen Oberflächen zurückgeführt werden. Abb. 18 zeigt einen Ausschnitt aus den von FÖLSCH und HÄSER ermittelten Phasendiagrammen sowie die extrapolierte Dampfdruckkurve von Eis (aus [87]). Ein Bereich der ungesättigten 2D-Phase konnte von FÖLSCH nicht bestimmt werden. Die ermittelten Phasengrenzen weichen vor allem oberhalb 145 K deutlich voneinander ab.

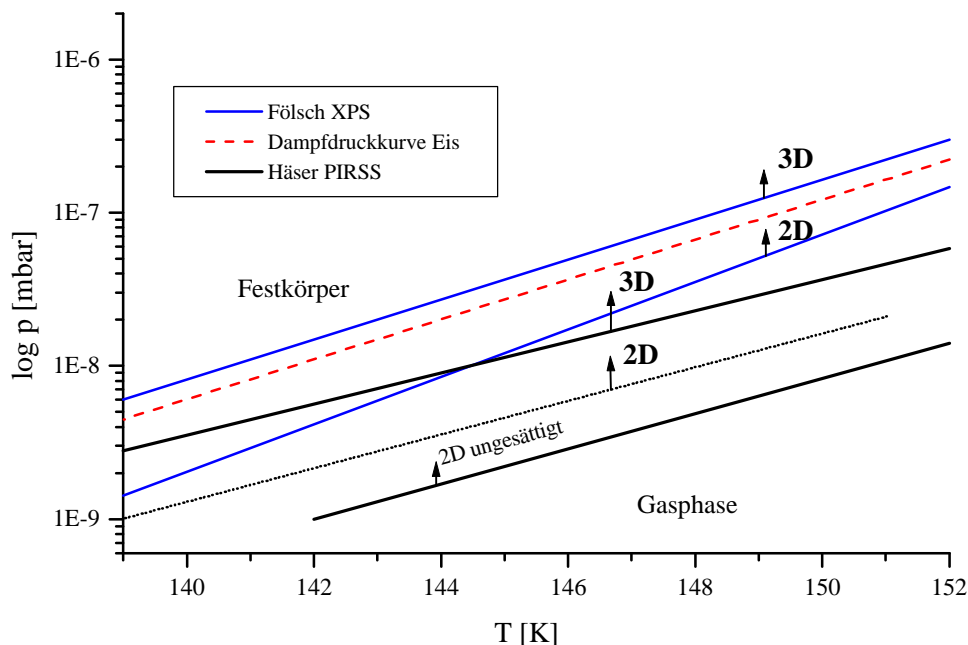


Abb. 18: Phasendiagramm von Wasser/NaCl(100)  
nach FÖLSCH mittels XPS und UPS an  $H_2O/NaCl(100)$  und  
nach HÄSER (dicke Linien) mittels PIRSS an  $D_2O/NaCl(100)$

Die Adsorption erfolgt reversibel [78-82], wobei allerdings die an Defekten adsorbierten Wassermoleküle eine stärkere Temperaturerhöhung ( $T \sim 170$  K) zur Desorption benötigen [88, 89]. Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen weisen auf eine durch Defekte der Oberfläche induzierte teilweise Chemisorption der Wassermoleküle hin [90]. Dies konnte durch XPS-Untersuchungen an NaCl-Oberflächen, auf denen gezielt Farbzentren erzeugt wurden, bestätigt werden [91]. Aus der um 1,9 eV verringerten Bindungsenergie des Sauerstoff O 1s-Signals bei Wasseradsorption auf einer mit Farbzentren gestörten NaCl-Oberfläche im Vergleich zu einer weitgehend defektfreien Substratoberfläche kann geschlossen werden, daß der Sauerstoffkern stärker abgeschirmt wird und somit eine Dissoziation des Wassermoleküls in ein OH<sup>-</sup>-Ion und ein Proton erfolgt ist.

Von RUGULLIES wurde das Adsorptionssystem H<sub>2</sub>O/NaCl(100)-Spaltfläche erstmals mittels PIRSS im Temperaturbereich zwischen 80 K und 150 K charakterisiert und durch Vergleich zu Untersuchungen der Adsorption von H<sub>2</sub>O an NaCl-Film/NaCl(100)-Oberflächen eine Zuordnung der Schwingungsübergänge freier OH-Gruppen ermöglicht [48]. In der 2D-Phase liegen die Absorptionen der H<sub>2</sub>O-Streckschwingungen zwischen 3050 cm<sup>-1</sup> und 3600 cm<sup>-1</sup> und sind damit gegenüber den Gasphasenfrequenzen stark zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, was auf das Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen im Adsorbat hinweist. Die Banden zeigen eine deutliche Polarisationsabhängigkeit mit integralen Intensitäten von 0,4 cm<sup>-1</sup> in p-Polarisation und 0,5 cm<sup>-1</sup> in s-Polarisation. Der Neigungswinkel des mittleren Übergangsdipolmomentes relativ zur Oberfläche wurde daraus zu  $20^\circ \pm 6^\circ$  bestimmt. Allerdings erlaubt dies keine Rückschlüsse auf die Orientierung der Moleküle zur Oberfläche, da eine Separierung der Modenanteile für die symmetrische und die asymmetrische Streck-schwingung aufgrund der Bandenbreite und -form nicht möglich ist. Mittels ATR-Spektroskopie konnten unverbrückte OH-Gruppen ( $\tilde{\nu} = 3700$  cm<sup>-1</sup>) in der 2D-Kondensationsphase des Adsorbates H<sub>2</sub>O/NaCl(100) nachgewiesen werden, die nur in p-Polarisation auftreten und somit senkrecht zur Oberfläche orientiert sind.

Die Belegung ist bis zum Aufwachsen des 3D-Festkörpers weitgehend abhängig vom Wasser-Partialdruck. Sie wurde mittels Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie für das Adsorbat Wasser/NaCl(100) in verschiedenen Phasenbereichen bestimmt [48]. Bei niedrigen Wasser-Partialdrücken im Bereich der 2D-Phase ergibt sich für die Belegung ein Wert von  $\Theta = 2 \pm$

0,3 und bei höheren Wasser-Partialdrücken ergibt sich ein Wert von  $\Theta = 3 \pm 0,4$ . Die Kondensationsphase besitzt eine langreichweitige Ordnung, so daß LEED-Messungen an epitaktisch gewachsenen NaCl-Filmen und HAS-Messungen an UHV-Spaltflächen scharfe Reflexe zeigen [80, 81, 88, 92]. Die erhaltenen LEED-Beugungsbilder zeigen übereinstimmend eine  $c(4 \times 2)$ -Überstruktur, die vor allem an Oberflächen mit relativ hoher Farbzentrendichte nachzuweisen ist. Bei geringer Farbzentrendichte wurde dagegen eine  $c(12 \times 2)$ -Überstruktur beobachtet [92], woraus geschlossen wird, daß Farbzentren bzw.  $\text{OH}^-$ -Zentren, die bei der Dissoziation von  $\text{H}_2\text{O}$  an Farbzentren entstehen, Kondensationskeime für Inselbildungen bei der Adsorption von  $\text{H}_2\text{O}$  darstellen. Eine hohe Anzahl von Kondensationskeimen stört die Fernordnung des Adsorbates. Abb. 19 zeigt in einer Seitenansicht die Lage und Orientierung der Wassermoleküle der Doppellage in der  $c(4 \times 2)$ -Struktur:

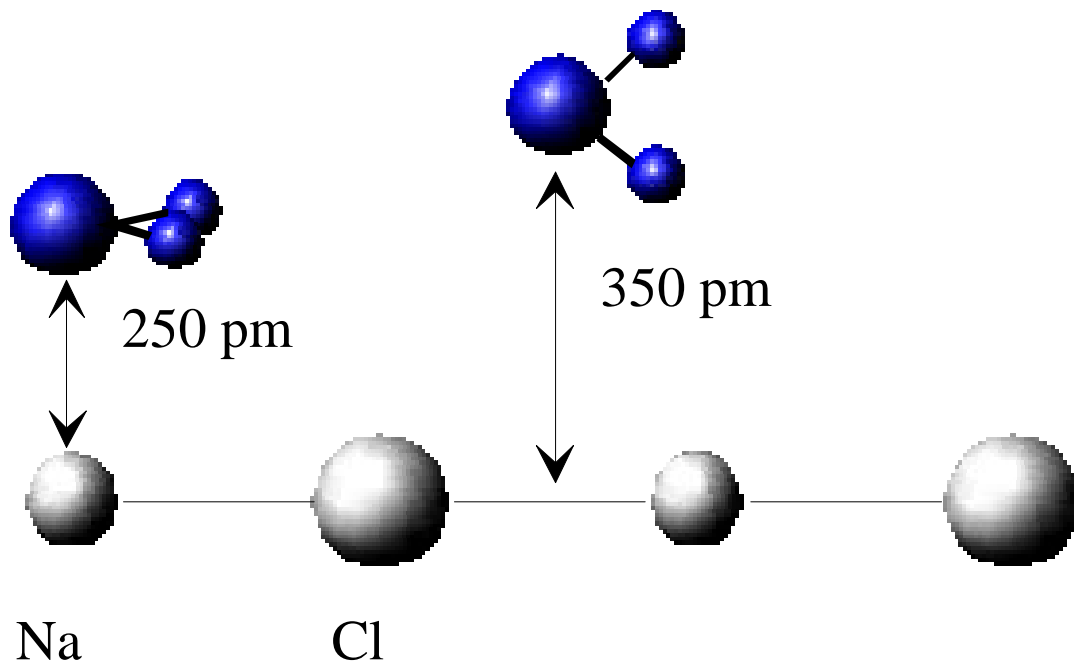


Abb. 19: Hexagonale  $c(4 \times 2)$ -Doppellagen-Struktur für Wasser auf der NaCl-Oberfläche. Die Seitenansicht zeigt die Positionierung der verschiedenen Wassermoleküle einer Doppellage und ihre Orientierung zur NaCl-Oberfläche (aus [93])

Beim Vorliegen einer  $c(4 \times 2)$ -Struktur lautet die Bedingung für den Bedeckungsgrad  $\theta$  einer 2D-Kondensatphase relativ zur Substratelementarzelle [82, 92]:

$$\mathbf{q}_{c(4 \times 2)} = \frac{n}{4} = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{Na}^+)} \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \dots$$

wobei  $n$  die Anzahl Adsorbatmoleküle angibt. Für das Strukturmodell einer Doppellage wurde die Belegung zu  $\theta = 1,5$  und damit zu  $n = 6$  Wassermolekülen pro NaCl(100)-Elementarzelle (OEZ) mit 4 Formeleinheiten NaCl abgeschätzt [80, 82, 92]. Die Struktur ähnelt den hexagonalen Doppelschichten der  $I_h$ - und  $I_c$ -Eis-Strukturen, ist aber gegenüber dieser leicht verzerrt. Die obere Wasserlage ist über Wasserstoffbrücken mit der darunterliegenden ersten Schicht verbunden, welche keine Brückenbindungen zum Substrat ausbildet. Die Achsen der OH-Gruppen in der oberen Schicht, die unverbrückt bleiben, sind senkrecht zur Oberfläche orientiert [80].

Nach ZIELASECK entsteht die  $c(12 \times 2)$ -Struktur an Oberflächen mit geringerer Farbzentren-dichte durch eine Relaxation der Doppellage auf der NaCl(100)-Fläche [92]. Die durch Dissoziation von  $H_2O$  an Oberflächenfarbzentren entstehenden  $OH^-$ -Zentren behindern diese Relaxation und führen zur  $c(4 \times 2)$ -Überstruktur. Frühere Studien zur Adsorption von Wasser auf MgO(100)-Oberflächen zeigten, daß die Dissoziation von Wasser an niedrig koordinierten Defektplätzen (Stufenkanten und Ecken) energetisch möglich ist. Eine vollständige Hydroxylierung der NaCl-Oberfläche, d.h.  $OH^-$  über jedem Natrium- und  $H^+$  über jedem Chlorion, wäre jedoch nach den Berechnungen von BRUCH et al. endotherm [81, 93].

Die Resultate der bisherigen Untersuchungen mittels Polarisations-FTIR-Spektroskopie, XPS und LEED korrespondieren mit den von FÖLSCH [80, 82] und TAYLOR [93] vorgeschlagenen Modellen für die Anordnung der  $H_2O$ -Moleküle. Damit ist in der gesättigten  $H_2O$ -2D-Adsorbatphase auf NaCl(100)-Spaltflächen die Ausbildung einer Doppellage mit senkrecht zur Oberfläche orientierten freien OH-Gruppen in der zweiten Schicht wahrscheinlich.

Die Ergebnisse der HAS-Experimente führen zu einem anderen Strukturvorschlag. Da die Positionen der beobachteten Beugungspeaks denen der unbedeckten NaCl(100)-Fläche entsprechen, wird eine  $(1 \times 1)$ -Struktur des Adsorbates angenommen [81]. Demnach wird je NaCl-Oberflächeneinheit eine Wasser-Molekül mit dem Sauerstoff-Atom etwas versetzt über dem  $Na^+$ -Ion adsorbiert.



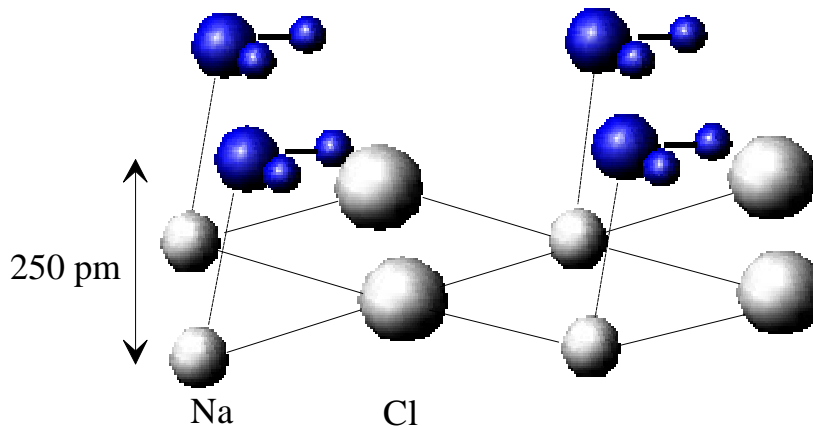


Abb. 20: (1x1)-Monolagen-Struktur in 3-dimensionaler Perspektive (aus [93])

Die diesen Ergebnissen angepassten Modellrechnungen zeigen, daß bei der energetisch günstigsten Anordnung die O-H-Achsen zu den Chloridionen ausgerichtet sind und die Moleküldipole parallel zur Oberfläche liegen.

Theoretische Berechnungen zur Adsorption von Wasser auf NaCl(100)-Oberflächen zeigen eine energetische Bevorzugung der (1x1)-Monolagenstruktur [81, 93, 94], aber auch, daß die Bildungsenthalpie einer c(4x2)-Doppellagenstruktur nur geringfügig kleiner ist. Die um 150 % höhere Packungsdichte der Doppellage führt zu einem Anstieg der Wasser-Wasser-Anziehungskräfte und stabilisiert diese Struktur [93]. Eine c(2x1)-Geometrie würde eine Verbindung zwischen dem Monolagen- und dem Doppellagen-Modell beschreiben, ihre Bildungsenergie ist jedoch endotherm [93]. TAYLOR et al. kamen im Rahmen ihrer Berechnungen zu dem Ergebnis, daß die (1x1)-Monolagenstruktur bei geringer Wasserbelegung (meta)stabil ist, bei einer Zunahme der Bedeckung aber die c(4x2)-Doppellage favorisiert wird. Denkbar sei auch eine Koexistenz von Domänen mit (1x1)- und c(4x2)-Struktur auf dem NaCl(100)-Substrat, wobei die relativen Konzentrationen von verschiedenen Faktoren, wie z.B. Probenpräparation, Bedeckungsgrad, Temperatur, genutzte experimentelle Methode u.a., abzuhängen scheinen [93]. Dies steht in keinem Widerspruch zu den bisherigen theoretischen Überlegungen und experimentellen Ergebnissen.

Neueste Untersuchungen zur Strukturbestimmung wurden von TRAEGER und VOGT in einer Kombination von HAS- und LEED-Messungen durchgeführt [95]. Dafür wurde bei 140

K unter einem Wasserpartialdruck von  $1\text{-}3\cdot 10^{-8}$  mbar eine NaCl(100)-Spaltfläche im Ultrahochvakuum mit Wasser belegt und mittels HAS eine (1x1)-Struktur bestimmt. Die anschließend aufgenommenen LEED-Bilder zeigen ebenfalls die (1x1)-Struktur; nach etwa einer Stunde ist jedoch die c(4x2)-Struktur sichtbar. Auch die HAS-Messungen zeigen jetzt diese Überstruktureflecke, die etwas breiter sind, als die Substratreflexe. Der Übergang in die c(4x2)-Struktur wird anscheinend durch den Elektronenbeschuss induziert. Aufgrund der Breite der HAS-Überstruktureflecke der c(4x2)-Struktur wird vermutet, daß sich diese Struktur nur auf Teilen der Oberfläche (z.B. Inseln) ausbildet. Zeiteffekte sind auszuschließen, da reine HAS-Experimente unter vergleichbaren Bedingungen auch nach längeren Zeiträumen nicht zur Ausbildung der c(4x2)-Struktur führen. Die c(4x2)-Struktur kann auch nicht alleine defektinduziert sein, da eine Desorption bei 200 K und anschließende erneute Präparation der Wasserbelegung bei 140 K zur (1x1)-Struktur führt, aber Oberflächenfarbzentren durch die Temperaturerhöhung noch nicht ausgeheilt werden sollten. Erst nach erneutem Elektronenbeschuss während der LEED-Messungen bildet sich die c(4x2)-Struktur aus.

Von WIESNER konnte erstmals mittels zeitaufgelöster Rasterkraftmikroskopie (AFM) die Veränderung der NaCl(100)-Spaltfläche durch Wasser unter UHV-Bedingungen bei 298 K nachgewiesen werden [39]. Bei relativ niedrigen Wasserpartialdrücken von  $2\cdot 10^{-7}$  mbar konnten nanostrukturelle Veränderungen der NaCl(100)-Spaltmorphologie beobachtet werden. Ausgehend von der „Blitzstruktur“, mit Öffnungswinkeln der NaCl-Spitzen von durchschnittlich  $10^\circ \pm 4^\circ$ , bilden sich bevorzugt an den Stufenkanten zeitabhängig Erhebungen, die auch bei Temperaturerhöhung stabil bleiben. Anhand von ergänzenden PIRSS-Messungen kann bei Temperaturniedrigung eine Wasser-Adsorption an Defekten der NaCl(100)-Spaltflächen bereits aus dem Restgas unter UHV-Bedingungen ( $10^{-10}$  mbar) gezeigt werden. Denkbar ist ein zweistufiger Mechanismus: Nach einer schnell ablaufenden Wasser-Adsorption an Defekten wird über langsamer ablaufende Diffusions-Prozesse die Bildung von Erhebungen induziert.

Rückschlüsse auf das Wachstumsverhalten der H<sub>2</sub>O-2D-Kondensatphase ermöglichen die von RUGULLIES durchgeführten CO<sub>2</sub>-Koadsorptionsexperimente [48]. Mittels PIRSS konnte gezeigt werden, daß das CO<sub>2</sub> lediglich die von H<sub>2</sub>O-Molekülen nicht besetzten Adsorptionsplätze auf der NaCl-Oberfläche einnimmt. Für eine Verdrängung von H<sub>2</sub>O-Molekülen gab es dabei keine Hinweise. Das Auftreten der bekannten Korrelationsfeldaufspaltung und die

Schärfe der erhaltenen Schwingungsbanden weisen darüberhinaus auf die Ausbildung relativ ungestörter Inseln des koadsorbierten Kohlendioxids hin. Daraus kann auch für die  $H_2O$ -Schicht auf die bevorzugte Ausbildung von Inseln, induziert durch starke laterale Wechselwirkungen unter den  $H_2O$ -Adsorbatmolekülen, geschlossen werden. Die entspräche einem Vollmer-Weber-Mechanismus, d.h. einer Inselbildung ohne vollständige Benetzung der Oberfläche in einer ersten Schicht.

## 5.2 PIRSS-Untersuchungen am System $H_2O/NaCl(100)$ in ATR-Geometrie

Die in diesem Kapitel beschriebenen PIRSS-Untersuchungen wurden an  $NaCl$ -ATR-Kristallen im Varian Pumpstand mit dem FTIR-Spektrometer Bruker IFS 120 HR ausgeführt. Durch Nutzung der ATR-Geometrie und der damit verbundenen Signalverstärkung sollten die Arbeiten von RUGULLIES [48] fortgeführt und um die Detektion der  $\nu_2$ -Knickschwingung ergänzt werden.

In der benutzten Kryostat-Probenhalterkonfiguration ist der Kristall von zwei Kühlschilden umgeben, die die Abschätzung des absoluten Drucks vor der Probe erschweren. Dies betrifft auch die *in situ* Eichung der Thermoelemente, die anhand der eingestellten Partialdrücke während des Aufwachsens eines Kohlendioxid-Festkörpers erfolgte. Die angegebenen Temperaturen weisen deshalb im Bereich von 80 K einen Fehler von etwa 2 K auf; im Bereich von 150 K beträgt der Fehler etwa 5 K. Der Partialdruck wird in Probennähe um eine 10er Potenz geringer als außerhalb der Kühlschilde angenommen. Die Zeit zur Einstellung eines Druckgleichgewichtes ist im Vergleich zu einem offenen Aufbau (d.h. ohne Kühlschilde) mindestens um einen Faktor 10 erhöht [10], was die Aufnahme von Isothermen erheblich erschwert. Die Abhängigkeit der Belegung vom  $H_2O$ -Partialdruck bei konstanter Temperatur konnte daher im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden.

Die verwendeten  $NaCl$ -ATR-Kristalle wurden unter  $N_2$ -Atmosphäre gespalten und in den Probenhalter eingebaut. Es konnten 8 innere Reflexionen unter einem Einfallswinkel von  $\alpha = 1,8^\circ$  auf die (011)-Eintrittsfläche realisiert werden. Nach dem Kühlen des Probenkristalls auf etwa  $140\text{ K} \pm 5\text{ K}$  wurde das Ventil zum Gaseinlaß geöffnet und der Partialdruck des Wassers stufenweise erhöht. Die Spektrenaufnahme erfolgte jeweils in p- und s-Polarisation, so daß

Rückschlüsse auf die Orientierung der Moleküle möglich waren. Bei der Auswertung war zu beachten, daß der Verstärkungsfaktor der ATR-Messungen im Vergleich zu den Messungen in Transmissionsgeometrie sowohl vom Einfallswinkel als auch von der Richtung der Übergangsdipolmomente bezüglich der Oberfläche abhängt. Die sich aus dem ermittelten Verhältnis der integralen Absorptionen bei s- und p-Polarisation ergebenden Neigungswinkel lassen sich aus Abb. 5 im Kapitel 2 ablesen.

Die Absorptionen der  $H_2O$ -Streckschwingungen liegen im Bereich zwischen  $3000\text{ cm}^{-1}$  und  $3800\text{ cm}^{-1}$ , zusätzliche Banden werden zwischen  $2800\text{ cm}^{-1}$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$  erwartet, die durch das MCT-Detektorelement verursacht werden. In Abb. 21 sind deutlich Banden im Bereich der  $H_2O$ -Streckschwingungen neben den Störbanden zu erkennen.

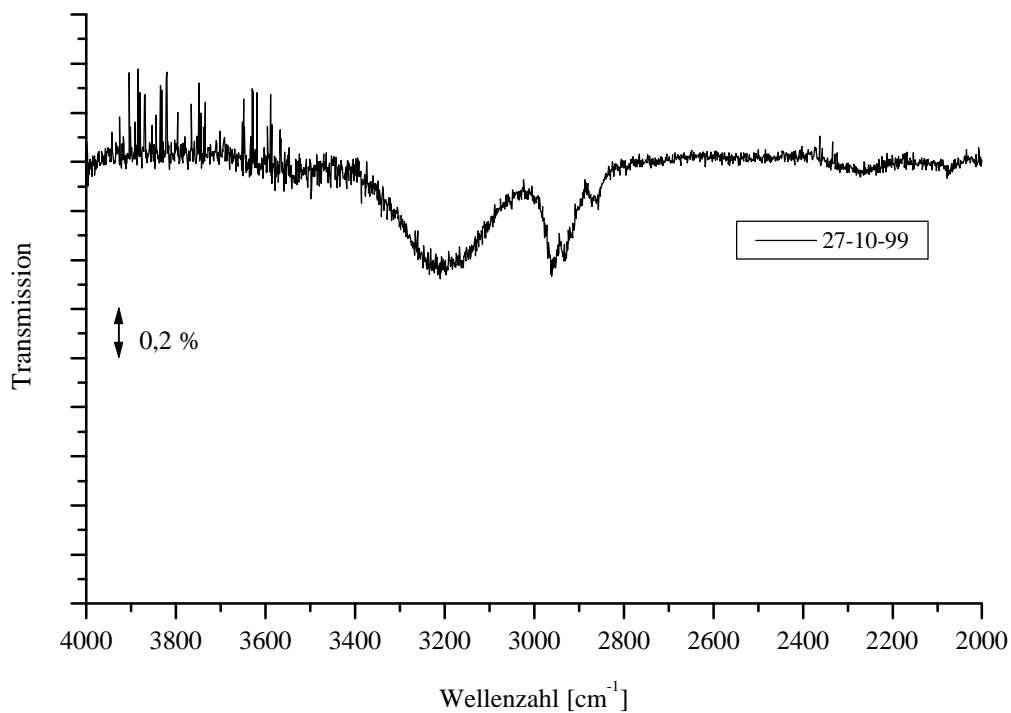


Abb. 21: Testmessung IFS 120 HR mit internem MCT-Detektor

Diese Störbanden sowie das Vorliegen von Wasser im Spektrometerraum konnten durch Testmessungen mit einem internen MCT-Detektor nachgewiesen werden. Das hier ankommende Signal beruht lediglich auf dem Strahldurchgang durch das Spektrometer.

### 5.2.1 Die Streckschwingungen der 2D-Kondensatphase

Für die Realisierung von Wasserbelegungen im Monolagenbereich wurde der  $H_2O$ -Partialdruck bei konstanter Proben­temperatur stufenweise auf ca.  $6 \cdot 10^{-9}$  mbar (d.h.  $6 \cdot 10^{-8}$  mbar außerhalb der Kühltische) erhöht. Bei geringeren Drücken war kein Bandenwachstum erkennbar. Bei  $6 \cdot 10^{-9}$  mbar wurden nach ca. 20 Minuten deutliche, polarisationsabhängige Banden im Bereich der  $H_2O$ -Streckschwingungen beobachtet. Die Signalintensitäten stiegen bei konstantem Druck im Laufe der Zeit bis zur Sättigungsbelegung an, wie Abb. 21 zeigt.

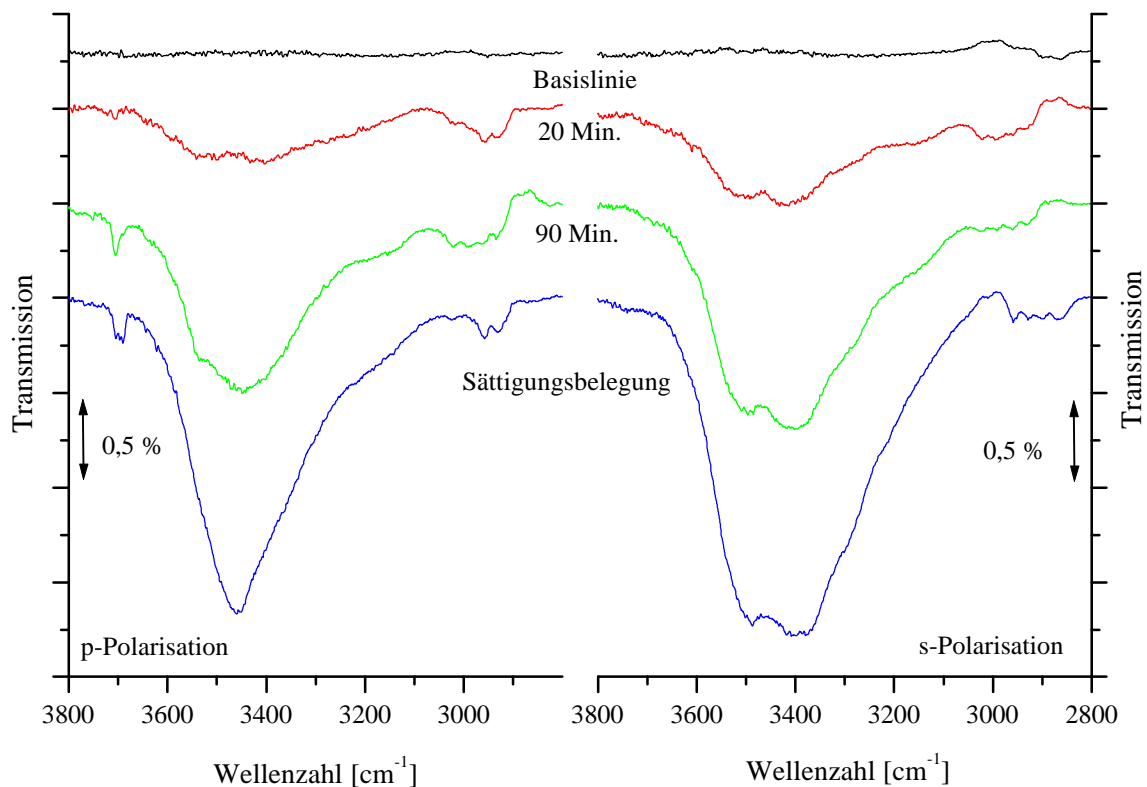


Abb. 22:  $H_2O/NaCl(100)$ -ATR-Spektren des Aufwachsverhaltens in  $p$ - und  $s$ -Polarisation bei  $T = 141$  K und  $p \approx 6 \cdot 10^{-9}$  mbar (in Probennähe), mit  $46,2^\circ$  Einfallswinkel auf die (100)-Fläche, Res.  $2,0$   $cm^{-1}$

Die in ATR-Geometrie aufgenommenen Spektren nach 20 Minuten zeigen ein Banden­doppel mit Intensitäten von 0,45-0,5 % bei  $3529$   $cm^{-1}$  und  $3425$   $cm^{-1}$  ( $p$ -Polarisation) bzw.  $3514$   $cm^{-1}$  und  $3423$   $cm^{-1}$  ( $s$ -Polarisation). Gegenüber den Gasphasenabsorptionen sind diese Banden, die den Streckschwingungen der  $H_2O$ -Moleküle zuzuordnen sind, um ca.  $230$   $cm^{-1}$  in Richtung niedriger Wellenzahlen verschoben. Diese Änderung der Frequenzlage weist auf das Vorliegen von Wechselwirkungen hin (zwischen den Wassermolekülen und der Substratober-

fläche sowie evtl. auch zwischen den Wassermolekülen) und somit auf die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Eine Separierung der Absorptionen in die Werte für die symmetrische und die asymmetrische Streckschwingung ist nicht unproblematisch, da bei der Entfaltung für ein befriedigendes Ergebnis mindestens 4 Voigt-Funktionen angepaßt werden müssen. Aufgrund der deutlichen Strukturierung der erhaltenen Spektren soll hier aber doch eine separierte Betrachtung versucht werden. Abb. 23 zeigt die Entfaltung exemplarisch für das nach 20 Minuten in p-Polarisation bei  $p = 6 \cdot 10^{-9}$  mbar erhaltene Spektrum aus Abb. 22.

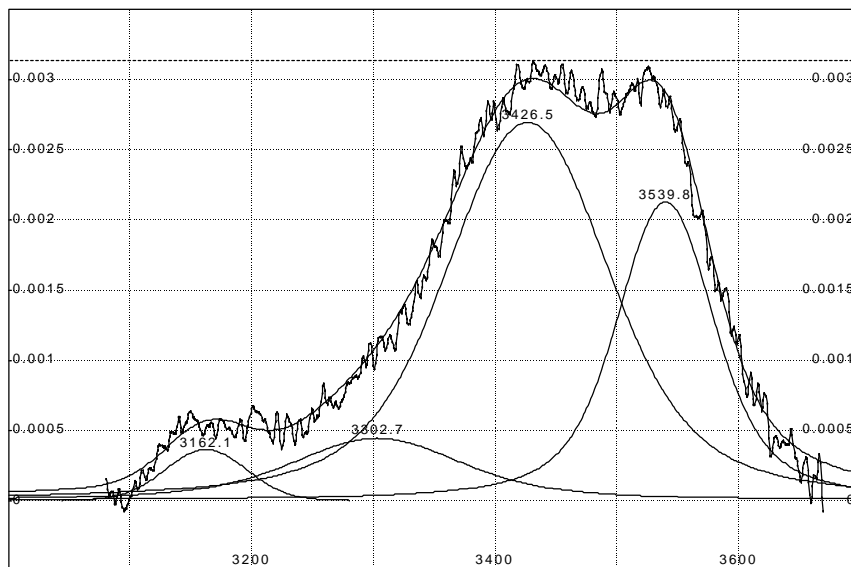


Abb. 23: Entfaltung des nach 20 minütiger Dosierung erhaltenen Spektrums in p-Polarisation

Für den Bereich der  $\nu_3$ -Schwingung bei  $3520 \text{ cm}^{-1}$  erhält man in ATR-Geometrie integrale Intensitäten von  $0,26 \text{ cm}^{-1}$  in p- und  $0,30 \text{ cm}^{-1}$  in s-Polarisation. Die Werte für die  $\nu_1$ -Schwingung bei  $3423 \text{ cm}^{-1}$  liegen bei  $0,52 \text{ cm}^{-1}$  in p- und  $0,65 \text{ cm}^{-1}$  in s-Polarisation. Die Halbwertsbreiten betragen für die asymmetrische Streckschwingung  $\nu_3$  etwa  $100 \text{ cm}^{-1}$  und für die symmetrische Streckschwingung  $\nu_1$  etwa  $160 \text{ cm}^{-1}$ . Allerdings überlappen die angepassten Banden für die beiden Streckschwingungen deutlich, was die Separierung weiter erschwert. Außerdem ist die Schulterbande bei  $3300 \text{ cm}^{-1}$  eventuell dem Oberton der  $\nu_2$ -Knickschwingung zuzuordnen.

Die ermittelten Neigungswinkel liegen für beider Mode im Bereich von  $20^\circ$ . Integrale Absorptionsquerschnitte der beiden Streckschwingungen sind leider nur für die Gasphase be-

kannt. Legt man diese für eine Abschätzung der Belegung zu Grunde, so erhält man die in Tabelle 7 aufgeführten Werte.

	$\sigma$ [cm]	Anzahldichte N/F [cm <sup>-2</sup> ]	Anzahl pro NaCl(100)-OEZ
$\nu_1$	$3,7 \cdot 10^{-19}$	$\approx 1,5 \cdot 10^{17}$	$240 \pm 20$
$\nu_3$	$7,4 \cdot 10^{-18}$	$\approx 3,5 \cdot 10^{15}$	$5,6 \pm 0,5$

Tabelle 7: Ermittlung der Belegung nach 20 minütiger Dosierung  
(mit Hilfe von Gleichung 14 und 15)

Die sich aus den Werten der  $\nu_1$ -Schwingung bei  $3423 \text{ cm}^{-1}$  ( $0,52 \text{ cm}^{-1}$  in p- und  $0,65 \text{ cm}^{-1}$  in s-Polarisation) ergebenden Belegungszahlen von mehr als 200  $H_2O$ -Molekülen pro Oberflächenelementarzelle erscheinen wenig sinnvoll. Bei einer so hohen Belegung sollte ein Festkörper vorliegen, womit eine Berechnung mit den Gasphasenwerten des integralen Absorptionsquerschnittes falsch wäre. Auch eine Belegung mit 5-6 Wassermolekülen pro Oberflächenelementarzelle, wie sie aus den Werten der  $\nu_3$ -Schwingung bei  $3520 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt wurde, führt zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den adsorbierten Molekülen. Damit kann auch für den Absorptionsquerschnitt der  $\nu_3$ -Schwingung keinesfalls der Gasphasenwert gewählt werden. Der große Unterschied zur Berechnung über die  $\nu_1$ -Schwingung beruht auf dem starken Größenunterschied der integralen Absorptionsquerschnitte. Durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen kann der Absorptionsquerschnitt je nach Schwingung eine Erhöhung um eine bis drei Zehnerpotenzen erfahren. Da nicht abzuschätzen ist wie stark bei dieser Belegung Wasserstoffbrücken ausgebildet werden, ist keine eindeutige Aussage zur Belegung der NaCl-Oberfläche über eine separate Betrachtung der Streckschwingungsbanden möglich.

Betrachtet man das Signal als kombinierte  $\nu_{OH}$ -Schwingung, so entsprechen die Spektren in Bezug auf die Frequenzlage ( $\sim 3470 \text{ cm}^{-1}$ ) und Halbwertsbreite ( $\sim 260 \text{ cm}^{-1}$ ) in etwa den tabellierten Werten des flüssigen Wassers [ $\nu(H_2O, \text{fl.}) = 3400 \text{ cm}^{-1}$ ; FWHM =  $255 \text{ cm}^{-1}$ ]. Die integralen Intensitäten im gesamten Streckschwingungsbereich betragen  $0,94 \text{ cm}^{-1}$  in p-Polarisation bzw.  $1,20 \text{ cm}^{-1}$  in s-Polarisation; daraus ergibt sich für den mittleren Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente ein Wert von  $20^\circ \pm 5^\circ$ . Über den integralen Absorptionsquerschnitt der  $\nu_{OH}$ -Schwingung in der Flüssigkeit [ $\sigma(\nu_{OH}) = 1,6 \cdot 10^{-16} \text{ cm}$ ] läßt sich nach Gleichung 14 und 15 eine Belegung mit etwa  $4 \cdot 10^{14}$  Teilchen pro  $\text{cm}^2$  ermitteln. Damit kommen auf eine NaCl(100)-Oberflächenelementarzelle etwa  $1,1 \pm 0,2$   $H_2O$ -Moleküle. Eine gleichmä-

ßige Oberflächenbedeckung vorausgesetzt würde demnach jedes Natriumkation der Oberfläche als Adsorptionsplatz für ein Wassermolekül dienen. Diese Belegung entspricht zwar der vorgeschlagenen (1x1)-Monolagenstruktur [81, 93, 94], allerdings wäre hierbei keine Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu erwarten. Frequenzlage und Halbwertsbreite der detektierten Banden weisen aber eindeutig auf das Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen hin. Vereinbar werden die Ergebnisse durch die Annahme einer Inselbildung der Wassermoleküle auf der Substratoberfläche.

Erst nach 30 minütiger Dosierung ist ein zusätzliches, verhältnismäßig scharfes Signal zwischen  $3700\text{ cm}^{-1}$  und  $3720\text{ cm}^{-1}$  mit einer Halbwertsbreite von  $11\text{ cm}^{-1}$  sichtbar, dessen maximale Intensität 0,25 % nicht überschreitet. Aufgrund der Schärfe dieses Signals und seiner Lage innerhalb der Gasphasenabsorptionen ordnet man es der Absorption freier OH-Gruppen (sog. dangling OH) zu. Vorhergehende Messungen von RUGULLIES zeigten, daß diese Schwingungen aufgrund ihrer geringen Intensität nur bei hoher Signalverstärkung (z.B. in ATR-Geometrie) detektierbar sind [48]. Diese  $\nu_{\text{OHd}}$ -Bande ist lediglich in p-Polarisation sichtbar, was auf eine senkrechte Orientierung der Übergangsdipolmomente schließen läßt. Eine Verschiebung des Maximums und eine Verbreiterung dieser Absorption mit Zunahme der Belegung (wie in [48]) konnten nicht beobachtet werden. Sporadisch auftretende Änderungen der Bandenstruktur konnten auf die Instabilität des Signals zurückgeführt werden. Die integrale Intensität von etwa  $0,03\text{ cm}^{-1}$  stimmt gut mit den von RUGULLIES für die gesättigte 2D-Kondensatphase ermittelten Werten überein. Die Abschätzung der Anzahldichte der an den Absorptionen der  $\nu_{\text{OH}}$ -Bande beteiligten Oszillatoren mit Hilfe der integralen Absorptionsquerschnitte  $\sigma$  der  $H_2O$ -Gasphase liefert die nachfolgend tabellierten Werte:

	$\sigma$ [cm]	Anzahldichte N/F [ $\text{cm}^{-2}$ ]	Anzahl pro NaCl(100)-OEZ
$\nu_1$	$3,7 \cdot 10^{-19}$	$2 \cdot 10^{15}$	3,0
$\nu_3$	$7,4 \cdot 10^{-18}$	$9 \cdot 10^{13}$	0,15

Tabelle 8: Berechnung der Anzahldichte der Oszillatoren

Danach sollten mindestens 0,15  $H_2O$ -Moleküle pro NaCl-Oberflächenelementarzelle eine freie OH-Bindung aufweisen (bzw. 3 Moleküle, legt man den Absorptionsquerschnitt der symmetrischen Streckschwingung zugrunde). Dies stellt natürlich nur eine grobe Abschätzung dar,



da der tatsächliche Wert des Absorptionsquerschnitts der  $\nu_{OHd}$  nicht bekannt ist. Er sollte aber im Bereich der Absorptionsquerschnitte der  $\nu_1$  und  $\nu_3$  liegen [96]. Die mittels AFM-Aufnahmen ermittelten Defektdichten an  $NaCl(100)$ -Flächen sind um Größenordnungen kleiner, als die hier ermittelten Werte für die Dichte der freien OH-Gruppen. Somit kann das Auftreten der  $\nu_{OHd}$ -Absorptionen nicht allein auf Moleküle zurückgeführt werden, die an Defektplätzen der Substratoberfläche adsorbiert sind.

Im Verlauf der weiteren Dosierung wächst der niederfrequente Bandenanteil des Streck-schwingungsdoppels bei  $3400\text{ cm}^{-1}$  stärker, so daß bei annähernder Sättigungsbelegung in p-Polarisation eine einzige asymmetrische Bande bei  $3460\text{ cm}^{-1}$  resultiert, während in s-Polarisation weiterhin ein Banden-Doppel mit Maxima bei  $3500\text{ cm}^{-1}$  und  $3400\text{ cm}^{-1}$  erkennbar ist. Bei maximalen Intensitäten von 1,5 % in p-Polarisation (integrale Intensität  $3,86\text{ cm}^{-1}$ , FWHM  $220\text{ cm}^{-1}$ ) und 1,8 % in s-Polarisation (integrale Intensität  $6,16\text{ cm}^{-1}$ , FWHM  $320\text{ cm}^{-1}$ ) in den erhaltenen ATR-Spektren berechnet sich der mittlere Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente für den gesamten Streckschwingungsbereich zu  $18^\circ \pm 5^\circ$ . Die Spitzenintensitäten werden nach 5 stündiger Dosierung bei einem Partialdruck von  $6 \cdot 10^{-9}$  mbar oder nach 90 minütiger Dosierung bei einem Partialdruck von  $8 \cdot 10^{-9}$  mbar (innerhalb der Kühl-schilde) erreicht. Die Werte der in p-Polarisation erhaltenen Bande entsprechen in etwa denen des flüssigen Wassers [ $\nu(H_2O, fl.) = 3400\text{ cm}^{-1}$ ; FWHM =  $255\text{ cm}^{-1}$ ]. Aus der Berechnung der Belegung der Oberfläche mit Wassermolekülen erhält man mit dem Absorptionsquerschnitt der  $\nu_{OH}$ -Absorption in der Flüssigkeit Werte von etwa 3 Wassermolekülen pro Natriumkation. Dieser Wert ist doppelt so hoch, wie er für die Belegung mit einer Doppellage in der  $c(4 \times 2)$ -Struktur erwartet wird. Er entspricht aber dem von Rugullies für die gesättigte 2D-Kondensatphase angegebenen Bedeckungsgrad  $\theta = 2-3$  [48].

	$\sigma$ [cm]	Anzahldichte N/F [ $\text{cm}^{-2}$ ]	Anzahl pro $NaCl(100)$ -OEZ
$\nu_{OH}$	$1,6 \cdot 10^{-16}$	$1,9 \cdot 10^{15}$ (p-Pol.)	3,0
		$1,8 \cdot 10^{15}$ (s-Pol.)	2,8

Tabelle 9: Ermittlung der Sättigungsbelegung der 2D-Kondensatphase

Eine Separierung der beiden Streck-schwingungsbanden mittels Entfaltung führt für die integrale Absorption der symmetrischen Streck-schwingung  $\nu_1$  zu Werten von  $1,89\text{ cm}^{-1}$  in p-

Polarisation bzw.  $2,80\text{ cm}^{-1}$  in s-Polarisation. Für die asymmetrische Streckschwingung  $\nu_3$  bei  $3500\text{ cm}^{-1}$  liegen die Werte bei  $1,43\text{ cm}^{-1}$  in p- und  $2,15\text{ cm}^{-1}$  in s-Polarisation. In beiden Fällen ergibt sich ein Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente von  $19^\circ \pm 5^\circ$ . Eine Belegungsabschätzung mit Hilfe der Gasphasenwerte der Absorptionsquerschnitte ist aufgrund der Ausbildung von Wasserstoffbrücken in der gesättigten 2D-Kondensatphase nicht möglich.

### 5.2.2 Der Knickschwingungsbereich

Die Identifizierung einer der  $\nu_2$ -Knickschwingung zuzuordnenden Bande ist auch bei den PIRS-ATR-Spektren nicht einfach. Im interessierenden Frequenzbereich tritt eine Vielzahl von Banden auf, die nicht auf Absorptionen der  $H_2O$ -Moleküle zurückzuführen sind und im Verlauf der Messungen stetig an Intensität gewinnen. Aus diesem Grund wurde eine Belegung bei einer Temperatur von 140 K, einem Wasserpartialdruck von  $6 \cdot 10^{-9}$  mbar (in Probennähe) und bei ausreichend langer Wartezeit präpariert. Anschließend erfolgte eine Teildesorption durch Erniedrigung des Partialdrucks auf  $3 \cdot 10^{-9}$  mbar. Die Bande bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  wurde aufgrund der Intensitätsabnahme bei Druckerniedrigung der  $H_2O$ -Knickschwingung zugeordnet. Die erhaltenen Spektren in Abb. 24 zeigen zur Verdeutlichung nur den Bereich zwischen  $1850\text{ cm}^{-1}$  und  $1350\text{ cm}^{-1}$ :

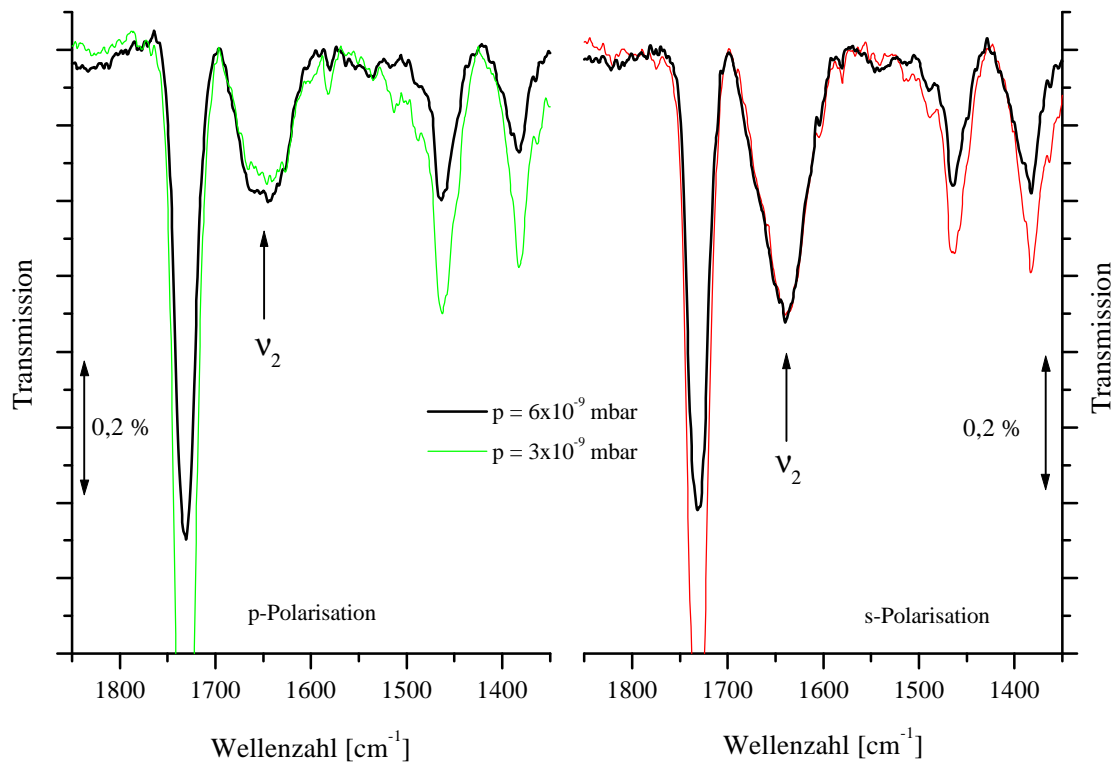


Abb. 24:  $H_2O/NaCl(100)$ -ATR-Spektren bei  $T = 140$  K zur Ermittlung der  $\mathbf{n}_2$ -Knickschwingung, mit  $46,2^\circ$  Einfallswinkel auf die (100)-Fläche

Die Identifikation der Knickschwingung bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  ist in den Spektren in p-Polarisation leichter als in s-Polarisation. Das Auftreten der Bande ist ein Indiz für die nicht-dissoziative Adsorption des Wassers. Die integrale Intensität liegt in p-Polarisation bei  $0,15\text{ cm}^{-1}$  (maximale Intensität  $0,2\%$ , FWHM  $57\text{ cm}^{-1}$ ) und in s-Polarisation bei  $0,17\text{ cm}^{-1}$  (maximale Intensität  $0,25\%$ , FWHM  $43\text{ cm}^{-1}$ ) für die bei einem Wasserpartialdruck von  $6 \cdot 10^{-9}$  mbar (in Probennähe) aufgenommenen Spektren. Die Halbwertsbreiten der Bande sind geringer als sie in der Literatur für flüssiges Wasser angegeben werden (FWHM =  $75\text{ cm}^{-1}$  [70]). Der Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente errechnet sich zu  $23^\circ$ . Aufgrund der vielfältigen Störbanden in diesem Frequenzbereich ist ein Beitrag dieser Störungen zur Intensität der beobachteten Signale der Knickschwingung nicht auszuschließen. Eine Abschätzung der pro Oberflächenelementarzelle anzunehmenden Moleküle, die einen Beitrag zur  $\nu_2$ -Absorption leisten, ergibt mit dem Absorptionsquerschnitt der Knickschwingung in der Flüssigkeit ( $\sigma(\nu_2) = 1,1 \cdot 10^{-17}\text{ cm}$ ) einen maximalen Wert von etwa 1,3  $H_2O$ -Molekülen. Dies entspricht der

Hälfte der aus den Werten der Streckschwingungen ermittelten Bedeckungen für die gesättigte 2D-Phase.

### 5.2.3 Die Streckschwingungen der 3D-Kondensatphase

Das Festkörperwachstum (Abb. 25) tritt in dem hier untersuchten Temperaturbereich erst bei einem Partialdruck von  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar ( $1 \cdot 10^{-7}$  mbar außerhalb der Kühlschilde) auf.

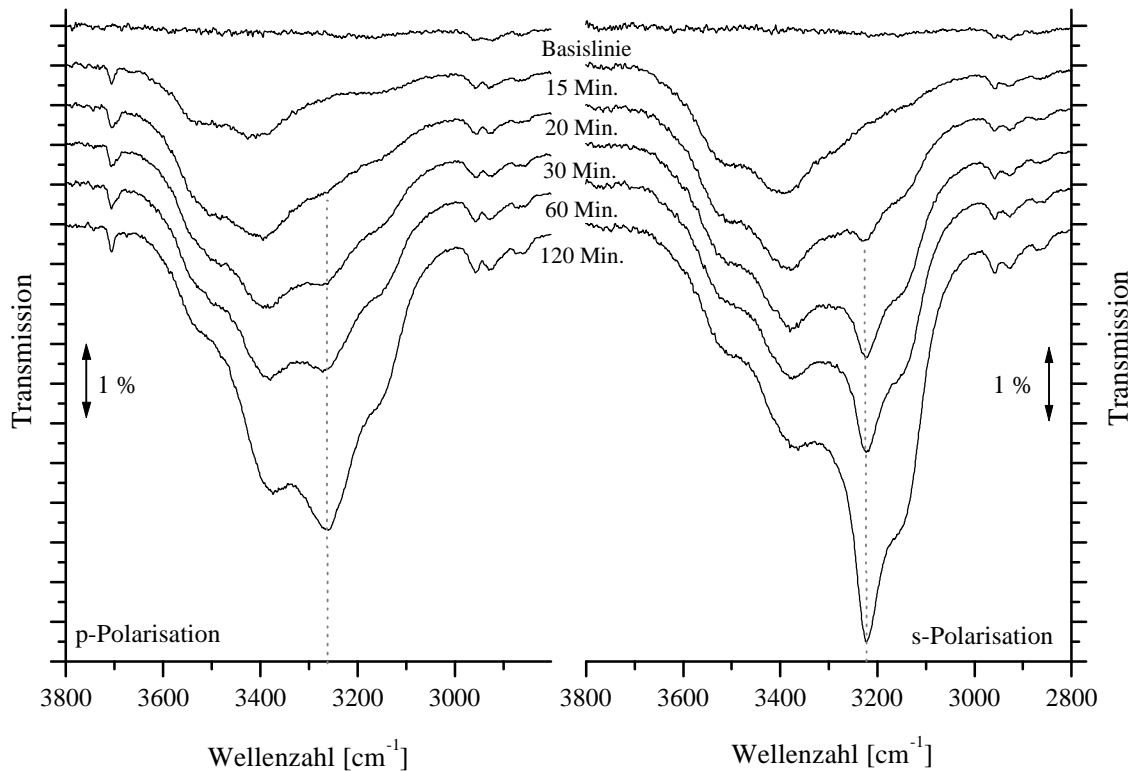


Abb. 25:  $H_2O/NaCl(100)$ -ATR-Spektren des Festkörperwachstums in p- und s-Polarisation bei  $T = 140$  K und  $p = 1 \cdot 10^{-8}$  mbar (in Probennähe), mit  $46,2^\circ$  Einfallswinkel auf die (100)-Fläche, Res.  $2,0$   $cm^{-1}$

Nach 15 Minuten sind sowohl die Banden der symmetrischen ( $\nu_1$  bei  $3400$   $cm^{-1}$ ) und asymmetrischen Streckschwingung ( $\nu_3$  bei  $3520$   $cm^{-1}$ ) in p- und s-Polarisation als auch die der freien OH-Gruppen bei  $3700$   $cm^{-1}$  (nur in p-Polarisation) deutlich erkennbar. Die integralen Intensitäten des Streckschwingungsbereiches betragen  $2,57$   $cm^{-1}$  in p-Polarisation und  $5,02$   $cm^{-1}$  in s-Polarisation. Die Belegung liegt im Bereich der 2D-Kondensatphase. Eine Ermittlung von

Neigungswinkeln ist hier wenig sinnvoll, da zwischen den Spektren ein weiteres Wachstum des Festkörpers nicht zu verhindern war.

Neben dem immer stärkeren Wachstum der niederfrequenten Bande bei  $3400\text{ cm}^{-1}$  ist nach 20 minütiger Dosierung in den Spektren beider Polarisierungen ein neues Signal bei  $3256\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $3220\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Dieses wird im Verlauf des Festkörperwachstums zur dominanten Bande und kann als Indiz für die Bildung eines 3D-Festkörpers genutzt werden. Die Bandenlage entspricht dem Literaturwert von  $3220\text{ cm}^{-1}$  für die  $\nu_{OH}$ -Absorption, die in der kondensierten Phase aus der Kombination der beiden Streckschwingungsmoden resultiert [70]. Die Absorptionen der freien OH-Gruppen (dangling OH) bei  $3700\text{ cm}^{-1}$  verändern sich dagegen mit zunehmender Belegung weder in ihrer Frequenzlage noch in ihrer Intensität.

Da die Festkörpersignale bei den gewählten Bedingungen ( $T = 140\text{ K}$ ,  $p = 1 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$ ) stetig, aber langsam an Intensität zunehmen, wurde der  $H_2O$ -Partialdruck zur Untersuchung der weiteren Entwicklung der 3D-Kondensatphase auf  $5 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$  (in Probennähe) erhöht. Abb. 26 zeigt den Verlauf des Wachstums des 3D-Kondensats kurz nach der Druckerhöhung auf  $5 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$ . Sowohl in der Frequenzlage als auch in der Breite und Form der Banden besteht eine gute Übereinstimmung mit den in der Literatur beschriebenen Absorptionen des polykristallinen Eis I. Von dieser Konfiguration abweichende Strukturen sollten die Brückenbindungen schwächen und die Bandenposition zu höheren Frequenzen verschieben [71 a und b] sowie im Fall von amorphem Eis die Absorption verbreitern und deutlich Absorptionen von unverbrückten OH-Gruppen zeigen [96].

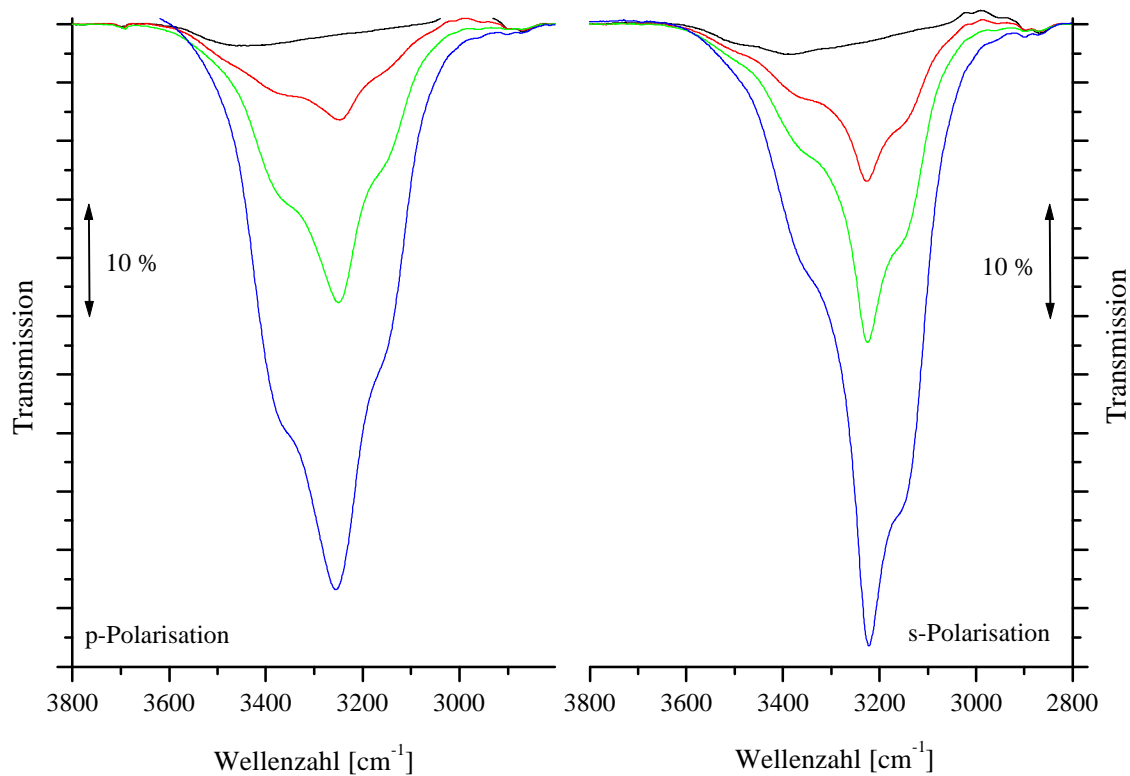


Abb. 26:  $H_2O/NaCl(100)$ -ATR-Spektren des Festkörperwachstums in  $p$ - und  $s$ -Polarisation bei  $T = 141\text{ K}$  und  $p = 5 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$  (in Probennähe) mit  $46,2^\circ$  Einfallswinkel auf die (100)-Fläche, Res.  $2,0\text{ cm}^{-1}$

Auch bei steigender Intensität verändert sich die Form der Festkörper-Signale nicht. In  $p$ -Polarisation liegt das Signalmaximum bei  $3256\text{ cm}^{-1}$  mit intensiven Schultern bei  $3370\text{ cm}^{-1}$  und  $3160\text{ cm}^{-1}$ ; in  $s$ -Polarisation liegt das Maximum bei  $3220\text{ cm}^{-1}$  mit einer weniger intensiven Schulter im höherfrequenten Bereich bei  $3356\text{ cm}^{-1}$  und einer Schulter bei  $3150\text{ cm}^{-1}$ . Auffällig ist, daß die Werte der integralen Absorptionen für beide Polarisationen annähernd gleich groß sind, wogegen in den Spektren der 2D-Kondensatphase die Signale in  $s$ -Polarisation deutlich höhere Werte aufwiesen. Dies weist auf eine Veränderung der Neigungswinkel im Festkörper gegenüber dem 2D-Kondensat hin.

Ermittelt man mit Hilfe von Gleichung **14** und **15** die Belegung der Oberfläche beim Vorliegen einer 3D-Kondensationsphase aus dem Festkörperwert des Absorptionsquerschnitts der  $\nu_{OH}$ -Schwingung [ $\sigma(\nu_{OH}) = 2,3 \cdot 10^{-16}\text{ cm}$ ] und der integralen Absorption des Gesamtsignals nach mehrstündiger Dosierung bei  $5 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$  (oder 7 Stunden bei  $1 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$ ), so erhält man

für die Spektren aus Abb. 27 einen Wert von 8  $H_2O$ -Molekülen pro  $NaCl$ -Elementarzelle für die p-Polarisation und 19  $H_2O$ -Molekülen in s-Polarisation. Hieraus ist keine klare Belegungsabschätzung möglich.

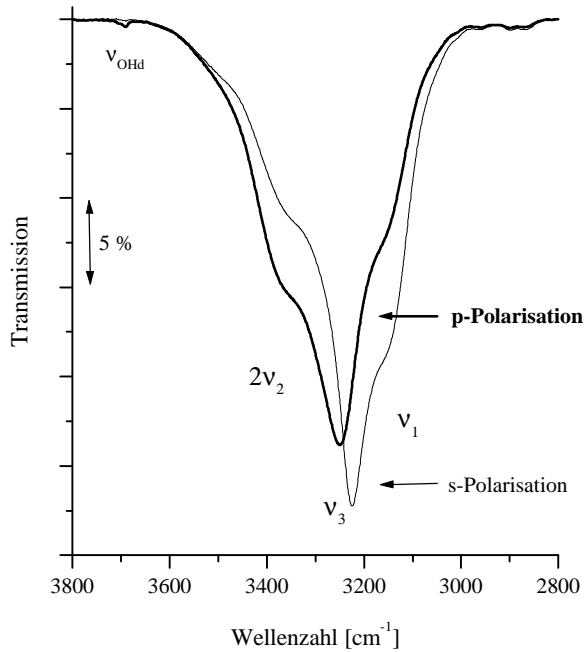


Abb. 27:  $H_2O/NaCl(100)$ -ATR-Spektren des 3D-Kondensats bei  $T = 140\text{ K}$  und  $p = 5 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$  (in Probennähe)

Eine Entkopplung der Schwingungsmoden, wie sie von DEVLIN für die kubische Eis  $I_c$ -Struktur vorgeschlagen wurde [73], führt zu der in Abb. 27 dargestellten Zuordnung. Die Festkörperspektren des Systems zeigen eine deutliche Polarisationsabhängigkeit, wobei die Banden in s-Polarisation eine spitzere Form besitzen als in p-Polarisation. Die integralen Intensitäten unterscheiden sich mit  $59,0\text{ cm}^{-1}$  in p-Polarisation und  $58,0\text{ cm}^{-1}$  in s-Polarisation nur gering. Der mittlere Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente wird daraus zu  $25^\circ$  ermittelt. Eine Entfaltung der

Spektren mit Hilfe von mindestens 4 Voigt-Funktionen, die für eine befriedigende Anpassung notwendig sind, führt zu Maxima in den Bereichen um  $3400\text{-}3350\text{ cm}^{-1}$ ,  $3270\text{-}3220\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) und  $3150\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ). Die höherfrequente Schulter wurde dem Oberton  $2\nu_2$  aufgrund der Übereinstimmung mit der Frequenzlage dieser Schwingung im Eis zugeordnet. Die Werte der integralen Intensitäten der einzelnen angepaßten Funktionen sind in Tabelle 10 angegeben.

	$3400\text{-}3350\text{ cm}^{-1}$ $2\nu_2$	$3270\text{-}3220\text{ cm}^{-1}$ $\nu_3$	$3150\text{ cm}^{-1}$ $\nu_1$
<b>p-Polarisation</b>	21,4 (110) $\text{cm}^{-1}$	23,8 (106) $\text{cm}^{-1}$	10,9 (95) $\text{cm}^{-1}$
<b>s-Polarisation</b>	17,9 (110) $\text{cm}^{-1}$	21,3 (78) $\text{cm}^{-1}$	14,0 (85) $\text{cm}^{-1}$

Tabelle 10: Integrale Intensitäten der angepaßten Voigt-Funktionen in Abb. 27 und in Klammern deren Halbwertbreiten

Die daraus resultierenden Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente liegen bei etwa  $19^\circ$  für die symmetrische Streckschwingung  $\nu_1$  und bei etwa  $27^\circ$  sowohl für die asymmetrische Streckschwingung  $\nu_3$  als auch für den Oberton  $2\nu_2$ . Die Bande der freien OH-Gruppen bei  $3720\text{ cm}^{-1}$  ist auch in den Festkörperspektren nur in p-Polarisation sichtbar. Das Übergangsdipolmoment der  $\nu_{\text{OHd}}$  sollte demnach senkrecht zur Probenoberfläche orientiert sein. Insgesamt kann man von der Existenz einer Vorzugsorientierung der Übergangsdipolmomente und somit auch von einer Vorzugsorientierung der Wassermoleküle in der 3D-Kondensationsphase ausgehen.

#### 5.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Bei Probertemperaturen von  $140\text{ K} \pm 5\text{ K}$  konnte das Aufwachsen einer 2D-Kondensatphase des Wassers auf dem ATR- $NaCl(100)$ -Substrat mittels PIRS-Spektroskopie nach 20 minütiger Dosierung bei einem  $H_2O$ -Partialdruck von  $6 \cdot 10^{-9}$  mbar (in Probennähe) beobachtet werden. Sowohl in p- als auch in s-Polarisation sind Banden sichtbar, die den Streckschwingungen des Wassermoleküls zugeordnet werden und deren Halbwertsbreiten auf die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen hinweisen. Dies spricht für ein Inselwachstum bei einer durchschnittlichen Belegung der  $NaCl(100)$ -Fläche mit einem Wassermolekül pro Natriumkation. Der Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente beider Moden zur Oberfläche beträgt jeweils  $20^\circ \pm 5^\circ$ . Da die Banden in der ungesättigten 2D-Phase noch nicht zur OH-Absorption zusammenfallen ist trotz der Rotverschiebung der Bandenlage gegenüber den Gasphasenpositionen um ca.  $230\text{ cm}^{-1}$  von keiner vollständigen Vernetzung durch Wasserstoffbrückenbindungen auszugehen. Das Fehlen des Signals freier OH-Gruppen ist eventuell nur auf eine geringe Signalintensität zurückzuführen. Die entsprechende Bande ist erst bei einer etwas höheren Oberflächenbelegung nach insgesamt 30 minütiger Dosierung bei  $3710\text{ cm}^{-1}$  deutlich detektierbar. Das Signal bleibt auch bei zunehmender Belegung der Oberfläche konstant und ist nur in p-Polarisation sichtbar, was auf eine Orientierung der Übergangsdipolmomente senkrecht zur Probenoberfläche hindeutet. Da der integrale Absorptionsquerschnitt dieser Schwingung nicht bekannt ist, läßt sich die Anzahl beteiligter Oszillatoren nur grob abschätzen. Bei einer integralen Absorption von  $0,03\text{ cm}^{-1}$  sollten mindestens 0,15 und maximal 3 Moleküle pro  $NaCl$ -Oberflächenelementarzelle eine freie OH-Bindung aufweisen. Diese Werte sind in jedem Fall weit größer als die ermittelten Defektdichten an  $NaCl(100)$ -Flächen, so daß freie OH-Bindungen nicht nur bei Molekülen vorliegen können, die an Defektplätzen



des Substrates adsorbiert sind. Da sich die Signalintensität selbst beim Aufwachsen eines 3D-Festkörpers nicht erhöht scheint die Anzahl freier OH-Bindungen unter den gegebenen Bedingungen relativ konstant zu sein. Bei einem Inselwachstum erhöht sich mit zunehmender Inselgröße die Anzahl unverbrückter OH-Gruppen an der Inseloberfläche, jedoch reduziert sich durch das Zusammenwachsen der Inseln deren Anzahl. Inwieweit hieraus eine Veränderung der Anzahl freier OH-Bindungen resultiert ist nur schwer vorhersehbar. Außerdem geben die Modellrechnungen keinen Hinweis auf die Ausrichtung der Wassermoleküle in einer dritten oder höheren Schicht.

Die Sättigungsbelegung der 2D-Kondensatphase wurde bei der gewählten Temperatur von 140 K nach 5 stündiger Dosierung unter einem  $H_2O$ -Partialdruck von  $6 \cdot 10^{-9}$  mbar erreicht (vergleichbare Ergebnisse erhält man auch nach 90 Minuten bei  $8 \cdot 10^{-9}$  mbar). Die erhaltenen Spektren zeigen eine deutliche Polarisationsabhängigkeit, wobei in p-Polarisation eine einzige asymmetrische Bande bei  $3460 \text{ cm}^{-1}$  auftritt, während in s-Polarisation das ursprüngliche Bandendoppel lediglich an Intensität gewinnt. Bandenlage und Halbwertsbreiten ähneln in der gesättigten 2D-Kondensatphase den Werten des flüssigen Wassers. Demnach liegen Wasserstoffbrücken vor, die jedoch noch kein festkörpertypisches Netzwerk gebildet haben. Der mittlere Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente errechnet sich zu  $18^\circ \pm 5^\circ$ , was einer etwas flacheren Ausrichtung der Moleküle zur Probenoberfläche im Vergleich zur ungesättigten 2D-Phase entspricht. Die Belegung wurde zu 3 Wassermolekülen pro Natriumkation bestimmt. Auch in der Sättigungsbelegung liegen pro Oberflächenelementarzelle 0,15 bis 3 Moleküle mit freien OH-Bindungen vor, d.h. ein Teil der adsorbierten Wassermoleküle besitzt keine freie OH-Bindung. Erstmals konnte auch ein Signal bei  $1650 \text{ cm}^{-1}$  der  $\nu_2$ -Knickschwingung zugeordnet werden. Aus der integralen Intensität des Signals errechnet sich ein Wert von maximal 1,3  $H_2O$ -Molekülen pro Natrium-Ion, die die Knickschwingung ausführen. Dieser Wert kann auch größer sein, denn denkbar ist auch eine Abschwächung des Signals der Knickschwingung durch den Einfluss der elektrischen Felder benachbarter Moleküle. Der Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente beträgt etwa  $23^\circ \pm 5^\circ$ . Die gesättigte 2D-Kondensatphase sollte demzufolge eine Struktur aufweisen, in der

- (im Mittel) der Bedeckungsgrad gleich 3 ist und der Neigungswinkel  $18^\circ$  beträgt,
- die Wassermoleküle vermutlich in Inseln aufwachsen und Wasserstoffbrücken ausbilden,

- ein geringer Teil der Moleküle freie OH-Bindungen senkrecht zur Oberfläche besitzt,
- die Moleküle, die die Knickschwingung ausführen können, einen Neigungswinkel von  $23^\circ$  besitzen und Wasserstoffbrückenbindungen aufweisen.

Dies entspricht weder dem bisherigen Modell der  $c(4 \times 2)$ - noch dem von BRUCH et al. entwickelten Modell der  $(1 \times 1)$ -Struktur. Ausgehend von den Ergebnissen der kombinierten HAS- und LEED-Untersuchungen [95] sollte das Wasser auf der  $NaCl(100)$ -Spaltfläche ohnehin keine  $c(4 \times 2)$ -Struktur sondern eine  $(1 \times 1)$ -Struktur ausbilden. Die Ergebnisse der PIRSS-Untersuchungen an  $NaCl(100)$ -ATR-Kristallen weisen jedoch darauf hin, daß sich die ausgebildete Struktur deutlich von der von BRUCH et al. vorgeschlagenen Struktur [81] unterscheidet: So ist bei einer Orientierung aller Wassermoleküle parallel zur Substratoberfläche das Auftreten freier OH-Bindungen senkrecht zur Probenfläche nicht möglich; außerdem korreliert die parallele Ausrichtung der Moleküle nicht mit den ermittelten Neigungswinkeln und die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Wassermolekülen wäre aufgrund des Abstands der Moleküle zueinander erschwert. Auch der errechnete Bedeckungsgrad spricht für eine Belegung mit mehr als einem Wassermolekül pro Oberflächenelementarzelle.

Der Festkörper kann bei 140 K und einem  $H_2O$ -Partialdruck von  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar präpariert werden. Der Beginn des Wachstums der 3D-Kondensatphase ist gekennzeichnet durch das Auftreten einer zusätzlichen Bande bei  $3256 \text{ cm}^{-1}$  in p- bzw.  $3220 \text{ cm}^{-1}$  in s-Polarisation. Neben dem Signalmaximum, das der asymmetrischen Streckschwingung  $\nu_3$  zugeordnet wird, ist links und rechts jeweils eine Schulter sichtbar. Die höherfrequente Schulter bei  $3380 \text{ cm}^{-1}$  kann dem Oberton  $2\nu_2$  zugeordnet werden, die niederfrequente bei  $3150 \text{ cm}^{-1}$  der symmetrischen Streckschwingung  $\nu_1$ . Die Banden sind gegenüber den Festkörperwerten des kubischen Eises um ca.  $30\text{-}50 \text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben.

### 5.3 PIRSS-Untersuchungen am System $H_2O/KCl(100)$ in ATR-Geometrie

Die im folgenden beschriebenen PIRSS-Untersuchungen wurden an einem  $KCl$ -ATR-Kristall im Varian-Pumpstand mit dem FTIR-Spektrometer Bruker IFS 120 HR ausgeführt. Die experimentellen Bedingungen entsprachen denen der Messungen am  $NaCl$ -ATR-Kristall. Zusätz-

lich zu den Störbanden unterhalb von  $3000\text{ cm}^{-1}$  traten bei den Messungen am KCl-Kristall weitere Banden im Bereich um  $3600\text{ cm}^{-1}$  auf.

Der verwendete KCl-ATR-Kristall wurde unter  $N_2$ -Atmosphäre gespalten und in den Probenhalter eingebaut. Es konnten 6 innere Reflexionen unter einem Einfallswinkel von  $\alpha = 13,9^\circ$  auf die (011)-Eintrittsfläche realisiert werden. Nach dem Abkühlen des Probenkristalls auf etwa  $150\text{ K} \pm 5\text{ K}$  wurde das Ventil zum Gaseinlaß geöffnet und der Partialdruck des Wassers stufenweise erhöht. Die Spektrenaufnahme erfolgte jeweils in p- und s-Polarisation, so daß Rückschlüsse auf die Orientierung der Moleküle möglich waren. Die sich aus dem ermittelten Verhältnis der integralen Absorptionen bei s- und p-Polarisation ergebenden Neigungswinkel lassen sich aus Abb. 5 in Kapitel 2 ablesen.

### 5.3.1 Der Streckschwingungsbereich der 2D-Kondensatphase

Für die Realisierung von Wasserbelegungen im Monolagenbereich wurde der  $H_2O$ -Partialdruck bei konstanter Proben temperatur stufenweise auf ca.  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar (d.h.  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar außerhalb der Kühltische) erhöht. Bei geringeren Drücken ist kein Bandenwachstum erkennbar. Bei  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar erhält man nach ca. 20 Minuten deutliche, polarisationsabhängige Banden im Bereich der  $H_2O$ -Streckschwingungen. Die Struktur der Banden stimmt mit der am NaCl-Kristall gefundenen überein. Die Signalintensitäten steigen bei konstantem Druck im Laufe der Zeit an. Die folgende Grafik zeigt die nach ca. 60 minütiger Dosierung erhaltenen Spektren bei Partialdrücken unterhalb  $3 \cdot 10^{-8}$  mbar und oberhalb  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar; letzteres entspricht der Sättigungsbelegung des 2D-Kondensats.

Die mittleren Spektren in Abb. 28 zeigen andeutungsweise ein Bandendoppel bei  $3420\text{ cm}^{-1}$  und  $3229\text{ cm}^{-1}$  in p-Polarisation. Gegenüber den Gasphasenabsorptionen sind diese Banden, die den Streckschwingungen der  $H_2O$ -Moleküle zuzuordnen sind, deutlich um ca.  $300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  in Richtung niedriger Wellenzahlen verschoben. Diese Änderung der Frequenzlage weist auf das Vorliegen von Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen und der Substratoberfläche bzw. zwischen den Wassermolekülen hin. Aufgrund der geringen Intensitäten dieser Bande und dem schlechten Signal/Rausch-Verhältnis erscheint eine weitergehende Interpretation dieser Spektren nicht sinnvoll.

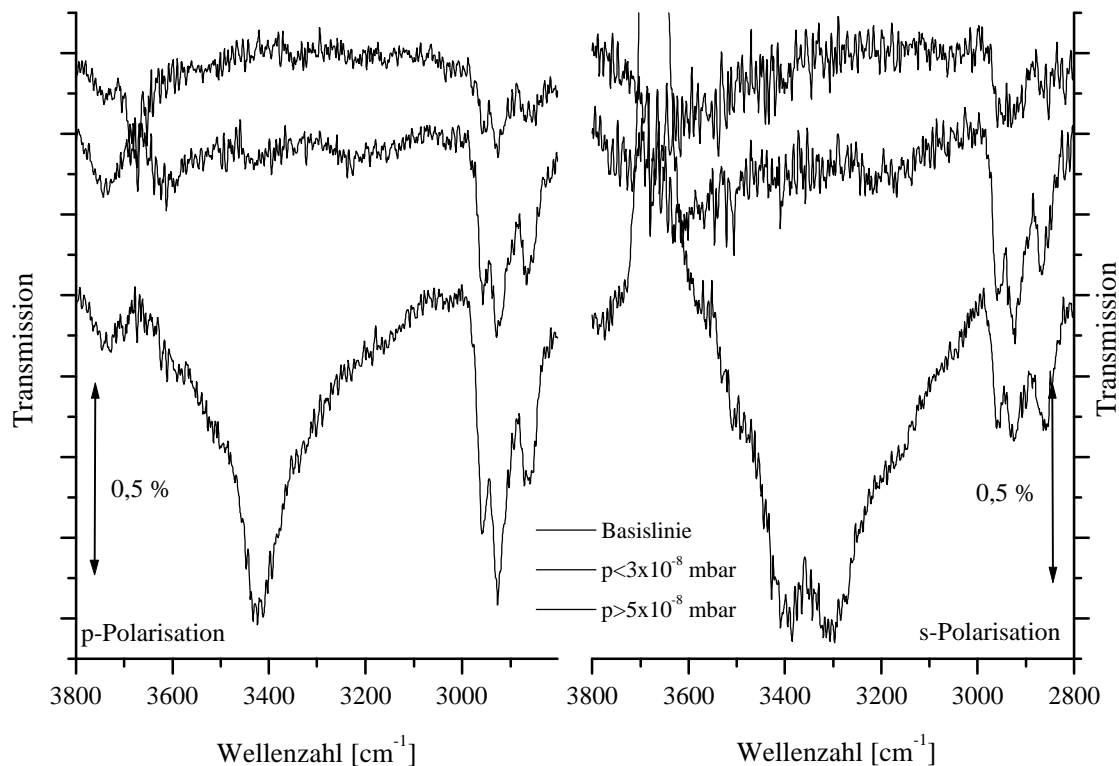


Abb. 28:  $H_2O/KCl(100)$ -ATR-Spektren des Aufwuchsverhaltens in  $p$ - und  $s$ -Polarisation bei  $T = 150\text{ K}$  und  $p = 3\text{-}7 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$  (in Probennähe), mit  $54,4^\circ$  Einfallswinkel auf die  $(100)$ -Fläche, Res.  $2,0\text{ cm}^{-1}$

Die unteren Spektren zeigen die erhaltenen Spektren der Sättigungsbelegung bei einem  $H_2O$ -Partialdruck von  $7 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$  (in Probennähe). Eine Polarisationsabhängigkeit ist deutlich erkennbar. In  $p$ -Polarisation beobachtet man eine Bande mit einer maximalen Intensität von  $0,8\%$  (FWHM ca.  $150\text{ cm}^{-1}$ ) bei  $3424\text{ cm}^{-1}$ . In  $s$ -Polarisation tritt ein Bandendoppel bei  $3300\text{ cm}^{-1}$  und  $3390\text{ cm}^{-1}$  (FWHM ca.  $320\text{ cm}^{-1}$ ) mit einer maximalen Intensität von ebenfalls  $0,8\%$  auf. Die integralen Intensitäten des Gesamtbereiches betragen  $1,63\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $2,80\text{ cm}^{-1}$ ; daraus ergibt sich für den mittleren Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente ein Wert von  $15^\circ \pm 5^\circ$ . Eine Separierung in die Werte für die symmetrische und die asymmetrische Streck-schwingung ist hier offenbar nicht sinnvoll. Bei der Entfaltung müssen für ein befriedigendes Ergebnis mindestens 8 Voigt-Funktionen angepaßt werden. Mit Hilfe der Gleichungen **14** und **15** sowie dem integralen Absorptionsquerschnitt des Wassers für die kombinierten Streck-schwingungen [ $\sigma(v_{OH}) = 1,6 \cdot 10^{-16}\text{ cm}$  in der Flüssigkeit] läßt sich aus den integralen Absorp-

tionen die Belegung der Oberfläche zu 4  $H_2O$ -Molekülen je  $KCl(100)$ -Oberflächenelementarzelle abschätzen.

Ein zusätzliches Signal zwischen  $3700\text{ cm}^{-1}$  und  $3720\text{ cm}^{-1}$ , das der Absorption freier OH-Gruppen (sog. dangling OH) zugeordnet werden könnte, ist in den erhaltenen Spektren nicht erkennbar. Dies ist jedoch nicht unbedingt ein Indiz für das Fehlen freier OH-Gruppen sondern kann auch auf die geringere Intensitätsverstärkung des verwendeten  $KCl$ -ATR-Kristalls (6 Reflexionen) im Vergleich zum  $NaCl$ -ATR-Kristall (8 Reflexionen) zurückgeführt werden. Das Signal sollte am  $KCl$ -ATR-Kristall aufgrund der unterschiedlichen Parameter nur etwa  $1/3$  der am  $NaCl$ -ATR-Kristall erhaltenen Intensität aufweisen. In Transmissionsmessungen konnte die entsprechende Bande aufgrund ihrer geringen Intensität bisher auch an  $NaCl$ -Kristallen nicht nachgewiesen werden.

### 5.3.2 Der Streckschwingungsbereich der 3D-Kondensatphase

Das Festkörperwachstum tritt im Temperaturbereich um 150 K bei einem Partialdruck von etwa  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar ( $3 \cdot 10^{-6}$  mbar außerhalb der Kühltische) auf. Wie bei den  $H_2O/NaCl(100)$ -Spektren ist auch hier der Beginn des Festkörperwachstums durch das immer stärkere Wachstum einer neuen niederfrequenten Bande gekennzeichnet. Das Bandenmaximum liegt bei  $3230\text{ cm}^{-1}$  in p-Polarisation bzw.  $3228\text{ cm}^{-1}$  in s-Polarisation. Die Bandenlage entspricht dem Literaturwert für die  $\nu_{OH}$ -Absorption von etwa  $3220\text{ cm}^{-1}$ , die in der kondensierten Phase aus der Kombination der beiden Streckschwingungsmoden resultiert.

Die Spektren in Abb. 29 wurden nach jeweils ca. 20 minütiger Dosierung erhalten. Nach einer Druckerhöhung auf  $9 \cdot 10^{-8}$  mbar beginnt die für das Festkörperwachstum charakteristische Bande bei  $3200\text{ cm}^{-1}$  zu wachsen. Bei einem Wasserpartialdruck von  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar ist das Wachstum des 3D-Kondensats deutlich erkennbar. Die Signale bei geringer Festkörperbelegung (gestricheltes Spektrum) zeigen bereits die für den Festkörper typische Bandenstruktur. In p-Polarisation erreicht das Signal eine integrale Intensität von  $8,33\text{ cm}^{-1}$  (maximale Intensität 3%, FWHM  $350\text{ cm}^{-1}$ ), in s-Polarisation liegt der Wert bei  $9,98\text{ cm}^{-1}$  (maximale Intensität 4,3 %, FWHM  $310\text{ cm}^{-1}$ ). Für den mittleren Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente ergibt sich damit ein Wert von  $22^\circ$ . Die Belegung für dieses Stadium der Festkörperbelegung

läßt sich zu etwa 10 Molekülen pro Oberflächenelementarzelle abschätzen, legt man den integralen Absorptionsquerschnitt der  $\nu_{\text{OH}}$ -Schwingung im Festkörper zugrunde.

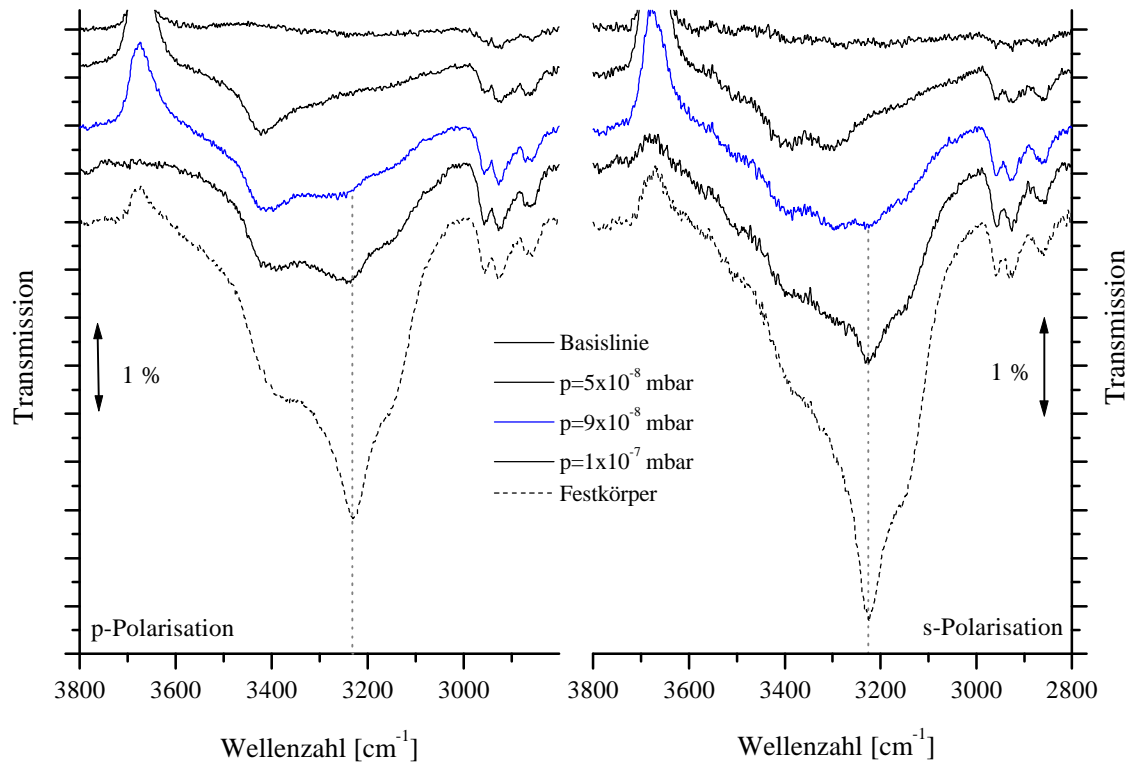


Abb. 29:  $\text{H}_2\text{O}/\text{KCl}(100)$ -ATR-Spektren des Festkörperwachstums in p- und s-Polarisation bei  $T = 150 \text{ K}$  und einem Einfallswinkel von  $54,4^\circ$  auf die (100)-Fläche, Res.  $2,0 \text{ cm}^{-1}$

Bei steigender Belegung verändert sich die Form der Signale kaum. In p-Polarisation liegt das Signalmaximum bei  $3230 \text{ cm}^{-1}$  mit intensiven Schultern bei  $3378 \text{ cm}^{-1}$  und  $3159 \text{ cm}^{-1}$ ; in s-Polarisation liegt das Maximum bei  $3220 \text{ cm}^{-1}$  mit einer weniger intensiven Schulter im höherfrequenten Bereich bei  $3350 \text{ cm}^{-1}$  und einer weiteren Schulter bei  $3150 \text{ cm}^{-1}$ . Wie beim  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}(100)$  sind die Werte der integralen Absorptionen für beide Polarisationen annähernd gleich groß. Die folgende Abbildung zeigt die Spektrenentwicklung im Verlauf des Festkörperwachstums.

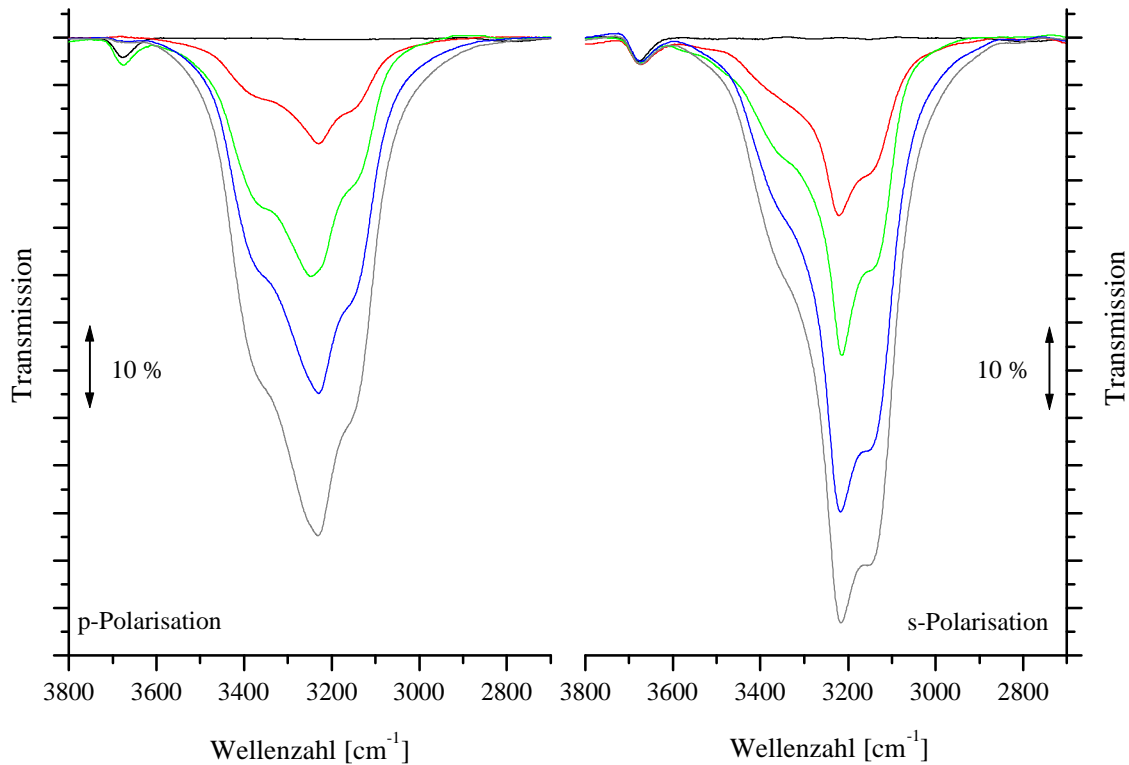


Abb. 30: Festkörperwachstum bei  $T = 150\text{ K}$  und  $p = 3 \cdot 10^{-7}\text{ mbar}$  (in Probennähe) bei  $54,4^\circ$  Einfall von auf die (100)-Fläche, Res.  $2,0\text{ cm}^{-1}$

Für eine genauere Betrachtung der Festkörperbanden sind in Abb. 31 die nach 90 minütiger Dosierung bei  $3 \cdot 10^{-7}\text{ mbar}$  erhaltenen Spektren für p- und s-Polarisation dargestellt. Die integralen Intensitäten der deutlich polarisationsabhängigen Spektren unterscheiden sich mit  $150,6\text{ cm}^{-1}$  in p-Polarisation und  $151,1\text{ cm}^{-1}$  in s-Polarisation nur gering; der mittlere Neigungswinkel beträgt  $26^\circ$ . Ermittelt man die Belegung der Oberfläche beim Vorliegen einer 3D-Kondensatphase mit dem Festkörperwert des Absorptionsquerschnitts der  $\nu_{OH^-}$ -Schwingung und der integralen Absorption des Gesamtsignals, so erhält man aus Abb. 31 einen Wert von mindestens 70  $H_2O$ -Molekülen pro KCl-Elementarzelle.

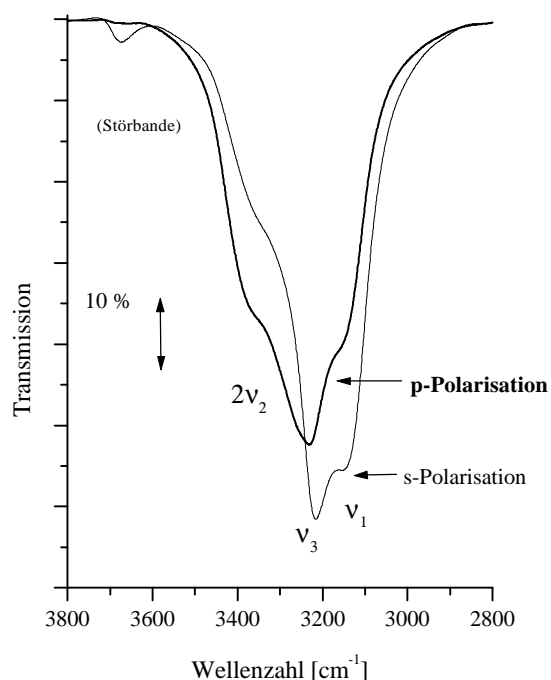


Abb. 31:  $H_2O/ATR-KCl(100)$ -Spektren des 3D-Kondensats

Die Entkopplung der Schwingungsmoden, entsprechend dem Vorschlag von DEVLIN für die kubische Eis  $I_c$ -Struktur [73], führt zu der dargestellten Zuordnung. Eine Entfaltung der Spektren mit Hilfe von mindestens 4 Voigt-Funktionen, die für eine befriedigende Anpassung notwendig sind, führt zu Maxima in den Bereichen um  $3380-3320\text{ cm}^{-1}$ ,  $3220\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) und  $3135\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ). Die höherfrequente Schulter um  $3360\text{ cm}^{-1}$  wird auch hier aufgrund der übereinstimmenden Frequenzlage dem Oberton  $2\nu_2$  zugeordnet. Die Werte der integralen Intensitäten der einzelnen angepaßten Funktionen sind in Tabelle 10 angegeben.

	$3380-3320\text{ cm}^{-1}$ $2\nu_2$	$3220\text{ cm}^{-1}$ $\nu_3$	$3150\text{ cm}^{-1}$ $\nu_1$
<b>p-Polarisation</b>	61,0 (148) $\text{cm}^{-1}$	50,0 (92) $\text{cm}^{-1}$	28,7 (86) $\text{cm}^{-1}$
<b>s-Polarisation</b>	31,8 (145) $\text{cm}^{-1}$	64,3 (102) $\text{cm}^{-1}$	47,2 (89) $\text{cm}^{-1}$

Tabelle 11: Integrale Intensitäten der angepaßten Voigt-Funktionen in Abb. 31 und in Klammern deren Halbwertsbreiten

Die daraus resultierenden Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente liegen bei etwa  $16^\circ$  für die symmetrische Streckschwingung  $\nu_1$ , bei etwa  $21^\circ$  für die asymmetrische Streckschwingung  $\nu_3$  und bei  $38^\circ$  für den Oberton  $2\nu_2$ . Insgesamt kann man von der Existenz einer Vorzugsorientierung der Übergangsdipolmomente und somit auch von einer Vorzugsorientierung der Wassermoleküle in der 3D-Kondensatphase ausgehen.



### 5.3.3 Koadsorption von Kohlenmonoxid und Wasser auf einer KCl(100)-ATR-Fläche

GIVAN, LOEWENSCHUSS und NIELSEN führten IR-spektroskopische Untersuchungen [97, 98] zur Charakterisierung der Morphologie von Eis-Proben durch. Der Eis-Festkörper wurde dabei auf CsI-Fenstern sowie als Wasser/Argon- oder als Wasser/Neon-Mischung präpariert. Als Sonde diente adsorbiertes Kohlenmonoxid. Die Streckschwingung des CO gibt durch ihre Peaklage und Halbwertsbreite Aufschluß über das Vorliegen einer polymeren Wasserstruktur und über mögliche Assoziationen zwischen CO und freien OH-Gruppen.

Motiviert durch diese Veröffentlichungen wurde auch im Rahmen dieser Arbeit die Koadsorption von Kohlenmonoxid und Wasser auf einer Alkalihalogenid-Unterlage untersucht. Die Polarisations-FTIR-Messungen wurden im Varian-Pumpstand mit Hilfe des Michelson-Interferometers IFS 120 HR der Fa. Bruker an einem unter  $N_2$ -Atmosphäre gespaltenen KCl-ATR-Kristall durchgeführt. Am ATR-Kristall konnten 6 innere Reflexionen unter einem Einfallswinkel von  $\alpha = 13,9^\circ$  auf die (011)-Eintrittsfläche realisiert werden. Der Basisdruck zu Beginn der Messungen betrug im Pumpstand ca.  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar (gemessen außerhalb der Kühschilde).

Für die Koadsorption von Wasser und Kohlenmonoxid wurde der  $H_2O$ -Festkörper bei einer Temperatur von ca. 40 K und einem Wasserpartialdruck von  $4 \cdot 10^{-8}$  mbar in Probennähe präpariert und dann auf 20 K eingefroren. Die in Abb. 32 gezeigten Spektren ähneln denen des gesättigten 2D-Kondensats; die Ausbildung der Banden bei  $3280 \text{ cm}^{-1}$  (p-Polarisation) bzw.  $3264 \text{ cm}^{-1}$  (s-Polarisation) sind jedoch ein Indiz für das beginnende Aufwachsen eines 3D-Festkörpers. Die geringe Ausprägung des festkörpertypischen Spektrums hängt mit der geringeren Beweglichkeit der  $H_2O$ -Moleküle bei diesen tiefen Temperaturen zusammen. Die maximalen Intensitäten betragen in beiden Fällen 1,4 %; für die integralen Absorptionen wurden  $4,0 \text{ cm}^{-1}$  in p-Polarisation und  $4,7 \text{ cm}^{-1}$  in s-Polarisation ermittelt. Daraus läßt sich die theoretische Belegung der Oberfläche beim Vorliegen eines 3D-Kondensats mit dem Festkörperwert des Absorptionsquerschnitts der  $\nu_{OH}$ -Schwingung zu etwa 5  $H_2O$ -Molekülen pro KCl-Elementarzelle bestimmen. Demnach war unter diesen Bedingungen keine echte Festkörperbelegung erreichbar, obwohl dies bei der gewählten Temperatur zu erwarten war.

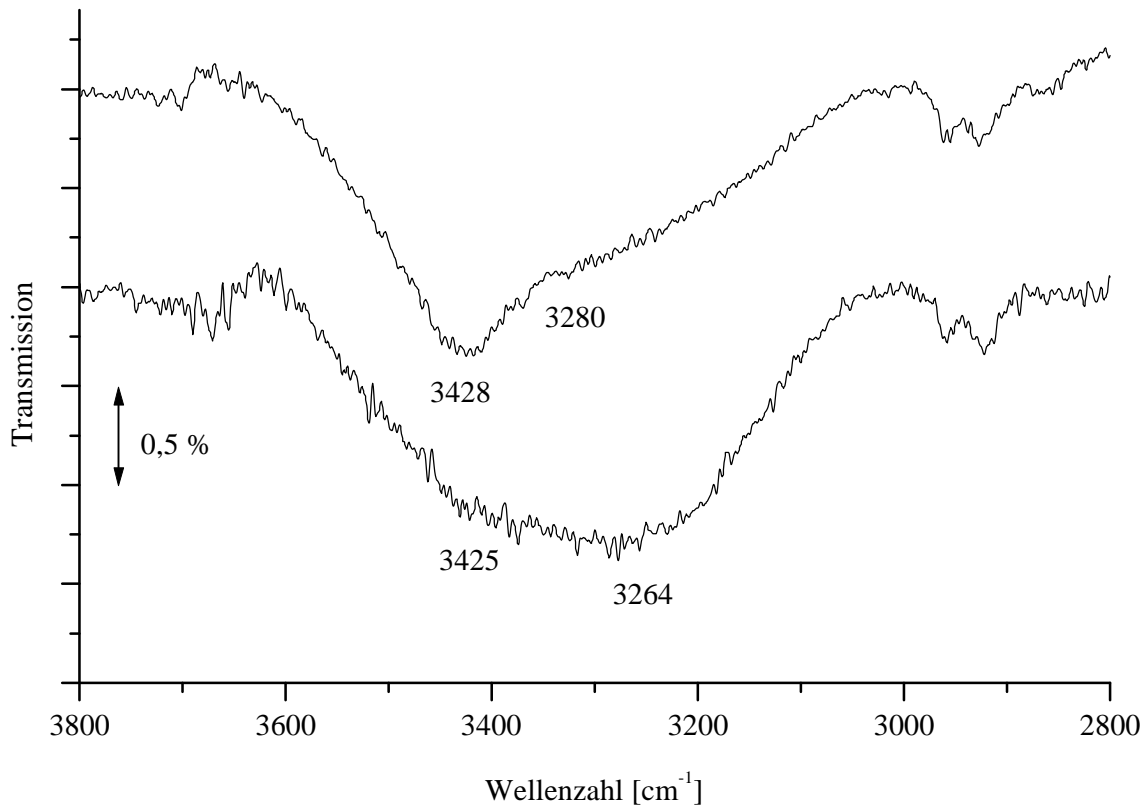


Abb. 32:  $H_2O/KCl(100)$ -ATR-Spektren bei 20 K ( $p = 2 \cdot 10^{-8}$  mbar) und einem Einfallswinkel von  $54,4^\circ$  auf die (100)-Fläche oben:  $p$ -Polarisation; unten:  $s$ -Polarisation

Die der Schwingung freier OH-Gruppen zugeordnete Bande knapp unterhalb  $3700\text{ cm}^{-1}$  kann in den erhaltenen Spektren am KCl-ATR-Kristall nicht nachgewiesen werden. Die „Ausschläge“ zwischen  $3600\text{ cm}^{-1}$  und  $3700\text{ cm}^{-1}$ , die einige der hier gezeigten Spektren aufweisen, sind auf Störungen im Verlauf der Messungen zurückzuführen (Temperaturschwankungen u.a.) und geben keinen Hinweis auf das Vorliegen freier OH-Gruppen.

Für die Koadsorption erfolgte die CO-Zugabe bei einer Temperatur von ca. 20 K, nachdem der Druck im Rezipienten auf  $4 \cdot 10^{-10}$  mbar gefallen war und das Wasserspektrum konstant blieb. Abb. 33 zeigt die erhaltenen Spektren für die Adsorption und anschließende Desorption des Kohlenmonoxids durch Temperaturerhöhung.

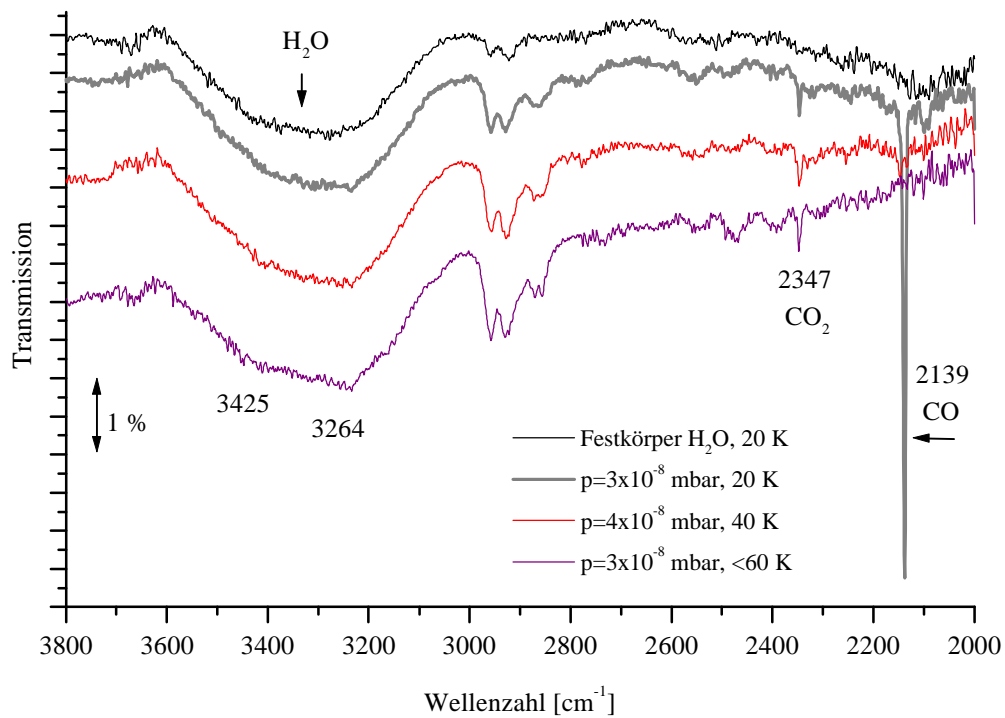
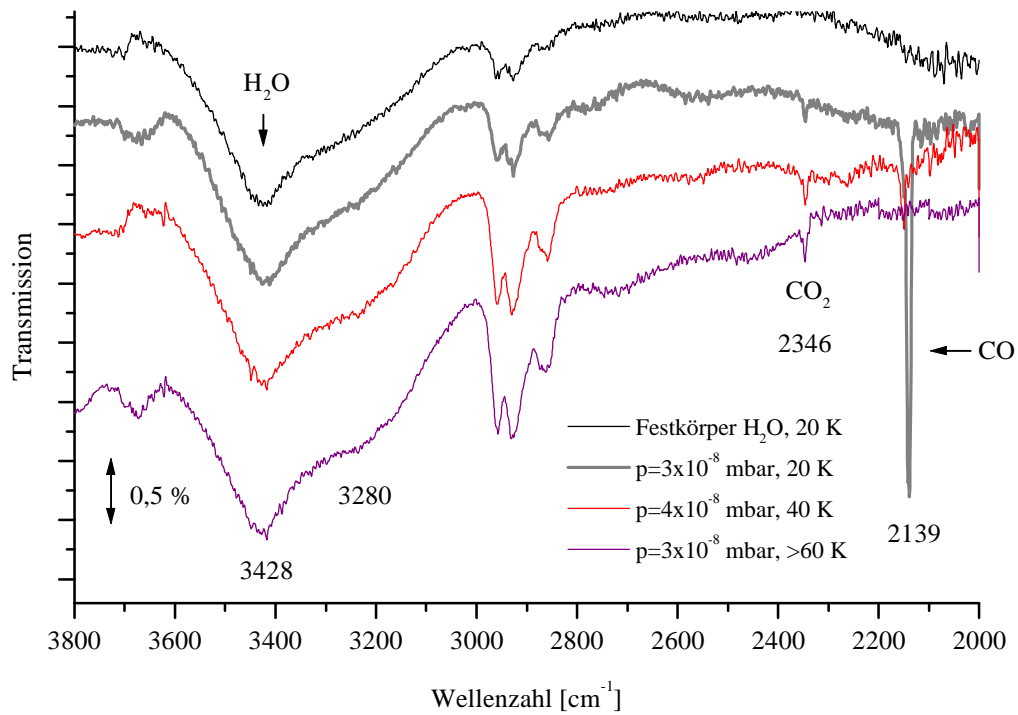


Abb. 33: Koadsorption  $CO+H_2O/ATR-KCl(100)$  und anschließende Desorption  
 oben:  $p$ -Polarisation; unten:  $s$ -Polarisation

Bei einem CO-Partialdruck von  $3 \cdot 10^{-8}$  mbar konnte bei 20 K eine CO-Festkörperbelegung erreicht werden. Dies belegt die Bande des CO-Festkörpers bei  $2139 \text{ cm}^{-1}$ , die mit einer maximalen Intensität von 3 % in p-Polarisation und 6 % in s-Polarisation des Spektrums sichtbar ist. Die Halbwertsbreiten wurden zu  $6,9 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $0,19\text{-}0,29 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt; die integrale Absorption beträgt  $0,25 \text{ cm}^{-1}$  in p-Polarisation und  $0,19 \text{ cm}^{-1}$  in s-Polarisation. Daneben ist bei  $2347 \text{ cm}^{-1}$  die Absorption von  $\text{CO}_2$ -Molekülen als Verunreinigung des Gases erkennbar. Eine Korrelationsfeldaufspaltung ist in den Banden des  $\text{CO}_2$  nicht erkennbar. Eine solche Aufspaltung von ca.  $10 \text{ cm}^{-1}$ , wie sie im Monolagenspektrum der Adsorption von  $\text{CO}_2$  auf  $\text{KCl}(100)$ -Spaltflächen auftritt, würde auf das Vorliegen größerer geordneter Bereiche schließen lassen.

Nach Erwärmen der Probe auf 40 K und Gleichgewichtseinstellung bei  $4 \cdot 10^{-8}$  mbar ist der CO-Festkörper desorbiert, und es liegt eine CO-Monolagenbedeckung vor. Die Signale der CO-Schwingung haben ihr Maximum bei  $2149 \text{ cm}^{-1}$  (p) bzw.  $2148 \text{ cm}^{-1}$  (s) und liegen damit im Bereich der Banden der reinen CO-Adsorption auf KCl. Die integralen Intensitäten der CO-Banden bei Monolagenbedeckung betragen  $0,03 \text{ cm}^{-1}$  in p- und  $0,02 \text{ cm}^{-1}$  in s-Polarisation. Ein Vergleich dieser Werte mit denen der CO-Monolage auf der reinen KCl-Oberfläche ( $A_{\text{int}}$ :  $0,15 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $0,08 \text{ cm}^{-1}$ ) zeigt, daß von der CO-2D-Phase lediglich 20-25 % und folglich von der  $\text{H}_2\text{O}$ -3D-Phase 75-80 % der Substratoberfläche bedeckt werden.

Eine Erwärmung der Probe über 60 K führt zur vollständigen Desorption des Kohlenmonoxids, während die Banden im Bereich der Kohlendioxid- und der Wasserschwingungen unverändert bleiben.

GIVAN et al. fanden nach Erwärmen einer mit festem CO belegten Eis-Schicht über 30 K neben den Banden der freien OH-Gruppen von 2-fach- und 3-fach-koordinierten Wassermolekülen ( $\tilde{\nu} = 3704 \text{ cm}^{-1}$  und  $3720 \text{ cm}^{-1}$ ) auch weitere Signale der  $\nu_{\text{OH}}$  bei  $3692/3674 \text{ cm}^{-1}$  oder  $3642/3400 \text{ cm}^{-1}$ , die sie einer  $\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Spezies zuordneten. Die erste dieser Bandengruppen wurde als  $\text{H}_2\text{O}$ -Dimer in einer CO-Matrix, die zweite als  $\text{H}_2\text{O}$ -Polymer in einer CO-Matrix interpretiert. Da an unserem ATR-Kristall keine Signale freier OH-Gruppen bei Wasser-Adsorption detektiert werden konnten, waren die Befunde von GIVAN, LOEWENSCHUSS und NIELSEN nicht nachvollziehbar. Leider finden sich in ihren Arbeiten keine Angaben bezüglich der Bandenintensitäten und Halbwertsbreiten der OH-Schwingungen, so daß nicht ausgeschlossen werden kann, daß diese Banden sehr intensitätsschwach sind und nur bei starker Signalverstärkung erkennbar werden.

### 5.3.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Bei Probertemperaturen von  $150\text{ K} \pm 5\text{ K}$  konnte das Aufwachsen einer 2D-Kondensatphase des Wassers auf dem ATR/KCl(100)-Substrat erst oberhalb eines  $H_2O$ -Partialdrucks von  $3 \cdot 10^{-8}$  mbar mittels PIRSS beobachtet werden. Vor Erreichen der Sättigungsbelegung ist in p-Polarisation ein Bandendoppel bei  $3420\text{ cm}^{-1}$  und  $3229\text{ cm}^{-1}$  erkennbar, das den beiden Streckschwingungen des Wassers zugeordnet wird. Gegenüber den Gasphasenabsorptionen sind diese Signale um  $300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  rotverschoben.

Die Sättigungsbelegung wird bei einem  $H_2O$ -Partialdruck von  $6 \cdot 10^{-8}$  mbar nach 20 minütiger Dosierung erreicht. In p-Polarisation tritt eine einzelne Bande bei  $3424\text{ cm}^{-1}$  auf, in s-Polarisation ist ein Bandendoppel mit Maxima bei  $3300\text{ cm}^{-1}$  und  $3390\text{ cm}^{-1}$  erkennbar. Aus den integralen Absorptionen des Gesamtbereiches bei s- und p-Polarisation ist ein Neigungswinkel von  $15^\circ \pm 5^\circ$  ermittelbar. Über den integralen Absorptionsquerschnitt des flüssigen Wassers wird die Belegung der Oberfläche zu 4 Molekülen pro KCl(100)-Oberflächenelementarzelle abgeschätzt.

Das Aufwachsen eines 3D-Kondensats tritt bei Drücken oberhalb  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar ein. Die für den Festkörper charakteristischen Banden zeigen ein Maximum bei  $3220\text{ cm}^{-1}$ , das der asymmetrischen Streckschwingung zugeordnet wird. Bei  $3380\text{ cm}^{-1}$  zeigt sich eine Bandenschulter ( $2\nu_2$ ), die sowohl in p- als auch in s-Polarisation deutlich intensitätsschwächer ist als die Schulter auf der Seite geringerer Frequenzen ( $\nu_1$  bei  $3150\text{ cm}^{-1}$ ). Gegenüber den Werten des kubischen Eises ist die Lage der Banden um  $50\text{-}75\text{ cm}^{-1}$  in Richtung niedrigerer Frequenzen verschoben. Ein zusätzliches Signal der Absorption freier OH-Gruppen kann in den Spektren nicht ermittelt werden, allerdings ist die Signalverstärkung der experimentellen Anordnung des KCl-Kristalls bei 6 inneren Reflexionen dafür vermutlich zu gering.

Das Koadsorptionsexperiment mit Kohlenmonoxid auf einer gesättigten  $H_2O$ /ATR-KCl(100)-Fläche zeigt, daß die Wassermoleküle unter den eingestellten Bedingungen lediglich 75-80 % der Substratoberfläche bedecken. Dies deutet auf ein Inselwachstum hin (z.B. nach dem Vollmer-Weber-Mechanismus), wie es auch auf den NaCl-Substratoberflächen beobachtet wird.

#### 5.4 FTIR-Untersuchungen zur Adsorption von Wasser auf NaCl(100)- und KCl(100)-Spaltflächen bei Raumtemperatur

Als Ergänzung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten FTIR-Untersuchungen zur Adsorption von Wasser auf NaCl(100)- und KCl(100)-Spaltflächen bei Temperaturen von etwa 150 K wurde auch die Adsorption bei Raumtemperatur untersucht. Von EWING et al. wurden in den letzten Jahren bereits IR-spektroskopische Untersuchungen zur Adsorption von H<sub>2</sub>O an NaCl(100)-Spaltflächen unter sog. ambienten Bedingungen durchgeführt [99, 100, 101]. Da die in Kapitel 3 dieser Arbeit beschriebenen UHV-Pumpstände nicht für Messungen mit Drücken im Bereich mehrerer mbar geeignet sind, wurde für die im folgenden vorgestellten Experimente eine separate Edelstahl-Probenkammer gebaut (Länge etwa 15 cm, Innendurchmesser 6 cm, siehe Abb. 34).

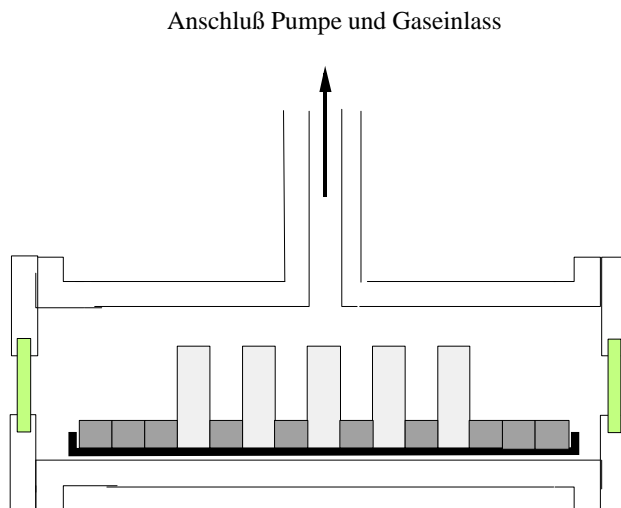


Abb. 34: Probenkammer für FTIR-Messungen bei Raumtemperatur im internen Strahlengang des Bruker IFS 120 HR-Spektrometers (schematische Darstellung, nicht maßstabsgetreu)

Um eine ausreichende Signalverstärkung zu erhalten wurden etwa 4 mm dicke NaCl-/bzw. KCl-Kristalle unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre gespalten und mit Hilfe von Edelstahl-Abstandshaltern (Dicke 4 mm) in einem schlittenförmigen Probenhalter fixiert, welcher anschließend in der Probenkammer befestigt wurde. Für die IR-Strahl-Eintrittsfenster wurden viton-gedichtete Silizium-Fenster (Fa. Korth) gewählt, da diese unter den geplanten Bedingungen vom Wasser nicht angegriffen werden und im mittleren Infrarot-Bereich ausreichend transparent sind. Die Kammer konnte direkt in den internen Strahlengang des Bruker IFS 120 HR Spektrometers eingebracht werden, wobei der IR-Strahl alle Kristallflächen nacheinander (mit einem senk-

rechten Einfallswinkel) passierte. Außerhalb des Spektrometers war an die Kammer ein Gasinlaßbereich angeschlossen, wodurch die Kammer über eine mobile Kombination aus Turbomolekularpumpe (Fa. Pfeiffer) und Ölrotationspumpe bis auf etwa  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar evakuiert werden konnte. Auf ein Ausheizen der Kammer wurde verzichtet. Die Druckmessung erfolgte im Bereich unterhalb  $10^{-2}$  mbar mit Hilfe eines Gasreibungsmanometers (Fa. MKS, SRG-2) und bei höheren Drücken über ein Pirani-Manometer (Fa. Leybold-Heraeus, TM 210s).

Nach den Untersuchungen von EWING scheint Wasser auf der NaCl(100)-Oberfläche im Temperaturbereich zwischen 245 K und 310 K (-27 °C bis 40°C) als flüssigkeitsähnlicher dünner Film zu adsorbieren. Aus der beobachteten Frequenzverschiebung der OH-Streckschwingungsbanden von  $3495 \text{ cm}^{-1}$  zu  $3420 \text{ cm}^{-1}$  wurde auf Veränderungen der Wasserstoffbrückenbindungen mit zunehmender Belegung geschlossen [99]. Bei Temperaturen von 24 °C kann eine Adsorption erst bei Wasserdrücken oberhalb 7 mbar beobachtet werden; zwischen 12 und 19 mbar steigt die Belegung linear an [99]. Systematische Untersuchungen der Wasseradsorption bei 24 °C zeigen Banden mit Halbwertsbreiten um  $350 \text{ cm}^{-1}$ . Im Submonolagenbereich, bei einem Druck von etwa 9 mbar, liegt das Signalmaximum bei  $3515 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  [101]. Bei dieser Belegung geht EWING von einer Favorisierung der Wasser-Substrat-Bindung aus; laterale Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Wassermolekülen führen zu einer Inselbildung [99, 101]. Nach Erreichen einer kritischen Adlayer-Konzentration wird das Multilagen-Wachstum bevorzugt; die Bindungsverhältnisse verändern sich dabei deutlich. Bei einem Bedeckungsgrad nahe 2 ( $p = 12\text{-}15$  mbar) ähneln die erhaltenen Spektren mit Banden bei  $3415 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  denen des flüssigen Wassers [101]. Dies weist auf die Ausbildung eines entsprechenden Wasserstoffbrücken-Netzwerkes hin; die Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen überwiegen jetzt gegenüber den Wasser-Substrat-Bindungen [99, 101]. Dieser dünne Wasserfilm ließ sich reversibel von der NaCl(100)-Oberfläche entfernen. Bei Drücken oberhalb 24 mbar ( $\Theta \geq 3$  bei 24 °C) konnte die beginnende Auflösung der Salzoberfläche beobachtet werden [99].

Die FTIR-Spektren, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit bei Raumtemperatur erhalten wurden, zeigen erst bei Drücken oberhalb 16 mbar erkennbare Signale im Bereich der OH-Streckschwingungen des Wassers. Bei geringerer Wasserdosierung überlagern vermutlich die Rotations-/Schwingungsbanden der Wassermoleküle im Gasraum der Probenkammer mögliche Signale der OH-Schwingungen adsorbierter Wassermoleküle. Abb. 35 zeigt die mit 10

NaCl-Kristallen erhaltenen Spektren; die Spektrenaufnahme erfolgte bei senkrechtem Strahleinfall mit einer Auflösung von  $2 \text{ cm}^{-1}$  (die weiteren Parameter sind dem Anhang dieser Arbeit zu entnehmen).

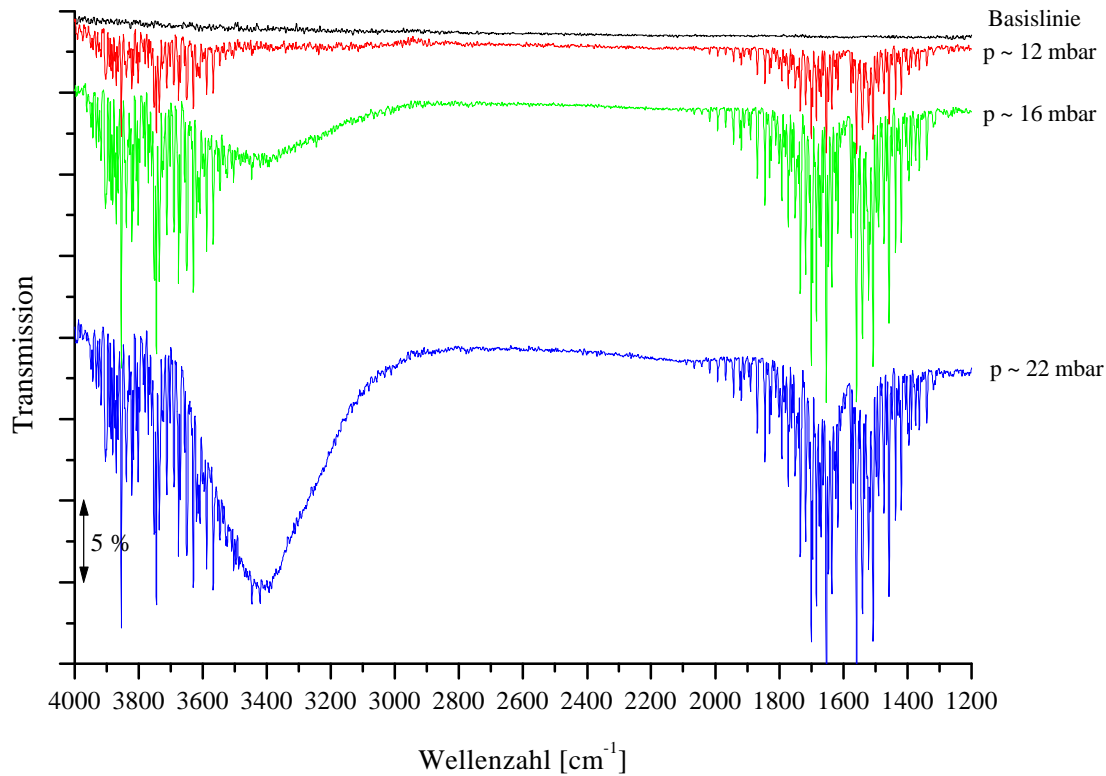


Abb. 35: FTIR-Spektren  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}(100)$  bei  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$  mit 10 NaCl-Kristallen bei senkrechtem Strahleinfall, Res.  $2,0 \text{ cm}^{-1}$

Die Spektren bei Drücken um 16 mbar zeigen die  $\nu_{\text{OH}}$ -Schwingung bei  $3416 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Intensität von 4 % und einer Halbwertsbreite von etwa  $350 \text{ cm}^{-1}$ . Frequenz und Breite dieser Adsorption entsprechen den Werten des flüssigen Wassers, was in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von EWING auf die Ausbildung eines ähnlichen Wasserstoffbrücken-Netzwerkes zwischen den Wassermolekülen spricht. Eine Erhöhung des Wasserdrucks auf über 20 mbar geht mit der steigenden Intensität der Bande eine Verbreiterung einher, während keine Signalverschiebung feststellbar ist. Nach einiger Zeit sind deutliche Absorptionen bei  $2094 \text{ cm}^{-1}$  und  $1647 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten; letztere können den  $\nu_2$ -Knickschwingungen der Wassermoleküle zugeordnet werden.



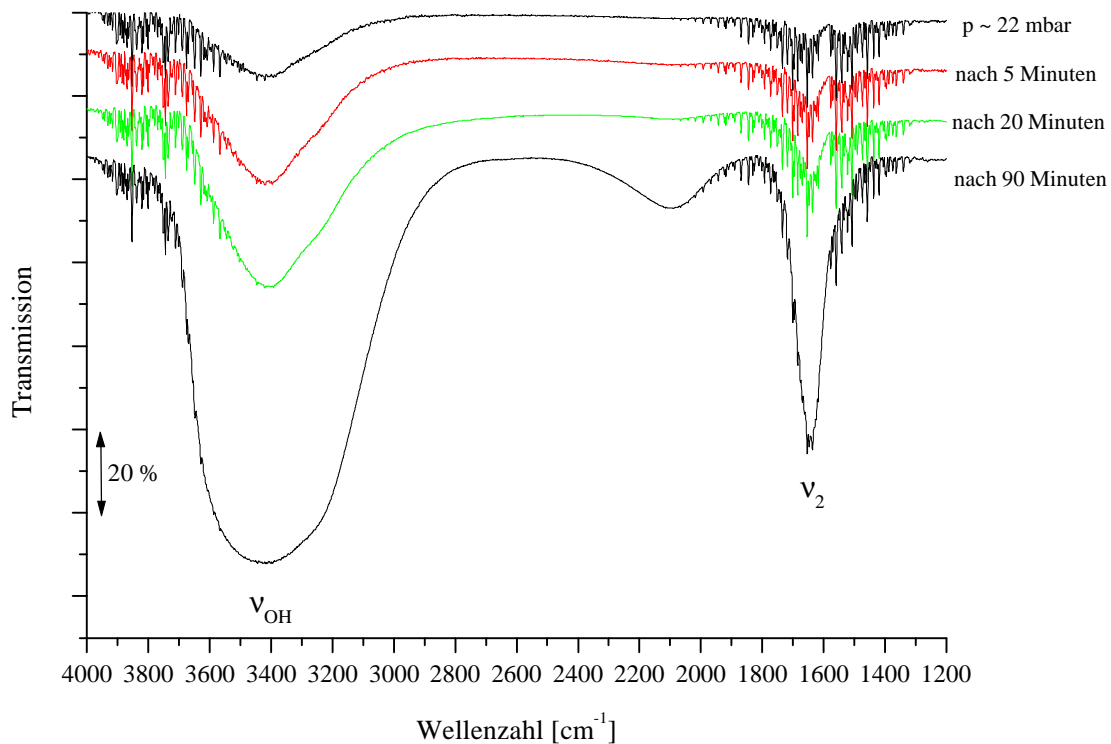


Abb. 36: FTIR-Spektren  $H_2O/NaCl(100)$  bei  $T = 22\text{ °C}$  und  $p = 22\text{ mbar}$  mit 10 NaCl-Kristallen bei senkrechtem Strahleinfall, Res.  $2,0\text{ cm}^{-1}$

Die Signale der Knickschwingung sind nach etwa 15 minütiger Dosierung bei 22 mbar mit Intensitäten von 17 % und Halbwertsbreiten um  $70\text{ cm}^{-1}$  erkennbar. Die Bandenlage und Halbwertsbreiten stimmen mit den Werten dieser Schwingung im flüssigen Wasser überein. Bei weiterer Dosierung erhöhen sich die Intensitäten aller Signale, ohne dass eine Auflösung der Salzoberfläche beobachtet wurde.

Die Adsorption von  $H_2O$  an  $KCl(100)$ -Spaltflächen führt zu vergleichbaren Ergebnissen. In AB ist ein deutliches Signal der OH-Streckschwingungen bei Drücken im Bereich zwischen 20-24 mbar erkennbar. Das Bandenmaximum liegt bei  $3410\text{ cm}^{-1}$  (Intensität 3 %, FWHM  $350\text{ cm}^{-1}$ ); auch hier scheint ein Wasserstoffbrücken-Netzwerk wie im flüssigen Wasser vorzuliegen.

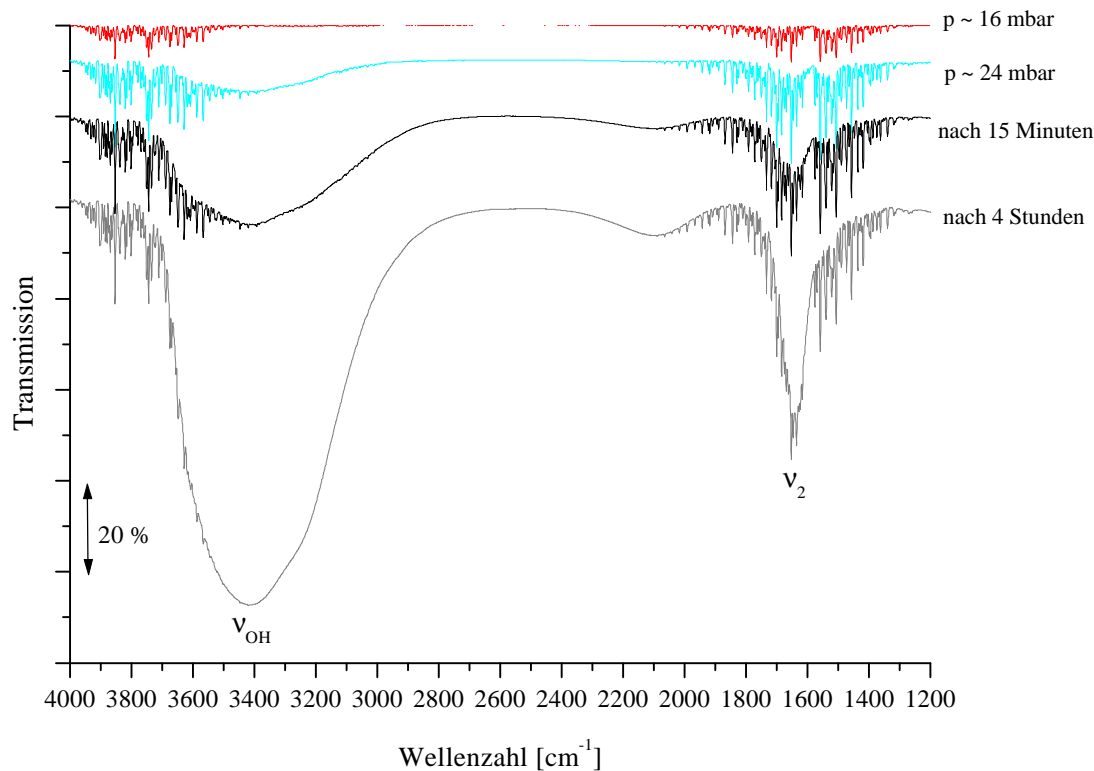


Abb. 37: FTIR-Spektren  $H_2O/KCl(100)$  bei  $T = 22\text{ °C}$  und  $p = 16\text{-}24\text{ mbar}$  mit 5 KCl-Kristallen bei senkrechtem Strahleinfall, Res.  $2,0\text{ cm}^{-1}$

Ein der Knickschwingung zuzuordnendes Signal bei  $1645\text{ cm}^{-1}$  ist nach etwa 15 minütiger Dosierzeit (bei 24 mbar) mit Intensitäten um 15 % im Spektrum erkennbar. Auch am KCl-Substrat ist bei weiterer Dosierung die Intensitätserhöhung und eine Verbreiterung der Signale zu beobachten, ohne dass eine Auflösung der Salzoberflächen einsetzt.

Die Ergebnisse stimmen mit den Untersuchungen von EWING dahingehend überein, dass erst ab einer bestimmten Adlayer-Konzentration ein Multilagen-Wachstum beobachtet werden kann und dass die Substrate mit einem dünnen Wasserfilm belegt werden, der reversibel entfernt werden kann. Eine Belegung im Submonolagenbereich konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden; auch nach Subtraktion der Rotationsbanden freier Gasmoleküle sind in den FTIR-Spektren keine Signale im Bereich um  $3500\text{ cm}^{-1}$  erkennbar.

## 5.5 Vergleich der Ergebnisse beider Substrate

Nach den bisherigen Ergebnissen ist auf beiden Alkalisubstraten von einem Inselwachstum der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle auszugehen. Auf der  $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche können im Verlauf der Belegung die Schwingungen freier OH-Bindungen bei  $3710\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden, diese sind senkrecht zur Oberfläche orientiert. Hier existieren also offenbar Moleküle, die weder zur Substratoberfläche noch im  $\text{H}_2\text{O}$ -Netzwerk vollständig verbrückt sind. Überraschend ist der Befund, daß der Anteil der Moleküle mit freien OH-Gruppen während der weiteren Belegung der Oberfläche annähernd konstant bleibt. An der  $\text{KCl}(100)$ -Oberfläche konnten diese Beobachtungen, vermutlich aufgrund der geringeren Signalverstärkung, nicht reproduziert werden.

In der anfänglichen geringen Substratbelegung weisen die gefundenen Frequenzen und Halbwertsbreiten im Bereich der OH-Streckschwingungen auf die Ausbildung von Wasserstoffbrücken hin; dies spricht bei einer durchschnittlichen Belegung von etwa einem Molekül pro Elementarzelle (beim  $\text{NaCl}$ ) aufgrund der Molekülabstände für ein Inselwachstum.

In der gesättigten 2D-Kondensatphase treten die Banden der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen des Wassers auf beiden untersuchten Substraten nur in den s-Polarisationsspektren getrennt auf; die Maxima liegen etwa  $100\text{ cm}^{-1}$  auseinander. Diese Differenz entspricht den Werten der Gasphase. Die Frequenzlage ist gegenüber den Gasphasenwerten auf dem  $\text{NaCl}$ -Kristall um  $250\text{ cm}^{-1}$  und auf dem  $\text{KCl}$ -Kristall um  $350\text{ cm}^{-1}$  in Richtung niedrigerer Wellenzahlen verschoben. Dies weist auf die Ausbildung stärkerer Wechselwirkungen zwischen den  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen und der  $\text{KCl}$ -Oberfläche als im System  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}(100)$  hin. In den p-Polarisationsspektren ist der Unterschied zwischen den Verschiebungen geringer, die Tendenz zwischen den Substraten aber bleibt. Für die Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente im Streckschwingungsbereich werden auf beiden Substraten ähnliche Werte von  $18^\circ \pm 5^\circ$  ( $\text{NaCl}$ ) bzw.  $15^\circ \pm 5^\circ$  ( $\text{KCl}$ ) ermittelt. Für die Belegung wird auf dem  $\text{NaCl}$ -Substrat ein Wert von  $3 \pm 0,5$  Wassermolekülen je Natriumkation ermittelt; auf der  $\text{KCl}$ -Oberfläche wurde der Bedeckungsgrad zu  $\theta = 4 \pm 0,5$  bestimmt. Dieses Belegungsverhältnis von  $4/3 = 1,3$  entspricht in etwa dem Flächenverhältnis der Oberflächenelementarzellen ( $\text{KCl}/\text{NaCl} \approx 1,12$ ), so daß von vergleichbaren Belegungen auszugehen ist. Die ermittelten Neigungswinkel und Bedeckungsgrade korrelieren jedoch weder mit der von BRUCH et al. für die Adsorption auf  $\text{NaCl}$  vorgeschlagenen  $(1 \times 1)$ -Struktur noch mit einer  $c(4 \times 2)$ -Struktur, die aufgrund der Untersuchungen von TRAEGER und VOGT unter den Bedingungen der

PIRSS-Messungen ohnehin auszuschließen ist. Allerdings berücksichtigt auch keiner der beiden Strukturvorschläge ein Inselwachstum oder die Belegung der Oberfläche mit mehr als zwei Wasserlagen, und für die Belegung der KCl-Oberfläche liegen bisher keine Berechnungen vor.

Zusätzlich konnte am NaCl-Substrat eine Bande bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  der  $\nu_2$ -Knickschwingung des Wassers zugeordnet werden, die von etwa 1,3  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen je Oberflächenelementarzelle ausgeführt wird. Das Auftreten dieser Bande ist eine Indiz für die nicht-dissoziative Adsorption des Wassers.

Das Aufwachsen des 3D-Festkörpers ist auf beiden Substraten gekennzeichnet durch das Auftreten einer zusätzlichen Bande bei ca.  $3220\text{ cm}^{-1}$  ( $3256\text{ cm}^{-1}$  in p-Polarisation auf NaCl), welche bei zunehmender Belegung zum dominanten Signal wird. In der Frequenzlage entspricht diese Bande dem Wert der  $\nu_{\text{OH}}$ -Absorption des kubischen Eises. Weist man das Maximum der asymmetrischen Streckschwingung  $\nu_3$  zu, so können die auftretenden Schultern der Obertonschwingung  $2\nu_2$  und der symmetrischen Streckschwingung  $\nu_1$  zugeordnet werden. Bei einer Entkopplung der Moden im 3D-Kondensat nach DEVLIN [73] sind die Frequenzen auf dem NaCl-Substrat um  $30\text{-}50\text{ cm}^{-1}$  gegenüber dem Eis rotverschoben. Auch hier weist die stärkere Verschiebung bei Adsorption auf dem KCl-Substrat von  $50\text{-}75\text{ cm}^{-1}$  auf die Ausbildung stärkerer Wechselwirkungen zur Unterlage hin.

Die unterschiedlichen Druckbereiche zum Präparieren der Kondensatphasen sind offensichtlich in erster Linie auf die unterschiedlichen Kristalltemperaturen zurückzuführen. Für die Notwendigkeit der Erhöhung des Partialdrucks um einen Zehnerpotenz bei Adsorption auf Kaliumchlorid im Vergleich zum Natriumchlorid, wie es von THOMAS bei den Untersuchungen mit Kohlenmonoxid beobachtet wurde [4], ist dies kein Beleg.

Die abschließend dargestellten Abbildungen (Abb. 38 und Abb. 39) geben einen Überblick der Spektren im Bereich der  $\text{H}_2\text{O}$ -Streckschwingungen und ermöglichen den direkten Vergleich beider Substrate.

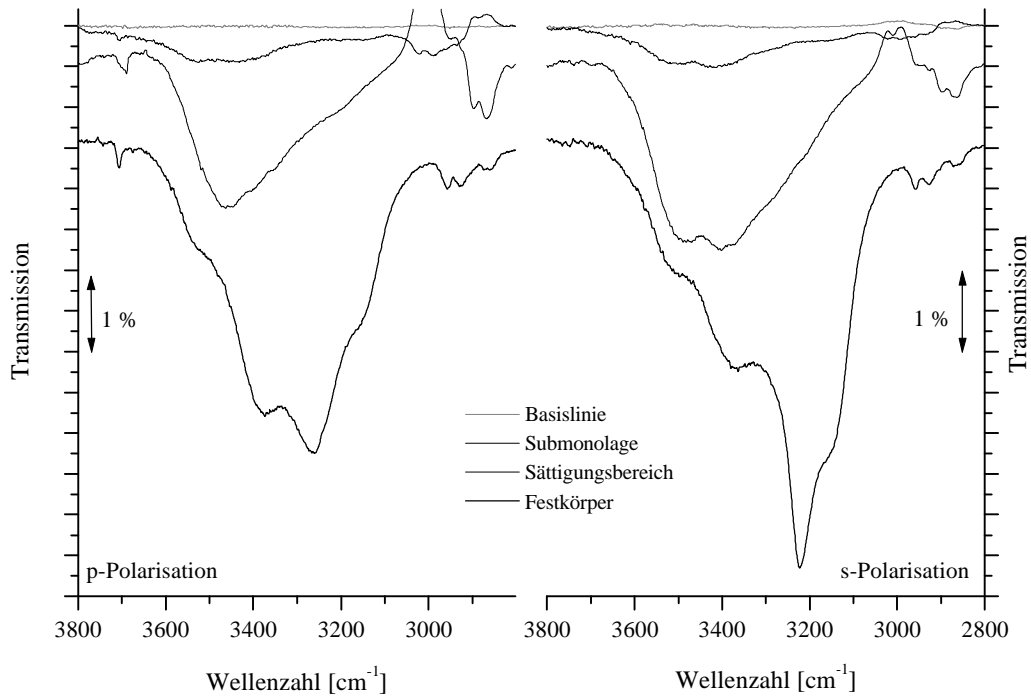


Abb. 38:  $H_2O/NaCl(100)$ -ATR-Spektren bei unterschiedlicher Belegung  $T = 140$  K  
 $p = 6 \cdot 10^{-9}$  mbar bis  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar,  $46,2^\circ$  Einfall auf die (100)-Fläche

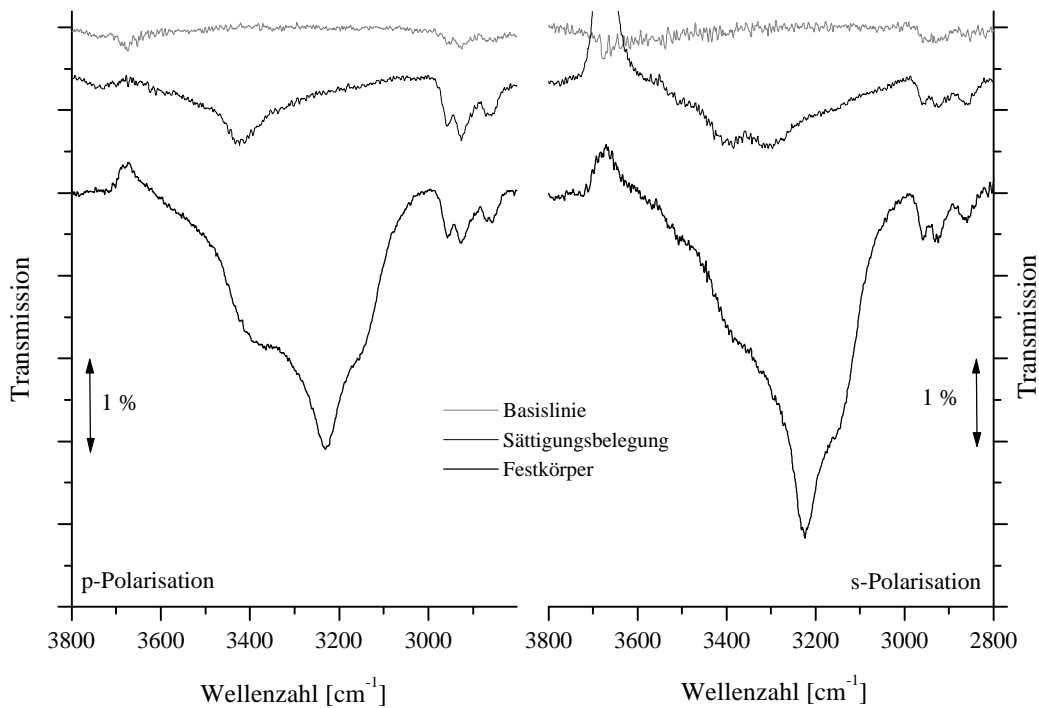


Abb. 39:  $H_2O/KCl(100)$ -ATR-Spektren bei unterschiedlicher Belegung  $T = 150$  K  
 $p = 3 \cdot 10^{-8}$  mbar bis  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $54,4^\circ$  Einfall auf die (100)-Fläche

## 6 Das Adsorptiv Salicylsäure

Salicylsäure (o-Hydroxybenzoesäure) gehört zur Gruppe der aromatischen Monocarbonsäuren. Dieses Benzoesäure-Derivat ist als Methylester oder unsubstituiert in ätherischen Ölen enthalten. Verwendung findet es u.a. bei der Herstellung von Farb- und Riechstoffen (Salicylsäureester) oder als Antiseptikum in der Medizin. Allgemein bekannt ist das Derivat Acetylsalicylsäure unter dem Namen Aspirin<sup>®</sup>, das als Schmerzmittel oder zur Blutverdünnung eingesetzt wird. Im Rahmen der elektrostatischen Salztrennung ESTA hat sich die Salicylsäure als Konditionierungsmittel bewährt.

Salicylsäure kristallisiert aus gesättigtem heißen Wasser in farblosen Nadeln und ist auch z.B. in Ethanol und Aceton löslich. Ihr  $pK_a$ -Wert beträgt 2,98, d.h. sie ist wesentlich stärker dissoziiert als die Benzoesäure ( $pK_a$  4,21). Die hohe Acidität beruht auf der Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrücken [102]. In Tabelle 12 sind einige weitere physikalische Daten aufgeführt:

Summenformel	$C_7H_6O_3$
molare Masse	138,12 g/mol
Dichte	$1,443 \text{ g/cm}^{-3}$ (293 K)
Schmelzpunkt	431 K
Siedepunkt	484 K
Brechungsindex $n_D^{20}$	1,565
Dampfdruck	$1,3 \cdot 10^{-3}$ mbar (300 K)
Diffusionskoeffizient D	$0,959 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

Tabelle 12: Ausgewählte physikalische Daten zur Salicylsäure aus [103]

Salicylsäure kann prinzipiell sowohl als Protonen-Donor (Carboxyl-Gruppe, Hydroxylgruppe) als auch als Protonen-Akzeptor (n-Elektronen des Sauerstoffs in Hydroxy- und Carboxygruppe,  $\pi$ -Elektronen des  $sp^2$ -hybridisierten Carbonylsauerstoffs) agieren. Salicylsäure wird üblicherweise weder als Oxidations- noch als Reduktionsmittel eingesetzt. Im ersten Fall könnte die Säuregruppe durch Elektronenaufnahme je nach Wahl des Reduktionsmittels zum sehr reaktiven Aldehyd oder weiter zum Alkohol reduziert werden. Eine Oxidation der Säure-

regruppe ist nicht ohne Fragmentierung möglich. Die phenolische OH-Gruppe läßt sich ebenfalls nicht problemlos oxidieren.

Für die Orientierung der beiden Substituenten sind in fester Phase grundsätzlich zwei Formen möglich:

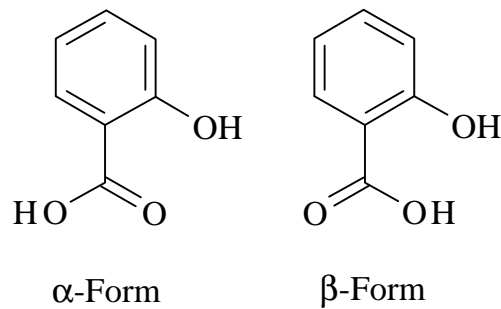


Abb. 40: Orientierung der funktionellen Gruppen

Die  $\beta$ -Form ist sterisch gehindert; darüber hinaus ist die  $\alpha$ -Struktur resonanzstabilisiert (vgl. hierzu Abb. 42).

Da die kommerziell erhältliche Salicylsäure nicht vollständig wasserfrei ist und für die Präparation der zu untersuchenden Adsorbatbelegungen möglichst reine Kristalle eingesetzt werden sollten, mußte das Adsorptiv vor Beginn der Untersuchungen umkristallisiert und getrocknet werden. Die Vorgehensweise wird im Anhang zu dieser Arbeit erläutert.

## 6.1 Kristallstruktur der Salicylsäure

Salicylsäure kristallisiert im monoklinen Kristallgitter (Punktgruppe  $P2_1/a$ ;  $C_{2h}^5$ ) mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 1152$  pm,  $b = 1121$  pm und  $c = 492$  pm; der Winkel  $\beta$  wird mit  $90,83^\circ$  angegeben [105]. Im Festkörper bilden sich Molekülpaaire durch intermolekulare Wasserstoffbrücken von der phenolischen Hydroxylgruppe des einen Moleküls zum Carbonylsauerstoff der Carboxygruppe des zweiten Moleküls [104], wie sie Abb. 41 zeigt. Die Ausbildung dieser zyklischen Dimere mit Inversionssymmetrie ist typisch für kristallisierte Carbonsäuren.

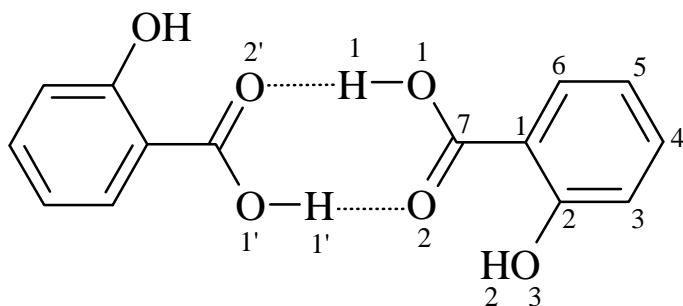


Abb. 41: Salicylsäure-Dimer

Genauere Untersuchungen der Bindungslängen und Bindungswinkel geben weitere Informationen über die räumliche Struktur der Salicylsäure und über die Art der inter- und intramolekularen H-Brücken. Die wohl bekanntesten Untersuchungen von COCHRAN [105] und SUNDARALINGAM & JENSEN [106] mittels Röntgenbeugung (Weissenberg-Methode) wurden von BACON & JUDE [107] durch eine dreidimensionale Neutronenanalyse ergänzt.

Die mit beiden Methoden gefundenen Werte für die Bindungslängen stimmen weitestgehend überein. Die hexagonale Symmetrie des Benzolringes ist leicht verzerrt, wobei die inneren Winkel des Benzolringes nur um 1-2° vom idealen 120° Winkel für  $sp^2$ -hybridisierte C-Atome abweichen. Offensichtlich ist die Position aller Ringsubstituenten etwas gegen den Uhrzeigersinn versetzt, so daß die äußeren Winkel zwischen Ring und Substituent systematisch unterschiedlich sind. Die sechs Kohlenstoffatome des Benzolringes sind annähernd koplanar. Die durchschnittliche Abweichung beträgt 0,1 pm. Von den übrigen Atomen ist das O(2) etwas aus der Molekülebene versetzt. Die Ebene der Carboxylgruppe ist um etwa 1° geneigt zur Ringebene. Die von COCHRAN beobachteten wesentlich kürzeren Bindungslängen für C(3)-C(4) und C(5)-C(6), im Vergleich zu den übrigen C-C-Bindungen des Benzolringes, können nicht allein durch thermische Bewegung erklärt werden (die Numerierung der Atome bezieht sich auf die in Abb. 41 gemachte Zuordnung). Dies weist auf den Beitrag der von COCHRAN vorgeschlagenen quinoiden Struktur (Abb. 42) als Haupt-Valenzbindungsstruktur zum Resonanzzustand des Moleküls hin.



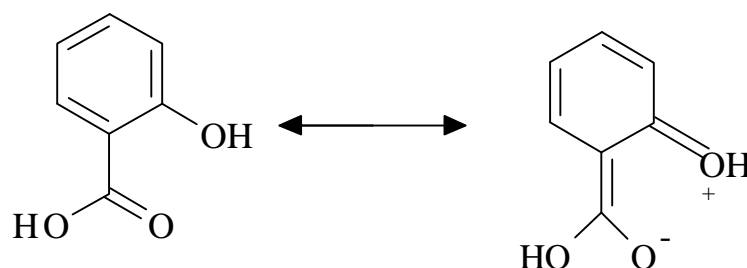


Abb. 42: Beispiel einer möglichen Resonanzstruktur

Die intramolekulare H-Bindung zwischen der Hydroxylgruppe und dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe ist ungewöhnlich. Obwohl der O(3)-O(2) Abstand mit 260 pm recht kurz ist, scheint das H(2)-Atom dicht am O(3) gebunden zu sein; die Bindungslänge O-H wurde zu etwa 100 pm bestimmt. Überdies ist die Bindung stark gewinkelt [ $\text{O}(3)\text{-H}(2)\cdots\text{O}(2) = 145.4^\circ$ ] und beide Sauerstoffatome sind deutlich aus der Molekülebene der 7 Kohlenstoffatome heraus versetzt. Die Länge der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung wurde zu 177 pm bestimmt.

Die intermolekulare H-Bindung ist annähernd linear mit einem gemessenen Wert von  $179,0^\circ$  für den O-H...O Winkel. Der Abstand O(1)-O(2') beträgt 264 pm und der Abstand O(1)-H(1) 99 pm, so daß für die intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung eine Länge von 165 pm resultiert.

## 6.2 IR-spektroskopische Betrachtungen

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Adsorption der Salicylsäure mittels IR-Spektroskopie ist eine genauere Betrachtung der möglichen Schwingungen, deren Frequenzlage und die Veränderung des Spektrums durch Salzbildung oder Komplexbildung wichtig. Das Adsorptiv ist wesentlich komplexer als die bisher im Arbeitskreis HEIDBERG untersuchten Moleküle. Schon für das einzelne, 16-atomige Molekül ergibt die einfache Berechnung der Schwingungsmöglichkeiten [ $48 \text{ Freiheitsgrade} - 3 \text{ f. Translation} - 3 \text{ f. Rotation}$ ] 42 Normalschwingungen. Betrachtet man hingegen das Dimer als Vibrationseinheit mit 32 Atomen, so ergeben sich 90 Schwingungsmoden, von denen etwa die Hälfte Ramanaktiv ist [108]. Somit resultieren auf Grund des Ausschließungsprinzips bei Molekülen mit

Inversionszentrum ca. 45 im IR zu beobachtende Normalschwingungen im Bereich zwischen  $100\text{ cm}^{-1}$  und  $4000\text{ cm}^{-1}$ . In aromatischen Carbonsäuren wird üblicherweise das Schwingungsspektrum des Dimers unterteilt, indem man zum einen die Schwingungen des durch Wasserstoff-Brücken gebildeten Carboxylringes und zum anderen die des aromatischen Ringes betrachtet. Im Fall der Salicylsäure verhindert jedoch die Existenz intramolekularer Brücken zwischen den beiden ortho-ständigen Substituenten der Carbonsäure diese klare Unterscheidung [108]. Im folgenden soll die Betrachtung der erwarteten Normalschwingungen durch eine Separierung des Moleküls in Phenylgruppe und Carboxylsubstituent erleichtert werden.

### 6.2.1 Zuordnung der phenolischen Normalschwingungen

Die Normalschwingungen des Benzolringes sind für die Untersuchungen der Adsorption von Salicylsäure nur wenig geeignet, da eine genaue Zuordnung der Banden schwierig ist. Die charakteristischen Aromatenbanden der C-C-Streck- ( $n_{CC}$ ) und C-C-Deformationsschwingungen ( $d_{CC}$ ) können auf die Auslenkung des Benzolringes aus der regelmäßigen Sechsecksymmetrie zurückgeführt werden; sie sind in Abb. 43 dargestellt:

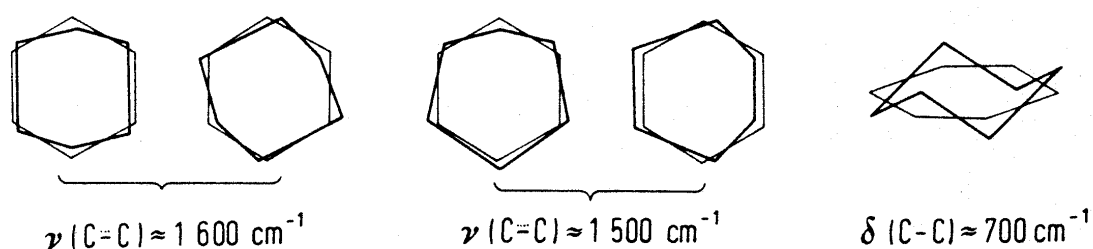


Abb. 43: Veränderungen des Benzolringes bei der Schwingung (aus [109])

Die Ecken des stärker eingezeichneten Sechsecks deuten die Auslenkung der C-Atome vor der Umkehrbewegung an. Die andere Extremform ist jeweils die Rückbewegung der C-Atome über die Punkte der regelmäßigen Sechsecksymmetrie hinaus. Man unterscheidet drei Bereiche:

- Die Absorptionen der C-C-Streckschwingungen liegen im Bereich zwischen  $1600\text{--}1585\text{ cm}^{-1}$ . Konjugation mit  $\pi$ -Systemen wie  $\text{C}=\text{O}$  führt häufig zu einer Aufspaltung in zwei Banden ohne wesentliche Bandenverschiebung.

- Die zweite Auslenkungsform führt ebenfalls zu einem Bandendoppel im Bereich zwischen  $1500\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$ , dessen Komponenten jedoch weiter aufgespalten sind als das Paar bei  $1600\text{ cm}^{-1}$ .
- Die Absorptionen der Deformationsschwingungen finden sich bei etwa  $700\text{ cm}^{-1}$ .

Die verschiedenen CH-Schwingungen des aromatischen Ringes separiert man nach der Auslenkung der H-Atome in drei Bereiche (vgl. Abb. 44):

- Die C-H-Streckschwingungen  $\nu_{\text{CH}}$  erscheinen zwischen  $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ .
- Die sog. in-plane-Bewegungen der CH-Fragmente ( $d_{\text{CH}}$  i.p., Deformationsschwingungen in der Ebene) zeigen Banden bei  $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ .
- Die Deformationsschwingungen der H-Atome senkrecht zur Ebene ( $d_{\text{CH}}$  o.o.p.) sind durch Absorptionen im  $1000\text{-}675\text{ cm}^{-1}$ -Gebiet charakterisiert.

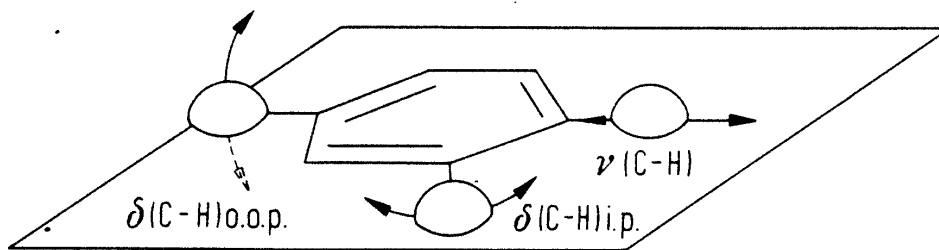


Abb. 44: Zur Definition der Schwingungsformen am aromatischen Ring (aus [109])

Die Deformationsschwingungen liegen im sog. Fingerprint-Gebiet, wodurch eine genaue Zuordnung und Interpretation wegen der Kopplung mit C-C-Schwingungen und der Vielzahl von Banden in diesem Bereich stark erschwert wird. Auch die Signale der CH-Streckschwingungen  $\nu_{\text{CH}}$  eignen sich für die Interpretation der Adsorption nicht, da sie wegen H-Brücken-Absorptionen oft nur schwer auffindbar sind.

Durch die Addition einer OH-Gruppe an den Benzolring verändert sich das Spektrum und es zeigt sich im festen Zustand ein sehr breites und intensives Absorptionsgebiet bei  $3500\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  mit einem Maximum um  $3300\text{ cm}^{-1}$ , sofern die OH-Gruppe des nun vorliegenden Phenols nicht sterisch abgeschirmt ist.

Eine breite und intensive Absorption bei 1260-1180  $\text{cm}^{-1}$ , die auf die Streckschwingung der C-O-Bindung zurückzuführen ist, ist ein weiteres Kennzeichen für Phenole.

Die Schwingung der C-O-H in-plane-Deformation ( $d_{\text{OH}}$  i.p.) liegt zwischen 1400-1300  $\text{cm}^{-1}$  und wird im Festkörper nicht detektiert. Alle OH-Deformationsschwingungen sind meist stark mit CH- und CO-Schwingungen gekoppelt.

Die folgende Abb. 45 zeigt die Zuordnung der Schwingungen im Phenol (Film):

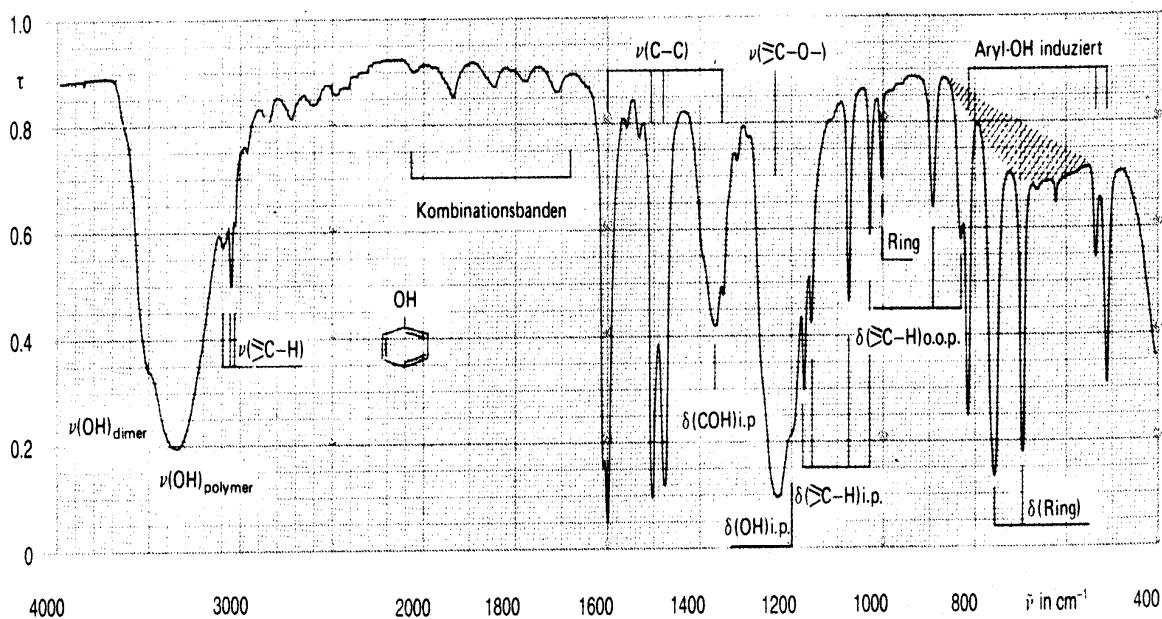


Abb. 45: Phenol-Spektrum aus [109]

Für eine systematische Zuordnung numeriert man die möglichen C-C- und CH-Schwingungen, wie es Abb. 46 zeigt. Die Numerierung bezieht sich auf die Wilson'schen Bezeichnungen für die Normalschwingungen des aromatischen Ringes [110]. Charakteristisch für die Phenylgruppe sind die C-C-in-plane-Schwingungen 8a, 8b, 19a und 19b sowie die out-of-plane-Schwingungen 4 und 11 [109].

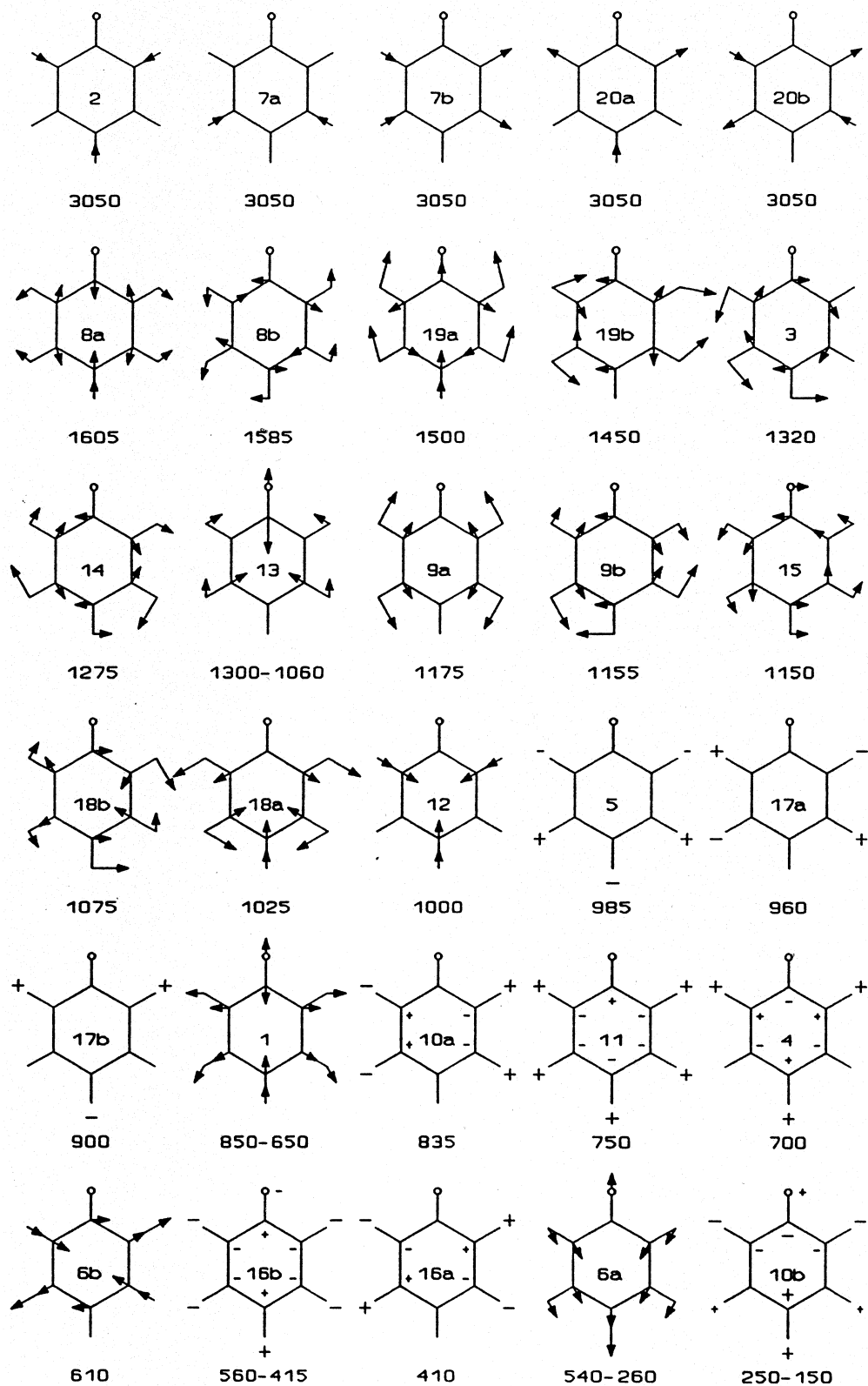


Abb. 46: Normalschwingungen der Phenylgruppe nach [111];  
Schwingungswellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$  (aus[109])

### 6.2.2 Zuordnung der Schwingungen des Carboxyl-Substituenten

Von den 9 Normalschwingungen des Carboxyl-Substituenten  $-C(=O)OH$  eignen sich für die Charakterisierung am besten die OH-, C=O- und C-O-Streckschwingungen ( $n_{OH}$ ,  $n_{C=O}$ ,  $n_{CO}$ ) sowie die OH-i.p.- ( $d_{OH}$ ) und o.o.p.- ( $g_{OH}$ ) Knickschwingungen.

Die freie  $n_{OH}$ -Bande liegt im Bereich um  $3500 \pm 150 \text{ cm}^{-1}$ , wird aber in zyklischen Dimeren wegen der ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen im Bereich um  $3200\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$  detektiert. Sie ist relativ breit, da Obertonschwingungen und Kombinationen (z.B. mit  $n_{C=O}$  und  $d_{OH}$ ) zu charakteristischen Bandenschultern um  $2700\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$  führen. Häufig sind dieser Bande CH-Streckschwingungen überlagert.

Als sicheres Indiz für dimere Carbonsäuren gilt die o.o.p.-Deformationsbande  $d_{OH...O}$  des Brückenkomplexes bei  $960\text{-}875 \text{ cm}^{-1}$ , die im Vergleich mit anderen Banden in diesem Bereich eine große Halbwertsbreite besitzt.

Die C-O-Streckschwingung  $n_{CO}$  liegt in dimeren Säuren bei  $1325\text{-}1280 \text{ cm}^{-1}$  und koppelt mit der COH-Deformationsbande  $d_{COH}$  bei  $1440\text{-}1395 \text{ cm}^{-1}$ , da die Dehnung der C-O-Bindung gleichzeitig die Deformation des C-O-H Bindungswinkels bewirkt.

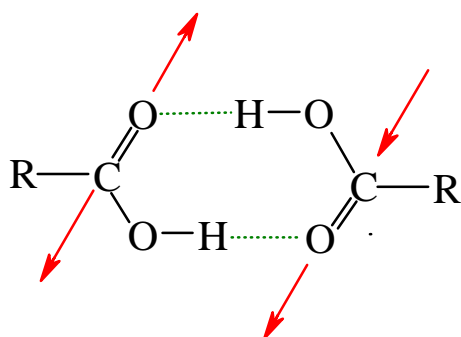


Abb. 47: asym. Form der  $\nu_{C=O}$  bei  $1720\text{-}1680 \text{ cm}^{-1}$

Die C=O-Streckschwingung ist durch eine sehr intensive Bande charakterisiert. Von den beiden möglichen Schwingungsformen ist nur die asymmetrische C=O-Streckschwingung zwischen  $1720 \text{ cm}^{-1}$  und  $1680 \text{ cm}^{-1}$  IR-aktiv. In der Salicylsäure beeinflusst die Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrücken im Dimer die Lage dieser Bande. Durch die Dissoziationsneigung des Säureprotons und die gleichzeitige Basizitätserhöhung

des Carbonyl-Sauerstoffatoms wird die Bindung zum Kohlenstoffatom durch Rückkopplung verstärkt und die Bande der asymmetrischen C=O-Streckschwingung erscheint im IR-Spektrum bei  $1695\text{-}1665 \text{ cm}^{-1}$ .

### 6.2.3 Das IR-Spektrum der Salicylsäure

Die in dieser Arbeit verwendete Salicylsäure wurde zu Vergleichszwecken als KBr-Pressling IR-spektroskopisch vermessen (Abb. 48). Die KBr-Technik eignet sich gut für qualitative

Messungen an pulverisierten Festsubstanzen. Beim Vergleich der Spektren der reinen Substanz mit denen des Adsorbates sind Schwierigkeiten, die auf der Press-Technik beruhen, zu berücksichtigen. Kaliumbromid und alle anderen Alkalihalogenide sind hochpolare Substanzen, die mit den eingebetteten Probenreagenzien in physikalische oder chemische Wechselwirkung treten können. Dadurch sind Änderungen der Kristallmodifikation, Hydratation durch die am KBr anhaftende Feuchtigkeit, Ionenaustausch und andere Veränderungen möglich, die zu einer Verfälschung der Spektren in KBr-präparierten Proben führen können. Außerdem kann es zum Auftreten des sogenannten Christiansen-Effektes, d.h. einer Asymmetrie der Absorptionsbanden infolge anomaler Dispersion, kommen. Dies kann aber durch feines Vermahlen der Probe minimiert werden.

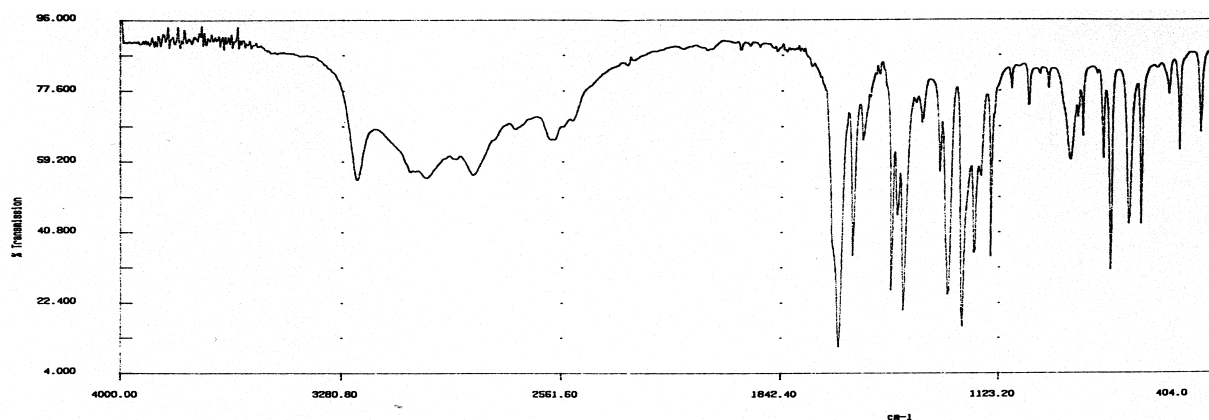


Abb. 48: Spektrum der verwendeten Salicylsäure gemessen als KBr-Pressling

Die Lage der Banden und ihre Intensitätsverhältnisse stimmen im hier gemessenen Spektrum mit den aus der Literatur bekannten Salicylsäure-Spektren überein. Eine mögliche Zuordnung der auftretenden Festkörperbanden wird in Tabelle 13 und Tabelle 14 in Anlehnung an die Klassifikationen von Versanyi [112], Lewandowski u.a.[113, 114] gezeigt. Dort wurde ausgehend vom Infrarot-Spektrum des reinen Benzols im Vergleich mit zahlreichen Benzol-Derivaten der Einfluß funktioneller Gruppen auf die Normalschwingungen untersucht. Die Buchstaben hinter den Wellenzahlen bezeichnen die Signalintensität (s = strong, m = medium, w = weak, sh = shoulder). Mit  $\nu$  werden die Streckerschwingungen, mit  $\delta$  die Deformationsschwingungen bezeichnet. Aufgrund der Vielzahl auftretender Banden im Spektrum der Salicylsäure und den geringen Abständen ihrer Frequenzen ist die Zuordnung lediglich als Vorschlag zu betrachten. Auch kann nicht für alle Signale eine eindeutige Zuordnung getroffen werden.

Bandenlage [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung der Schwingungen
3400 s	v (O-H) <sub>phenol</sub> mit Wasserstoffbrücken
3235 s	v (O-H) aus intramolekularen Wasserstoffbrücken
3070 s	v (C-H) 7b oder 20a
[2955]*	[v (O-H) <sub>phenol</sub> ]*
2860 s	v (O-H) aus intermolekularen Wasserstoffbrücken
2730 s	v (O-H) aus intermolekularen Wasserstoffbrücken
2605 s [2982]*	v (O-H) <sub>carbo</sub>
1660 vs	v (C=O)
1612 s	v (C-C) 8b
1582 s	v (C-C) 8a
1485 s	v (C-C) 19b
1465 m	v (C-C) 19a
1445 s	$\delta$ (O-H) <sub>carbo</sub> i.p.
1385 s	$\delta$ (O-H) <sub>phenol</sub> i.p.
1328 m	v (C-O) <sub>carbo</sub>
1300 s	v (C-C) 14
1250 s	v (C-O) <sub>phenol</sub> oder v (C-C) 7a
1212 s	$\delta$ (C-H) asym i.p.
1190 sh	$\delta$ (C-H) i.p. 13 oder 3
1158 s	$\delta$ (C-C) i.p. 15 oder $\delta$ (C-H) i.p. 9a
1144 - 1090 s	$\delta$ (C-H) i.p. 18a
1070 w	13
1032 m	$\delta$ (C-H) i.p. 18b

Tabelle 13: Zuordnung der Salicylsäure-Schwingungen oberhalb  $1000 \text{ cm}^{-1}$ 

\* berechnete Werte



Bandenlage [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung der Schwingungen
994 - 966 m	(C-H) 5
893 s	$\delta$ (C-H) o.o.p. 17b
870 s	(C-O) <sub>carbo</sub> torsion
855 s	$\delta$ (C-H) o.o.p. 17a oder ring
790 s	12
762 / 700 s	$\delta$ (C-C) i.p. 4 und/oder ring 1
663 s	$\delta$ (C-H) o.o.p. 11 oder $\delta$ (C=O) o.o.p.
620 s	$\delta$ (O=C-O) i.p.
572 m	$\delta$ (O-H) <sub>carbo</sub> o.o.p.
536 s	(C-O) <sub>phenol</sub> torsion
512 w	$\delta$ (C-C) i.p. 6a
468 s	$\delta$ (CH) i.p. 9b
433 m	16a
372 s	$\delta$ (COOH) o.o.p.
[357]*	$\delta$ (C-O) <sub>phenol</sub> i.p.
283 s	$\nu$ (C-COOH)
250 m	10a
[221]*	$\delta$ (C-COOH) i.p.
174 m	10b

Tabelle 14: Zuordnung der Salicylsäure-Schwingungen unterhalb  $1000 \text{ cm}^{-1}$ 

\* berechnete Werte

#### 6.2.4 Beeinflussung der Bandenlage durch Veränderung der funktionellen Gruppen

Bei der Adsorption von Salicylsäure auf Alkalichlorid-Spaltflächen ist zu erwarten, daß durch die Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Substrat Veränderungen im IR-Spektrum zu beobachten sind. Vorallem die beiden funktionellen Gruppen werden dadurch beeinflusst, selbst wenn sie nicht beide direkt mit dem Substrat wechselwirken. Von MIKENDA et al. wurde die Bandenlage der Hydroxylgruppe verschiedener Salicylsäure-Derivate untersucht, bei denen die Aktivität der Carbonylgruppe variierte. Tauscht man die OH-Gruppe der Car-

boxylgruppe gegen einen stärkeren Elektronenakzeptor aus und erhöht dadurch die Aktivität der Carbonylgruppe, so wird die intramolekulare Bindung zur ortho-ständigen Hydroxylgruppe geschwächt und die  $\nu_{\text{OH}}$ -Streckschwingungsbande der Hydroxylgruppe von  $3210\text{ cm}^{-1}$  in Richtung größerer Wellenzahlen verschoben. Umgekehrt führen Donorsubstituenten (z.B. Veresterung) zu einer Rotverschiebung [115].

#### 6.2.4.1 Salzbildung

Aufgrund der Azidität der Carbonsäure ist die Abspaltung des Säureproton leicht möglich. Das gebildete Carboxylat kann dann an ein Natrium-(bzw. Kalium-) Kation der Substratfläche anbinden. Das resultierende IR-Spektrum sollte in diesem Fall dem Spektrum des Natriumsalicylates in Abb. 49 entsprechen. Charakteristisch ist das Fehlen der  $\nu_{\text{C=O}}$ -Bande bei  $1660\text{ cm}^{-1}$ . Dafür treten Banden bei  $1590\text{ cm}^{-1}$  und  $1377\text{ cm}^{-1}$  auf, die der asymmetrischen und symmetrischen Streckschwingung des Carboxylats zugeordnet werden; ihr Frequenzabstand beträgt damit  $213\text{ cm}^{-1}$  [116, 117]. Außerdem fehlt in den Spektren des Salzes die C-C-Streckschwingung 19a bei  $1465\text{ cm}^{-1}$ , und die Banden 13, 14 und 1 sind gegenüber der Säure in Richtung niedrigerer Wellenzahlen verschoben ( $1192\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1084\text{ cm}^{-1}$ ,  $1326\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1314\text{ cm}^{-1}$ ,  $787\text{ cm}^{-1} \rightarrow 668\text{ cm}^{-1}$ ) [113].

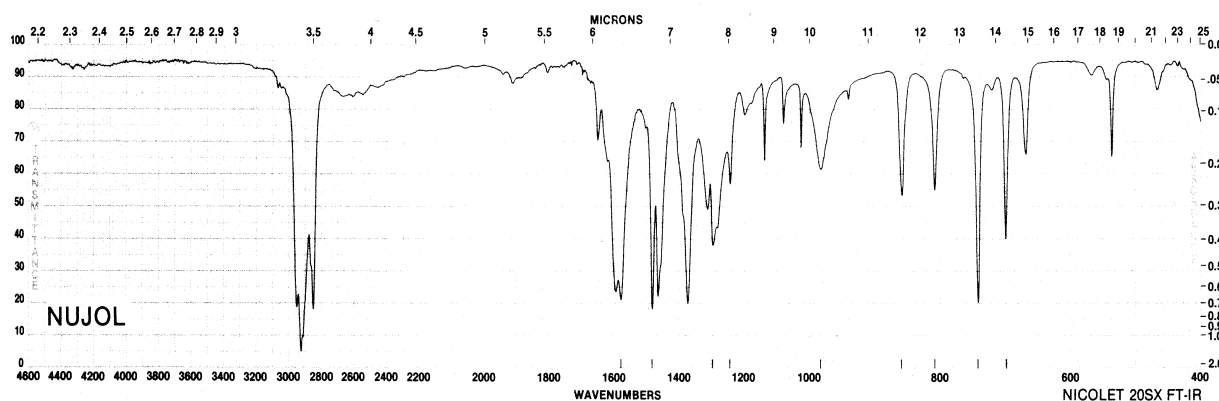


Abb. 49: IR-Spektrum des Natriumsalicylates aus [118]

Für das Kaliumsalz der Salicylsäure, gemessen als KBr-Pressling, wird das Fehlen der C=O-Bande bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  und das Auftreten der Carboxylatbanden bei  $\nu_{\text{as}} = 1600\text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_{\text{s}} = 1390\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Damit beträgt der Frequenzabstand der beiden Schwingungen  $210\text{ cm}^{-1}$  [119].

### 6.2.4.2 Komplexierung

Außer der Salzbildung ist für den Adsorptionsprozess auch eine Komplexierung denkbar. Mit den meisten Metallen des Periodensystems bildet die Salicylsäure auf Grund der 1,2-Substitution durch Carboxyl- und Hydroxylgruppe Komplexe. Dabei ist es häufig schwierig zu entscheiden (mittels chemischer Analyse oder potentiometrischer Titration), ob nur einer der Substituenten oder beide in Wechselwirkung zum Metall stehen. Dies scheint grundsätzlich pH-Wert abhängig zu sein: Im sauren Milieu ist gewöhnlich nur eine Gruppe an der Komplexbildung beteiligt, im alkalischen Milieu beide [120].

#### a) Carboxylat-Koordination

Die Abspaltung des Wasserstoffatoms der Carboxylgruppe führt zur Bildung eines Carboxylat-Anions. Dadurch wird die Streckschwingungsbande der C=O-Gruppe im Infrarot-Spektrum bei  $1660\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$  durch die Banden der asymmetrischen ( $1510\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ ) und der symmetrischen ( $1400\text{ cm}^{-1}$ ) Streckschwingung des Anions ersetzt [120].

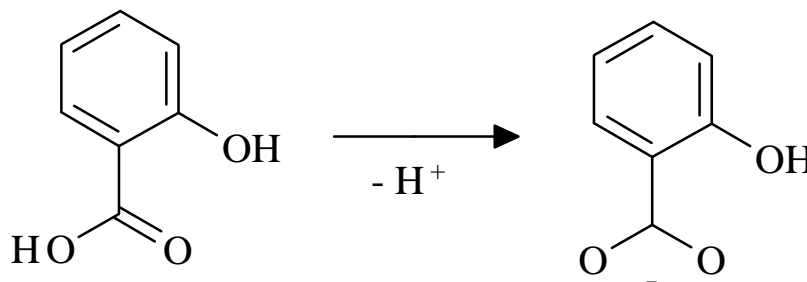


Abb. 50: Carboxylatbildung

Für die Anbindung des Carboxylations an Metalle sind verschiedene Möglichkeiten bekannt. Das Anion kann dabei z.B. als

- monodentater Ligand (Bindung zwischen einem O und dem Metall),
- bidentater Chelat-Ligand (beide O an ein Metall-Atom gebunden),
- verbrückender bidentater Ligand (ein Metall-Atom an jedem O) oder
- verbrückender monodentater Ligand (zwei Metall-Atome an einem O)

mit einem Metall koordinieren. Eine Abschätzung, welche Art der Komplexierung vorliegt, kann aus der Bandenlage der symmetrischen und asymmetrischen CO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Schwingung sowie

aus dem Frequenzabstand beider Banden zueinander relativ zu den Werten des freien Carboxylations erfolgen [121].

### b) Hydroxylat-Koordination

Eine Bindung zwischen der Hydroxylgruppe der Salicylsäure und einem Metall führt zu einer Rotverschiebung der OH-Streckschwingung von  $3230\text{ cm}^{-1}$  in den Bereich unterhalb  $3200\text{ cm}^{-1}$  [120]. Allerdings werden in diesem Spektralbereich auch die Banden von vorhandenem Kristallwasser beobachtet, so daß die OH-Knickschwingung bei  $1480\text{ cm}^{-1}$  bessere Rückschlüsse über die Komplexbildung liefert. Das Fehlen dieser Bande zeigt die Bildung eines disubstituierten Salicylates an, wie es z.B. mit Barium oder Calcium gebildet wird [120].

FTIR-Untersuchungen wurden z.B. zur Adsorption von Salicylsäure an  $\text{TiO}_2$  Keramikmembranen durchgeführt [122]. Die Spektren zeigen einen verbrückten zweizähligen Komplex mit Vierfachkoordination des Titan-Ions.

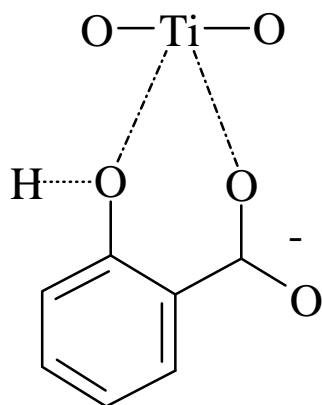


Abb. 51: Titan-Salicylat-Komplex  
(nach [122])

Der Beitrag der Hydroxylgruppe an der Komplexbildung wird durch eine Rotverschiebung des Signals der C-OH Bindung von  $1253\text{ cm}^{-1}$  in der freien Salicylsäure (Lösung) auf  $1242\text{ cm}^{-1}$  im Komplex deutlich; die C-O Bindung wird dementsprechend geschwächt. Die Streckschwingungen der  $\text{COO}^-$ -Gruppe finden sich bei  $1538\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}$ ) und  $1367\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}$ ). Die Verringerung des Frequenzabstands beider Signale von  $184\text{-}227\text{ cm}^{-1}$  im freien Salicylat auf  $171\text{ cm}^{-1}$  im Titan-Komplex weist auf eine stärkere Symmetrie der Carboxylatgruppe im Komplex hin und somit auf das Fehlen einer intramolekularen Bindung zum phenolischen Proton [122].

Die gleiche Art der Koordination wurde auch für die Adsorption von Salicylsäure an Goethit ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) gefunden. Die phenolische C-OH-Bande ist zu kleineren Frequenzen hin verschoben. Bei höherer Oberflächenbelegung koexistiert der gebildete Chelat-Komplex mit Salicylationen, die schwach in der Doppellage gebunden sind [123].

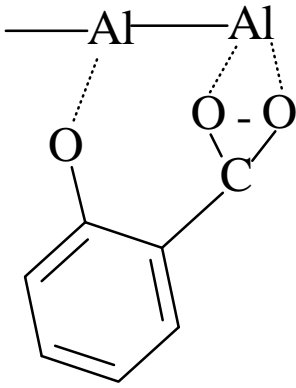


Abb. 52: Aluminium-Salicylat-Komplex (nach [124])

Ein Beispiel für eine andere Art der Komplexierung ist die Chemisorption von Salicylsäure an Aluminiumoxid. . Abb. 52 zeigt die von MONJUSHIRO et al. vorgeschlagene Struktur des Komplexes [124]. Die IR-Spektren zeigen die Banden der asymmetrischen und symmetrischen Carboxylatschwingung bei  $1560\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}$ ) und  $1410\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}$ ). Zusammen mit dem Fehlen von Banden im OH-Streckschwingungsbereich zwischen  $2500\text{ cm}^{-1}$  und  $3600\text{ cm}^{-1}$  sowie im Bereich der OH-Deformationsschwingung um  $1380\text{ cm}^{-1}$  weist dies darauf hin, daß beide funktionelle Gruppen mit der Aluminium-oxid-Oberfläche in Wechselwirkung stehen.

Koordinieren beide Gruppen an demselben Aluminiumatom zum Chelat, so sollte die Carboxylatgruppe als einzähniger Ligand fungieren und die asymmetrische Streckschwingung bei niedrigeren Frequenzen erscheinen als die C=O-Streckschwingung der freien Säure sowie die symmetrische Streckschwingung bei höheren Frequenzen liegen als die C-O-Streckschwingung der freien Säure.

## 7 Untersuchungen zur Adsorption von Salicylsäure an NaCl(100)- und KCl(100)-Flächen

Für das Verständnis der Wirkungsweise der Salicylsäure als Konditionierungsmittel bei der elektrostatischen Salztrennung nach dem ESTA-Verfahren können Untersuchungen zu ihrer Adsorption auf NaCl- und KCl-Salzflächen wertvolle Hinweise liefern. In der Literatur findet sich nur wenig zu diesen Adsorptionssystemen; eine erste systematische Untersuchung erfolgte im Rahmen eines gemeinsamen Forschungsprojektes zwischen der Kali & Salz GmbH und der Universität Hannover, vertreten durch das Institut für Festkörperphysik und das Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie.

Im folgenden Kapitel werden zuerst die bisherigen Untersuchungsergebnisse zusammengefaßt und dann die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten FTIR- und XPS-Experimente zur Adsorption von Salicylsäure an NaCl(100)- und KCl(100)-Spaltflächen vorgestellt.

### 7.1 Die Adsorptionssysteme Salicylsäure/NaCl(100) und Salicylsäure/KCl(100): Stand der Forschung

Von MALASKE [88] wurden erstmals Untersuchungen zur Adsorption von Salicylsäure auf epitaktisch gewachsenen NaCl(100)- und KCl(100)-Flächen mittels Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) und Elektronenverlustspektroskopie (EELS) durchgeführt. Ausgehend von einer bei 180 K aufgedampften Salicylsäure-Schicht mit einer Schichtdicke von über 3 nm, die als Festkörper charakterisiert wurde, konnten durch Temperaturerhöhung verschiedene Belegungen realisiert und so drei spektroskopisch unterschiedliche Spezies gefunden werden:

- I. Kondensat → Multilage (Festkörper)
- II. Physisorbat → Monolage: Belegung bei 220 K
- III. Chemisorbat → Submonolage: Restbelegung oberhalb 300 K.

Alle beschriebenen Adsorbatphasen wurden in gleicher Weise sowohl auf NaCl(100) als auch auf KCl(100) beobachtet. Dies ist insofern für die physisorbierte Monolage bemerkenswert, da ihr Ordnungscharakter auch von der Substrat-Gitterkonstante  $a$  beeinflußt werden sollte.

Diese ist aber für die beiden Alkalihalogenid-Oberflächen deutlich verschieden:  $a_{\text{NaCl}} = 396$  pm,  $a_{\text{KCl}} = 444$  pm. Mit diesen Werten stimmt die Gitterkonstante  $c = 492$  pm der Einheitszelle des kristallinen Salicylsäure-Festkörpers zumindest in der Größenordnung überein und die Gitterkonstante  $b$  mit 1121 pm entspricht in etwa dem Kationenabstand übernächster Nachbarn der (11)-Richtung der Oberfläche im NaCl. Aufgrund dieser Überlegungen sah MALASKE das Vorliegen möglicher Einrastbedingungen einer geordneten Salicylsäure-Monolagen-Adsorption zur Unterlage sowohl in (10)- als auch in (11)-Richtung [88]. Die Identifizierung des Physisorbates und des Chemisorbates erfolgte aufgrund der unterschiedlichen Bindungsstärken beider Spezies. Die chemisorbierte Restbelegung ist bis zu Temperaturen oberhalb 400 K stabil, d.h. es kommt weder zu einer meßbaren Verschiebung der Bindungsenergie, noch zu einer weiteren Desorption. Bei dieser Belegung wird von Salicylsäure-Molekülen ausgegangen, die an intrinsischen Defekten der Alkalichlorid-Schicht adsorbiert sind. Hierfür sprechen die geringe Konzentration von rund 1% einer Monolage, die mittels XPS bestimmt wurde, und die Stärke der Bindung. Rückschlüsse auf die Art der Störstellen (atomare Stufen, Ecken, Farbzentren o.a.) waren nicht möglich [88]. Deshalb untersuchte MALASKE an Oberflächen mit hohen Konzentrationen definierter Defekte, ob die Defekt-Adsorption der Salicylsäure in der chemisorbierten Submonolage molekular oder dissoziativ stattfindet [88]. Punktdefekte wie Farb- oder OH-Zentren auf NaCl(100)- und KCl(100)-Oberflächen führen bei Raumtemperatur zu einer signifikanten Erhöhung der Belegung mit Salicylsäure. Die Bedeckung wurde zu einem adsorbierten Salicylsäure-Molekül pro Defekt bestimmt. Auf der mit Farbzentren geschädigten Substratoberfläche konnte durch Desorption einer präparierten Multischichtbelegung kein Physisorbat festgestellt werden; anstelle dessen zeigen die Spektren bis Temperaturen um 300 K intakte Salicylsäure-Moleküle in der Kondensatphase. Bei der Belegung oberhalb 400 K könnte es sich dagegen um Molekülfragmente der Salicylsäure handeln. Die mögliche Dissoziation der Salicylsäure scheint auf die Abspaltung eines Protons beschränkt zu sein, da MALASKE keine wesentlichen Bindungsenergie-Verschiebungen und keine Änderungen der relativen Intensitätsverhältnisse gegenüber dem kondensierten Molekül beobachten konnte. MALASKE schlug für den Fall der Adsorption an Farbzentren die Abspaltung des Säureprotons und das Ausfüllen der Anionen-Leerstelle mit dem verbleibenden Sauerstoff-Ion vor [88].

Im Gegensatz zu Farbzentren, bei denen in Anionen-Leerstellen schwach gebundene Elektronen zu radikalischen Eigenschaften dieses Defektes führen, ist bei Oberflächen-OH-Zentren die Ladung weitestgehend auf das Hydroxyl-Ion beschränkt. MALASKE schließt bei der Ad-

sorption an OH-Zentren auf intakte Salicylsäure-Moleküle, die über Coulomb- und van-der-Waals-Kräfte an den Oberflächendipol des OH gebunden sind [88].

In Ergänzung zu den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten FTIR- und XPS-Untersuchungen zur Adsorption von Salicylsäure auf in N<sub>2</sub>-Atmosphäre gespaltenen NaCl(100)- und KCl(100)-Spaltflächen wurde das Adsorbat von WIESNER mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) charakterisiert [33]. Dabei wurde für die Präparation der Adsorbatschicht der Salicylsäure-Reservoirbehälter bis auf 1 cm an die Kristalloberfläche herangefahren, so daß eine zur Probenoberfläche gerichtete Verdampfung resultierte. Während der 10 minütigen Dosierung bei einer Probenoberfläche von 150 K stieg der Druck im Rezipienten nur geringfügig von  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar auf  $6 \cdot 10^{-9}$  mbar an. Die Struktur des so aufgedampften Adsorbats bzw. Kondensats ist durch unterschiedlich große und geformte Salicylsäure-Kristallite gekennzeichnet. Abb. 53 zeigt einen  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  großen Ausschnitt der reinen NaCl(100)-Spaltfläche im Vergleich zu einer mit Salicylsäure unter den genannten Bedingungen bedeckten Oberfläche desselben Kristalls.

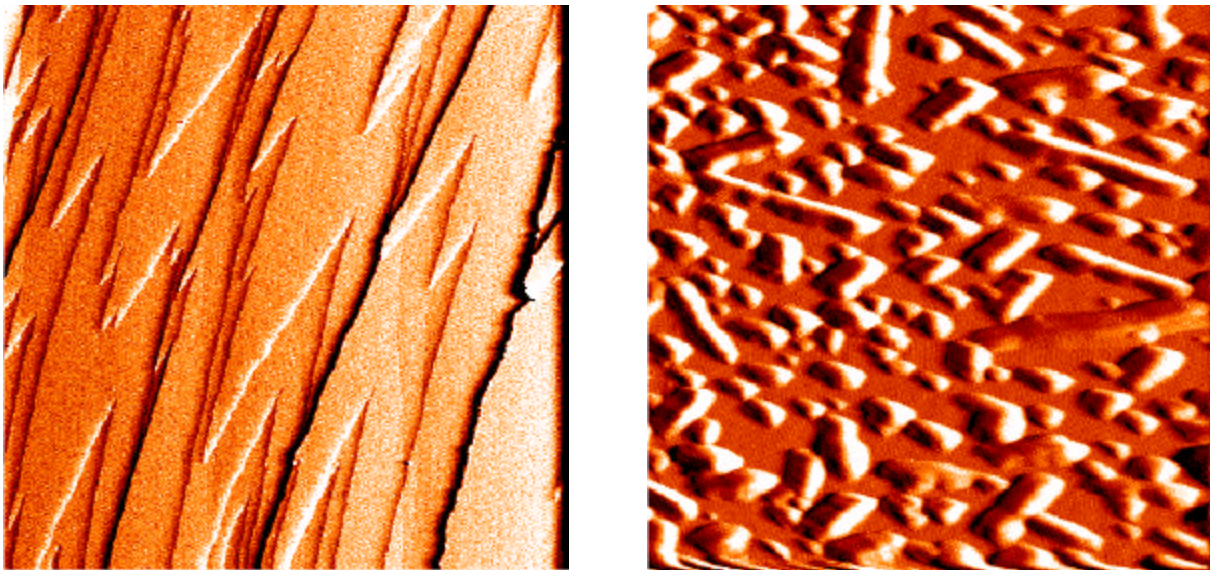


Abb. 53: UHV-AFM-Bild des NaCl-Kristalls bei  $T = 150 \text{ K}$  aus [39]  
links: unbedeckte NaCl(100)-Spaltfläche mit bekannter Spaltstruktur  
rechts: Oberfläche nach 10 minütiger Salicylsäure-Bedampfung

Die Höhe dieser Kristallite variiert zwischen 5 und 40 nm; ihre Form ist überwiegend oval. Zum Teil sind die Kristallite zu Ketten mit mehreren hundert nm Länge und Breite zusammengewachsen [39]. In Abb. 53 sind Vorzugsrichtungen der Salicylsäure-Kristallite zu erken-



nen, die bisher jedoch nicht genauer untersucht wurden. Aufgrund der von WIESNER beobachteten dreidimensionalen Inseln kann ein Wachstumsmechanismus nach Frank van der Merwe (Aufwachsen in geschlossenen Schichten) ausgeschlossen werden. Ob das Aufwachsen des Adsorbats ausschließlich in dreidimensionalen Inseln erfolgt (Volmer-Weber-Wachstum) oder vor dem Inselwachstum eine erste vollständige Schicht ausgebildet wird (Stranski-Krastanov-Wachstum), konnte nicht geklärt werden.

Bei einer auf 30 Minuten verlängerten Dosierzeit wurde von WIESNER erwartungsgemäß eine stärkere Belegung des Substrats mit Kristalliten von bis zu 30-40 nm Höhe gefunden. Auch hier lag eine ungeordnete Struktur aus überwiegend länglichen, zusammen gewachsenen Kristalliten vor. Die Vergrößerung des Abstands zwischen Verdampferzelle und Probe auf 5 cm hatte ebenso wie eine Variation der Substrattemperatur zwischen 90 K und 200 K keinen großen Einfluß auf die Adsorbat- bzw. Kondensatmorphologie [39].

Die Charakterisierung der Salicylsäure/KCl(100)-Adsorbatstruktur mittels AFM ergab qualitative Übereinstimmung mit der auf dem NaCl(100)-Substrat beobachteten Morphologie, wie die folgende Abb. 54 zeigt.

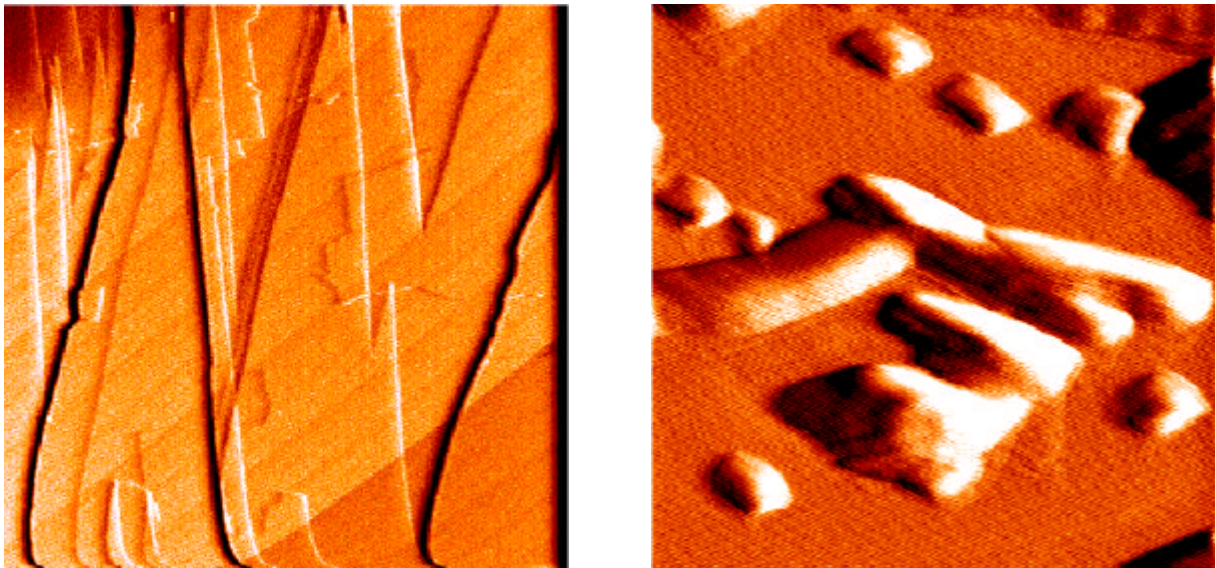


Abb. 54: UHV-AFM-Bild des KCl-Kristalls bei  $T = 150 \text{ K}$  (aus [39])  
links: unbedeckte KCl(100)-Spaltfläche mit bekannter Blitzstruktur  
rechts: Oberfläche nach 10 minütiger Salicylsäure-Bedampfung

Analog der Adsorption auf dem NaCl-Substrat zeigt sich eine ungeordnete Struktur bestehend aus unterschiedlich großen und geformten Salicylsäure-Kristalliten. Die Höhe dieser bis zu 1  $\mu\text{m}$  langen Kristallite wurde zu 5-25 nm bestimmt.

Die Desorption der Salicylsäure wurde durch Temperaturerhöhung ab 180 K auf beiden Substraten beobachtet. Im Verlauf der Desorption werden glatte, anscheinend unbedeckte Terrassenflächen sichtbar, die sich bei Erhöhung der Temperatur vergrößern und bei etwa 200 K eine Breite von über 1  $\mu\text{m}$  aufweisen. WIESNER führt diese Beobachtungen nicht alleine auf Umstrukturierungen des Adsorbatfilms aufgrund der erhöhten Mobilität des Adsorbats zurück sondern geht von einer sukzessiven Desorption der Salicylsäure oberhalb Temperaturen von 180 K aus [39]. Bei einer weiteren Erhöhung der Proben temperatur sind mittels AFM nur noch wenige Salicylsäure-Kristallite auf der Oberfläche nachweisbar; oberhalb 220 K scheint das Adsorbat vollständig desorbiert zu sein. Die anschließende Untersuchung der Spaltflächen bei Raumtemperatur ergab für beide Substrate wieder die ursprüngliche Spaltstruktur ohne nachweisbare Beeinflussung der Oberfläche durch das Adsorbat. WIESNER vermutete deshalb, daß die Salicylsäure-Adsorption/Desorption sowohl auf NaCl(100)- als auch auf KCl(100)-Spaltflächen vollständig reversibel verläuft [39].

## 7.2 Salicylsäure auf NaCl(100)-Spaltflächen

Die in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen wurden im sogenannten XPS-Pumpstand mit dem FTIR-Spektrometer Bruker 113v ausgeführt (näheres hierzu siehe Kapitel 3.1). Die PIRSS-Messungen erfolgten in Transmissionsgeometrie unter einem Strahleneinfallswinkel von  $45^\circ \pm 2^\circ$ . Aufgrund der Größe des interessierenden Wellenzahlbereiches zwischen  $4000\text{ cm}^{-1}$  und  $700\text{ cm}^{-1}$  kam für die Spektrenaufnahme ein MCT-Detektor zum Einsatz. Für die XPS-Messungen wurde der Probenkristall auf die untere Rezipientenebene abgesenkt und auf etwa 3 cm an die Röntgenquelle herangeführt. Der Emissionswinkel  $\theta$  der Photoelektronen relativ zur Probennormalen beträgt in der Apparatur etwa  $30^\circ$ .

Die verwendeten NaCl-Kristalle wurden unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre gespalten und in den Probenhalter eingebaut. Die *in situ*-Eichung der Thermolemente erfolgte anhand der eingestellten Partialdrücke während des Aufwachsens eines Kohlendioxid-Festkörpers. Die angegebenen Temperaturen weisen einen Fehler von etwa 2 K auf. Die Druckbestimmung erfolgte mittels

eines Ionisationsmanometers und wird als im gesamten Probenraum konstant angenommen. Der Basisdruck im Rezipienten betrug zu Beginn der Messungen etwa  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar nach dem Kühlen des Probenkristalls auf ca. 200 K. Im folgenden werden zuerst die Desorptionsexperimente beschrieben, da hier ein direkter Vergleich mit den Untersuchungen von MALASKE zur Ermittlung unterschiedlicher Adsorbatphasen möglich ist [88]. Im Anschluß daran wird auf die Untersuchungen der Adsorption eingegangen.

### 7.2.1 Desorption der Salicylsäure von der NaCl(100)-Spaltfläche

In Analogie zu den Untersuchungen von MALASKE wurde, ausgehend von einer bei 200 K präparierten (Festkörper-)Belegung des Substrats mit Salicylsäure (siehe hierzu Kapitel 7.2.2), das Adsorptiv durch langsame Erwärmung der Probe auf Raumtemperatur desorbiert. Der Verlauf der Desorption wurde bei  $90^\circ$  Probenstellung FTIR-spektroskopisch verfolgt. Abb. 55 zeigt die Veränderung der Spektren im Verlauf der Desorption.

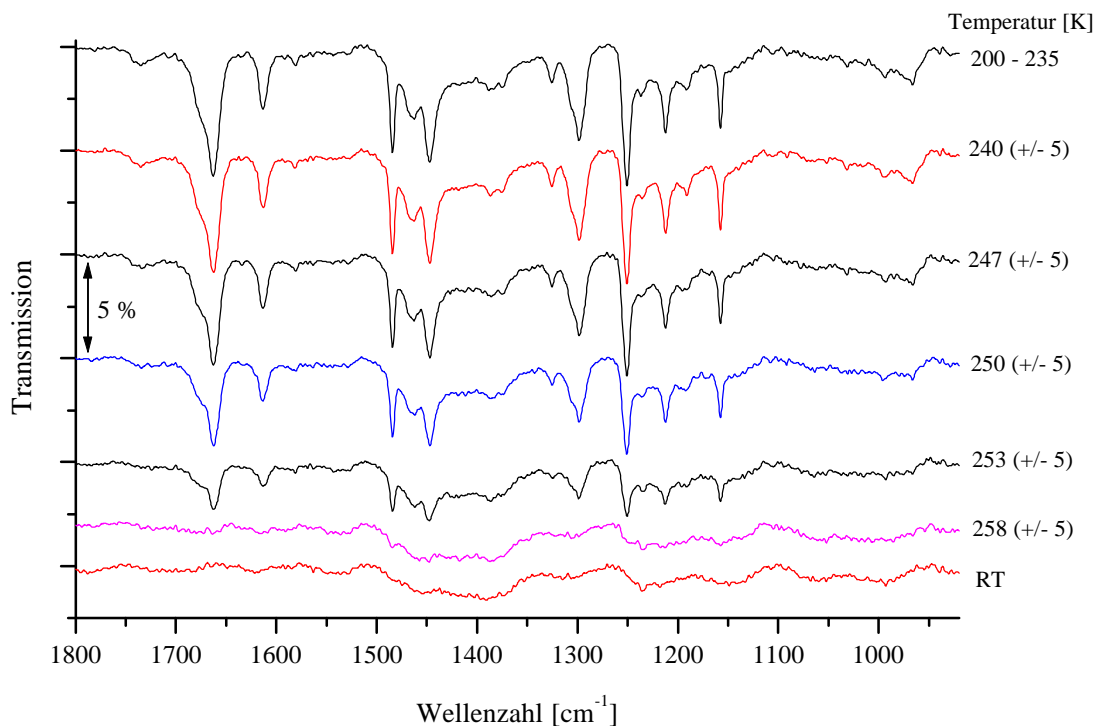


Abb. 55: FTIR-Spektren Salicylsäure/NaCl(100) in *p*-Polarisation bei  $90^\circ$  Probenstellung  
Desorption durch Kühlstop, Res.  $1,7 \text{ cm}^{-1}$

Bis zu Temperaturen um 255 K bleibt die ursprüngliche Spektrenstruktur erhalten. Bei weiterer Erwärmung der Probe oberhalb 260 K ist keine eindeutige Peakidentifikation möglich; ob die bei Raumtemperatur beobachteten breiten, intensitätsschwachen Banden zwischen 1500 - 1350  $\text{cm}^{-1}$  und 1250 - 1100  $\text{cm}^{-1}$  auf eine unvollständige Desorption hinweisen bzw. auf Absorptionen eines Chemisorbates zurückzuführen sind, ist mittels FTIR-Spektroskopie nicht eindeutig zu klären.

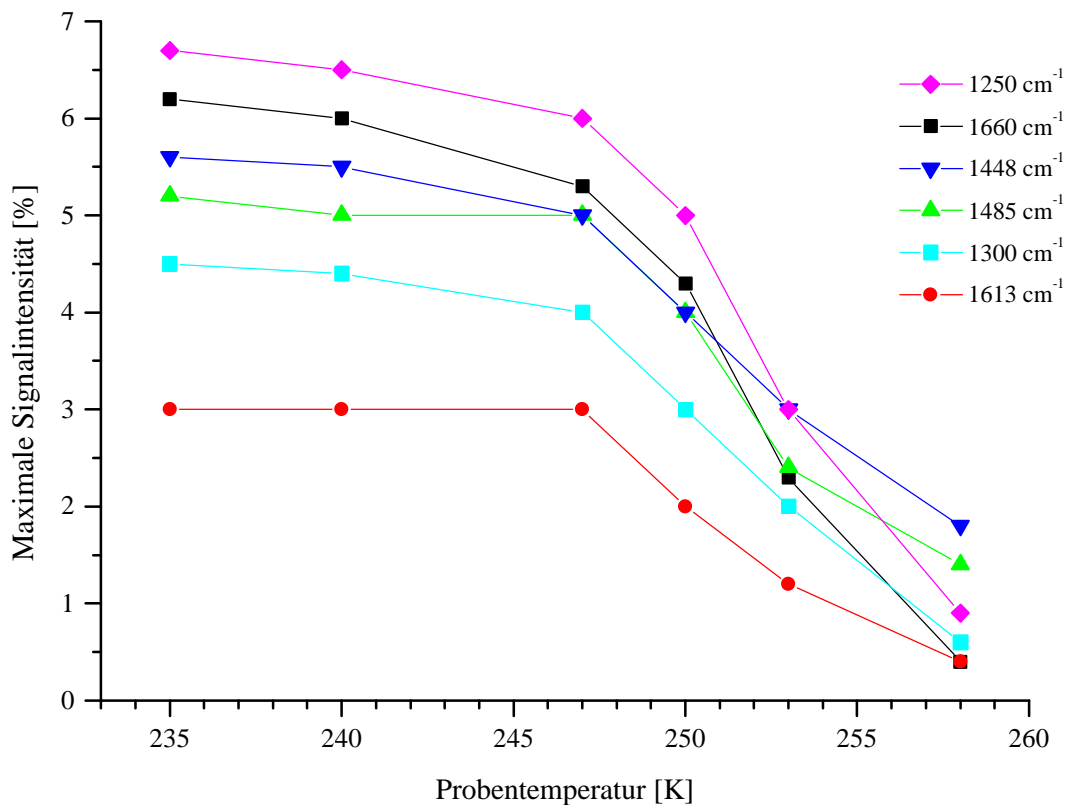


Abb. 56: Intensitätsabnahme ausgewählter Signale aus Abb. 55 im Verlauf der Desorption

Die in Abb. 56 dargestellte Abnahme der maximalen Intensität einiger ausgewählter Signale aus Abb. 55 zeigt, daß die deutliche Desorption der Salicylsäure erst bei einer Probentemperatur von etwa 240 K einsetzte. Unterhalb dieser Temperatur blieben die Signalintensitäten konstant. Eine zweite deutliche Intensitätsabnahme der Signale war bei etwa 253 K festzustellen. Um die Geschwindigkeit der Adsorption möglichst gering zu halten wurden für die Belegung der Substratoberfläche mit Salicylsäure Probentemperaturen von 200 K bis 220 K

gewählt. Eine Variation der Temperatur innerhalb dieses Bereiches führte zu keinen signifikanten Unterschieden in den erhaltenen Spektren.

### 7.2.2 Adsorption von Salicylsäure auf die NaCl(100)-Spaltfläche

Messungen mit direkter Dosierung über den Teilchenstrahl aus der Knudsenzelle zeigten, daß auch die der Zelle abgewandte Kristallseite durch Salicylsäure-Moleküle aus dem Gasraum belegt wird. Daher ist mit dieser Methode keine definierte Belegung der Oberfläche erreichbar. Aus diesem Grund erfolgte die Dosierung der Salicylsäure nach der integralen Variante, also über den Partialdruck der Salicylsäure im Probenraum. Dafür wurde nach Öffnen des Schieberventils der Salicylsäure-Reservoirbehälter mit Hilfe der magnetischen Drehschiebedurchführung in den Hauptrezipienten eingebracht und bis auf etwa 4 cm an den Kristall herangefahren. Um einen direkten Teilchenstrahl auf eine der beiden Probenspaltflächen zu verhindern, wurde der Kristall vorher so gedreht, daß die Öffnung der Knudsenzelle auf die schmale Seite der Probe gerichtet war. Die Pumpstand-Geometrie ermöglichte so die FTIR-Spektrenaufnahme bei 90° Strahleinfall während der Dosierung.

Die Belegung des Probenkristalls mit Salicylsäure wurde durch die Dauer der Dosierung gesteuert. Der Druck im Pumpstand stieg dabei auf  $3 \cdot 10^{-7}$  mbar. Wie Kontrollmessungen mit dem eingebauten Massenspektrometer zeigen ist dieser Druckanstieg nicht allein auf Salicylsäure-Moleküle zurückzuführen; aus dem Gaseinlaßbereich trat während der Dosierung u.a. auch Wasser in den Probenraum ein. Dies erschwert allerdings hauptsächlich die Berechnung der Anzahl Salicylsäure-Moleküle im Probenraum, da Wassermoleküle unter diesen Druck- und Temperaturbedingungen nicht auf der Substratoberfläche adsorbieren und somit die Belegung der Probe mit Salicylsäure-Molekülen nicht stören. Zur Abschätzung der Probenbelegung kann in erster Näherung die einfache Stoßtheorie dienen. Danach berechnet sich die Anzahl der Stöße mit der Kristalloberfläche  $Z_K$  über die Temperatur  $T$  und den Druck  $p$  im Pumpstand gemäß

$$Z_K = \frac{p}{\sqrt{2 \cdot p \cdot k \cdot T \cdot m_{Sa}}} \quad \underline{\underline{35}}$$

Mit der Boltzmann-Konstante ( $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K), der Molekülmasse der Salicylsäure ( $m_{SA} = 2,29 \cdot 10^{-25}$  kg) und der von WIESNER beobachteten Druckerhöhung ( $p = 6 \cdot 10^{-7}$  Pa) sollten demnach pro Sekunde etwa  $8 \cdot 10^{11}$  Salicylsäure-Moleküle je  $\text{cm}^2$  auf die (100)-Substrat-

spaltflächen stoßen. Danach sollte eine Monolagenbelegung der Oberfläche in weniger als einer Minute erreicht sein. Allerdings wird bei der einfachen Stoßtheorie z.B. vorausgesetzt, daß jeder Stoß zur Adsorption führt und kein 3D-Clusterwachstum erfolgt. Wie die in Abb. 57 dargestellten Spektren zeigen, war eine integrale Dosierung über mehrere Stunden erforderlich um eine quantifizierbare Belegung der NaCl(100)-Spaltfläche bei 200 K zu erreichen. Da aufgrund der Bandenvielzahl eine genaue Zuordnung der Normalschwingungen der Salicylsäure schwierig ist, erfolgte für die Untersuchung des Aufwachsverhaltens eine Beschränkung des betrachteten Spektralbereichs auf  $1800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ .

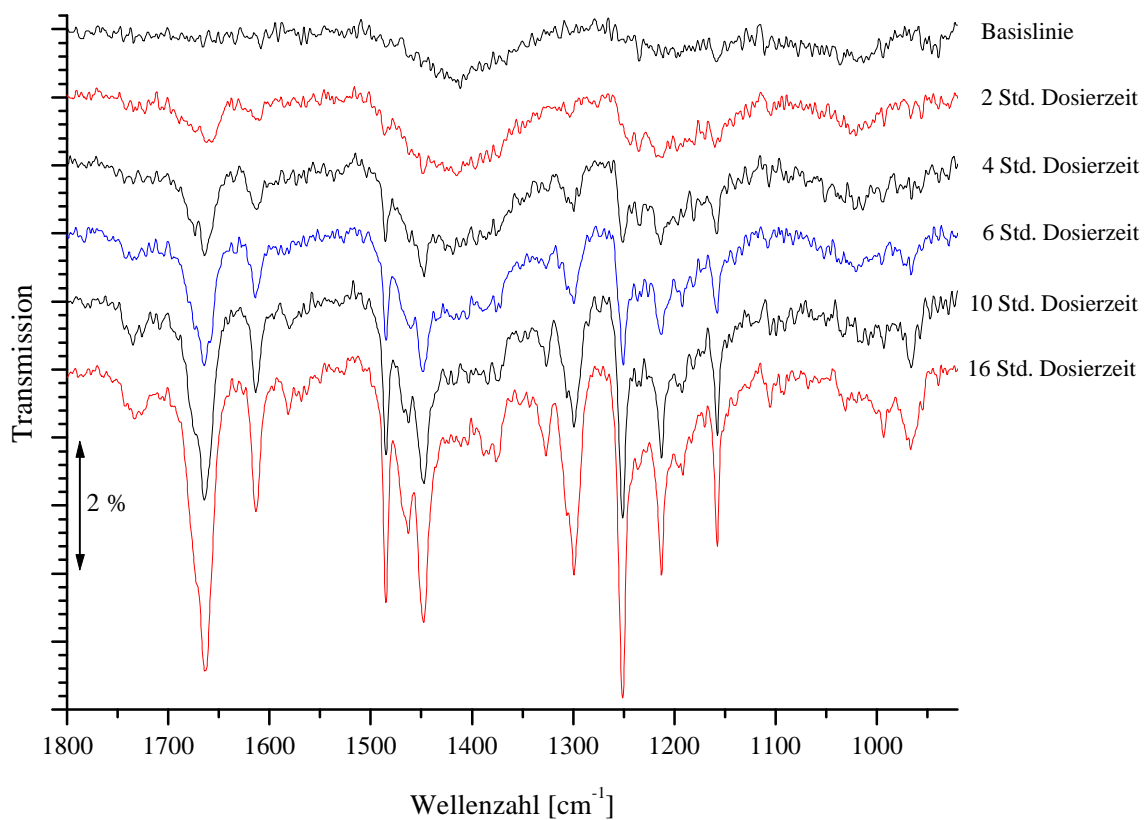


Abb. 57: FTIR-Spektren des Systems Salicylsäure/NaCl(100) während der integralen Dosierung bei  $T = 200\text{ K}$ ,  $p = 3 \cdot 10^{-7}\text{ mbar}$ , Res.  $1,7\text{ cm}^{-1}$ , Probenstellung  $90^\circ$

Erst nach etwa zweistündiger Dosierung sind die ersten Banden erkennbar. Die Signale gewinnen langsam aber stetig an Intensität und die erhaltenen IR-Spektren gleichen den bekannten Festkörperspektren der Salicylsäure. Die Auftragung der maximalen Intensitäten einiger charakteristischer Signale gegen die Zeit in Abb. 58 zeigt, daß auch nach 18-stündiger

Dosierung ein Bandenwachstum zu beobachten ist. Deutliche Wendepunkte, die Rückschlüsse auf die Ausbildung neuer Adsorbatschichten ermöglichen würden, sind diesen Intensitätsverläufen nicht zu entnehmen.

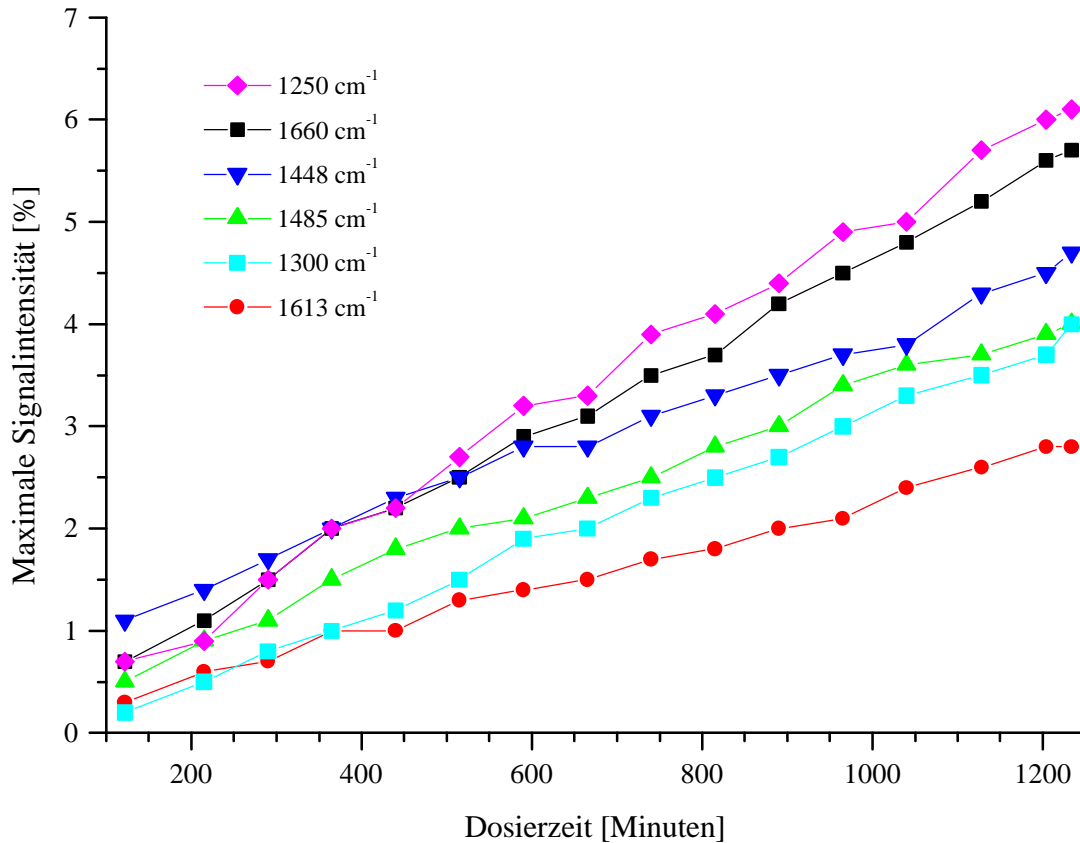


Abb. 58: Maximale Intensitäten ausgewählter Signale im Verlauf der Salicylsäure-Dosierung

Die Dosierung wurde nach 21 Stunden beendet, wobei zu beobachten war, daß die Spektren auch nach Reduzierung des Salicylsäure-Partialdrucks (Druck im Probenraum  $p = 10^{-8}$  mbar) konstant bleiben. Die Desorptionsgeschwindigkeit der einmal adsorbierten Salicylsäure-Moleküle ist bei 200 K auf der Zeitskala des Experiments also anscheinend vernachlässigbar, wenn ihre Konzentration im Gasraum reduziert wird.

Zur Untersuchung der Polarisationsabhängigkeit der Spektren bei dieser Belegung wurde der Probenkristall auf einen Strahleinfallswinkel von  $45^\circ$  gedreht und Spektren in p- und s-Polarisation aufgenommen; die erhaltenen Spektren sind in Abb. 60 dargestellt.

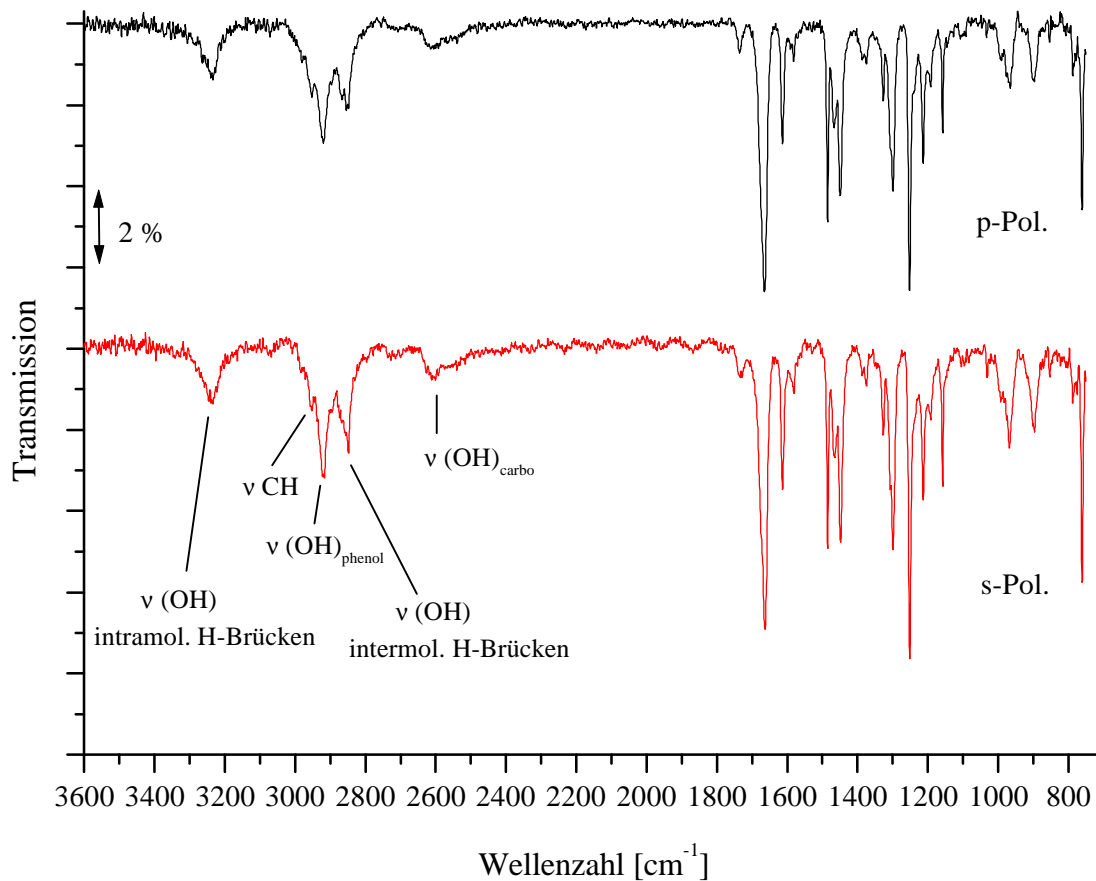


Abb. 59: PIRS-Spektren des Systems Salicylsäure/NaCl(100) bei  $T = 200\text{ K}$  nach 21 stündiger Dosierung in p- und s-Polarisation, Einfallswinkel  $45^\circ$ , Res.  $1,7\text{ cm}^{-1}$   
Signale zwischen  $3600\text{ cm}^{-1}$  und  $750\text{ cm}^{-1}$

In beiden Polarisierungen sind die Banden der OH-Schwingungen sowohl der phenolischen OH-Gruppe als auch der Carbonsäure deutlich erkennbar. Auch die Signale der intra- und intermolekularen Wasserstoffbrücken lassen sich einwandfrei zuordnen. Die Salicylsäure sollte aufgrund der intermolekularen Brücken als Dimer vorliegen. Hinweise für das Vorliegen freier, unverbrückter OH-Gruppen (oberhalb  $3500\text{ cm}^{-1}$ ) konnten bei dieser Belegung nicht gefunden werden. Tabelle 15 enthält die Zuordnungen, integralen Intensitäten und Halbwertsbreiten der Banden oberhalb  $1800\text{ cm}^{-1}$ . Da es sich hier um eine Belegung im Mul-



tischicht-Bereich handelt sind Rückschlüsse auf die Orientierung der adsorbierten Salicylsäure-Moleküle nicht möglich. Eine Ermittlung der aus dem Intensitätsverhältnis der Signale in s- und p-Polarisation resultierenden Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente ist bei einer derartigen Belegung nicht sinnvoll, zumal aufgrund bisherigen Untersuchungen nicht von einem einheitlichen Schichtwachstum der Salicylsäure auszugehen ist.

Bandenlage [cm <sup>-1</sup> ]	Zuordnung	A <sub>p</sub> (FWHM) [cm <sup>-1</sup> ]	A <sub>s</sub> (FWHM) [cm <sup>-1</sup> ]
3238	$\nu_{\text{OH}}$ intramol. Brücken	0,91 (61)	1,23 (60)
2960 sh	$\nu_{\text{CH}}$	0,71 (70)	0,58 (80)
2920	$\nu_{\text{OH phenol}}$	1,17 (36)	1,28 (36)
2856	$\nu_{\text{OH}}$ intermol. Brücken	1,16 (48)	1,70 (48)
2610	$\nu_{\text{OH carbo}}$	0,36 (53)	0,55 (60)

Tabelle 15: Zuordnung, integrale Intensitäten und Halbwertsbreiten der Banden oberhalb 1800 cm<sup>-1</sup> nach 21-stündiger Dosierung

Die Zuordnung der OH -Schwingung der Carbonsäure  $\nu_{\text{OH carbo}}$  ist nicht eindeutig. Im Spektrum ist eine Schulter bei 2982 cm<sup>-1</sup> andeutungsweise erkennbar, deren Lage dem berechneten Wert [108] dieser Schwingung entspricht. Allerdings ist keine Separierung zur  $\nu_{\text{CH}}$  bei 2960 cm<sup>-1</sup> möglich. Deshalb wurde der OH-Schwingung der Carboxylgruppe die intensivere Bande bei 2610 cm<sup>-1</sup> zugeordnet; die Frequenzlage entspricht nach der Klassifikation von LEWANDOWSKI u.a. [113] dieser  $\nu_{\text{OH}}$ -Schwingung.

Die Zuordnung der Banden zwischen 1800 cm<sup>-1</sup> und 950 cm<sup>-1</sup> zeigt Abb. 60 in einer Ausschnittsvergrößerung. Unterhalb 1800 cm<sup>-1</sup> ist die intensive Bande bei 1664 cm<sup>-1</sup> eindeutig der Carbonylschwingung  $\nu_{\text{C=O}}$  zuzuordnen. Das Auftreten dieser Bande und ihre Intensität zeigen, daß es sich bei der detektierten Spezies um die Carbonsäure handelt; Anzeichen für die Bildung eines Carboxylats konnten im gesamten Verlauf der Substratbelegung nicht gefunden werden. Die maximale Intensität der Bande beträgt in beiden Polarisationen 7 %. Die Signalform ist deutlich asymmetrisch; die Hauptbande besitzt ihr Intensitätsmaximum bei 1664 cm<sup>-1</sup> mit einer integralen Intensität von 1,36 cm<sup>-1</sup> (FWHM 15,9 cm<sup>-1</sup>, in p-Polarisation) und die Bandenschulter bei 1677 cm<sup>-1</sup> zeigt eine integrale Intensität von 0,57 cm<sup>-1</sup> (FWHM 15,1 cm<sup>-1</sup>,

in p-Polarisation). Da auch das Referenzspektrum der reinen Salicylsäure diese Asymmetrie aufweist, wird im weiteren auf eine Separierung der Banden verzichtet.

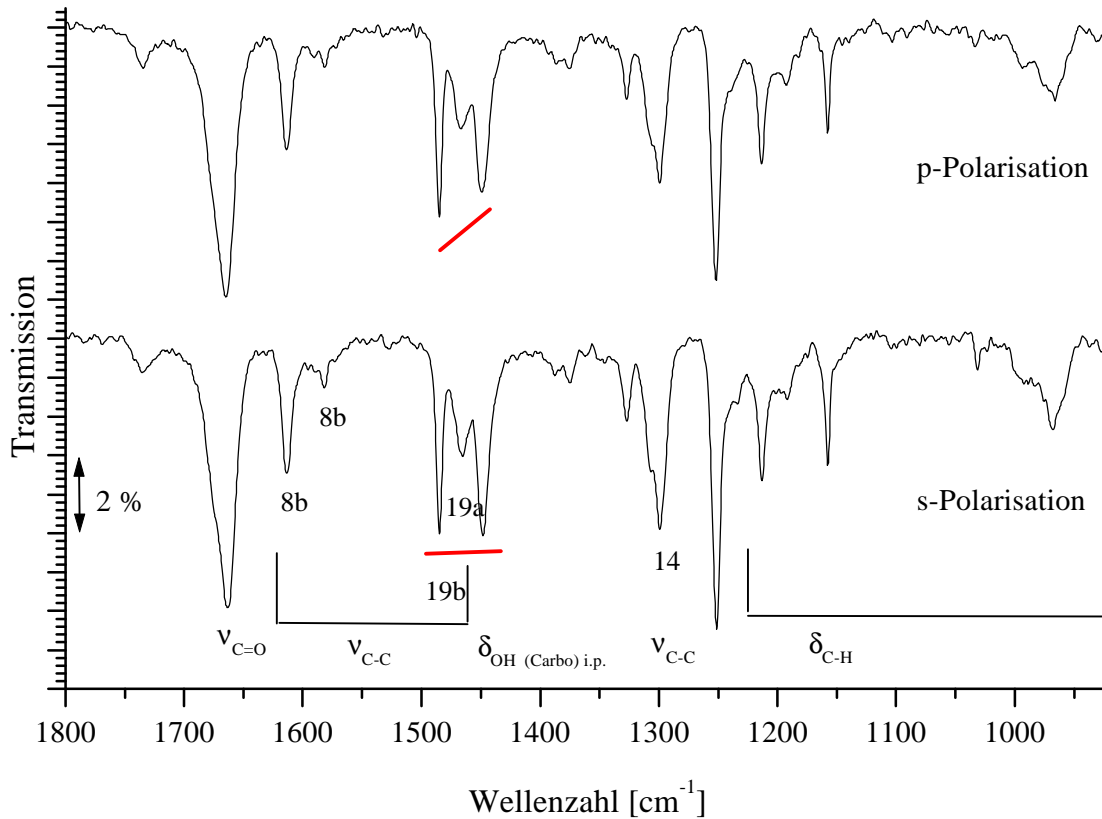


Abb. 60: PIRS-Spektren des Systems Salicylsäure/NaCl(100) bei  $T = 200 \text{ K}^\circ$  nach 2-stündiger Dosierung in p- und s-Polarisation, Einfallswinkel  $45^\circ$ , Res.  $1,7 \text{ cm}^{-1}$   
Zuordnung im Bereich zwischen  $1800 \text{ cm}^{-1}$  und  $950 \text{ cm}^{-1}$   
Die eingezeichneten Balken dienen zur Verdeutlichung der Polarisationsabhängigkeit

Für die mit 1 % relativ intensive Bande bei  $1734 \text{ cm}^{-1}$  konnte keine Zuordnung getroffen werden. Eine vergleichbare Bande taucht im Referenzspektrum nicht auf. Aufgrund der Bandenlage könnte es sich um die C=O-Streckschwingung eines Carbonsäure-Derivates handeln (z.B. Keton, Aldehyd, Ester o.ä.); für die Bildung einer entsprechenden Verbindung unter den gegebenen Bedingungen gibt es jedoch keine Anhaltspunkte.

Eine deutliche Polarisationsabhängigkeit wird beobachtet bei dem Vergleich der Intensitätsverhältnisse der CC-Streckschwingung 19b bei  $1484 \text{ cm}^{-1}$  zur OH-Deformationsschwingung

der Carboxylgruppe bei  $1448\text{ cm}^{-1}$ . Bei gleicher maximaler Intensität der CC-Schwingung 19b von 5 % in beiden Polarisationen ist die Deformationsschwingung der Säure-OH-Gruppe in s-Polarisation mit 5,1 % deutlich intensiver als in p-Polarisation (4,3 %). Auch die Bande bei  $1251\text{ cm}^{-1}$  ist in p-Polarisation (6,5 %) etwas schwächer als in s-Polarisation, wo sie mit 7,5 % die intensivste Absorption darstellt. Die Zuordnung dieser Schwingung ist in der Literatur nicht eindeutig. Sie kann entweder auf die Streckschwingung  $\nu_{\text{C-O}}$  der phenolischen OH-Gruppe oder eine CC-Streckschwingung (7a) zurückgeführt werden.

In Tabelle 16 sind die integralen Absorptionen der dominantesten Banden im Bereich zwischen  $1800\text{ cm}^{-1}$  und  $900\text{ cm}^{-1}$  nach 21-stündiger Dosierung bei 200 K aufgeführt. Wie bereits erwähnt ist bei der vorliegenden Multilagen-Belegung der NaCl(100)-Oberfläche eine Ermittlung der Molekülorientierung über die Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente nicht sinnvoll.

Bandenlage [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung	$A_p$ (FWHM) [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$A_s$ (FWHM) [ $\text{cm}^{-1}$ ]
1734	?	0,17 (17)	0,17 (19)
1664	$\nu_{\text{C=O}}$	1,94 (31)	1,94 (33)
1613	$\nu_{\text{CC}}$ 8b	0,34 (10)	0,32 (9)
1485	$\nu_{\text{CC}}$ 19b	0,35 (6)	0,34 (6)
1466	$\nu_{\text{CC}}$ 19a	0,40 (14)	0,57 (17)
1448	$\delta_{\text{OH, carbo}}$	0,70 (14)	0,70 (14)
1327	$\nu_{\text{CO, carbo}}$	0,17 (7)	0,18 (8)
1300	$\nu_{\text{CC}}$ 14	0,69 (20)	0,89 (21)
1250	$\nu_{\text{CO, phenol}}$	0,73 (8)	0,90 (10)
1213	$\delta_{\text{CH}}$	0,42 (9)	0,46 (11)
1158	$\delta_{\text{CH}}$	0,18 (4)	0,20 (5)

Tabelle 16: Intensitäten, Halbwertsbreiten und Neigungswinkel der Banden nach 21-stündiger Dosierung

Da in der Literatur keine integralen Absorptionsquerschnitte für die Schwingungen der Salicylsäure gefunden wurden, ist eine Abschätzung der Belegung des NaCl-Substrats aus den Infrarotspektren nicht möglich. Aus diesem Grund wurden die PIRSS-Untersuchungen durch XPS-Messungen ergänzt. Für eine Belegungsabschätzung eignen sich vor allem die Natrium-Chlor- und Kohlenstoff-Signale. Eingestrahlt wurde dafür Al-K $_{\alpha}$ -Strahlung mit einer Energie  $h\nu = 1486,6$  eV. Die mittleren freien Weglängen  $\lambda$  der Photoelektronen durch eine Salicylsäure-Schicht lassen sich über die Gleichungen **32** und **33** bestimmen. Als Referenzintensitäten  $I_{\infty}$  dienen für die Natrium- und Chlor-Photoelektronen die Signale der reinen Spaltfläche vor der Dosierung von Salicylsäure; für die Kohlenstoff-Photoelektronen wurde die Referenzintensität über Gleichung **23** abgeschätzt, da keine Referenzwerte vorlagen. Die Dicke einer Monolage Salicylsäure wurde mit Gleichung **30** zu  $a_{ML}(SA) = 0,25$  nm bestimmt. Tabelle 17 gibt eine Übersicht der verwendeten Daten; die angegebenen kinetischen Energien beziehen sich auf die reine Substratoberfläche bzw. beim Kohlenstoff auf das C 1s-Elektron in einer kovalenten C-H-Umgebung:

Elektron	$E_{kin}$ [eV] (aus [33])	$E_b$ [eV] (berechnet)	rel. Intensität (aus [33])	$\lambda$ in SA [ML] (berechnet)	$I_{\infty}$ [eV]
Na 1s	414	1073	852	7,3	94,4
Cl 2s	1216	271	167	12,5	14,3
2p $^{1/2}$	1285	202	78	12,9	6,3
2p $^{3/2}$	1287	200	151	12,9	17,7
C 1s	1203	284	100	12,5	8,4

Tabelle 17: Wichtige Daten zur Auswertung der XPS-Peaks

Die Untersuchung der reinen Spaltfläche mittels XPS erfolgte nach Einkühlen der Probe auf 200 K vor Beginn der Salicylsäure-Dosierung. Um den Aufwuchsprozess nicht zu unterbrechen und die Beeinflussung des Adsorbats durch Röntgenstrahlung zu minimieren erfolgte keine XPS-Untersuchung während der Dosierung sondern erst nach deren Ende. Abb. 61 zeigt die erhaltenen Signale vor und nach der 21-stündigen Dosierung mit Salicylsäure.

Im Spektrum der reinen Natriumchlorid-Spaltfläche sind die kinetischen Energien aller Natrium- und Chorsignale gegenüber den tabellierten Werten um 4 eV verringert. Die Spektren zeigen zusätzlich deutliche Signale bei 1195 eV, die auf eine Verunreinigung mit Kohlenstoff

hindeuten sowie Peaks bei 1222 eV, 1292 eV und 1294 eV, die Brom 3s- bzw. 3p-Photoelektronen zugeordnet werden können.

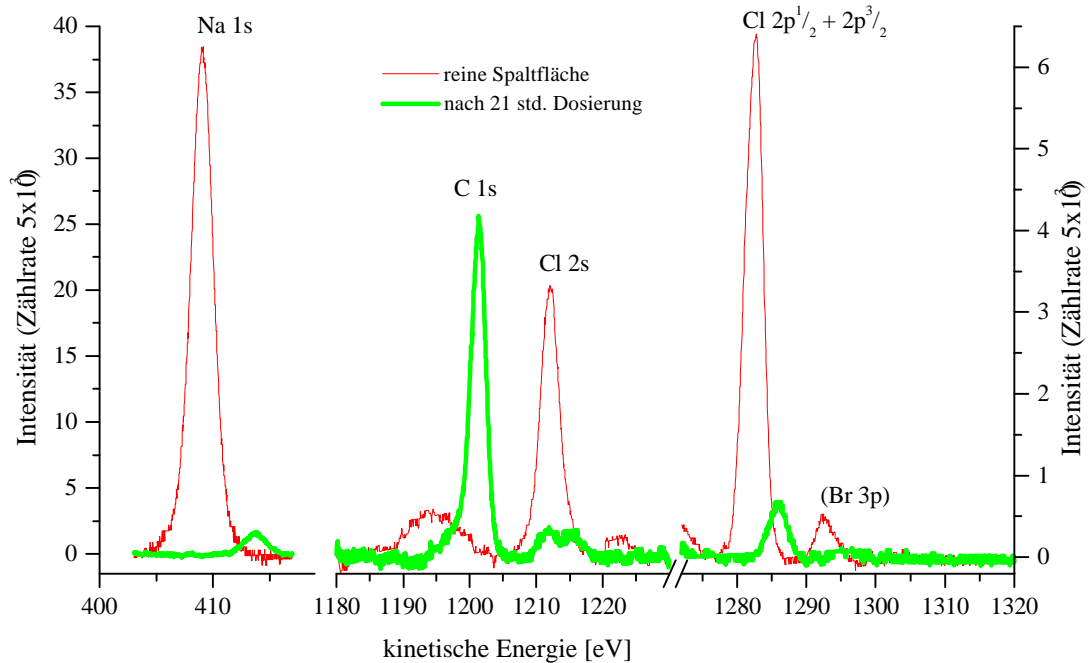


Abb. 61: XPS-Signale vor und nach 2- stündiger Dosierung

Die detektierten C 1s-Elektronen der reinen Spaltfläche besitzen mit 292 eV, auch wenn man eine apparativ bedingte Energieverschiebung von 4 eV nicht ausschließt, weit größere Bindungsenergien als die Elektronen einer kovalenten C-H-Umgebung. Dies deutet auf eine Spezies mit erhöhter Oxidationszahl des Kohlenstoffs für die 1s-Elektronen durch das Entfernen von Valenzelektronen hin.

Auch nach 21-stündiger Dosierung mit Salicylsäure sind die Signale des Substrats noch immer sichtbar. Sie haben allerdings deutlich an Intensität verloren und die kinetischen Energien der Elektronen sind um ca. 3 eV verringert. Aufgrund der berechneten mittleren freien Weglänge der Substrat-Photoelektronen sollten die Natrium 1s-Elektronen maximal 7 Salicylsäure-Schichten und die Chlor Photoelektronen 12-13 Salicylsäure-Schichten durchdringen können (vgl. Tabelle 17); dies limitiert die mögliche Anzahl adsorbierter Lagen. Der Chlor 2s- Peak scheint nach der Belegung mit Salicylsäure in zwei Banden mit kinetischen Energien von 1212

eV und 1215 eV aufgespalten zu sein. Ein neuer Peak mit einer kinetischen Energie von 1200 eV kann den C 1s-Elektronen der Salicylsäure zugewiesen werden.

Die Bindungsenergien lassen sich über Gleichung **19** berechnen und sind in Tabelle 18 aufgeführt. Über die chemische Verschiebung kann die effektive Ladung des betrachteten Elements und der Einfluß nächster Nachbarn bestimmt werden. Durch den Einfluß der adsorbierten Salicylsäure verringern sich die Bindungsenergien aller betrachteter Substratelektronen um 3-5 eV.

Signal	Bindungsenergie [eV]	
	vor der Dosierung	mit Salicylsäure
Na 1s	1078	1073
Cl 2 s	275	275 + 272
Cl 2p	206 + 204	201
C 1s	(292)	(290 +) 286

Tabelle 18: Ermittelte Bindungsenergien der untersuchten XPS-Signale

Abb. 62 zeigt das nach 21-stündiger Dosierzeit erhaltene XPS-Signal der Salicylsäure C 1s-Elektronen in vergrößerter Darstellung. Aus der integralen Intensität der detektierten C 1s-Signale kann die Anzahl absorbierten Salicylsäure-Monolagen  $m_{SA}$  mit Hilfe der Gleichungen **24** und **25** abgeschätzt werden; es ergibt sich ein Wert von 18 Monolagen. Dieser kann jedoch, wie auch die folgenden, lediglich als grober Anhaltspunkt dienen, da die berechneten freien Weglängen der Substratelektronen mit 7 bis 13 Monolagen deutlich niedriger liegen und somit bei einer Belegung mit derart dicken Schichten nicht mehr korrekt detektierbar sein sollten. In Ermangelung geeigneter Methoden werden die Peakintensitäten jedoch auch im folgenden zur groben Abschätzung der Schichtdicke genutzt.

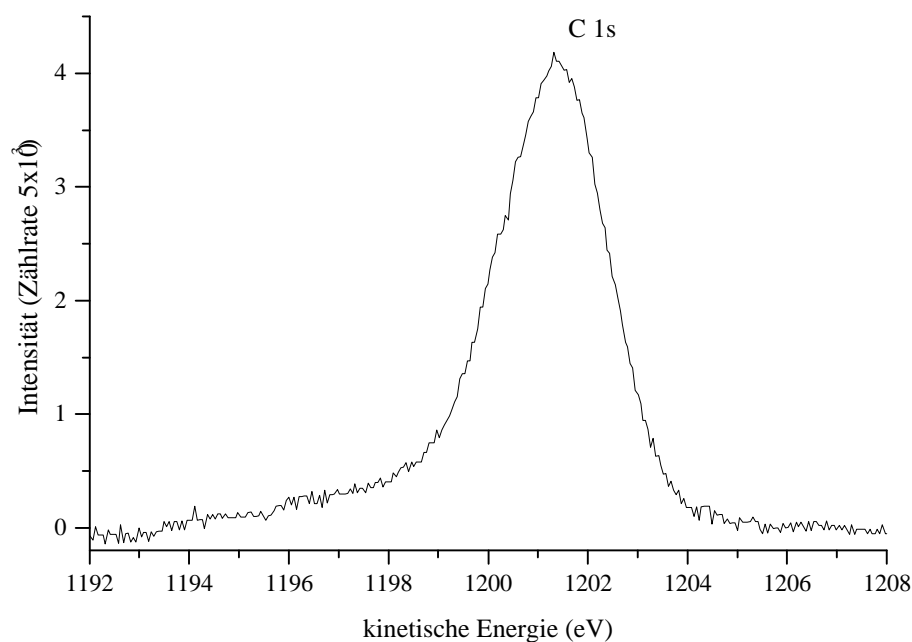


Abb. 62: XPS-Signal des C 1s-Peaks der Salicylsäure

Die Asymmetrie beruht auf der Aufspaltung dieses Signals aufgrund des unterschiedlichen Einflusses der Substituenten auf die verschiedenen Kohlenstoffatome. Die phenolische OH-Gruppe bewirkt als Donorsubstituent eine Erhöhung der Ladungsdichte im aromatischen System

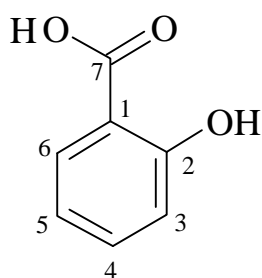


Abb. 63: Salicylsäure-Molekül

in ortho- und para-Position. Demzufolge sollten die Kohlenstoffatome C-3 und C-5 eine geringere Verschiebung  $\Delta E_{\text{chem}}$  der C 1s-Bindungsenergien, bezogen auf die Energien des Elektrons in einer kovalenten C-H-Umgebung ( $E_b = 284,6 \text{ eV}$ ), erfahren als die Atome C-4 und C-6, zumal der Donorsubstituent auch zu einer Verringerung der Ladungsdichte in meta-Position führt. Der Carbonylkohlenstoff C-7 erfährt die stärkste chemische

Verschiebung, da ihm zwei Sauerstoffatome benachbart sind; C-1 ist einem Akzeptorsubstituenten benachbart und erfährt einen Elektronenzug, der in etwa dem des C-2 entspricht.

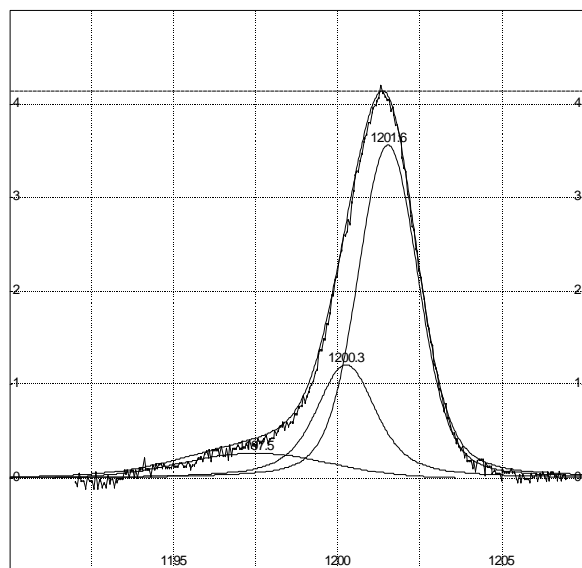


Abb. 64: Entfaltung des C 1s-Signals

Bei der Entfaltung des gemessenen Signals erhält man gute Ergebnisse bei Anpassung von drei Voigt-Funktionen, die man verschiedenen Kohlenstoffatomen zuordnen kann; die zugehörigen kinetischen Energien liegen bei 1197,5 eV, 1200,3 eV und 1201,6 eV. Aufgrund des Intensitätsverhältnisses der Banden von etwa 1 : 2 : 4 ist das intensivste Signal mit einer Bindungsenergie von 286 eV den Photoelektronen der vier Kohlenstoffe C-3 bis C-6 zuzuordnen; die chemische Verschiebung gegenüber einem Methylgruppen-Kohlenstoff beträgt + 2 eV. Die Elektronen der Kohlenstoffe C-1 und C-2 besitzen Bindungsenergien von 287 eV, was einer chemischen Verschiebung von + 3 eV entspricht. Die stärkste chemische Verschiebung von + 6 eV ist dem 1s-Elektron des Carbonyl-Kohlenstoffs C-7 zugeordnet, dessen Bindungsenergie damit zu 290 eV bestimmt wurde. Die Breite dieses Signals ist vermutlich auf zusätzliche shake up-Strukturen bei Bindungsenergien oberhalb 290 eV zurückzuführen; diese Emissionen sind typisch für C 1s-XP-Spektren substituierter Aromaten [125].

Zur Überprüfung der Annahme einer chemisorbierten Restbelegung, wie sie von MALASKE gefunden wurde [88], erfolgten nach Desorption der Salicylsäure durch Erwärmung der Probe auf Raumtemperatur (siehe hierzu Kapitel 7.2.1) weitere XPS-Untersuchungen. Die erhaltenen XP-Spektren wurden mit denen der reinen NaCl(100)-Spaltfläche verglichen; die Ergebnisse sind in Abb. 65 dargestellt. Das Na 1s-Signal weist etwa ein Drittel Intensität der frisch präparierten Spaltfläche auf und das C 1s-Signal besitzt noch etwa die Hälfte der Salicylsäure-Multilagen-Intensität. Von MALASKE wurde das Chemisorbat erst bei Erwärmung der Probe auf über 300 K detektiert [88], demzufolge sollten bei Raumtemperatur noch intakte Salicylsäure-Moleküle vorliegen. Wieder kann aus der Asymmetrie des Signals der C 1s-Elektronen ein Intensitätsverhältnis von 1 : 2 : 4 für die unterschiedlichen Kohlenstoffatome bestimmt werden; die ermittelten Bindungsenergien zeigen mit 288 eV, 289 eV und 291 eV eine stärkere chemische Verschiebung (+ 4 eV C-3 bis C-6, + 5 eV C-1/C-2 und + 7 eV C-7) relativ zum Methylgruppen-Kohlenstoff als bei der Multilagen-Belegung. Über Glei-

Bei der Entfaltung des gemessenen Signals erhält man gute Ergebnisse bei Anpassung von drei Voigt-Funktionen, die man verschiedenen Kohlenstoffatomen zuordnen kann; die zugehörigen kinetischen Energien liegen bei 1197,5 eV, 1200,3 eV und 1201,6 eV. Aufgrund des Intensitätsverhältnisses der Banden von etwa 1 : 2 : 4 ist das intensivste Signal mit einer Bindungsenergie von 286 eV den Photoelektronen der vier Kohlenstoffe C-3 bis C-6 zuzuordnen; die chemische Verschiebung gegenüber einem Methylgruppen-Kohlenstoff beträgt + 2 eV. Die Elektronen der Kohlenstoffe C-1 und C-2 besitzen Bindungsenergien von 287 eV, was einer chemischen Verschiebung von + 3 eV entspricht. Die stärkste chemische Verschiebung von + 6 eV ist dem 1s-Elektron des Carbonyl-Kohlenstoffs C-7 zugeordnet, dessen Bindungsenergie damit zu 290 eV bestimmt wurde. Die Breite dieses Signals ist vermutlich auf zusätzliche shake up-Strukturen bei Bindungsenergien oberhalb 290 eV zurückzuführen; diese Emissionen sind typisch für C 1s-XP-Spektren substituierter Aromaten [125].



chung **24** bzw. **25** wird die Belegung zu etwa 6 Monolagen Salicylsäure bestimmt. Danach wurde durch die Erwärmung auf Raumtemperatur lediglich eine Teildesorption erzielt. Auch durch mehrtägiges Erwärmen des Probenkristalls auf über 450 K (Pumpstand-Temperatur ca. 390 K) konnte die ursprüngliche Reinheit der Probenoberfläche nicht wieder hergestellt werden. Bei der Restbelegung handelt es sich um ein Chemisorbat, da auch bei starker Temperaturerhöhung keine Desorption erfolgt. Dies korrespondiert mit den Ergebnissen von MALASKE, der mittels UPS und EELS eine chemisorbierte Restbelegung im Submonolagenbereich fand, die auch bei Temperaturen oberhalb 400 K stabil blieb [88]. Unter der Voraussetzung, daß es sich bei der chemisorbierten Restbelegung um Salicylsäure-Moleküle handelt wurde im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen die Belegung jedoch deutlich höher, zu etwa 4 Monolagen bestimmt.

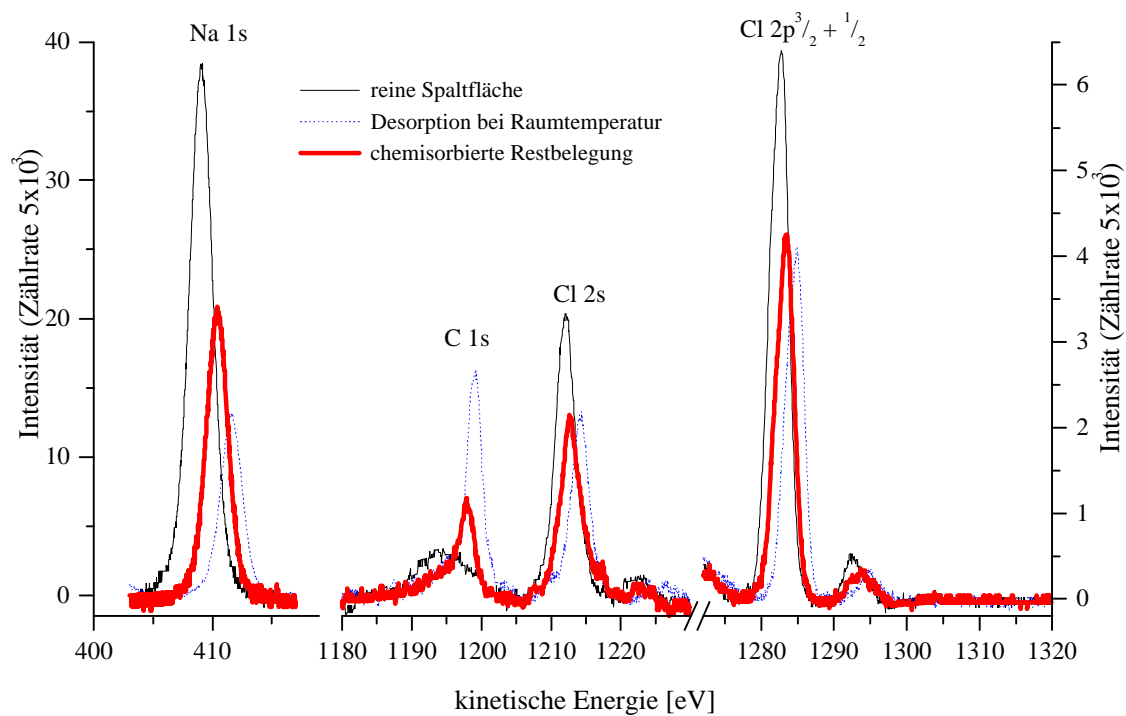


Abb. 65: XPS-Signale der reinen NaCl(100)-Spaltfläche sowie nach Desorption der Salicylsäure durch Probenerwärmung auf Raumtemperatur und auf über 450 K

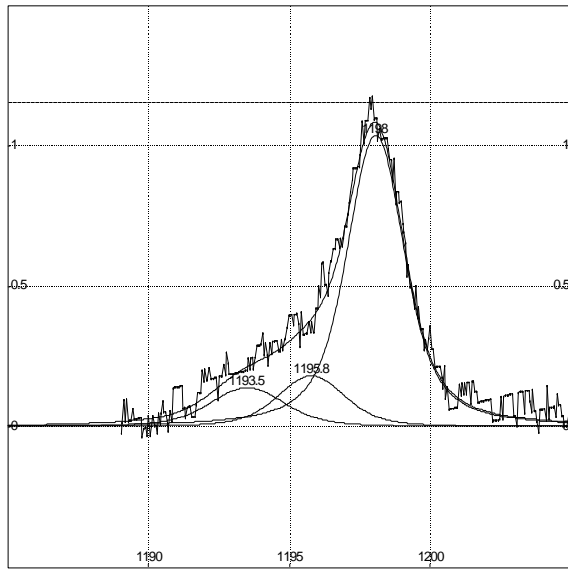


Abb. 66: Entfaltung des C 1s-Signals der chemisorbierten Restbelegung

Die Anpassung von drei Voigt-Funktionen an das C 1s-Signal der Restbelegung zeigt eine Veränderung des Intensitätsverhältnisses zu 1 : 1 : 4-5 sowie eine noch etwas stärkere chemische Verschiebung als nach der Teildesorption. Die Signalforn und die ermittelten Bindungsenergien weichen deutlich vom ursprünglichen Kohlenstoff-Signal der Spaltfläche ab. Somit sollte die Spaltfläche mit chemisorbierter Salicylsäure (oder einer daraus entstandenen Verbindung) belegt sein.

### 7.2.3 Adsorption von Salicylsäure auf vorbelegte NaCl(100)-Flächen

Nach Einkühlen des Probenkristalls auf 200 K wurden die in den vorhergehenden Teilkapiteln vorgestellten NaCl(100)-Oberflächen mittels integraler Dosierung erneut mit Salicylsäure unter identischen Bedingungen belegt. Die insgesamt 17-stündige Dosierung wurde nach 2 sowie nach 3 Stunden unterbrochen, um die Polarisationsabhängigkeit durch Spektrenaufnahme in p- und s-Polarisation bei einer Probenstellung von  $45^\circ$  zu untersuchen und um mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie eine Belegungsabschätzung vorzunehmen. In Abb. 67 sind die jeweils nach dem Dosierstop erhaltenen PIRS-Spektren in p-Polarisation dargestellt. Die Formen und Intensitäten der Signale nach 2 und 3 Stunden Dosierung ähneln jeweils den nach etwa doppelt so langer Dosierung an der reinen Oberfläche erhaltenen Spektren. Die Vorbelegung der Substratoberfläche begünstigt daher unter Umständen die Adsorption weiterer Salicylsäure-Moleküle.

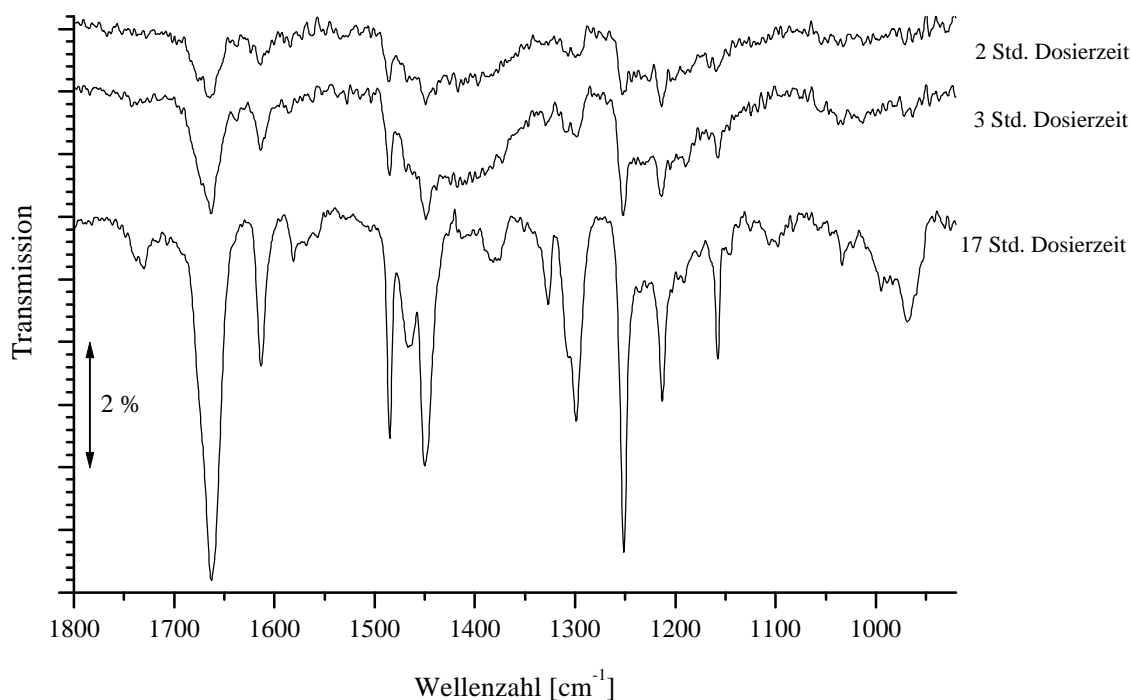


Abb. 67: FTIR-Spektren des Systems Salicylsäure/NaCl(100) bei  $T = 200 \text{ K}$ ,  $p = 3 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$  jeweils nach der integralen Dosierung, Probenstellung  $45^\circ$ , p-Polarisation, Res.  $1,7 \text{ cm}^{-1}$

Die Spektren zeigen keine deutliche Polarisationsabhängigkeit (siehe auch Abb. 68). Die Signale stimmen in Form und Frequenzlage mit denen aus Abb. 60 überein. Auch hier liegen adsorbierte Salicylsäure-Moleküle vor; Anhaltspunkte für die Salzbildung konnten in den Spektren nicht gefunden werden. Die Carbonylbande bei  $1664 \text{ cm}^{-1}$  besitzt in p-Polarisation eine maximale Intensität von 6,5 % und ist damit, wie auch alle anderen Signale, etwas intensitätsschwächer als die Banden nach 21-stündiger Dosierung der reinen Substratoberfläche.

Ein Vergleich der in p- und s-Polarisation nach insgesamt 17-stündiger Dosierzeit aufgenommenen Spektren in Abb. 68 zeigt lediglich im Bereich zwischen  $1448 - 1484 \text{ cm}^{-1}$  deutliche Unterschiede zu den durch Adsorption auf der reinen Oberfläche erhaltenen Spektren aus Abb. 60. So ist hier in beiden Polarisierungen das Signal der OH-Deformationsschwingung der Carboxylgruppe bei  $1448 \text{ cm}^{-1}$  intensiver als das Signal der CC-Streckschwingung 19b bei  $1484 \text{ cm}^{-1}$ . Bei den Spektren der Adsorption auf die reine NaCl-Spaltfläche war das Intensitätsverhältnis dieser beiden Banden zueinander genau umgekehrt.

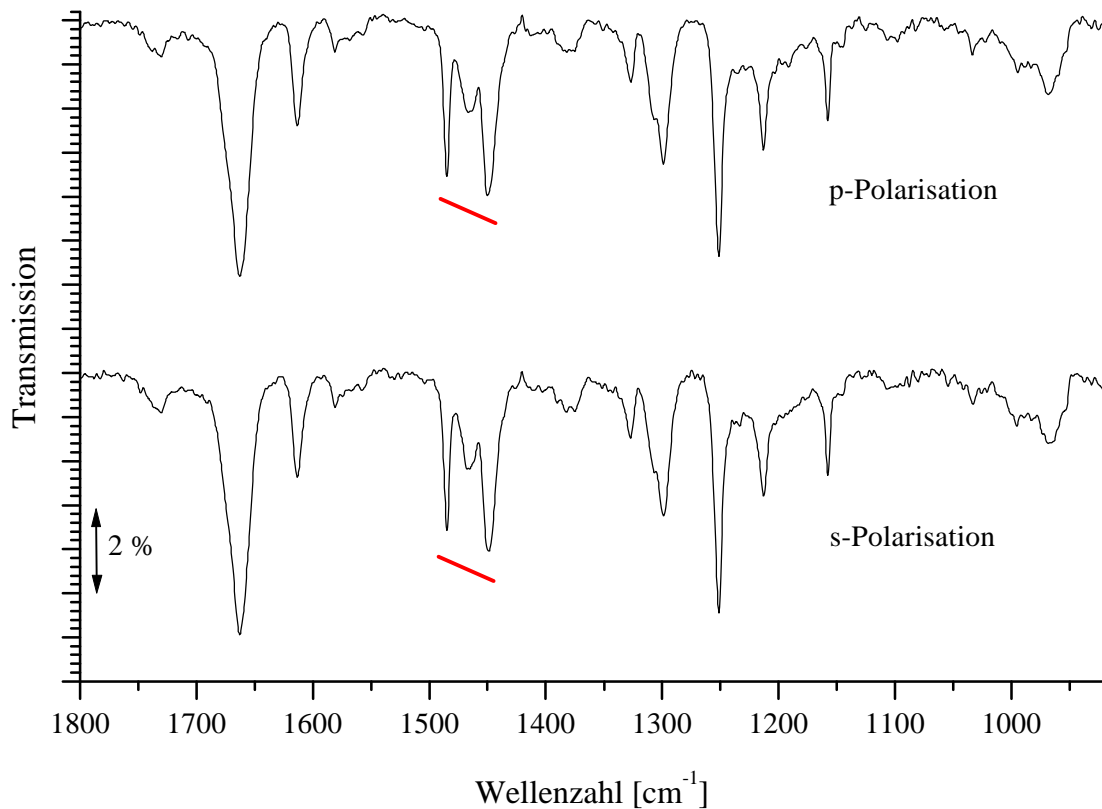


Abb. 68: PIRS-Spektren des Systems Salicylsäure/NaCl(100) nach 17-stündiger Dosierung bei  $T = 200 \text{ K}$  auf eine vorbelegte NaCl-Fläche, Probenstellung  $45^\circ$ , Res.  $1,7 \text{ cm}^{-1}$

Die Polarisationsabhängigkeit der Spektren wird erst durch die Ermittlung der integralen Intensitäten der Signale deutlich; diese sind in Tabelle 19 aufgeführt. Die Intensitäten der Signale sind nicht nur geringer als nach 21-stündiger Belegung der reinen Substratoberfläche, auch das Intensitätsverhältnis von s- zu p-Polarisation ist etwas verändert.

Bandenlage [cm <sup>-1</sup> ]	Zuordnung	A <sub>p</sub> (FWHM) [cm <sup>-1</sup> ]	A <sub>s</sub> (FWHM) [cm <sup>-1</sup> ]
1734	?	0,18 (22)	0,17 (20)
1664	ν <sub>C=O</sub>	1,37 (20)	1,42 (30)
1613	ν <sub>CC</sub> 8b	0,24 (10)	0,20 (9)
1484	ν <sub>CC</sub> 19b	0,24 (6)	0,24 (6)
1466	ν <sub>CC</sub> 19a	0,43 (18)	0,37 (15)
1448	δ <sub>OH, carbo</sub>	0,61 (21)	0,65 (13)
1327	ν <sub>CO, carbo</sub>	0,13 (17)	0,15 (9)
1300	ν <sub>CC</sub> 14	0,58 (21)	0,58 (21)
1250	ν <sub>CO, phenol</sub>	0,48 (8)	0,43 (8)
1213	δ <sub>CH</sub>	0,26 (10)	0,31 (9)
1158	δ <sub>CH</sub>	0,13 (3)	0,16 (5)

*Tabelle 19: Zuordnung, Intensitäten und Halbwertsbreiten der Banden nach 17-stündiger Dosierung auf einer vorbelegten Oberfläche*

Die Auftragung der maximalen Intensitäten einiger charakteristischer Signale gegen die Zeit in Abb. 69 zeigt, daß auch nach 17-stündiger Dosierung ein Bandenwachstum zu beobachten ist.

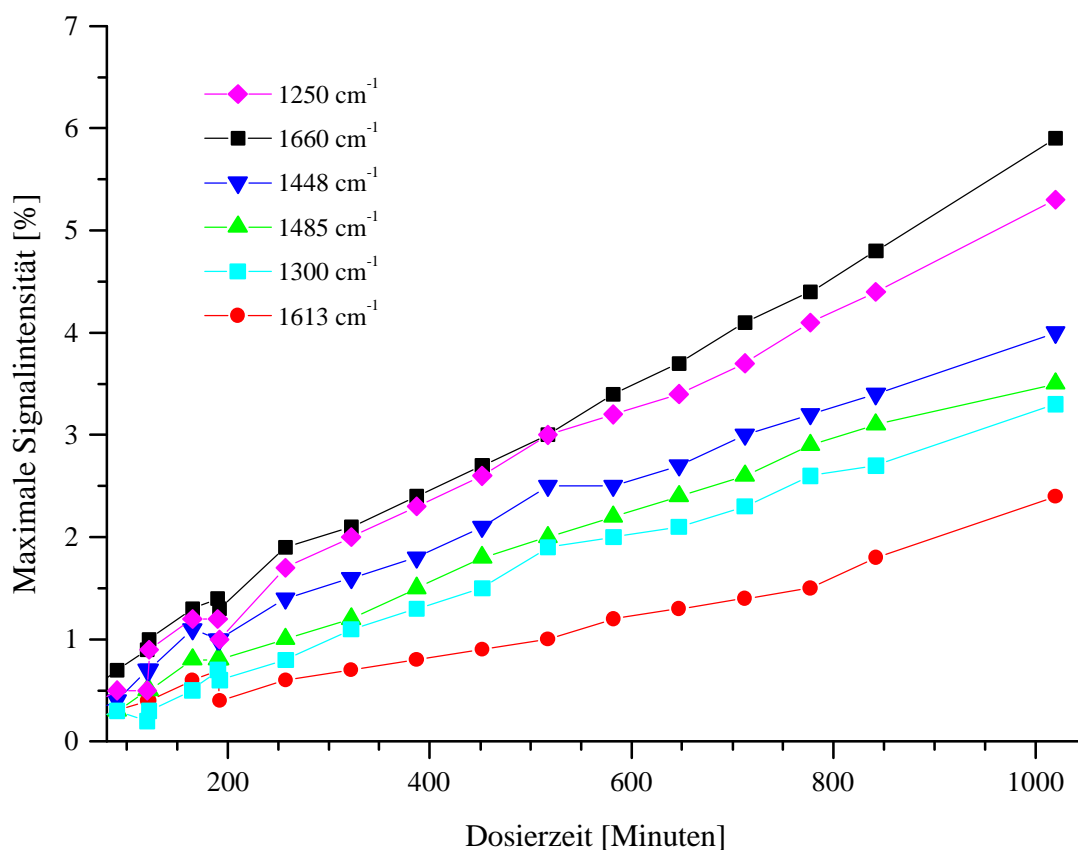


Abb. 69: Maximale Intensitäten ausgewählter Signale im Verlauf der Salicylsäure-Dosierung auf eine vorbelegte NaCl-Oberfläche

Für eine Abschätzung der Oberflächenbelegung wurden jeweils nach dem Dosierstop XP-Spektren aufgenommen (siehe Abb. 70). Ausgehend von der chemisorbierten Restbelegung der ursprünglichen Spaltfläche von etwa 4 Schichten (sofern es sich hierbei um Salicylsäure-Moleküle handelt) wachsen innerhalb der ersten zwei Stunden Dosierzeit 8 weitere Lagen auf. In der nächsten Stunde kommen 2-3 Lagen dazu und innerhalb der letzten 14 Stunden erhöht sich die Bedeckung um weitere 10 Salicylsäure-Schichten. Auch wenn die ermittelten Belegungszahlen aus den bereits erwähnten Gründen lediglich als grobe Näherung zu betrachten sind, so wird doch deutlich, daß keine lineare Belegung der Oberfläche mit Salicylsäure-Schichten erfolgt. Genauere Aussagen zur Abhängigkeit der XPS-Signalintensitäten von der Dosierzeit können im Rahmen dieser Arbeit leider nicht gemacht werden, da die Aufnahme von XP-Spektren nicht während der Dosierung sondern lediglich nach den Dosierstops erfolgte. Der Grund hierfür liegt in der möglichst geringen Beeinflussung des Adsorbats durch

die Röntgenstrahlung. Die ermittelten Bindungsenergien stimmen für alle Elektronen mit den im vorherigen Abschnitt nach 21-stündiger Dosierzeit ermittelten Werten bei Belegung mit Salicylsäure überein.

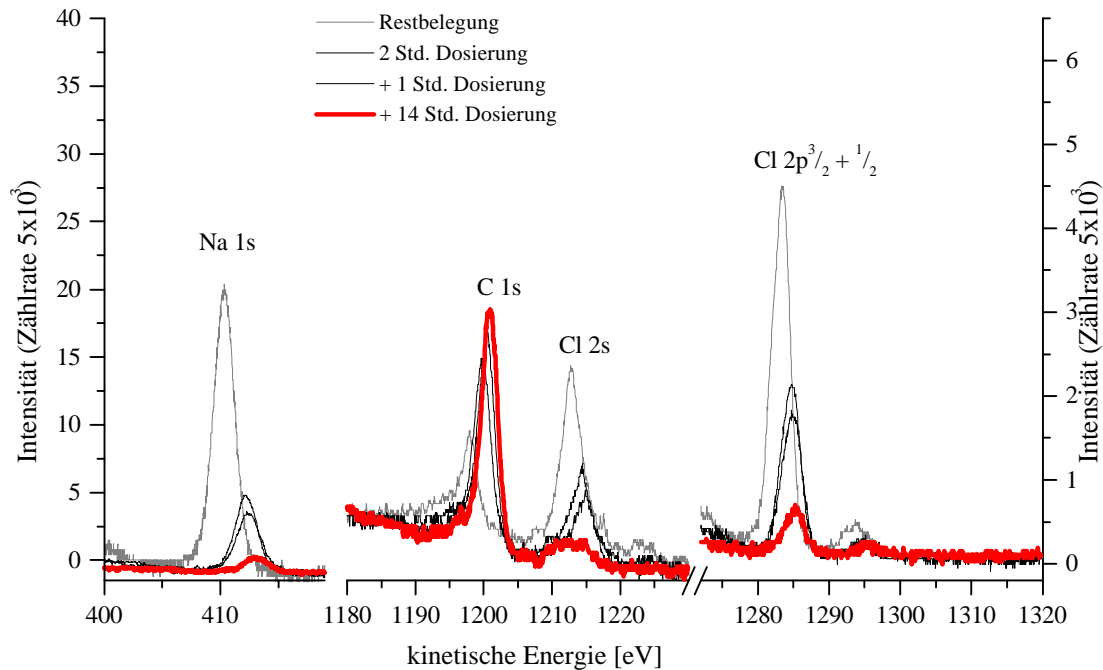


Abb. 70: XPS-Signale bei Salicylsäure-Adsorption auf einer vorbelegten NaCl(100)-Fläche

Nach Desorption der Salicylsäure durch Temperaturerhöhung auf etwa 420 K entsprechen die Bindungsenergien und Intensitäten der XPS-Signale der chemisorbierten Restbelegung des Probenkristalls, wie sie bereits in Abb. 65 gezeigt wurden.

#### 7.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten PIRSS-Untersuchungen zur Adsorption von Salicylsäure an NaCl(100)-Spaltflächen zeigen, daß sich die Belegung im Submonolagen- und Monolagenbereich IR-spektroskopisch nicht verfolgen läßt. Bei Probertemperaturen von 200 K wurden erst nach über 2-stündiger integraler Dosierung die ersten IR-Spektren erhalten; sie entsprechen dem Festkörperspektrum der kristallinen Salicylsäure. Für alle charakteristischen Signale zwischen  $4000\text{ cm}^{-1}$  und  $800\text{ cm}^{-1}$  konnte eine Zuordnung der entspre-

chenden Schwingungstypen gemacht werden. Die ermittelten Wellenzahlen stimmen für (fast) alle Signale exakt mit den tabellierten Werten (vgl. Tabelle 13 und Tabelle 14) überein; die maximale Abweichung in Richtung niedrigerer Wellenzahlen beträgt  $4 \text{ cm}^{-1}$  für die Carbonylschwingung. Für eine Salzbildung durch Abspaltung des Säureprotons und Assoziation zum Natriumkation des Probenkristalls konnten spektroskopisch keine Hinweise gefunden werden. Die Carbonylbande bei  $1660 \text{ cm}^{-1}$  ist bereits nach kurzer Dosierzeit im Spektrum erkennbar und bestätigt aufgrund ihrer Lage das Vorliegen der Carbonsäure; intermolekulare Wasserstoffbrücken weisen auf dimere Strukturen hin.

In den Untersuchungen der nach 21-stündiger Dosierung erhaltenen Multilage mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie werden die Photoelektronen des Substrats noch immer mit deutlichen Intensitäten detektiert. Die mittleren freien Weglängen der Substrat-Photoelektronen limitieren die mittlere Belegung nach 21-stündiger Dosierung auf unter 13 Lagen. Aufgrund des von WIESNER gefundenen Inselwachstums [39] kann der Bedeckungsgrad nicht eindeutig über die Signalabschwächung im Vergleich zur reinen Spaltfläche ermittelt werden.

Die beobachtete Verringerung der kinetischen Energien aller Substratelektronen der reinen Natriumchlorid-Oberfläche um 4 eV gegenüber tabellierten Werten wird auf eine positive Aufladung der Isolatoroberfläche durch die Röntgenstrahlung zurückgeführt. Nach der Salicylsäure-Adsorption sind die Werte der kinetischen Energien um ca. 3 eV erhöht, was auf eine Vergrößerung der Oberflächen-Leitfähigkeit hindeuten kann und somit für das ESTA-Verfahren der Salztrennung von Bedeutung sein kann.

Eine beginnende Desorption ab 180 K, wie sie von WIESNER mittels AFM-Untersuchungen nachgewiesen wurde [39], konnte nicht bestätigt werden. Eine deutliche Desorption der Salicylsäure ist erst ab Temperaturen oberhalb 240 K IR-spektroskopisch feststellbar. Oberhalb Proben Temperaturen von 258 K ist die Oberflächenbelegung IR-spektroskopisch nicht mehr identifizierbar. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten XPS-Untersuchungen bestätigen das Vorliegen eines Chemisorbates nach der Desorption der Salicylsäure von der Probenoberfläche, wie es auch von MALASKE mittels Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) gefunden wurde [88]. Ob die chemisorbierte Restbelegung ein Resultat der Probenerwärmung während der Desorption ist oder ob die ersten adsorbierten Moleküle chemisorbiert werden, während bei höherer Bedeckung der Oberfläche Physisorption einsetzt,



konnte nicht geklärt werden. Die Anzahl chemisorbierter Moleküle scheint auch nach mehreren Adsorption-/ Desorptionsprozessen konstant zu bleiben. Diese Moleküle können keine größeren Inseln bilden, da sie mittels Rasterkraftmikroskopie nicht detektiert werden; andererseits ist nicht auszuschließen, daß erst die Bestrahlung des Systems während der Untersuchung zur Chemisorption führt, da sie bisher nur durch invasive Untersuchungsmethoden (XPS und UPS) detektiert wurde.

Zu Beginn der erneuten Adsorption von Salicylsäure auf vorbelegte NaCl(100)-Oberflächen ist aus den FTIR-Spektren eine deutlich erhöhte Wachstumsgeschwindigkeit feststellbar. Die nach 2- und 3-stündiger Dosierzeit erhaltenen Spektren entsprechen in etwa den nach 4- und 6-stündiger Dosierung auf die reine Spaltfläche erhaltenen Spektren. Nach 17-stündiger Dosierung auf die vorbelegte Oberfläche sind die Signalintensitäten jedoch deutlich kleiner als bei 21-stündiger Dosierung auf die reine Spaltfläche. Das Aufwachsen der Multilage wird durch die chemisorbierte Vorbelegung auf der NaCl-Oberfläche demzufolge nur anfangs stark beschleunigt. Nach Desorption der Salicylsäure durch Temperaturerhöhung auf etwa 420 K liegt wieder eine chemisorbierte Restbelegung des Probenkristalls vor.

### 7.3 Salicylsäure auf KCl(100)-Spaltflächen

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden ebenfalls im XPS-Pumpstand mit dem FTIR-Spektrometer Bruker 113v durchgeführt. Die PIRSS-Messungen an den KCl-Substraten erfolgten in Transmissionsgeometrie unter einem Strahleinfallswinkel von etwa 45°. Zur Abschätzung der Probenbelegung mit Salicylsäure dienten XPS-Messungen.

Die verwendeten KCl-Kristalle wurden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre gespalten und in den Probenhalter eingebaut. Die *in situ*-Eichung der Thermoelemente erfolgte anhand der eingestellten Partialdrücke während des Aufwachsens eines Kohlendioxid-Festkörpers. Die angegebenen Temperaturen weisen auch in diesen Messungen einen Fehler von etwa 2 K auf. Die Druckmessung erfolgt mit Hilfe eines Ionisationsmanometers. Nach dem Kühlen der Probe auf 200 K betrug der Basisdruck im Rezipienten zu Beginn der Messungen etwa  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar.

### 7.3.1 Adsorption von Salicylsäure auf die KCl(100)-Spaltfläche

In Analogie zu den in Kapitel 7.2.2 beschriebenen Untersuchungen der Adsorption von Salicylsäure auf NaCl(100)-Spaltflächen sollte die Belegung der KCl(100)-Oberfläche während der Dosierung IR-spektroskopisch verfolgt werden. Bereits nach wenigen Minuten zeigten die bei einer Probenstellung von  $90^\circ$  aufgenommenen FTIR-Spektren unerwartet intensive Signale, deren Intensitäten bis zur Beendigung der Dosierung nach 15 Minuten konstant blieben. Abb. 71 zeigt das nach Beendigung der integralen Dosierung erhaltene FTIR-Spektrum; der Druck im Pumpstand stieg während der Dosierung auf  $3 \cdot 10^{-7}$  mbar.

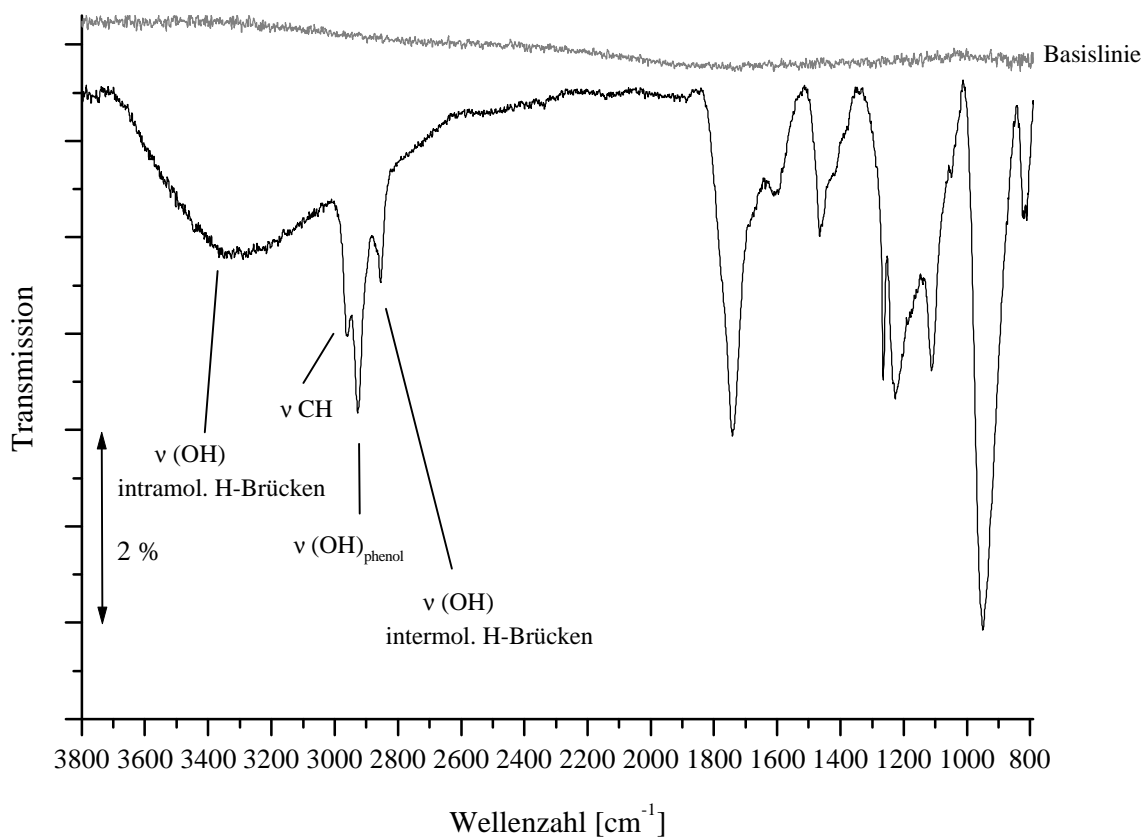


Abb. 71: FTIR-Spektren des Systems Salicylsäure/KCl(100) bei  $T = 200$  K,  $p = 3 \cdot 10^{-7}$  mbar nach 15 minütiger Dosierung bei  $90^\circ$ -Probenstellung, Res.  $1,7$  cm<sup>-1</sup>

Im Bereich oberhalb  $1800\text{ cm}^{-1}$  fällt besonders die Breite der OH-Schwingungen mit intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen um  $3340\text{ cm}^{-1}$  auf. Die integrale Intensität ist mit  $5,53\text{ cm}^{-1}$  sehr groß; die Halbwertsbreite liegt bei über  $260\text{ cm}^{-1}$ . Im gesamten Bereich zwischen  $3700\text{ cm}^{-1}$  und  $2600\text{ cm}^{-1}$  könnte die detektierte Absorption auch durch adsorbiertes Wasser beeinflusst sein. Die Bande bei  $2963\text{ cm}^{-1}$  wird der CH-Streckschwingung zugeordnet; ihre integrale Intensität beträgt  $0,62\text{ cm}^{-1}$  bei einer Halbwertsbreite von  $40\text{ cm}^{-1}$ . Die in diesem Bereich intensivste Bande der phenolischen OH-Gruppen bei  $2925\text{ cm}^{-1}$  besitzt eine integrale Intensität von  $1,06\text{ cm}^{-1}$  (FWHM  $40\text{ cm}^{-1}$ ) und das Signal der intermolekular verbrückten OH-Schwingungen bei  $2859\text{ cm}^{-1}$  zeigt eine integrale Intensität von  $0,70\text{ cm}^{-1}$  (FWHM  $53\text{ cm}^{-1}$ ). Lediglich den OH-Streckschwingungen der Carboxylgruppe läßt sich kein Signal zuordnen. Die ermittelten Wellenzahlen entsprechen im Bereich der Schwingungen oberhalb  $1800\text{ cm}^{-1}$ , wie bei der Adsorption auf NaCl(100)-Oberflächen, in etwa dem aus der Literatur bekannten Festkörperspektrum der Salicylsäure.

Im Bereich zwischen  $1800\text{ cm}^{-1}$  und  $800\text{ cm}^{-1}$  unterscheidet sich das erhaltene Spektrum deutlich von den bisher erhaltenen Spektren. Den Versuch einer Zuordnung der Banden zwischen  $1800\text{ cm}^{-1}$  und  $800\text{ cm}^{-1}$  zeigt Abb. 72 in einer Ausschnittsvergrößerung. Die dominante Bande bei  $1742\text{ cm}^{-1}$  kann der Schwingung einer Carbonylgruppe zugeordnet werden. Für die relativ starke Verschiebung des Signals in Richtung höherer Wellenzahlen ( $75\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zur Carbonyl-Adsorption auf NaCl) konnte bisher keine Erklärung gefunden werden; denkbar ist u.U. ein vom System Salicylsäure/NaCl unterschiedliches Wachstumsverhalten der Salicylsäure-Moleküle auf der KCl-Oberfläche.

Die relativ breite Bande bei  $1228\text{ cm}^{-1}$  wurde den CC-Streckschwingungen und das Signal bei  $1265\text{ cm}^{-1}$  aufgrund seiner geringen Halbwertsbreite den CO-Streckschwingungen zugeordnet; die Frequenzlage beider Banden ermöglicht auch eine umgekehrte Zuordnung.

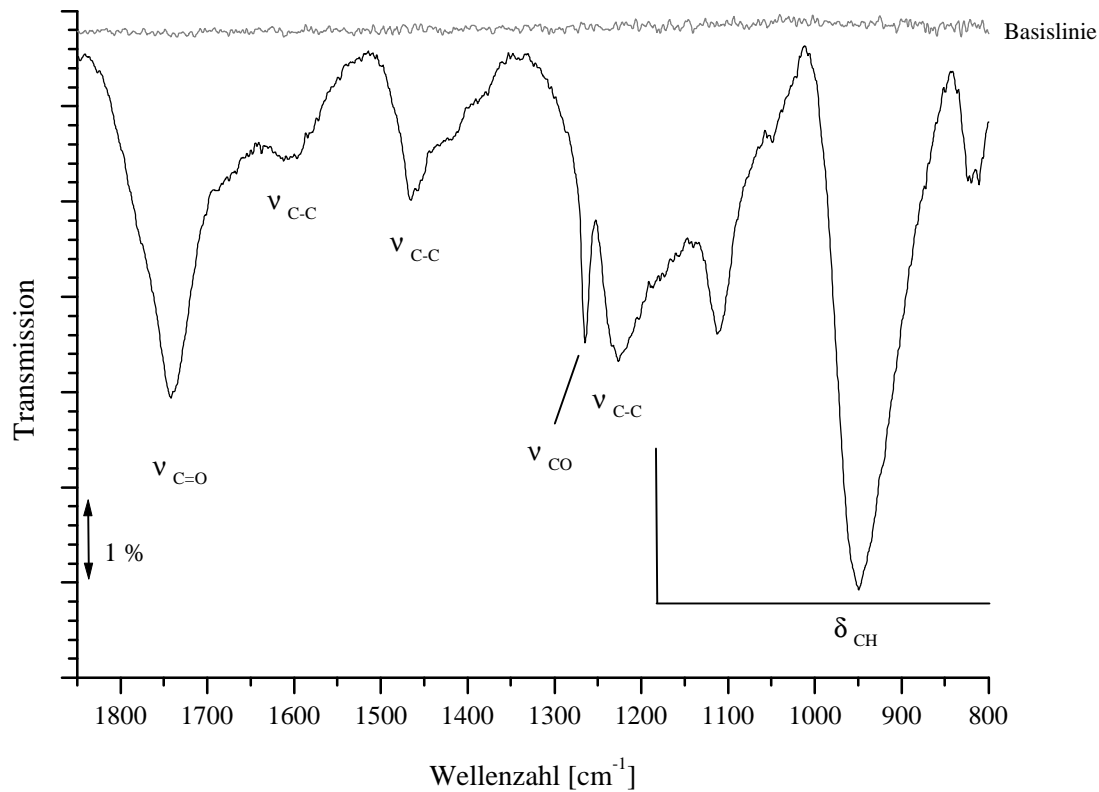


Abb. 72: FTIR-Spektren des Systems Salicylsäure/KCl(100) bei  $T = 200\text{ K}$  nach 15 minütiger Dosierung bei  $90^\circ$  Probenstellung, Res.  $1,7\text{ cm}^{-1}$

Für die Signale unterhalb  $1200\text{ cm}^{-1}$  ist eine Zuordnung sehr schwierig; in diesem Wellenzahlbereich liegen vor allem CH- und CC-Deformationsschwingungen. Im Spektrum des Systems Salicylsäure/KCl(100) fällt vor allem die große Intensität und Breite der Absorptionen bei  $815\text{ cm}^{-1}$ ,  $950\text{ cm}^{-1}$  und  $1110\text{ cm}^{-1}$  auf (siehe hierzu Tabelle 20); im Festkörperspektrum der reinen Salicylsäure findet sich im Bereich um  $890\text{ cm}^{-1}$  eine annähernd vergleichbare Bande, die den OH-Deformationsschwingungen der Carbonsäure zugeordnet wird.

Eine Ermittlung der Polarisationsabhängigkeit konnten auf Grund apparativ-bedingter Probleme im Rahmen dieses Experimentes nicht durchgeführt werden.

Bandenlage [cm <sup>-1</sup> ]	Zuordnung	A <sub>int</sub> (FWHM) [cm <sup>-1</sup> ]
1777 + 1738	$\nu_{\text{C=O}}$	2,46 (60)
1603	$\nu_{\text{CC}}$	0,67 (61)
1463	$\nu_{\text{CC}}$ (19b)	0,45 (30)
1423	$\nu_{\text{CC}}$ 19a / $\delta_{\text{OH, carbo}}$	0,47 (52)
1265	$\nu_{\text{CO}}$	0,35 (12)
1228	$\nu_{\text{CC}}$ 14	1,53 (48)
1181	$\delta_{\text{CH}}$	0,69 (20)
1110	$\delta_{\text{CH}}$ (?)	1,48 (56)
950	$\delta_{\text{CH}}$ (?)	4,50 (100)
815	$\delta_{\text{CH}}$	0,31 (27)

Tabelle 20: Zuordnung, Intensitäten, Halbwertsbreiten der Banden nach 15-minütiger Dosierung

Eine Ermittlung der erzielten KCl-Oberflächenbelegung mit Hilfe der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie erfolgte unter der Voraussetzung, daß es sich um eine Belegung mit Salicylsäure handelt. Durch Einstrahlung von Al-K <sub>$\alpha$</sub> -Strahlung mit einer Energie  $h\nu = 1486,6$  eV konnten die kinetischen Energien der Kalium 2p<sup>1/2</sup>, Kalium 2p<sup>3/2</sup>, Kohlenstoff 1s und Chlor 2s-Elektronen bestimmt werden; diese liegen relativ dicht im Bereich zwischen 1185 eV und 1220 eV beieinander. Als Referenzintensitäten  $I_{\infty}$  dienen für die Kalium- und Chlor-Photoelektronen die Signale der reinen Spaltfläche vor der Dosierung von Salicylsäure; für die Kohlenstoff-Photoelektronen wurde die Referenzintensität über Gleichung **23** abgeschätzt. Die Dicke einer Monolage Salicylsäure wurde mit Gleichung **30** zu  $a_{\text{ML}}(\text{SA}) = 0,25$  nm bestimmt. Tabelle 21 gibt eine Übersicht der verwendeten Daten; die angegebenen kinetischen Energien beziehen sich auf die reine Substratoberfläche bzw. beim Kohlenstoff auf das C 1s-Elektron in einer kovalenten C-H-Umgebung.

Elektron	$E_{\text{kin}}$ [eV] (aus [33])	$E_{\text{b}}$ [eV] (berechnet)	rel. Intensität (aus [33])	$\lambda$ in SA [ML] (berechnet)	$I_{\infty}$ [eV]
K $2p^{1/2}$	1190	297	135	12,4	167
$2p^{3/2}$	1193	294	262		273
Cl 2s	1216	271	167	12,5	160
C 1s	1203	284	100	12,5	56

Tabelle 21: Wichtige Daten zur Auswertung der XPS-Peaks

Nach Einkühlen der Probe auf 200 K erfolgte die Untersuchung der reinen Spaltfläche mittels XPS vor Beginn der Salicylsäure-Dosierung. Abb. 73 zeigt die erhaltenen Spektren vor und nach der 15-minütigen Dosierung mit Salicylsäure.

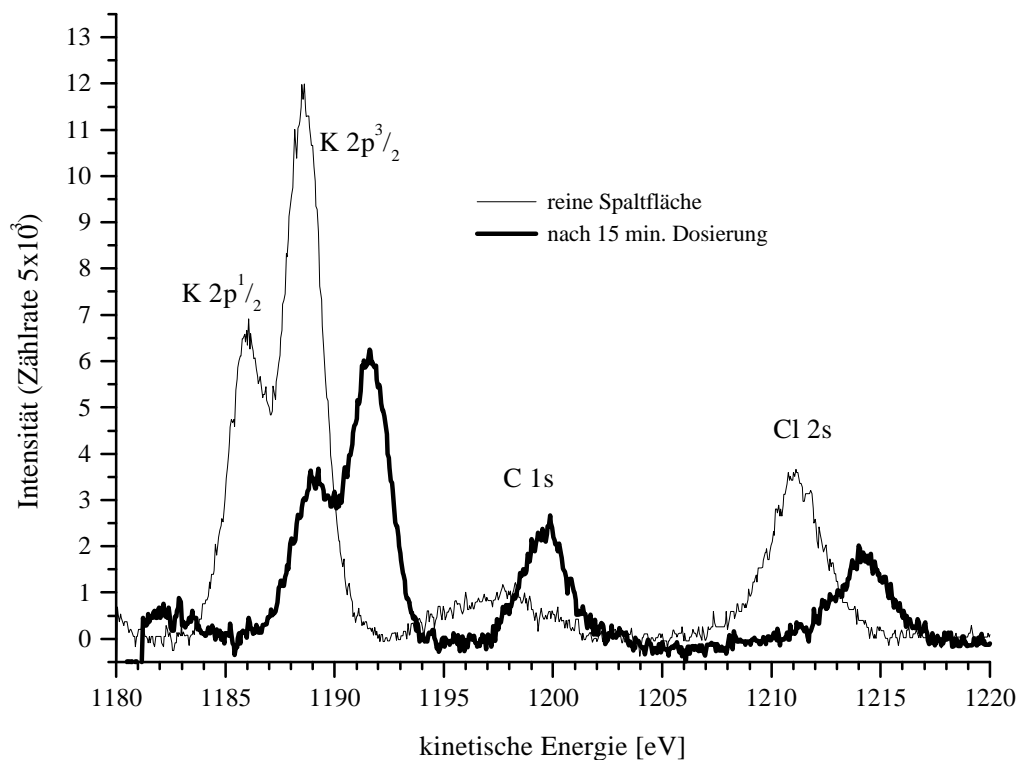


Abb. 73: XP-Spektren vor und nach der 15 minütigen Dosierung

Auch im Spektrum der reinen KCl-Spaltfläche sind die kinetischen Energien der Substratsignale gegenüber den tabellierten Werten (vgl. Tabelle 21) um 4 eV verringert. Dies entspricht den Erfahrungen aus den Messungen am NaCl-Substrat und wird einer positiven Aufladung der Isolator-Oberfläche durch die Röntgenstrahlung zugeschrieben. Ein zusätzliches Signal bei 1198 eV zeigt auch bei dieser Spaltfläche eine Verunreinigung mit Kohlenstoff. Mit Bindungsenergien um 289 eV entsprechen die detektierten C 1s-Elektronen denen einer kovalenten C-H-Umgebung, berücksichtigt man die allgemeine Energieverschiebung von 4 eV.

Nach der Belegung der Probenoberfläche mit Salicylsäure weisen alle untersuchten Signale eine Verringerung der Bindungsenergien (d.h. Erhöhung der kinetischen Energien) um 3 eV auf; dies entspricht den Beobachtungen am NaCl und ist vermutlich auf eine Vergrößerung der Oberflächenleitfähigkeit zurückzuführen. In Tabelle 22 sind die ermittelten Bindungsenergien mit und ohne Salicylsäure-Belegung aufgeführt.

Signal	Bindungsenergie [eV]	
	vor der Dosierung	mit Salicylsäure
K 2p <sup>1/2</sup>	301	298
K 2p <sup>3/2</sup>	298	295
C 1s	289	287
Cl 2s	276	273

Tabelle 22: Ermittelte Bindungsenergien der untersuchten XPS-Signale

Unter der Voraussetzung, daß es sich um eine Belegung mit Salicylsäure-Molekülen handelt, läßt sich die Anzahl adsorbierter Schichten nach 15-minütiger Dosierung aus der Intensitätsabnahme der Substratsignale und der Intensität des Kohlenstoff-Signals mit Hilfe von Gleichung [24](#) und [25](#) zu etwa 6 Moleküllagen abschätzen. Nach den Untersuchungen von WIESNER ist auch bei der Adsorption von Salicylsäure auf KCl-Oberflächen von einem Inselwachstum auszugehen [39], weshalb die ermittelten Belegungen nur als grobe Schätzwerte aufzufassen sind.

Bei der Entfaltung des Kohlenstoff-Signals erhält man gute Ergebnisse durch die Anpassung von zwei Voigt-Funktionen mit Maxima bei 1199 eV und 1200 eV und einem Intensitätsver-

hältnis von 2 zu 5. Die Bindungsenergien entsprechen in etwa den Werten der auf NaCl adsorbierten Salicylsäure. Allerdings kann den Elektronen des C-7 Carbonyl-Kohlenstoffs kein Signal zugeordnet werden.

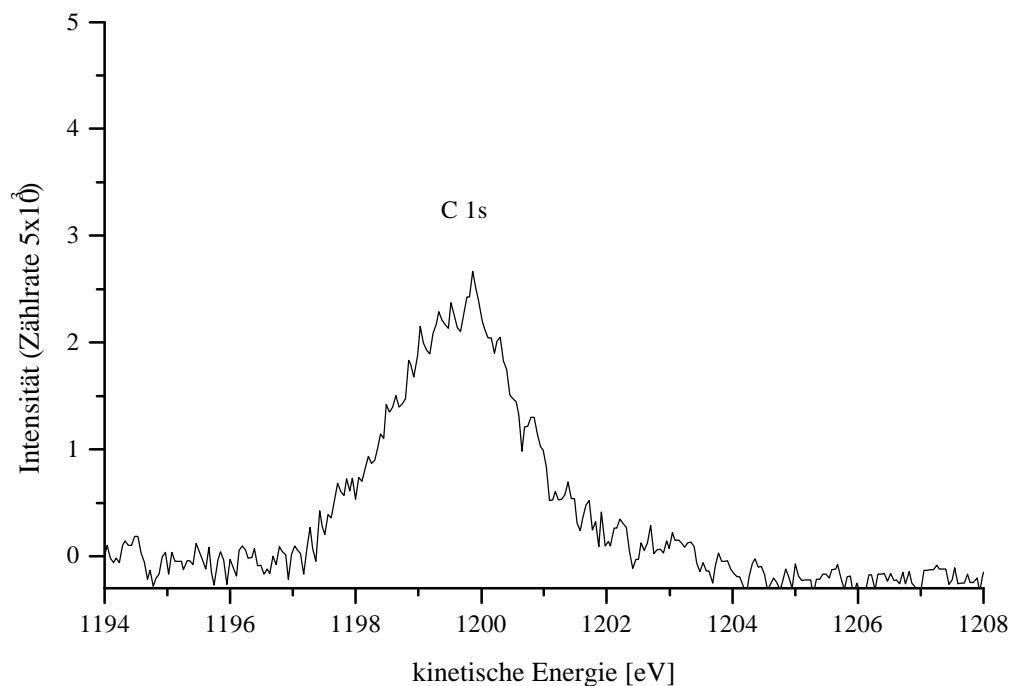


Abb. 74: C 1s-Signal der Salicylsäure

Im Anschluß an die vorgestellten Untersuchungen wurde die Probe auf Raumtemperatur erwärmt und ein Großteil der Salicylsäure desorbiert. Die in Abb. 75 dargestellten Röntgen-Photoelektronen-Spektren zeigen nach der Desorption eine Verringerung der kinetischen Energien aller untersuchten Elektronen um etwa 2 eV gegenüber der reinen Spaltfläche. Die Signalintensitäten entsprechen in etwa den Ausgangsintensitäten. Beide Beobachtungen stehen im Gegensatz zu den Ergebnissen der Messungen an NaCl-Spaltflächen. Die Spektren verändern sich auch nicht nach stärkerer Erwärmung des Probenkristalls auf etwa 400 K.



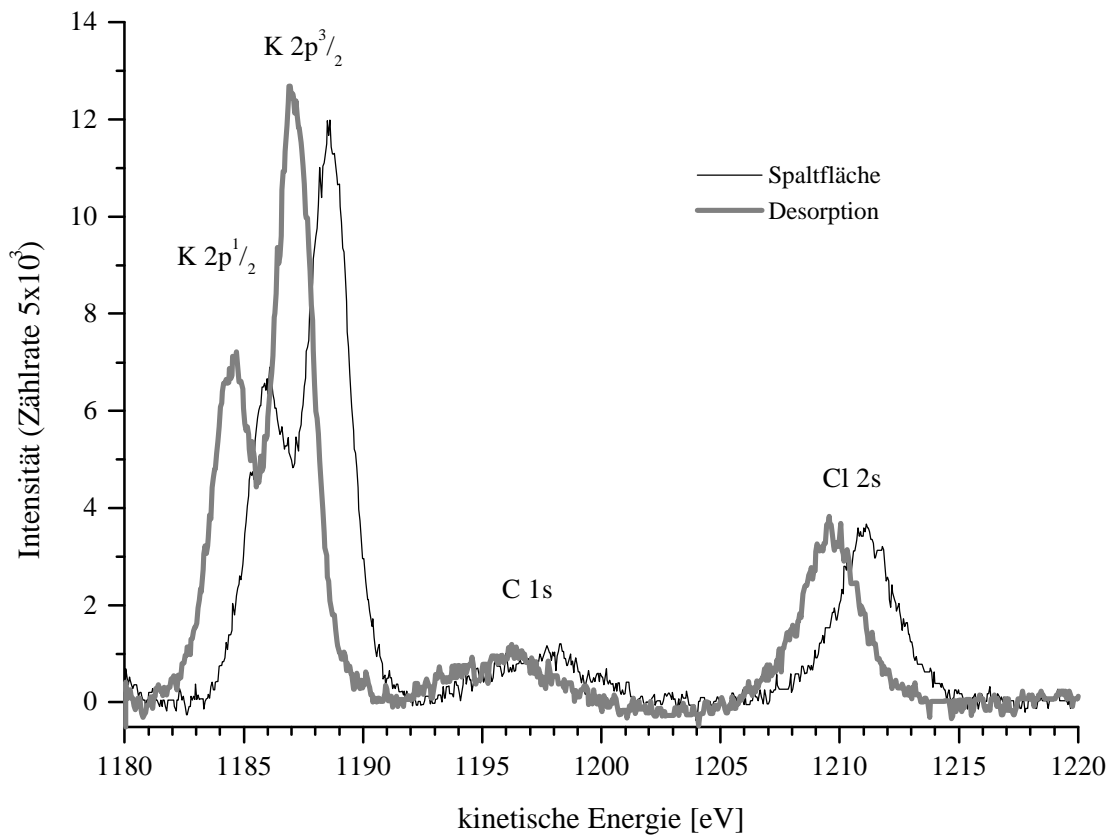


Abb. 75: XPS-Signale nach Desorption

Die Verringerung der kinetischen Energien deutet darauf hin, daß auch am KCl eine Beeinflussung der Oberfläche nach der Belegung mit Salicylsäure resultiert. Im Gegensatz zum NaCl ist hier jedoch über die Signalintensitäten keine Identifizierung einer chemisorbierten Restbelegung möglich.

### 7.3.2 Adsorption von Salicylsäure auf schon einmal belegte KCl(100)-Flächen

Nach Einkühlen des Probenkristalls auf 200 K wurden die KCl(100)-Spaltflächen erneut mit Salicylsäure belegt und die Dosierung bei 90° Probenstellung IR-spektroskopisch verfolgt. Die erhaltenen Spektren in Abb. 76 zeigen bereits nach 15-minütiger Dosierzeit die ersten charakteristischen Signale der Salicylsäure; sie unterscheiden sich deutlich von den nach Adsorption an die reine Spaltfläche erhaltenen Spektren.

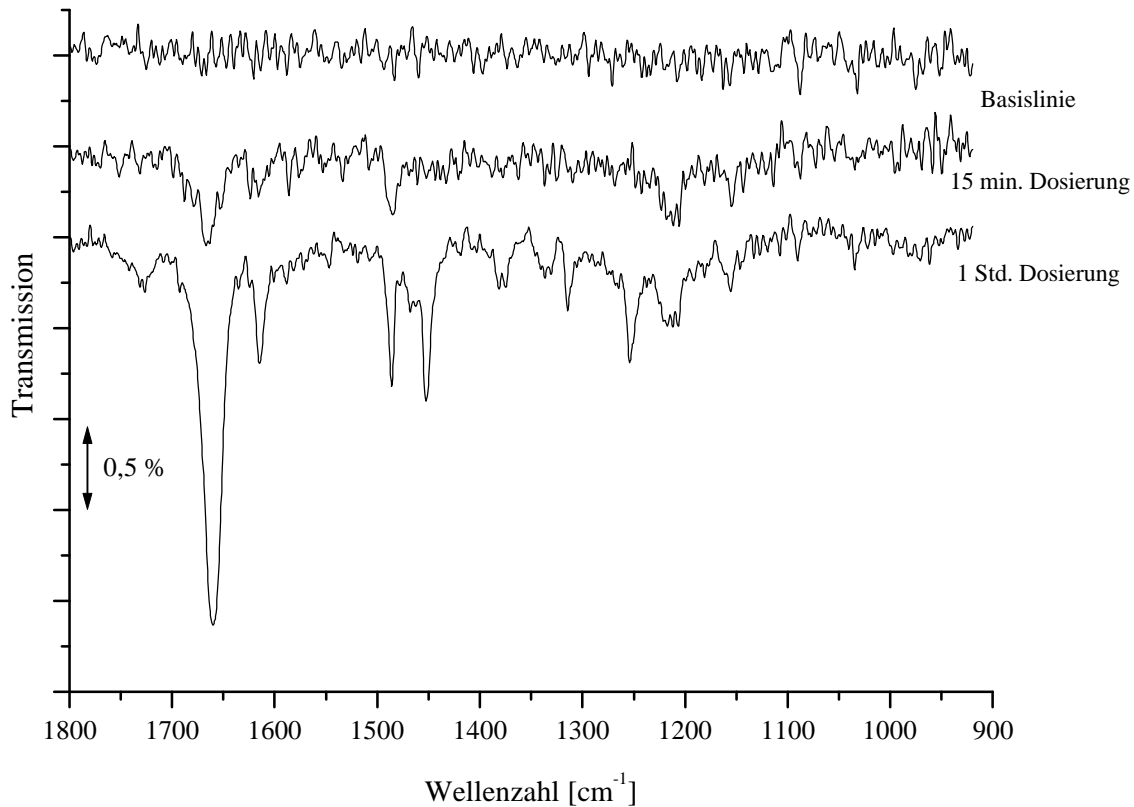


Abb. 76: FTIR-Spektren des Systems Salicylsäure/KCl(100) bei  $T = 200 \text{ K}$ ,  $p = 3 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$  während der Dosierung bei  $90^\circ$  Probenstellung, Res.  $1,7 \text{ cm}^{-1}$

Deutlich zeigen sich bereits die Carbonylschwingung bei  $1660 \text{ cm}^{-1}$ , das Signal der C-C-Streckschwingung (19b) bei  $1486 \text{ cm}^{-1}$  sowie ansatzweise die CH-Deformationsschwingung bei  $1212 \text{ cm}^{-1}$ . Nach einer Stunde weist die Carbonylschwingung eine maximale Intensität von 2,3 % auf und das Spektrum entspricht den bekannten Salicylsäure-Spektren. Signalentwicklungen wie sie auf der reinen KCl-Spaltfläche beobachtet wurden, konnten nicht wieder detektiert werden.

Die Polarisationsabhängigkeit der Spektren zeigt sich in den deutlich größeren maximalen Intensitäten der erhaltenen Spektren in s-Polarisation im Vergleich zu denen in p-Polarisation. Für die Messung dieser in Abb. 77 dargestellten Spektren wurde die Probe im Anschluß an die 1-stündige Dosierung auf einen Strahleinfallswinkel von  $45^\circ$  gedreht und Spektren in p- und s-Polarisation aufgenommen.

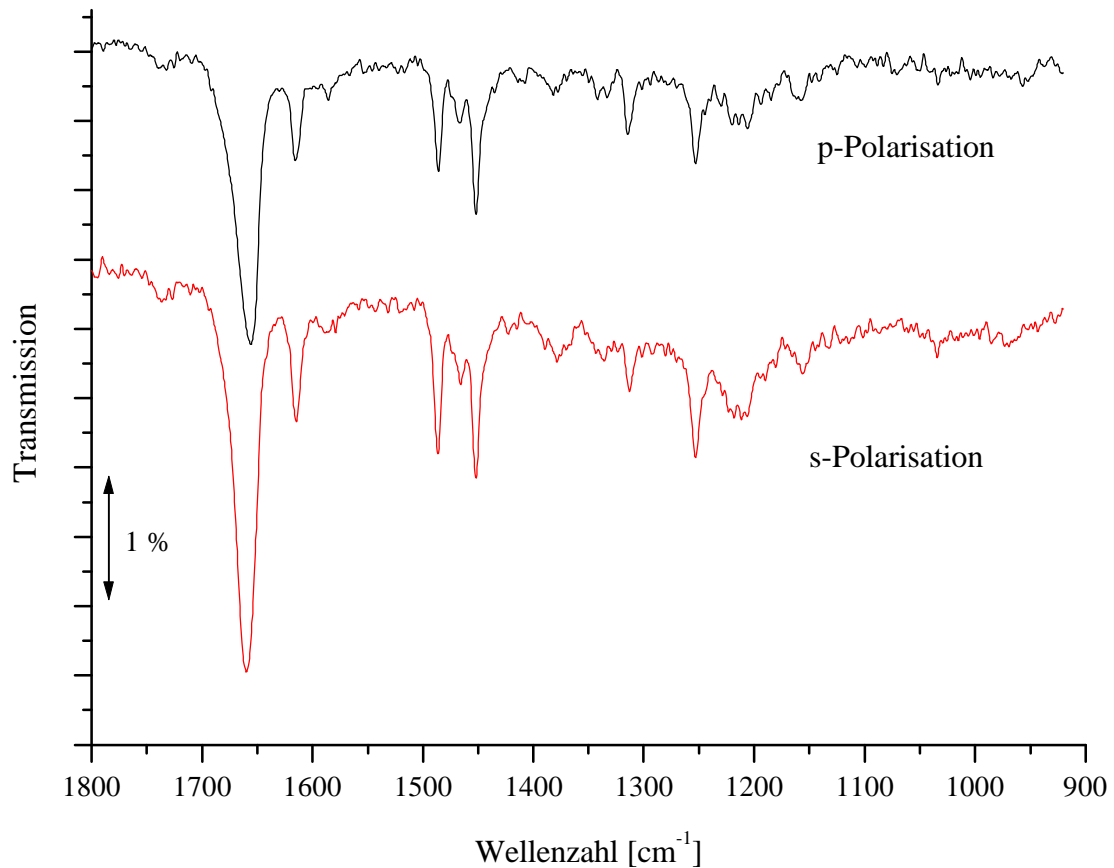


Abb. 77: PIRS-Spektren des Systems Salicylsäure/KCl(100) bei  $T = 200\text{ K}$  in  $p$ - und  $s$ -Polarisation nach 1-stündiger Dosierung, Probenstellung  $45^\circ$ , Res.  $1,7\text{ cm}^{-1}$

Die Bandenlage stimmt in etwa mit den PIRS-Spektren des Systems Salicylsäure/NaCl(100) überein. Auffällig ist, daß die Signale der C-C-Streckschwingung 14 bei  $1310\text{ cm}^{-1}$  und der phenolischen C-O-Schwingung bei  $1250\text{ cm}^{-1}$  im Verhältnis zu den anderen Signalen vergleichsweise intensitätsschwach sind. Im Festkörperspektrum und auch bei der Adsorption an NaCl(100)-Spaltflächen ist gerade die Bande bei  $1250\text{ cm}^{-1}$  eine der intensivsten Banden. Die ermittelten integralen Intensitäten und Halbwertsbreiten der Signale unterhalb  $1800\text{ cm}^{-1}$  sind in Tabelle 23 aufgeführt.

Bandenlage [cm <sup>-1</sup> ]	Zuordnung	A <sub>p</sub> (FWHM) [cm <sup>-1</sup> ]	A <sub>s</sub> (FWHM) [cm <sup>-1</sup> ]
1660	ν <sub>C=O</sub>	0,53 (21)	0,90 (21)
1614	ν <sub>CC</sub> 8b	0,08 (11)	0,10 (11)
1486	ν <sub>CC</sub> 19b	0,07 (8)	0,10 (8)
1467	ν <sub>CC</sub> 19a	0,05 (10)	0,05 (10)
1451	δ <sub>OH, carbo</sub>	0,16 (12)	0,14 (11)
1314	ν <sub>CC</sub> 14	0,06 (11)	0,03 (7)
1253	ν <sub>CO, phenol</sub>	0,07 (11)	0,08 (10)

*Tabelle 23: Zuordnung, integrale Intensitäten und Halbwertsbreiten der Banden nach erneuter 1-stündiger Dosierung auf einer KCl-Oberfläche*

Für eine Abschätzung der Belegung wurden auch hier XP-Spektren aufgenommen (siehe Abb. 78). Die Spektren vor Beginn der 1-stündigen Salicylsäure-Dosierung weisen kinetische Energien auf, die um etwa 2 eV kleiner sind, als die der reinen KCl-Spaltfläche. Die Bedekung der Probenoberfläche mit Salicylsäure führt, wie beim NaCl, zu größeren kinetischen Energie, d.h. aufgrund des Einflusses der Salicylsäure erhöht sich vermutlich die Oberflächenleitfähigkeit. Aus der Intensitätsabnahme der Substratsignale läßt sich eine Belegung mit 8-9 Lagen Salicylsäure abschätzen; die Intensität des Kohlenstoff 1s-Signals dagegen weist auf 2 Schichten hin.

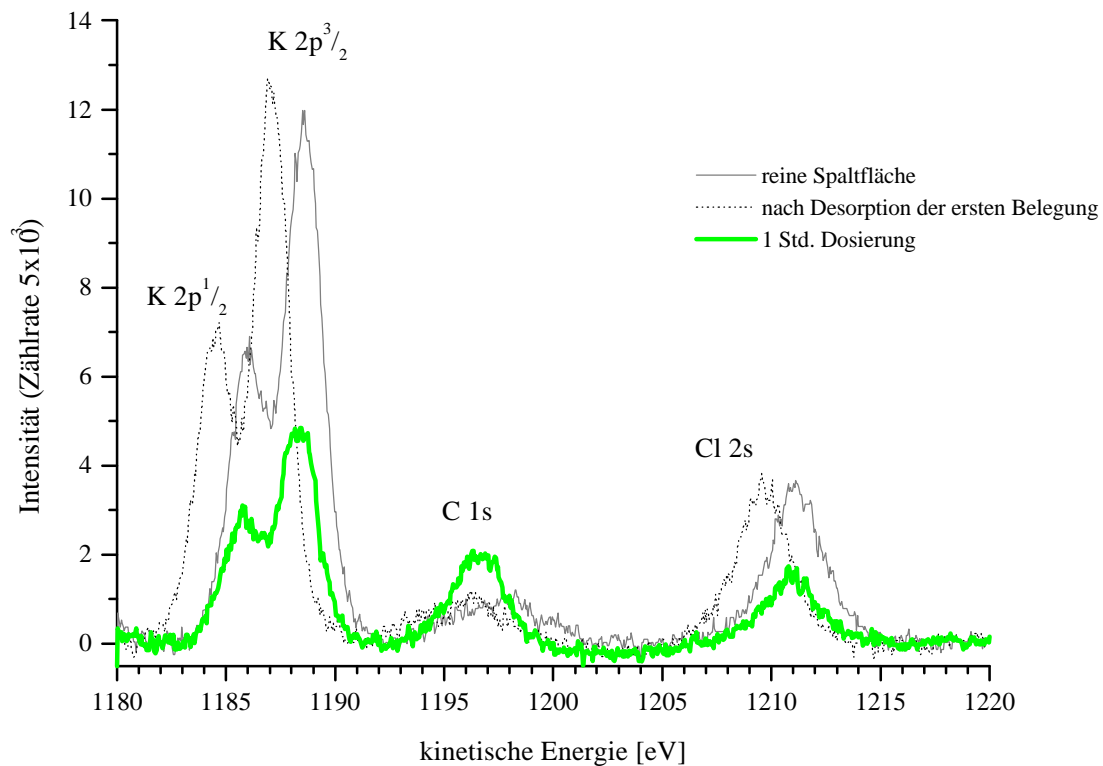


Abb. 78: XPS-Spektren der erneuten Salicylsäure-Adsorption auf einer KCl(100)-Spaltfläche

### 7.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die IR-Spektren des Adsorbates Salicylsäure/KCl(100) zeigen bereits nach 15-minütiger Dosierung auf die reine Spaltfläche im Bereich unterhalb  $1800\text{ cm}^{-1}$  für die Carbonsäure untypische Signale. Die Carbonylbande liegt bei  $1742\text{ cm}^{-1}$ ; eine weitere intensive Bande wird bei  $1223\text{ cm}^{-1}$  detektiert. Diese Frequenzlage entspricht eher einem Ester als einer Carbonsäure. Eine Reaktion der Salicylsäure zu einer anderen Carbonylverbindung bei Temperaturen um  $200\text{ K}$  im Ultrahochvakuum erscheint nicht sehr wahrscheinlich. Die Abspaltung des Säureprotons und Assoziation zum Kaliumkation des Probenkristalls sollte zum Verlust der Carbonylschwingung aufgrund der Bildung eines Carboxylats führen; Hinweise für eine Salzbildung konnten jedoch nicht gefunden werden. Wie es zur Entstehung des erhaltenen Spektrums kommt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Geht man von einer

Belegung mit Salicylsäure-Molekülen aus, so läßt sich aus der Intensitätsabnahme der Substrat-XPS-Signale eine Belegung mit 6 Schichten ableiten. Eine erneute Belegung der Oberfläche nach erfolgter Desorption liefert die typischen Salicylsäure-Spektren des Festkörpers, wobei auch hier bereits nach 15-minütiger Dosierzeit die ersten Signale im IR-Spektrum deutlich erkennbar sind.

Nach der Desorption liefern die XP-Spektren keinen Hinweis auf eine chemisorbierte Restbelegung der Oberfläche; lediglich die kleineren kinetischen Energien der detektierten Photoelektronen weisen auf eine Beeinflussung der Substratoberfläche hin.. Nach der Belegung der Probe weisen die Substratsignale, wie auch bei den NaCl-Oberflächen, jeweils deutlich verringerte Bindungsenergien auf, was auf vergrößerte Oberflächen-Leitfähigkeiten der Probe hinweisen könnte.

#### 7.4 Vergleich der Ergebnisse beider Substrate

Während bei der Adsorption von Salicylsäure auf NaCl(100)-Spaltflächen bei 200 K erst nach 2-stündiger integraler Dosierung ( $p < 3 \cdot 10^{-7}$  mbar) das langsame Aufwachsen eines Festkörpers im IR-Spektrum sichtbar wird, weisen bei der Adsorption an KCl(100)-Spaltflächen bereits nach 15-minütiger Dosierung deutliche Signale auf eine Probenbelegung hin; Frequenzlage und Signalintensitäten weichen deutlich von den Festkörperspektren ab. Auffällig ist vor allem die Verschiebung der Carbonylbande zu höheren Wellenzahlen ( $+ 14 \text{ cm}^{-1}$ ) und die große Intensität der Bande bei  $950 \text{ cm}^{-1}$ ; die Banden oberhalb  $1800 \text{ cm}^{-1}$  entsprechen in der Frequenzlage in etwa den Festkörperspektren, allerdings ist den OH-Streckschwingungen der Carboxylgruppe kein Signal zuzuordnen. Ob der Unterschied in den IR-Spektren auf unterschiedliches Wachstumsverhalten zurückzuführen ist oder andere Prozesse dafür verantwortlich sind, konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht geklärt werden.

Der Verlauf der maximalen Signalintensitäten während der Dosierung zeigt für das System Salicylsäure/NaCl(100), wie erwartet, einen nicht-linearen Verlauf. Die Substratbelegung nach 21-stündiger Dosierzeit wurde mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie zu maximal 13 Moleküllagen abgeschätzt. Aufgrund der Untersuchungen von WIESNER ist auf

beiden Substraten das Aufwachsen in geschlossenen Schichten nach Frank van der Merve auszuschließen [39].

Nach der Desorption der Multilagen-Bedeckung durch Erhöhung der Proben temperatur auf über 300 K wurde auf dem NaCl(100)-Substrat, in Analogie zu den Ergebnissen von MALASKE, mittels XP-Spektren eine chemisorbierte Restbelegung gefunden. An KCl(100)-Proben läßt sich lediglich eine Beeinflussung der Oberfläche durch die Detektion verringerter kinetischer Energien der Photoelektronen im Vergleich zur reinen Spaltfläche feststellen. Inwieweit das Chemisorbat durch die Bestrahlung der Probe während der Photoelektronenspektroskopie beeinflusst wurde, konnte bisher nicht geklärt werden. Die AFM-Aufnahmen zeigen keine Veränderung der Probenoberfläche nach der Salicylsäure-Desorption [39].

Bei der erneuten Adsorption von Salicylsäure auf eine vorbelegte NaCl(100)-Oberfläche zeigen die FTIR-Spektren eine deutliche Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit zu Beginn des Festkörperwachstums. Die Adsorption von Salicylsäure auf eine vorbelegte KCl(100)-Oberfläche führt wieder bereits nach 15-minütiger Dosierung zu deutlichen IR-Signalen, deren Frequenzlage hier allerdings dem Festkörperspektrum entsprechen. Das Aufwachsverhalten ist demnach auf beiden Substraten deutlich unterschiedlich. Allerdings deuten die Ergebnisse der XPS-Untersuchungen an beiden Substraten auf eine Vergrößerung der Oberflächen-Leitfähigkeit durch die Salicylsäure-Adsorption hin, was für das ESTA-Verfahren von Bedeutung wäre.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Für die Adsorption von Wasser auf NaCl(100)- und KCl(100)-Spaltflächen ist nach den bisherigen Ergebnissen auf beiden Alkalisubstraten von einem Inselwachstum der H<sub>2</sub>O-Moleküle auszugehen. Belegt wird dies bei geringer Substratbelegung von etwa einem Molekül pro Elementarzelle u.a. durch die gefundenen Frequenzen und Halbwertsbreiten im Bereich der OH-Streckschwingungen, die auf die Ausbildung von Wasserstoffbrücken hinweisen.

In der gesättigten 2D-Kondensatphase treten die Banden der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen des Wassers auf beiden untersuchten Substraten nur in den s-Polarisationsspektren getrennt auf; die Maxima liegen etwa 100 cm<sup>-1</sup> auseinander. Diese Differenz entspricht den Werten der Gasphase. Die Frequenzlage ist gegenüber den Gasphasenwerten auf dem NaCl-Kristall um 250 cm<sup>-1</sup> und auf dem KCl-Kristall um 350 cm<sup>-1</sup> in Richtung niedrigerer Wellenzahlen verschoben. Dies weist auf die Ausbildung stärkerer Wechselwirkungen zwischen den H<sub>2</sub>O-Molekülen und der KCl-Oberfläche als im System H<sub>2</sub>O/NaCl(100) hin. In den p-Polarisationsspektren ist der Unterschied zwischen den Verschiebungen geringer, die Tendenz zwischen den Substraten aber bleibt. Für die Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente im Streckschwingungsbereich werden auf beiden Substraten ähnliche Werte von 18° ± 5° (NaCl) bzw. 15° ± 5° (KCl) ermittelt. Für die Belegung wird auf dem NaCl-Substrat ein Wert von etwa 3 ± 0,5 Wassermolekülen je Natriumkation ermittelt; auf der KCl-Oberfläche wurde der Bedeckungsgrad zu  $\theta = 4 \pm 0,5$  bestimmt. Dieses Belegungsverhältnis von 4/3 = 1,3 entspricht in etwa dem Flächenverhältnis der Oberflächenelementarzellen (KCl/NaCl ≈ 1,12), so daß von vergleichbaren Belegungen auszugehen ist. Die ermittelten Neigungswinkel und Bedeckungsgrade korrelieren weder mit der von BRUCH et al. für die Adsorption auf NaCl vorgeschlagenen (1x1)-Struktur noch mit einer c(4x2)-Struktur, die aufgrund der Untersuchungen von TRAEGER und VOGT unter den Bedingungen der PIRSS-Messungen ohnehin auszuschließen ist. Allerdings berücksichtigt auch keiner der beiden Strukturvorschläge ein Inselwachstum oder die Belegung der Oberfläche mit mehr als zwei Wasserlagen, und für die Belegung der KCl-Oberfläche liegen bisher keine Berechnungen vor.

Auf der NaCl(100)-Oberfläche können die Schwingungen freier OH-Bindungen bei 3710 cm<sup>-1</sup> detektiert werden, diese sind senkrecht zur Oberfläche orientiert. Der Anteil der Moleküle mit freien OH-Gruppen liegt bei mindestens 0,15 Molekülen pro Oberflächenelementarzelle und ist für die gesättigte 2D-Kondensatphase und die Festkörperbelegung annähernd konstant.



Hier existieren offenbar Moleküle, die weder zur Substratoberfläche noch im H<sub>2</sub>O-Netzwerk vollständig verbrückt sind. An der KCl(100)-Oberfläche konnten diese Beobachtungen, vermutlich aufgrund der geringeren Signalverstärkung, nicht reproduziert werden.

Zusätzlich konnte am NaCl-Substrat eine Bande bei 1650 cm<sup>-1</sup> der  $\nu_2$ -Knickschwingung des Wassers zugeordnet werden, die von etwa 1,3 H<sub>2</sub>O-Molekülen je Oberflächenelementarzelle ausgeführt wird. Das Auftreten dieser Bande ist eine Indiz für die nicht-dissoziative Adsorption des Wassers.

Das Aufwachsen des 3D-Festkörpers ist auf beiden Substraten gekennzeichnet durch das Auftreten einer zusätzlichen Bande bei ca. 3220 cm<sup>-1</sup> (3256 cm<sup>-1</sup> in p-Polarisation auf NaCl), welche bei zunehmender Belegung zum dominanten Signal wird. In der Frequenzlage entspricht diese Bande dem Wert der  $\nu_{OH}$ -Absorption des kubischen Eises. Bei einer Entkopplung der Moden im 3D-Kondensat nach DEVLIN [73] sind die Frequenzen auf dem NaCl-Substrat um 30-50 cm<sup>-1</sup> gegenüber dem Eis rotverschoben. Auch hier weist die stärkere Verschiebung bei Adsorption auf dem KCl-Substrat von 50-75 cm<sup>-1</sup> auf die Ausbildung stärkerer Wechselwirkungen zur Unterlage hin.

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse ist eine Überarbeitung des Modells für die Adsorption von Wassermolekülen auf die Alkalichlorid-Oberfläche notwendig, die ein Inselwachstum und das Vorliegen freier, unverbrückter OH-Gruppen sowie die ermittelten Moleküldichten in der Sättigungsbelegung berücksichtigt. Neben diesen theoretischen Berechnungen für einen Strukturvorschlag am NaCl sollten auch Berechnungen für die Adsorption von Wasser auf KCl-Substrate folgen.

In den FTIR-Experimenten zur Untersuchung der Adsorption von Salicylsäure auf NaCl(100)- und KCl(100)-Spaltflächen bei 200 K zeigen die ersten deutlichen Spektren nach integraler Dosierung ( $p < 3 \cdot 10^{-7}$  mbar) das langsame Aufwachsen eines Festkörpers. Am NaCl konnte für alle charakteristischen Signale zwischen  $4000 \text{ cm}^{-1}$  und  $800 \text{ cm}^{-1}$  eine Zuordnung der entsprechenden Schwingungstypen gemacht werden. Für eine Salzbildung durch Abspaltung des Säureprotons und Assoziation zum Natriumkation des Probenkristalls konnten spektroskopisch keine Hinweise gefunden werden. Die Carbonylbande bei  $1660 \text{ cm}^{-1}$  ist bereits nach kurzer Dosierzeit im Spektrum erkennbar und bestätigt aufgrund ihrer Lage das Vorliegen der Carbonsäure; intermolekulare Wasserstoffbrücken weisen auf dimere Strukturen hin.

Während am NaCl die ersten deutlichen Banden nach 20 minütiger Dosierung im IR-Spektrum sichtbar werden und den Signalen des Festkörpers gleichen, weisen bei der Adsorption an KCl(100)-Spaltflächen bereits nach 15-minütiger Dosierung deutliche Signale auf eine Probenbelegung hin; Frequenzlage und Signalintensitäten weichen hier deutlich von den Festkörperspektren ab. Auffällig ist vor allem die Verschiebung der Carbonylbande zu höheren Wellenzahlen ( $+ 14 \text{ cm}^{-1}$ ) und die große Intensität der Bande bei  $950 \text{ cm}^{-1}$ ; die Banden oberhalb  $1800 \text{ cm}^{-1}$  entsprechen in der Frequenzlage in etwa den Festkörperspektren, allerdings ist den OH-Streckschwingungen der Carboxylgruppe kein Signal zuzuordnen.

Ob der Unterschied in den IR-Spektren auf unterschiedliches Wachstumsverhalten zurückzuführen ist oder andere Prozesse dafür verantwortlich sind, konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht geklärt werden. Die Untersuchungen von WIESNER mittels Rasterkraftmikroskopie [39] und MALASKE mittels Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie und Elektronenverlustspektroskopie [88] zur Adsorption von Salicylsäure an den beiden Substraten zeigten keine Hinweise auf unterschiedliche Adsorptionsprozesse.

Aufgrund der Untersuchungen von WIESNER ist auf beiden Substraten das Aufwachsen in geschlossenen Schichten nach Frank van der Merve auszuschließen [39].

Nach der Desorption der Multilagen-Bedeckung durch Erhöhung der Proben temperatur auf über 300 K wurde auf dem NaCl(100)-Substrat, in Analogie zu den Ergebnissen von MALASKE, mittels XP-Spektren eine chemisorbierte Restbelegung gefunden. An KCl(100)-Proben läßt sich lediglich eine Beeinflussung der Oberfläche durch die Detektion verringerter kinetischer Energien der Photoelektronen im Vergleich zur reinen Spaltfläche feststellen. Inwieweit das Chemisorbat durch die Bestrahlung der Probe während der Photoelektronen-

spektroskopie beeinflusst wurde, konnte bisher nicht geklärt werden. Dies sollte genauer untersucht werden.

Bei der erneuten Adsorption von Salicylsäure auf eine vorbelegte NaCl(100)-Oberfläche zeigen die FTIR-Spektren eine deutliche Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit zu Beginn des Festkörperwachstums. Die Adsorption von Salicylsäure auf eine vorbelegte KCl(100)-Oberfläche führt wieder bereits nach 15-minütiger Dosierung zu deutlichen IR-Signalen, deren Frequenzlage hier allerdings dem Festkörperspektrum entsprechen. Das Aufwuchsverhalten ist demnach auf beiden Substraten deutlich unterschiedlich.

Die Ergebnisse der XPS-Untersuchungen an belegten Probenoberflächen weisen an beiden Substraten auf eine Vergrößerung der Oberflächen-Leitfähigkeit durch die Salicylsäure-Adsorption hin, was für das ESTA-Verfahren von Bedeutung wäre. Hier sollten genauere Untersuchungen zur Oberflächen-Leitfähigkeit erfolgen.

Eine Belegung im Monolagenbereich ist an den Spaltflächen IR-spektroskopisch nicht detektierbar; hier könnte eventuell eine Signalverstärkung durch Messungen an ATR-Kristallen zu verwertbaren Ergebnissen führen.



**9.1.2 Wasser/KCl(100)**

Detektor: MCT      Lichtquelle: Wolfram-Lampe

Res.:  $2,0 \text{ cm}^{-1}$ Optische Parameter

Beamsplitter:                      KBr  
Filter 2 :                              offen  
Aperture 10:                        4,0 mm  
Umlenkoptik nach Wetter  
Scanner Geschwindigkeit 8:    2,532 cm/s  
Gain Switch Fenster:              800 points  
Preamplifier Gain:                2

Acquisition Parameter

Laser Wellenlänge:                 $15798,0202 \text{ cm}^{-1}$   
Frequenzlimit:                       $4000 - 800 \text{ cm}^{-1}$   
Low pass filter 7:                  $12 \text{ kHz} \approx 4739 \text{ cm}^{-1}$   
High pass filter 11:                 $2 \text{ kHz} \approx 789 \text{ cm}^{-1}$   
Acquisition Mode:                 single sided fast return  
Correlation Test Mode:            around peak, low

Parameter für die Fourier-Transformation

Frequenzlimits für Files:          $4000 - 800 \text{ cm}^{-1}$   
Phasen Resolution:                 $9,450 \approx 2006$  Interferogram Punkte  
Phasen Correlation Mode:        Mertz  
Apodisationsfaktor:                Blackman-Harris 4-Term  
Zerofilling Faktor:                 2

### 9.1.3 Wassermessungen bei Raumtemperatur

Detektor: MCT      Lichtquelle: Globalar

Res.:  $2,0 \text{ cm}^{-1}$

#### Optische Parameter

Beamsplitter:                      KBr  
Filter 2 :                              offen  
Aperture 11:                        5,0 mm  
Umlenkoptik nach Wetter  
Scanner Geschwindigkeit 8:    2,532 cm/s  
Gain Switch Fenster:              800 points  
Preamplifier Gain:                2 oder 3

#### Acquisition Parameter

Laser Wellenlänge:                 $15798,0202 \text{ cm}^{-1}$   
Frequenzlimit:                       $4000 - 800 \text{ cm}^{-1}$   
Low pass filter 7:                  $12 \text{ kHz} \approx 4739 \text{ cm}^{-1}$   
High pass filter 11:                 $2 \text{ kHz} \approx 789 \text{ cm}^{-1}$   
Acquisition Mode:                 single sided fast return  
Correlation Test Mode:            around peak, low

#### Parameter für die Fourier-Transformation

Frequenzlimits für Files:          $4000 - 800 \text{ cm}^{-1}$   
Phasen Resolution:                  $9,450 \approx 2006$  Interferogram Punkte  
Phasen Correlation Mode:        Mertz  
Apodisationsfaktor:                Blackman-Harris 4-Term  
Zerofilling Faktor:                 2



#### 9.4 Trocknen der Salicylsäure

Um anhaftendes Kristallwasser weitestgehend auszuschließen, wurde die kommerziell erhältliche Salicylsäure vorab getrocknet und umkristallisiert. Dafür wird ein 500 ml Rundhalskolben im Wärmeschrank getrocknet und unter Argon-Atmosphäre auf Raumtemperatur abgekühlt. Darin erhitzt man 300 ml absolutiertes Acetonitril, das vorher über einem Molsieb (3 Å) getrocknet wurde, bis zum Sieden. Zum Druckausgleich wird der Stopfen des Kolbens mit einem mit Argon gefüllten Luftballon versehen. Der Siedepunkt des Acetonitrils liegt bei 82 °C. In einem zweiten Kolben, der ebenfalls getrocknet und unter Argonatmosphäre abgekühlt wurde, wurden insgesamt 15,869 g Salicylsäure portionsweise in 150 ml heißem Acetonitril unter Schwenken gelöst. Die vorher pulverförmige Salicylsäure (handelsüblich >99% wasserfrei) fällt beim Abkühlen aus der Lösung in Form von Nadeln aus. Sie wird im ausgeheizten Schraubdeckelglas (mit Parafilm verschlossen) gelagert.



## 10 Literaturverzeichnis

---

- [1] A. Singewald, L. Ernst; Z. f. Physik. Chem. 124 (1981) 223-248
- [2] J. Heidberg, M. Grunwald, M. Hustedt, F. Träger; Surf. Sci. 368 (1996)126
- [3] J. Heidberg, D. Hoge, K. Stahmer, H. Stein, M. Vennschott, M. Warskulat, H. Weiss; Vacuum 38 (1988) 275
- [4] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth, O. Schönekas, H. Stein, H. Weiss; Surf. Sci. 226 (1990) L43
- [5] M. Grunwald; Dissertation, Universität Hannover (1996)
- [6] M. Thomas; Dissertation, Universität Hannover (1999)
- [7] J. Heidberg, M. Grunwald, M. Hustedt, F. Traeger; Surf. Sci. 368 (1996) 133
- [8] J. Heidberg, E. Kampshoff, M. Kandel, R. Kühnemuth, D. Meine, O. Schönekas, M. Suhren, H. Weiss; React. Kinet. Catal. Lett. 50 1-2 (1993) 123
- [9] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth, O. Schönekas, M. Suhren; J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 54/55 (1990) 945
- [10] R. Kühnemuth; Dissertation, Universität Hannover (1992)
- [11] M. Hustedt; Dissertation, Universität Hannover (1998)
- [12] P. R. Griffiths, J. A. de Haseth; *Fourier Transform Infrared Spectrometry* J. Wiley & Sons N.Y. (1986)
- [13] a) W. Herres, J. Gronholz; Comp. Anw. Lab. 5 (1984) 352  
b) J. Gronholz, W. Herres; Comp. Anw. Lab. 6 (1984) 418  
c) J. Gronholz, W. Herres; Comp. Anw. Lab. 5 (1985) 230
- [14] G. Pacchioni, G. Cogliandro, P. S. Bagus; Surf. Sci. 255 (1991) 344
- [15] K. M. Neymann, N. Rösch; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 96 (1992) 1711
- [16] K. M. Neymann, N. Rösch; Surf. Sci. 297 (1993) 223
- [17] O. Schönekas; Dissertation, Universität Hannover (1992)
- [18] J. Heidberg, R. D. Singh; J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 39 (1986) 163
- [19] Y. J. Chabal; Surf. Sci. Rep. 8 (1988) 211
- [20] W. Chen, W. L. Schaich; Surf. Sci. 220 (1989) L733

- 
- [21] J. D. E. McIntyre, D. E. Aspnes; *Surf. Sci.* 24 (1971) 417
- [22] B. N. J. Persson, R. Ryberg; *Phys. Rev. B.* 24 (1981) 6954
- [23] N. J. Harrick; *Internal Reflection Spectroscopy* Interscience Publishers, N. Y. (1967)
- [24] F. M. Mirabella jr.; *Internal Reflection Spectroscopy. Review and Supplement* Harrick Sci. Corp. N.Y. (1985) Reprint: *Appl. Spectrosc. Rev.* 21 (1985) 45
- [25] L. Bergmann, C. Schaefer; *Lehrbuch der Experimentalphysik Band 3 Optik* (Hrsg. H. Niedrig), 9. Auflage, Walter de Gruyter & Co., Berlin, N. Y. (1993)
- [26] A. Voßberg; Dissertation, Universität Hannover (1998)
- [27] N. I. Nefedov; *X-ray Photoelectron Spectroscopy of Solid Surfaces*, VSP, Utrecht NL (1988)
- [28] A. Einstein; *Ann. Phys. Teil IV* 17 (1905) 132
- [29] M. Henzler, W. Göpel; *Oberflächenphysik des Festkörpers* Teubner Studienbücher Stuttgart 1. Auflage (1991)
- [30] U. Müller; *Anorganische Strukturchemie*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, 2. Auflage (1991)
- [31] J. Dohrmann; Dissertation, Universität Hannover (1998)
- [32] M. T. Anthony, M. P. Seah; *Surf. Interface Anal.* 6 (1984) 107
- [33] a) D. S. Urch, M. J. S. Urch; *ESCA (Al)-Auger Table* Leybold-Heraeus GmbH (1982)  
b) D. S. Urch, M. J. S. Urch; *ESCA (Mg)-Auger Table* Leybold-Heraeus GmbH (1981)
- [34] M. P. Seah; *Surf. Interface Anal.* 2 (1980) 222
- [35] R. F. Reilmann, A. Msezane, S. T. Manson; *J. Electron Spec. Rel. Phenom.* 8 (1976) 389
- [36] M. Vennschott; Dissertation, Universität Hannover (1992)
- [37] J. Oppermann; Dissertation, Universität Hannover (1998)
- [38] M. P. Seah, W. A. Dench; *Surf. Interface Anal.* 1 (1979) 2
- [39] S. Wiesner; Dissertation, Universität Hannover (1999)
- [40] J. Vogt; Dissertation, Universität Hannover (in Vorbereitung)
- [41] J. Eggeling; Diplomarbeit, Universität Hannover (1996)
- [42] K. W. Stahmer; Dissertation, Universität Hannover (1989)

- 
- [43] C. D. Wagner, L. E. Davis, W. M. Riggs; *Surf. Interface Anal.* 2 (1980) 53
- [44] M. Warskulat; Dissertation, Universität Hannover (1990)
- [45] H. Weiß; Habilitationsschrift, Universität Hannover (1995)
- [46] D. Wetter; Dissertation, Universität Hannover (1996)
- [47] B. Redlich; Dissertation, Universität Hannover (1998)
- [48] A. Rugullies; Dissertation, Universität Hannover (1998)
- [49] *Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen*, Band II Teil 2 a, 6. Auflage (1960)  
Springer Verlag
- [50] I. S. Grigorie, E. Z. Meilikhow; *Handbook of Physical Quantities* CRC Press (1997)
- [51] Holleman-Wiberg; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage (1985)  
W. de Gruyter, Berlin N.Y.
- [52] E. K. Plyler, L. R. Blaine; *J. Res. Nat. Bur. Std. C* 64 (1960) 55
- [53] L. Joanotta, G. Scoles, U. Valbusa; *Surf. Sci.* 161 (1985) 411
- [54] S. Hart; *British J. Appl. Phys. (J. phys. D)* 1 (2) (1968) 1277
- [55] R. C. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 51<sup>th</sup> Edition*  
The Chemical Rubber Co (1970) Ohio
- [56] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Natrium*, 8. Auflage,  
Ergänzungsband 6: Halogenide (1973) Verlag Chemie, Weinheim
- [57] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Kalium*, 8. Auflage (1938)  
Verlag Chemie GmbH
- [58] B. Brase; Dissertation, Universität Hannover (1996)
- [59] a) V. M. Rozenbaum; *Zh. Eksp. Teor.* 107 (1995) 536  
b) V. M. Rozenbaum; *JETP* 80 2 (1995) 289
- [60] a) J. Heidberg, E. Kampshoff, O. Schönekas, H. Stein, H. Weiss; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 94 (1990) 112  
b) J. Heidberg, E. Kampshoff, O. Schönekas, H. Stein, H. Weiss; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 94 (1990) 118  
c) J. Heidberg, E. Kampshoff, O. Schönekas, H. Stein, H. Weiss; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 94 (1990) 127
- [61] E. Kampshoff; Dissertation, Universität Hannover (1992)

- 
- [62] S. Picaud, C. Giradet; *Chem. Phys. Lett.* 209 (1993) 340
- [63] N.N. Greenwood, A. Earnshaw; *Chemie der Elemente* (1988) VCH Weinheim
- [64] H. Christen; *Grundlagen der Allgemeinen und Anorganischen Chemie* 9. Auflage (1988) Salle + Sauerländer, Aarau, Frankfurt a. M.
- [65] S.N. Vicogradov, R. H. Linell; *Hydrogen Bonding* (1971) van Nostrand-Reinhold Company N.Y.
- [66] *Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen*, Band I Teil 2 b (1962) Springer Verlag
- [67] P. W. Atkins; *Physikalische Chemie* (1987) VCH Weinheim
- [68] P. A. Thiel, T. E. Madey; *Surf. Sci. Rep.* 7 (1987) 211
- [69] Herzberg; *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. II Krieger Publishing Company, Florida (1991)
- [70] D. Eisenberg, W. Kauzmann; *The Structure and Properties of Water* (1969) Oxford Clarendon Press
- [71] a) J. E. Bertie, E. Whalley; *J. Chem. Phys.* 40 (1964) 1637  
b) J. E. Bertie, E. Whalley; *J. Chem. Phys.* 40 (1964) 1646  
c) J. E. Bertie, E. Whalley; *J. Chem. Phys.* 46 (1967) 1271  
d) J. E. Bertie, E. Whalley; *J. Chem. Phys.* 50 (1969) 4501
- [72] P. A. Thiel, T. E. Madey; *Surf. Sci. Rep.* 7 (1987) 211
- [73] J. P. Devlin; *Internat. Rev. Phys. Chem.* 9 (1990) 29
- [74] S. A. Clough, Y. Beers, G. P. Klein, L. S. Rothmann; *J. Phys. Chem.* 59 (1973) 2254
- [75] W. S. Benedict, N. Gailar, E. K. Plyer; *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 1139
- [76] J. E. Bertie, M. K. Ahmend, H.H. Eysel; *J. Chem. Phys.* 93 (1989) 2210
- [77] J. W. Schaaf, D. Williams; *J. Opt. Soc. Am.* 63 (1973) 726
- [78] J. Heidberg, W. Häser; *J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.* 54/55 (1990) 971
- [79] W. Häser; *Dissertation, Universität Hannover* (1992)
- [80] S. Fölsch; *Dissertation, Universität Hannover* (1991)
- [81] L. W. Bruch, A. Glebov, J. P. Toennies, H. Weiss; *J. Chem. Phys.* 12 (1995) 5109

- 
- [82] S. Fölsch, A. Stock, M. Henzler; *Surf. Sci.* 264 (1992) 65
- [83] B. Wassermann, S. Mirbt, J. Reif, J. C. Zink, E. Matthias; *J. Chem. Phys.* 98 12 (1993) 10049
- [84] P. B. Barraclough, P. G. Hall; *Surf. Sci.* 46 (1974) 393
- [85] R. A. Lad; *Surf. Sci.* 12 (1968) 37
- [86] A. Thomy, X. Duval, J. Regnier; *Surf. Sci. Rep.* 1 (1981) 39
- [87] Landolt-Börnstein *Zahlenwerte und Funktionen* Band II/2a (1960) Springer-Verlag Berlin
- [88] U. Malaske; Dissertation, Universität Hannover (1997)
- [89] D. J. Dai, S. J. Peters, G. E. Ewing; *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 10299
- [90] S. Fölsch, M. Henzler; *Surf. Sci.* 247 (1991) 269
- [91] U. Malaske, H. Pfnür, M. Bässler, M. Weiss, E. Umbach; *Phys. Rev. B* 53 19 (1996) 13115
- [92] V. Zielaseck; Dissertation, Universität Hannover (1997)
- [93] D. P. Taylor, W. P. Hess, M. I. McCarthy; *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 7455
- [94] K. Jug, G. Geudtner; *Surf. Sci.* 371 (1997) 95
- [95] J. P. Toennies, F. Traeger, J. Vogt, H. Weiss; Vortrag und Abstract D 31 Bunsentagung Würzburg (2000)
- [96] B. Rowland, J. P. Devlin; *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 812
- [97] A. Givan, A. Loewenschuss, C. J. Nielsen; *Chem. Phys. Lett.* 275 (1997) 98
- [98] A. Givan, A. Loewenschuss, C. J. Nielsen; *Vib. Spectrosc.* 539 (1997)
- [99] S. J. Peters, G. E. Ewing; *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 10880
- [100] M. Foster, G. E. Ewing; *Surf. Sci.* 427-428 (1999) 102
- [101] M. Foster, G. E. Ewing; *J. Chem. Phys.* 112 (5) (2000) 6817
- [102] Beyer, Walter; *Lehrbuch der Organischen Chemie* 21. Auflage S. Hirzel Verlag Stuttgart (1988)
- [103] Landolt-Börnstein *Zahlenwerte und Funktionen* 6. Auflage Bd II (1961) Springer Verlag
- [104] G. R. Desiraju; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1991) 426-428

- 
- [105] W. Cochran; *Acta Cryst.* 6 (1953) 260-268
- [106] M. Sundaralingam, L. H. Jensen; *Acta Cryst.* 18 (1965) 1053-1058
- [107] G. E. Bacon, R. J. Jude; *Z. Kristallogr.* 138 (1973) 19-40
- [108] V. Volovsek, L. Colombo, K. Furic; *J. Raman Spectrosc.* 14 (5) (1983) 347-352
- [109] H. Günzler, H. M. Heise; *IR-Spektroskopie - Eine Einführung* VCH Weinheim (1996)
- [110] E. B. Wilson jr.; *Phys. Rev.* 45 (1934) 706; *J. Chem. Phys.* 7 (1993) 1047
- [111] G. Barnaovic, H. Meic, J. Mink, G. Keresztury; *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 2833
- [112] G. Versanyi; *Assignments for Vibrational Spektra of 700 Benzene-Derivatives* Akademiai Kiado, Budapest (1973)
- [113] W. Lewandowski, H. Baranska; *Applied Spectroscopy* 41 (1987) (6) 976-980
- [114] J.H.S. Green, W. Kynaston, A.S. Lindsey; *Spectrochimica Acta* 17 (1961) 486-502
- [115] E. Steinwender, W. Mikenda; *Monatsh. Chem.* 125 (1994) 695-705
- [116] M. Lewandowska, A. Janowski, W. Lewandowski; *Can. J. Spectrosc.* 29 (4) (1984) 87-92
- [117] G. E. Dunn, R. S. McDonald; *Can. J. Chem.* 47 (1969) 4577-4588
- [118] C. J. Pouchert; *The Aldrich library of infrared spectra* Aldrich Chemical Co., Milwaukee (1970)
- [119] H. Musso; *Chem. Ber.* 88 (12) (1955) 915-921
- [120] A. K. Babko, L. L. Shevchenko; *Russ. J. Inorg. Chem.* 9 (1) (1964) 22-25
- [121] G. B. Deacon, R. J. Phillips; *Coord. Chem. Rev.* 33 (1980) 227-250
- [122] S. Tunesi, M. A. Anderson; *Langmuir* 8 (1992) 487-495
- [123] E. C. Yost, M. I. Tejedor-Tejedor, M. A. Anderson; *Environ. Sci. Technol.* 24 (1990) 822-828
- [124] H. Munjushiro, K. Murata, S. Ikeda; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 57 9 (1984) 2428-2434
- [125] T. Ohta, T. Fujikawa, H. Kuroda; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48 (1975) 2017

## Lebenslauf

Name: Anja Backhaus-Ehlert, geb.  
Backhaus  
Geburtstag: 13.11.1964 in Hannover  
Familienstand: verheiratet

### Schulische Ausbildung:

August 1971 - Juni 1975 Grundschole Groß Munzel / Barsinghausen  
August 1975 - Juni 1984 Goetheschule Hannover Abschluß: Abitur

### Berufliche Aus- und Weiterbildung:

August 1984 - Januar 1987 Ausbildung zur Industriekauffrau bei der Martin Braun KG,  
Hannover  
Oktober 1986 - September 1988 Abendstudium an der Akademie für Absatzwirtschaft  
Niedersachsen  
Abschluß: staatlich geprüfte Kommunikationswirtin

### Berufstätigkeit:

16.01.1987 - 30.09.1989 Werbeassistentin bei der Martin Braun KG, Hannover

### Akademische Ausbildung:

Oktober 1989 - Juli 1996 Studium Chemie-Diplom Universität Hannover  
Dezember 1992 Vordiplom  
Dezember 1995 mündliche Hauptdiplom-Prüfung  
Dezember 1995 - Juli 1996 Anfertigung der Diplomarbeit im Institut für Physikalische  
Chemie und Elektrochemie  
Juli 1996 - Mai 2000 Anfertigung der vorliegenden Promotion im o.g. Institut  
bei Prof. Dr. J. Heidberg  
Thema: „Spektroskopische Untersuchungen der Adsorption von Salicylsäure und Wasser auf NaCl(100)- und  
KCl(100)-Spaltflächen,  
Juni 2000 mündliche Promotionsprüfung

### sonstige berufliche Tätigkeiten:

01.03.1994 - 30.04.1996 studentische Hilfskraft im Institut für Meteorologie und  
Klimatologie der Universität Hannover  
15.06. 1996 – 31.07. 1996 studentische Hilfskraft im Institut für Physikalische Chemie  
und Elektrochemie der Universität Hannover  
01.08. 1996 – 31.12. 1997 wissenschaftliche Hilfskraft im Institut für Physikalische  
Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover  
seit 01.01. 1998 wissenschaftliche Mitarbeiterin im Institut für Physikalische  
Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover