

**Zur Adsorption von CO<sub>2</sub> auf  
NaCl(001)- und KCl(001)-Einkristallspaltflächen.  
Höchstaflösende Polarisations-Fouriertransform-  
Infrarot-Spektroskopie, Diodenlaserspektroskopie,  
Beugung langsamer Elektronen und  
Spektrensimulationen.**

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

**Dr. rer. nat.**

genehmigte Dissertation

von

**Dipl.-Chem. Michael Hustedt**

geboren am 30. April 1967

in Celle

Hannover, Januar 1999

Referent:

Prof. Dr. J. Heidberg

Korreferent:

Priv.-Doz. Dr. H. Weiß

Tag der Promotion:

21. Dezember 1998

*Für meine Eltern, die mir stets  
mit Geduld und gutem Rat zur Seite standen.*

*„Beim Wissen ist nicht die Menge der Kenntnisse wichtig,  
nicht einmal ihre Exaktheit  
(weil es vollkommen exakte Kenntnisse sowieso nie geben kann),  
sondern ihr vernünftiger Zusammenhang:  
Sie müssen die Welt von allen Seiten beleuchten.“*

Leo N. Tolstoi, Tagebücher (1908)

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Prof. Dr. J. Heidberg in der Zeit von September 1992 bis November 1998 am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover angefertigt.

Bedanken möchte ich mich hiermit herzlichst bei

Herrn Prof. Dr. J. Heidberg für die sehr interessante Themenstellung, seine stetige Unterstützung und sein Interesse am Fortgang der Arbeit,

Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Weiß für die Übernahme des Korreferats sowie seine Unterstützung bei der Lösung einer ganzen Reihe von Problemen,

Herrn Dr. D. Meine, Herrn Dr. A. Rugullies, Herrn Dr. O. Schönekas, Herrn Dipl.-Chem. M. Thomas, Frau Dipl.-Chem. F. Traeger, Herrn Dipl.-Phys. J. Vogt und Herrn Dipl.-Chem. S. Wiesner, die Teile des Manuskripts durchgesehen haben,

Herrn Dr. M. Grunwald, Herrn Dipl.-Chem. M. Thomas und Frau Dipl.-Chem. F. Traeger für die ausgezeichnete Kooperation bei den Arbeiten am Modularen Diodenlaserspektrometer,

Frau Dipl.-Chem. F. Traeger für die Mitteilung von einigen ihrer bemerkenswerten Ergebnisse zur Helium-Streuung am  $\text{CO}_2\text{-KCl}(001)$  vor deren Veröffentlichung,

Herrn Dr. J. Dohrmann, Herrn Dr. D. Ferry, Herrn Dr. J. Oppermann, Frau Dr. B. Redlich, Herrn Dr. O. Schönekas, Herrn Dipl.-Chem. M. Thomas und Herrn Dipl.-Chem. A. Voßberg bei der guten und erfolgreichen Zusammenarbeit an den verschiedenen Meßapparaturen,

Herrn Prof. Dr. V.M. Rozenbaum für die Zusammenarbeit bei der analytischen Behandlung der für einen Chemiker schwierigen Problematik der dynamischen Schwingungskopplung,

Herrn Dr. M. Kandel, Herrn Dr. A. Rugullies und Herrn Dr. O. Schönekas für viele fruchtbare Diskussionen über theoretische Fragestellungen,

den bisher nicht genannten ehemaligen und derzeitigen Mitgliedern des Arbeitskreises Heidberg für die gute Arbeitsatmosphäre und ihre ständige Hilfsbereitschaft,

allen Angestellten des Instituts, insbesondere denen in den technischen Werkstätten sowie Herrn L. Matalla und Frau H. Eggers, ohne die diese Arbeit sicherlich nicht möglich gewesen wäre,

sowie dem Präsidenten der Universität Hannover für die Gewährung eines Stipendiums nach dem Graduiertenförderungsgesetz in den Jahren 1993 und 1994.

## Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Adsorbat  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  als Modellsystem für die Physisorption einfacher Gase an definierten Isolatoreinkristallspaltflächen untersucht. Die Experimente erfolgten mittels oberflächensensitiver Polarisations-Infrarot-Spektroskopie (PIRSS) unter Ultrahochvakuumbedingungen im Temperaturbereich zwischen 10 und 100 K. Außerdem wurden IR-Spektrensimulationen unter Benutzung eines Modells auf Basis der klassischen Elektrodynamik zur Beschreibung der dynamischen Dipol/Dipol-Wechselwirkungen durchgeführt. In Experimenten mittels PIRSS und Beugung langsamer Elektronen wurde erstmals das Adsorbat  $\text{CO}_2\text{-KCl}(001)$  charakterisiert.

Bei Untersuchung der isothermen Desorption von mittels Kapillardosierung auf einer Kristallseite präparierten Monolagen  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  wurde eine effektive Ordnung von Null festgestellt, die unter Berücksichtigung der Desorption aus den Adsorbatphasen 2D-Gittergas und 2D-Kondensat bei Annahme eines 2D-Gleichgewichts erklärt werden konnte. Über einen Arrhenius-Plot wurde die Desorptionsenergie zu  $(29.1 \pm 1.9)$  kJ/mol bestimmt, der Frequenzfaktor ergab sich zu  $5.7 \cdot 10^{13 \pm 1.1} \text{ s}^{-1}$ .

An den 2D-Phasen des Adsorbates  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  wurde mittels Spektroskopie in innerer Multi-reflexion eine Neucharakterisierung der Spektren der asymmetrischen  $\nu_3$ -Streckschwingung sowie der  $\nu_2$ -Knickschwingung vorgenommen. Gemessene Verhältnisse der integralen Absorptionen in s- und p-Polarisation sowie Verstärkungsfaktoren bzgl. der Spektren in Transmissionsgeometrie waren in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Voraussagen. In den  $\nu_3$ -Spektren des unterhalb der Diffusionsschwelle präparierten 2D-Gittergases wurden neben dem Hauptpeak zahlreiche intensitätsschwache, scharfe Peaks beobachtet, deren Auftreten auf die dynamische Kopplung zufällig nicht weit voneinander entfernter  $\text{CO}_2$ -Moleküle zurückgeführt wurde. Erstmals gelang der Nachweis des 2D-Gittergases anhand von  $\nu_2$ -Spektren, in denen zwei Peaks im Abstand von etwa  $12 \text{ cm}^{-1}$  gefunden wurden.

Mit Hilfe eines hochauflösenden Diodenlaserspektrometers wurden die Linienformen in den  $\nu_2$ -Spektren der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  temperaturabhängig vermessen (Halbwertsbreiten bis hinab zu  $0.04 \text{ cm}^{-1}$ ). Die niederfrequente Quartettkomponente zeigte unerwartet eine Feinaufspaltung. An  $\nu_3$ -Spektren des unterhalb der Diffusionsschwelle präparierten 2D-Gittergases gelangen erste Hole-Burning-Experimente, anhand derer die minimale transversale Relaxationszeit zu 700 bis 900 ps abgeschätzt wurde. Die Effekte wurden mit der resonanten Anregung einer Oberflächendiffusion gedeutet.

In Spektrensimulationen an der isotopenreinen sowie der isotopengemischten Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  wurde systematisch die Abhängigkeit der Korrelationsfeld- und Lagesymmetriemultipletts in den  $\nu_3$ - und  $\nu_2$ -Spektren von molekularen und strukturellen Parametern untersucht. Dabei wurden nicht nur ideal geordnete  $\text{CO}_2$ -Lagen, sondern Abweichungen vom Idealfall mit Hilfe statistischer Verteilungen betrachtet. Zusätzlich wurden Spektren von  $\text{CO}_2$ -Multischichten berechnet. Am  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  gemachte Erfahrungen wurden auf die Systeme  $\text{CO-NaCl}(001)$  und  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(001)$  übertragen.

In IR-Experimenten bei senkrechtem Strahlungseinfall wurden Domänenverteilungen im System  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$ , welche aus der spezifischen Defektstruktur der Oberfläche resultieren, sowohl an  $\nu_3$ - (Mono- und Submonolage) als auch an  $\nu_2$ -Spektren (Monolage) quantitativ erfaßt.

Erstmals wurde das System  $\text{CO}_2\text{-KCl}(001)$  systematisch untersucht. Anhand von polarisierten  $\nu_3$ -IR-Spektren wurden eine 2D-Gasphase, eine Zwischenphase und eine Sättigungsphase bzw. Monolage identifiziert. Aus der Polarisationsabhängigkeit der Spektren folgte, daß die Moleküle in allen Phasen parallel oder schwach geneigt zur Oberfläche sind. Intensität und Schärfe der Hauptabsorption der Sättigungsphase wiesen auf einen relativ hohen Ordnungsgrad hin, die Gesamtzahl von mindestens sieben Absorptionen sprach für eine komplexe Adsorbatstruktur. Bei der Beugung langsamer Elektronen wurden zusätzlich zu den Reflexen an den Positionen der Substratreflexe schwache Überstruktureflexe beobachtet, die jedoch keine eindeutige Ableitung einer Überstrukturelementarzelle erlaubten.

Schlagworte: Oberflächenforschung, Adsorption, Physisorption,  
Isolator-Einkristalloberflächen, Kohlendioxid, Natriumchlorid, Kaliumchlorid,  
dynamische Dipol/Dipol-Wechselwirkungen,  
Polarisations-Infrarot-Spektroskopie, Diodenlaserspektroskopie,  
Beugung langsamer Elektronen

## Abstract

In the present work the adsorbate CO<sub>2</sub>-NaCl(001) was studied as a model system for physisorption of simple gases on well defined insulator single crystal surfaces. Experiments were performed by means of surface-sensitive polarization-dependent infrared spectroscopy (PIRSS) under ultrahigh vacuum conditions in the temperature range between 10 and 100 K. In addition IR spectra were simulated, using a model based on classical electrodynamics, in order to describe the dynamic dipole-dipole interactions between the adsorbed molecules. By means of PIRSS and low energy electron diffraction the adsorbate CO<sub>2</sub>-KCl(001) was characterized experimentally for the first time.

Isothermal desorption of CO<sub>2</sub> monolayers from NaCl(001), which were prepared by dosing CO<sub>2</sub> through a capillary onto the front side of the crystal, was found to be effectively of zeroth order. This could be explained taking into account desorption from the two adsorbate phases 2D lattice gas and 2D solid assuming 2D equilibrium between these phases. By means of an Arrhenius plot the desorption energy was derived to  $(29.1 \pm 1.9)$  kJ/mol, the pre-exponential factor was determined to  $5.7 \cdot 10^{13 \pm 1.1}$  s<sup>-1</sup>.

Considering the different 2D phases of CO<sub>2</sub>-NaCl(001), a re-characterization of the IR spectra of the asymmetric stretching vibration  $\nu_3$  and of the bending vibration  $\nu_2$  was carried out by means of multiple internal reflection spectroscopy. Measured ratios of the integrated absorptions at s- and p-polarization as well as enhancement factors with respect to the spectra obtained in transmission geometry were in good agreement with theoretical predictions. Within  $\nu_3$  spectra of the 2D lattice gas which was prepared below the diffusion threshold, a lot of weak and very sharp absorption peaks were found adjacent to the main peak. The additional peaks were attributed to dynamic dipole-dipole coupling between molecules accidentally adsorbed at a small distance. For the first time the 2D lattice gas was detected with the help of  $\nu_2$  spectra, where two peaks at a distance of about 12 cm<sup>-1</sup> were observed.

Using a highly resolving diodelaser spectrometer the lineshapes occurring in the  $\nu_2$  spectra of the monolayer CO<sub>2</sub>-NaCl(001) were measured as a function of temperature. Linewidths down to 0.04 cm<sup>-1</sup> were found. The low frequency component of the  $\nu_2$  quartet showed an unexpected fine structure. In case of the  $\nu_3$  spectra of the 2D lattice gas, prepared below the diffusion threshold, first successful hole burning experiments were performed, yielding a transverse relaxation time of 700 to 900 ps at minimum. The observed effects were interpreted as a result of the resonant excitation of surface diffusion.

Simulating the spectra of isotopically pure and isotopically mixed CO<sub>2</sub> monolayers on NaCl(001), the dependence of the correlation field and site symmetry multiplets in the  $\nu_3$  and  $\nu_2$  spectra on molecular and structural parameters was examined systematically. In this context ideally ordered CO<sub>2</sub> layers as well as deviations from the ideal case applying statistical distributions were considered. Besides spectra of CO<sub>2</sub> multilayers with a structure similar to the CO<sub>2</sub> solid were calculated. Results gained upon analyzing the spectra of CO<sub>2</sub>-NaCl(001) were transferred to the systems CO-NaCl(001) and HN<sub>3</sub>-NaCl(001).

In IR measurements at normal incidence, domain distributions within the adsorbate CO<sub>2</sub>-NaCl(001), which result from the specific defect structure of the NaCl surface, were registered quantitatively with the help of recorded  $\nu_3$  (mono- and submonolayer) as well as  $\nu_2$  spectra (monolayer).

For the first time the adsorption system CO<sub>2</sub>-KCl(001) was studied systematically. By means of polarized  $\nu_3$  infrared spectra a 2D gas phase, an intermediate phase and a saturation phase or monolayer were identified. From the polarization dependence of the spectra it followed that the CO<sub>2</sub> molecules are oriented parallel or slightly inclined to the surface within all three phases. Intensity and sharpness of the main absorption of the saturation phase indicated a rather high degree of order, whereas the total number of at least seven IR absorptions pointed to a complex adsorbate structure. By means of low energy electron diffraction, a number of weak superstructure spots were observed in addition to the spots at the substrate positions. However, an adsorbate unit cell could not be derived definitely.

Keywords: surface science, adsorption, physisorption,  
insulator single crystal surfaces, carbon dioxide, sodium chloride,  
potassium chloride, dynamic dipole-dipole interactions,  
polarization infrared spectroscopy, diodelaser spectroscopy,  
low-energy electron diffraction

## Inhaltsverzeichnis

Danksagung .....	I
Kurzzusammenfassung .....	III
Abstract .....	V
Inhaltsverzeichnis .....	VII
Häufig verwendete Abkürzungen .....	XI
1. Einleitung .....	1
2. Experimentelle Grundlagen .....	7
2.1 Der UHV-Pumpstand I .....	7
2.1.1 Rezipient, Gaseinlaß und Vakuumerzeugung .....	7
2.1.2 Gesamt- und Partialdruckmessung .....	10
2.1.3 Erzeugung und Messung tiefer Temperaturen .....	11
2.1.4 Probenhalter und <i>in-situ</i> -Kristallpräparation .....	14
2.2 Die FTIR-Spektrometer .....	17
2.2.1 Bruker IFS 113v und Fouriertransformation .....	17
2.2.2 Bruker IFS 120 HR .....	21
2.2.3 Allgemeine Vorteile der Fouriertransform-Infrarotspektroskopie .....	24
2.3 Das Diodenlaserspektrometer .....	25
2.3.1 Die Laserkühlstation .....	26
2.3.2 Die Funktionsweise der Bleisalz-Laserdioden .....	27
2.3.3 Das Monochromatormodul .....	31
2.3.4 Das Referenzmodul .....	34
2.3.5 Das Chopper-Modul .....	35
2.3.6 Die Polarisationsdrehungseinheit .....	36
2.3.7 Steuerung des Diodenlaserspektrometers und Datenverarbeitung .....	38
2.4 Der UHV-Pumpstand II .....	44
2.5 Das SPA-LEED-System .....	46
3. CO <sub>2</sub> -NaCl(001) – ein Modellsystem für die Physisorption .....	53
3.1 Das Adsorptiv CO <sub>2</sub> .....	53

3.2	Das Substrat NaCl .....	58
3.3	CO <sub>2</sub> -NaCl(001) – ein sehr gut untersuchtes Adsorptionssystem .....	64
3.3.1	Die Monolage: Eine hochgeordnete Adsorbatstruktur .....	66
3.3.2	CO <sub>2</sub> -NaCl(001) in der Submonolage: 2D-Gittergas und Diffusion .....	82
3.3.3	Multischichten: Der Übergang zum 3D-Festkörper .....	90
3.3.4	Thermodynamik .....	93
3.3.5	Externe Moden: Dynamik in der Monolage .....	98
3.3.6	Desorptionskinetik im System CO <sub>2</sub> -NaCl(001) .....	103
4.	Theoretische Grundlagen der Spektrensimulationen .....	111
4.1	Simulation von polarisierten Schwingungsspektren geordneter Monolagen .....	112
4.2	CPA-Theorie zur Beschreibung von Isotopomerenmischungen .....	120
4.3	Die Korrelationsfeld- oder Davydov-Aufspaltung .....	125
4.4	Ableitung von Informationen aus polarisierten IR-Spektren .....	137
4.4.1	Senkrechter Strahlungseinfall ( $\alpha = 0^\circ$ ) .....	138
4.4.2	Nicht-senkrechter Strahlungseinfall ( $\alpha \neq 0^\circ$ ) .....	144
4.5	Die Phasenrelaxation – ein Ansatz zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit von IR-Spektren .....	153
4.6	Grundlagen der Polarisations-IR-Spektroskopie bei Totalreflexion .....	160
4.7	Spektroskopie bei großen Strahlungsintensitäten .....	171
5.	ATR-Spektroskopie am System CO <sub>2</sub> -NaCl(001) .....	177
5.1	IR-spektroskopische Charakterisierung der Monolage .....	177
5.1.1	$\nu_3$ - und $\nu_2$ -Spektren der Monolage <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sub>2</sub> -NaCl(001) im Bereich der Temperatur flüssigen Stickstoffs .....	177
5.1.2	$\nu_3$ -Spektren der Monolage <sup>13</sup> C <sup>16</sup> O <sub>2</sub> -NaCl(001) bei tiefer Temperatur .....	184
5.1.3	$\nu_2$ -Spektren der Monolage <sup>13</sup> C <sup>16</sup> O <sub>2</sub> -NaCl(001) im Tieftemperaturlimit .....	188
5.1.4	Kombinationsschwingungen bei l-N <sub>2</sub> -Temperatur .....	192
5.2	Temperaturabhängigkeit der $\nu_3$ -Monolagenspektren .....	193
5.3	Spektroskopische Charakterisierung des 2D-Gittergases .....	206
5.3.1	Wachstum der 2D-Gittergasabsorption bei l-N <sub>2</sub> -Temperatur .....	206
5.3.2	Das 2D-Gittergas im Tieftemperaturlimit .....	210
5.3.3	Dynamische Schwingungskopplung von 2D-Gittergasmolekülen .....	213
5.3.4	Nachweis des 2D-Gittergases anhand der $\nu_2$ bei tiefer Temperatur .....	216

---

5.3.5	$\nu_2$ -Knickschwingung in der Submonolage bei 1-N <sub>2</sub> -Temperatur .....	218
5.3.6	Irreversibler Übergang zur 2D-Kondensat-Phase bei Erwärmung .....	220
5.4	Diskussion der Phasenumwandlung zwischen 2D-Gittergas und 2D-Kondensat ..	223
6.	Höchstauflösende Diodenlaserspektroskopie am System CO <sub>2</sub> -NaCl(001) .....	229
6.1	Vorbereitende Experimente .....	229
6.1.1	Die Leistungscharakteristik des InSb-Detektorelements .....	230
6.1.2	Das Emissionsverhalten der Laserdioden: Modenkarten .....	231
6.1.3	Die Polarisation der Diodenlaserstrahlung .....	236
6.1.4	Wellenzahlkalibrierung und Referenzgasspektren .....	237
6.1.5	Die Charakterisierung des Strahlprofils .....	243
6.2	Diodenlaserspektroskopie an der $\nu_2$ -Knickschwingung der Monolage .....	250
6.3	Messungen an der $\nu_3$ -Schwingung von CO <sub>2</sub> -NaCl(001) .....	261
6.3.1	Diodenlaserspektren der $\nu_3^-$ -Mode der Monolage .....	261
6.3.2	Einstrahlung mit maximaler Laserleistung .....	264
6.3.3	Diodenlaserspektroskopie in ATR-Geometrie .....	267
6.3.4	Diodenlaserspektren des 2D-Gittergases im Tieftemperaturlimit .....	270
6.3.5	Hole-Burning in den Spektren des 2D-Gittergases .....	272
6.3.6	Ein Erklärungsansatz für die irreversible resonante Beeinflussung des 2D-Gittergases .....	278
6.3.7	Geplante Experimente zur Einstrahlung mit dem Diodenlaser .....	281
7.	Ergebnisse der Spektrensimulationen .....	285
7.1	Das System CO <sub>2</sub> -NaCl(001) .....	285
7.1.1	Die ideale Monolage: Test des Optimierungsprogramms .....	286
7.1.2	Einfluß einzelner Simulationsparameter auf die $\nu_3$ -Spektren .....	295
7.1.3	Einfluß einzelner Simulationsparameter auf die $\nu_2$ -Spektren .....	307
7.1.4	Isotopomerenmischungen .....	319
7.1.5	Berechnung der IR-Spektren von 2D-CO <sub>2</sub> -Clustern .....	335
7.1.6	Nicht konstante Molekülwinkel: Verteilungen von $\vartheta$ und $\varphi_0$ .....	346
7.1.7	Statistische Verteilung der Singleton-Wellenzahl $\tilde{\nu}_{0,x}$ .....	353
7.1.8	Berechnung der Spektren von Multischichten .....	356
7.1.9	Berechnung der $\nu_3$ -Spektren der Monolage <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O-NaCl(001) .....	362
7.2	IR-Spektren verschiedener geordneter Adsorptionssysteme .....	365

7.2.1	Das System CO-NaCl(001) .....	365
7.2.2	Das System HN <sub>3</sub> -NaCl(001) .....	375
8.	Experimentelle Erfassung von Domänenverteilungen .....	395
8.1	Polarisations-IR-Spektroskopie bei senkrechtem Strahlungseinfall .....	395
8.2	Domänenverteilungen und ihr Einfluß auf die $\nu_2$ -Knickschwingung .....	408
8.3	Einfluß von Domänenverteilungen auf die Spektroskopie bei nicht-senkrechtem Strahlungseinfall .....	411
9.	CO <sub>2</sub> -KCl(001) – erste Untersuchungen an einem dem CO <sub>2</sub> -NaCl(001) verwandten System .....	415
9.1	Das Substrat KCl .....	415
9.2	Polarisations-IR-Spektroskopie bei verschiedenen Bedeckungen .....	418
9.3	SPA-LEED-Messungen an der Sättigungsphase .....	430
9.4	Diskussion .....	438
10.	Zusammenfassung und Ausblick .....	441
Anhang	.....	455
A.1	ATR-Spektroskopie bei beginnendem Multischichtenwachstum .....	455
A.2	$A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnisse und Verstärkungsfaktoren für ATR-Geometrie im Spektralbereich der $\nu_2$ -Knickschwingung von CO <sub>2</sub> .....	457
A.3	Dynamische Peakshifts in den Spektren der Monolage CO <sub>2</sub> -NaCl(001) infolge von Änderungen der Molekülwinkel $\vartheta$ und $\varphi_0$ .....	459
A.4	Isotopomerenmischungen bei verschiedenen Temperaturen .....	460
A.5	Berechnete $\nu_2$ -Spektren von Isotopomerenmischungen .....	462
A.6	Berechnete $\nu_3$ -Multischichtenspektren .....	464
A.7	Simulation von $\nu_2$ -Spektren bei statistischer Verteilung von $\vartheta$ .....	465
A.8	Simulierte Verteilungsfunktionen für $\varphi$ im System CO-NaCl(001) .....	467
A.9	$\nu_3$ -Spektren bei einseitiger CO <sub>2</sub> -Adsorption an Vorder- oder Rückseite des NaCl-Kristalls .....	468
A.10	SPA-LEED-Bilder der unbedeckten KCl(001)-Oberfläche sowie der Sättigungsphase CO <sub>2</sub> -KCl(001) als Funktion der Elektronenenergie .....	470
A.11	Verwendete Bezeichnungen wichtiger physikalischer Größen, Abkürzungen und Indizes .....	476
Referenzen	.....	479
Lebenslauf	.....	495

## Häufig verwendete Abkürzungen

2D, 3D:	zweidimensional, dreidimensional
Abb., Abbn.:	Abbildung, Abbildungen
AFM:	Atomic Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
ATR:	Attenuated Total Reflection (abgeschwächte Totalreflexion)
cps:	counts per second (Elektronenzählrate)
d.h.:	das heißt
DFT:	diskrete Fouriertransformation
etc., usw.:	et cetera, und so weiter
EZ:	Elementarzelle
Fkt.:	Funktion
FTIR, IR:	Fouriertransform-Infrarot, Infrarot
FWHM:	Full Width at Half Maximum (Halbwertsbreite)
Glg., Gln.:	Gleichung, Gleichungen
HAS:	Helium Atom Scattering (Helium-Atomstrahlstreuung)
HREELS:	High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy
i.d.R.:	in der Regel
IM:	Ionisationsmanometer
instr.:	instrumentell(e)
IZ:	Ionenzerstäuberpumpe
l-He:	flüssiges Helium
l-N <sub>2</sub> :	flüssiger Stickstoff
Laser:	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
LEED:	Low Energy Electron Diffraction (Beugung langsamer Elektronen)
ML:	Monolage
o.ä.:	oder ähnlich
PIRSS:	Polarization Infrared Surface Spectroscopy
Pol. (s- / p-):	Polarisation (senkrecht oder parallel zur Einfallsebene)
QMS:	Quadrupolmassenspektrometer
Res.:	Resolution (Auflösung)
RRZN:	Regionales Rechenzentrum für Niedersachsen
s., s.o.:	siehe, siehe oben
SNR:	Signal-to-Noise Ratio (Signal/Rausch-Verhältnis)
SPA-LEED:	Spot Profile Analysis of LEED
SRG:	Spinning Rotor Gauge (Gasreibungsmanometer)
STM:	Scanning Tunneling Microscopy (Rastertunnelmikroskopie)
Tab., Tabn.:	Tabelle, Tabellen
TPD:	Temperature Programmed Desorption
TSP:	Titan-Sublimationspumpe
UHV:	Ultrahochvakuum
UPS:	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie
vgl.:	vergleiche
XAES:	X-ray Induced Auger Electron Spectroscopy
XPS:	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Röntgen-Photoelektronenspektroskopie)

Vgl. auch Anhang A.11.



## 1. Einleitung

In den vergangenen Jahrzehnten haben sich die Festkörperoberflächen und ihre Wechselwirkungen mit Substanzen aus der Gasphase von einem Randbereich zu einem zentralen Feld wissenschaftlicher Forschung entwickelt. Das äußert sich u.a. in der wachsenden Zahl wissenschaftlicher Publikationen und allgemeiner Lehrbücher zu dieser Thematik [1-10]. Mit dem Aufschwung verbunden waren entscheidende Fortschritte bei der Präparation wohldefinierter Einkristallobereflächen, in der Ultrahochvakuumtechnik, bei den experimentellen Untersuchungsmethoden sowie in der Computertechnologie und folglich bei der Verarbeitung, der theoretischen Interpretation und der Voraussage bzw. Simulation von Meßergebnissen. Als Beispiele für häufig eingesetzte, sich ergänzende experimentelle Methoden seien oberflächen-sensitive Beugungsmethoden wie die *Beugung langsamer Elektronen* (LEED, evtl. mit Reflexprofilanalyse) und die *Heliumatomstrahlstreuung* (HAS), mikroskopische Methoden wie die *Rasterkraftmikroskopie* (AFM) und die *Rastertunnelmikroskopie* (STM) sowie spektroskopische Methoden wie die *Röntgen-Photoelektronenspektroskopie* (XPS), die *hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie* (HREELS) und nicht zuletzt die *Fouriertransform-Infrarot-Spektroskopie* (FTIR-Spektroskopie) genannt.

Oberflächen und insbesondere Reaktionen an ihnen sind von großer Bedeutung in der industriellen Produktion (heterogene Katalyse, Oberflächenbeschichtung, Passivierung, Lithographie, Mikroelektronik etc.) sowie im täglichen Leben (Korrosion, Benetzung etc.). Gegenstand dieser Arbeit ist die Verbesserung des grundlegenden physikalischen Verständnisses der molekularen Vorgänge an wohldefinierten, adsorbatbedeckten Isolaturoberflächen, die vor allem in den letzten zehn Jahren an Bedeutung gewonnen haben. Isolatoren, speziell Ionenkristalle, erlauben eine vergleichsweise einfache theoretische Beschreibung der Wechselwirkungen mit „einfachen“, chemisch weitgehend inerten Gasen, da es sich bei den herrschenden Kräften in erster Linie um *Coulomb*-, *Induktions*- und *van-der-Waals*-Kräfte handelt. In den Arbeitskreisen *Heidberg* und *Weiss* systematisch untersuchte Systeme waren z.B. CO<sub>2</sub>-NaCl(001) [11-33,363], CO-NaCl(001) [18,29,34-44], N<sub>2</sub>O-NaCl(001) [45,46], HN<sub>3</sub>-NaCl(001) [47-49], CH<sub>4</sub>-NaCl(001) [33,45,50], COS-NaCl(001) [45,51-54], H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-NaCl(001) [55,56], H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O-NaCl(001) [57-59], CO<sub>2</sub>-MgO(001) [24,27,60-65], CO-MgO(001) [66-68], CH<sub>4</sub>-MgO(001) [69], H<sub>2</sub>O-MgO(001) [63,69-72], NH<sub>3</sub>-MgO(001) [69], CO<sub>2</sub>-KBr(001) [73], CO-KBr(001) [73], C<sub>60</sub>-KBr(001) [73,74], SO<sub>2</sub>-CsF(001) [75,76] und CO<sub>2</sub>-CsF(001) [75,76]. In dieser Arbeit wird das Adsorbat CO<sub>2</sub>-NaCl(001) betrachtet, das als Modellsystem für die Physisorption einfacher Gase an Isolatoreinkristallobereflächen anzusehen ist. Ein „Modellsystem“ zeichnet sich aus durch:

- ◆ gute experimentelle Charakterisierung hinsichtlich Struktur, Thermodynamik, Dynamik, Diffusion und spektraler Eigenschaften,
- ◆ sehr gutes theoretisches Verständnis, Annäherung an ideale Verhältnisse,
- ◆ Eignung zur Anwendung bzw. Verfeinerung verschiedener experimenteller Methoden und theoretischer Modelle,
- ◆ Übertragbarkeit von Erkenntnissen und Erfahrungen auf andere Adsorbate.

Wie im Anschluß erläutert wird, treffen alle Punkte auf  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  zu, das neben  $\text{CO-NaCl}(001)$  als das am besten untersuchte Adsorptionssystem auf Isolatoren gilt. Außer von den Arbeitsgruppen *Heidberg* und *Weiss* wurde  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  von mehreren Gruppen mit Hilfe verschiedenster experimenteller und theoretischer Methoden studiert. Neben den Arbeiten von *Heidberg* et al. und *Weiss* et al. wurden umfangreiche experimentelle Arbeiten von *Ewing* et al. (PIRSS, darüber hinaus theoretische Rechnungen [77-83]) sowie *Henzler* et al. (SPA-LEED an  $\text{CO}_2$  auf epitaktischen NaCl-Filmen auf Ge(001) [84]) durchgeführt. Weitere experimentelle Untersuchungen sind die von *Umbach* et al. (UPS, XAES und TPD an  $\text{CO}_2$  auf epitaktischen Filmen auf Ge(001) [85,86]) sowie von *Scoles* et al. (HAS [87]). Hinzu kommen theoretische Arbeiten von *Girardet* et al. [88-94], *Jug* et al. [95-97], *Vigiani* et al. [98], *Jack* et al. [99], *Deprick* und *Julg* [100], *Chen* und *Schaich* [101] und *Rozenbaum* [102]. Es liegen weitgehend übereinstimmende Ergebnisse bzgl. Struktur und Energetik der Adsorbatphasen vor. Die Monolage ist, begünstigt durch das große Quadrupolmoment der  $\text{CO}_2$ -Moleküle, die nahezu identischen Gitterkonstanten von NaCl und festem  $\text{CO}_2$  und die Defektarmut der (001)-Spaltfläche, hochgeordnet.

Der Spektroskopie der  $\nu_3$ - und der  $\nu_2$ -Schwingung von  $\text{CO}_2$  auf der defektarmen, unrekonstruierten NaCl(001)-Oberfläche kam bei der Informationsgewinnung besondere Bedeutung zu. So wurde IR-spektroskopisch die Thermodynamik des Systems studiert und u.a. eine 2D-Phasenumwandlung 1. Ordnung gefunden. Desweiteren wurde die Diffusion isolierter  $\text{CO}_2$ -Moleküle beobachtet. Von den Ergebnissen für  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  ausgehend wurde auch für andere Adsorbate ein 2D-Gas postuliert. Eine entsprechende Phase konnte inzwischen bei  $\text{CO-NaCl}(001)$  [37] und bei  $\text{CO}_2\text{-MgO}(001)$  [63] nachgewiesen werden.  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  war unter den ersten Adsorptionssystemen, an denen die Beugung langsamer Elektronen außer an epitaktisch auf einem leitenden Material (hier Ge(001)) aufgewachsenen NaCl(001)-Filmen auch an NaCl(001)-Einkristallspaltflächen durchgeführt wurde [45]. Abgesehen von den internen Schwingungsmoden der  $\text{CO}_2$ -Moleküle auf NaCl(001) wurden auch die externen Moden experimentell (HAS) und theoretisch betrachtet.

Die IR-Spektroskopie (s. z.B. [103]) hat gegenüber vielen anderen experimentellen Methoden den Vorteil, daß sie nicht-destruktiv ist, d.h. die Wechselwirkung der Strahlung mit dem

Adsorbat führt zumindest bei geringen spektralen Leistungsdichten zu keinen detektierbaren irreversiblen Veränderungen bzw. zur Zerstörung von Adsorbat oder Substratoberfläche. Hinzu kommt, daß die verwendeten Isolatoreinkristallsubstrate im mittleren Infrarot transparent sind und Transmissionsmessungen erlauben, so daß die Zahl der mit der Strahlung wechselwirkenden Adsorbatteilchen sich um den Faktor der transmittierten Grenzflächen erhöht.

In der Vergangenheit, in der als geeignete Geräte zur Aufzeichnung von IR-Spektren in erster Linie relativ schlecht auflösende Gitterspektrometer zur Verfügung standen, wurden IR-spektroskopische Untersuchungen vor allem an auf Einkristallobereflächen aufgedampften Kochsalz-Filmen durchgeführt, welche bei geeigneter Präparationstechnik große spezifische Oberflächen haben, so daß bei Adsorption die Zahl der Teilchen im Strahlengang signifikant erhöht ist (für  $\text{CO}_2\text{-NaCl(Film)/NaCl(001)}$  s. [11,12,104-107]). Nachteilig wirkt sich aus, daß derartige Salzfilme eine nur wenig definierte Oberflächenstruktur haben und extrem defektreich sind. Die Defekte wirken einer möglichen hohen Ordnung innerhalb der Adsorbatschicht entgegen, weshalb Salzfilme nur bedingt als Modellobereflächen geeignet sind.

Die FTIR-Spektroskopie verbindet eine hohe Detektionsempfindlichkeit mit einer großen spektralen Auflösung, so daß relativ intensitätsschwache und gleichzeitig sehr scharfe IR-Absorptionen von unimolekularen Schichten auf Einkristallobereflächen gemessen werden können. So wurden die bislang schärfsten Absorptionen mit Linienbreiten von teilweise weniger als  $0.1\text{ cm}^{-1}$  an einigen Adsorbaten auf Isolatoreinkristallobereflächen gefunden ( $\text{CO}_2\text{-NaCl(001)}$ ,  $\text{CO-NaCl(001)}$  [18]). Linienbreiten von weniger als  $1\text{ cm}^{-1}$  wurden häufig, in einigen Fällen sogar an Metall- [108,109] und Halbleitoberflächen [110], beobachtet. In einzelnen Messungen an Einkristallobereflächen wurden Bedeckungen von 0.2 % der Monolage detektiert [30].

Im Gegensatz zu Metallen (für  $\text{CO}_2$  auf Metallen s. z.B. [111]) kann zudem bei Isolatoreinkristallobereflächen mit linear polarisierter IR-Strahlung die Orientierung der adsorbierten Moleküle bestimmt werden: Die auf Metallen gültige Oberflächenauswahlregel [112,113], nach der nur schwingende Dipole mit einer Komponente senkrecht zur Oberfläche Licht absorbieren können, gilt auf Isolatoren nicht, da kein zum molekularen Dipolmoment antiparalleles, vom Betrag gleichgroßes Bilddipolmoment an der Substratoberfläche existiert.

Bei bestimmten Adsorptionssystemen stößt die FTIR-Spektroskopie in Transmissionsgeometrie an ihre Grenzen. Beispielsweise ist die induzierte IR-Aktivität von  $\text{H}_2$  auf  $\text{NaCl(001)}$  so gering, daß in Transmissionsgeometrie bisher kein Nachweis gelang. Abhilfe konnte mittels Spektroskopie in Totalreflexionsgeometrie geschaffen werden [55,114], bei der sehr einfach eine innere Multireflexion zu realisieren und eine entsprechende Signalverstärkung zu erreichen ist [115-119]. Bei Totalreflexion tritt (ohne Adsorbat) im Mittel keine Energie durch die Grenzfläche, jedoch existiert auf der Außenseite des Kristalls ein exponentiell mit der Entfernung zur Grenzfläche abnehmende elektrische Feldstärke, so daß ein Adsorbat eine Absorption

und somit Strahlungsabschwächung bewirken kann (ATR, *Attenuated Total Reflection*). Bei inneren Einfallswinkeln in der Nähe des Grenzwinkels der Totalreflexion kommt es zu einer signifikanten Verstärkung bestimmter Feldstärkekomponenten, so daß eine zusätzliche Verbesserung der Empfindlichkeit zu erzielen ist. Es läßt sich eine Vielzahl verschiedener, an die experimentellen Erfordernisse angepaßter IRE-Geometrien (engl. *Internal Reflection Element*) realisieren [117]. Die Methode ist nicht auf die Anwendung bei der Untersuchung von Adsorbaten oder Substanzen in flüssiger Lösung beschränkt, die Einsetzbarkeit reicht vielmehr bis hin zur quantitativen Analyse und zur Überwachung von industriellen Prozessen [117]. In dieser Arbeit wird die ATR-Spektroskopie für systematische Experimente am System CO<sub>2</sub>-NaCl(001) benutzt, womit u.a. wichtige Voraussetzungen für das Studium anderer Adsorbate an Isolatoreinkristallobereflächen geschaffen werden.

Die zweite in dieser Arbeit benutzte spezielle experimentelle Methode ist die Diodenlaserspektroskopie, bei welcher als Anregungsquelle die von einem Halbleiterlaser emittierte IR-Strahlung dient. Mit der monochromatischen Laserstrahlung erreicht man eine hohe spektrale Auflösung bei beachtlicher Detektionsempfindlichkeit. Dementsprechend wurde die Diodenlaserspektroskopie bislang vor allen Dingen bei der Spektroskopie reiner Gase [120-123] und bei der Gasanalytik eingesetzt [124-126]. In einigen Arbeiten wurde die Anwendung der IR-Reflexions-Absorptionsspektroskopie (IRRAS) von Adsorbaten auf Metalloberflächen beschrieben [127-135]. Zusammen mit den Untersuchungen von *Grunwald* an CO-NaCl(001) [37] stellen die hier vorgestellten Untersuchungen an CO<sub>2</sub>-NaCl(001) die ersten umfangreichen und systematischen experimentellen Arbeiten über Adsorbate auf Isolatoreinkristallobereflächen mit einem Diodenlaserspektrometer dar.

Die Diodenlaserspektroskopie hat einige Nachteile, die ihre Eignung für die Untersuchung von Adsorbaten relativieren, nämlich die enge Begrenzung der kontinuierlich durchstimmbaren Spektralbereiche, die instrumentell bedingte Notwendigkeit, bei fester Polarisation zu messen, sowie die aufwendige Vor- und Nachbereitung der Experimente. Der Einsatz des Diodenlaserspektrometers für die Spektroskopie lohnt sich in Anbetracht der Leistungsfähigkeit mittlerweile zur Verfügung stehender höchstauflösender FTIR-Spektrometer nur, wenn man es mit Adsorbaten zu tun hat, in deren Spektren besonders scharfe Absorptionslinien auftreten, deren Linienformen untersucht werden sollen. Die im Vergleich zu den Strahlungsquellen der FTIR-Spektrometer hohe spektrale Leistungsdichte erlaubt jedoch unter bestimmten Bedingungen den Einsatz in *Hole-Burning*- [137] oder *Doppelresonanz*-Experimenten [138], in denen das Adsorbat durch die IR-Anregung in meßbarem Ausmaß reversibel oder irreversibel chemisch oder physikalisch verändert wird (für *Hole-Burning* s. z.B. [139-142]). Erste derartige Experimente wurden von *Grunwald* und *Traeger* an der Monolage CO-NaCl(001) durchgeführt [37,143], in dieser Arbeit erfolgen erste Versuche am System CO<sub>2</sub>-NaCl(001).

Bedingt durch den hohen Ordnungsgrad vieler der oben genannten Adsorbate auf Einkristalloberflächen sind die zugehörigen Schwingungsspektren nicht durch inhomogene Effekte, sondern durch dynamische Dipol/Dipol-Wechselwirkungen dominiert. Die Moleküle schwingen kollektiv, wobei aufgrund der im Vergleich zu den Dimensionen der Elementarzellen sehr großen Wellenlänge der IR-Strahlung nur ein vernachlässigbarer Impulsübertrag parallel zur Oberfläche erfolgt. Die große Bedeutung der lateralen dynamischen Wechselwirkungen für die Schwingungsspektren wurde bereits bei der Untersuchung von Adsorbaten auf Metalloberflächen erkannt [144-146]. Die dynamische Kopplung führt in den Spektren nicht nur zu dynamischen Shifts einzelner Absorptionen, sondern bei Existenz translatorisch inäquivalenter Moleküle in der Elementarzelle zu sog. Korrelationsfeld- oder *Davydov*-Aufspaltungen, die u.U. bei in der Gasphase entarteten Moden bzw. bei Existenz energetisch unterschiedlicher Adsorptionsplätze mit Lagesymmetrieaufspaltungen kombiniert sind.

Die dynamischen Dipol/Dipol-Wechselwirkungen lassen sich vergleichsweise einfach mittels eines Modells auf Basis der klassischen Elektrodynamik quantitativ erfassen, ohne daß die strukturbestimmenden statischen Wechselwirkungen explizit in der Rechnung berücksichtigt werden müssen. Das in dieser Arbeit eingesetzte Modell wurde von *Mahan* und *Lucas* [144] für die Berechnung der Spektren von Adsorbaten mit identischen, senkrecht zur Oberfläche orientierten molekularen Dipolen vorgestellt, *Persson* et al. [145,147,148] bzw. *Kampshoff* [29] haben es weiterentwickelt, um Isotopomerenmischungen sowie Phasenrelaxationsprozesse zu beschreiben bzw. translatorisch nicht äquivalente Moleküle berücksichtigen zu können. Die Polarisationsabhängigkeit geht in die Rechnungen über das Skalarprodukt aus dem dynamischen Dipolmoment und dem anregenden elektrischen Strahlungsfeld an der Oberfläche ein. Letzteres ergibt sich in dem verwendeten Zwei-Schichten-Modell aus den *Fresnel*-Gleichungen für Reflexion und Transmission [149,150] und wird allein durch den Brechungsindex des Substrats sowie Polarisations- und Einfallrichtung der IR-Strahlung bestimmt. Mit den entsprechenden Gleichungen lassen sich die IR-Spektren als Funktion struktureller und molekularer Parameter sowie der Domänenverteilung simulieren, was in erster Linie an der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  demonstriert wird. Dabei werden nicht nur ideal geordnete Lagen, sondern als Erweiterung des Modells Abweichungen vom Idealfall anhand der statistischen Variation von Parametern diskutiert. Die bei den Spektrensimulationen am  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  gemachten Erfahrungen werden beispielhaft auf die Adsorbate  $\text{CO-NaCl}(001)$  und  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(001)$  übertragen.

Wegen der sehr guten IR-spektroskopischen Charakterisierung der Adsorbatphasen, insbesondere der Monolage, können die Spektren von  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  benutzt werden, um frisch präparierte oder zwischenzeitlich z.B. durch Adsorption anderer Adsorptive wie  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{NH}_3$  behandelte  $\text{NaCl}(001)$ -Flächen hinsichtlich ihrer Qualität (Defektstruktur) qualitativ, in Zukunft evtl. sogar quantitativ, zu beurteilen. Entsprechende erste Untersuchungen wurden

von *Kühnemuth* ( $\text{H}_2\text{O}$ -Adsorption, laserinduzierte Oberflächendefekte sowie Aufdampfung geringer Mengen  $\text{NaCl}$  [30]), *Rugullies* ( $\text{H}_2\text{O}$ -Adsorption sowie Einfluß elektrischer Entladungen [57]), *Dohrmann* (Adsorption von Alkalimetallen [51]) und *Weiss* (Einfluß von Elektronenbeschuß bei SPA-LEED-Messungen [45]) ausgeführt. Zur Beurteilung der Oberflächenqualität bzw. Defektstruktur gehört die quantitative Erfassung von Domänenungleichverteilungen, wie sie bereits in verschiedenen Adsorptionssystemen nachgewiesen wurden ( $\text{CO}_2$ - $\text{NaCl}(001)$  [30,151],  $\text{CO}$ - $\text{NaCl}(001)$  [37],  $\text{HN}_3$ - $\text{NaCl}(001)$  [48],  $\text{CO}_2$ - $\text{MgO}(001)$  [61,62,64] etc.). Die Bestimmung der Domänenverteilung erfolgte dort spektroskopisch bei senkrechtem Strahlungseinfall. In dieser Arbeit wird die Methode am System  $\text{CO}_2$ - $\text{NaCl}(001)$  verfeinert und ergänzt. Außerdem wird die Domänenverteilung an einer Phase im System  $\text{CO}_2$ - $\text{KCl}(001)$  untersucht, über das bislang so gut wie keine experimentellen Erkenntnisse vorliegen.

Die Bedeutung des Verständnisses der Wechselwirkung von  $\text{KCl}$ -Oberflächen mit verschiedenen Adsorptiven wächst in jüngster Zeit, zumal  $\text{KCl}$  ein begehrtes Produkt bei der industriellen Salzgewinnung ist. Die Trennung von  $\text{KCl}$  und  $\text{NaCl}$  in industriellem Maßstab wird neuerdings unter Anwendung elektrostatischer Felder im sog. *ESTA*<sup>®</sup>-Verfahren (Patent: *Kali und Salz AG*) durchgeführt. Dabei wird ausgenutzt, daß es bei intensivem Kontakt der miteinander vermischten  $\text{KCl}$ - und  $\text{NaCl}$ -Kristallite bei Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit und bestimmten Konditionierungsmitteln, welche auf den Kristalliten adsorbieren, zu gegensinniger elektrischer Aufladung kommt [152-158].

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert: In Abschnitt 2 werden die experimentellen Grundlagen der an den Systemen  $\text{CO}_2$ - $\text{NaCl}(001)$  und  $\text{CO}_2$ - $\text{KCl}(001)$  durchgeführten Messungen dargelegt. In Abschnitt 3 schließt sich die Vorstellung von Adsorptiv und  $\text{NaCl}$ -Substrat sowie die Diskussion der grundlegenden Kenntnisse über das Adsorbat  $\text{CO}_2$ - $\text{NaCl}(001)$  an. Zusätzlich wird ein im Rahmen dieser Arbeit ausgeführtes Experiment zur isothermen  $\text{CO}_2$ -Desorption von  $\text{NaCl}(001)$  diskutiert. Die Gleichungen zur Spektrenauswertung sowie zur Simulation polarisierter Spektren auf Basis der klassischen Elektrodynamik sind in Abschnitt 4 zusammengestellt und erläutert. In diesem Zusammenhang werden analytische Ausdrücke zur Berechnung der Peakfrequenzen und integralen Absorptionen der fundamentalen IR-aktiven Schwingungen im Adsorbat vorgestellt und angewandt. In Abschnitt 5 werden die Ergebnisse der ATR-Experimente an der  $\text{CO}_2$ -Monolage und am  $\text{CO}_2$ -2D-Gittergas auf  $\text{NaCl}(001)$  präsentiert. Abschnitt 6 enthält die Resultate der Messungen mit dem Diodenlaserspektrometer; dort werden auch die Hole-Burning-Experimente am 2D-Gittergas  $\text{CO}_2$ - $\text{NaCl}(001)$  analysiert. Abschnitt 7 ist den Spektrensimulationen an den Systemen  $\text{CO}_2$ - $\text{NaCl}(001)$ ,  $\text{CO}$ - $\text{NaCl}(001)$  und  $\text{HN}_3$ - $\text{NaCl}(001)$  gewidmet. In Abschnitt 8 werden am Beispiel von  $\nu_3$ - und  $\nu_2$ -Spektren Domänenverteilungen im System  $\text{CO}_2$ - $\text{NaCl}(001)$  studiert. In Abschnitt 9 erfolgt die Darstellung der IR-spektroskopischen und Elektronenbeugungsexperimente am System  $\text{CO}_2$ - $\text{KCl}(001)$ .

## 2. Experimentelle Grundlagen

Bevor in Abschnitt 3 mit der zusammenhängenden Diskussion des Adsorptionssystems  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  begonnen wird, soll an dieser Stelle ein Überblick über die bei den eigenen Experimenten eingesetzten Großgeräte gegeben werden. Dazu gehören einerseits zwei Ganzmetall-Ultrahochvakuum-Pumpstände, in denen die Adsorbate präpariert und zur Untersuchung bei verschiedenen Temperaturen bis hinab zu 10 K bereitgestellt wurden, andererseits mehrere Infrarotspektrometer, mit denen die IR-aktiven Schwingungen des Adsorbats polarisationsabhängig spektroskopiert wurden, sowie ein Gerät zur Messung der Beugung langsamer Elektronen (LEED), welches der Bestimmung der Adsorbatgeometrie bzw. -symmetrie im System  $\text{CO}_2\text{-KCl}(001)$  diene. Alle Geräte wurden bereits an anderen Stellen ausführlich beschrieben. Hier erfolgt daher nur eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Eigenschaften bzw. der für diese Arbeit relevanten Einsatzmöglichkeiten.

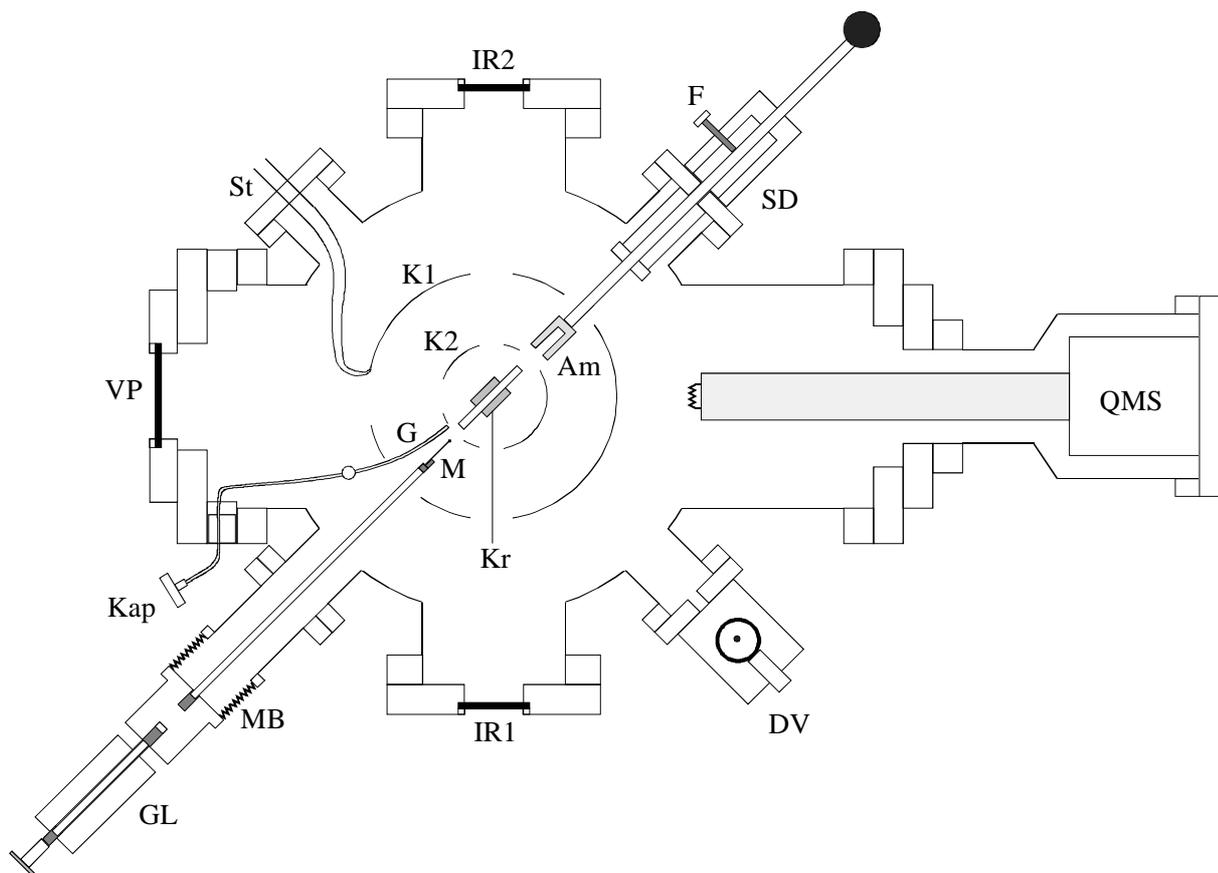
### 2.1 Der UHV-Pumpstand I

Beim ersten der Ultrahochvakuum-Pumpstände, hier als UHV-Pumpstand I bezeichnet, handelt es sich um ein im wesentlichen von der Fa. *Varian* erworbenes und an die experimentellen Erfordernisse angepaßtes System, das aus einer Experimentierkammer und einem separaten Gaseinlaßteil besteht. Das Gerät wurde für die Untersuchungen am System  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  benutzt. Eine ausführliche Darstellung des Aufbaus ist z.B. bei *Kühnemuth* zu finden [30].

#### 2.1.1 Rezipient, Gaseinlaß und Vakuumerzeugung

Der Rezipient ist aus Edelstahl gefertigt und mit zahlreichen CF-Flanschen unterschiedlichen Durchmessers auf zwei ca. 15 cm voneinander entfernten Ebenen versehen. Abb. 2.1 zeigt eine Querschnittzeichnung des Rezipienten in Höhe der (oberen) IR-Meßebeine. Ein- und Auskopplung des IR-Strahls geschehen durch einander gegenüberliegende KBr-Fenster von

50 mm Durchmesser und 5 mm Dicke (Fa. *Korth*). Die Scheiben sind zur Vermeidung von störenden Interferenzen leicht angeschrägt, wobei der Keilwinkel 2 mrad beträgt. Ein drittes nicht angeschrägtes KBr-Fenster, in Abb. 2.1 als Viewport bezeichnet, dient u.a. zur Kontrolle von Drehungen des Probenhalters mit Hilfe einer von oben in den Rezipienten hineinragenden kombinierten Schiebe/Drehdurchführung während der Experimente sowie von Bewegungen der Komponenten der *in-situ*-Kristallspaltapparatur (s. Abschnitt 2.1.4) bei der Probenvorbereitung. Alle IR-Fenster sind mit Indium abgedichtet.



K1	äußerer Kühltisch aus Cu	QMS	Quadrupolmassenspektrometer
K2	innerer Kühltisch aus Cu (mit Gold beschichtet)	IR1, IR2	IR-Fenster
M	Spaltklinge	VP	Viewport
Am	Amboß	St	Stromdurchführung
SD	Schiebedurchführung (Amboß)	G	Glasende der Kapillare
F	Feststellschraube	Kap	Metallrohr zur kapillaren Dosierung
GL	Gleitlager für Spaltklinge	DV	Dosierventil für integrale Dosierung (untere Meßebeene)
MB	Membranbalg	Kr	NaCl-Einkristall im Cu-Probenhalter

Abb. 2.1: Schnitt durch die IR-Meßebeene des UHV-Pumpstands I mit eingebauter *in-situ*-Kristallspaltapparatur (Erläuterungen im Text).

Das Ultrahochvakuum wird im Rezipienten mit Hilfe einer Ionenzerstäuberpumpe (IZ) der Fa. *Varian* aufrecht erhalten. Die nominelle Saugleistung dieser Pumpe, die sich durch ein Plattenventil von der Hauptkammer abtrennen läßt, beträgt 110 l/s. Bei Bedarf kann für einen Zeitraum von typischerweise 20 s eine mittels flüssigem Stickstoff (l-N<sub>2</sub>) kühlbare Titansublimationspumpe (TSP) der Fa. *Varian* mit einer Saugleistung von 1000 l/s zugeschaltet werden. Mit beiden Pumpen sind nach einer Ausheizzeit von drei bis sechs Tagen Enddrücke unter 10<sup>-10</sup> mbar zu erzielen. Für die Ausheizprozedur wird der gesamte Pumpstand mit dünnen Metallblechen umgeben, so daß eine isolierende Box entsteht. Die Heizung erfolgt mit einer Reihe von außen am Rezipienten und an der IZ befestigten Heizelementen. Eine einfache Regelungseinheit stellt sicher, daß die Heiztemperatur nicht den durch den Schmelzpunkt von Indium (156.6°C [159]) gegebenen Maximalwert überschreitet. Die für den Betrieb von IZ und TSP notwendige Vorevakuierung des Rezipienten wird mit Hilfe einer mobilen Kombination aus Turbomolekularpumpe (Fa. *Pfeiffer Vakuumtechnik*) und Ölrotationspumpe durchgeführt.

Auch im separaten Gaseinlaß ist zur standardmäßigen Vakuumerhaltung eine IZ (NIZ 2, Fa. *Leybold*, Saugleistung 30 l/s) vorgesehen. Nach [106] wird damit ein Enddruck von weniger als 5·10<sup>-9</sup> mbar erreicht. Der Gaseinlaßteil besteht aus einer Anordnung von DN 35 CF-Kreuz- und T-Stücken aus Edelstahl, an denen insgesamt sechs nach außen orientierte UHV-Dosierventile angebracht sind. Auf der Hochdruckseite jedes Ventils ist ein Glas/Metall-Übergang befestigt, so daß die in vakuumdichten Glaskolben mit einem Volumen von typischerweise 500 ml gelieferten Gase mittels Aneinanderschmelzen der Glasendstücke problemlos an das System anzuschließen sind. Um die Glaskolben zu öffnen und die Gase bei abgetrennter IZ in den Gaseinlaß einlassen zu können, müssen von außen mit Hilfe eines Magneten Trümmerventile geöffnet werden. Abgesehen davon besteht die Möglichkeit, gängige Gase wie natürliches CO<sub>2</sub> oder CO, die in Druckdosen mit einem Fülldruck von 10 bar geliefert werden, über eine separat evakuierbare Anordnung aus *Swagelok*-Komponenten und ein Eckventil in den Gaseinlaß einzufüllen. Die Dosierung von Gas in den Rezipienten erfolgt entweder *integral* über ein UHV-Dosierventil unterhalb der IR-Meßebeine oder *differentiell* bzw. *kapillar* über ein zweites UHV-Dosierventil, an dem ein langes Metallrohr von geringem Querschnitt befestigt ist, welches seinerseits in einem direkt auf die Probe im Rezipienten gerichteten, konisch zulaufenden Glasröhrchen endet. Die Kapillardosierung erlaubt z.B. im Fall der Adsorption von CO<sub>2</sub> auf NaCl(001) bei nicht zu hoher Temperatur die Präparation einer Monolage auf der einen und nach Drehen des Probenhalters um 180° auf der anderen Kristallseite, ohne daß der Basisdruck im Rezipienten durch die Anwesenheit größerer Gasmengen auf den kalten Metallflächen des Kryostaten auch nach Beendigung der Gaszufuhr signifikant erhöht bleibt.

## 2.1.2 Gesamt- und Partialdruckmessung

Für die Gesamtdruckmessung im Rezipienten unterhalb von  $p_{\text{ges}} \approx 10^{-4}$  mbar steht ein Ionisationsmanometer (IM) der Fa. *AML*, welches in der unteren Ebene angeordnet ist, zur Verfügung. Zwischen  $10^{-1}$  und  $10^{-6}$  mbar, d.h. beispielsweise während der Evakuierung des Rezipienten nach einem Umbau, ist stattdessen ein Gasreibungsmanometer (SRG, Fa. *MKS Instruments*) zu benutzen. Ein zweites SRG stellt eine gute Ergänzung zu dem für die Druckmessung im Gaseinlaß vorgesehenen Pirani-Manometer (Fa. *VG Instruments*) dar. I.d.R. erweist es sich als notwendig, ein IM durch Vergleich des am Netzgerät angezeigten Wertes  $p_{\text{IM}}$  z.B. mit dem als korrekt vorausgesetzten SRG-Druck im sich überschneidenden Druckbereich zu eichen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde mittels dieser Methode ein Faktor  $F_{\text{IM}}$  von 1.2 abgeschätzt, mit welchem die primären Meßwerte geringfügig nach oben zu korrigieren waren. Die Gaszusammensetzung wird schließlich mit einem in der IR-Meßebeine angeflanschten Quadrupolmassenspektrometer (QMS *SXP 500*) der Fa. *VG Instruments* analysiert. Der Partialdruck  $p_i$  der Gaskomponente  $i$  ergibt sich unter der Annahme, daß Gesamtdruck und Gaszusammensetzung in den Analysenräumen von IM und QMS gleich sind, nach Glg. (2.1):

$$p_i = p_{\text{IM}} \cdot F_{\text{IM}} \cdot \frac{f_i \cdot \sum_j I_{i,j}}{\sum_{i,j} I_{i,j}} \quad (2.1)$$

In dieser Beziehung ist  $I_{i,j}$  der vom Fragment  $j$  der Komponente  $i$  hervorgerufene Ionenstrom, welcher proportional zur integralen Intensität des entsprechenden Peaks bzw. Peakanteils im Massenspektrum ist. Näherungsweise wird gewöhnlich anstatt der integralen die maximale Intensität eingesetzt.  $f_i$  bezeichnet einen gasartspezifischen Korrekturfaktor, mit dem man der Tatsache Rechnung trägt, daß die Moleküle der Sorte  $i$  eine andere Ionisierungswahrscheinlichkeit aufweisen als die Moleküle des Bezugsgases  $N_2$  ( $f_{N_2} = 1$  per Definition bei dem benutzten IM). Bei einer Energie der stoßenden Elektronen von 100 eV beträgt der Korrekturfaktor  $f_{\text{CO}_2}$  von  $\text{CO}_2$  nach [160] 0.71; die Ionisierungswahrscheinlichkeit von  $\text{CO}_2$  ist folglich um den Faktor  $1/f_{\text{CO}_2} = 1.41$  größer als die von  $N_2$ . Berücksichtigt man, daß  $\text{CO}_2$  unter bestimmten experimentellen Bedingungen ein praktisch konstantes Zerfallsmuster zeigt (s. Tab. 2.1), so kann man in Glg. (2.1) die häufig schwer direkt zu erfassende Summe der Ionenströme von  $\text{CO}_2$  durch  $c \cdot I_{\text{sp}}$  ersetzen, wobei  $I_{\text{sp}}$  einem allein für  $\text{CO}_2$  charakteristischen Peak (i.d.R. nimmt man den Hauptpeak bei  $M/e = 44$ ) und  $c$  dem konstanten Verhältnis von  $I_{\text{sp}}$  zur Summe

$\sum I_{\text{CO}_2,j}$  entspricht ( $c \approx 1.25$  nach [151]). Bei Gesamtdrücken oberhalb von  $10^{-8}$  mbar als Resultat einer  $\text{CO}_2$ -Dosierung ausgehend von einem Basisdruck von  $\leq 10^{-10}$  mbar ist die relative Konzentration der übrigen Gase im Rezipienten so klein, daß sich in erster Näherung der  $\text{CO}_2$ -Druck allein durch Multiplikation von  $p_{\text{IM}}$  mit  $F_{\text{IM}}$  und  $f_{\text{CO}_2}$  berechnen läßt.

M/e	12 ( $\text{C}^+$ )	16 ( $\text{O}^+$ )	28 ( $\text{CO}^+$ )	44 ( $\text{CO}_2^+$ )	Quelle
$I_{\text{rel}}$ [%]	4	8	12	100	[30]
$I_{\text{rel}}$ [%]	3	6	7	100	[160]
$I_{\text{rel}}$ [%]	3	9	7	100	diese Arbeit

Tab. 2.1: Fragmentierungsmuster von  $\text{CO}_2$  bei der Massenspektroskopie. Nachweisprinzip: Elektronenstoßionisation, eingestellte Elektronenenergie 70 eV.  $I_{\text{rel}}$  ist die auf das Hauptfragment bezogene Intensität.

### 2.1.3 Erzeugung und Messung tiefer Temperaturen

Die Kühlung der zu untersuchenden Probe erfolgt mit Hilfe eines auf den Rezipienten aufgesetzten feststehenden *Badkryostaten*, dessen ursprüngliche Konstruktion von Hoge [106] durchgeführt wurde (s. Abb. 2.2). Der Kryostat beinhaltet einen Tank, welcher der Aufnahme von die Kühlung herbeiführenden verflüssigten Gasen dient. Der Tank, dessen Volumen etwa 2.3 l beträgt, besteht im Prinzip aus zwei ineinandergestellten Edelstahlzylindern, so daß in der Mitte eine Öffnung verbleibt, welche die Verlängerung der erwähnten kombinierten Schiebe/Drehdurchführung aufnehmen kann. Der ringförmige Boden des Tanks ist zwecks einer guten Wärmeleitfähigkeit aus *OFHC-Kupfer* (**O**xxygen **F**ree **H**igh **C**onductivity) gefertigt und mit den Edelstahlzylindern fest verschraubt, wobei die UHV-Dichtigkeit durch CF-Schneiden gewährleistet wird. Unten hat der Boden die Form eines Konus. Auf diese Weise kann problemlos ein genau passendes bewegliches Gegenstück (ebenfalls aus OFHC-Kupfer) aufgenommen werden, welches am unteren Ende des Verbindungsrohres zur kombinierten Durchführung angebracht ist. Im abgesenkten Zustand ist das Gegenstück frei drehbar, sofern man von den Einschränkungen infolge der notwendigen Verkabelung absieht. Durch manuelles Anziehen der Schiebedurchführung geht diese Beweglichkeit verloren; dafür wird ein für die Experimente im Rahmen dieser Arbeit hinreichender thermischer Kontakt zum Kühlmittelreservoir hergestellt.

Muß die Probe während des Experiments gedreht werden, so ist wegen des zwischenzeitlichen Kontaktverlustes mit einem geringen Temperaturanstieg zu rechnen, was sich bei schnellem Arbeiten allerdings nicht negativ auswirkt. Der Innentank ist konzentrisch von einem zweiten Tank mit einem Volumen von ca. 4 l umgeben. Die Füllung dieses Außentanks mit  $l\text{-N}_2$  bewirkt eine Abschirmung des Innentanks vor thermischer Strahlung. Das stellt eine wichtige Voraussetzung dar, wenn man einen extrem hohen Heliumverbrauch bei der Erzeugung tiefster Temperaturen mittels Einleitung von flüssigem Helium ( $l\text{-He}$ ) in den Innentank vermeiden will.

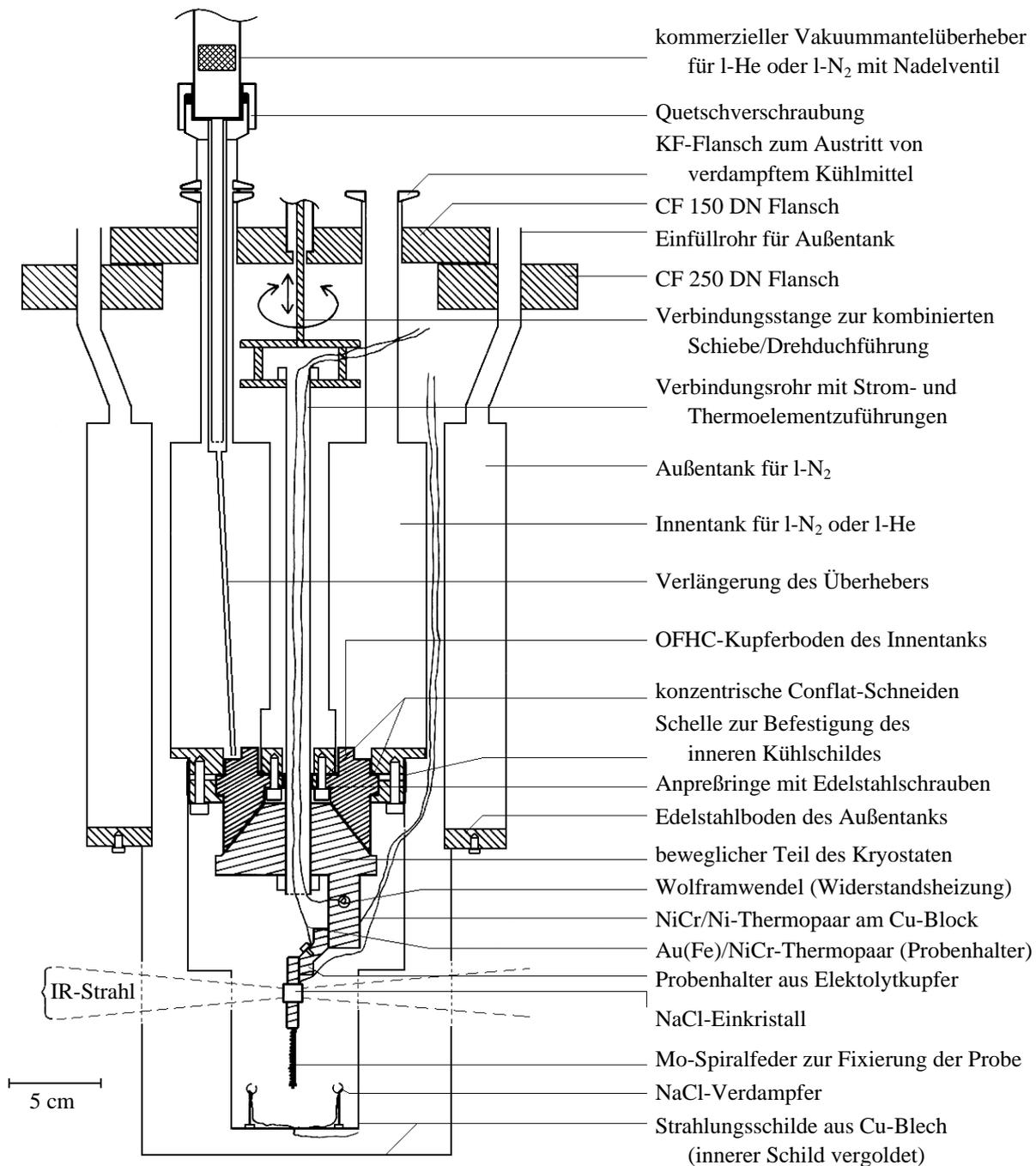


Abb. 2.2: Kryostat mit Außentank für  $l\text{-N}_2$ , Innentank für  $l\text{-He}$  mit eingesetztem Überheber, Probenhalter mit NaCl-Kristall sowie beiden Strahlungsschilden nach [30].

Damit auch der Probenhalter vor thermischer Strahlung weitgehend abgeschirmt wird, ist am Edelstahlboden des Außentanks ein unten geschlossener zylinderförmiger Strahlungsschild aus 2 mm dickem Kupferblech festgeschraubt. Bei Bedarf kann am beweglichen Teil des Kryostaten mittels einer Edelstahlschelle und zweier Sicherungsschrauben ein weiterer Strahlungsschild aus mit Gold beschichtetem Kupfer befestigt werden. Beide Schilde sind in Höhe des Probenhalters mit gegenüber den Experimenten von *Kühnemuth* [30] geringfügig vergrößerten Öffnungen für die IR-Strahlung, die Komponenten der Spaltapparatur und den Viewport versehen, wodurch die Abschirmung vermindert wird. Trotzdem lassen sich mit dieser Anordnung bei optimiertem Heliumfluß am Probenhalter Temperaturen bis hinab zu etwa 10 K erreichen. Höhere Werte bis hinauf zu Temperaturen oberhalb des Siedepunkts von Stickstoff kann man sehr einfach einstellen, indem man den Heliumstrom mittels Reduzierung der Pumpleistung der Helium-Förderpumpe und partieller Schließung des Nadelventils am Überheber anpaßt sowie mit der Widerstandsheizung, die innerhalb der nach unten gerichteten vergoldeten Verlängerung des beweglichen Kryostatenteils untergebracht ist, moderat gegenheizt (vgl. Abb. 2.2). Bei der Widerstandsheizung handelt es sich um einen Wolframdraht von 0.2 mm Durchmesser, der auf einem Keramikröhrchen aufgewickelt ist und von einer Halterung aus Korund elektrisch isoliert in einer durchgehenden Bohrung des Kupferblocks zentriert wird.

Die Messung der erzeugten tiefen Temperaturen erfolgt mit einer Reihe von Thermo-Elementen. Die wichtigsten Daten lieferte im Rahmen der Experimente dieser Arbeit ein Au(Fe)/NiCr-Element, dessen externe Kontaktstelle oberhalb des eingebauten Kristalls am Probenhalter befestigt war. Darüberhinaus standen zwei NiCr/Ni-Thermopaare zur Verfügung, die allerdings nicht bei Temperaturen unterhalb derjenigen des flüssigen Stickstoffs einzusetzen waren. Als unzureichend hat sich die Eichung der Thermo-Elemente mit Hilfe verschiedener Fixpunkte (Raumtemperatur, Eis / Wasser, flüssiger Stickstoff bei Normaldruck) erwiesen, welche gewöhnlich vor dem Einbau des Kryostaten in den Rezipienten durchgeführt wird. Daher wurde zusätzlich eine Temperaturskalierung anhand des Vergleichs von Peakfrequenzen aus gemessenen Adsorbatspektren (natürliches CO<sub>2</sub> bzw. CO auf NaCl(001)) mit bekannten von *Heidberg* et al. [22,36] gemessenen Werten vorgenommen. Die absolute Genauigkeit der so erhaltenen Proben Temperaturen (s. Abb. 2.3) wurde im Mittel zu  $\pm 2$  bis 3 K abgeschätzt. Dabei betrug die relative Reproduzierbarkeit wie bei den Experimenten von *Kühnemuth* [30] etwa  $\pm 1$  K. Außer zur Messung der Proben Temperaturen wurde das Au(Fe)/NiCr-Thermo-Element zur Regelung der Widerstandsheizung im Bereich von 10 bis 100 K verwendet. Die Temperung der Probe bei 150 bis 200°C zwischen an verschiedenen Tagen ausgeführten Experimenten wurde dagegen mit Hilfe eines der NiCr/Ni-Elemente kontrolliert.

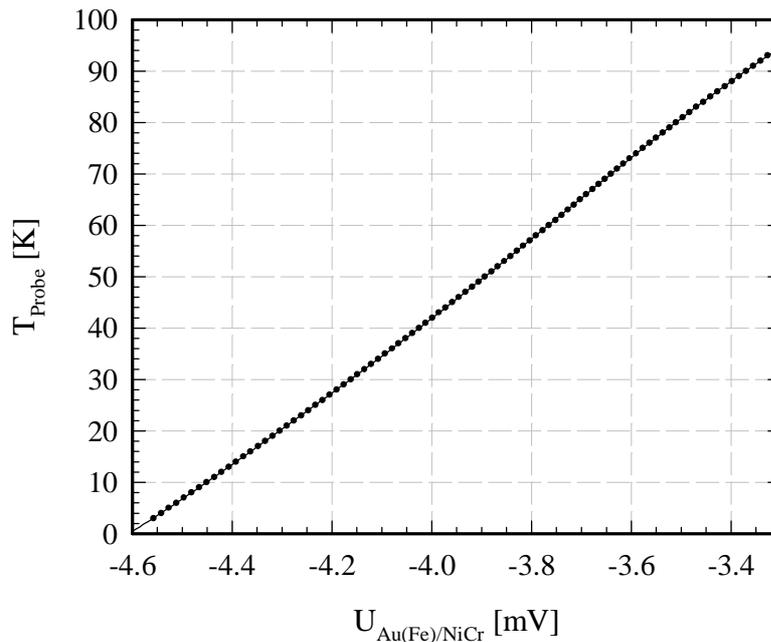


Abb. 2.3: Temperatur an der NaCl-Probe als Funktion der gemessenen Kontaktspannung des Au(Fe)/NiCr-Thermoelements am Probenhalter nach Vergleich der Peakfrequenzen aus Spektren von natürlichem CO<sub>2</sub> bzw. CO auf NaCl(001) mit von Heidberg et al. gemessenen Werten [22,36].

#### 2.1.4 Probenhalter und *in-situ*-Kristallpräparation

Der Probenhalter ist in Abb. 2.2 von der Seite und in Abb. 2.4 in einer perspektivischen Darstellung zu erkennen. Er beinhaltet zwei aus Elektrolytkupfer hergestellte Teilstücke, wovon eines lediglich die Verbindung zum beweglichen Kupferblock des Kryostaten herstellt und mit insgesamt vier Edelstahlschrauben daran befestigt ist. Auf der Oberseite des Verbindungsstückes ist wie im vorherigen Abschnitt angedeutet die externe Kontaktstelle des Au(Fe)/NiCr-Thermoelements angebracht, welche zur Vermeidung von Kupferverunreinigungen unter Einfluß höherer Temperaturen in ein Tantalblech eingewickelt wird. Um das Thermoelement für die Temperaturregelung benutzen zu können, muß die Kontaktstelle elektrisch isoliert sein, was man mit Hilfe von Glimmerplättchen oberhalb und unterhalb des Elements erreicht. Die gesamte Anordnung wird mit einer Cu-Schraube am Probenhalter fixiert.

Der eigentliche Probenhalter ist mit zwei Edelstahlschrauben in *Helicoil*-Gewinden am Verbindungsstück montiert. Er besteht aus einem 6 mm dicken U-förmigen Kupfer-Oberteil, an

das von unten mit Hilfe eines zweiten Kupferstückes der NaCl-Einkristall angepreßt wird. Der Anpreßdruck wird dabei mit Hilfe von unter Spannung gehaltenen Mo-Spiralfedern erzeugt, welche ihrerseits auf Gewindestangen sitzen, die am Oberteil des Probenhalters festgeschraubt sind. Das untere Stück des Probenhalters kann zusätzlich mit zwei Schrauben seitlich an den Schenkeln des U-Stückes fixiert werden. Werden diese Schrauben jedoch zu fest angezogen, so kommt es zu einer Beeinträchtigung der Wirkung der Mo-Spiralfedern. Beim Herunterkühlen verschlechtert sich dementsprechend der thermische Kontakt zwischen Probe und Probenhalter. Von *Voßberg* [55] wurde ein modifizierter Probenhalter realisiert, bei dem die Langlöcher in den Schenkeln des U-Stückes, welches gegenüber der von *Kühnemuth* konstruierten Version um 6 mm verlängert ist, durch bis zum unteren Ende reichende Schlitze ersetzt sind. Die Schlitze dienen als Führungsschienen für das untere Kupferstück, dessen Enden keine Gewinde für seitliche Fixierschrauben enthalten, sondern so geformt sind, daß sie in die Führungen passen. Der Probenhalter von *Voßberg* ist dazu geeignet, ATR-Kristalle mit der in Abschnitt 4.6 vorgestellten Form aufzunehmen, wobei die IR-Einstahlung sowohl in Transmissions- als auch in Totalreflexionsgeometrie möglich ist.

Mit der bereits erwähnten *in-situ*-Kristallspaltapparatur sollen möglichst ideale, d.h. defektarme und nur wenig kontaminierte NaCl(001)-Oberflächen für die Präparation der Adsorbate zur Verfügung gestellt werden. Die Spaltung unter UHV-Bedingungen, die in Abb. 2.4 veranschaulicht wird, erfolgt i.d.R. bei einer Probentemperatur von ca. 80 K nacheinander auf beiden Seiten des quaderförmigen NaCl-Einkristalls, der im Ausgangszustand ungefähr eine Grundfläche von  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  sowie eine Höhe von 1 cm hat. Zur Abstützung wird mit Hilfe einer Schiebedurchführung eine U-förmige Stützvorrichtung (*Amboß*) an die überstehenden Enden des Kristalls herangefahren. Anschließend wird aus der entgegengesetzten Richtung die an einer Edelstahlstange angeschraubte Spaltklinge angenähert und vorsichtig auf der oberen Kante des NaCl-Quaders aufgesetzt. Die Stange, die ihrerseits an einem Edelstahlmembranbalg befestigt und daher mehr oder weniger frei beweglich ist, läuft außerhalb des Rezipienten in einem Gleitlager. Darüberhinaus ist ein Gewinde integriert, so daß sich die Klinge mit Hilfe einer breiten Sechskantmutter über geringere Distanzen sehr einfach vor- und zurückbewegen und auf diese Weise genau positionieren läßt. Die Spaltvorgang wird durch einen gezielten Hammerschlag auf das Ende der Metallstange vollendet, wobei die abgetrennten NaCl-Stücke eine Dicke von etwa 5 mm haben.

Im Rahmen dieser Arbeit hat sich in Übereinstimmung mit anderen experimentellen Untersuchungen mittels PIRSS, XPS und LEED [45,51,57] herausgestellt, daß es möglich ist, NaCl(001)-Flächen mit einer den UHV-Spaltflächen vergleichbaren Qualität *ex-situ* in einer

trockenen Stickstoffatmosphäre herzustellen. Dafür ist die Verwendung besonders scharfer und stabiler Klingen erforderlich. Als geeignet haben sich hierfür handelsübliche Teppichmesser erwiesen. Mit der Klinge wird der Kristall zunächst an der vorgesehenen Spaltlinie angeritzt. Anschließend wird die Spaltung durch vorsichtige Hammerschläge auf die Oberseite der Klinge vollendet. Die Qualität der Flächen, die durch die chemische Reinheit und die Defektkonzentration bestimmt wird und anhand der IR-Spektren von Adsorbaten qualitativ zu beurteilen ist, bleibt nach dem Spaltvorgang offenbar weitgehend erhalten, sofern man ohne Verzögerung die Fixierung des Kristalls im Probenhalter, den Einbau des Kryostaten und die Evakuierung des Rezipienten bis in den Hochvakuumbereich vornimmt.

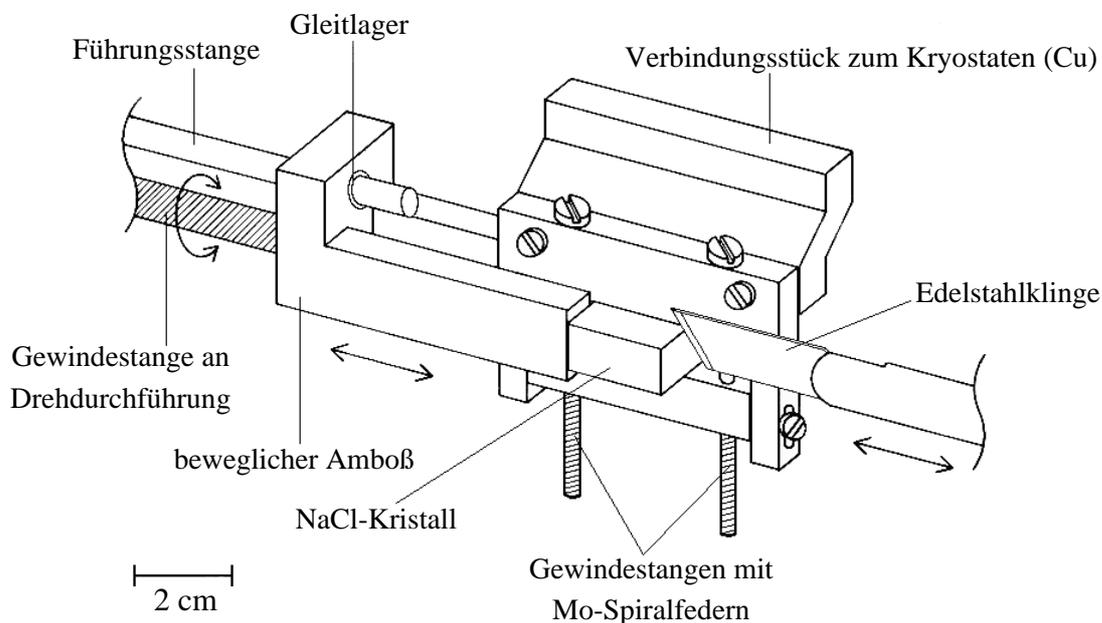


Abb. 2.4: Probenhalter mit *in-situ*-Spaltapparatur des UHV-Pumpstandes I während des Spaltvorganges nach Kühnemuth [30]. Die Drehdurchführung zum Heranfahren des Amboßes wurde inzwischen durch eine Schiebedurchführung ersetzt.

Es sei darauf hingewiesen, daß sich die zwei in diesem Abschnitt beschriebenen Spaltprozeduren prinzipiell hinsichtlich der Art der Kraftausübung auf den Kristall unterscheiden. Bei der *ex-situ*-Spaltung in trockener  $N_2$ -Atmosphäre kommt die Schneide des Teppichmessers mit ihrer ganzen Länge auf der Kristalloberfläche zu liegen, so daß der Vektor des übertragenen Impulses mit der entsprechenden  $\langle 001 \rangle$ -Kristallrichtung zusammenfällt und die Kraft gleichmäßig über die gesamte Breite des Kristalls verteilt wird. Bei der *in-situ*-Spaltung im UHV ist die Schneide der Spaltklinge senkrecht zur  $\langle 011 \rangle$ -Kristallrichtung, und der übertragene Impuls wird aufgeteilt in etwa gleich große Komponenten parallel und senkrecht zu dieser Richtung. Die Kraftausübung konzentriert sich näherungsweise auf einen Punkt auf der Kristallkante.

## 2.2 Die FTIR-Spektrometer

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene FTIR-Spektrometer für die polarisationsabhängige Infrarotspektroskopie in Transmissionsgeometrie eingesetzt, und zwar das *Bruker IFS 113v* und das *Bruker IFS 120 HR*.

### 2.2.1 Bruker IFS 113v und Fouriertransformation

Das *Bruker IFS 113v*, welches in Abb. 2.5 zusammen mit dem in Abschnitt 2.4 beschriebenen UHV-Pumpstand II gezeigt und ausführlich in [106,161] beschrieben wird, ist das ältere der beiden Geräte und wurde für die infrarotspektroskopischen Messungen am System  $\text{CO}_2\text{-KCl}(001)$  sowie einen Teil der Messungen am System  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  verwendet. Mit diesem Spektrometer wurden im Arbeitskreis *Heidberg* bereits zahlreiche Untersuchungen am  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  und an anderen Adsorbaten durchgeführt. Es handelt sich um ein sog. Einstrahlgerät, das zwecks gleichzeitiger Adaption von zwei UHV-Pumpständen in gegenüberliegenden Meßpositionen mit einer speziellen Umlenkoptik nach *Heidberg*, *Hoge* und *Warskulat* versehen wurde, welche die IR-Strahlung aus dem Hauptgerät auf die zu untersuchende Probe (P) fokussiert [20,106,161]. Die Detektion der von der Probe kommenden Strahlung erfolgt in einer externen Detektorbox, welche wahlweise mit  $1\text{-N}_2$ -gekühlten InSb- (engl. *Indium-Antimonide*) oder MCT-Detektoren (engl. *Mercury-Cadmium-Telluride*,  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ) bzw. mit  $1\text{-He}$ -gekühlten Ge:Cu-Detektoren (mit Kupfer dotiertes Germanium) ausgestattet werden kann (zur Funktionsweise der verschiedenen Detektoren vgl. z.B. [162]). Ein zusätzlich in der Detektorbox befindlicher, vom Computer aus Schrittmotor-gesteuerter Wiregrid-Polarisator aus KRS-5 oder  $\text{BaF}_2$  (Po) sorgt für die gewünschte lineare Polarisation der auf das Detektorelement fokussierten Strahlung. Die Meßdaten werden mit Hilfe eines speziell für die Fouriertransformation ausgelegten Mikrocomputers (*Aspect 3000*) erfaßt und verarbeitet. Bei Bedarf können die Daten über eine serielle Schnittstelle auf einen handelsüblichen Personalcomputer übertragen und dort in ein direkt lesbares ASCII-Format konvertiert werden.

Kernstück des Spektrometers ist ein kompaktes Interferometer vom *Genzel*-Typ, das dadurch charakterisiert ist, daß der bewegliche Interferometerspiegel (Scanner M) auf beiden Seiten reflektiert und der Gangunterschied zwischen den interferierenden Teilstrahlen genau

das Vierfache der Auslenkung des Scanners aus der Nullstellung beträgt [163]. Die Bewegung des Scanners erfolgt hier zur Vermeidung von mechanischen Störungen auf einem Stickstoffpolster; als Führung dienen zwei Metallschienen. Die Scannergeschwindigkeit VEL läßt sich zur Optimierung des Signal/Rausch-Verhältnisses (SNR) für die verschiedenen Detektoren in Stufen variieren, wobei im Rahmen dieser Arbeit  $VEL = 0.396 \text{ cm/s}$  oder  $VEL = 0.559 \text{ cm/s}$  eingestellt wurde. Nach dem sog. *Rayleigh*-Kriterium wird die bestenfalls erreichbare spektrale Auflösung  $\Delta\tilde{\nu}_{\min}$  außer durch die Strahldivergenz, welche über eine in den Strahlengang integrierte, vom Computer aus einstellbare Blende bzw. Apertur (APT) beeinflussbar ist, und die vorgegebene *Apodisationsfunktion* (die meistens gewählte *4-Term-Blackman-Harris-Funktion* [164-166] reduziert die Auflösung etwa um den Faktor 1.6) insbesondere durch die maximale optische Wegdifferenz  $\Delta x_{\max}$  bestimmt. Mit einem maximalen Spiegelhub von 8.4 cm erhält man für  $\Delta\tilde{\nu}_{\min}$  den Wert  $\Delta x_{\max}^{-1} = 1/(4 \cdot 8.4 \text{ cm}) = 0.03 \text{ cm}^{-1}$ . Das Hauptinterferometer ist mechanisch fest mit einem zusätzlichen *Michelson*-Interferometer verbunden, mit welchem simultan die Interferogramme einer Weißlichtquelle und eines HeNe-Lasers gemessen werden. Das Weißlicht-Interferogramm liefert dabei den Startpunkt für die Datenaufzeichnung mit dem Hauptinterferometer, während anhand der Nulldurchgänge des sinusförmigen HeNe-Laser-Interferogramms die Aufzeichnung der einzelnen Meßpunkte getriggert wird. Die Auswahl des Strahlteilers (BMS) geschieht automatisch mit Hilfe eines Wechselrades je nach Frequenzbereich der zu messenden Strahlung. In das Wechselrad sind eine Si/CaF<sub>2</sub>-Scheibe für das nahe Infrarot (NIR), eine Ge/KBr-Scheibe für das mittlere Infrarot (MIR) sowie eine Mylar-Scheibe für das ferne Infrarot (FIR) eingebaut. Darüber hinaus befindet sich in der Interferometerkammer ein Wechselrad mit vom Computer aus wählbaren optischen Filtern (OPF). In einer separaten Spektrometerkammer unmittelbar vor der Interferometerkammer stehen drei Strahlungsquellen (SRC) zur Verfügung. Am häufigsten wird der SiC-Globar benutzt, welcher im MIR emittiert. Daneben können eine Wolfram-Lampe (NIR) sowie eine Hg-Lampe (FIR) angesteuert werden. I.d.R. wird die auch im Sichtbaren emittierende NIR-Lampe zur Justierung des Strahlenganges mittels einer Reihe von manuell verstellbaren Spiegeln eingesetzt.

Die Detektorsignale werden nach eventueller elektronischer Filterung mit Hilfe eines 16 Bit A/D-Wandlers digitalisiert. Um das SNR zu verbessern, können mehrere nacheinander erfolgte Interferometerscans per Computer gemittelt werden. Näherungsweise ergibt eine Verdoppelung der Meßzeit bzw. Scanzahl eine Rauschreduktion um den Faktor  $2^{-1/2}$  [165]. Daneben ist das SNR entscheidend von der instrumentellen Auflösung ( $\rightarrow \text{SNR} \propto \Delta\tilde{\nu}$ ), der Aperturgröße, den eingesetzten optischen Filtern ( $\rightarrow$  Bandbreite der Strahlung auf dem Detektorelement), den Detektoreigenschaften und der Energiedichte auf dem Detektorelement abhängig

[165]. Die Einzelheiten der Fouriertransformation bei der FTIR-Spektroskopie werden außer in der Spezialliteratur [164-166] auch in einigen älteren Dissertationen [30,69,161] ausführlich diskutiert. Hier sei nur angemerkt, daß für die Umrechnung der Intensität von einer Funktion der optischen Wegdifferenz  $I(x)$  in eine Funktion der Wellenzahl  $I(\tilde{\nu})$  aufgrund des Vorliegens des Interferogramms in Form von diskreten Datenpunkten eine sog. *diskrete Fouriertransformation* (DFT)  $I(n \cdot \Delta x) \rightarrow I(k \cdot \Delta \tilde{\nu})$  durchzuführen ist ( $x \rightarrow x_n = n \cdot \Delta x$  und  $\tilde{\nu} \rightarrow \tilde{\nu}_k = k \cdot \Delta \tilde{\nu}$ ):

$$I(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x) \cdot \exp(-2\pi i x \tilde{\nu}) dx \quad (2.2)$$

$$\Rightarrow I(k \cdot \Delta \tilde{\nu}) = \sum_{n=0}^{N-1} I(n \cdot \Delta x) \cdot \exp\left(-\frac{2\pi i n k}{N}\right) \quad \text{mit } \Delta x = \frac{L}{N} \quad \text{und } L = \frac{1}{\Delta \tilde{\nu}}$$

$n$  ist in dieser Gleichung die Nummer des Datenpunktes im Interferogramm,  $k$  die Nummer des Punktes im transformierten Spektrum.  $\Delta x$  gibt den durch die halbe HeNe-Laserwellenlänge  $\lambda/2$  festgelegten Punktabstand und  $\Delta \tilde{\nu}$  die aus dem maximalen Gangunterschied  $L$  folgende Auflösung an. Aus einem Interferogramm mit  $N$  Datenpunkten erhält man auf diese Weise ein Spektrum mit genauso vielen Punkten (für alle Punkte  $k \geq N$  würde sich die Information wiederholen). In diesem Spektrum stellt die zweite Hälfte das Spiegelbild der ersten dar, so daß die DFT nur  $N/2$  eindeutige Spektrenpunkte liefert. Die maximal erfaßbare spektrale Bandbreite ist gleich  $\tilde{\nu}_{Ny} = (2\Delta x)^{-1} = \lambda^{-1}$ , womit die Wellenlänge  $\lambda$  des HeNe-Lasers zum Frequenzstandard wird. Der Wert  $\lambda = 632.8$  nm entspricht einer Wellenzahl  $\tilde{\nu}_{Ny} = 15803$   $\text{cm}^{-1}$  (*Faltungs-* oder *Nyquist-Grenze*). Spektrale Informationen im Originalspektrum oberhalb von  $\tilde{\nu}_{Ny}$  werden bei der DFT in den Bereich unterhalb der Grenze hineingefaltet (Fehlerquelle durch Aliasing) und müssen daher während der Messung mit optischen oder elektronischen Filtern beseitigt werden. Vor jeder Fouriertransformation erfolgt eine automatische *Phasenkorrektur*, wodurch sichergestellt wird, daß der imaginäre Anteil der i.allg. komplexen Größe  $I(k \cdot \Delta \tilde{\nu})$  gleich Null ist [164]. Die üblicherweise gewünschten Transmissionsspektren erhält man nach der DFT mittels Division des berechneten Einkanalspektrums (Sample) durch ein gleichartiges Spektrum, das zuvor oder später unter sonst gleichen Bedingungen bei unbedeckter Probe aufgenommen wurde (Referenz). Die aufgezeichneten Interferogramme bzw. die später erzeugten Transmissionsspektren können durch eine Reihe von Prozeduren nachträglich bearbeitet bzw. korrigiert werden. So können aus den Interferogrammen einzelne Peaks, die in den ohne Korrektur transformierten Spektren störende Wellen verursachen, herausgeschnitten werden (Beispiele sind die infolge eines Schaltverstärkerpeaks erforderliche *Gain-Switch-Korrektur*, vgl. z.B. [30], und die Entfernung der von den IR-Fenstern verursachten Peaks).

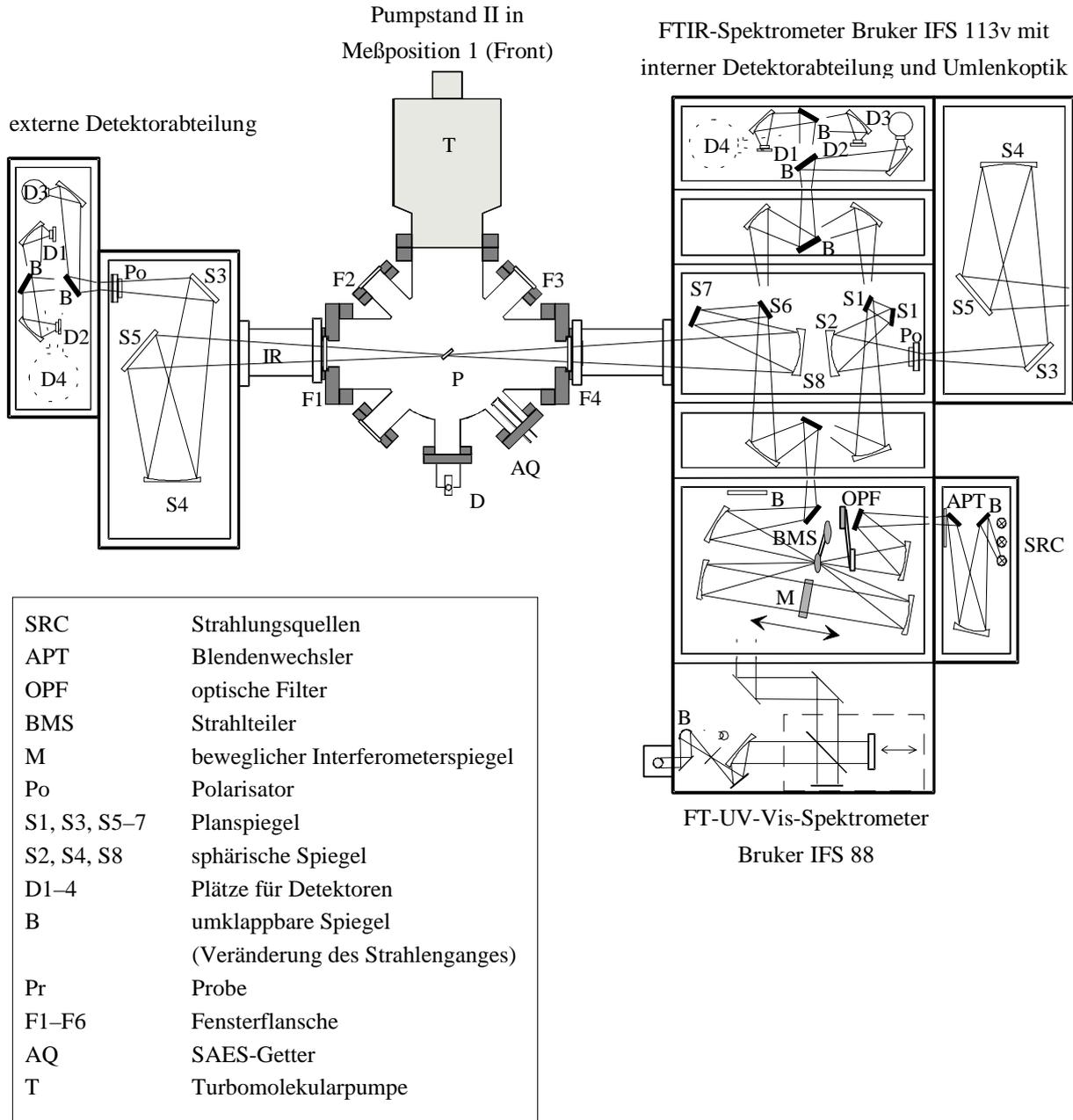


Abb. 2.5: *Fouriertransform-IR-Spektrometer Bruker IFS 113v mit modularer Umlenkoptik nach Heidberg, Hoge und Warskulat [20,106,161] zur gleichzeitigen Adaption zweier Tieftemperatur-UHV-Pumpstände (gezeigt ist der in Abschnitt 2.1 erläuterte Pumpstand II in Meßposition 1) samt externer Detektorboxen (nach [45, 51,167]). Das spektrale Auflösungsvermögen des IFS 113v beträgt bei maximalem Hub des beweglichen Spiegels des Genzel-Interferometers etwa  $0.03 \text{ cm}^{-1}$ . Das IFS 113v ist kombiniert mit dem FT-UV-Vis-Spektrometer Bruker IFS 88.*

Eine weitere Option ist das sog. Post-Zerofilling, bei welchem die Punktdichte im transformierten Spektrum durch Anhängen von Nullen an das Interferogramm erhöht wird. Das Verfahren führt bei Banden, deren Breite nur wenig über der bei der Messung gewählten

instrumentellen Auflösung liegt, zu glatteren Bandenformen und zu einer geringeren Verfälschung der numerisch bestimmten integralen Absorptionen. An den Transmissionsspektren wird meistens eine Basislinienkorrektur ausgeführt, da die zu unterschiedlichen Zeitpunkten aufgenommenen Sample- und Referenzspektren i.d.R. aufgrund thermischer oder mechanischer Instabilitäten im Pumpstand oder im Spektrometer geringfügig unterschiedliche Basislinienintensitäten aufweisen. Außerdem kann, basierend auf den aus den Transmissionsspektren errechneten Extinktionsspektren, eine Spektrensubtraktion durchgeführt werden, um störende Restgasabsorptionen von im Strahlengang befindlichem  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CO}_2$  zu entfernen. Der Minimierung von derartigen Absorptionen dient auch die Evakuierung des gesamten Strahlenganges außerhalb des Pumpstandes auf ca. 5 mbar mit Hilfe von Ölrotationspumpen.

### 2.2.2 Bruker IFS 120 HR

Das neuere und sehr viel größere FTIR-Spektrometer *Bruker IFS 120 HR* ist in Abb. 2.6 zusammen mit dem in Abschnitt 2.1 beschriebenen UHV-Pumpstand I der Fa. *Varian* graphisch dargestellt. Eine genauere Beschreibung des Gerätes ist z.B. bei Wetter [69] zu finden. Der prinzipielle Aufbau ist dem des *Bruker IFS 113v* vergleichbar. Der vielleicht entscheidende Unterschied besteht darin, daß das Interferometer vom *Michelson*-Typ ist. Bei dem beweglichen (M) und bei einem der feststehenden Interferometerspiegel handelt es sich um sog. *Cube-Corner-Retroreflectors*, welche aus drei einzelnen, exakt senkrecht aufeinander geklebten Spiegeln aufgebaut sind und einfallende Lichtstrahlen im Idealfall unabhängig von der genauen Spiegelorientierung parallel zur Einfallrichtung reflektieren. Der Scanner ist hier rein mechanisch gelagert, was eine Evakuierung des gesamten Spektrometers auf bis zu  $10^{-3}$  mbar erlaubt. Die Bewegung des Scanners erfolgt mit Hilfe eines Elektromotors über ein Drahtseil (hier eingestellte Scannergeschwindigkeit 1.266 cm/s [168]). Der maximale Spiegelhub beträgt dabei über 2.5 m, was einer instrumentellen Auflösung von ca.  $0.002 \text{ cm}^{-1}$  entspricht. Bei Auflösungen schlechter als  $1.5 \text{ cm}^{-1}$  wird nicht der gesamte Scanner, sondern mit Hilfe eines Elektromagneten nur der Cube-Corner-Spiegel in seiner flexiblen Aufhängung bewegt. Die Triggerung der Datenaufzeichnung geschieht wie beim *Bruker IFS 113v* über einen angekoppelten frequenzstabilisierten HeNe-Laser (spezifizierte Abweichung kleiner als  $3.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ ), der Startpunkt der Aufzeichnung wird allerdings mit Hilfe der Elektronik festgelegt. Eine Besonderheit ist, daß bei großen Auflösungen zwecks Zeitersparnis auch bei der Rückwärtsbewegung des

Scanners Meßdaten erfaßt werden können. Als Strahlteiler (B) stehen eine  $\text{CaF}_2$ -Scheibe und eine KBr-Scheibe zur Verfügung. Wegen ihrer Größe müssen die Strahlteiler bei Bedarf von Hand ausgewechselt werden, wozu unvorteilhafterweise die gesamte Optik belüftet werden muß. Als Strahlungsquellen (L) können wie beim *Bruker IFS 113v* ein SiC-Globar (MIR) und eine auch im sichtbaren Bereich emittierende und daher für Justierarbeiten geeignete Wolfram-Lampe (NIR) gewählt werden. Im Gegensatz zum *Bruker IFS 113v* ist aus Platzgründen beim *Bruker IFS 120 HR* nur die Adaption eines Pumpstandes mittels der entsprechenden modularen Transferoptik nach *Heidberg* (T) vorgesehen. Die Detektion der von der zu untersuchenden Probe kommenden Strahlung erfolgt wiederum in einer externen Detektorbox, die mit verschiedenen Detektoren ausgestattet werden kann. Die Detektorbox enthält zur Durchführung polarisationsabhängiger Spektroskopie einen Schrittmotor-gesteuerten Wiregrid-Polarisator (P, wiederum wahlweise KRS-5 oder  $\text{BaF}_2$ ), der im Bedarfsfall per Computerbefehl aus dem Strahlengang herausgefahren werden kann.

Die Datenerfassung und -verarbeitung ist beim *Bruker IFS 120 HR* allgemein sehr viel komfortabler als beim *Bruker IFS 113v*. Alle erforderlichen Arbeiten können auf dem von der Fa. *Bruker* mitgelieferten IBM-kompatiblen Spektrometerrechner unter einer graphischen Oberfläche (Betriebssystem *OS/2 Warp*) mit dem Programm *Opus* durchgeführt werden, und die IR-Spektren lassen sich zur Weiterverarbeitung auf einem anderen PC direkt auf unter *Microsoft DOS* oder *Windows* lesbaren Disketten abspeichern. Für die Kommunikation mit dem Spektrometer und für die Fouriertransformation ist der Spektrometerrechner mit einem sog. Aquisitionsprozessorboard (AQP-Board T 804, Fa. *Inmos*) ausgestattet, welches in der installierten Ausführung über 16 MB Arbeitsspeicher und 7 Parallelprozessoren verfügt und mit Hilfe eines geeigneten Treibers zusätzlich eine digitale Filterung zur Verringerung der Datenmenge und zur Rauschreduktion sowie eine Fouriertransformation während der Spektrenaufnahme ermöglichen soll.

Zusätzlich zu den „gewöhnlichen“ Komponenten eines FTIR-Spektrometers ist das *Bruker IFS 120 HR* mit einer speziellen Erweiterung für Emissionsmessungen (E) versehen. Dazu wurde in der erweiterten Quellenkammer ein Detektorstellplatz mit der dazugehörigen Optik sowie in der externen Detektorbox ein zusätzlicher Motor-gesteuerter Sammelspiegel (C) installiert. Die Emissionsquelle befindet sich bei einem Emissionsexperiment im adaptierten Pumpstand (vgl. [169]). Alternativ kann natürlich auch eine der beiden internen Probenkammern benutzt werden. Die emittierte Strahlung durchläuft dann im Prinzip das Interferometer in umgekehrter Richtung und kann so frequenz aufgelöst gemessen werden.

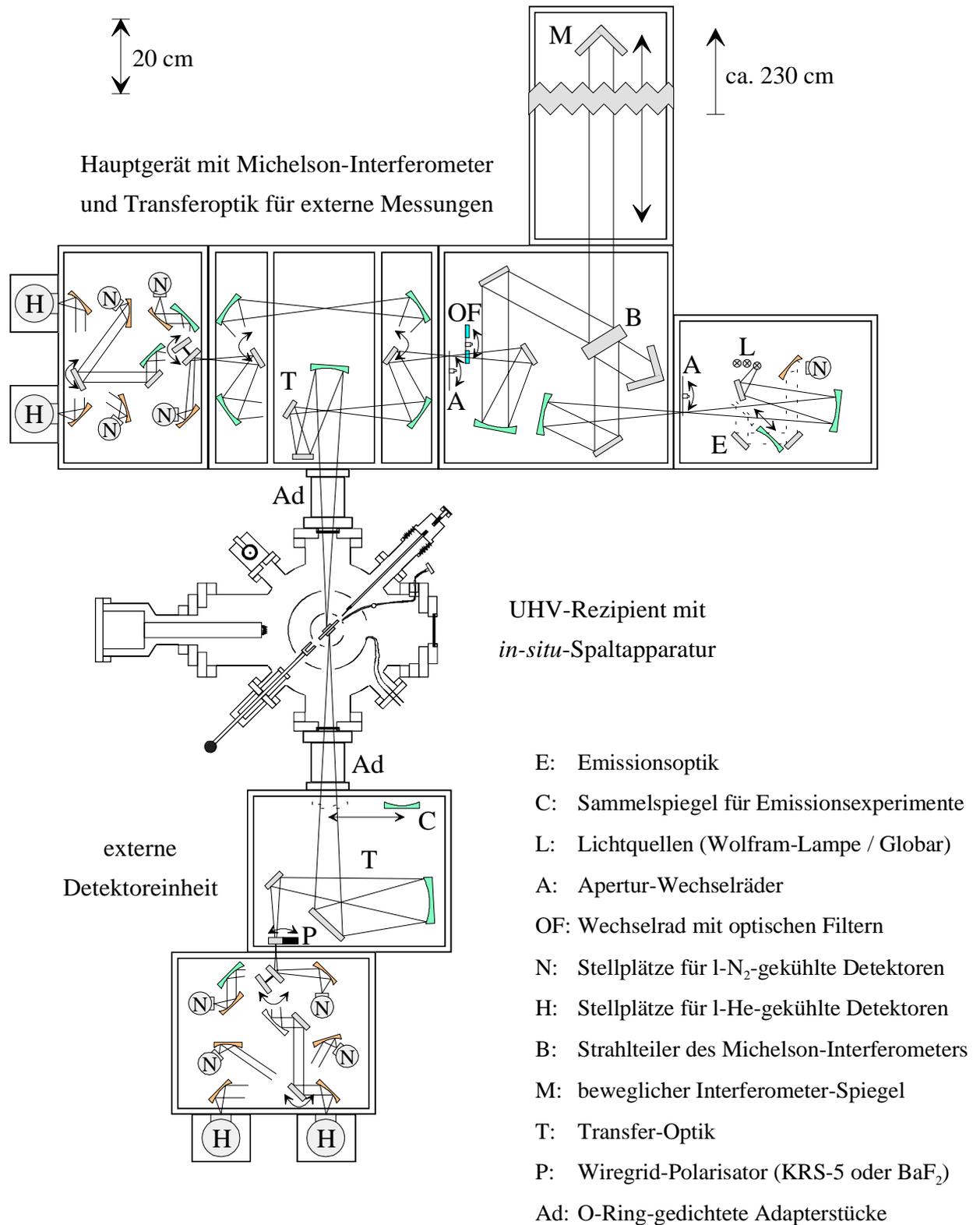


Abb. 2.6: Fouriertransform-IR-Spektrometer Bruker IFS 120 HR mit modularer Transferoptik nach Heidberg zur Adaption eines Tieftemperatur-UHV-Pumpstandes (gezeigt ist der in Abschnitt 2.1 beschriebene Pumpstand I) samt externer Detektorbox (nach [69]). Das spektrale Auflösungsvermögen beträgt bei maximalem Hub des beweglichen Spiegels des Michelson-Interferometers etwa  $0.002 \text{ cm}^{-1}$ .

### 2.2.3 Allgemeine Vorteile der Fouriertransform-Infrarotspektroskopie

Die Fouriertransform-Infrarotspektroskopie weist i.allg. gegenüber der gewöhnlichen dispersiven Spektroskopie mit Gitter- oder Prismenmonochromator eine Reihe von Vorteilen auf. Dazu gehören in erster Linie [165,166]:

a) der *Felgett*-Vorteil (Multiplex-Vorteil):

Alle von der Strahlungsquelle emittierten und vom Detektor detektierbaren Frequenzen werden gleichzeitig gemessen, was eine große Zeitersparnis mit sich bringt und so eine Mittelung vieler Scans und damit eine erhebliche SNR-Verbesserung zuläßt.

b) der *Jacquinot*-Vorteil (Durchsatz-Vorteil):

Es werden im Gegensatz zu den Spalten bei dispersiven Spektrometern kreisförmige Blenden bzw. Aperturen benutzt, die je nach der gewählten Größe einen mehr oder weniger hohen Strahldurchsatz erlauben, was ebenfalls zur Verbesserung des SNR ausgenutzt werden kann.

c) der *Connes*-Vorteil:

Die Kalibrierung mit dem HeNe-Laser führt wegen der sehr exakten Bestimmbarkeit der optischen Wegdifferenz der interferierenden Teilstrahlen zu einer vergleichsweise hohen Wellenzahlgenauigkeit und guten Reproduzierbarkeit. Begrenzt wird die Wellenzahlgenauigkeit vor allem von der thermischen Stabilität des HeNe-Lasers sowie von der gewählten Apertur, der Auflösung und der Apodisationsfunktion. Zur Bestimmung der absoluten Wellenzahlgenauigkeit muß eine Eichung z.B. anhand von aus der Literatur bekannten Restgasabsorptionen durchgeführt werden.

Aus den genannten Vorteilen folgt letztlich, daß man spektroskopische Messungen mit sehr hoher Empfindlichkeit bei gleichzeitig hinreichend großer instrumenteller Auflösung durchführen kann. Ein wesentlicher Nachteil, der in der heutigen Zeit allerdings aufgrund der extrem raschen technischen Entwicklung zunehmend an Bedeutung verliert, ist die Notwendigkeit von leistungsstarken Computern zur Ausführung der Fouriertransformation.

## 2.3 Das Diodenlaserspektrometer

Das bei den Experimenten im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Diodenlaserspektrometer *MDS 1000* der Fa. *Mütek*, welches bereits bei *Grunwald* [37] ausführlich beschrieben wurde, ist in Abb. 2.7 zusammen mit dem in die Meßposition eingefahrenen Pumpstand I dargestellt.

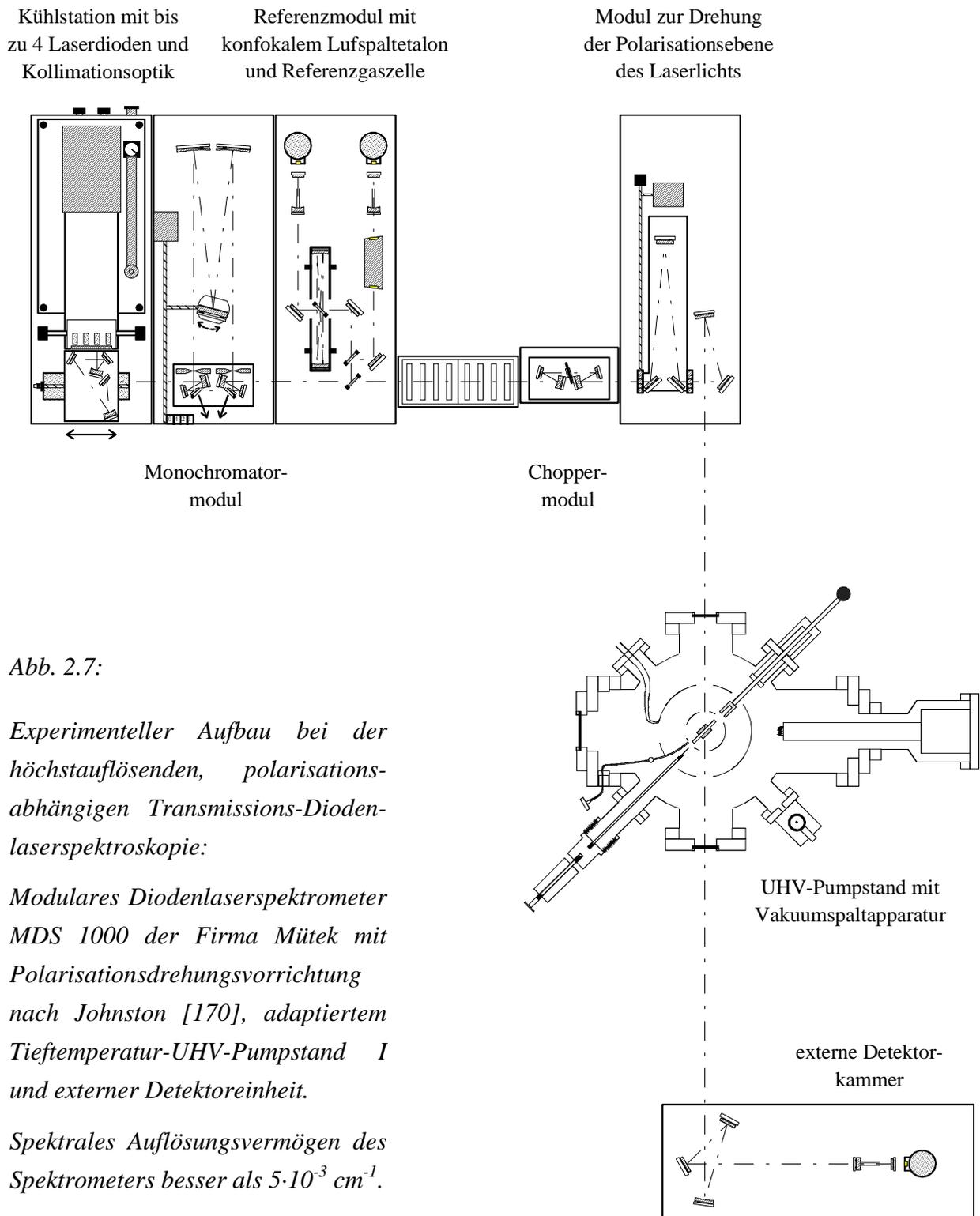


Abb. 2.7:

*Experimenteller Aufbau bei der höchstauflösenden, polarisationsabhängigen Transmissions-Diodenlaserspektroskopie:*

*Modulares Diodenlaserspektrometer MDS 1000 der Firma Mütek mit Polarisationsdrehungsvorrichtung nach Johnston [170], adaptiertem Tieftemperatur-UHV-Pumpstand I und externer Detektoreinheit.*

*Spektrales Auflösungsvermögen des Spektrometers besser als  $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .*

Es handelt sich bei dem Gerät prinzipiell um ein dispersives Spektrometer, bei welchem die von einer Laserdiode (s.u.) emittierte, näherungsweise monochromatische IR-Strahlung zur Aufnahme eines Einkanalspektrums durchgestimmt werden muß. Das Hauptspektrometer besteht aus einer Reihe fest miteinander verschraubbarer Module, deren Reihenfolge prinzipiell vertauscht werden kann. Die einzelnen Module sowie die externe Detektorbox sind mit für IR-Strahlung undurchlässigen Plastikhauben versehen, und der Pumpstand kann über zwei Plastikschläuche mit dem letzten Modul des Hauptspektrometers bzw. der Detektorbox verbunden werden. Dadurch wird eine kontinuierliche Spülung des gesamten Strahlenganges außerhalb des Pumpstandes mit trockenem Stickstoff ermöglicht, was sich insbesondere bei Messungen an in natürlichem Kohlendioxid als Hauptisotopomer enthaltenem  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  zur Entfernung störender Restgasabsorptionen als zwingend erforderlich erwiesen hat. Zur Schwingungsisolierung sind sowohl Hauptspektrometer als auch externe Detektorbox auf schweren Steinplatten gelagert, die sich oberhalb mehrerer Lagen *Styrodur*<sup>®</sup> auf speziellen Metallgestellen befinden. Bei der Optik des Spektrometers handelt es sich, abgesehen von zwei Strahlteilern sowie von den bei Bedarf in den Strahlengang einzubringenden Brewsterplatten zur Komplettierung der (linearen) Polarisation (s.u.), um eine reine Spiegeloptik, bestehend aus einzeln justierbaren goldbeschichteten Spiegeln, wodurch störende Interferenzen, wie sie z.B. beim Durchtritt der Laserstrahlung durch IR-Fenster auftreten können, verhindert werden sollen. Im folgenden werden die wichtigsten Module kurz beschrieben.

### 2.3.1 Die Laserkühlstation

Als Strahlungsquellen dienen sog. Bleisalz-Laserdioden, die bei tiefen Temperaturen je nach Zusammensetzung in einem bestimmten IR-Frequenzbereich emittieren (s.u.). Vier dieser Laserdioden sind im ersten Modul des Hauptspektrometers nebeneinander auf einem thermisch isolierten Kupferblock innerhalb einer evakuierbaren Kühlstation montiert. Die Kühlung erfolgt mit Hilfe eines zweistufigen *Stirling*-Kühlers mit geschlossenem He-Kreislauf (Fa. *Leybold-Heraeus*), der nach dem *Gifford-McMahon*-Prinzip arbeitet [171,365]. Um eine Entkopplung von den Vibrationen des wassergekühlten He-Kompressors zu erreichen, ist der auf der Basisplatte verankerte Kupferblock über flexible Kupferlitzen mit dem eigentlichen weitgehend frei aufgehängten Kaltkopf verbunden. Auf diese Weise wird an den Laserdioden eine Temperatur von 15 bis 20 K erzielt. Die Betriebstemperatur der Dioden (zwischen 20 und 60 K) wird wäh-

rend der Messung über eine Widerstandsheizung eingestellt. Die stark beugungsaufgeweitete, astigmatische Laserstrahlung wird durch ein KBr-Fenster aus dem Kühlkopf ausgekoppelt und mit Hilfe einer speziellen Kollimationsoptik in einen Parallelstrahl von ca. 10 mm Durchmesser, welcher die optische Schnittstelle aller Spektrometermodule darstellt, umgewandelt. Die Kollimationsoptik ist dabei auf einem parallel zum KBr-Fenster verschiebbaren Tisch angeordnet, so daß ohne aufwendige Neujustierung alle vier eingebauten Laserdioden angesteuert werden können. Zusätzlich kann auf dem Tisch in einem Fokuspunkt ein Chopper montiert werden, mit dessen Hilfe die Strahlung zerhackt bzw. in ein Rechtecksignal transformiert wird (s.u.). Über ein Lichtleiterkabel aus Kunststoff sowie eine mittels eines Metallstifts fixierbare Optik läßt sich in dem Fokuspunkt alternativ ein HeNe-Laserstrahl in den Strahlengang einkoppeln, welcher zur Justierung des gesamten optischen Aufbaus des Spektrometers genutzt werden kann.

### 2.3.2 Die Funktionsweise der Bleisalz-Laserdioden

Mit Bleisalz- bzw. Bleichalkogenid-Laserdioden unterschiedlicher Zusammensetzungen läßt sich der gesamte Spektralbereich des mittleren Infrarot zwischen 3 und 30  $\mu\text{m}$  abdecken. Gebräuchliche Zusammensetzungen sind z.B.  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}$ ,  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ,  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ,  $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$ ,  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  oder  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ . Die Funktionsweise beruht allgemein darauf, daß in einer Diode bei der Rekombination von Elektronen und Löchern in unmittelbarer Nähe des p/n-Übergangs mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit Strahlung emittiert wird [120,138,172-174]. Die Dotierung ist in einer Laserdiode so stark (mehr als  $10^{18}$  Fremdatome pro  $\text{cm}^3$  [172]), daß das Leitungsband bereits signifikant mit Elektronen besetzt und das Valenzband zu einem geringen Grad entleert ist. D.h. im Gleichgewicht ohne angelegte Spannung liegt die *Fermi*-Energie  $\epsilon_F$  in der p-dotierten Zone knapp unterhalb der Obergrenze des Valenzbandes und in der n-dotierten Zone knapp oberhalb der Untergrenze des Leitungsbandes. Durch Anlegen einer Spannung  $U$  in Durchlaßrichtung wird nun das Fermi-Niveau in der n-dotierten Zone um  $\Delta E = e \cdot U$  gegenüber dem in der p-dotierten Zone angehoben. Es kommt zur Injektion von Ladungsträgern in die Grenzschicht, so daß schließlich ein kontinuierlicher Strom, der sog. *Injektionsstrom*, fließt. Wird  $\Delta E$  größer als  $E_{\text{Gap}}$ , so entsteht am p/n-Übergang innerhalb einer sehr schmalen Zone mit einer Dicke in der Größenordnung von 1 bis 5  $\mu\text{m}$  [138,172], welche auch als *aktive Zone* bezeichnet wird, die für die Lichtverstärkung erforderliche Besetzungsinversion. Die Größe der Bandlücke, die von der Zusammensetzung des Halbleiters abhängt, bestimmt demnach grob

den Frequenzbereich der Laseremission. Das Verstärkungsprofil ist mit einer Breite von wenigstens  $10 \text{ bis } 20 \text{ cm}^{-1}$  [120] nicht besonders scharf, da die Energieniveaus in Valenz- und Leitungsband so dicht beieinander liegen, daß die Verteilung als quasi-kontinuierlich anzusehen ist. Für die Energie der emittierten Photonen gilt:

$$E_{\text{Gap}} < h \cdot \nu < e \cdot U \quad (2.3)$$

Das Funktionsprinzip der Laserdioden wird in Abb. 2.8 noch einmal anhand eines vereinfachten Bändermodells veranschaulicht:

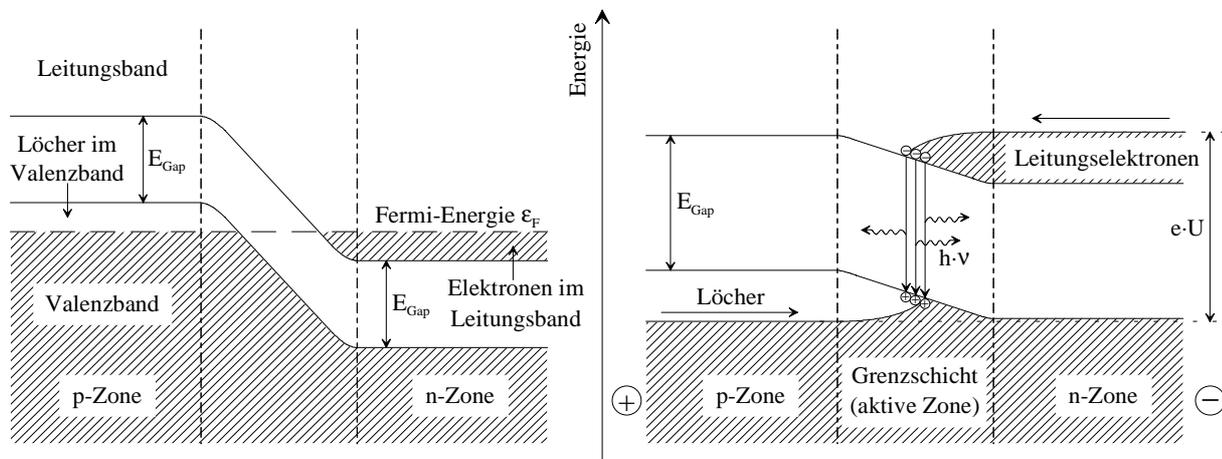


Abb. 2.8: Schema zur Illustration des Funktionsprinzips eines Diodenlasers. Links: p/n-Übergang in einer stark dotierten Laserdiode ohne äußere Spannung, rechts: in Durchlaßrichtung angelegte äußere Spannung  $U$  (nach [138]).

Diodenlaser zeichnen sich durch vor allem durch ihre kleinen Abmessungen (typisch sind  $400 \times 200 \times 200 \mu\text{m}^3$  [173]) und ihren hohen Laserwirkungsgrad (oft deutlich über 50 %) aus. Die einfachste, auch im Rahmen dieser Arbeit verwendete Ausführung stellt der sog. *Homostruktur-Diodenlaser* (engl. *Homojunctions*, vgl. Abb. 2.9) dar. Er läßt sich herstellen, indem in einem Diffusionsofen aus den Ausgangsmaterialien ein p-leitender Einkristall gezüchtet und nachträglich durch Eindiffundieren von Elektronendonatoren ein n-leitender Bereich erzeugt wird. Die planparallelen Stirnflächen der Dioden, die man durch Spaltung entlang der Kristallebenen oder durch Polieren erhält, bilden einen sog. *Fabry-Perot-Resonator*, während die anderen Endflächen rauh belassen werden, um Laseroszillationen in unerwünschten Richtungen zu unterdrücken. Eine zusätzliche Verspiegelung der Resonatorflächen ist oft nicht notwendig, denn dank der hohen Lichtverstärkung in der aktiven Zone reicht die infolge des großen Brechungsindex ( $n = 4 \text{ bis } n = 7$  je nach Zusammensetzung für Bleisalz-Laserdioden [175]) vorliegende Reflektivität aus, um den Laserprozeß aufrecht zu erhalten. Wegen der geringen

Ausdehnung des emittierenden Bereiches ist die Laserstrahlung stark beugungsaufgeweitet, was mittels einer speziellen Optik kompensiert werden muß (s.o.). Homostruktur-Laserdioden können bei Raumtemperatur nicht kontinuierlich betrieben werden, da der Schwellstrom  $I_{\text{thr}}$  bzw. die Schwellstromdichte  $j_{\text{thr}}$  für den Laserprozeß unter diesen Umständen so groß ist, daß die Diode zerstört werden würde. Das Problem wird mittels Kühlung umgangen, denn  $j_{\text{thr}}$  nimmt mit fallender Temperatur annähernd exponentiell ab. Entsprechend werden die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Bleisalz-Laserdioden zum Erreichen geeigneter Betriebsbedingungen unter 60 K abgekühlt. Einen wesentlichen Fortschritt gegenüber den Homostruktur-Diodenlasern stellen die sog. *Heterostruktur-Diodenlaser* (engl. *Single- und Double-Heterojunctions, SH- und DH-Laser*, vgl. [172,173,176]) dar, bei denen die vertikale Ausdehnung der aktiven Zone und damit der Laserstrahlung durch eine spezielle Schichtenstruktur verkleinert ist (das Brechungsindexprofil der Schichtstruktur bewirkt einen dielektrischen Wellenleiter), was zu einer Verringerung der Schwellstromdichte führt. Doppel-Heterostruktur-Diodenlaser lassen sich z.B. mittels Molekularstrahl-Epitaxie herstellen [177,178].

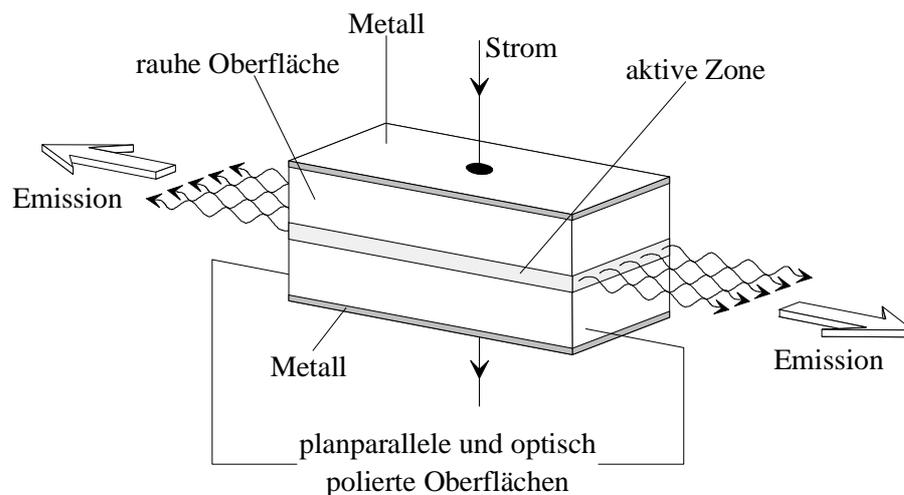


Abb. 2.9: Schematischer Aufbau eines Homostruktur-Diodenlasers (nach [172]). Die Laserstrahlung wird in zwei Richtungen aus dem Resonator ausgekoppelt.

Wie oben angedeutet bestimmt die spezifische Zusammensetzung des Halbleitermaterials den Emissionsbereich der Laserdiode. Innerhalb dieses Bereiches kann die Frequenz der emittierten Strahlung durch Variation der Diodentemperatur grob über 50 bis  $200\text{ cm}^{-1}$  abgestimmt werden, da sich i.allg. bei einer Temperaturerhöhung die Bandlücke bzw. die mittlere bei der Rekombination von Elektronen und Löchern freiwerdende Energie vergrößert, was einer Verschiebung des Verstärkungsprofils entspricht. Die Temperaturabstimmrate  $\partial\tilde{\nu}/\partial T$  liegt nach [172] zwischen  $< 1$  und  $4\text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Die Feinabstimmung der Emissionsfrequenz wird über den Injektionsstrom und die damit verbundene T-Änderung in der aktiven Zone vorgenommen.

Innerhalb des Verstärkungsprofils sind nur diejenigen Moden  $\lambda_c$  bzw.  $\tilde{\nu}_c$  erlaubt, für die die Bedingung der konstruktiven Interferenz erfüllt ist ( $\lambda_c$  bzw.  $\tilde{\nu}_c$  beziehen sich auf Vakuum):

$$\lambda_c = \frac{2 \cdot n \cdot L}{q} \quad \Rightarrow \quad \tilde{\nu}_c = \frac{q}{2 \cdot n \cdot L} \quad \text{mit } q = 1, 2, 3 \dots \quad (2.4)$$

In dieser Gleichung ist  $L$  die Länge des Resonators und  $n$  der von der Wellenlänge abhängige Brechungsindex des Diodenmaterials. Die Breite  $\Delta\tilde{\nu}_c$  der Resonatormoden wird durch die im Resonator auftretenden Verluste bestimmt. Sie ist i.d.R. deutlich kleiner als die Breite des Verstärkungsprofils. Daraus folgt, daß die Wellenzahlen  $\tilde{\nu}_c$  der Resonatormoden in sehr guter Näherung gleich den Wellenzahlen  $\tilde{\nu}_e$  der emittierten Lasermoden sind [120]. Der theoretische Abstand  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{Res}}$  zweier benachbarter Resonatormoden läßt sich aus Glg. (2.4) ableiten (mit der mittleren Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  und dem mittleren Brechungsindex  $n$ ):

$$\Delta\tilde{\nu}_{\text{Res}} = \left[ 2 n L \left( 1 + \frac{\tilde{\nu}}{n} \cdot \frac{\partial n}{\partial \tilde{\nu}} \right) \right]^{-1} \quad (2.5)$$

Typischerweise erhält man für  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{Res}}$  Werte von 2 bis 4  $\text{cm}^{-1}$ . Das bedeutet, daß trotz der kleinen Resonatordimensionen mehrere Moden in das Verstärkungsprofil hineinfallen. Für die Halbwertsbreite  $\Delta\tilde{\nu}_e$  der Lasermoden gilt nach *Schawlow* und *Townes* [179]:

$$\Delta\tilde{\nu}_e = \alpha \pi h \cdot \left( \frac{c}{n} \right)^2 \tilde{\nu}_e \frac{(\Delta\tilde{\nu}_c)^2}{P_L} \quad (2.6)$$

Dabei ist  $c$  die Vakuumlichtgeschwindigkeit und  $P_L$  die Laserausgangsleistung, die bei Bleisalz-Laserdioden typischerweise in einer Größenordnung von 0.1 bis 2.5 mW liegt.  $\alpha$  bezeichnet den *Besetzungsinversionsfaktor*, und  $A$  steht für einen dimensionslosen Parameter, der hinreichend weit oberhalb des Laserschwelwertes gleich Eins, unterhalb dagegen gleich Zwei ist (vgl. [180]). In der Praxis sind infolge verschiedener Verbreiterungsmechanismen lediglich Modenbreiten von mehr als  $3 \cdot 10^{-4}$  bis  $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  [173] zu erzielen. Bei ausschließlich homogener Verbreiterung des Verstärkungsprofils schwingt stets die Mode mit der größten Verstärkung an. Ihre Frequenz ist hauptsächlich deshalb eine Funktion der Temperatur, weil der Brechungsindex  $n$  des Diodenmaterials merklich von  $T$  abhängt (vgl. Glg. (2.4)). Die Änderung von  $L$  mit der Temperatur ist demgegenüber zu vernachlässigen. Da sich das Verstärkungsprofil mit einer höheren Rate verschiebt als die Frequenz der anschwingenden Mode, ist der kontinuierlich durchstimbare Bereich auf maximal 3 bis 5  $\text{cm}^{-1}$  begrenzt, und es treten sog. *Modensprünge* auf. Die Stromabstimmrate  $\partial\tilde{\nu}/\partial I$  bewegt sich nach [172] zwischen 1 und 30  $\text{cm}^{-1} \text{ A}^{-1}$ .

Das Abstimmverhalten der kommerziell erhältlichen Homostruktur-Laserdioden ist zwar zeitlich weitgehend stabil und reproduzierbar, ansonsten jedoch als chaotisch zu bezeichnen. Eine Erklärung dafür dürfte die Tatsache sein, daß das Verstärkungsprofil i.allg. inhomogen verbreitert und teilweise stark verzerrt ist. Dadurch kann es zum gleichzeitigen Anschwingen mehrerer Moden kommen. Ist die homogene Verbreiterung gegenüber der inhomogenen nicht zu vernachlässigen, muß mit Wechselwirkungen zwischen den anschwingenden Moden gerechnet werden, was zum sog. *Modenkonkurrenzrauschen* und zu einem Hysterese-Verhalten bei der Frequenzabstimmung führt. Der planparallele *Fabry-Perot*-Resonator begünstigt darüber hinaus besonders im Zusammenhang mit der lateralen Ausdehnung der aktiven Zone das Anschwingen von sog. *Lateralmoden*, die sich in ihrer Frequenz nur wenig von den benachbarten Hauptmoden unterscheiden und nicht per Modenselektion abzutrennen sind (eine Verbesserung der Eigenschaften verspricht die laterale Einengung der aktiven Zone [172]). Schließlich sind die Diodenlaser wegen der für sie charakteristischen hohen Verstärkung und der mangelhaften Resonatorgüte anfällig für optische Rückkopplungen, die in störenden periodischen Modulationen von Laserleistung und Abstimmrate zum Ausdruck kommen. Allgemein sind Bleisalz-Diodenlaser den Lasern auf Basis von Verbindungen, die aus Elementen der III. und V. Hauptgruppe hergestellt werden, hinsichtlich Ausgangsleistung, Wirkungsgrad, Betriebstemperatur und Strahlqualität unterlegen.

### 2.3.3 Das Monochromatormodul

Da es sich bei den im Handel erhältlichen Bleisalz-Laserdioden gewöhnlich nicht um Singlemoden-Laser handelt (s.o.), ist für die Spektroskopie eine Modenselektion erforderlich. Diese geschieht im *MDS 1000* mit Hilfe eines Gitter-Monochromators. Kernstück des Monochromators ist ein *Echelette*-Stufengitter [150] mit 30 Gitterlinien pro mm (woraus sich ein Gitterlinienabstand  $r$  von  $33.3 \mu\text{m}$  ergibt), welches über einen vom Computer aus ansteuerbaren Schrittmotor um eine Achse parallel zu den Gitterlinien gedreht werden kann. Die Geometrie des Beugungsgitters ist zusammen mit den Definitionen des Einfallswinkels  $\alpha$ , des Beugungswinkels  $\beta$  und des sog. *Blaze*-Winkels  $\gamma$  der Schnittzeichnung in Abb. 2.10 zu entnehmen.

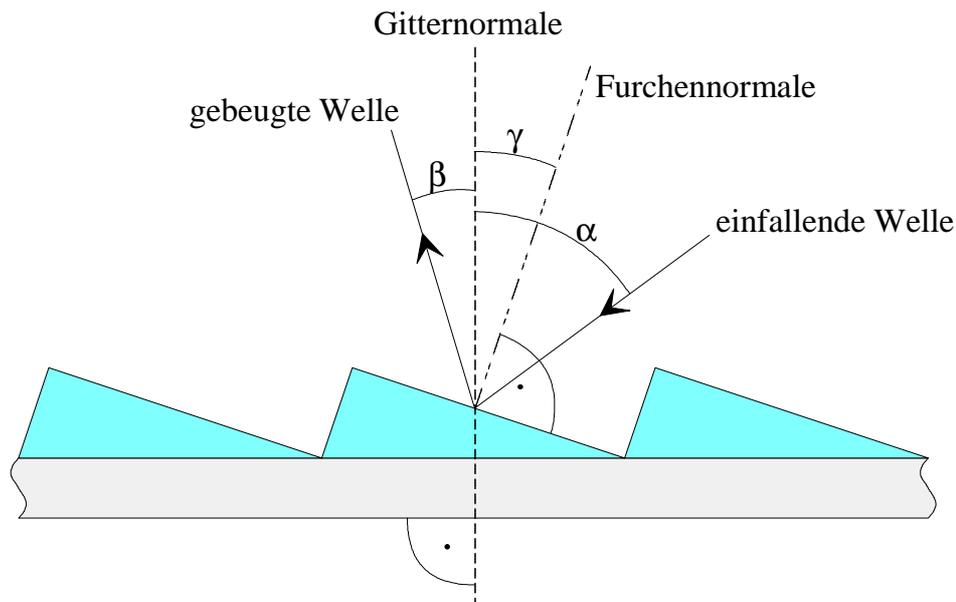


Abb. 2.10: Vertikaler Schnitt durch ein Echelette-Stufengitter nach [150]. Eingezeichnet sind einfallende und gebeugte Welle für den Idealfall maximaler gebeugter Intensität.

Konstruktive Interferenz erhält man unter der Bedingung, daß Glg. (2.7) erfüllt ist (in dieser Gleichung ist  $k$  die Beugungsordnung und  $\lambda$  die Wellenlänge der Strahlung):

$$r(\sin\alpha - \sin\beta) = k \cdot \lambda \quad \text{mit } k = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (2.7)$$

Ein *Echelette*-Gitter ist nun dadurch charakterisiert, daß auch höhere Beugungsordnungen die größte Intensität aufweisen können. Ein solcher Fall tritt dann ein, wenn der Anstellwinkel des Gitters (ungefähr) gleich dem *Blaze*-Winkel ist, so daß die Beugung am Gitter der normalen Reflexion an den Gitterstufen entspricht. Für den *Blaze*-Winkel läßt sich damit ableiten:

$$\alpha - \gamma = \beta + \gamma \quad \Rightarrow \quad \gamma = (\alpha - \beta)/2 \quad (2.8)$$

Die symmetrische Anordnung der optischen Komponenten des Monochromators entspricht der von *Czerny* und *Turner* [181] vorgeschlagenen, wodurch astigmatische Abbildungsfehler minimiert werden sollen. Zunächst wird der in das Modul eintretende Parallelstrahl mittels eines Spiegels der Brennweite 10 cm auf den Eintrittsspalt fokussiert. Ein sphärischer Spiegel der Brennweite 50 cm wandelt den vom Spalt kommenden Strahl in einen stark aufgeweiteten Parallelstrahl um und lenkt ihn auf das Beugungsgitter. Bei optimaler Gitterstellung fällt die Strahlung der intensivsten Beugungsordnung auf einen zweiten sphärischen Spiegel der Brennweite 50 cm, welcher sie auf den Austrittsspalt des Monochromators fokussiert. Abschließend wird mittels eines weiteren Spiegels der Brennweite 10 cm erneut der das Modul verlassende Parallelstrahl von ca. 10 mm Durchmesser erzeugt. Bedenkt man, daß bei der

beschriebenen Anordnung die Summe  $\alpha + \beta$  konstant gleich  $\theta$  ist, während die einzelnen Werte sich bei Drehung des Gitters verändern, so läßt sich bei vorgegebener Beugungsordnung unter Berücksichtigung der Glgn. (2.7) und (2.8) die Wellenlänge der Strahlung mit der größten Intensität, die sog. *Blaze-Wellenlänge*  $\lambda_{\max}$ , voraussagen:

$$\alpha = \frac{\theta + 2\gamma}{2} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{\theta - 2\gamma}{2} \quad (2.9)$$

$$\Rightarrow \lambda_{\max} = \frac{r}{k} \cdot \left( \sin \frac{\theta + 2\gamma}{2} - \sin \frac{\theta - 2\gamma}{2} \right) = \frac{2r}{k} \cdot \cos \frac{\theta}{2} \cdot \sin \gamma$$

Mit  $\gamma = 22.5^\circ$  und  $\theta = 18^\circ$  [151] erhält man für  $k = 1$  den Wert  $\lambda_{\max} = 25 \mu\text{m}$  (entsprechend  $400 \text{ cm}^{-1}$ ), für  $k = 6$  dagegen  $\lambda_{\max} = 4.2 \mu\text{m}$  (entsprechend  $2400 \text{ cm}^{-1}$ ). Daraus folgt, daß bei Experimenten an der Knickschwingung von  $\text{CO}_2$  die erste oder zweite Beugungsordnung der anregenden IR-Strahlung gewählt werden sollte (in der Praxis hat sich die erste Ordnung als geeignet erwiesen), während bei Experimenten an der asymmetrischen Streckschwingung die sechste Beugungsordnung die intensivste ist. Die (mittlere) Wellenzahl der transmittierten Strahlung läßt sich unter Berücksichtigung von Glg. (2.7) aus der direkt am Gerät ablesbaren Stellung M des Gitters ableiten, da M proportional zu  $(\sin\alpha - \sin\beta)$  ist:

$$\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = \frac{k}{3.6 \cdot 10^6 \cdot M[\text{Skt.}]} \quad (2.10)$$

Die Reproduzierbarkeit beträgt dabei ca.  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ . Die Auflösung des Monochromators ist abhängig von der Beugungsordnung  $k$  sowie vom Frequenzbereich der transmittierten Strahlung und wird begrenzt durch die (variable) Breite des Austrittsspalts. Eine Abschätzung des maximalen Auflösungsvermögens  $\Delta\lambda$  bzw.  $\Delta\tilde{\nu}$  eines Beugungsgitters gelingt anhand von Glg. (2.11) [138]:

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} \approx \frac{\tilde{\nu}}{\Delta\tilde{\nu}} \approx k \cdot \frac{d}{r} \quad (\text{d: Breite der bestrahlten Fläche auf dem Gitter}) \quad (2.11)$$

Bestenfalls ist für  $k = 1$ ,  $d \approx 7 \text{ cm}$  und  $\tilde{\nu} \approx 600 \text{ cm}^{-1}$  mit dem von der Fa. *Mütek* gelieferten Gitter ein Wert von ca.  $0.3 \text{ cm}^{-1}$  zu erreichen. Das ist ausreichend, um einzelne Moden aus einem Emissionsspektrum mit Linienabständen von  $2 \text{ cm}^{-1}$  und mehr zu selektieren, nicht jedoch, um die bei Bleisalz-Diodenlasern häufig auftretenden Lateralmoden abzutrennen. Falls gewünscht kann der Monochromator mittels zweier ausklappbarer Spiegel überbrückt werden.

### 2.3.4 Das Referenzmodul

Das Referenzmodul dient der relativen und absoluten Kalibrierung der Wellenzahlskala über die simultane Messung von Referenzsignalen. Mittels eines Strahlteilers aus KBr wird zunächst ein geringer Teil der aus dem Monochromatormodul kommenden Intensität abgezweigt. Anschließend erfolgt eine erneute Zerlegung mittels eines KRS-5-Strahlteilers. Der reflektierte Strahl wird dabei durch eine einfache Gaszelle gelenkt, die z.B. mit CO<sub>2</sub> natürlicher Isotopenzusammensetzung gefüllt ist. Das durch das Gas veränderte Signal wird von einem innerhalb des Referenzmoduls platzierten sog. *Sandwich-Detektor*, bei dem ein MCT- und ein InSb-Element hintereinander liegen, detektiert und liefert schließlich ein Rotations-Schwingungs-Spektrum, dessen Banden aus der Literatur bekannten Daten (vgl. z.B. [182]) zuzuordnen sind. Der am KRS-5-Strahlteiler transmittierte Strahlungsanteil wird durch ein sog. konfokales Luftspaltetalon gelenkt. In diesem Etalon wird das IR-Licht in zwei Teilstrahlen zerlegt, welche mit einer genau definierten optischen Wegdifferenz  $\Delta x = 4 \cdot n \cdot L$  wieder zur Interferenz gebracht werden. Das Resultat, das mit Hilfe des zweiten Sandwich-Detektors aufgezeichnet wird, ist im Idealfall ein wellenförmiges Signal mit bekanntem bzw. durch Eichung bestimmtem *Fringe-Abstand* (engl. **Free Spectral Range**, FSR). Anhand dieses Etalon-Signals kann theoretisch auch zwischen zwei gemessenen Referenzgasbanden eine Kalibrierung der Wellenzahlskala mit einer Genauigkeit von wenigstens  $0.002 \text{ cm}^{-1}$  vorgenommen werden, was erforderlich ist, weil die Frequenz-Abstimmrate des Diodenlasers i.allg. aufgrund von minimalen Temperaturschwankungen innerhalb der aktiven Zone der Diode nicht konstant ist. Wichtig ist in diesem Zusammenhang vor allem, daß die effektive Auflösung des Spektrometers mit der verwendeten Laserdiode besser ist als dem FSR entspricht. In der Praxis ist das Etalon-Signal von zusätzlichen durch die Strahlteiler hervorgerufenen Interferenzen überlagert, was die Kalibrierung u.U. erschwert. Abb. 2.11 zeigt schematisch den Strahlengang in einem konfokalen Luftspaltetalon. Der erwartete FSR beträgt mit den vorgegebenen geometrischen Abmessungen des Etalons (der Abstand L der beiden Spiegel beträgt 25 cm bei einer Brennweite f von jeweils 12.5 cm) sowie mit dem Brechungsindex n des Mediums im Etalon (Luft mit  $n = 1$  unabhängig von der Wellenzahl in guter Näherung) gerade  $1/(4 \cdot n \cdot L) = 0.01 \text{ cm}^{-1}$ .

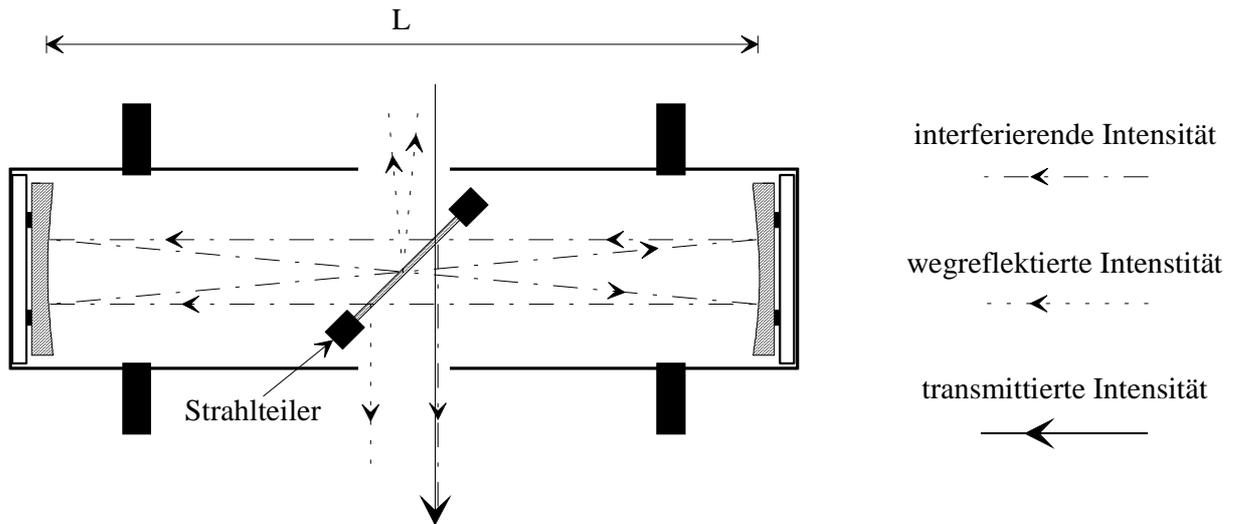


Abb. 2.11: Schematische Darstellung des Strahlenganges innerhalb des zur relativen Wellenzahlkalibrierung eingesetzten konfokalen Luftspaltetalons (vgl. z.B. [183]).

Für die automatische relative Wellenzahlkalibrierung bzw. Linearisierung gemessener Einkanalspektren steht ein Computerprogramm (Programmiersprache *Pascal*) zur Verfügung. Voraussetzung für die Anwendung der Linearisierungsprozedur ist ein Etalon-Signal mit nicht zu stark variierender Amplitude. Die absolute Kalibrierung erfolgt durch nachträgliche Zuordnung der ersten und der letzten gemessenen Bande zu Literaturwerten. Falls das Etalon-Signal nicht zu verwerten ist, was bei den Messungen an der  $\nu_3$ -Schwingung von  $\text{CO}_2$  im Rahmen dieser Arbeit der Fall war, kann man trotzdem eine hinreichend genaue Wellenzahlskala erhalten, indem man aus dem Referenzgasspektrum die Datenpunktnummern von möglichst vielen Peaks bestimmt und nach Zuordnung zu den Literatur-Wellenzahlen an die erhaltenen Wertepaare ein Polynom anpaßt. Die auf diese Weise erreichte Wellenzahlgenauigkeit beträgt  $0.005$  bis  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  und liegt damit noch im Bereich der effektiven Auflösung des Spektrometers.

### 2.3.5 Das Chopper-Modul

Die in Abb. 2.7 dargestellte Box zur Aufnahme des Choppers wurde dem Spektrometer nachträglich hinzugefügt. Wie oben bereits angedeutet dient der Chopper dazu, die von der Laserdiode kommende IR-Strahlung zu „zerhacken“ und so in ein Rechtecksignal zu transformieren. Dafür wird mit Hilfe eines Elektromotors eine dünne, mit 8 Aussparungen versehene Metallscheibe in Rotation versetzt. Die Zerhackerfrequenz läßt sich zwischen  $10$  und  $1000 \text{ Hz}$

stufenlos einstellen und wird mittels einer Photodiode als Referenzfrequenz für die Signalaufbereitung bereitgestellt. Damit ein geeignetes Rechtecksignal erhalten wird, muß der Chopper in einen Fokuspunkt des Strahlenganges gestellt werden. Um einen zusätzlichen Fokus zu erzeugen, ist auf einem separaten optischen Tisch eine symmetrische Anordnung aus zwei fokussierenden Spiegeln der Brennweite 10 cm und zwei Planspiegeln aufgebaut. Durch die vergrößerte Entfernung des Choppers von den Laserdioden werden die Signalstabilität verschlechternde mechanische Schwingungen minimiert, was eine Vergrößerung des SNR bewirkt. Außerdem werden die Referenzsignale nicht mehr gestört, denn das Choppermodul ist hinter dem Referenzmodul angeordnet. Das ermöglicht eine bessere Signalverarbeitung mit Hilfe von Derivativtechniken (s.u.). Lediglich die Strahlqualität und die minimale Größe des durch Fokussierung erreichbaren Strahlquerschnitts werden geringfügig beeinträchtigt, d.h. die Abbildungsfehler werden verstärkt. Um für die Diodenlaser-Experimente an der  $\nu_3$ -Schwingung von  $\text{CO}_2$  auch dieses Problem zu umgehen und darüberhinaus eine kontinuierliche Bestrahlung des Adsorbats zu erreichen, wurde der Chopper zusammen mit dem optischen Tisch zeitweilig hinter dem Pumpstand innerhalb der externen Detektorbox (unmittelbar vor dem dritten Sandwich-Detektor) plaziert.

### 2.3.6 Die Polarisationsdrehungseinheit

Die Strahlung der benutzten Laserdioden ist zu mehr als 95 % linear polarisiert (vgl. Abschnitt 6.1), wobei der Vektor des elektrischen Feldes senkrecht zur Ebene des p/n-Überganges (parallel zum Stromfluß, s. z.B. [127]) und damit i.d.R. senkrecht zur Basisplatte des Spektrometers orientiert ist, was mit der vorgegebenen geometrischen Anordnung s-Polarisation (vgl. Abschnitt 4.1) auf der Probe im Rezipienten entspricht. Für den Fall, daß bei einem Experiment der Grad der Polarisation nicht ausreicht, kann mit einem symmetrischen Aufbau von bis zu 8 relativ zur Basisplatte geneigten *Brewster*-Platten aus KCl eine Vervollständigung vorgenommen werden. Trifft eine nicht oder nur partiell polarisierte ebene Lichtwelle unter dem sog. *Brewster-Winkel* auf die Grenzfläche zweier optisch unterschiedlich dichter Medien, so steht die reflektierte Welle senkrecht auf der gebrochenen und ist vollständig s-polarisiert. Der reflektierte Anteil fehlt der gebrochenen Welle, so daß dort eine partielle p-Polarisation erfolgt. Mehrfache Wiederholung des Vorgangs führt schließlich zu nahezu vollständiger p-Polarisation. Für den *Brewster-Winkel*  $\alpha_p$  gilt nach [150] die untenstehende einfache Beziehung:

$$\frac{\sin\alpha}{\sin\alpha^*} = \frac{n_2}{n_1} = n \quad \Rightarrow \quad \frac{\sin\alpha_p}{\sin(90^\circ - \alpha_p)} = \frac{\sin\alpha_p}{\cos\alpha_p} = \tan\alpha_p = n \quad (2.12)$$

Dabei gibt  $\alpha$  den Einfallswinkel,  $\alpha^*$  den Brechungswinkel und  $n$  den relativen Brechungsindex der beiden aneinandergrenzenden Medien an. Mit  $n_1 = 1$  für Luft und  $n_2 = 1.47$  für KCl knapp oberhalb von  $2000 \text{ cm}^{-1}$  folgt aus Glg. (2.12) ein *Brewster*-Winkel von  $55.8^\circ$ .

Um polarisationsabhängige Spektroskopie betreiben zu können, ist es unabdinglich, die lineare Polarisationsrichtung der Laserdiode bei Bedarf zu drehen. Diese Polarisationsdrehung sollte möglichst nicht zu zusätzlichen Leistungsverlusten führen und auch keine störenden Interferenzen verursachen. Als geeignet hat sich daher eine von *Johnston* [170] beschriebene und von *Grunwald* [37] realisierte Anordnung von drei Planspiegeln erwiesen, welche als Ganzes um eine Achse parallel zur Richtung des einfallenden Lichtstrahls gekippt werden kann, wobei einfallender und transmittierter Strahl coaxial sind (vgl. Abb. 2.12). Die Bewegung der Metallplatte, auf der sich die drei Spiegel befinden, erfolgt mit Hilfe eines rechnergesteuerten Schrittmotors über einen Schneckenantrieb. Auf diese Weise lassen sich alle Verkippungswinkel  $\rho$  zwischen  $0$  und  $90^\circ$  einstellen. Die Drehung der Polarisationsrichtung  $\delta$  ist im Idealfall genau doppelt so groß wie  $\rho$ . Das bedeutet, eine Verkippung der Anordnung um  $45^\circ$  bewirkt eine Polarisationsdrehung um  $90^\circ$ , was gerade p-Polarisation auf der Probe entspricht. Bei einer Verkippung von  $\rho = 0^\circ$  (Nullstellung) oder  $\rho = 90^\circ$  wird die Polarisationsrichtung dagegen nicht verändert. Wie von *Grunwald* gezeigt wurde, ist die infolge einer Polarisationsdrehung mittels der beschriebenen Spiegelanordnung auftretende elliptische Polarisation für nicht zu große Einfallswinkel ( $\alpha < 55^\circ$ ) und nicht zu kleine Wellenlängen ( $\lambda > 3 \mu\text{m}$ ) bei den verwendeten Goldspiegeln zu vernachlässigen [37]. Nachteilig wirkt sich aus, daß es in der Praxis nicht gelingt, die drei Spiegel so zu auszurichten, daß die Polarisationsdrehung während eines laufenden Experiments ohne zusätzliche, mehr oder weniger aufwendige Justierarbeit durchführbar ist. Um wie üblich Spektrenpaare in s- und p-Polarisation aufzunehmen, sind daher nacheinander verschiedene Telexperimente durchzuführen. Im Fall von  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  läuft es wegen der Absorptionen aus der Umgebungsluft, welche im Anschluß an jede Justierprozedur mittels  $\text{N}_2$ -Spülung minimiert werden müssen, auf eine Verteilung der gewünschten Messungen auf zwei Tage und somit auf einen erheblichen Zeitverlust hinaus.

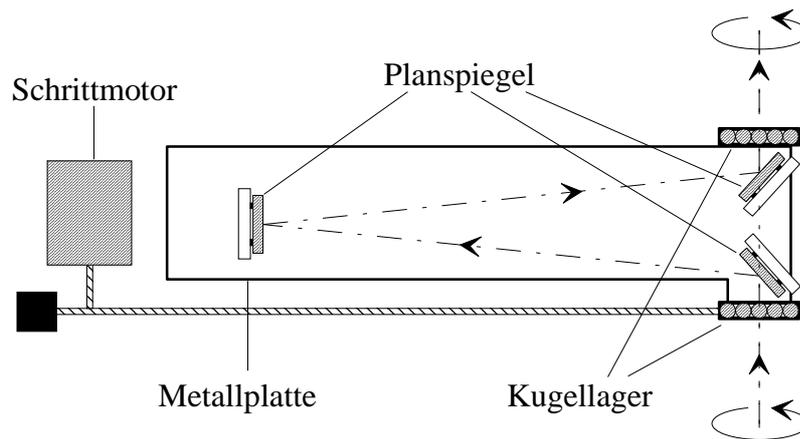


Abb. 2.12: Vergrößerte Darstellung der Polarisationsdrehungseinheit nach Johnston [170] in Abb. 2.7 zur Veranschaulichung des Strahlenganges. Angedeutet ist die zum einfallenden und transmittierten Strahl parallele Drehachse der Anordnung.

### 2.3.7 Steuerung des Diodenlaserspektrometers und Datenverarbeitung

Die Steuerung des Diodenlaserspektrometers ist in Abb. 2.13 in Form eines Blockbildes zusammengefaßt, wobei die relevanten Spektrometermodule stark vereinfacht dargestellt sind. Zentrale Einheit der Spektrometer-Peripherie ist ein *IBM*-kompatibler Personalcomputer, der zur Kommunikation mit den einzelnen Meß- und Regeleinheiten mit der Multifunktionskarte *ME 30-2* der Fa. *Meilhaus Elektronik* sowie einem *IEEE-488*-Interface der Fa. *National Instruments* ausgerüstet ist. Die Multifunktionskarte ist u.a. mit vier 12 Bit Analog/Digital-Wandlern (ADC's) und zwei 12 Bit Digital/Analog-Wandlern (DAC's) ausgestattet. Die Bedingungen für den Laserdiodenbetrieb, d.h. Diodentemperatur und Injektionsstrom, werden mit dem Steuergerät *LDC 400* der Fa. *Profile* eingestellt. Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit erfolgten stets bei konstanter Diodentemperatur. Bei dieser Arbeitsweise wird vom Steuergerät aus anhand einer mitgelieferten Tabelle manuell ein Sollwiderstand für eine in der Kühlstation direkt am Cu-Block befestigte Si-Diode vorgegeben, durch welche ein konstanter Strom von  $10 \mu\text{A}$  fließt. Die Widerstandsheizung erwärmt den Kupferblock gegen die maximale Kälteleistung des Kaltkopfes, bis der Sollwiderstand erreicht ist. Auf diese Weise wird nach [184] eine Temperaturkonstanz von ca.  $\pm 4 \text{ mK}$  erzielt. Eine zum aktuellen Widerstand der Si-Diode proportionale Spannung wird zu Kontrollzwecken am Steuergerät abgegriffen und nach Spannungsteilung (Widerstand  $R_4 = 9 \text{ M}\Omega$ ) mittels eines der 12 Bit ADC's digitalisiert.

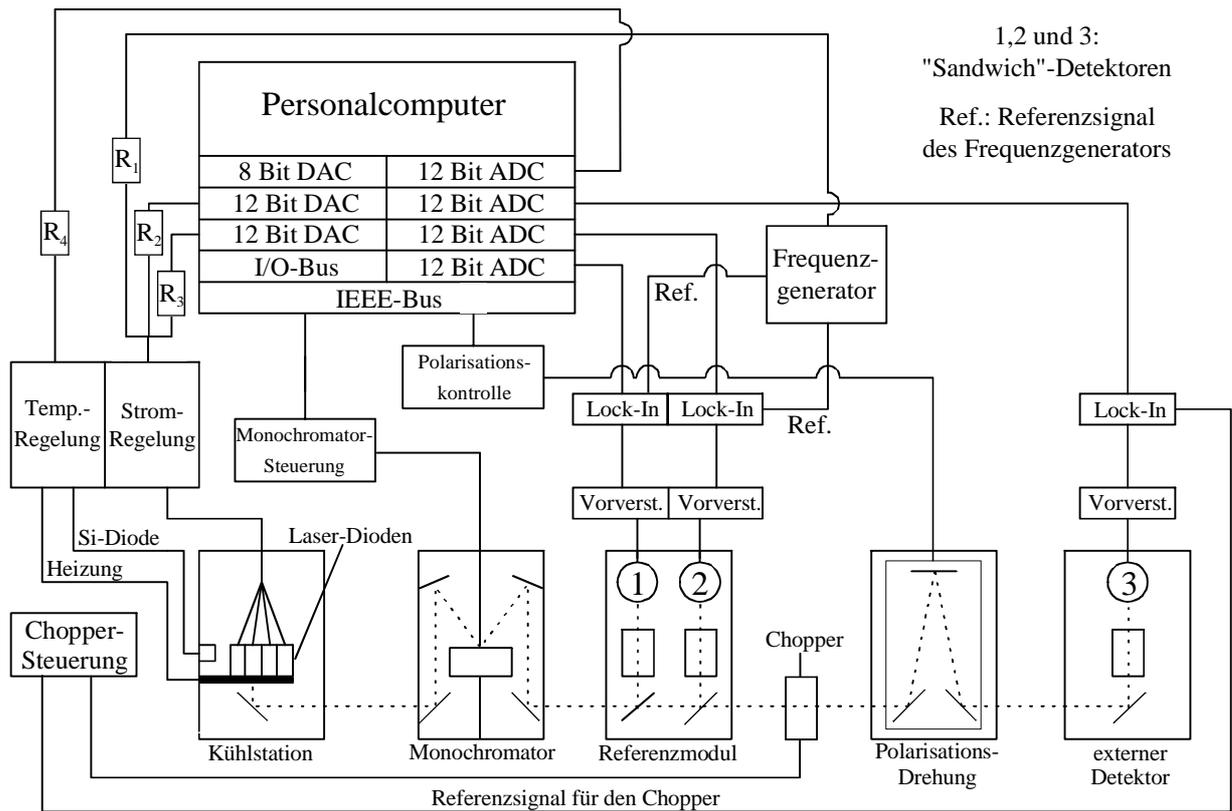


Abb. 2.13: Schematisches Diagramm der Steuerung für die höchauflösende, polarisationsabhängige Diodenlaserspektroskopie mit dem MDS 1000 der Fa. Mütek.

Der Injektionsstrom wird vom Computer aus durch Vorgabe einer Spannung zwischen 0 und 10 V am entsprechenden Eingang des Steuergerätes über die beiden 12 Bit DAC's (Ausgangsspannung maximal jeweils 10 V) gesteuert. Maximal kann das *LDC 400* einen Strom von 1.0 A liefern. Mit Hilfe der Schaltung in Abb. 2.14 läßt sich mit DAC 1 über den Widerstand  $R_2 = 1.15 \text{ k}\Omega$  ein „Grobstrom“ einstellen, während mit DAC 2 eine Stromrampe in Form kleiner Schritte erzeugt wird, wobei die Größe von  $R_3$  ( $9.10 \text{ k}\Omega$  bzw.  $17.85 \text{ k}\Omega$ ) die Schrittweite festlegt. Über den Widerstand  $R_1$  ( $91 \text{ k}\Omega$ ) kann zusätzlich ein Frequenzgenerator der Fa. Mütek für Frequenzen zwischen 5 Hz und 33 KHz (Modulationsfunktionen Sinus, Dreieck, Sägezahn oder Sinus Hyperbolicus) angeschlossen werden, mit dessen Hilfe der Injektionsstrom mit kleiner Amplitude zu modulieren ist (s.u.).

Auf eine simultane Steuerung von Diodentemperatur und Injektionsstrom per Computer wurde verzichtet, da sich bei verschiedenen Tests herausstellte, daß die an den entsprechenden Eingängen des *LDC 400* angelegten Regelspannungen nicht völlig unabhängig voneinander wirken. Offensichtlich ist dafür eine Rückkopplung innerhalb des Steuergerätes verantwortlich, die nicht ohne weiteres beseitigt werden kann.

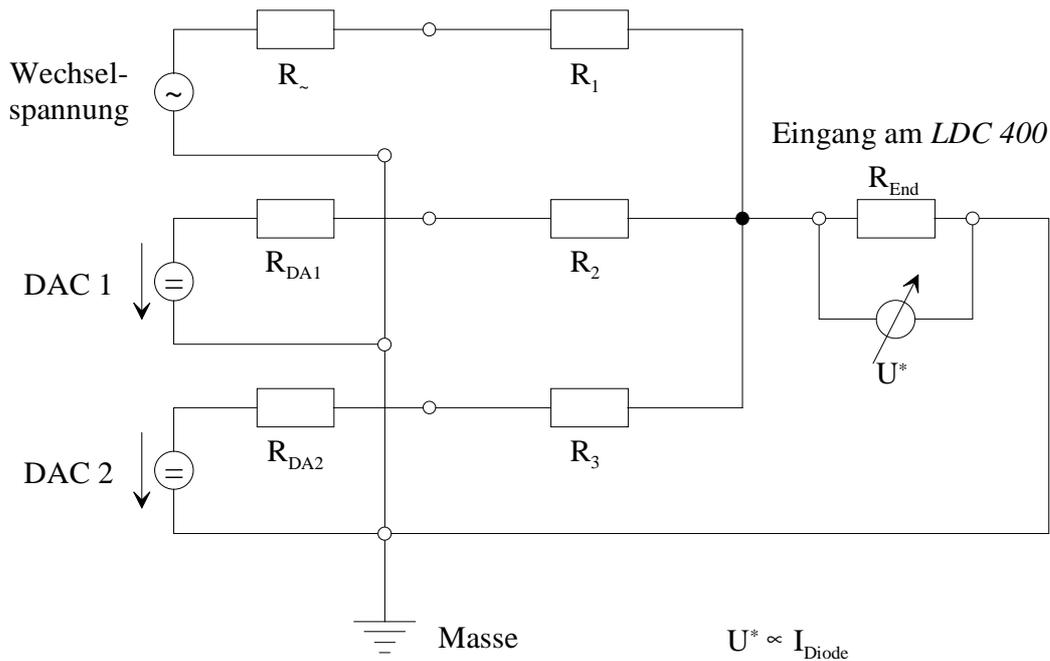


Abb. 2.14: Ersatzschaltbild für die Steuerung des Injektionsstroms der benutzten Laserdiode.

Die Schrittmotoren von Monochromator und Polarisationsdrehung werden vom Computer aus über das *IEEE-488*-Interface angesteuert. Die Position des Monochromators kann darüberhinaus mit Hilfe des Monochromator-Steuergerätes manuell verstellt werden. Die Zerkhacker-Frequenz des Choppers wird in jedem Fall mit Hilfe des dafür vorgesehenen Chopper-Netzgerätes von Hand zwischen 10 und 1000 Hz stufenlos eingestellt.

Die Detektion der verschiedenen Signale erfolgt wie bereits angedeutet mit insgesamt drei  $I-N_2$ -gekühlten Sandwich-Detektoren, bei denen jeweils ein MCT- und ein InSb-Detektorelement hintereinander liegen. Jedes Detektorelement ist mit einem eigenen speziell angepaßten Vorverstärker ausgerüstet, welcher von einem von der Fa. *Mütek* gelieferten Netzgerät aus versorgt wird. Die vorverstärkten Signale werden phasensensitiven *Lock-In-Verstärkern* zugeleitet, die im Prinzip wie Fourier-Filter wirken. Parallel dazu besteht die Möglichkeit, die Signale direkt auf einem Zweikanal-Oszilloskop anzuschauen. Die Arbeitsweise eines Lock-In-Verstärkers läßt sich durch eine Reihe von nacheinander ausgeführten mathematischen Operationen simulieren. Im einzelnen handelt es sich dabei um die Faltung des detektierten Signals mit dem Referenzsignal ( $\rightarrow$  Signal-Mixing), die Fouriertransformation des gefalteten Signals, die Nullsetzung aller Anteile im Frequenzspektrum oberhalb einer willkürlich gesetzten Frequenz ( $\rightarrow$  Tiefpaßfilterung) und die abschließende Rücktransformation. Im Idealfall wird auf diese Weise nur die Fourier-Komponente verstärkt, die die gleiche Frequenz und Phase hat wie das dem Lock-In-Verstärker gelieferte Referenzsignal, so daß eine deutliche Reduktion des

Rauschens zu erwarten ist. Das Referenzsignal wird entweder vom Chopper-Netzgerät oder alternativ von dem oben erwähnten Frequenzgenerator bereitgestellt. Das Ergebnis ist im ersten Fall das direkte IR-Spektrum der untersuchten Probe als Differenz der Intensitäten von transmittiertem und geblocktem Strahl, im zweiten Fall dagegen (für kleine Modulationsamplituden) die erste oder eine höhere Ableitung, je nachdem ob die Referenzfrequenz der Modulationsfrequenz oder einem ganzzahligen Vielfachen davon entspricht. Die Messung der Ableitungen der IR-Signale wird als Derivativspektroskopie bezeichnet (vgl. z.B. [138]). Sie ist i.allg. sehr empfindlich und eignet sich vor allem dazu, scharfe Absorptionen bei einer sich vergleichsweise langsam mit der Wellenzahl ändernden Basislinienintensität zu detektieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Verfahren, das in Abb. 2.15 veranschaulicht ist, auf die beiden Referenzkanäle (Referenzgas- und Etalonkanal) angewendet, bei denen es nicht auf absolute Intensitäten, sondern nur auf Rauschfreiheit im Hinblick auf eine optimale Wellenzahlkalibrierung ankam.

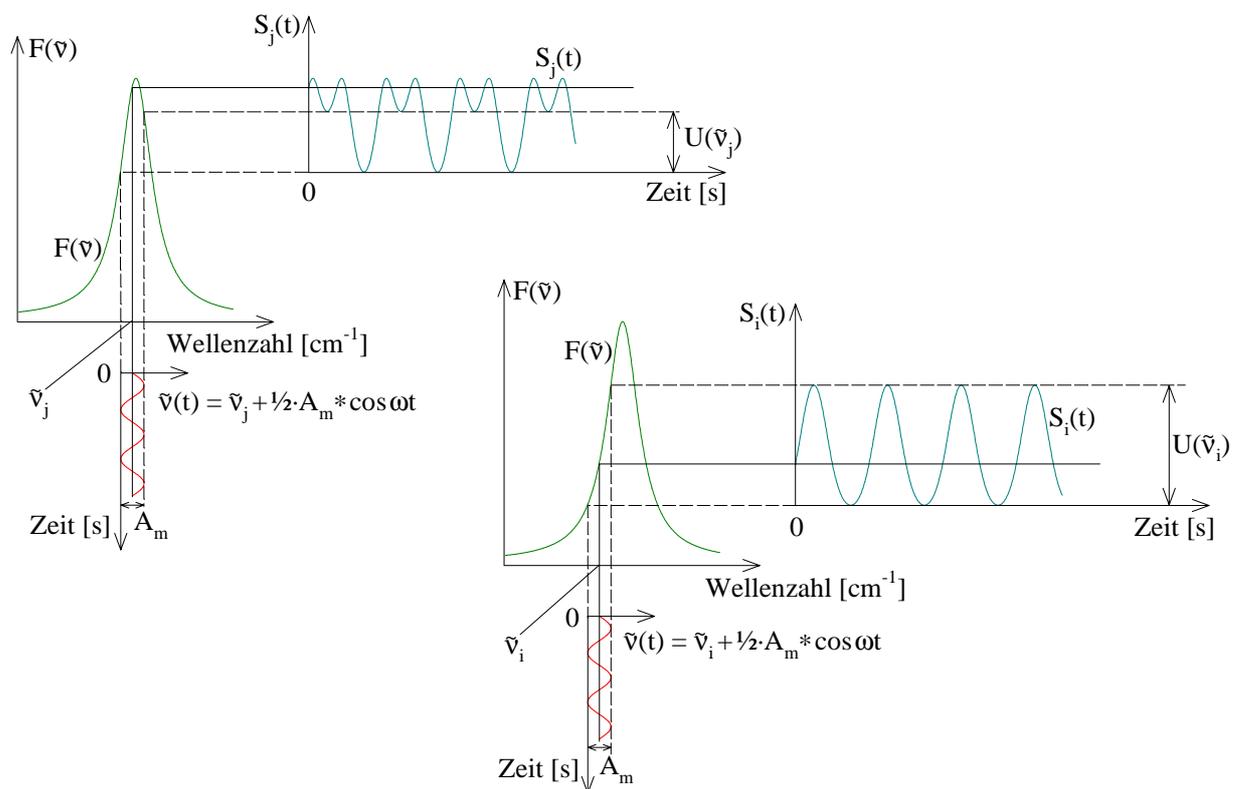


Abb. 2.15: Prinzip der Derivativspektroskopie (nach [185]). Der Injektionsstrom und damit die Wellenzahl  $\tilde{\nu}_i$  der Laserstrahlung wird moduliert mit einem periodischen Signal der Amplitude  $A_m$ , welche viel kleiner als die Breite der Absorptionsbande  $F(\tilde{\nu})$  ist. Die Intensität  $S_i(t)$  am Detektor wird gefiltert und gemittelt mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers, wodurch das Ausgangssignal  $U(\tilde{\nu}_i)$  produziert wird.

Prinzipiell kann unter Benutzung eines Lock-In-Verstärkers auch aus einem geploppten Signal, über das ein IR-Spektrum direkt meßbar ist, die Ableitung des Spektrums erhalten werden, wenn das Signal zusätzlich mit einer deutlich von der Chopper-Frequenz verschiedenen Frequenz moduliert und diese Frequenz als Referenz an den Lock-In-Verstärker übertragen wird. In der Praxis hat es sich im Hinblick auf die Signalstabilität und das SNR als vorteilhaft erwiesen, den Chopper hinter dem Referenzmodul anzuordnen (s.o.), so daß die Referenzsignale ungestört mittels Derivativtechnik verarbeitet werden können. Das geploppte Signal, welches auf das Adsorbat und anschließend auf den externen Detektor gelenkt wird, enthält allerdings die aus der Modulation resultierenden Informationen. Wie bereits Abb. 2.15 zu entnehmen ist, hat die Modulationsamplitude  $A_m$  einen entscheidenden Einfluß auf die Intensität der Peaks in den Derivativ-Spektren. Wählt man zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit eine größere Amplitude, so muß man in Kauf nehmen, daß die gemessene Breite der Peaks die tatsächliche Halbwertsbreite mehr oder weniger deutlich übersteigt (s. Abb. 2.16). Eine Vergrößerung von  $A_m$  bewirkt darüberhinaus eine Verringerung der effektiven Auflösung in den aus dem geploppten Adsorbatsignal extrahierten Spektren.

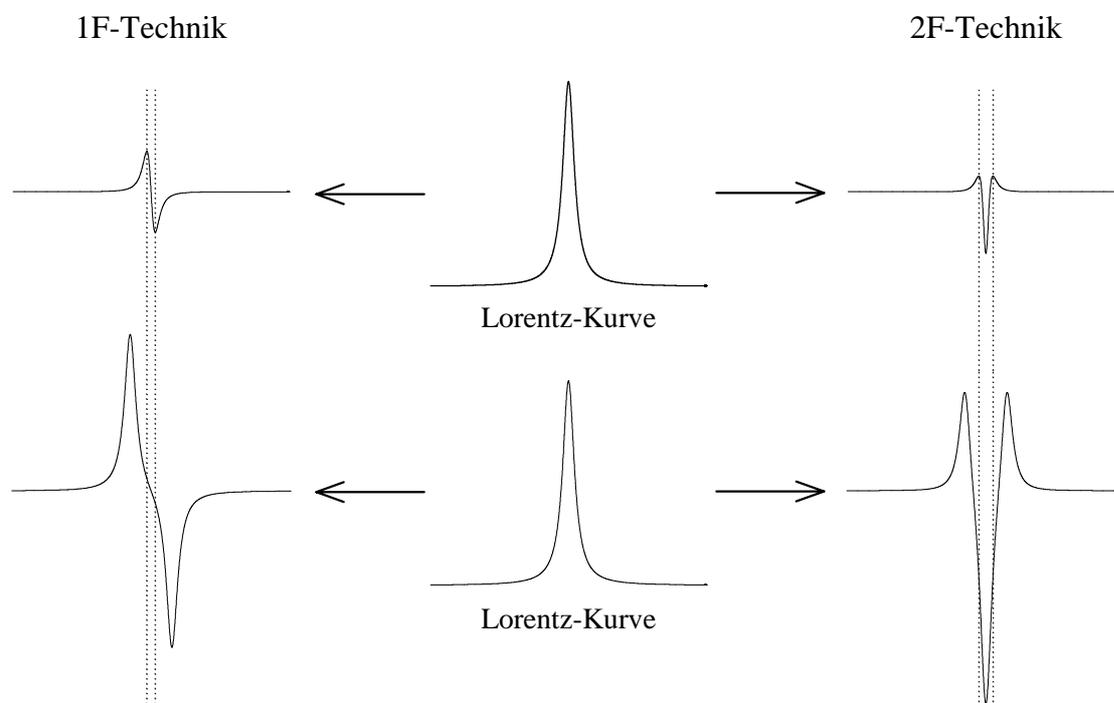


Abb. 2.16: Bei Messung einer Lorentz-Bande mittels Derivativtechnik (links: 1F, d.h. einfache Referenzfrequenz, rechts: 2F, d.h. doppelte Referenzfrequenz) am Ausgang des Lock-In-Verstärkers abgegriffene Signale (qualitativ) für zwei verschiedene Modulationsamplituden  $A_m$  (oben:  $A_m \ll FWHM$ , unten:  $A_m > FWHM$ ),

Die Ausgangsspannung des Lock-In-Verstärkers wird über die sog. Integrationszeit gemittelt. Um Verzerrungen der Linienformen in den IR-Spektren zu vermeiden, darf die Integrationskonstante nicht viel größer als die Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Meßpunkten gewählt werden. Das so aufbereitete Signal wird auf einen der 12 Bit A/D-Wandler der Multifunktionskarte gegeben und digitalisiert. Die Datenverarbeitung basiert auf selbstgeschriebenen *Pascal*-Programmen in Anlehnung an von der Fa. *Mütek* zusammen mit dem Spektrometer gelieferte Software. Prinzipiell stehen die gleichen Operationen wie bei den in Abschnitt 2.2 beschriebenen FTIR-Spektrometern zur Verfügung, lediglich die Fouriertransformation samt Interferogrammkorrektur entfällt. Zur Erzeugung von Transmissionsspektren werden wie oben Referenz- und Samplespektren getrennt gemessen und anschließend durcheinander dividiert. Auf die Wellenzahlkalibrierung anhand der beiden Referenzkanäle wurde bereits mehrfach hingewiesen (vgl. dazu auch Abschnitt 6.1). Bei Bedarf kann eine Spektrensubtraktion durchgeführt werden, außerdem lassen sich infolge elektronischer Störungen o.ä. aufgetretene Peaks aus den Spektren ausschneiden. Besondere Bedeutung kommt der Basislinienkorrektur zu. Sie ist bei den mit dem Diodenlaserspektrometer aufgezeichneten Spektren besonders gründlich auszuführen, da die geringfügige Instabilität der Diodentemperatur infolge der komplizierten Modenstruktur der Dioden i.d.R. zu erheblichen zeitlichen Schwankungen der absoluten Laserstrahlungsintensität führt (die Intensitätsschwankungen am Detektor verstärken sich vermutlich durch mikroskopische Veränderungen der Spiegelpositionen, welche von den nicht vollständig abgedämpften mechanischen Erschütterungen des He-Kompressors hervorgerufen werden). Die sich daraus ergebende Basislinieninstabilität (s. z.B. Abb. 6.22) kann u.U. derart ausgeprägt sein, daß die entsprechenden Spektren praktisch nicht mehr auszuwerten sind und verworfen werden müssen. Zur Verringerung des Rauschpegels wird im Fall der mit den MCT-Elementen der Sandwich-Detektoren aufgezeichneten  $\nu_2$ -Spektren von  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  (Abschnitt 6.2) eine nachträgliche digitale Filterung vorgenommen, indem aus aufeinanderfolgenden Meßdaten gewichtete bzw. gleitende Mittelwerte gebildet werden [186]. Die Filterung ist wegen der hohen Datenpunktdichte in den Diodenlaserspektren problemlos und verursacht keine Verfälschung der ursprünglichen Linienformen. Das entsprechende elektronische Filter wird als *Finite-Impulse-Response*-Filter bezeichnet [187].

## 2.4 Der UHV-Pumpstand II

In dem zweiten im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten UHV-Pumpstand wurden einige der Experimente am System  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  sowie alle Messungen am System  $\text{CO}_2\text{-KCl}(001)$  durchgeführt. Eine ausführlichere Beschreibung des experimentellen Systems ist bei *Weiss* [45] bzw. *Dohrmann* [51] zu finden. Der Pumpstand besteht aus einem Edelstahlrezipienten (s. Abb. 2.17 in zwei Meßebenen), in den ein Verdampferkryostat eingesetzt wird, und einem einfachen separaten Gaseinlaßteil, welcher im wesentlichen aus *Swagelok*-Komponenten aufgebaut ist. Bei dem Verdampferkryostaten handelt es sich um einen Eigenbau der Mechanikwerkstatt des Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie, der für die Kühlung sowohl mit flüssigem Stickstoff als auch mit flüssigem Helium ausgelegt ist. Im Idealfall (mit eingebautem Kühlschild) lassen sich Temperaturen bis hinab zu 10 – 20 K erreichen [45]. Am unteren Ende des Kryostaten wird der Probenhalter aus OFHC-Kupfer angeschraubt. Eine differentiell gepumpte Drehdurchführung und ein UHV-xyz-Manipulator erlauben eine weitreichende Bewegung des Probenhalters (Drehung, Verschiebung, Verkipfung) sowie einen schnellen Wechsel zwischen den beide Meßebenen (s.u.) unter Aufrechterhaltung der Kühlung.

Ein wesentlicher Unterschied zum in Abschnitt 2.1 vorgestellten UHV-Pumpstand I ist die Art der Vakuumerzeugung und -aufrechterhaltung im Rezipienten. Dazu dient hier eine Kombination aus einer Turbomolekularpumpe (*Turbovac 360*) der Fa. *Leybold Heraeus* und einer Ölschieberpumpe der Fa. *Edwards*. Die Ausheizzeit bei maximal  $130^\circ\text{C}$  ist mit dieser Pumpenkombination deutlich gegenüber der für den UHV-Pumpstand I verringert und beträgt zwei bis drei Tage bei einem erreichbaren Enddruck in der Größenordnung von  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar [45]. Für die Druckmessung im Rezipienten stehen ein Pirani-Manometer (*Thermovac 210s*, Fa. *Leybold Heraeus*, für Drucke oberhalb von  $10^{-3}$  mbar) und ein IM (*IMG 070*, Fa. *Balzars*, für Drucke unterhalb von  $10^{-4}$  mbar) zur Verfügung. Darüber hinaus läßt sich die Gaszusammensetzung mit einem QMS (*Quadrupac Q 201*) der Fa. *Leybold Heraeus* bestimmen. Eine Eichung des IM's konnte in diesem Fall nicht vorgenommen werden.

Die Temperatur am Probenhalter wird mit drei verschiedenen Thermoelementen (ein NiCr/Ni-Element und zwei Au(Fe)/NiCr-Elemente) sowie einem Pt100-Widerstand gemessen. Eine Temperaturregelung bzw. eine Temperung des Probenhalters ist mittels einer integrierten gewickelten Wolfram-Widerstandsheizung möglich, im übrigen wird die gewünschte Temperatur über die Regelung des Kühlmittelflusses eingestellt. Im Rahmen der Experimente am Pumpstand II in dieser Arbeit wurde für die Kühlung ausschließlich flüssiger Stickstoff verwendet.

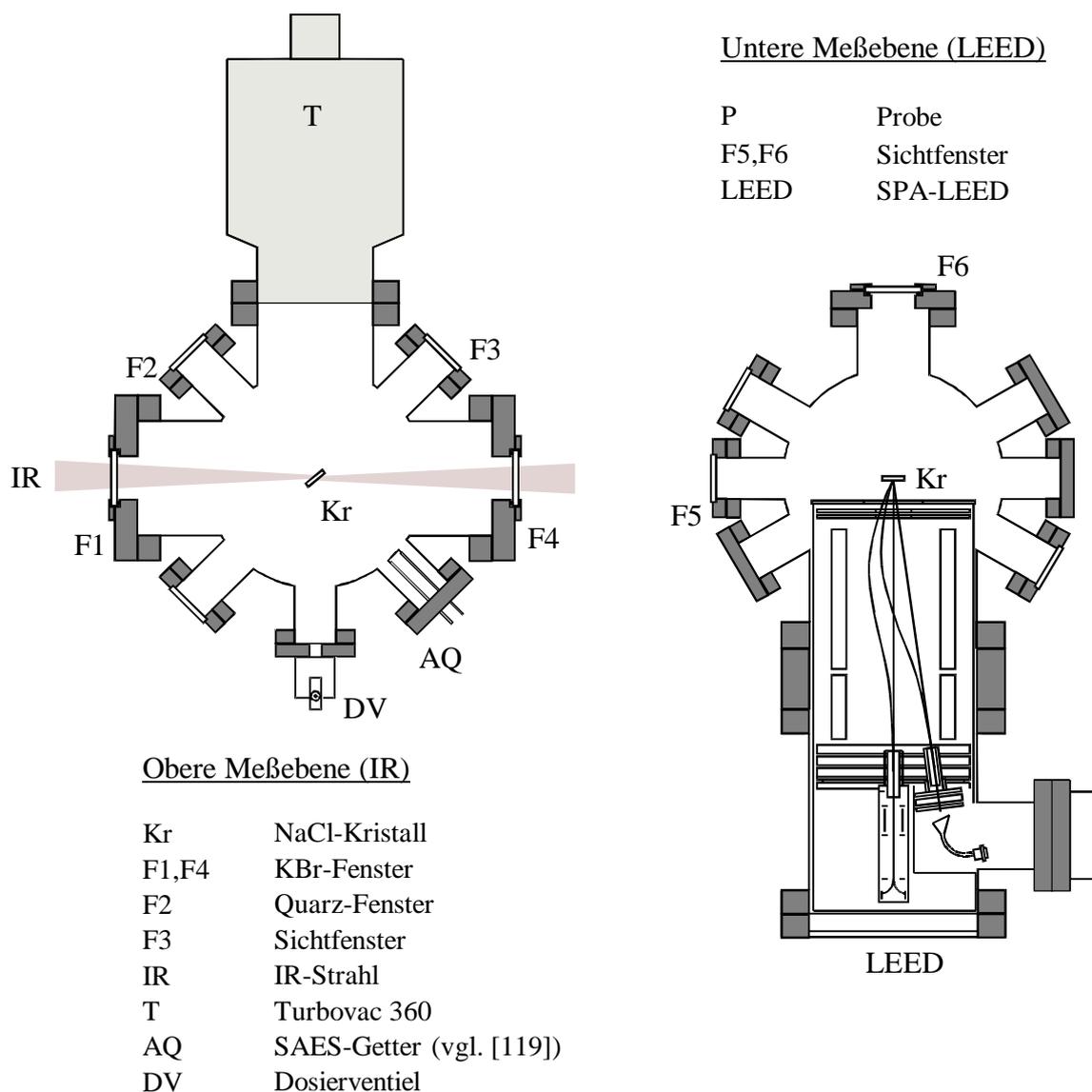


Abb. 2.17: Schnitt durch die IR-Meßebeine (links) u. die LEED-Meßebeine (rechts) des UHV-Pumpstands II (Erläuterungen im Text, vgl. [45,51]).

Wie angedeutet kann das präparierte Adsorbat in zwei übereinander angeordneten Ebenen untersucht werden, zwischen denen ein schneller Wechsel möglich ist. Die obere Meßebeine, in der sich auch der Flansch für die Turbomolekularpumpe befindet, dient der Infrarotspektroskopie. Die IR-Strahlung aus dem angeflanschten FTIR-Spektrometer wird durch KBr-Fenster (F1 und F4) ein- und wieder ausgekoppelt, wobei eine Justierung durch verschiedene Sichtfenster (F2 und F3) möglich ist. Die untere Meßebeine enthält das SPA-LEED-Gerät, das im nächsten Abschnitt kurz erläutert wird. Auch hier ist eine optische Justierung des Elektronenstrahls, der auf der eingebauten Probe einen Leuchtreflex verursacht, durch verschiedene Sichtfenster (F5 und F6) durchzuführen. Für die Messungen können lediglich *ex-situ* an Luft oder in trockener  $N_2$ -Atmosphäre gespaltene und anschließend in den Rezipienten transferierte Einkristalle benutzt werden, da keine Vakuumspaltapparatur wie in Pumpstand I eingebaut ist.

## 2.5 Das SPA-LEED-System

Bei dem verwendeten LEED-Gerät (engl. *Low Energy Electron Diffraction*) zur Untersuchung der Translationssymmetrie des Adsorbats handelt es sich um ein kommerzielles SPA-LEED-System (engl. *Spot Profile Analysis*) der Fa. Leybold (s. Abb. 2.18). Das SPA-LEED wurde in den achtziger Jahren von Scheithauer [188] bzw. Henzler et al. [189] entwickelt. Es unterscheidet sich von herkömmlichen optischen LEED-Geräten dadurch, daß nicht das gesamte erfaßbare Beugungsbild gleichzeitig auf einem Fluoreszenzschirm abgebildet, sondern ein zuvor eingestellter Bereich des Beugungsbildes mit Hilfe eines in bestimmter Weise zeitlich variierten elektrischen Oktopolfeldes zur Ablenkung der einfallenden und der gebeugten Elektronen gleichsam abgerastert wird. Die Elektronen werden mit einem hochempfindlichen *Channeltron* an einem fixierten Ort detektiert. Mit dem Gerät kann bei sehr geringen Elektronenströmen ( $< 200 \text{ pA}$ ) gemessen werden, so daß die zu untersuchende Probe wenig belastet wird. Nachteilig wirkt sich die u.U. sehr lange Meßzeit zur Aufzeichnung der Beugungsbilder aus.

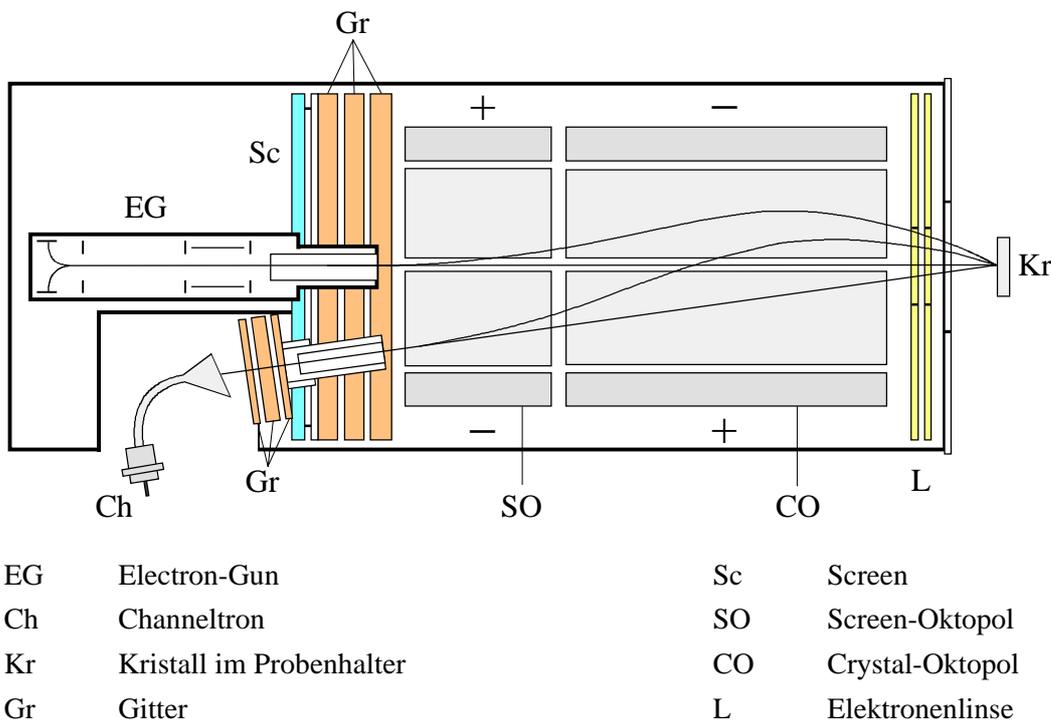


Abb. 2.18: Schematische Darstellung des im UHV-Pumpstand II eingesetzten SPA-LEED-Systems (nach [45,64,190]).

Die Anwendung von (monoenergetischen) Elektronen in einem Beugungsexperiment beruht auf der Wellennatur von Materieteilchen und kommt in der *de Broglie*-Beziehung zum Ausdruck, nach welcher der Impuls  $p$  des Teilchens mit der Wellenlänge  $\lambda$  verknüpft ist:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot e U \cdot m_e}} \quad (2.13)$$

Die Beziehung ist hier geschrieben für Elektronen mit der kinetischen Energie  $eU$  und der Masse  $m_e$ . Mit der typischen Beschleunigungsspannung  $U = 86 \text{ V}$  erhält man  $\lambda = 1.3 \text{ \AA}$ . Damit die von den Gitterpunkten der periodischen Oberflächenstruktur gebeugten Elektronenwellen konstruktiv interferieren, müssen die sog. *Laue-Bedingungen* für die Komponenten der Wellen parallel zur Oberfläche erfüllt sein:

$$\vec{a} \cdot (\vec{s}_f - \vec{s}_i) = h \cdot \lambda \quad \wedge \quad \vec{b} \cdot (\vec{s}_f - \vec{s}_i) = k \cdot \lambda \quad (2.14)$$

In dieser Gleichung sind  $\vec{a}$  und  $\vec{b}$  die primitiven Translationsvektoren des Oberflächen-gitters,  $\vec{s}_i$  und  $\vec{s}_f$  Einheitsvektoren in Richtung der einfallenden und der gestreuten Wellen und  $h$  und  $k$  ganze Zahlen. Die Wellenlänge der einfallenden und der gebeugten Elektronen ist gleich, d.h. die Energie bleibt bei der Beugung erhalten. Die Komponenten von  $\vec{s}_i$  und  $\vec{s}_f$  senkrecht zur Oberfläche sind beliebig; demnach müssen nur die Komponenten  $\vec{s}_{if}$  und  $\vec{s}_{ff}$  parallel zur Oberfläche berücksichtigt werden. Die beiden Ausdrücke in Glg. (2.14) lassen sich mittels Einführung der primitiven Translationsvektoren  $\vec{a}^*$  und  $\vec{b}^*$  des reziproken Oberflächen-gitters wie folgt zusammenfassen:

$$\frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s}_{ff} - \vec{s}_{if}) = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* \quad (2.15)$$

$$\text{mit } \vec{a}^* = 2\pi \cdot \frac{\vec{a} |\vec{b}|^2 - \vec{b} (\vec{a} \cdot \vec{b})}{|\vec{a}|^2 |\vec{b}|^2 - |\vec{a} \cdot \vec{b}|^2} \quad \text{und} \quad \vec{b}^* = 2\pi \cdot \frac{\vec{b} |\vec{a}|^2 - \vec{a} (\vec{a} \cdot \vec{b})}{|\vec{a}|^2 |\vec{b}|^2 - |\vec{a} \cdot \vec{b}|^2}$$

Der Vektor auf der rechten Seite von Glg. (2.15) ist ein beliebiger Vektor des reziproken Oberflächengitters  $\vec{G} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^*$ . Auf der linken Seite steht die Differenz der Wellenvektoren der einfallenden und der gebeugten Elektronenwelle, projiziert auf die Oberfläche:

$$\vec{k}_{ff} - \vec{k}_{if} = \vec{G} \quad \Rightarrow \quad \vec{k}_{if} = \vec{k}_{ff} - \vec{G} \quad (2.16)$$

In den *Laue-Bedingungen* kommt somit die Impulserhaltung parallel zur Oberfläche zum Ausdruck, denn es ist  $\vec{p}_i = \hbar \vec{k}_i$ . Die Differenz  $\vec{k}_f - \vec{k}_i \equiv \vec{K}$  wird als Streuvektor bezeichnet. Das Fehlen einer *Laue-Bedingung* senkrecht zur Oberfläche entspricht einer Periodizität  $\infty$ . In dieser Richtung liegen demnach die Punkte des reziproken Gitters unendlich dicht zusammen, so daß das reziproke Gitter letztendlich durch Stangen senkrecht zur Oberfläche repräsentiert wird, welche die Indizes  $h$  und  $k$  erhalten. Ein realistisches Beugungsbild läßt sich daraus mit Hilfe einer sog. *Ewald-Kugel* konstruieren. I.allg. wird in einer dreidimensionalen Darstellung

des reziproken Gitters um den Anfangspunkt des unter dem Einfallswinkel  $\phi$  auf die Oberfläche treffenden Wellenvektors  $\vec{k}_i$  eine Kugel mit dem Radius  $|\vec{k}_i| = 2\pi/\lambda$  gezeichnet. Der Endpunkt von  $\vec{k}_i$  befindet sich auf der Gitterstange (0,0). Die Schnittpunkte der Kugel mit den Gitterstangen geben die Richtungen konstruktiver Interferenz an. Durch den Radius der Kugel bzw. die Wellenlänge der Elektronen ist somit auch die Maximalzahl beobachtbarer Beugungsreflexe festgelegt. Beim SPA-LEED muß die Konstruktion modifiziert werden, da der Winkel zwischen einfallenden und den Detektor erreichenden gebeugten Elektronen konstant gleich  $7.5^\circ$  ist, d.h. der Betrag des für die Detektion relevanten Streuvektors ist konstant. Das Beugungsbild erhält man aus der dreidimensionalen Darstellung des reziproken Gitters, indem man den Streuvektor um einen Punkt auf der (0,0)-Gitterstange rotiert und die Punkte aufzeichnet, an denen die Spitze des Streuvektors ebenfalls auf eine Gitterstange fällt.

Nach [8,191] existieren in zwei Dimensionen nur fünf verschiedene *Bravais*-Gitter:

- quadratisch (primitiv):  $|\vec{a}| = |\vec{b}|$ ,  $\angle(\vec{a}, \vec{b}) = 90^\circ$  ;
- rechteckig primitiv:  $|\vec{a}| \neq |\vec{b}|$ ,  $\angle(\vec{a}, \vec{b}) = 90^\circ$  ;
- rechteckig zentriert:  $|\vec{a}| \neq |\vec{b}|$ ,  $\angle(\vec{a}, \vec{b}) = 90^\circ$  ;
- hexagonal (primitiv):  $|\vec{a}| = |\vec{b}|$ ,  $\angle(\vec{a}, \vec{b}) = 60^\circ$  ;
- schiefwinklig (primitiv):  $|\vec{a}| \neq |\vec{b}|$ ,  $\angle(\vec{a}, \vec{b}) \neq 90^\circ$  .

Die in zwei Dimensionen vorkommenden Symmetrieelemente sind neben der Identität zwei-, drei-, vier- und sechszählige Drehachsen sowie Spiegelebenen, jeweils senkrecht zur Oberfläche. Durch Kombination der zugehörigen Symmetrieeoperationen ergeben sich 10 verschiedene zweidimensionale Punktgruppen (1, 2, m, 2mm, 4, 4mm, 3, 3m, 6 und 6mm). Bei Einbeziehung der Translation erhält man als zusätzliche Symmetrieeoperation die Gleitspiegelung, d.h. die Spiegelung kombiniert mit der Translation um eine halbe Gitterkonstante entlang der Gleitspiegelebene (im Beugungsbild entsprechender Strukturen kommt es nach [8,192] zur Auslöschung jedes zweiten Reflexes in Richtung der Gleitspiegelebene ausgehend vom spekularen Reflex). Die Verknüpfung der *Bravais*-Gitter mit den Punktgruppen führt schließlich zu den insgesamt 17 existierenden zweidimensionalen Raumgruppen [8,191]:

p1, p2; pm, pg, cm, pmm, pmg, pgg, cmm; p4, p4m, p4g; p3, p3m1, p31m, p6, p6m.

Zur Beschreibung periodisch geordneter Adsorbatstrukturen bezieht man das Überstrukturgitter des Adsorbates nach *Park* und *Madden* [9,193] auf das zugrunde liegende Gitter des

Substrates, indem man die Überstrukturgittervektoren  $\vec{a}'$  und  $\vec{b}'$  als Linearkombination der (bekannten) primitiven Substratgittervektoren  $\vec{a}$  und  $\vec{b}$  schreibt:

$$\begin{aligned}\vec{a}' &= m_{11} \vec{a} + m_{12} \vec{b} \\ \vec{b}' &= m_{21} \vec{a} + m_{22} \vec{b}\end{aligned}\tag{2.17}$$

Die Koeffizienten  $m_{ij}$  bilden die Matrix  $\tilde{M}$ , deren Determinante  $\det \tilde{M}$  gerade das Verhältnis der Flächen von Überstruktur- und Substratelementarzelle zueinander angibt. Wenn sowohl  $\det \tilde{M}$  als auch alle  $m_{ij}$  ganzzahlig sind, spricht man von einer einfachen *kommensurablen* Adsorbatstruktur. Ist mindestens ein Matrixelement nicht ganzzahlig, aber rational, so handelt es sich um eine sog. *Koinzidenzstruktur*.  $\det \tilde{M}$  ist in diesem Fall entweder ganzzahlig oder rational. Ist schließlich  $\det \tilde{M}$  nicht rational, so haben die Gitter des Substrates und der adsorbierten Schicht keine gemeinsamen Periodizitäten, und man hat es mit einer *inkohärenten* oder *inkommensurablen* Struktur zu tun.

Im reziproken Raum läßt sich nach [9,193] in Analogie zu Glg. (2.17) für die reziproken Gittervektoren  $\vec{a}'^*$  und  $\vec{b}'^*$  der Überstruktur schreiben:

$$\begin{aligned}\vec{a}'^* &= m_{11}^* \vec{a}^* + m_{12}^* \vec{b}^* \\ \vec{b}'^* &= m_{21}^* \vec{a}^* + m_{22}^* \vec{b}^*\end{aligned}\tag{2.18}$$

Die Koeffizienten  $m_{ij}^*$  bilden die Matrix  $\tilde{M}^*$ , die gerade die inverse transponierte Matrix von  $\tilde{M}$  ist ( $\tilde{M}^* = (\tilde{M}^{-1})^T$ ), so daß man aus den im Beugungsbild „abzulesenden“  $m_{ij}^*$ -Werten sehr einfach die Gittervektoren der Überstruktur im Realraum berechnen kann:

$$\begin{aligned}m_{11} &= \frac{1}{\det \tilde{M}^*} \cdot m_{22}^* & , & \quad m_{22} = \frac{1}{\det \tilde{M}^*} \cdot m_{11}^* \\ m_{12} &= -\frac{1}{\det \tilde{M}^*} \cdot m_{21}^* & , & \quad m_{21} = -\frac{1}{\det \tilde{M}^*} \cdot m_{12}^*\end{aligned}\tag{2.19}$$

Anhand der bisherigen Betrachtung werden die Positionen der Reflexe im Beugungsbild verständlich, nicht jedoch die Intensitäten, für deren Analyse das SPA-LEED wegen seiner Detektionstechnik gerade prädestiniert ist. Die Intensität der Beugungsreflexe wird durch den sog. *Struktur-* oder *Formfaktor*  $F$  bestimmt ( $I_D \propto |F|^2$ ). Er enthält die Informationen über den Aufbau der Basis des Gitters und ist eine Funktion der Elektronendichte der Atome ( $\rightarrow$  *Atomformfaktoren*) innerhalb der EZ. Darüber hinaus ist er abhängig von Mehrfachstreuungen, von

inelastischen Prozessen und wegen der thermisch angeregten Bewegung der Gitterteilchen von der Temperatur ( $\rightarrow$  *Debye-Waller-Faktor*  $D(T)$  [7-9,194,195]). Für hinreichend hohe Temperaturen läßt sich die Intensität  $I_D$  als eine exponentielle Funktion von  $T$  beschreiben:

$$I_D = I_0 \cdot D(T) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{C}{\lambda^2 \cdot \Theta_D^2} \cdot T\right) \quad (2.20)$$

$\Theta_D$  ist in dieser Gleichung die *Debye*-Temperatur der Oberfläche. Im Experiment beobachtet man mehr oder weniger scharfe Intensitätsmaxima bei Variation der Energie der einfallenden Elektronen. Das ist in erster Linie darauf zurückzuführen, daß mit Elektronen nicht nur das Adsorbat bzw. die oberste Schicht des Kristalls geprobt wird. Stattdessen haben die Elektronen eine energieabhängige Eindringtiefe in der Größenordnung von wenigen Gitterkonstanten, weshalb es zu einer Interferenz der von verschiedenen Lagen gebeugten Elektronenwellen kommt und die dritte *Laue*-Bedingung senkrecht zur Oberfläche nicht völlig zu vernachlässigen ist. In der einfachsten kinematischen Näherung (ohne Berücksichtigung von Vielfachstreuung) sind für den (0,0)-Reflex Maxima bei den folgenden Beschleunigungsspannungen zu finden:

$$U = \frac{h^2}{8 e m_e} \cdot \frac{n^2}{d^2 \cos^2 \phi} \quad (2.21)$$

In diesem Ausdruck ist  $n$  die Nummer des Maximums und  $d$  der Abstand der beugenden Schichten voneinander.  $\phi$  ist wie oben der Einfallswinkel der Elektronen auf die Oberfläche.

Die Breite der Beugungsreflexe wird von den Defekten auf der Oberfläche bzw. im Adsorbat sowie von der Gerätefunktion beeinflusst. Eine charakteristische Größe zur Beschreibung des Auflösungsvermögens des Gerätes ist die sog. *Transferweite*  $t_w$ , in der letztlich alle Effekte zum Ausdruck kommen, die man unter dem Begriff der *räumlichen Kohärenz* zusammenfassen kann (Ausdehnung der Quelle, Abbildungsmaßstab, Abbildungsfehler der Elektronenoptik, Energieunschärfe, Ausdehnung des Detektors etc. [7]).  $t_w$  ist per Definition gleich der Längenausdehnung derjenigen ungestörten Oberflächenbereiche, die bei einem idealen Instrument die gleiche Reflexverbreiterung hervorrufen wie eine ideale, unendlich ausgedehnte Fläche bei dem realen Instrument. Nach [190,196] beträgt  $t_w$  für das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte SPA-LEED-Gerät bis zu 100 nm.

Der Durchmesser des Elektronenstrahls auf der Probe ist beim SPA-LEED abhängig von der Einfallenergie und variiert zwischen ca. 4 mm bei  $U = 50$  V und 1 mm bei  $U = 500$  V [190]. Bedingt durch die zeitlich modifizierte Ablenkung der Elektronen während der Aufzeichnung eines kompletten Bildes verschiebt sich der Einfallsort um bis zu 5 mm, was bei

einer sorgfältigen Justierung zu berücksichtigen ist. Eine Überstrahlung des Kristalls führt zu asymmetrischen Intensitätsverteilungen im Beugungsbild.

Bereits hingewiesen wurde auf die Möglichkeit, mit dem SPA-LEED bei äußerst geringen Elektronenströmen zu messen. Von *Weiss* [45] wurde der Primärstrom bei einem Heizstrom von 2.25 A durch das Wolfram-Filament der Elektronenkanone zu ca. 80 pA abgeschätzt. Erst derartig geringe Ströme erlauben die Untersuchung von empfindlichen Physisorbaten auf Isolatoreinkristallen wie  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  oder auch  $\text{CO}_2\text{-KCl}(001)$ , ohne daß eine nachhaltige Störung der Verhältnisse an der Oberfläche stattfindet. Eine Messung an Isolatoren ist überhaupt nur deshalb möglich, weil sich in einem bestimmten Elektronenenergieintervall (bei NaCl ca. 50 – 260 eV, bei KCl ca. 40 – 200 eV [197,198]) ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den auf die Oberfläche treffenden und den von der Oberfläche emittierten Elektronen einstellt. Unterhalb der Minimalenergie ist die Sekundärelektronenrate kleiner als Eins, so daß sich der Kristall negativ auflädt. Dadurch wird der einfallende Elektronenstrahl defokussiert, und man erhält ein diffuses Beugungsbild. Wird die Einfallenergie so klein, daß die Elektronen den Kristall wegen der elektrostatischen Abstoßung nicht mehr erreichen, verschwindet das Beugungsbild völlig. Oberhalb der Minimalenergie ist die Sekundärelektronenrate größer als Eins, und es kommt zu positiver Kristallaufladung und zu einer Anziehung einfallender Elektronen. Der Effekt verstärkt sich, bis ein stationärer Zustand erreicht wird. Eine einmal erfolgte negative Kristallaufladung kann demzufolge durch kurzzeitiges Scannen mit höherer Elektronenenergie ( $> 100$  eV) wieder beseitigt werden.

Die Steuerung des SPA-LEED-Gerätes und die Datenaufzeichnung erfolgen mit Hilfe eines über eine ADC/DAC-Erweiterungskarte (Fa. *Burr-Brown*) angeschlossenen Mikrocomputers. Mit dem zur Verfügung stehenden Steuerungsprogramm, programmiert in *TurboPascal* und modifiziert von *Weiss* [45], können sowohl ein- als auch zweidimensionale Scans mit variabler lateraler Auflösung, Meßzeit ( $\rightarrow$  SNR) und Ausdehnung im reziproken Raum durchgeführt werden. Darüber hinaus bietet es die Option der direkten Messung von integralen Zählraten bzw. Intensitäten in vorher eingestellten (kreisförmigen) Bereichen des Beugungsbildes. Davon wurde im Rahmen dieser Arbeit während der Präparation der Monolage  $\text{CO}_2\text{-KCl}(001)$  Gebrauch gemacht. Weitere Informationen über das eingesetzte System sind in [45,63,75,188-190,196] zu finden.



### 3. CO<sub>2</sub>-NaCl(001) – ein Modellsystem für die Physisorption

In diesem Abschnitt soll das Adsorbat CO<sub>2</sub>-NaCl(001) vorgestellt werden. Aufgrund der Fülle der existierenden experimentellen und theoretischen Erkenntnisse, in welchen vor allen Dingen der modellhafte Charakter dieses Systems zum Ausdruck kommt, können hier keineswegs alle Details Berücksichtigung finden. Stattdessen soll ein allgemeiner Überblick über Struktur und Eigenschaften der verschiedenen Phasen (Submono- und Monolage sowie Multischichten) gegeben werden. Darüberhinaus befassen sich einige spezielle Kapitel kurz mit der Thermodynamik, der Temperaturabhängigkeit und der Diffusion. Zuvor werden die wichtigsten Eigenschaften von Adsorptiv und Substrat zusammengefaßt.

#### 3.1 Das Adsorptiv CO<sub>2</sub>

CO<sub>2</sub> ist ein lineares dreiatomiges Molekül der Punktgruppe D<sub>∞h</sub>, das kein permanentes Dipolmoment, dafür aber ein relativ großes Quadrupolmoment besitzt ( $-4.3 \cdot 10^{-26} \text{ g}^{1/2} \text{ cm}^{3/2} \text{ s}^{-1}$  in cgs-Einheiten bzw.  $-1.43 \cdot 10^{-39} \text{ Cm}^2$  in SI-Einheiten [199]). Es hat vier Schwingungsfreiheitsgrade, wobei zwei Schwingungen parallel und zwei senkrecht zur Molekülachse orientiert sind (letztere sind in der Gasphase entartet). Da das Molekül ein Symmetriezentrum besitzt, ist keine der Schwingungen sowohl IR- als auch Raman-aktiv. Im einzelnen findet man in der Literatur die folgenden Bezeichnungen (vgl. auch Abb. 3.1):

1. symmetrische Streckschwingung  $\nu_1$  ( $\Sigma_g^+$ ), Raman-aktiv, Fermiresonanz mit  $2\nu_2^0$
2. Knickschwingung  $\nu_{2a}$  und  $\nu_{2b}$  ( $\Pi_u$ ), IR-aktiv, entartet
3. asymmetrische Streckschwingung  $\nu_3$  ( $\Sigma_u^+$ ), IR-aktiv

Die Absorptionen der  $\nu_3$ -Schwingung sind im IR-Spektrum etwa zwölfmal so intensiv wie die der  $\nu_2$ -Schwingung. Nach [200] betragen die integralen Absorptionsquerschnitte ( $\sigma_{\text{int}}$ )  $6.65 \cdot 10^7 \text{ cm/mol}$  für die  $\nu_3$  und  $0.54 \cdot 10^7 \text{ cm/mol}$  für die  $\nu_2$ , was Schwingungspolarisierbarkeiten von  $0.48 \text{ \AA}^3$  bzw.  $0.24 \text{ \AA}^3$  entspricht (vgl. Glg. (4.36) in Abschnitt 4.4). Bei Angabe der Absorptionsfrequenzen bzw. -wellenzahlen (s. Tab. 3.1) ist die Art des betrachteten Isotopo-

mers zu berücksichtigen, denn eine große Masse hat eine kleine Frequenz zur Folge. Natürlich zusammengesetztes CO<sub>2</sub> enthält 98.42 % <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, 1.10 % <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, 0.40 % <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O und 0.07 % <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>17</sup>O, die übrigen Isotopomere sind zu vernachlässigen. Da in dieser Arbeit einige gemessene Spektren von mit <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> angereichertem Gas gezeigt werden, sind in Tab. 3.1 zusätzlich Werte für das dort als Verunreinigung enthaltene <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O bzw. <sup>13</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> aufgeführt.

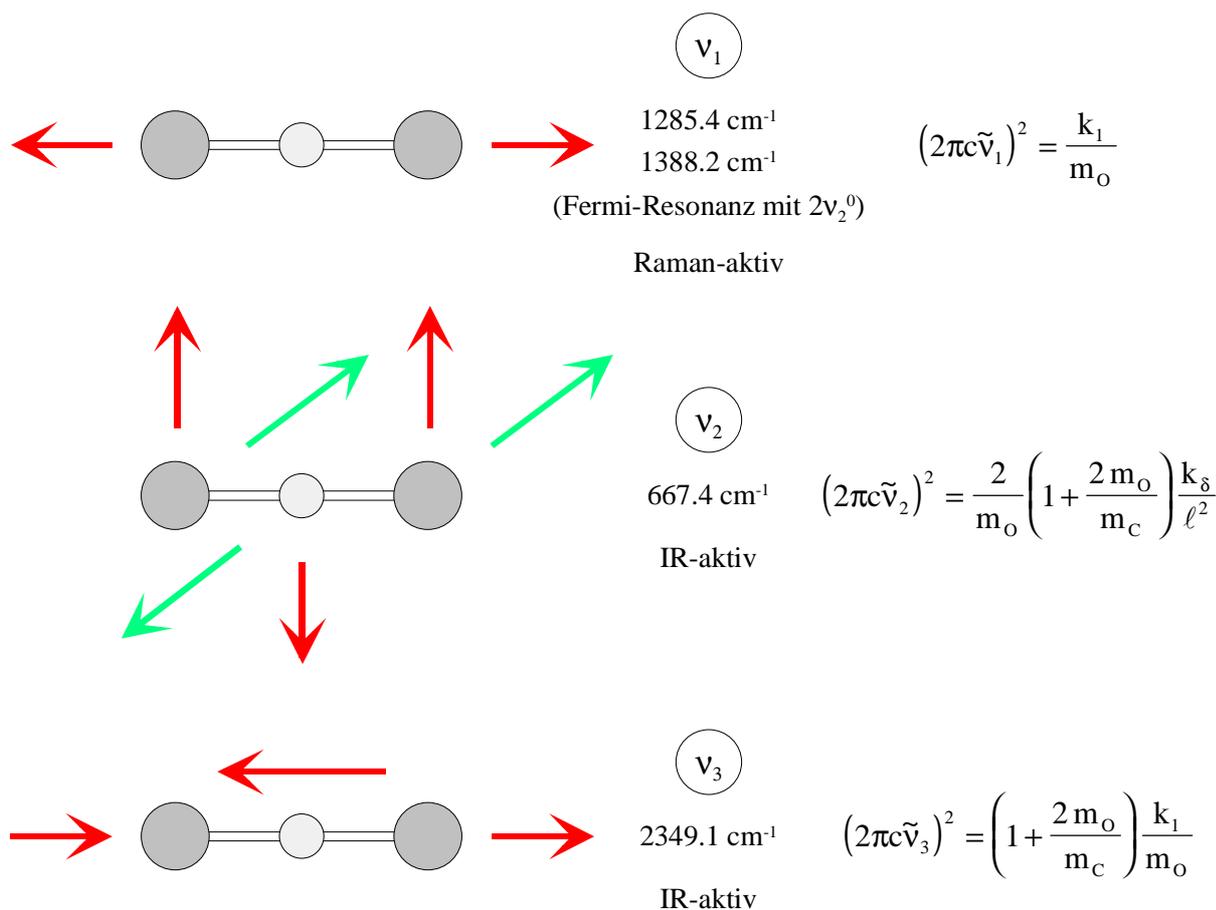


Abb. 3.1: Normalschwingungen von CO<sub>2</sub> in der Gasphase. Mit angegeben ist jeweils die Wellenzahl des Übergangs zwischen dem Schwingungsgrund- und dem ersten angeregten Zustand für <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> sowie die Gleichung zur Berechnung der Kraftkonstante ( $k_1$  für  $\nu_1$  und  $\nu_3$  sowie  $k_\delta/\ell^2$  für  $\nu_2$ ) in der harmonischen Näherung [201].

Beim CO<sub>2</sub> existieren zahlreiche IR-aktive Kombinationsschwingungen, die mit einer Ausnahme eine so geringe Intensität haben, daß sie in den Adsorbatspektren bisher nicht nachzuweisen waren. Gefunden (vgl. Abschnitt 5.1) wurde lediglich die in zwei Absorptionsbanden resultierende Kombination der  $\nu_3$  mit dem *Fermi*-Dublett aus der symmetrischen Streckschwingung ( $\nu_1$ ) und der symmetriegleichen Mode des ersten Obertons der Knickschwingung ( $2\nu_2^0$ , Spezies  $\Sigma_g^+$ , nicht entartet, und  $2\nu_2^2$ , Spezies  $\Delta_g$ , zweifach entartet, die hochgestellte Ziffer gibt

die Quantenzahl des Schwingungsdrehimpulses im angeregten Zustand an). In Gasphasenexperimenten erhält man für die zwei Schwingungen (beide  $\Sigma_u^+$ ) die Wellenzahlen 3612.84 und 3714.78 cm<sup>-1</sup> (für <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>) sowie eine Gesamtintensität von mehr als 2 % derjenigen der  $\nu_3$ .

	$\nu_1 / 2\nu_2^0$	$\nu_2$	$\nu_3$	Quelle
<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sub>2</sub>	1285.41 / 1388.19	667.38	2349.14	[199]
<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>17</sup> O			2340.01	[182]
<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O		662.38	2332.11	[182]
<sup>13</sup> C <sup>16</sup> O <sub>2</sub>	1265.81 / 1370.05	648.52	2283.48	[199]
<sup>13</sup> C <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O		643.29	2265.97	[199]
<sup>13</sup> C <sup>18</sup> O <sub>2</sub>		638.17	2247.24	[199]

Tab. 3.1: Wellenzahlen der reinen Schwingungsübergänge (jeweils  $\nu = 1 \leftarrow 0$ ) verschiedener CO<sub>2</sub>-Isotopomere in der Gasphase in [cm<sup>-1</sup>].

Entscheidende Bedeutung für die Adsorption eines Gases hat sein Dampfdruck, denn dadurch werden die Bedingungen für den Beginn der 3D-Kondensation, d.h. des Multischichtenwachstums, bestimmt. Für CO<sub>2</sub> läßt sich der Dampfdruck in guter Näherung mit der folgenden zwischen 87 und 195 K gültigen Formel [202] bis zu tiefen Temperaturen extrapolieren:

$$\log(p / \text{mbar}) = -\frac{1408}{T / \text{K}} + 9.005 + 0.87 \cdot \log(T / \text{K}) - 0.0039 \cdot (T / \text{K}) \quad (3.1)$$

Der CO<sub>2</sub>-Festkörper hat eine kubische Struktur mit vier Molekülen pro Elementarzelle; die Raumgruppe ist Pa3-T<sub>h</sub><sup>6</sup>. Bemerkenswert ist die Ähnlichkeit der kubischen Gitterkonstante (5.570 Å bei 80 K [199]) mit derjenigen von NaCl (5.598 Å bei 80 K, vgl. Abschnitt 3.2). Die Abweichung beträgt nur etwa 0.5 %, was als ein erstes Indiz für die mögliche Existenz eines stabilen Adsorbats zu werten ist. Die CO<sub>2</sub>-Struktur ist schematisch in Abb. 3.2 dargestellt.

Die am CO<sub>2</sub>-Festkörper gemessenen Absorptionsfrequenzen sind generell etwas kleiner als die entsprechenden in der Gasphase (IR-aktive Absorptionen von <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> bei 2344.8 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_3$ , sowie 654.9 und 660.1 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_2$ , vgl. [203]). Darüberhinaus erfährt die  $\nu_2$  infolge von dynamischer Schwingungskopplung eine Aufspaltung in ein Dublett (sog. Korrelationsfeldaufspaltung von 5.2 cm<sup>-1</sup>, vgl. Abschnitt 3.3.1, 4.3 bzw. 7.1.8). Die integrale Intensität ist bei der  $\nu_2$  um 43 % größer, bei der  $\nu_3$  dagegen um 24 % kleiner als in der Gasphase. Gitterschwingungen sind nach [199] bei 68 und 114 cm<sup>-1</sup> (gemessen an kristallisierten Filmen bei 77 K) zu finden.

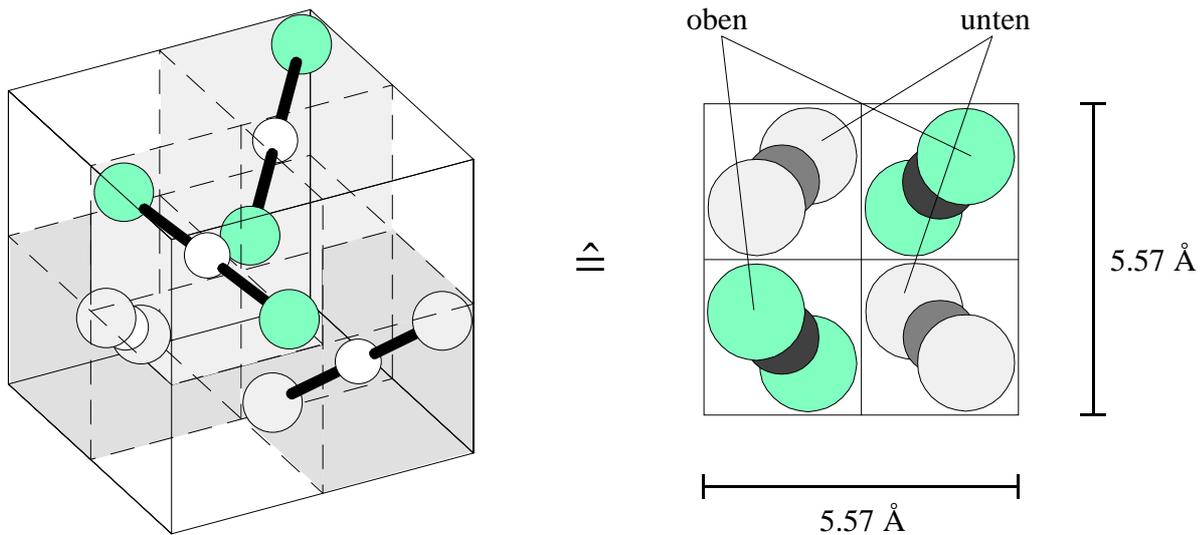


Abb. 3.2: Elementarzelle des CO<sub>2</sub>-Festkörpers (links: quasi-perspektivische Darstellung, jedes der vier Moleküle besetzt eine Raumdiagonale in einem von vier verschiedenen Teilwürfeln; rechts: Ansicht senkrecht von oben).

Physikalische Größe	Zahlenwert	Quelle
Schwingungspolarisierbarkeit [ $\text{\AA}^3$ ]	0.48 ( $v_3$ ) / 0.24 ( $v_2$ )	[200]
elektronische Polarisierbarkeit [ $\text{\AA}^3$ ]	4.01 ( $\parallel$ ) / 1.97 ( $\perp$ )	[199]
Kernabstand C–O [ $\text{\AA}$ ]	1.162	[199]
van-der-Waals-Radius [ $\text{\AA}$ ], aus dem sog. Covolumen $b = 4.267 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ berechnet	1.617	[4,204]
Gitterkonstante $a_0$ d. kub. Festkörpers [ $\text{\AA}$ ]	$5.540 + 4.679 \cdot 10^{-6} \text{ T}^2/\text{K}^2$	[199]
stat. Quadrupolmoment [ $\text{g}^{1/2} \text{cm}^{3/2} \text{s}^{-1}$ ]	$-4.3 \cdot 10^{-26}$	[199]
Sublimationswärme [kJ/mol]	27.2 (80 K) / 25.2 (195 K)	[199]
Tripelpunkt	$T_t = 216.6 \text{ K}$ , $p_t = 5.2 \text{ bar}$	[199]
kritische Daten	$T_k = 304.15 \text{ K}$ , $p_k = 76.26 \text{ bar}$ , $\rho_k = 0.468 \text{ g/cm}^3$	[199]
Trägheitsmoment [ $\text{kg m}^2$ ]	$7.17 \cdot 10^{-46}$	[199]

Tab. 3.2: Zusammenstellung einiger wichtiger physikalischer Daten von Kohlendioxid.

Infolge der Adsorption von CO<sub>2</sub> auf einer Oberfläche wird die D<sub>∞h</sub>-Symmetrie erniedrigt. Das wirkt sich insbesondere auf die ν<sub>2</sub> aus, d.h. i.allg. ist mit einer Aufhebung der Entartung zu rechnen (eine Ausnahme ist die Orientierung senkrecht zur Oberfläche oberhalb eines Substratteilchens). In den ν<sub>2</sub>-Schwingungsspektren des Adsorbats sollten daher mindestens zwei Banden zu beobachten sein. Die Translations- und Rotationsbewegungen der Gasphasenmoleküle gehen auf der Oberfläche mehr oder weniger vollständig in niederfrequente frustrierte Translationen und Rotationen über, welche mit den Phononen des Substrats in Resonanz stehen können (vgl. Abschnitt 3.2 und 3.3.5). Dadurch wird der spektroskopische Nachweis erheblich erschwert. Kombinierte Übergänge analog den Rotations-Schwingungs-Übergängen in der Gasphase werden i.d.R. nicht beobachtet.

In Abb. 3.3 ist ein typisches Rotations-Schwingungs-Spektrum von CO<sub>2</sub> im Bereich der ν<sub>3</sub>-Schwingung zu sehen. Derartige Spektren sind hier insofern von Bedeutung, als bei der FTIR-Spektroskopie im Strahlengang des Spektrometers u.U. geringe Mengen CO<sub>2</sub> verbleiben, die störende Absorptionen in den Adsorbatspektren verursachen können. Solche „Restgasbanden“ müssen in kritischen Fällen im Rahmen einer nachträglichen Spektrenkorrektur mittels Subtraktion entfernt werden. Die Spektrenkorrektur funktioniert dabei i.allg. umso besser, je geringer die gewählte experimentelle Auflösung ist.

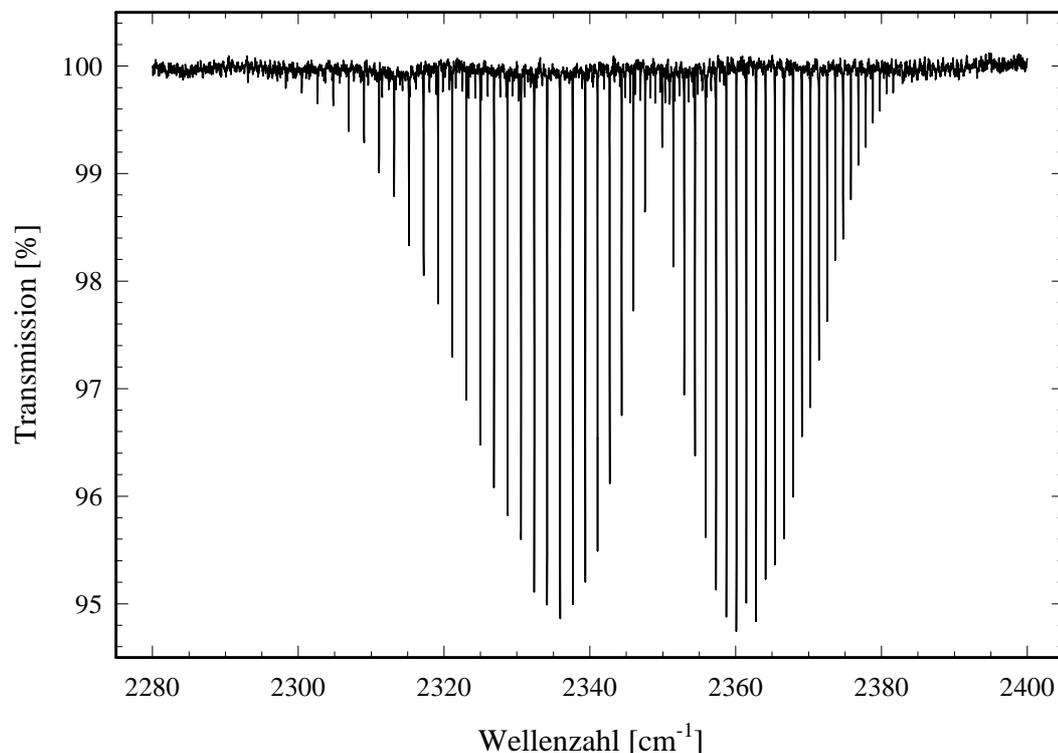


Abb. 3.3: Rotations-Schwingungs-Spektrum der ν<sub>3</sub> von CO<sub>2</sub>-Gas bei Raumtemperatur (instrumentelle Auflösung 0.025 cm<sup>-1</sup>).

## 3.2 Das Substrat NaCl

NaCl (Koch- oder Steinsalz) ist ein Beispiel für einen praktisch idealen Ionenkristall mit Ionenladungen von  $\pm e$  in erster Näherung [205]. Es handelt sich um eine hochsymmetrische kubisch-flächenzentrierte Struktur (Raumgruppe  $Fm\bar{3}m-O_h^5$ ) mit vier  $Na^+/Cl^-$ -Ionenpaaren pro Elementarzelle, wobei im Bulk jedes Ion von sechs Ionen der jeweils anderen Spezies in einer idealen Oktaederanordnung umgeben ist. Die Gitterkonstante ist schwach temperaturabhängig (vgl. Tab. 3.3); bei 80 K mißt man  $a_0 = 5.598 \text{ \AA}$ , bei 300 K  $a_0 = 5.640 \text{ \AA}$  [205].

NaCl ist sehr gut geeignet für die IR-Spektroskopie, weil es in einem breiten Spektralbereich vom fernen Infrarot bis zum nahen Ultraviolett transparent ist. Bei 500 bzw.  $47600 \text{ cm}^{-1}$  beträgt die Durchlässigkeit eines 1 mm dicken Kristalls gerade 50 % [206]. Der komplexe Brechungsindex von NaCl hat nach [207] im Spektralbereich der  $\nu_3$ -Schwingung von  $CO_2$  einen Realteil von  $n = 1.521$  und einen nahezu verschwindenden Imaginärteil von  $k = 1.8 \cdot 10^{-9}$ . Im Bereich der  $\nu_2$ -Schwingung sind diese Werte mit  $n = 1.447$  und  $k = 3.6 \cdot 10^{-5}$  geringfügig verändert. Die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindexes ist praktisch vernachlässigbar [207]. Wichtig für die Spektroskopie ist in diesem Zusammenhang, daß die Phononengrenzfrequenz von festem NaCl bei ca.  $270 \text{ cm}^{-1}$  [91,205,208] liegt (das Absorptionsmaximum im Gitterschwingungsbereich ist bei etwa  $164 \text{ cm}^{-1}$ , 300 K, bzw.  $170 \text{ cm}^{-1}$ , 82 K, zu finden [205]). D.h. sowohl die  $\nu_3$ - als auch die  $\nu_2$ -Schwingung von  $CO_2$  adsorbiert auf NaCl sind bzgl. der Phononen lokalisiert, während die frustrierten Translationen und Rotationen resonant sind. Das ist anders z.B. bei MgO, wo die Grenzfrequenz der Phononen etwa  $1070 \text{ cm}^{-1}$  beträgt [91]. Von Bedeutung ist außerdem, daß infolge von Verunreinigungen im NaCl (Carbonat, Hydroxid, Bromid, Jodid, Sulfat etc.) in den Spektren mehr oder weniger intensive, evtl. temperaturabhängige Störabsorptionen auftreten können. In [209] sind Absorptionen bei 881, 1408 und  $1550 \text{ cm}^{-1}$  sowie  $3571 \text{ cm}^{-1}$  genannt. Als besonders hinderlich im Hinblick auf die Bearbeitung der in dieser Arbeit präsentierten Spektren hat sich eine stark temperaturabhängige Bande bei  $630 \text{ cm}^{-1}$  (unmittelbar unterhalb der Wellenzahl der  $\nu_2$ -Schwingung des Isotopomers  $^{13}C^{16}O_2$  im Adsorbat) erwiesen, deren Ursache noch nicht geklärt ist. In Abb. 3.4 ist zur Veranschaulichung der praktisch im gesamten untersuchten Spektralbereich auftretenden, gut reproduzierbaren Störabsorptionen ein Transmissionsspektrum gezeigt, welches mittels Division von bei verschiedenen Temperaturen mit dem FTIR-Spektrometer (*Bruker IFS 120 HR*) gemessenen Einkanalspektren eines unbedeckten NaCl-Kristalls der Fa. *Korth (Merck Suprapur®*, Reinheit laut Herstellerangaben 99.99 %, kationische Verunreinigung hauptsächlich Kalium mit einem Anteil von weniger als 0.01 % [210]) berechnet wurde (Basisdruck ca.  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar).

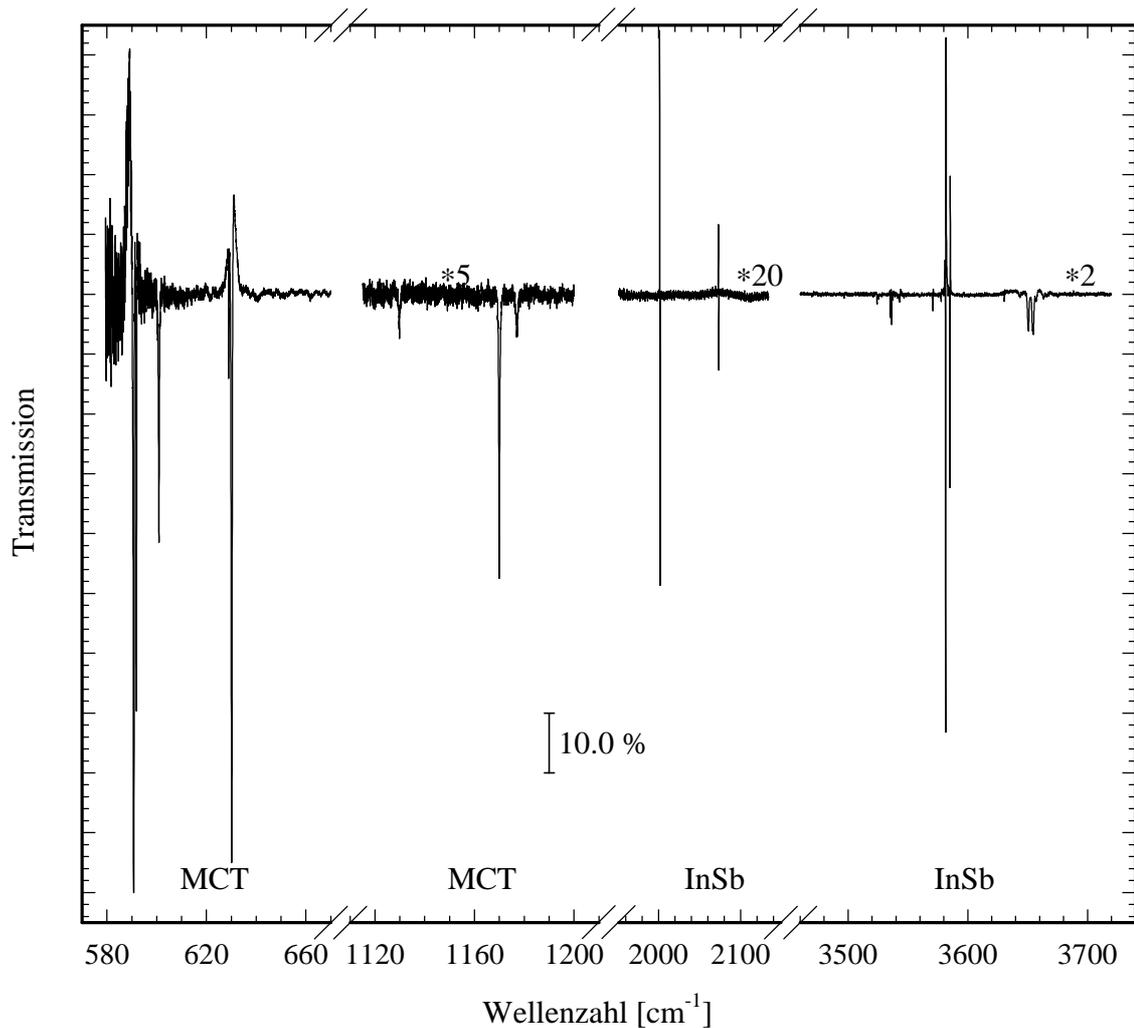


Abb. 3.4: Transmissionsspektrum eines unbedeckten, in trockener N<sub>2</sub>-Atmosphäre gespaltenen NaCl-Kristalls (Merck Suprapur<sup>®</sup>, Reinheit laut Herstellerangaben 99.99 %), erhalten mittels Division zweier bei verschiedenen Temperaturen (15 und 80 K) mit einem Sandwich-MCT- bzw. einem InSb-Detektor gemessenen Einkanalspektren (Bruker IFS 120 HR, instr. Auflösung 0.1 cm<sup>-1</sup>).

NaCl-Einkristalle lassen sich parallel zur (001)-Ebene sehr gut spalten; außerdem ist unter bestimmten Bedingungen (tiefe Temperatur oder hoher Druck [205,211]) eine Spaltung parallel zur (110)-Ebene möglich. Die (001)-Spaltflächen zeigen erwartungsgemäß eine nicht-rekonstruierte p(1x1)-Struktur. Die Korrugation beträgt nach Atomstrahlstreuungsexperimenten  $(0.34 \pm 0.01) \text{ \AA}$  [212] bzw.  $(0.36 \pm 0.02) \text{ \AA}$  [213,214], jeweils gemessen mit Helium, bzw.  $(0.328 \pm 0.008) \text{ \AA}$ , gemessen mit Wasserstoff [215]. In einer theoretischen Arbeit wurde von Geudtner [216] eine Relaxation von  $\pm 0.082 \text{ \AA}$  für die Ionen in der obersten Schicht bestimmt (Cl<sup>-</sup> bewegt sich demnach aus der Oberfläche heraus, Na<sup>+</sup> in sie hinein). Besonders bei Erzeugung im UHV, aber auch in trockener N<sub>2</sub>-Atmosphäre, haben die Spaltflächen eine sehr gute Qualität. Sie sind nicht nur weitestgehend frei von chemischen Verunreinigungen [20,45],

sondern weisen große (001)-Bereiche auf, die nahezu frei von detektierbaren 1D-Defekten wie z.B. monoatomaren Stufen sind. Nach SPA-LEED- [45,84] und HAS-Experimenten [31,32] haben diese Gebiete eine mittlere Ausdehnung von wenigstens 450 bis 1000 Å, was in etwa der Transferweite der benutzten Beugungsapparaturen entspricht. Neuere Untersuchungen mittels Rasterkraftmikroskopie lassen auf erheblich größere atomar flache Bereiche mit einer Breite von 0.5 µm und mehr schließen [217]. In Abb. 3.5 sind AFM-Aufnahmen einer unbedeckten, in trockener N<sub>2</sub>-Atmosphäre hergestellten NaCl(001)-Spaltfläche dargestellt, links ein größerer Ausschnitt mit einer Reihe monoatomarer Stufen, rechts ein sehr kleiner Ausschnitt, in dem (leicht verzerrt) die quadratische p(1x1)-Oberflächenstruktur zu erkennen ist.

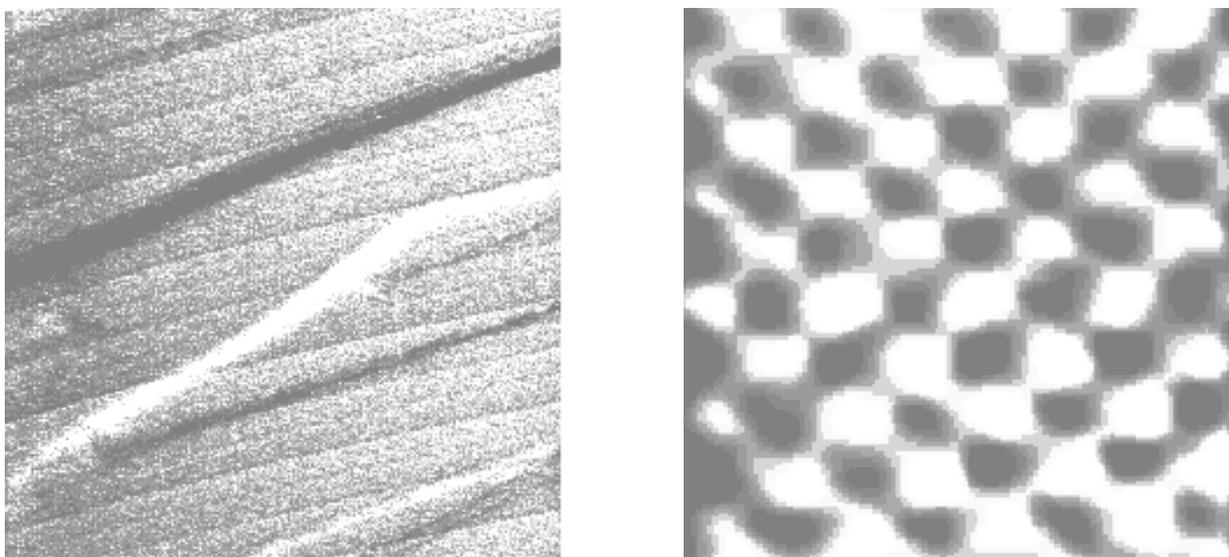


Abb. 3.5: AFM-Bilder der unbedeckten NaCl(001)-Oberfläche bei Raumtemperatur, Aufnahme­modus FN (Messung der auf den Cantilever wirkenden Kraft senkrecht zur Oberfläche). Links: ca. 2.0×2.0 µm<sup>2</sup>, 80 Å pro Meßpunkt; rechts: ca. 22×28 Å<sup>2</sup> (pseudo-atomare Auflösung., FFT-gefiltert), 0.2 Å pro Meßpunkt [217].

Bethge et al. [218-222] haben mit Hilfe der sog. Golddekorationstechnik [223] Untersuchungen an unter verschiedenen Bedingungen präparierten NaCl-Einkristallflächen vorgenommen. Bei dieser Methode werden durch Aufdampfen auf der Oberfläche geringe Mengen Gold deponiert. Das Gold setzt sich bei geeigneter Temperatur vorzugsweise an die vorhandenen Defekte und bildet auf diese Weise die spezifische Oberflächenstruktur bzw. Morphologie ab. Nach der Fixierung durch einen Kohlefilm kann das Strukturabbild entfernt und z.B. mit einem Elektronenmikroskop untersucht werden. Die von Bethge et al. durchgeführten Experimente zeigten an im Hochvakuum hergestellten NaCl-Einkristallspaltflächen qualitativ reproduzierbar ein charakteristisches „zickzackartiges“ Stufenmuster mit geraden monoatomaren

Stufen von bis zu mehreren  $\mu\text{m}$  Länge. Dieses Muster ist sehr schön auch im linken AFM-Bild der unter UHV-Bedingungen hergestellten (001)-Fläche aus Abb. 3.6 zu erkennen [217]. Im Vergleich zum linken Bild der Abb. 3.5 ist die Stufendichte in dem dargestellten Bereich der UHV-Oberfläche groß, was vor allem auf die geringe räumliche Distanz vom Rand des untersuchten Kristalls (Größenordnung 1 mm) zurückzuführen sein dürfte. Die im Bild senkrecht von oben nach unten verlaufenden Stufen weisen in  $\langle 100 \rangle$ -Kristallrichtung und sind (näherungsweise) parallel zu der Richtung, aus welcher die Kristallspaltung erfolgte. Die übrigen Stufen schließen mit den  $\langle 100 \rangle$ -Stufen einen offensichtlich nicht konstanten spitzen Winkel ein, der hier im Mittel  $10^\circ \pm 4^\circ$  beträgt.

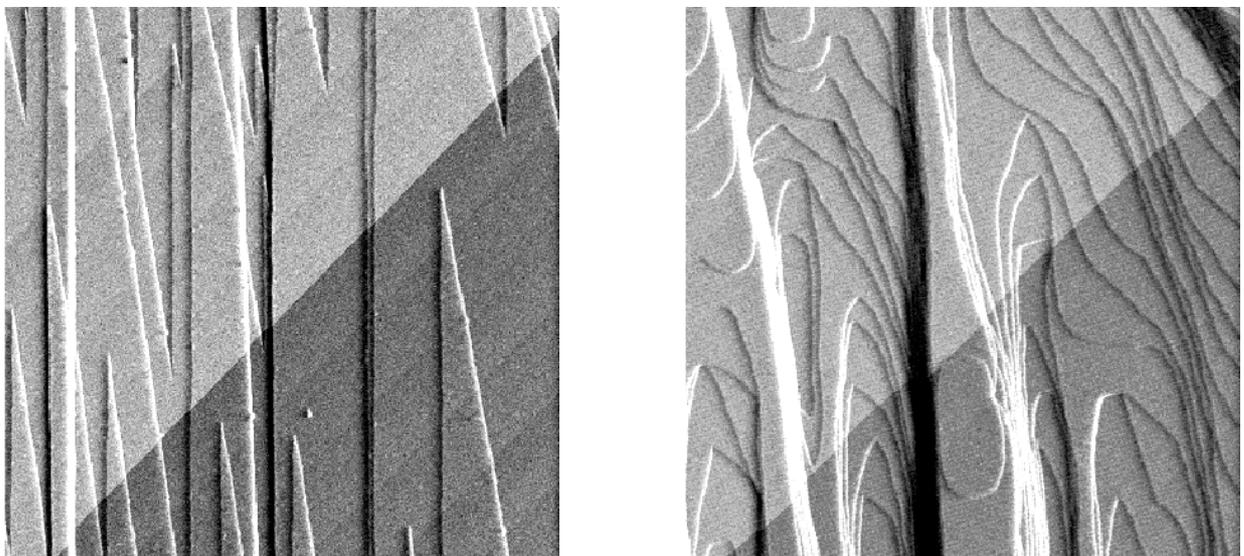


Abb. 3.6: *Unbearbeitete AFM-Bilder einer im UHV bei RT präparierten NaCl(001)-Spaltfläche, Aufnahmemodus FN (Messung der auf den Cantilever wirkenden Kraft senkrecht zur Kristalloberfläche). Dargestellt sind jeweils ca.  $2.0 \times 2.0 \mu\text{m}^2$  ( $50 \text{ \AA}$  pro Meßpunkt). Links: Aufnahme nach der Spaltung ohne weitere Behandlung, rechts: Aufnahme nach Wechselwirkung mit 10 mbar H<sub>2</sub>O für 30 Minuten [217].*

Nach *Bethge et al.* variieren die von den Stufen eingeschlossenen Winkel als Funktion der Oberflächenposition, weil die Reißgeschwindigkeiten während des Spaltvorgangs lokal unterschiedlich sind [218]. An Flächen, die vor der Untersuchung dem Einfluß von Wasserdampf ausgesetzt waren, wird die beschriebene Struktur nicht gefunden (vgl. Abb. 3.6 rechts). Das Wasser erhöht offensichtlich die Mobilität der Na<sup>+</sup>- und Cl<sup>-</sup>-Ionen an der Oberfläche, insbesondere an eindimensionalen Defekten sowie an Durchstoßpunkten von Versetzungen. Infolgedessen werden vorhandene Ecken abgerundet bzw. spiralartige Strukturen ausgebildet. Unter extremeren Bedingungen (H<sub>2</sub>O-Druck größer als 15 mbar) kommt es zu Anlösung und später

zur Rekristallisation von NaCl, und es entstehen hohe Wellenprofile (vgl. auch [224]). Bereits bei sehr geringen H<sub>2</sub>O-Partialdrücken, bevorzugt bei tiefen Temperaturen, bilden sich nach hinreichend langer Zeit entlang der Stufen inselförmige Ablagerungen, deren Zusammensetzung noch nicht genau bekannt ist [217,225]. Offensichtlich handelt es sich bei den Vorgängen auf der Oberfläche in Gegenwart von Wasser um diffusionskontrollierte Prozesse, da sich der Zeitfaktor entscheidend auf das Ausmaß der Morphologieänderungen auswirkt. Um möglichst ungestörte NaCl-Spaltflächen studieren zu können, ist daher Feuchtigkeit von den Proben fernzuhalten bzw. die Zeitspanne für unvermeidliche Wechselwirkungen (z.B. beim Einbau von unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre hergestellten Spaltflächen in den Rezipienten) zu minimieren.

Neben den Auswirkungen der Wechselwirkung mit Wasser wurde von *Bethge* et al. auch die Veränderung der NaCl-Oberfläche als Funktion der Temperatur untersucht [220-222]. Dabei wurden signifikante Effekte erst oberhalb von etwa 200°C beobachtet. Unterhalb von 260 – 280°C erfolgt im wesentlichen eine Ausheilung von Defekten und eine Abrundung der Spitzen (s. Abb. 3.6 links) zu keulenförmigen Strukturen, darüber kommt es verstärkt zur Sublimation von NaCl und zur Ausbildung von Löchern und pyramidenförmigen Vertiefungen. Neueste AFM-Experimente von *Wiesner* [226] bestätigen diese Aussagen qualitativ; allerdings wird für den Beginn der Oberflächenveränderungen eine etwas höhere Temperatur (220 bis 250°C) angegeben. Nach Messungen von *Rugullies* [57] desorbiert adsorbiertes Wasser oberhalb von etwa 160°C selbst von NaCl-Defektplätzen. Folglich sollte die optimale Temperatur zum Tempern von NaCl-Kristallen zwischen verschiedenen Meßreihen 180 bis 240°C betragen.

Der Schmelzpunkt von NaCl liegt bei 800°C, der Siedepunkt bei 1461°C [227]. Der Dampfdruck läßt sich zwischen 440 und 800°C nach folgender Formel bestimmen [202]:

$$\log(p / \text{mbar}) = -\frac{12450}{T / \text{K}} + 14.445 - 0.9 \cdot \log(T / \text{K}) - 4.6 \cdot 10^{-4} \cdot (T / \text{K}) \quad (3.2)$$

Die Gleichung liefert bis hinab zu Raumtemperatur mit theoretischen Werten gut übereinstimmende Werte [205]. Entsprechend der Stabilität der NaCl-Oberfläche unterhalb von 200°C ist der Dampfdruck bei tieferen Temperaturen zu vernachlässigen. Die Wärmeleitfähigkeit nimmt mit fallender Temperatur deutlich zu (s. Tab. 3.3), was besonders günstig für die Kühlung der Proben während der Adsorptionsexperimente ist. 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 [205]. Die Dichte der *Schottky*-Defekte wird primär durch die Konzentration der Fremdionen bestimmt. In Tab. 3.3 sind zum Abschluß einige wichtige physikalische Daten von NaCl zusammengefaßt.

Physikalische Größe	Zahlenwert	Quelle
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	58.44	[227]
Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	2.164 (295 K) 2.187 (194 K) 2.208 (89 K)	[205]
Schmelzpunkt [K] / Siedepunkt [K]	1073 / 1750	[227]
Vickers-Härte [kp mm <sup>-2</sup> ] / Mohs-Härte	17.0 / 2.6	[205]
Wärmeleitfähigkeit $\chi$ [W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	8.0 (8 K) / 0.06 (300 K) 0.35 (80 K) / 0.20 (120 K) / 0.11 (200 K) / 0.08 (273 K)	[228] [205]
Gitterkonstante $a_0$ [Å] zw. 5 und 100 K	$5.595 + 6.08 \cdot 10^{-9} T^3 / K^3$	[205,229]
linearer therm. Ausdehnungskoeffizient [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	0.6 (20 K) / 20.5 (80 K) / 29.4 (125) / 39.5 (290 K)	[205]
Ionenradien [Å]	1.02 (Na <sup>+</sup> ) / 1.81 (Cl <sup>-</sup> )	[230]
Ionenladungen [ $1.6022 \cdot 10^{-19}$ C]	$\pm 0.8$ bis $\pm 1.0$	[205]
Gitterenergie [kJ mol <sup>-1</sup> ] / Madelung-Konstante	$770 \pm 12$ / 1.747564	[205]
Schallgeschwindigkeit [m s <sup>-1</sup> ] (aus Elastizitätskonstanten berechnet)	2453 (transversal) / 5114 (longitudinal)	[90]
Dielektrizitätskonstante $\epsilon_\infty$	2.329	[205]
Debye-Temperatur [K]	$321 \pm 2$ (0 K)	[205]
Molwärme $c_p$ [J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]	25.447 (71 K)	[205]

Tab. 3.3: Zusammenstellung einiger wichtiger physikalischer Daten von NaCl.

### 3.3 CO<sub>2</sub>-NaCl(001) – ein sehr gut untersuchtes Adsorptionssystem

Die detaillierte Charakterisierung des Systems CO<sub>2</sub>-NaCl(001) war wie das Studium der Adsorption anderer Gase auf Einkristalloberflächen eng mit der Weiterentwicklung der Präparationstechniken und der Analysemethoden verknüpft. Der entscheidende Durchbruch gelang im Arbeitskreis *Heidelberg* mit der schwingungsspektroskopischen Untersuchung des bei 1-N<sub>2</sub>-Temperaturen präparierten Adsorbats mit Hilfe eines neu zur Verfügung stehenden hochauflösenden Fouriertransform-Infrarot-Spektrometers (*Bruker IFS 113v*, vgl. Abschnitt 2.2) und wurde dokumentiert in einer Arbeit aus dem Jahr 1987 [15]. Da es sich bei der Wechselwirkung von NaCl und CO<sub>2</sub> um eine praktisch reine Physisorption und somit um ein sehr empfindliches Adsorptionssystem handelt, war es von entscheidendem Vorteil, daß mit der Polarisations-IR-Spektroskopie eine nicht-invasive Methode benutzt werden konnte. Gleichzeitig wurde dank der rasanten Weiterentwicklung der Computertechnik die Anschaffung eines preiswerten Fouriertransformationsrechners ermöglicht, so daß erstmals ein Gerät verfügbar war, mit dem sowohl eine hohe spektrale Auflösung von bis zu 0.03 cm<sup>-1</sup> als auch eine große Meßempfindlichkeit bzw. ein großes *Signal/Rausch-Verhältnis* (SNR) erreicht wurde. Damit konnten die Nachteile der geringen Teilchenzahldichten auf den untersuchten Einkristallflächen und der damit verbundenen geringen integralen Signalintensitäten weitgehend kompensiert werden. Wie sich etwas später herausstellte, waren die ersten für die CO<sub>2</sub>-Adsorption verwendeten kommerziellen NaCl(001)-Flächen vermutlich stark durch organische Substanzen kontaminiert, d.h. der größte Teil der Adsorptionsplätze war weitgehend irreversibel blockiert. Eine entscheidende Verbesserung brachte in diesem Zusammenhang die selbst durchgeführte Kristallspaltung (an Luft) und der möglichst umgehende Einbau der Probe in den UHV-Pumpstand. Die Reinheit der Flächen wurde im Anschluß an das Ausheizen des Pumpstandes mittels *Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie* (XPS) bestätigt [16,17]. Weitere Fortschritte sind der erfolgreichen *in-situ*-Spaltung von NaCl-Einkristallen unter UHV-Bedingungen [18,19] sowie der *ex-situ*-Spaltung in trockener N<sub>2</sub>-Atmosphäre (mit nachfolgendem schnellem Einbau) zu verdanken [45]. Die zahlreichen in der Zwischenzeit im Arbeitskreis *Heidelberg* und in anderen Arbeitskreisen ausgeführten IR-Untersuchungen am System CO<sub>2</sub>-NaCl(001) [20,22-24,26-28, 30,77-80,82] wurden durch Beugungsexperimente (SPA-LEED [45,84] und HAS [25,31, 32,45,87]) und natürlich durch eine ganze Reihe theoretischer Arbeiten [11-14,20,21,29,33, 83,88-101] ergänzt, wobei letztere teilweise aus den siebziger Jahren und somit aus einer Zeit lange vor den ersten erfolgreichen Messungen stammen.

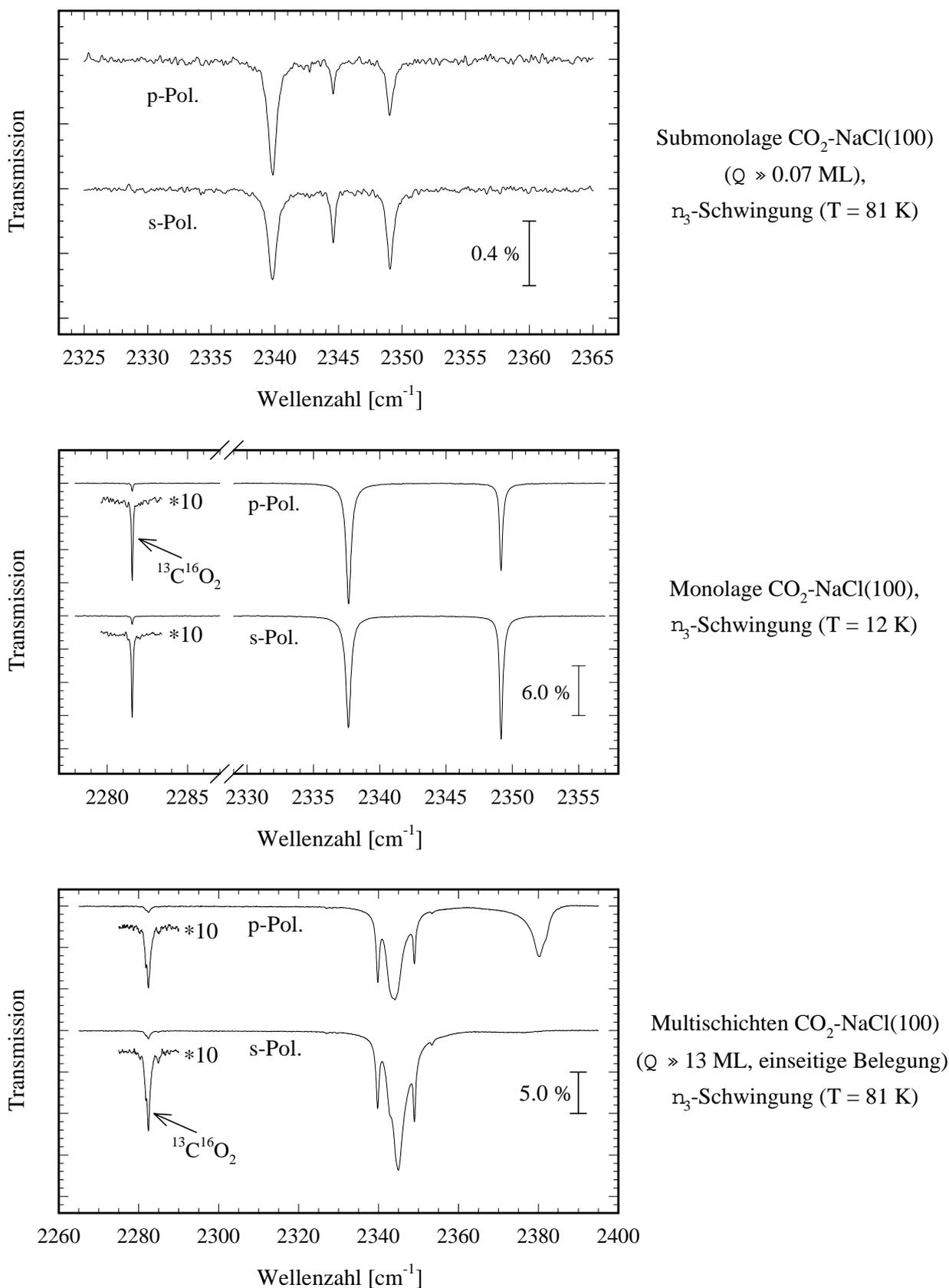


Abb. 3.7: Transmissions-IR-Spektren der asymmetrischen  $\nu_3$ -Streckschwingung von CO<sub>2</sub> adsorbiert auf NaCl(001) bei drei verschiedenen Bedeckungen, gemessen mit einem FTIR-Spektrometer bei s- und p-Polarisation, Einfallswinkel  $50^\circ \pm 2^\circ$  relativ zur Probennormalen, exp. Auflösung  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  (oben und unten) bzw.  $0.05 \text{ cm}^{-1}$  (Mitte).

Bei der Adsorption von CO<sub>2</sub> auf NaCl(001) sind nach den bisherigen IR-spektroskopischen Ergebnissen (meist erhalten in Transmissionsgeometrie bei einem Einfallswinkel  $\alpha$  von  $50^\circ \pm 2^\circ$  bzgl. der Oberflächennormalen) unterhalb einer Probertemperatur von 100 K abhängig vom eingestellten Gleichgewichtsdruck drei Bedeckungsbereiche zu unterscheiden, welche drei verschiedenen Adsorbatphasen entsprechen. Im einzelnen handelt es sich um das sog. *2D-Gittergas*, das *2D-Kondensat* bzw. die *Monolage* und schließlich die Phase der *Multischichten*. Jeder der Phasen werden charakteristische polarisationsabhängige Absorptionspeaks in den IR-Spektren zugeordnet, welche in Abb. 3.7 exemplarisch für die asymmetrische  $\nu_3$ -Streckschwingung dargestellt sind (die Einzelheiten der Meßgeometrie sind den Abbn. 2.3, 2.4 und 4.2 zu entnehmen). Besonders auffällig ist dabei, daß zwei der Banden ( $2339.8$  und  $2349.0$  cm<sup>-1</sup> bei 81 K) in allen gezeigten Spektren zu beobachten sind. Sie gehören zum 2D-Kondensat, dessen Struktur im folgenden Unterabschnitt näher beschrieben werden soll.

### 3.3.1 Die Monolage: Eine hochgeordnete Adsorbatstruktur

Die charakteristische  $\nu_3$ -Absorption der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) ist wie angedeutet ein Dublett mit Banden bei  $2337.67$  und  $2349.16$  cm<sup>-1</sup> mit (i.d.R.) unterschiedlichen Halbwertsbreiten von minimal etwa  $0.5$  und  $0.3$  cm<sup>-1</sup> (Grenzwerte für tiefe Temperaturen, s. [18,22]). Beide Banden sind signifikant polarisationsabhängig. An qualitativ guten NaCl-Proben betragen die integralen Absorptionen bei s-Polarisation  $0.10$  und  $0.08$  cm<sup>-1</sup>, bei p-Polarisation  $0.13$  und  $0.05$  cm<sup>-1</sup> (Transmissionsgeometrie, Einfallswinkel bezogen auf die Probennormale  $50^\circ$ ). Daraus lassen sich die Verhältnisse der integralen Absorptionen bei s- und p-Pol. ( $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ ) berechnen. Für die niederfrequente Komponente erhält man etwa  $0.8$ , für die hochfrequente Komponente etwa  $1.7$ . Diese Werte sind wie die Einzelintegrale in erster Näherung unabhängig von der Substrattemperatur [30]. Das Dublett bildet sich bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs auf qualitativ guten Einkristalloberflächen bereits bei Bedeckungen von weniger als 5 % der Monolage aus. Während des Aufwachsens bis zur Sättigung verändern sich die Frequenzen und Halbwertsbreiten der Banden sowie das Verhältnis ihrer integralen Intensitäten im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht, was auf große Inseln mit einer ungestörten, der Monolage entsprechenden Struktur schließen läßt [20]. Dies ist wiederum ein Indiz für relativ stark anziehende laterale Wechselwirkungen innerhalb des Adsorbats. Die IR-Spektren sind i.allg. sehr gut reproduzierbar; lediglich die Halbwertsbreiten variieren von Kristall zu Kristall ein wenig.

Aus der Zahl der Absorptionsbanden läßt sich zunächst folgern, daß die Adsorbatelementarzelle (EZ) mindestens zwei Moleküle enthalten muß. Die Aufspaltung der  $\nu_3$ -Schwingung in ein Dublett kann dabei mehrere Ursachen haben. So ist es prinzipiell denkbar, daß innerhalb der EZ Moleküle auf Plätzen mit unterschiedlichen Adsorptionspotentialen adsorbiert sind, was letztlich zu zwei Absorptionsfrequenzen führt. In der Adsorbatstruktur müßten dann allerdings wegen des simultanen Intensitätsanstiegs der Absorptionen während des Monolagenwachstums Paare oder Gruppen von Molekülen existieren, welche nur als Ganzes stabil sind. Sehr unwahrscheinlich ist die Möglichkeit, daß die Aufspaltung aus der Kombination mit äußeren Schwingungsmoden, d.h. frustrierten Translationen oder Rotationen, resultiert, denn einerseits wäre in diesem Fall wenigstens eine der Banden viel zu intensiv, und andererseits sollte eine andere, vermutlich für beide Banden unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der integralen Intensitäten zu beobachten sein. Darüberhinaus wäre zu erwarten, daß zumindest bei höheren Temperaturen mehr als nur zwei Banden nachweisbar sind. Alternativ kann die Dublettaufspaltung eine Folge der dynamischen Schwingungskopplung innerhalb der CO<sub>2</sub>-Schicht (Wechselwirkung schwingender Dipole) sein. Die Schwingungen der adsorbierten Moleküle sind dabei nicht mehr isoliert zu betrachten; stattdessen gibt es mittels Wellenvektoren  $\vec{k}$  zu beschreibende kollektive Moden ähnlich den Phononen in Festkörpern. Im Fall von IR-Anregung ist der Parallelimpulsübertrag wegen der im Vergleich zu den Abmessungen der EZ sehr großen Wellenlängen praktisch gleich Null, so daß sich die Betrachtung auf den Ursprung der Brillouin-Zone mit  $\vec{k} = \vec{0}$  reduziert. Bei bestimmten Adsorbatsymmetrien sollten sich auch ohne energetisch unterschiedliche CO<sub>2</sub>-Spezies mehrere IR-aktive Schwingungsmoden ergeben; eine derartige Aufspaltung wird Korrelationsfeld- oder *Davydov*-Aufspaltung (nach dem russischen Wissenschaftler A.S. *Davydov* [231], vgl. auch Abschnitt 4.3) genannt.

Experimente an Isotopomerenmischungen zeigen eindeutig, daß es sich bei der Dublettaufspaltung tatsächlich um die Auswirkungen von dynamischer Schwingungskopplung handelt. Im Grenzfall unendlicher Verdünnung ist ein Isotopomer in der Monolage schwingungsmäßig entkoppelt, sofern sich seine Schwingungsfrequenz hinreichend von derjenigen des Majorisotopomers unterscheidet. Beim Fehlen von dynamischer Schwingungskopplung müßte natürlich eine *Davydov*-Aufspaltung verschwinden; stattdessen sollte nur die Schwingungsfrequenz zu beobachten sein, die allein aufgrund der statischen Wechselwirkungen mit dem Substrat und mit den benachbarten Molekülen entsteht. Diese Frequenz wird auch als *Singleton-Frequenz* bezeichnet. In natürlichem CO<sub>2</sub> ist nun zu etwa 1.1 % <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> enthalten (vgl. Abschnitt 3.1). Damit ist dieses Isotopomer so weit verdünnt, daß man es unter Berücksichtigung der um etwa

66 cm<sup>-1</sup> niedrigeren Absorptionswellenzahl in sehr guter Näherung als schwingungsentkoppelt betrachten kann. In der Tat ist im IR-Spektrum des verdünnten <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> nur eine scharfe Bande bei 2281.56 cm<sup>-1</sup> (Halbwertsbreite ca. 0.1 cm<sup>-1</sup>, A<sub>s</sub><sup>int</sup>/A<sub>p</sub><sup>int</sup>-Verhältnis ca. 1.1) zu erkennen (vgl. Abb. 3.7, Mitte). Es sei an dieser Stelle angemerkt, daß die IR-Spektren von reinem <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> auf NaCl(001), exemplarisch dargestellt in Abb. 3.8 für einen unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre gespaltenen Kristall, qualitativ das gleiche Aussehen haben wie diejenigen von reinem <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>. Die Wellenzahlen der Peakmaxima betragen hier 2274.3 und 2283.2 cm<sup>-1</sup>, womit die Aufspaltung einem Isotopieeffekt entsprechend etwas kleiner als beim <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> ist. Der Unterschied zwischen den Halbwertsbreiten ist ebenfalls geringer, so daß die niederfrequente Bande bei beiden Polarisierungen die intensivere ist. Nicht genau kennt man die Ursache für die an diesem speziellen Kristall beobachtete relativ kleine integrale Absorption. Es wird vermutet, daß in bestimmten inselförmigen Bereichen der Oberfläche (insgesamt ca. 25 %) die Adsorption von CO<sub>2</sub> in irgendeiner Weise, evtl. durch die Anwesenheit von metallischen oder organischen Substanzen, verhindert wird. Die Wechselwirkungen zwischen den CO<sub>2</sub>-Molekülen und auf der Oberfläche adsorbierten Fremdatomen oder -molekülen an den Rändern der Inseln könnten darüberhinaus auch für die schwache Asymmetrie der Banden verantwortlich sein.

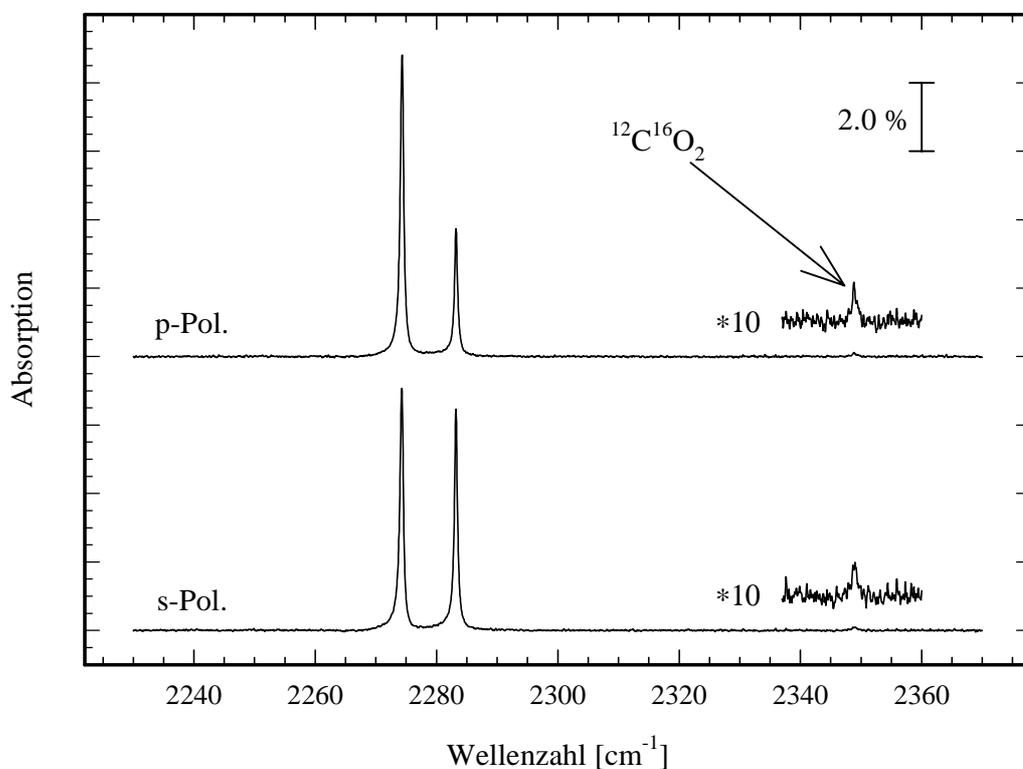


Abb. 3.8: Absorptionsspektren von <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> (mit ca. 1% <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>) auf NaCl(001) bei Monolagenbedeckung (s- u. p-Polarisation, unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre gespaltenen Kristall, Einfallswinkel  $\alpha$  relativ zur Probennormalen 50°, Substrattemperatur ca. 86 K).

Deutlicher wird das Verschwinden der Aufspaltung mit sinkender Konzentration anhand der von *Kampshoff* [29] gemessenen polarisierten IR-Spektren von Mischungen aus  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  und  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  auf NaCl(001) bei Monolagenbedeckung als Funktion der Zusammensetzung in Abb. 3.9. Während die Banden eines Isotopomers mit stärkerer Verdünnung zusammenlaufen, durchlaufen ihre Halbwertsbreiten ein Maximum. Die bei genauerer Betrachtung im Bereich mittlerer Konzentrationen zusätzlich zu beobachtenden Peaks und Schultern sind offenbar eine Folge von lokal unterschiedlichen dynamischen Wechselwirkungen innerhalb der Adsorbatschicht. Darauf wird in Abschnitt 7.1.4 noch näher eingegangen. Des weiteren ist im Gas als Verunreinigung  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  enthalten, welches trotz der starken Verdünnung eine Dublettabsorption hervorruft (ein entsprechendes Dublett für  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  ist auch in den Spektren von natürlichem CO<sub>2</sub> zu finden). Der Grund für diese Aufspaltung dürfte darin zu suchen sein, daß  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  (bzw.  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ) nicht wie z.B.  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  zur Punktgruppe  $D_{\infty h}$ , sondern zur Punktgruppe  $C_{\infty v}$  gehört. Dies wird in Abschnitt 7.1.9 diskutiert.

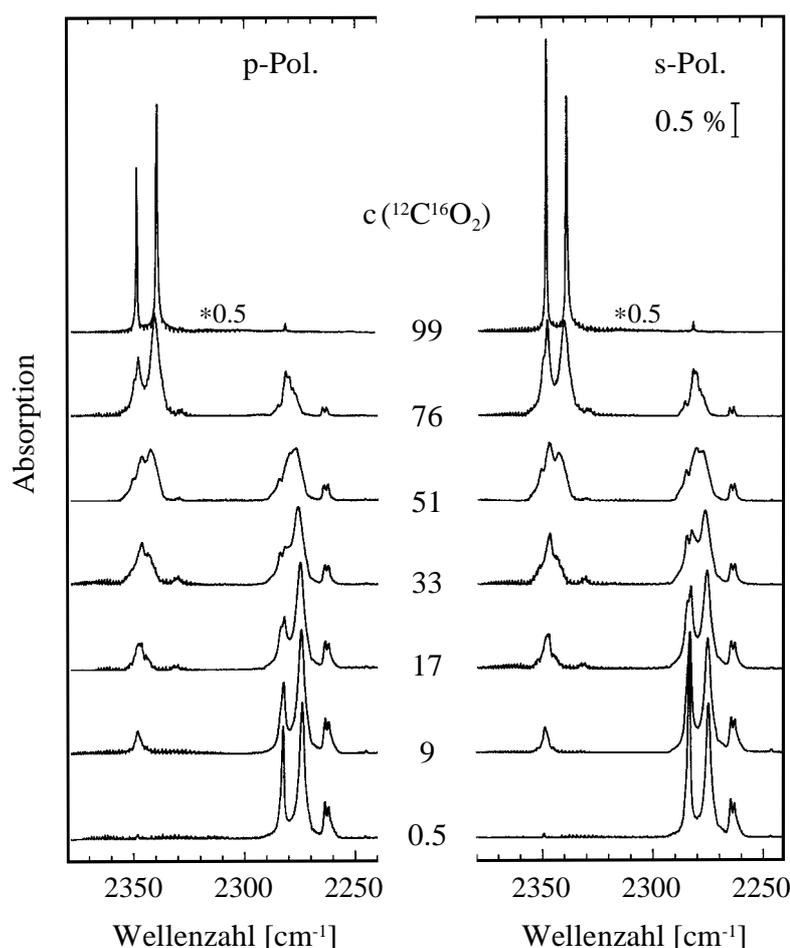


Abb. 3.9: IR-Absorptionsspektren verschiedener Mischungen aus  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  und  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  adsorbiert auf NaCl(001) bei Monolagenbedeckung als Funktion der Konzentration  $c$  von  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  ( $s$ - und  $p$ -Polarisation,  $\alpha = 50^\circ$ , Substrattemperatur 75 K [29]).

Mit Hilfe der bereits angesprochenen  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnisse und der elektrischen Feldstärken an den beiden Kristalloberflächen kann man die Neigungswinkel der den einzelnen Banden entsprechenden dynamischen Dipolmomente relativ zur Oberfläche ermitteln. Die Einzelheiten der Rechnung sind in Abschnitt 4.4 dargestellt. Es zeigt sich, daß das Dipolmoment der niederfrequenten Bande mit  $31^\circ \pm 2^\circ$  zur Oberfläche geneigt ist, während das Dipolmoment der hochfrequenten Bande eine zur Oberfläche parallele Orientierung aufweist. Mit den Neigungswinkeln läßt sich aus den polarisationsabhängigen integralen Absorptionen bei spektraler Sättigung unter Annahme von reiner Physisorption, d.h. Gleichheit der CO<sub>2</sub>-Absorptionsquerschnitte in Gasphase und Adsorbat, die Dichte der CO<sub>2</sub>-Moleküle auf der NaCl-Oberfläche abschätzen (vgl. Abschnitt 4.4). Man erhält so einen Wert von  $(6.4 \pm 0.5) \cdot 10^{14}$  Teilchen pro cm<sup>2</sup> [18,20]; das entspricht in sehr guter Näherung einem CO<sub>2</sub>-Molekül pro Na<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Ionenpaar. Zum gleichen Ergebnis kommt man anhand der Auswertung von Dosierungsexperimenten (ohne eingebaute Kühschilde), indem man unter Annahme eines Haftkoeffizienten von Eins aus dem eingestellten Druck und der Proben temperatur (daraus ergibt sich die Zahl der Oberflächenstöße pro Zeiteinheit) sowie aus der Zeit bis zum Erreichen der Sättigung die Monolagenbedeckung berechnet [30].

Die Symmetrie und Struktur eines Adsorbats kann man nicht direkt aus den gemessenen Infrarotspektren ableiten. Zu diesem Zweck sind Beugungsmethoden zu Rate zu ziehen, welche den reziproken Raum abbilden. Die ersten derartigen Experimente an der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) wurden 1991 von *Schimmelpfennig* et al. berichtet [84]. Die Autoren benutzten als Substrat epitaktisch auf Germanium(001) aufgedampfte NaCl-Filme. Die Untersuchungsmethode war die hochauflösende Beugung langsamer Elektronen (LEED), wobei ein *SPA-LEED*-System zum Einsatz kam (vgl. Abschnitt 2.5). Im Bereich der Sättigung, die der Monolagenbedeckung entspricht, wurde eine in zwei zueinander senkrechten Domänen existierende, kommensurable p(2x1)-Struktur mit einer Gleitspiegelebene parallel zur langen Kante der EZ gefunden (bei allen Elektronenenergien  $E_e$  fehlen daher die Spots bei  $(\frac{1}{2},0)$  und  $(0,\frac{1}{2})$ , vgl. Abb. 3.11). Unter Berücksichtigung der oben abgeschätzten Teilchenzahldichte in der Monolage bedeutet das, daß jede EZ genau zwei Moleküle enthält. Die damit und mit dem gemessenen LEED-Bild konsistenten 2D-Raumgruppen sind pg und pmg [191]. Letztere kann jedoch ausgeschlossen werden, da in den IR-Spektren sowohl bei s- als auch bei p-Polarisation zwei Banden zu beobachten sind. Aufgrund der Polarisationsabhängigkeit muß nicht nur der molekulare Neigungswinkel  $\vartheta$  von  $0^\circ$ , sondern auch der doppelte Azimutwinkel  $2\varphi_0$  von  $180^\circ$  verschieden sein (s.u.), was nicht mit der C<sub>2</sub>-Symmetrie von pmg in Einklang steht. Die Ergebnisse von *Schimmelpfennig* et al. wurden später von *Weiss* [45] an NaCl-Einkristallflächen reproduziert. LEED an Isolatoreinkristalloberflächen ist nur möglich, weil sich in bestimmten

Intervallen der Elektronenenergie ein Gleichgewicht zwischen der Zahl der auf die Probe treffenden und der Zahl der von der Probe emittierten Elektronen einstellt (vgl. Abschnitt 2.5). Abb. 3.10 zeigt ein SPA-LEED-Bild der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) bei 80 K, in dem alle innerhalb der ersten Brillouin-Zonen zu erwartenden Reflexe der p(2x1)-Überstruktur mit pg-Symmetrie zu erkennen sind. Die Halbwertsbreiten der Reflexe deuten darauf hin, daß die Domänen mit ungestörter Struktur innerhalb der Adsorbatschicht im Mittel mindestens eine Ausdehnung in der Größenordnung der Transferweite des verwendeten SPA-LEED-Systems (1000 Å, vgl. Abschnitt 2.5 [45]) haben. Der Intensitätsverlauf des spekularen Reflexes bei der Präparation der Monolage ist außerdem mit einem Inselwachstum vereinbar [45]. Diese Beobachtung korrespondiert mit oben erwähnten Ergebnissen aus IR-Messungen, nämlich der Konstanz der Peakfrequenzen und Halbwertsbreiten während des Monolagenwachstums, woraus auf sehr große CO<sub>2</sub>-Inseln geschlossen wird, bzw. der guten Reproduzierbarkeit der Monolagenspektren an verschiedenen, unter UHV-Bedingungen oder in trockener N<sub>2</sub>-Atmosphäre hergestellten NaCl(001)-Flächen (vgl. [18,30,45]).

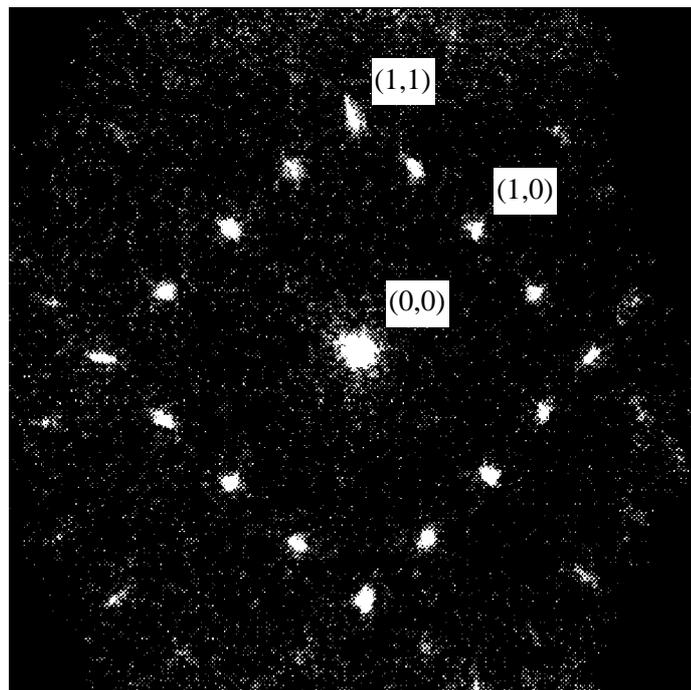


Abb. 3.10: SPA-LEED-Bild von CO<sub>2</sub> adsorbiert auf NaCl(001) bei Monolagenbedeckung (Substrattemperatur 80 K). Elektronenenergie  $E_{el} = 69$  eV, Elektronenstrom ca. 80 pA, Intensitätsbereich 50 – 200 cps, einmal geglättet [45].

Abb. 3.11 zeigt ergänzend eine bei ca. 85 K aufgenommene Serie von SPA-LEED-Bildern der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) für verschiedene Elektronenenergien  $E_{el}$ . Es läßt sich darin gut die periodische Variation der Intensitäten der einzelnen Spotgruppen mit  $E_{el}$  erkennen.

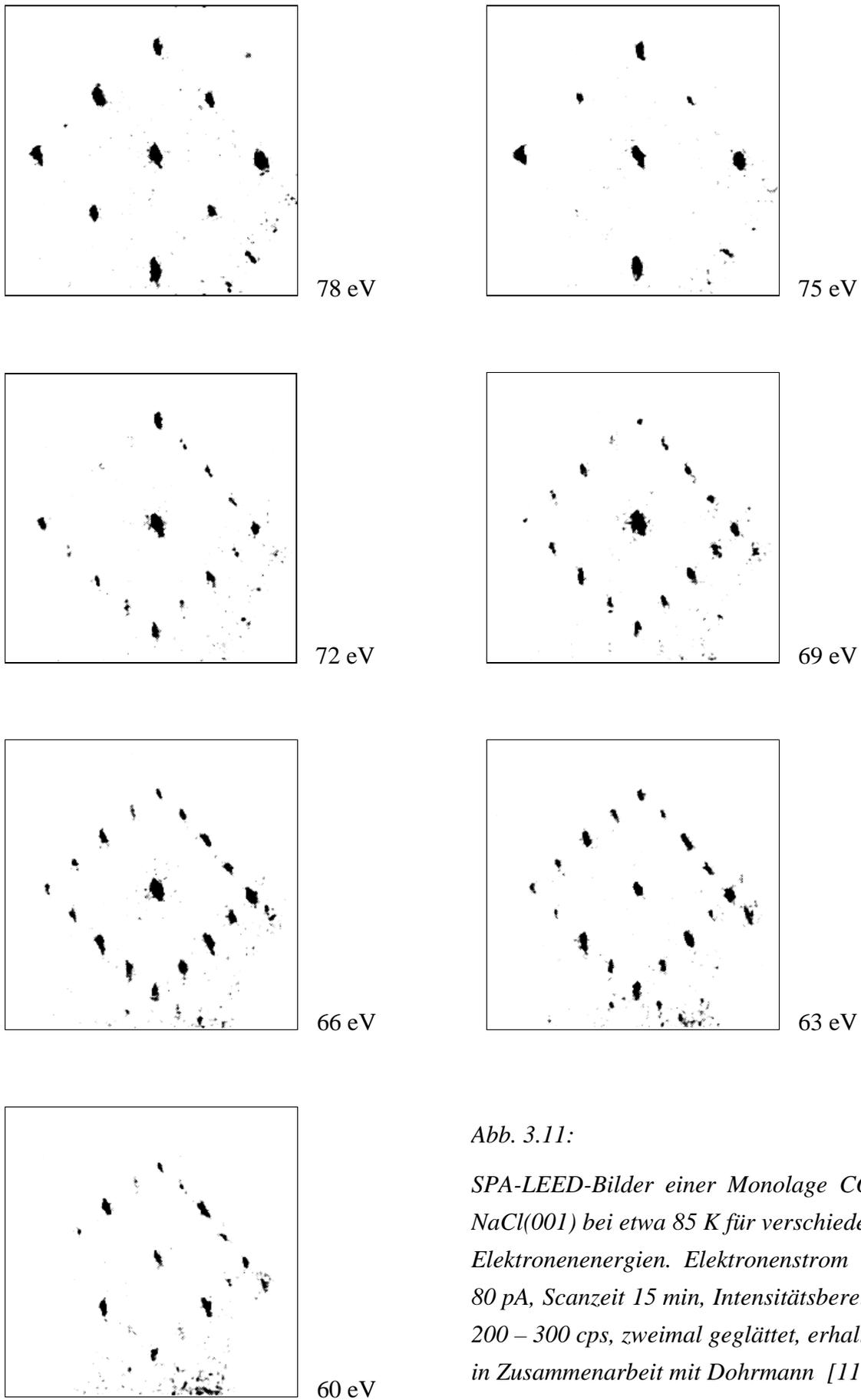


Abb. 3.11:

SPA-LEED-Bilder einer Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) bei etwa 85 K für verschiedene Elektronenenergien. Elektronenstrom ca. 80 pA, Scanzeit 15 min, Intensitätsbereich 200 – 300 cps, zweimal geglättet, erhalten in Zusammenarbeit mit Dohrmann [119].

HAS-Messungen (**H**elium **A**tom **S**cattering) von *Weiss* et al. [31,32,45] bestätigen die oben beschriebenen SPA-LEED-Ergebnisse. Bei der *Helium-Atomstrahl-Streuung* wird ein näherungsweise monochromatischer Strahl von Helium-Atomen auf das zu untersuchende Adsorbat gerichtet. Die Winkelverteilung der elastisch von der Oberfläche gestreuten Atome enthält die Beugungsinformationen über die Adsorbatstruktur. Darüberhinaus besteht die Möglichkeit, Flugzeit-Massenspektroskopie zu betreiben und so auch die inelastisch gestreuten He-Atome zu vermessen. Daraus lassen sich unmittelbar Rückschlüsse auf die Anregung niederenergetischer externer Molekülschwingungen ziehen. Im Gegensatz zu LEED ist HAS infolge der geringen kinetischen Energien im He-Strahl (typischerweise 10 bis 80 meV, entsprechend einer Wellenzahl von 80 bis 640 cm<sup>-1</sup> bzw. einem Wellenvektor  $\vec{k}_i$  mit  $|\vec{k}_i|$  von 4.4 bis 12.4 Å<sup>-1</sup>) wie die IR-Spektroskopie eine weitestgehend nicht-destruktive Untersuchungsmethode. Da eine Streuung von neutralen Teilchen erfolgt, hat man auch nicht mit Kristallaufladungseffekten zu kämpfen. Hinzu kommt, daß die He-Atome selektiv mit der obersten Schicht des Adsorbats wechselwirken und nicht wie Elektronen einige Lagen weit in den Festkörper eindringen können, d.h. es müssen keine Vielfachstreuungen berücksichtigt werden.

Die HAS-Experimente von *Weiss* et al. an CO<sub>2</sub>-NaCl(001) wurden so durchgeführt, daß bei einem konstanten Winkel von 90° zwischen Einfall- und Beugungsrichtung die zu untersuchende Probe entlang bestimmter Kristall- bzw. Azimuthrichtungen ( $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  etc.) unter dem He-Strahl hinweggedreht und die Intensität  $I_D$  des gebeugten He-Strahls als Funktion von Einfall- ( $\theta_i$ ) bzw. Beugungswinkel ( $\theta_f$ ) detektiert wurde. Der Impulsübertrag  $\hbar \cdot \Delta K_{\parallel}$  parallel zur Oberfläche des Adsorbats ergibt sich aus  $|\vec{k}_i|$ ,  $\theta_i$  und  $\theta_f$  sehr einfach zu

$$\hbar \cdot \Delta K_{\parallel} = \hbar \cdot |\vec{k}_i| \cdot (\sin\theta_f - \sin\theta_i) \quad \text{mit} \quad \theta_f = 90^\circ - \theta_i \quad (3.3)$$

Die auf diese Weise erhaltenen ( $I_D$  vs.  $\Delta K_{\parallel}$ )-Kurven müssen abschließend zu einem Bild des reziproken Raumes zusammengesetzt werden. In Abb. 3.12 ist die an einer Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) bei 83.5 K gemessene Beugungsintensität als Funktion von  $\Delta K_{\parallel}$  für die fünf in diesem Zusammenhang wichtigsten Azimuthrichtungen ( $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 510 \rangle$ ,  $\langle 310 \rangle$ ,  $\langle 530 \rangle$  und  $\langle 110 \rangle$ ) dargestellt. Wie man sich leicht überzeugen kann, enthält die Graphik alle Beugungspeaks, die auch in den SPA-LEED-Bildern der Abbn. 3.10 und 3.11 zu sehen sind. Die Breite der Peaks ist hier ebenfalls mit dem instrumentellen Auflösungsvermögen vergleichbar, d.h. die mittlere Ausdehnung der Domänen mit ungestörter Monolagenstruktur ist mindestens gleich der Transferrweite des Gerätes von ca. 450 Å [32].

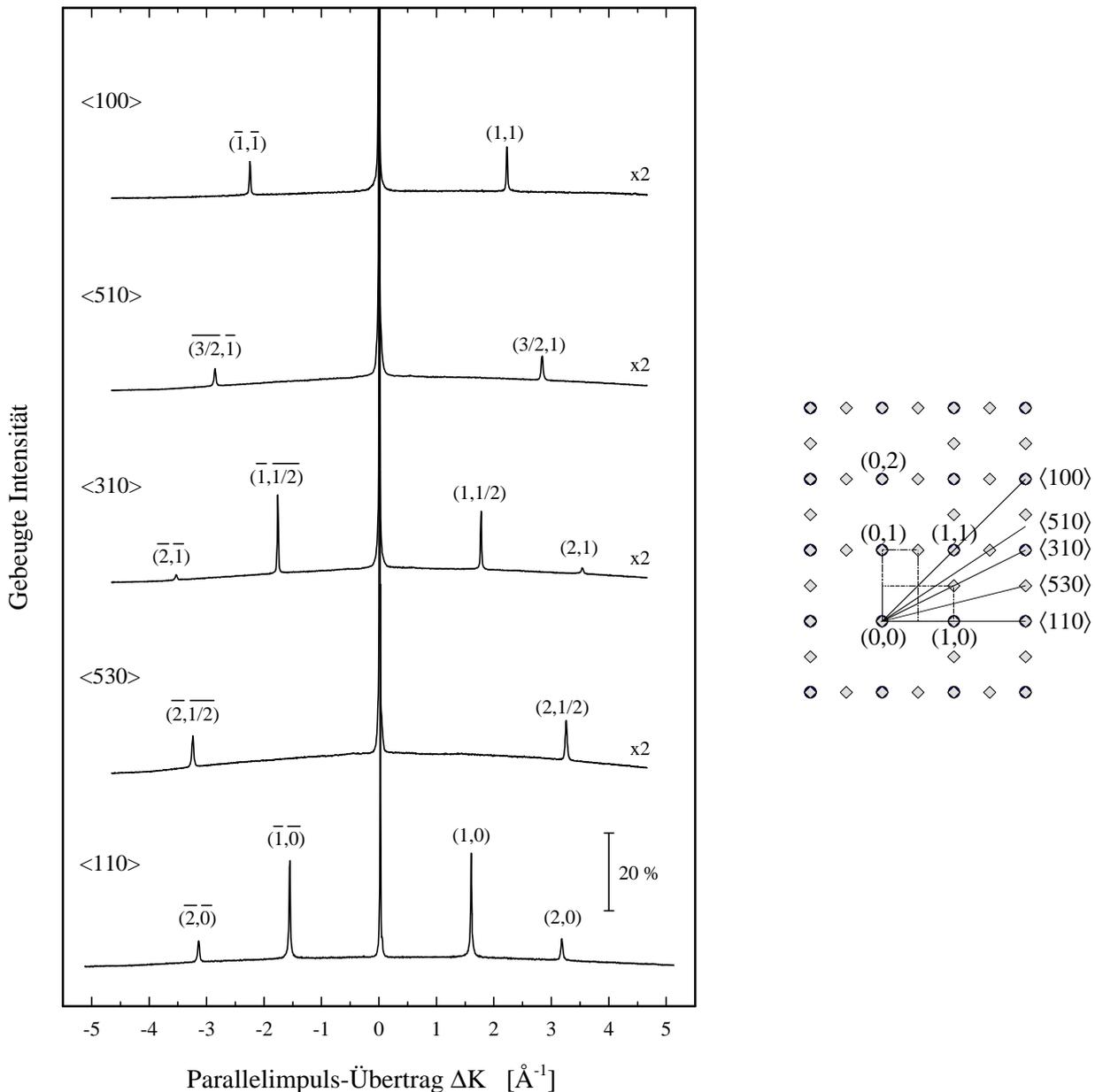


Abb. 3.12: HAS-Beugungsmuster der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) für fünf versch., nach dem NaCl-Gitter indizierte Azimuthrichtungen.  $T_{\text{Probe}} = 83.5 \text{ K}$ ,  $p(\text{CO}_2) = 1 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$  (Präparation der Monolage bei  $p(\text{CO}_2) = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ ),  $k_i = 5.14 \text{ \AA}^{-1}$ . Alle spekularen Intensitäten sind auf Eins normiert [32,45].

Die Kenntnis der Adsorbatsymmetrie erlaubt nun eine detailliertere Interpretation der IR-spektroskopischen Ergebnisse. In der Elementarzelle der  $p(2 \times 1)$ -Struktur sind zwei energetisch äquivalente, jedoch translatorisch inäquivalente Moleküle enthalten, welche sich durch die Symmetrieoperation der Gleitspiegelung entlang der langen EZ-Kante ineinander überführen lassen. Daraus ergeben sich für das System zwei kollektive  $\nu_3$ -Normalschwingungen, die beide IR-aktiv sind. Die erste davon ist die sog. *In-Phase-Mode* (auch als *symmetrisches Exziton* bezeichnet), bei welcher sich die Moleküle in der EZ genau gleichphasig bewegen. Das

resultierende schwingende Dipolmoment erhält man (vereinfacht) durch Vektoraddition der einzelnen molekularen Dipolmomente, welche parallel zu den Molekülachsen sind, falls die Moleküle bei Adsorption linear bleiben. Für quantitative Betrachtungen muß der Betrag des Summenvektors durch  $2^{1/2}$  dividiert werden, damit der korrekte Absorptionsquerschnitt herauskommt (vgl. Abschnitt 4.3). Die In-Phase-Schwingung erfolgt notwendigerweise parallel zur Gleitspiegelebene, und das Dipolmoment ist zur Oberfläche geneigt, sofern die einzelnen Moleküle geneigt sind. Die zweite Schwingungsmode ist die sog. *Außer-Phase-Mode* (auch als *antisymmetrisches Exziton* bezeichnet), bei welcher die Moleküle in der EZ gegenphasig schwingen. Das resultierende schwingende Dipolmoment, welches entsprechend aus der Subtraktion der molekularen Dipolmomente (dividiert durch  $2^{1/2}$ ) hervorgeht, ist in jedem Fall senkrecht zum Dipolmoment der In-Phase-Schwingung bzw. zur Gleitspiegelebene sowie parallel zur Oberfläche orientiert. Unter Berücksichtigung der gemessenen  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnisse und der daraus berechneten Neigungswinkel (s.o.) läßt sich eindeutig die In-Phase-Schwingung der niederfrequenten und die Außer-Phase-Schwingung der hochfrequenten Absorptionsbande zuordnen. Analoge Betrachtungen kann man für die  $\nu_2$ -Knickschwingung des CO<sub>2</sub> durchführen, wobei die zweifache Entartung in der Gasphase zu beachten ist. Die dynamischen Dipolmomente der  $\nu_2$  sind senkrecht zueinander und zur Molekülachse orientiert (vgl. Abschnitt 3.1). Durch eine Adsorption wird die Molekülsymmetrie von  $D_{\infty h}$  zu  $C_1$  erniedrigt und die Entartung aufgehoben, falls die Moleküle nicht senkrecht auf der Oberfläche stehen, was jedoch wegen der Polarisationsabhängigkeit der gemessenen  $\nu_3$ -Spektren sofort auszuschließen ist. Folglich sollte in den  $\nu_2$ -Spektren eine sog. *Lagesymmetrieaufspaltung* zu beobachten sein, welcher die Korrelationsfeldaufspaltung überlagert ist, so daß insgesamt vier Banden zu erwarten sind. Die Überlegungen, die in Abb. 3.13 veranschaulicht werden, wären zumindest für die  $\nu_2$  hinfällig, wenn die Linearität der CO<sub>2</sub>-Moleküle bei der Adsorption verlorengeht. In diesem Fall existierte nämlich keine infolge eines Adsorptionsvorganges aufgehobene Entartung der  $\nu_2$  mehr, und man würde wie bei der  $\nu_3$  nur zwei Absorptionen beobachten. Die Zahl der  $\nu_2$ -Banden enthält somit eine wichtige Information über die Form der adsorbierten Moleküle. Tatsächlich findet man vier Absorptionen [18-20], wovon allerdings eine nach neuesten Experimenten im Rahmen dieser Arbeit bei tiefen Temperaturen eine zusätzliche, noch nicht verstandene Feinaufspaltung erfährt (vgl. die Abschnitte 5.1.1, 5.1.3 und 6.2). D.h. CO<sub>2</sub> bleibt auf NaCl(001) linear, was *für* eine Physisorption und *gegen* eine Chemisorption spricht.

Bei Kenntnis des Winkels zwischen den Projektionen der CO<sub>2</sub>-Molekülachsen auf die NaCl(001)-Oberfläche ( $2\phi_0$ ), welcher sich z.B. nach Glg. (4.53) aus bei senkrechtem Strahlungseinfall gemessenen IR-Spektren bestimmen läßt, kann man in dem beschriebenen Modell

sehr einfach mit Glg. (4.58) den Molekülneigungswinkel  $\vartheta$  zur Oberfläche berechnen (vgl. Abschnitt 4.4). Kühnemuth gibt für  $2\varphi_0$  einen Wert von  $81^\circ \pm 5^\circ$  an [30]. Damit und mit  $\vartheta^+ = 31^\circ \pm 2^\circ$  (s.o.) erhält man  $\vartheta = 25^\circ \pm 3^\circ$ . Um einen konkreten Strukturvorschlag für die Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) formulieren zu können, fehlen noch die genauen Molekülpositionen innerhalb der EZ ( $x_m$  und  $y_m$ ) sowie die Oberflächenabstände ( $d$ ). Die genannten Parameter sind nur mittels umfangreicherer theoretischer Rechnungen zugänglich. Die Ergebnisse einiger Arbeiten, in welchen das Problem ausführlich behandelt wurde, seien hier kurz zusammengefaßt.

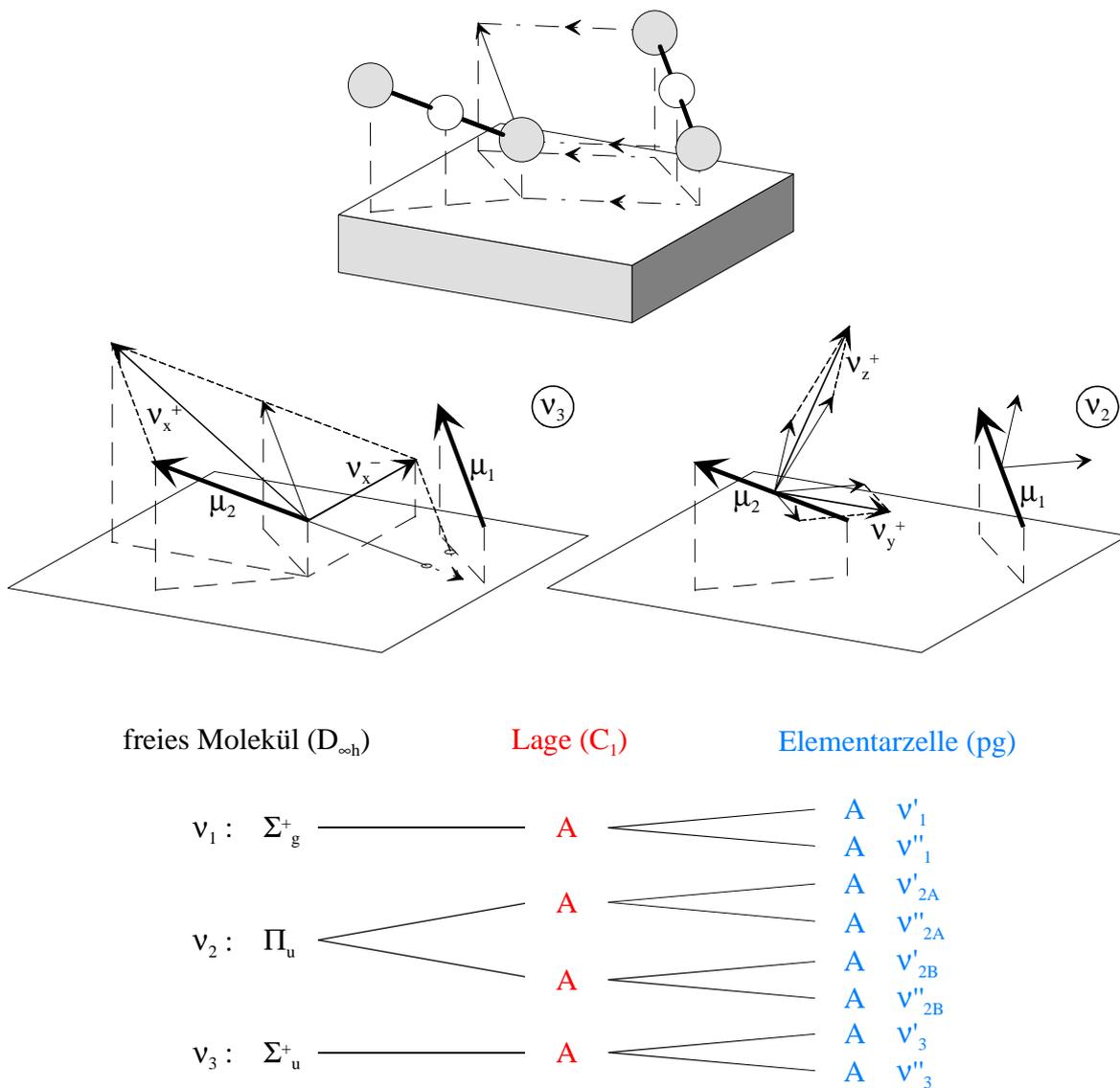


Abb. 3.13: Veranschaulichung von In-Phase- und Außer-Phase-Schwingungsmoden in der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) als Folge der dynamischen Schwingungskopplung.

Oben: Anordnung der Moleküle in der Adsorbatelementarzelle.

Mitte links: In-Phase- und Außer-Phase-Mode ( $v_x^+$  u.  $v_x^-$ ) am Beispiel der  $v_3$ .

Mitte rechts: In-Phase-Moden  $v_y^+$  (willkürliche Def.) und  $v_z^+$  am Beispiel der  $v_2$ .

Unten: Korrelationsdiagramm für die Adsorption von CO<sub>2</sub> auf NaCl(001).

Berechnungen des Minimums der potentiellen Energie eines zweidimensionalen CO<sub>2</sub>-Clusters adsorbiert auf einer NaCl(001)-Oberfläche auf der Basis von klassischen Atom/Atom- bzw. Atom/Ion-Paarpotentialen wurden von *Schönekas* durchgeführt [20,21,33,232]. Ziel war die Bestimmung der Adsorptionsgeometrien, der absoluten Molekülpositionen und der Wechselwirkungsenergien bzw. der sich daraus ergebenden Adsorptionswärmen. Das Adsorptionspotential  $V_{\text{Solid}}$  setzt sich additiv aus zwei Anteilen zusammen, nämlich der Wechselwirkung zwischen den CO<sub>2</sub>-Molekülen und der NaCl(001)-Oberfläche ( $V^0$ ) sowie der Wechselwirkung der CO<sub>2</sub>-Moleküle untereinander (lateraler Anteil  $V^{\text{lat}}$ ). Beide Anteile ergeben sich ihrerseits durch Summation eines *Coulomb*-Terms, eines *van der Waals*-Terms und eines Induktionsterms, wobei letzterer im Fall des lateralen Potentials zu vernachlässigen ist:

$$V_{\text{Solid}} = V^0 + V^{\text{lat}} = V_{\text{Cou}}^0 + V_{\text{vdW}}^0 + V_{\text{Ind}}^0 + V_{\text{Cou}}^{\text{lat}} + V_{\text{vdW}}^{\text{lat}} \quad (3.4)$$

Der Molekül-Oberflächen-Anteil wurde von *Schönekas* aus älteren Arbeiten [11,13,14] übernommen und teilweise modifiziert, während der laterale Anteil neu eingeführt wurde. Zur Berechnung der *Coulomb*-Terme erfolgte eine Zerlegung des CO<sub>2</sub>-Quadrupolmoments in drei Teilladungen. Eine derartige Zerlegung ist möglich, weil das Quadrupolmoment beim CO<sub>2</sub> das niedrigste elektrische Moment ist (vgl. Abschnitt 3.1) und somit durch zwei einander entgegengerichtete Dipolmomente beschrieben werden kann. Nach [13] betragen die Teilladungen  $q_{\text{C}} = +0.54 e_0$  für das Kohlenstoffatom und jeweils  $q_{\text{O}} = -0.27 e_0$  für die Sauerstoffatome. Den Ionen des NaCl-Substrats wurden nach Ladungen von  $+e_0$  und  $-e_0$  zugeordnet. Im einzelnen haben die *Coulomb*-Terme folgendes Aussehen:

$$V_{\text{Cou}}^0 = \sum_i \sum_{\pm} \frac{q_i q_{\pm}}{4\pi\epsilon_0 R_{i\pm}} \quad \text{und} \quad V_{\text{Cou}}^{\text{lat}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}} \quad (3.5)$$

$\epsilon_0$  ist hier die elektrische Feldkonstante und  $R_{ij}$  bzw.  $R_{i\pm}$  der Abstand zwischen den interagierenden Atomen  $i$  und  $j$  bzw. dem Atom  $i$  und dem betrachteten Ion (symbolisiert durch  $\pm$ ). Mit dem Faktor  $1/2$  im Ausdruck für  $V_{\text{Cou}}^{\text{lat}}$  wird berücksichtigt, daß bei der Summation über die Atome der adsorbierten CO<sub>2</sub>-Moleküle keines der Paarpotentiale doppelt gezählt werden darf. Der Induktionsterm  $V_{\text{Ind}}^0$  des Molekül-Oberflächen-Potentials ist dadurch begründet, daß das am Ort des betrachteten Atoms  $\vec{R}_i$  existierende elektrische Feld  $\vec{E}_{\pm}$  aller Oberflächenionen aufgrund der Polarisierbarkeit  $\alpha_i$  dieses Atoms ein Dipolmoment induziert, welches eine zusätzliche potentielle Energie bewirkt. Diese Energie ist durch Glg. (3.6) gegeben:

$$V_{\text{Ind}}^0 = -\frac{1}{2} \sum_i \alpha_i \cdot |\vec{E}_{\pm}|^2 = -\frac{1}{2} \sum_i \alpha_i \cdot \left| \sum_{\pm} \frac{q_{\pm}}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\vec{R}_i - \vec{R}_{\pm}}{|\vec{R}_i - \vec{R}_{\pm}|^3} \right|^2 \quad (3.6)$$

Die von *Schöneköis* für das CO<sub>2</sub>-Molekül benutzten Atompolarisierbarkeiten sind in [13] zu finden. Vereinfacht lassen sich die *van der Waals*-Anteile der Potentiale ( $V_{\text{vdW}}^0$  und  $V_{\text{vdW}}^{\text{lat}}$ ) jeweils durch Addition eines Repulsions- und eines Dispersionsterms unter Benutzung der folgenden Ausdrücke ermitteln (in [21,33] wurde z.T. ein modifizierter Ansatz verwendet):

$$V_{\text{vdW}}^0 = \sum_i \sum_{\pm} \left[ -\frac{C_6^{i\pm}}{R_{i\pm}^6} - \frac{C_8^{i\pm}}{R_{i\pm}^8} - \frac{C_{10}^{i\pm}}{R_{i\pm}^{10}} + \frac{B_{i\pm}}{R_{i\pm}^{12}} \right] \quad (3.7)$$

und

$$V_{\text{vdW}}^{\text{lat}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left[ -\frac{C_{ij}}{R_{ij}^6} + A_{ij} \cdot \exp(-b_{ij} \cdot R_{ij}) \right]$$

Die verschiedenen Koeffizienten ( $A_{ij}$ ,  $B_{i\pm}$ ,  $C_n^{i\pm}$ ,  $C_{ij}$  und  $b_{ij}$ ) beschreiben dabei die spezifischen Wechselwirkungen zwischen den Atomen und Ionen bzw. der Atome untereinander. Sie sind entweder in der Literatur aufgeführt [13,233] oder wurden von *Schöneköis* nach den in [234,235] angegebenen Gleichungen berechnet.

Die Minimierung der Energie durch systematische Variation der Strukturparameter  $\vartheta$  und  $\varphi_m$  (Molekülwinkel),  $x_m$  und  $y_m$  (Positionen der Molekülschwerpunkte in der EZ) sowie  $d$  (Oberflächenabstand) führte jüngst zu einer Gesamtpotentialtiefe von - 32.6 kJ/mol, wobei der Molekül-Substrat-Anteil - 23.6 kJ/mol und der laterale Anteil - 9.0 kJ/mol beträgt [232]. Um einen Vergleich mit gemessenen Adsorptionswärmern machen zu können, mußten zunächst mit Hilfe der sog. *Wilson-GF-Matrix-Methode* [14,236,237] die (Singleton)-Frequenzen der insgesamt 9 internen und externen Normalschwingungen (für <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>) berechnet werden. Anschließend wurde unter Berücksichtigung des unterschiedlichen Wärmeinhalts von Adsorbat (bei 80 K) und 3D-Gas (bei RT) mit Hilfe von Gleichungen aus der statistischen Thermodynamik eine Umrechnung der Gesamtpotentialtiefe in eine an die experimentellen Bedingungen angepaßte (isostere) Adsorptionswärme  $q^{\text{st}}(\text{S})$  durchgeführt. Dabei ergab sich in guter Übereinstimmung mit der von *Kühnemuth* aus gemessenen Gleichgewichtsadsorptionsisothermen bestimmten isosteren Adsorptionswärme  $q^{\text{st}}(\text{S}) = + 36.1$  kJ/mol (vgl. dazu Abschnitt 3.3.4). Die von *Schöneköis* für die ideale Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 3.4 zusammengestellt.

Energien [kJ/mol]	Strukturparameter	Moden intern [cm <sup>-1</sup> ]	Moden extern [cm <sup>-1</sup> ]
$V_{\text{solid}} = -32.6$	$\vartheta = 26^\circ$	1389.7 ( $\nu_1$ )	17.4
$V^0 = -23.6$	$\varphi_0 = 43^\circ$	670.8 ( $\nu_{2A}$ )	25.9
$V^{\text{lat}} = -9.0$	$x_1 = 0.259 a_0, x_2 = 0.759 a_0$	680.4 ( $\nu_{2B}$ )	32.7 <sup>⊥</sup>
	$y_1 = 0.268 b_0, y_2 = 0.732 b_0$	$\Rightarrow 9.6 (\Delta\nu_2)$	54.5 <sup>⊥</sup>
$q^{\text{st}}(\text{S}) = +36.1$	$d = 3.40 \text{ \AA}$	2351.7 ( $\nu_3$ )	71.4

Tab. 3.4: Ergebnisse der Minimierung der klassisch berechneten potentiellen Energie der Monolage <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>-NaCl(001) nach Schönekeas [232].  $p(2 \times 1)$ -Struktur, Lagesymmetrie der CO<sub>2</sub>-Moleküle C<sub>1</sub>, 2D-Raumgruppe  $pg$ .  $a_0$  und  $b_0 = \frac{1}{2} a_0$  ( $a_0 = 3.956 \text{ \AA}$ ) sind die Gitterkonstanten der Adsorbat-EZ. Die mit „<sup>⊥</sup>“ markierten externen Schwingungen haben einen großen Bewegungsanteil senkrecht zur Oberfläche.

Mit den theoretisch berechneten Daten läßt sich nun ein sehr detaillierter Strukturvorschlag für die Monolage angeben. Er ist in Anlehnung einige ältere Arbeiten [22,28] schematisch für eine der vier Domänen, die wegen der C<sub>4v</sub>-Symmetrie der idealen NaCl(001)-Oberfläche zu erwarten sind, in Abb. 3.14 dargestellt (sog. „Fischgräten-Struktur“).

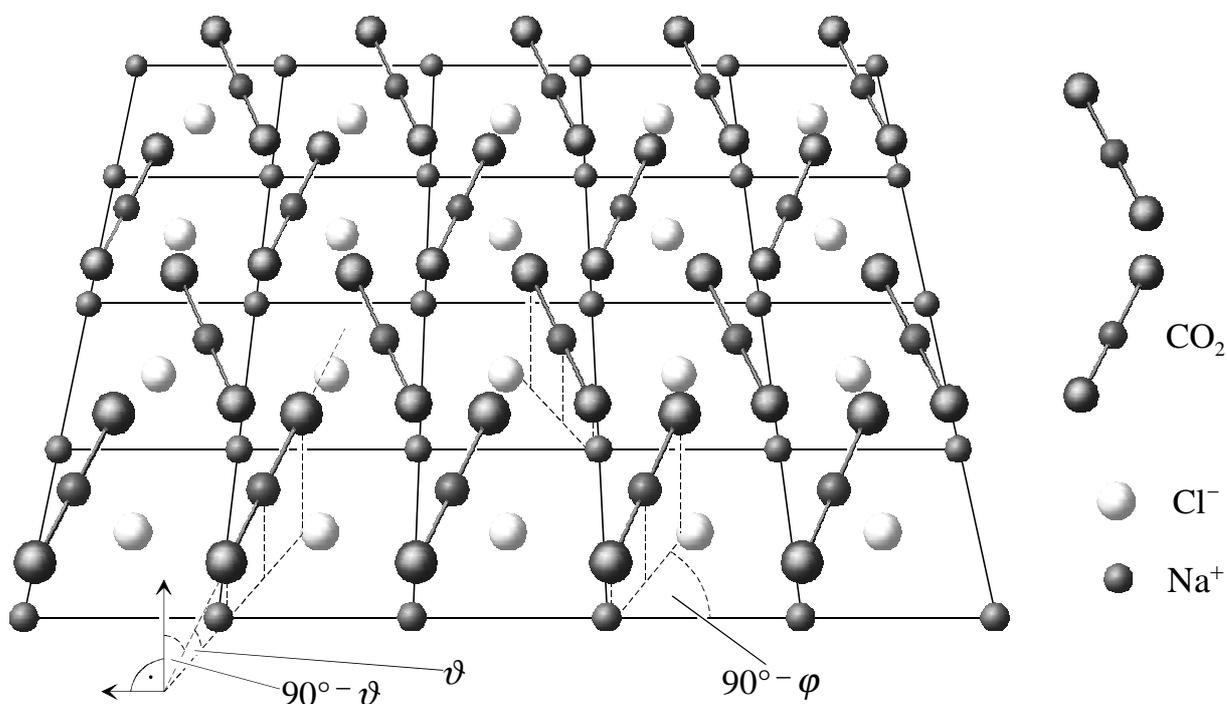


Abb. 3.14: Schematische Darstellung der  $p(2 \times 1)$ -Struktur der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001). 2D-Raumgruppe  $pg$ , 2 Moleküle pro Elementarzelle, Lagesymmetrie C<sub>1</sub>, Neigungswinkel rel. zur Oberfläche 26°, Azimutwinkel 43°, Abstand zur Oberfläche 3.4 Å.

Wichtige semi-klassische Potentialrechnungen wurden von *Girardet* et al. durchgeführt [88,92]. Sie fanden für die Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) mehrere unterschiedliche Minimum-Strukturen, welche sich in ihren potentiellen Energien geringfügig voneinander unterscheiden. Die stabilste dieser Strukturen stellt demnach eine p(2x1)-Struktur mit *Fischgräten*-Anordnung der Moleküle (pg-Symmetrie) wie in Abb. 3.14 dar. Der berechnete Molekülneigungswinkel  $\vartheta$  ist mit 17° etwas kleiner als bei *Schönekas*, genau wie der Azimuthwinkel  $\varphi_0$  mit 40° und der Abstand  $d$  der Moleküle zur NaCl(001)-Oberfläche mit 3.17 Å. Die Adsorptionsenergie bei 0 K wurde zu 33.5 kJ/mol bestimmt. In diesem Fall ist der laterale Potentialanteil im Gegensatz zu den Ergebnissen von *Schönekas* nur um den Faktor 0.88 kleiner als der Molekül-Substrat-Anteil. Bei den anderen Minimum-Strukturen handelt es sich zum einen um eine (1x1)-Struktur mit einem Molekül pro EZ, zum anderen um eine (2x2)-Struktur mit vier Molekülen pro EZ. Die theoretischen Adsorptionsenergien bei 0 K betragen hier 28.5 kJ/mol und 31.9 kJ/mol. Derartige Strukturen, die möglicherweise als metastabile Phasen auftreten, konnten bislang nicht experimentell nachgewiesen werden.

Die theoretischen Arbeiten von *Jug* et al. [96,97] basieren auf semi-empirischen Rechnungen mittels Gleichungen aus der Quantenmechanik. Das benutzte Modell (semi-empirische Molekülorbital-Methode *SINDO1*) wurde in [238,239] im Detail vorgestellt. Auch von *Jug* werden zwei verschiedene Minimum-Strukturen diskutiert, deren Energien sich nur geringfügig voneinander unterscheiden. Abermals ist die oben beschriebene p(2x1)-Struktur mit einer Adsorptionsenergie (Potentialtiefe) von -23.0 kJ/mol (berechnet für die Adsorption von 17 CO<sub>2</sub>-Molekülen auf einem (9x8x2)-Na<sub>72</sub>Cl<sub>72</sub>-Cluster) die stabilere. Der genannte Wert ist allerdings deutlich kleiner als es den Ergebnissen der Experimente bzw. der anderen theoretischen Arbeiten entspricht. Völlig unerwartet ist außerdem, daß er im Gegensatz zu anderen Arbeiten viel kleiner ist als die zusätzlich berechnete Adsorptionsenergie der parallel zur Oberfläche orientierten isolierten CO<sub>2</sub>-Moleküle von -34.7 kJ/mol (vgl. dazu auch Abschnitt 3.3.2). Als molekularer Neigungswinkel wurde für die p(2x1)-Struktur  $\vartheta = 23^\circ$ , als Azimuthwinkel  $\varphi_0 = 43^\circ$  ermittelt, was gut mit den Werten von *Schönekas* übereinstimmt. Das gilt im Rahmen der Genauigkeit der theoretischen Methoden auch für die gefundenen Molekülpositionen. Der Abstand  $d$  der Moleküle zur Kristalloberfläche beträgt dagegen nur 3.0 Å [216].

Von *Jack* et al. wurden am System CO<sub>2</sub>-NaCl(001) temperaturabhängige *Monte-Carlo-Simulationen* unter Berücksichtigung unterschiedlicher Ausgangszustände ausgeführt [99]. Die von den Autoren gefundene Monolagenstruktur entspricht der oben diskutierten p(2x1)-Struktur mit pg-Symmetrie einschließlich der Positionen der beiden Moleküle in der EZ, wobei diesmal für die (mittleren) Molekülwinkel  $\vartheta = 33^\circ$  und  $\varphi_0 = 45^\circ$  (entsprechend einer senkrechten

Orientierung der Oberflächenprojektionen der CO<sub>2</sub>-Molekülachsen in der EZ zueinander) angegeben wird. Als Adsorptionsenergie (bei T = 1 K) wird ein Wert von 35.4 kJ/mol genannt. Die Struktur bleibt nach den beschriebenen Rechnungen thermisch stabil bis zu mindestens 90 K, wobei die Moleküle mit wachsender Temperatur wie erwartet verstärkt Schwingungen bzw. Rotationen um ihre Gleichgewichtspositionen ausführen.

Zu ähnlichen Ergebnissen kommen *Vigiani et al.* in ihrer theoretischen Arbeit, in welcher sie die Adsorption von CO<sub>2</sub> auf NaCl(001) temperaturabhängig mit Hilfe molekulardynamischer Methoden studieren und beginnend von mehreren Ausgangszuständen die zeitliche Entwicklung unterschiedlich großer Ensembles von CO<sub>2</sub>-Molekülen verfolgen [98]. Nach hinreichend langen Zeiten, in welchen sich die Moleküle unter dem Einfluß der Wechselwirkungspotentiale bewegen, kommt es demnach in Übereinstimmung mit den anderen zitierten Arbeiten stets zur Ausbildung einer p(2x1)-Struktur mit pg-Symmetrie in maximal vier verschiedenen, um 90° gegeneinander gedrehten Domänen. Die beiden Moleküle in der EZ nehmen einen mittleren Neigungswinkel von 31° relativ zur Oberfläche ein, ihr Abstand von der Oberfläche beträgt etwa 3.5 Å. Die Tiefe des Adsorptionspotentials ist mit 38.3 kJ/mol etwas größer als bei Schönecks. Es werden die Ergebnisse einer detaillierten Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von Struktur und Normalschwingungen präsentiert. Hier sei nur erwähnt, daß auch nach dieser Arbeit die ermittelte Gleichgewichtsstruktur prinzipiell bis zu hohen Temperaturen stabil ist, wobei externe Moden bei Erwärmung (erwartungsgemäß) verstärkt angeregt werden. Bei T = 240 K kommt es innerhalb von 400 ps zu einer kompletten Desorption.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß in allen theoretischen Arbeiten die p(2x1)-Struktur mit pg-Symmetrie für die Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) favorisiert wird. Die Neigungswinkel bewegen sich (in nullter Näherung übereinstimmend, vgl. dazu auch Abschnitt 7.1.1) zwischen 17° und 34°, d.h. die Moleküle in der Monolage richten sich im Vergleich zur Adsorptionsgeometrie der isolierten Moleküle zwar auf, aber nicht besonders weit. Der Azimuthwinkel liegt jeweils in der Größenordnung von 45°. In dem vorgestellten Strukturmodell ist die für eine Schicht von Quadrupolen unter Vernachlässigung der Oberfläche von *Rozenbaum* postulierte T-förmige Anordnung benachbarter Moleküle [240,241] modifiziert wiederzuerkennen. Die Neigung der Molekülachsen läßt sich somit nicht nur als Resultat der lateralen Wechselwirkungen, sondern auch als eine Folge des Einflusses der oberen Kristalllagen auf die zweidimensionale CO<sub>2</sub>-Schicht interpretieren. Berücksichtigt man die umfangreichen experimentellen Befunde, so darf die gezeigte Struktur im wesentlichen als gesichert angesehen werden.

### 3.3.2 CO<sub>2</sub>-NaCl(001) in der Submonolage: 2D-Gittergas und Diffusion

Die  $\nu_3$ -Spektren der Submonolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) sind im Bereich um 80 K an qualitativ guten Einkristalloberflächen stets durch eine zusätzliche polarisationsabhängige Absorption bei 2344.6 cm<sup>-1</sup> (<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>) bzw. 2278.9 cm<sup>-1</sup> (<sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>) auf einem breiten, mehr oder weniger intensiven Untergrund gekennzeichnet (s. Abb. 3.7). Die einzelne Bande wird auf die Adsorption isolierter CO<sub>2</sub>-Moleküle auf idealen Terrassenplätzen, das sog. *2D-Gittergas*, zurückgeführt, während der Untergrund offenbar eine Folge der CO<sub>2</sub>-Adsorption an Oberflächendefekten ist. Nach kinetischen und thermodynamischen Experimenten (vgl. Abschnitt 3.3.4 bzw. [26,28,30]) sowie nach theoretischen Untersuchungen [26,88,93] ist eine immobile Adsorption auf festgelegten Gitterplätzen mit fester Adsorptionsgeometrie wahrscheinlich. Im Fall von Transmissionsgeometrie mit  $\alpha = 50^\circ$  beträgt das  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis im Mittel etwa 1.7, was auf eine parallele Orientierung der dynamischen Dipolmomente zur Einkristalloberfläche hinweist.

Das 2D-Gittergas existiert nur bis zu einem bestimmten Gleichgewichtsdruck  $p_t$ . Oberhalb dieses Wertes beginnt die Ausbildung der in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen 2D-Kondensat-Phase. Der Übergang wird als zweidimensionale Phasenumwandlung 1. Ordnung gedeutet (vgl. Abschnitt 3.3.4). Erwartungsgemäß nehmen sowohl  $p_t$  als auch die maximale Bedeckung der Oberfläche mit 2D-Gittergas im thermodynamischen Gleichgewicht mit sinkender Temperatur ab, so daß unterhalb von ca. 40 K das 2D-Gittergas unter Gleichgewichtsbedingungen nicht mehr nachweisbar ist. Es wird jedoch eine irreversible, zeitlich stabile (*metastabile*) Adsorption bei tiefsten Temperaturen beobachtet, wie exemplarisch in Abb. 3.15 gezeigt ist. Man erkennt in dem Spektrenpaar neben dem Hauptpeak bei 2344.38 cm<sup>-1</sup>, welcher der eigentlichen, auch bei höheren Temperaturen detektierbaren 2D-Gittergasbande entspricht, mindestens sieben scharfe, polarisationsabhängige Banden auf einem breiten, ebenfalls polarisationsabhängigen Untergrund. Die  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnisse sprechen dabei (mit vielleicht einer Ausnahme) im Rahmen der Meßgenauigkeit für zur Oberfläche parallele Dipolmomentorientierungen. Die genauere Analyse der insbesondere in ATR-Geometrie (vgl. die Abschnitte 4.6 und 5.3) als Funktion der Dosierungszeit aufgezeichneten Spektren läßt vermuten, daß es sich bei den zusätzlichen scharfen Peaks in erster Linie um das Resultat einer beginnenden zweidimensionalen CO<sub>2</sub>-Clusterbildung (Dimere, Trimere etc.) auf der Oberfläche in Verbindung mit nicht mehr vernachlässigbaren dynamischen Wechselwirkungen und nicht etwa um Absorptionen von einzeln in lokalen Potentialminima adsorbierten, evtl. geneigten CO<sub>2</sub>-Molekülen handelt, denn der Hauptpeak erscheint in der zeitlichen Abfolge offensichtlich vor den Satellitenpeaks und somit bei geringeren Bedeckungen.

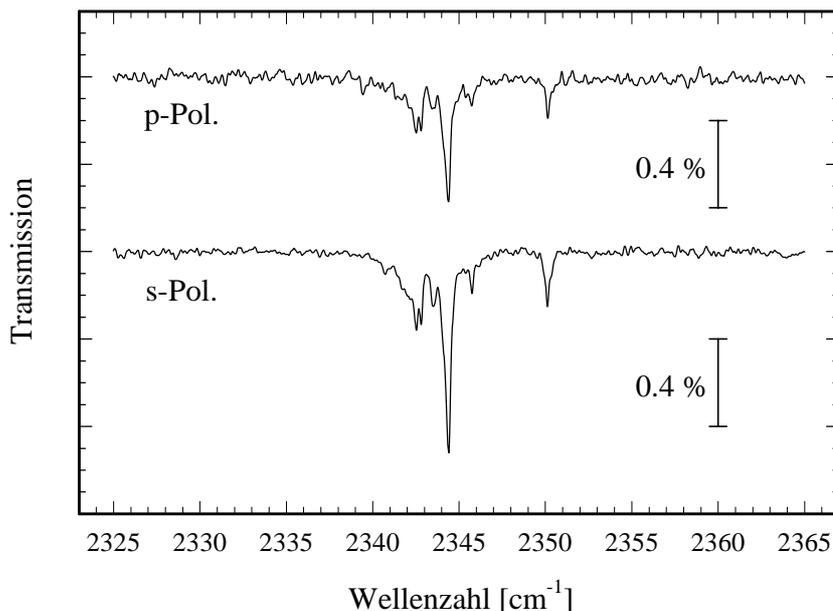


Abb. 3.15: *p*- und *s*-polarisierte IR-Transmissionsspektren der asymmetrischen  $\nu_3$ -Streckschwingung einer Submonolage  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -NaCl(001), präpariert durch einmalige integrale Dosierung (ca. 3.0 L laut IM-Druck) bei  $T \approx 15$  K (quasi-irreversible Adsorption).  $\theta \approx 0.06$  ML, Basisdruck ca.  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar, experimentelle Auflösung  $0.1$   $\text{cm}^{-1}$ .

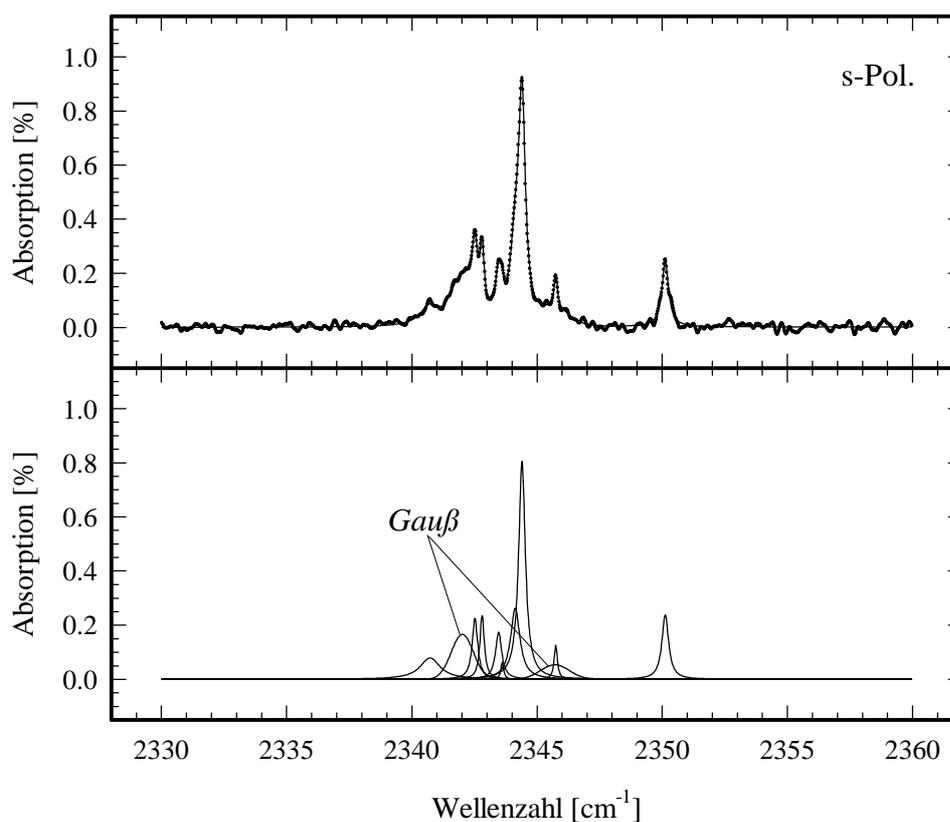


Abb. 3.16: Anpassung von 9 Lorentz- und 2 Gauß-Kurven an das *s*-polarisierte Spektrum aus Abb. 3.15 zur Veranschaulichung der Bandenvielfalt.

Wie für die Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) wurde von *Schönekeäs* [232] in Anlehnung an ältere Arbeiten [11,13,14,26] das absolute Minimum der potentiellen Energie eines isolierten CO<sub>2</sub>-Moleküls auf NaCl(001) theoretisch bestimmt. Die durchgeführte Rechnung unterscheidet sich von der in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen dadurch, daß der Lateralanteil  $V^{\text{lat}}$  gleich Null ist. In beiden Fällen wurde der gleiche Koeffizientensatz verwendet. Für jeden Punkt  $(x_0, y_0)$  des festgelegten Oberflächenrasters wurden die Parameter  $\vartheta$ ,  $\varphi_0$  und  $d$  optimiert. Das Ergebnis ist eine Potentialfläche, die in Abb. 3.17 in Form eines Höhenliniendiagramms dargestellt ist. Demnach sind die adsorbierten CO<sub>2</sub>-Moleküle im absoluten Potentialminimum parallel zur Oberfläche orientiert, was mit dem gemessenen  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis der Hauptbande in Abb. 3.15 korrespondiert. In qualitativer Übereinstimmung mit praktisch allen anderen theoretischen Arbeiten [14,88,96,100,216] befinden sich die Molekülachsen jeweils mittig oberhalb der Verbindungslinie zwischen zwei benachbarten Na<sup>+</sup>-Ionen, was einleuchtet, wenn man die negative Partialladung der O-Atome berücksichtigt. Der Abstand  $d$  der Molekülschwerpunkte zur Oberfläche beträgt 3.06 Å. Vergleicht man diese Struktur mit der Bindungsgeometrie und dem Adsorptionsplatz eines CO<sub>2</sub>-Moleküls innerhalb der Monolage, so erkennt man, daß sich ein Molekül bei der 2D-Kondensation nicht nur aufrichtet, sondern zusätzlich seine Position verändert. Die Tiefe des Adsorptionspotentials am absoluten Minimum ist mit einem für Physisorbate typischen Wert von  $-28.3$  kJ/mol erwartungsgemäß deutlich kleiner (um 4.3 kJ/mol, was ein Maß für die Phasenumwandlungsenthalpie darstellt) als diejenige für die Moleküle der Monolage. Für die an die experimentellen Bedingungen (vgl. Abschnitt 3.3.4) angepaßte isostere Adsorptionswärme  $q^{\text{st}}(\text{G})$  ergibt sich 31.8 kJ/mol. Die Minimumstruktur ist schematisch in Abb. 3.19 gezeigt. Um von einem Potentialminimum ins nächste zu gelangen, ist eine Barriere von 4.7 kJ/mol zu überwinden. Dieser Wert entspricht der Aktivierungsenergie der Diffusion (s.u.). Der Diffusionspfad ist in Abb. 3.18 vereinfacht dargestellt. Am höchsten Punkt der Barriere ( $\rightarrow$  Übergangszustand) ist das diffundierende CO<sub>2</sub> um 25.2° relativ zur Oberfläche geneigt. Die Oberflächenprojektion der CO<sub>2</sub>-Achse ist dabei parallel zur Verbindungslinie zwischen Na<sup>+</sup>- und benachbartem Cl<sup>-</sup>-Ion, und das von der Oberfläche weg gerichtete O-Atom liegt in der Nähe des Cl<sup>-</sup>-Ions. Der Übergangszustand ähnelt hinsichtlich Bindungsgeometrie und Molekülposition dem in Abschnitt 3.3.1 diskutierten Bindungszustand des CO<sub>2</sub> im 2D-Kondensat, was für einen leichten Wechsel der Moleküle zwischen den Phasen mit einer Aktivierungsenergie in der Größenordnung der Diffusionsbarriere spricht. Den Positionen oberhalb der Oberflächenionen entsprechen Potentialmaxima, wobei die Höhe der Maxima für Na<sup>+</sup> ( $-19.0$  kJ/mol) größer als für Cl<sup>-</sup> ( $-20.5$  kJ/mol) ist. Der ungewöhnliche Verlauf der Höhenlinien in der Umgebung der Cl<sup>-</sup>-Ionen ist offenbar nicht physikalisch begründet, sondern auf Unzulänglichkeiten in der benutzten Optimierungsprozedur und eine ungenügende Ortsauflösung zurückzuführen.

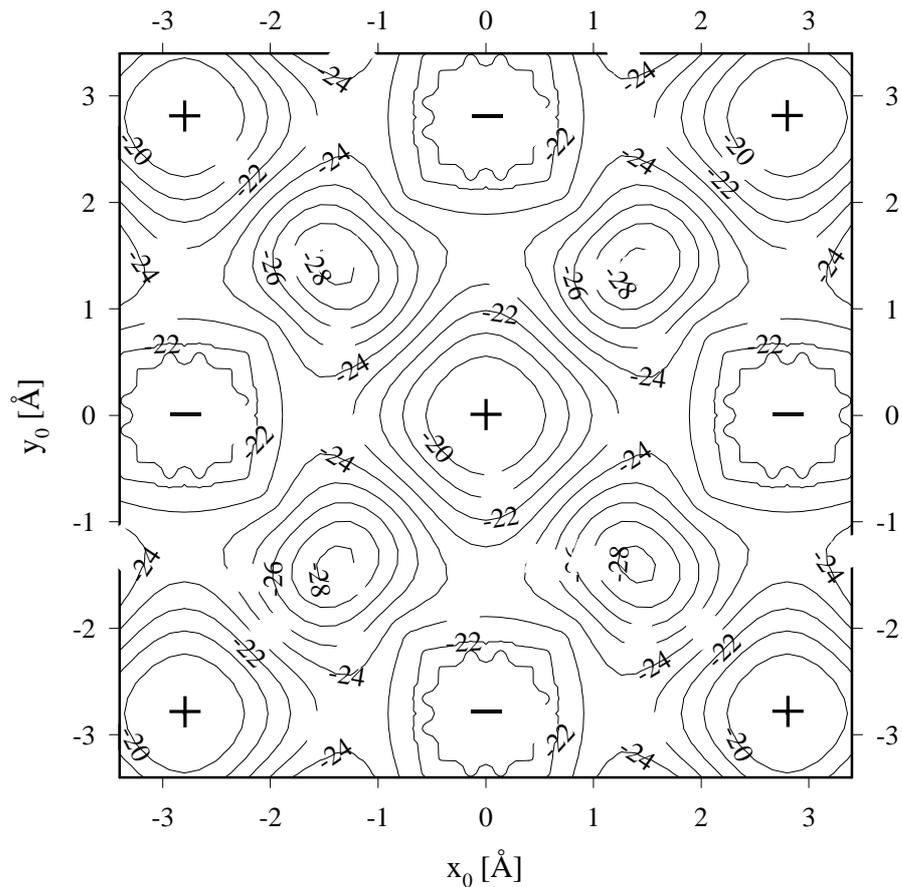


Abb. 3.17: Potentialfläche für die Adsorption isolierter CO<sub>2</sub>-Moleküle auf NaCl(001) bei für jeden Rasterpunkt optimierter Adsorptionsgeometrie in Form eines Höhenliniendiagramms, erhalten in Zusammenarbeit mit Schönekas [232]. Die an den Höhenlinien angegebenen Zahlen entsprechen den jeweiligen potentiellen Energien in [kJ/mol]. „+“ gibt die Positionen der Na<sup>+</sup>-Zentren, „-“ die der Cl<sup>-</sup>-Zentren an.

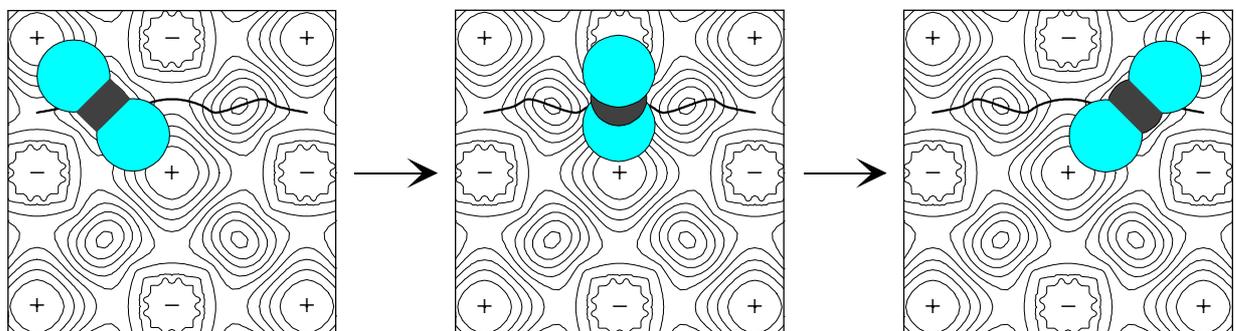


Abb. 3.18: Diffusionsweg von isolierten CO<sub>2</sub>-Molekülen auf NaCl(001), bestimmt nach Minimierung der potentiellen Energie (klassisch) mittels systematischer Variation von  $\varphi_0$ ,  $\vartheta$  und  $d$  für jeden Punkt  $(x_0, y_0)$  des vorgegebenen Oberflächenrasters, erhalten in Zusammenarbeit mit Schönekas [232].

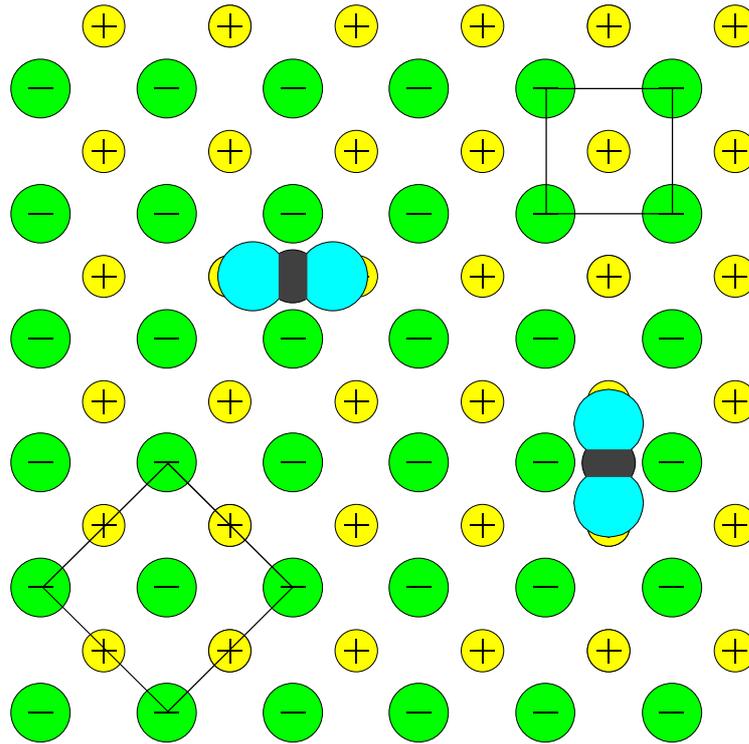


Abb. 3.19: Oberflächenprojektion der postulierten Struktur des 2D-Gittergases CO<sub>2</sub> auf NaCl(001) im Potentialminimum. Mit eingezeichnet sind die primitive Oberflächenelementarzelle (oben rechts) und die Oberseite der kubisch flächenzentrierten Volumenelementarzelle (unten links) des Natriumchlorids.

Die Diffusion von CO<sub>2</sub> auf NaCl(001) wurde von Kühnemuth [30] bzw. Heidberg et al. [26] experimentell untersucht. Dazu wurden bei Temperaturen unterhalb der Diffusionsschwelle (in [30] ist eine Grenztemperatur von 18 K angegeben, unterhalb derer die Diffusion kinetisch gehemmt ist) geringe Mengen CO<sub>2</sub> durch eine Kapillare auf eine Seite der *in-situ* im UHV gespaltenen NaCl-Probe dosiert, so daß eine Bedeckung von wenigen Prozent der Monolage entstand. Anschließend wurde die Temperatur sprunghaft um einige K erhöht und die zeitliche Veränderung des  $\nu_3$ -Spektrums IR-spektroskopisch verfolgt (s. Abb. 3.20). Die Messungen erfolgten am Isotopomer <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>. Die Vorstellung der Autoren war, daß CO<sub>2</sub>-Moleküle mit hinreichend hoher thermischer Energie über die Oberfläche diffundieren, bis sie eine Position mit höherer Bindungsenergie erreichen. Das kann ein Defektplatz z.B. an einer Stufe oder ein Platz an einem zuvor entstandenen 2D-CO<sub>2</sub>-Cluster (z.B. sog. *amorphes* CO<sub>2</sub> [26,30,203]) sein. Durch das veränderte Adsorptionspotential wird die Absorptionswellenzahl modifiziert, was in einer Abnahme der ursprünglichen 2D-Gittergasabsorption und einer Zunahme des breiten Untergrundes resultiert. Die quantitative Auswertung der Intensitätsabnahme unter Anwendung eines geeigneten Diffusionsmodells liefert den temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten und letztlich die Aktivierungsenergie der Diffusion.

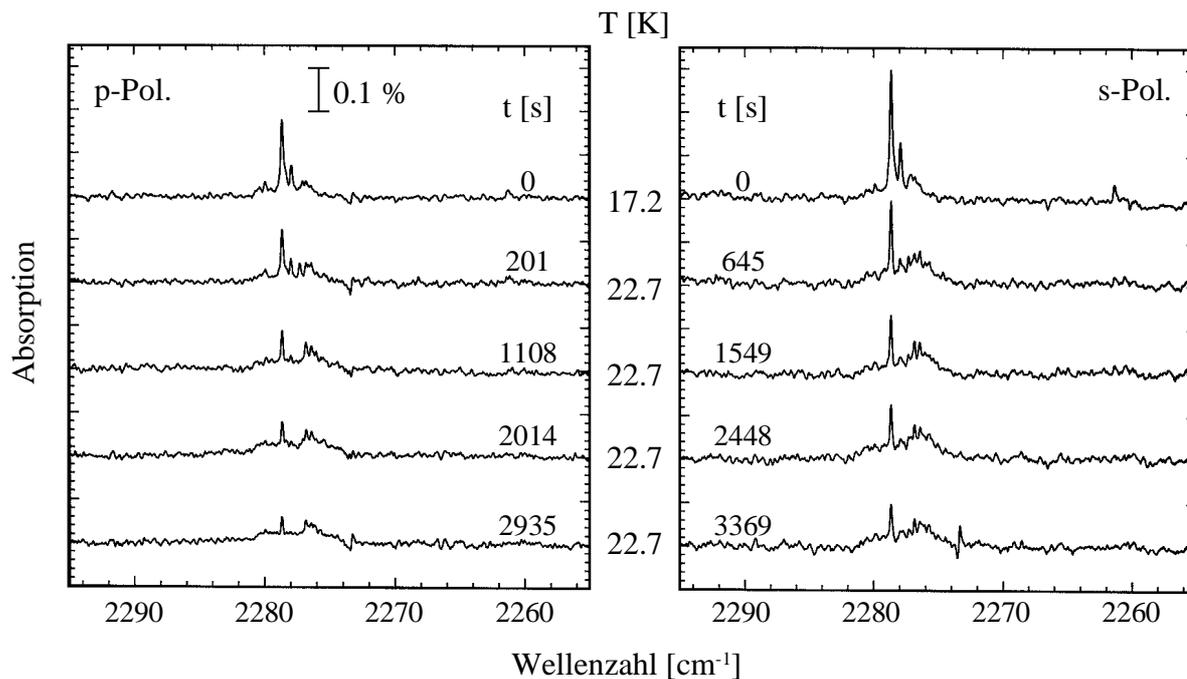


Abb. 3.20: *p*- und *s*-polarisierte Absorptionsspektren der asymm.  $\nu_3$ -Streckschwingung einer Submonolage  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -NaCl(001) als Funktion der Meßzeit  $t$ , in der Diffusion des  $\text{CO}_2$  auf der Oberfläche erfolgt. Kapillare Dosierung auf die Kristallvorderseite,  $\theta \approx 0.026 \text{ ML}$ ,  $p_{\text{IM}} < 2 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ , Bruker IFS 113v, exp. Auflösung  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  [26].

Das beschriebene Experiment kann natürlich nur so lange gelingen, wie die Oberflächendiffusion langsam im Vergleich zur Aufzeichnung der IR-Spektren ist, d.h. bei Temperaturen nur wenig oberhalb der Diffusionsschwelle. Für die Auswertung wurde nun stark vereinfachend angenommen, daß die  $\text{CO}_2$ -2D-Gittergasmoleküle zu Beginn der Beobachtung ( $t=0$ ,  $c = c_0$ ) statistisch auf die Adsorptionsplätze von kreisförmigen NaCl-Terrassen mit dem Radius  $r_0$  verteilt sind und im Verlauf des Experiments aus den Terrassenflächen herausdiffundieren. Für  $t \rightarrow \infty$  geht die  $\text{CO}_2$ -Oberflächenkonzentration auf den Terrassen gegen Null. In der Literatur ist für dieses Problem unter der Bedingung, daß  $c_0$  einer sehr geringen Bedeckung entspricht und der Diffusionskoeffizient  $D$  unabhängig von  $c$  ist, eine analytische Lösung des 2. Fickschen Gesetzes angegeben [242], worauf hier aber nicht weiter eingegangen werden soll.

Durch Anpassung der Diffusionsgleichung an die als Funktion von  $t$  aufgetragene, normierte integrale Absorption der 2D-Gittergasbande konnten *Heidberg* et al. den Diffusionskoeffizienten  $D$  dividiert durch  $r_0^2$  ermitteln. Mit Hilfe eines *Arrhenius*-Plots (s. Abb. 3.21) ergab sich aus der Temperaturabhängigkeit von  $D/r_0^2$  die Aktivierungsenergie der Diffusion  $E_{\text{diff}}$  zu  $(3.6 \pm 0.9) \text{ kJ/mol}$  und der präexponentielle Faktor  $D_0/r_0^2$  zu  $10^{4.4 \pm 2.1} \text{ s}^{-1}$  [26]. Die experimentelle Aktivierungsenergie ist demnach um  $1.1 \text{ kJ/mol}$  kleiner als der theoretisch von *Schönekas* berechnete Wert von  $4.7 \text{ kJ/mol}$ , was in Anbetracht der sowohl bei der Auswertung des Expe-

riments als auch bei der Modellierung des Adsorptionspotentials gemachten Näherungen noch als eine recht gute Übereinstimmung anzusehen ist. Mit  $r_0 = 22.5$  nm, bestimmt mittels HAS als untere Grenze des Terrassenradius auf NaCl(001)-Spaltflächen [39], und dem Abstand zweier Potentialminima von  $\lambda = 2.8$  Å wurde aus dem präexponentiellen Faktor die Sprungfrequenz der CO<sub>2</sub>-Moleküle auf der Oberfläche gemäß  $\nu = 4D_0\lambda^{-2}$  zu  $10^{8.8 \pm 2.1} \text{ s}^{-1}$  abgeschätzt.

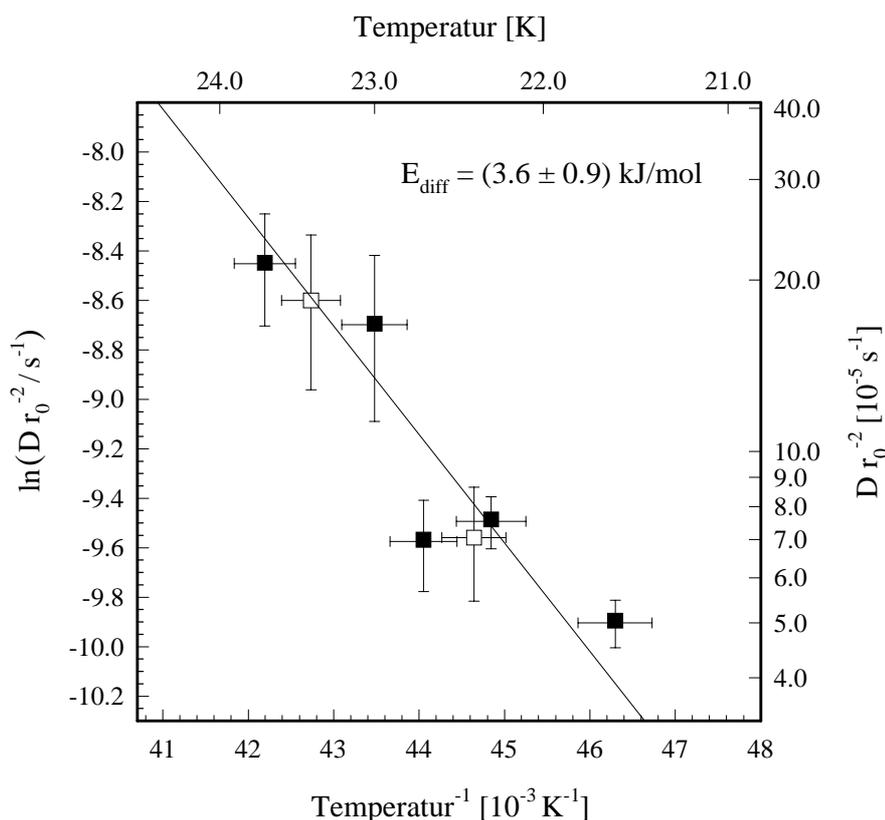


Abb. 3.21: Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Diffusionsbarriere  $E_{\text{diff}}$  von CO<sub>2</sub> auf NaCl(001) [26]. Die auf  $r_0^2$  ( $r_0$  ist der Radius der stark vereinfacht als kreisförmig angenommenen NaCl(001)-Terrassen) bezogenen Diffusionskoeffizienten  $D$  stammen aus Messungen an zwei verschiedenen Proben (gefüllte bzw. leere Quadrate). Bei der linearen Regression wurden nur die gefüllten Quadrate berücksichtigt.

Die Diffusion von CO<sub>2</sub> auf NaCl(001) wurde theoretisch von Girardet et al. [88] sowie Jug et al. [97] untersucht. Nach diesen Arbeiten befindet sich das isolierte CO<sub>2</sub>-Molekül im Potentialminimum in Übereinstimmung mit den Resultaten von Schönekas in der Mitte oberhalb der Verbindungslinie zwischen zwei Na<sup>+</sup>-Ionen, wobei die Molekülachse in Richtung der Na<sup>+</sup>-Ionenreihe orientiert ist. Sowohl Girardet et al. als auch Jug et al. fanden für den Abstand  $d$  von der Oberfläche einen Wert von etwas weniger als 3 Å (2.85 Å [88] bzw. 2.82 Å [97]; nach Vigiani et al. [98] ist  $d = 2.9$  Å für das 2D-Gittergas). Die Adsorptionsenergie bei 0 K ist mit 24.6 kJ/mol [88] bzw. 27.2 kJ/mol [97] etwas geringer als die von Schönekas berechnete

Potentialtiefe. In der Arbeit von *Jug* [97] ist das Ergebnis jedoch in spezieller Weise von der Ausdehnung des der Rechnung zugrunde gelegten NaCl-Clusters abhängig. Die Extrapolation auf den in  $\pm x$ -,  $\pm y$ - und  $-z$ -Richtung unendlich ausgedehnten NaCl-Festkörper ergab eine Potentialtiefe von 34.7 kJ/mol. Die Diffusionspfade sind qualitativ gleich dem von *Schönekas* ermittelten Weg. In allen Fällen richtet sich das CO<sub>2</sub>-Molekül im Übergangszustand zwischen zwei Potentialminima auf, allerdings ist der in [97] angegebene maximale Neigungswinkel mit 41° deutlich größer als nach *Schönekas* (in [88] ist kein Wert für den Neigungswinkel im Übergangszustand aufgeführt). Die Diffusionsbarriere wurde von den Autoren zu 6.6 kJ/mol [88] bzw. 3.3 kJ/mol [97] bestimmt. In der Arbeit von *Girardet* [88] ist darüber hinaus ein Diffusionskoeffizient von  $8 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  bei 20 K für das 2D-Gittergas angegeben. Der entsprechende Wert nach [26] ist mit etwa  $5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  um knapp vier Größenordnungen größer, was jedoch angesichts der kleineren Diffusionsbarriere von etwa 3.6 kJ/mol nicht verwundert.

*Girardet et al.* [88] haben nicht nur die CO<sub>2</sub>-Adsorption auf den NaCl(001)-Terrassen, sondern auch die Wechselwirkung mit Stufen in  $\langle 100 \rangle$ -Richtung theoretisch studiert. Die Potentialtiefe am Fuß der Stufe ist mit 37.5 kJ/mol erwartungsgemäß erheblich größer als auf der Terrasse. Dabei schmiegt sich das Molekül gewissermaßen an die Stufe an (Azimutwinkel bezogen auf die Richtung der Stufe etwa 16° gegenüber 45° auf der Terrasse) und richtet sich gleichzeitig auf (Neigungswinkel zur Oberfläche etwa 16°, geringfügig vergrößerter Oberflächenabstand von 3.14 Å). Entsprechend der großen Stabilität der Adsorption auf Stufenplätzen ist die Diffusion von unten über eine Stufe hinweg kinetisch stark gehemmt, solange die Plätze nicht alle belegt sind [93]. Das korrespondiert mit den Annahmen bzgl. des Ablaufs des Diffusionsprozesses in [26]. Moleküle, die von der Oberseite der Stufe kommen, werden nach deren Überwindung am Fuß der Stufe festgehalten. Selbst im Fall einer mit CO<sub>2</sub>-Molekülen abgesättigten Stufe ist die Adsorption in unmittelbarer Nähe der Stufe energetisch etwas stabiler und die Diffusion über die Stufe hinweg schwieriger als in großer Entfernung von der Stufe.

Die Normalschwingungen des 2D-CO<sub>2</sub>-Gittergases wurden ausgehend von Berechnungen des Minimums der potentiellen Energie von *Girardet et al.* [88,91] sowie von *Heidberg et al.* [14] berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.5 zusammengestellt. Interessant ist dabei vor allem die Differenz der Frequenzen der nicht mehr entarteten  $\nu_2$ -Moden (vgl. Abschnitt 5.3.4).

In [91] werden außerdem die spektralen Linienformen isolierter CO<sub>2</sub>-Moleküle diskutiert. Die externen Moden stehen wie bei der Monolage in Resonanz mit den Phononen des NaCl-Substrats. Durch die dynamische Kopplung von internen und externen Moden kommt es nach [91] bei Temperaturerhöhung von 20 auf 80 K bei der  $\nu_3$  und der  $\nu_2$  zu Peakshifts von weniger

als 0.1 cm<sup>-1</sup> und Verbreiterungen von etwa 0.3 cm<sup>-1</sup>, was im Fall der  $\nu_3$  recht gut mit experimentellen Beobachtungen von Kühnemuth [30] und mit Messungen im Rahmen dieser Arbeit korrespondiert (für die  $\nu_2$  liegen diesbezüglich noch keine experimentellen Daten vor).

Quelle	Schwingungsfrequenzen [cm <sup>-1</sup> ]								
	interne Moden				externe Moden				
	$\nu_1$	$\nu_{2A}$	$\nu_{2B}$	$\nu_3$	$\nu_x$	$\nu_y$	$\nu_z$	$\nu_\vartheta$	$\nu_\varphi$
[14]	1389.6	669.0	677.1	2351.7	60.3 *	39.9	81.6	28.6 *	40.4
[91]	1333	666	660	2335	26	54	83	62	95

Tab. 3.5: Theoretisch berechnete Frequenzen der internen und externen Normalschwingungen des 2D-Gittergases <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> auf NaCl(001) (parallele Orientierung zur OF, adsorbiert in der Mitte oberhalb der Verbindungslinie zw. zwei Na<sup>+</sup>-Ionen, Lage-symmetrie C<sub>2v</sub>). „\*“ bezeichnet eine Kombination der entsprechenden Moden.

### 3.3.3 Multischichten: Der Übergang zum 3D-Festkörper

CO<sub>2</sub>-Multischichten auf NaCl(001) werden in dieser Arbeit nur am Rande behandelt. So wird in Abschnitt 7.1.8 versucht, die IR-Spektren von Multischichten auf der Grundlage der klassisch behandelten dynamischen Schwingungskopplung zu simulieren. Die IR-Spektren der  $\nu_3$  (bzw. der  $\nu_2$ ) sind nach [17,30,77] gegenüber der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) durch zwei (bzw. drei) zusätzliche Peaks gekennzeichnet (s. die  $\nu_3$ -Spektren in Abb. 3.7 mit zusätzlichen Absorptionen bei 2344 und 2381 cm<sup>-1</sup>, wobei der hochfrequente Peak mit zunehmender Bedeckung einen leichten Blaushift erfährt). Im Fall fortgesetzter CO<sub>2</sub>-Exposition bei einem für eine bestimmte Temperatur charakteristischen Partialdruck, der dem Dampfdruck von festem CO<sub>2</sub> nach Glg. (3.1) nahe kommt [28,30], wachsen diese Banden simultan und mit einem (näherungsweise) konstanten Intensitätsverhältnis, ohne daß eine Sättigung erreicht wird. Die Absorptionen zeigen eine ausgeprägte Polarisationsabhängigkeit. Sowohl bei der  $\nu_3$  als auch bei der  $\nu_2$  ist die nicht aus 3D-CO<sub>2</sub>-Festkörperspektren bekannte hochfrequente Absorption nur in p-Polarisation zu sehen, was auf ein zur Oberfläche senkrechtes dynamisches Dipolmoment schließen läßt. Die niederfrequente Absorption der  $\nu_3$  und die zwei niederfrequenten Absorp-

tionen der  $\nu_2$  entsprechen dagegen zur Oberfläche (annähernd) parallelen dynamischen Dipolmomenten, wobei die Peakpositionen weitestgehend mit den Absorptionsfrequenzen des 3D-CO<sub>2</sub>-Festkörpers korrespondieren (vgl. Abschnitt 3.1).

Macht man einen Schnitt durch den CO<sub>2</sub>-Festkörper parallel zur (001)-Ebene und greift zwei aufeinanderfolgende CO<sub>2</sub>-Lagen heraus, so erhält man eine c(2×2)-Struktur mit acht Molekülen pro Elementarzelle. Die Fläche dieser Elementarzelle ist bei 80 K nur um 1 % kleiner als die Fläche von zwei p(2×1)-Elementarzellen der CO<sub>2</sub>-NaCl(001)-Monolagenstruktur. Auch die Anordnung der Moleküle relativ zueinander innerhalb einer Festkörperlage ist derjenigen in der CO<sub>2</sub>-Monolage auf NaCl(001) ähnlich. Die Moleküle sind im Idealfall um 35.26° relativ zur (001)-Ebene des Festkörpers geneigt. Dieser Wert ist zwar deutlich größer als der in Abschnitt 3.3.1 angegebene molekulare Neigungswinkel  $\vartheta$  innerhalb der CO<sub>2</sub>-Monolage (25° [30] bzw. 26° [232]), bei den  $\nu_3$ -Spektrensimulationen in Abschnitt 7.1.1 wird jedoch ein dem Festkörperwert vergleichbarer Winkel von 33° ermittelt. Im Festkörper schließen die Projektionen der Achsen zweier benachbarter Moleküle auf die (001)-Ebene einen Winkel von 90° ein, der entsprechende Winkel der beiden Moleküle in der p(2×1)-Monolagenelementarzelle ist mit 81° nicht viel kleiner. Vernachlässigt man jeweils die molekularen Neigungswinkel, so bilden in beiden Strukturen die Molekülpaare in nullter Näherung T-förmige Anordnungen aus, wie sie für lineare Moleküle mit großen Quadrupolmomenten typisch sind. Trotz dieser prinzipiellen strukturellen Übereinstimmungen kommt es nicht zu einem kontinuierlichen Übergang zwischen Monolage und Festkörper. Stattdessen ist die Monolage über wenigstens zwei Größenordnungen des CO<sub>2</sub>-Drucks thermodynamisch stabil (vgl. Abschnitt 3.3.4), bevor die CO<sub>2</sub>-Kondensation einsetzt [20,23,84]. Die zusätzliche Stabilisierung (die 3D-Sublimationsenthalpie ist bei vergleichbarer Temperatur um etwa 1.8 kJ/mol kleiner als die korrigierte isostere Adsorptionswärme der CO<sub>2</sub>-Monolage auf NaCl(001), vgl. Abschnitt 3.3.4) ist offensichtlich eine Folge der Wechselwirkungen mit der Substratoberfläche.

Die CO<sub>2</sub>-Multischichten auf NaCl(001) wurden von verschiedenen Gruppen mit dem aufwachsenden 3D-CO<sub>2</sub>-Festkörper identifiziert. Dabei wurde einerseits die Übereinstimmung der (niederfrequenten) Hauptabsorptionen in den Schwingungsspektren beobachtet [17,77], andererseits entsprachen die Beugungsbilder der Multischichten (sowohl LEED [84] als auch HAS [32,45]) den Erwartungen für eine kommensurable c(2×2)-Struktur, die nach einem Schnitt durch den Festkörper wie oben beschrieben entsteht. In HAS-Experimenten wurde darüber hinaus bei nicht zu großen Bedeckungen eine „Koexistenz“ der c(2×2)-Multischichtenstruktur und der p(2×1)-Monolagenstruktur beobachtet, die mit einem Multischichtenwachstum nach dem *Stranski-Krastanov*-Mechanismus [243] konsistent ist. HAS-Experimente am System

CO<sub>2</sub>-NaCl(001) wurden auch von *Scoles* et al. [87] durchgeführt. Die Adsorption erfolgte dort durch Einstellung eines konstanten CO<sub>2</sub>-Flusses auf die Probe und Abkühlung mit einer Rate von 0.2 K/s ausgehend von 200 K. Bei bestimmten Temperaturen wurde der Gasfluß unterbrochen, um eine stabile Belegung herzustellen (92 K für niedrige Bedeckungen, 73 K bei anschließender Erwärmung auf 76 K zur Desorption etwaiger CO<sub>2</sub>-Multischichten bei hohen Bedeckungen). Für die Helium-Beugung wurde schließlich auf 37 K abgekühlt. Die Autoren beobachteten bei niedrigen Bedeckungen eine p(2×1)-Struktur, die sie mit einer geordneten Submonolagenphase assoziierten. Bei hohen Bedeckungen fanden sie das Beugungsbild einer  $2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$  R45° -Struktur, die sie mit der Monolage assoziierten und deren Elementarzelle sie insgesamt acht CO<sub>2</sub>-Moleküle zuordneten. Die Interpretation von *Weiss* et al. [32,45] für die Ergebnisse von *Scoles* et al. ist jedoch, daß bei niedrigen Bedeckungen Inseln des bekannten 2D-Kondensats existierten, während es bei höheren Bedeckungen evtl. infolge einer zu schnellen Abkühlung der Probe zu einer partiellen Bedeckung der p(2×1)-Monolage mit Multischichten kam. Demnach hätten *Scoles* et al. bei höheren Bedeckungen ebenfalls eine Superposition des p(2×1)-Monolagen und des c(2×2)-Multischichtenbeugungsbildes gemessen, womit nach [32,45] alle Punkte eines  $2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$  R45° -Beugungsbildes zu erklären sind.

Theoretisch wurden CO<sub>2</sub>-Multischichten auf NaCl(001) von *Schönekas* [33], von *Ewing* et al. [80] und jüngst von *Jack* et al. [99] behandelt. *Schönekas* versuchte, das Auftreten der zusätzlichen hochfrequenten Absorption in den p-polarisierten  $\nu_3$ - und  $\nu_2$ -Spektren von dünnen CO<sub>2</sub>-Festkörperfilmen anhand von *Multireflexion* an den Grenzflächen des Films unter Verwendung der aus der Literatur bekannten optischen Konstanten von CO<sub>2</sub> [244] und NaCl [207] zu deuten. Tatsächlich konnte auf diese Weise eine qualitative Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen hinsichtlich Bandenzahl und Polarisationsabhängigkeit erzielt werden. *Ewing* et al. berechneten die Spektren der CO<sub>2</sub>-Multischichten mit Hilfe des sog. *Exzitonens-Modells*, eines quantenmechanischen Modells zur Behandlung der Kopplung von entarteten Übergangsdipolmomenten auf Basis der Störungstheorie 1. Ordnung [82,231,245-247]. Auch hier ließen sich mit wenigen einfachen physikalischen Annahmen die generellen spektroskopischen Features reproduzieren. Als allgemeine Erklärung wurde von *Ewing* et al. die in einem dünnen CO<sub>2</sub>-Film erfolgende Aufhebung der dreifachen Entartung der  $\nu_3$ -Schwingung im CO<sub>2</sub>-Festkörper aufgrund des Bruchs der kubischen Festkörpersymmetrie senkrecht zum Film angeführt [77]. *Jack* et al. haben in Ergänzung zu den in Abschnitt 3.3.1 angesprochenen Rechnungen für die Monolage anhand von *Monte-Carlo-Simulationen* die Stabilität verschiedener Multischichtenstrukturen (zwei oder drei Lagen CO<sub>2</sub>) bei 55 K untersucht. Demnach sind im Fall von zwei Lagen eine p(2×1)- und eine c(2×2)-Struktur thermisch stabil. In der

p(2×1)-Struktur haben sowohl die untere als auch die obere CO<sub>2</sub>-Schicht eine der Monolage entsprechende Struktur, wobei die Orientierungen der Moleküle im Mittel einander entgegengesetzt sind. Als Neigungswinkel ist für beide Schichten ein Wert von 33° (genau wie in der Monolage) angegeben. Die c(2×2)-Struktur ist um 0.5 kJ/mol stabiler als die p(2×1)-Struktur und um 0.6 kJ/mol stabiler als die Festkörperstruktur. Auch in der c(2×2)-Struktur sind die Moleküle in den beiden Schichten im Mittel einander entgegengesetzt orientiert, der Neigungswinkel beträgt ebenfalls 33°. Die Anordnung der Moleküle innerhalb einer Schicht entspricht allerdings eher derjenigen in einer Lage des kubischen Festkörpers, wobei die translatorisch inäquivalenten Moleküle einer Elementarzelle aufeinander zuge dreht sind. Im Fall von drei CO<sub>2</sub>-Lagen ist nur noch die c(2×2)-Struktur stabil, bei der aus drei Lagen bestehenden p(2×1)-Struktur wandelt sich zumindest bei höheren Temperaturen die obere Lage teilweise in eine der c(2×2)-Struktur entsprechende Lage um.

### 3.3.4 Thermodynamik

Die Thermodynamik des Systems CO<sub>2</sub>-NaCl(001) wurde im Detail erstmals 1990 von *Heidberg* et al. mittels FTIR-Spektroskopie untersucht [20]. Dabei wurden in Luft gespaltene NaCl-Proben benutzt; in [18] wurden außerdem erste Ergebnisse von einem *in-situ* im UHV gespaltenen Einkristall präsentiert. Die Autoren zeichnen Spektren der  $\nu_3$ -Schwingung von adsorbiertem <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> als Funktion des CO<sub>2</sub>-Drucks im Gleichgewicht bei jeweils konstant gehaltener Temperatur auf. Das Isotopomer <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> wurde verwendet, um Verfälschungen der Ergebnisse durch von natürlichem CO<sub>2</sub> im Strahlengang des Spektrometers hervorgerufene Störungen im Spektralbereich zwischen 2300 und 2400 cm<sup>-1</sup> zu vermeiden. Zusätzliche Experimente mit <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> belegten, daß sich die beiden Isotopomere auf NaCl(001) im Rahmen der Meßgenauigkeit quantitativ gleich verhalten, d.h. daß hinsichtlich des Adsorptionsverhaltens keine Isotopieeffekte zu beobachten sind.

Die maximale ( $A^{\max}$ ) bzw. die integrale Absorption ( $A^{\text{int}}$ ) der Banden in den gemessenen Spektren wurde als direktes Maß für die Bedeckung  $\theta$  der Oberfläche mit CO<sub>2</sub> benutzt, wobei unter Vernachlässigung von u.U. mit  $\theta$  variierenden Screening-Effekten und Adsorptionsgeometrien zunächst ein linearer Zusammenhang zwischen Peakintensität und  $\theta$  angenommen wurde. Die Adsorption erwies sich im Rahmen der Meßgenauigkeit als vollständig reversibel und gut reproduzierbar. Die Auftragung der Peakintensität gegen den Gleichgewichtsdruck ergab für die verschiedenen eingestellten Temperaturen Gleichgewichtsadsorptionsisothermen mit einem charakteristischen

Verlauf. Im Bereich niedriger Bedeckungen sind die in Abschnitt 3.3.2 vorgestellten Spektren des 2D-Gittergases zu beobachten. Spätere Messungen von *Heidberg et al.* [23,28] bzw. *Kühnemuth* [30] an *in-situ* im UHV präparierten, nahezu defektfreien Einkristallflächen zeigten eine näherungsweise lineare Abhängigkeit der integralen Intensität bzw. der Bedeckung vom Gleichgewichtsdruck an, was den Eigenschaften eines idealen 2D-Gases entspricht. Bei einem bestimmten, temperaturabhängigen Druck  $p_t$  kommt es zu einer 2D-Phasenumwandlung, bei welcher die Struktur des in Abschnitt 3.3.1 diskutierten 2D-Kondensats ausgebildet wird. Während der Umwandlung sind die Absorptionen beider Phasen in den Spektren zu erkennen (vgl. Abb. 3.7). In den Adsorptionsisothermen äußert sich die Veränderung des Adsorbats durch eine senkrechte Stufe, was auf eine 2D-Phasenumwandlung 1. Ordnung hindeutet. Voraussetzungen für das Auftreten einer solchen Phasenumwandlung sind ausgeprägte (attraktive) laterale Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen, eine *homotattische*, d.h. einheitliche, homogene und defektarme Oberfläche sowie eine Gleichgewichtstemperatur unterhalb der kritischen Temperatur  $T_c$  des Systems [20].

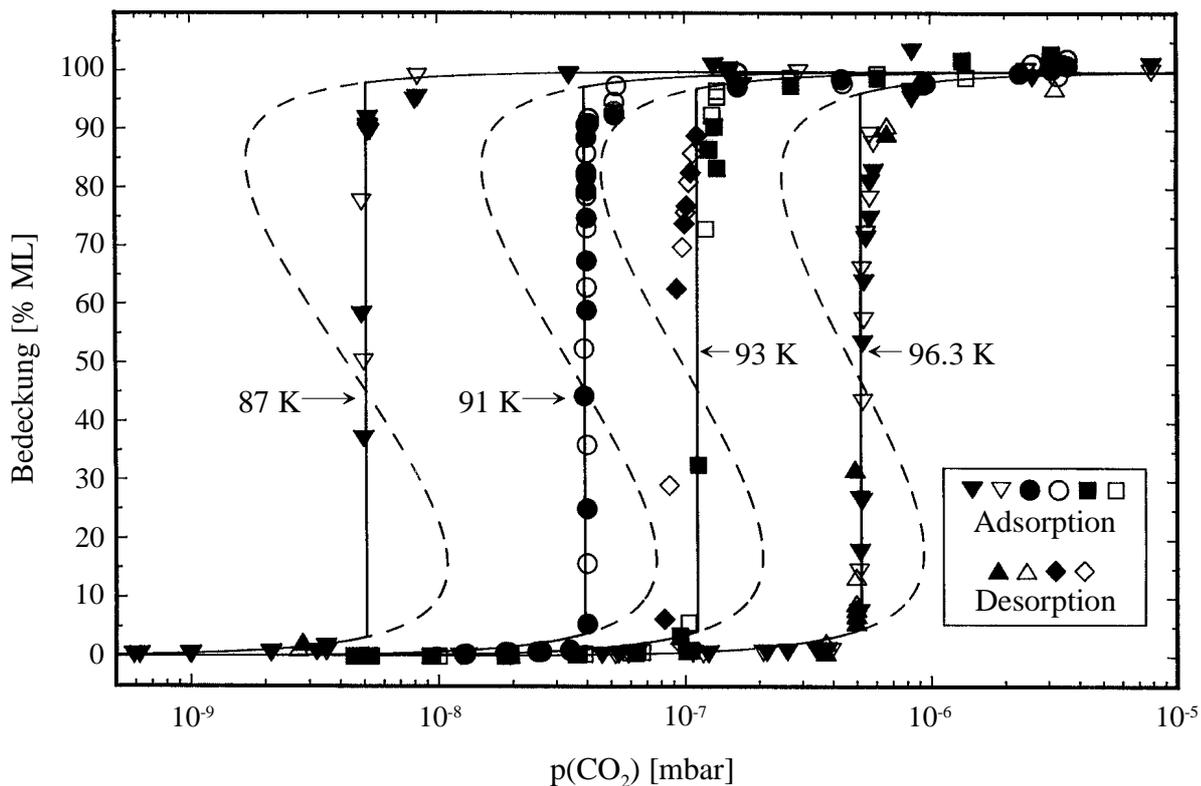


Abb. 3.22: Gleichgewichtsadsorptionsisothermen von <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> auf NaCl(001) (gespalten *in-situ* im UHV) bei vier verschiedenen Temperaturen. Die Bedeckungen wurden sowohl aus *s*- (offene Symbole) als auch aus *p*-polarisierten *v*<sub>3</sub>-Spektren (volle Symbole) ermittelt, wobei die Unterschiede zwischen den Adsorptionsgeometrien von 2D-Gittergas und 2D-Kondensat berücksichtigt wurden. An die Meßdaten wurden Kurven nach dem Fowler-Guggenheim-Modell für immobile Adsorption angepaßt [23,28,30].

Beim 2D-Phasenumwandlungsdruck  $p_t$  steigt die Bedeckung auf nahezu idealen UHV-Spaltflächen von Werten in der Größenordnung von wenigen Prozent der Monolage auf über 90 % ML an [23]. Bei weiterer Druckerhöhung ist nur noch ein geringer Anstieg von  $\theta$  auf 100 % ML zu verzeichnen. Über wenigstens zwei Größenordnungen des CO<sub>2</sub>-Druckes verändert sich die spektrale Gestalt nicht mehr, lediglich die Spitzenintensität der Banden des Korrelationsfelddoublets nimmt leicht ab. Das wird von *Kühnemuth* auf mit wachsendem Druck zunehmende Störungen der vollen Monolage durch CO<sub>2</sub>-Moleküle aus der 3D-Gasphase zurückgeführt. Bei Erreichen des Dampfdruckes von festem CO<sub>2</sub> beginnt schließlich die 3D-Kondensation, charakterisiert durch die in den Abschnitten 3.3.3 und 7.1.8 beschriebenen zusätzlichen Absorptionen (s. auch Abb. 3.7).

Für Bedeckungen von 0.5 % ML (2D-Gittergas) und 50 % ML (2D-Kondensat bei koexistierenden Phasen) wurden von *Kühnemuth* [30] bzw. *Heidberg et al.* [23] aus den gemessenen Gleichgewichtsadsorptionsisothermen Isosteren ( $\ln(p)$  vs.  $T^{-1}$  für  $\theta = \text{const.}$ ) konstruiert und aus den Steigungen der sich ergebenden Geraden gemäß Glg. (3.8) isostere Adsorptionswärmen  $q^{\text{st}}$  ermittelt.

$$q^{\text{st}}(\text{G}) = -R \left( \frac{\partial \ln(p)}{\partial (1/T)} \right)_{\theta, p < p_t} \quad \text{bzw.} \quad q^{\text{st}}(\text{S}) = -R \left( \frac{\partial \ln(p_t)}{\partial (1/T)} \right)_{\text{koex.}} \quad (3.8)$$

Die Autoren erhielten Werte von  $q^{\text{st}}(\text{G}) = (32.4 \pm 1.1) \text{ kJ/mol}$  und  $q^{\text{st}}(\text{S}) = (35.6 \pm 1.3) \text{ kJ/mol}$ . Aus den Achsenabschnitten wurden außerdem gemäß Glg. (3.9) die zugehörigen (belegungsabhängigen) partiellen molaren Adsorptionsentropien zu  $\Delta s_{\text{ad}}(0.5 \text{ \% ML}) = (-265 \pm 12) \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  und  $\Delta s_{\text{ad}}(50 \text{ \% ML}) = (-308 \pm 14) \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  bestimmt.

$$\ln \left( \frac{p}{p_0} \right) = - \frac{q^{\text{st}}}{R T} - \frac{\Delta s_{\text{ad}}}{R} \quad (3.9)$$

Die angegebenen isosteren Adsorptionswärmen entsprechen nach [30] nicht den Werten im thermodynamischen Gleichgewicht, da bei der Messung ein Temperaturgradient zwischen Adsorbat ( $T_M = 92 \text{ K}$ ) und 3D-Gasphase existierte. Für das 3D-Gas wurde Raumtemperatur postuliert. Die unterschiedlichen Wärmeinhalte der CO<sub>2</sub>-Moleküle in Adsorbat und 3D-Gasphase müssen bei einem Vergleich der gemessenen Werte mit den in den Abschnitten 3.3.1 und 3.3.2 angegebenen potentiellen Energien  $V^{\text{ad}}$  für  $T = 0 \text{ K}$  berücksichtigt werden (Glg. (3.10), vgl. [33]).

$$q^{\text{st}}(\text{korr.}) = |V^{\text{ad}}| + \frac{7}{2} R T_M - N_A \cdot \sum_{i=1}^5 h \nu_i \cdot \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(h \nu_i / (k_B T_M)) - 1} \right] - \int_{T_{3\text{D-Gas}}}^{T_M} c_V(T) dT$$

In dieser Gleichung ist  $\nu_i$  die Frequenz der externen Mode  $i$  im Adsorbat und  $c_V(T)$  die temperaturabhängige molare Wärmekapazität von CO<sub>2</sub> in der Gasphase bei konstantem Volumen. Die

theoretisch berechneten, korrigierten isothermen Adsorptionswärmern betragen nach *Schönckäs* [232] wie bereits erwähnt  $q^{\text{st}}(\text{G}) = 31.8 \text{ kJ/mol}$  für das 2D-Gittergas und  $q^{\text{st}}(\text{S}) = 36.1 \text{ kJ/mol}$  für das 2D-Kondensat, was eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment bedeutet. Eine analoge Extrapolation der gemessenen Adsorptionswärmern und Entropien auf thermisches Gleichgewicht bei  $T_{\text{M}} = 92 \text{ K}$  mit Hilfe der molaren Wärmekapazität von CO<sub>2</sub> wurde von *Kühnemuth* durchgeführt. Der Autor erhielt  $q^{\text{st}}(\text{G}) = (25.8 \pm 1.1) \text{ kJ/mol}$  und  $\Delta s_{\text{ad}}'(0.5 \% \text{ ML}) = (-242 \pm 12) \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  für das 2D-Gittergas sowie  $q^{\text{st}}(\text{S}) = (29.0 \pm 1.3) \text{ kJ/mol}$  und  $\Delta s_{\text{ad}}'(50 \% \text{ ML}) = (-271 \pm 14) \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  für das 2D-Kondensat [30]. Die korrigierte isotherme Adsorptionswärme für das 2D-Gittergas stimmt mit der von *Hayakawa* [248] an NaCl-Pulver bei etwa 190 K volumetrisch gemessenen Adsorptionswärme für den Grenzfall geringer Gleichgewichtsdrucke (25.4 kJ/mol) gut überein.

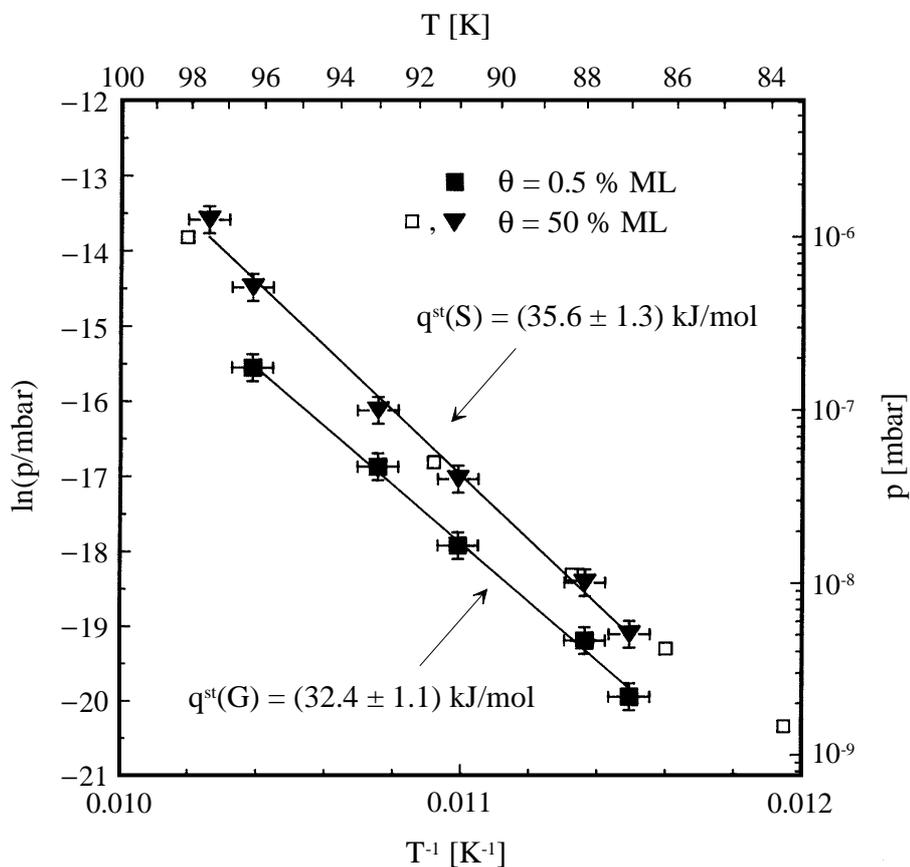


Abb. 3.23: Adsorptionsisothermen von  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  auf NaCl(001) für Bedeckungen von  $\theta = 0.5 \% \text{ ML}$  (2D-Gittergas) und  $\theta = 50 \% \text{ ML}$  (2D-Kondensat während der Phasenumwandlung). Die Fehlerbalken entsprechen einem Fehler von 20 % in  $p$  und 0.5 K in  $T$  [23,28,30].

Die Existenz einer zweidimensionalen Phasenumwandlung 1. Ordnung im Adsorptionssystem CO<sub>2</sub>-NaCl(001) wurde von *Henzler et al.* in LEED-Messungen an CO<sub>2</sub> auf epitaktisch auf Germanium(001) aufgewachsenen NaCl-Filmen [84] sowie von *Weiss et al.* in HAS-Experimenten an CO<sub>2</sub> auf *in-situ* im UHV präparierten NaCl(001)-Spaltflächen [32] bestätigt. Von *Ewing et*

al. wurde dagegen anstatt der senkrechten Stufe in den Gleichgewichtsadsorptionsisothermen in einem sehr engen Druckbereich eine eindeutige funktionelle, reversible Abhängigkeit der Belegung vom Gleichgewichtsdruck beobachtet [77]. Derartige Abweichungen von der idealen 2D-Phasenumwandlung 1. Ordnung sind im Fall der Störung der 2D-Kondensation durch Oberflächendefekte oder durch thermische Fluktuationen durchaus zu erwarten. Betrachtet man die relativ große Breite der Absorptionen, auf die *Ewing* et al. in [77] ihre Aussage stützen, so ist eine höhere Defektkonzentration in dem dort untersuchten Adsorbat als wahrscheinlich anzusehen.

Aus der Differenz der isothermen Adsorptionswärmen von 2D-Gittergas und 2D-Kondensat wurde von *Kühnemuth* [30] bzw. *Heidberg* et al. [23] die zweidimensionale Phasenumwandlungsenthalpie  $\Delta H_{2D-Sub.}$  zu  $(3.2 \pm 2.4)$  kJ/mol berechnet. Die Größe läßt sich auch direkt durch Betrachtung des 2D-Phasengleichgewichts mit Hilfe einer *2D-Clausius-Clapeyron-Gleichung* [249] aus der Auftragung des Logarithmus des *Oberflächen-* bzw. *Spreitungsdruckes* ( $\ln\pi$ ) gegen die inverse Temperatur ( $T^{-1}$ ) ermitteln, wie in [23,28,30] gezeigt wurde. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist mit sehr viel kleineren Fehlergrenzen verbunden als die Differenz der beiden isothermen Adsorptionswärmen. Nach [23,28,30] wurde  $\Delta H_{2D-Sub.}$  zu  $(3.0 \pm 0.1)$  kJ/mol bestimmt. In Abschnitt 5.4 wird eine Reproduktion des Experiments unter Anwendung der ATR-Spektroskopie vorgestellt.

Auf die Meßdaten der Abb. 3.22 wurden von *Kühnemuth* [30] bzw. *Heidberg* et al. [28] zwei verschiedene Adsorptionsmodelle angewandt, nämlich das *2D-van-der-Waals-Modell* für mobile Adsorption unter Berücksichtigung lateraler Wechselwirkungen und einer endlichen räumlichen Ausdehnung der adsorbierten Teilchen (2D-reales Gas) sowie das *Fowler-Guggenheim-Modell* für immobile Adsorption, welches aus dem *Langmuir-Modell* durch Einführung lateraler Wechselwirkungen hervorgeht. Die Gleichungen für den Spreitungsdruck  $\pi(\theta)$  sowie den Druck  $p(\theta)$  des Adsorptivs in der 3D-Gasphase im thermodynamischen Gleichgewicht sind (vgl. z.B. [2,4,136]):

– *2D-van-der-Waals:*

$$\pi(\theta) = \frac{k_B T}{\beta} \left( \frac{\theta}{1-\theta} - \frac{\alpha \theta^2}{k_B T \beta} \right) \quad \wedge \quad p(\theta) = K \frac{\theta}{1-\theta} \cdot \exp \left( \frac{\theta}{1-\theta} - \frac{2 \alpha \theta}{k_B T \beta} \right) \quad (3.11)$$

– *Fowler-Guggenheim:*

$$\pi(\theta) = \frac{k_B T}{\beta} \left[ \ln \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right) - \frac{z \omega \theta^2}{2 k_B T} \right] \quad \wedge \quad p(\theta) = K \frac{\theta}{1-\theta} \cdot \exp \left( - \frac{z \omega \theta}{k_B T} \right) \quad (3.12)$$

In Glg. (3.11) entspricht der Ausdruck  $\alpha(\theta/\beta)^2$  einem zweidimensionalen Binnendruck, und  $\beta$  ist der Platzbedarf eines adsorbierten CO<sub>2</sub>-Moleküls, welcher gleich der Fläche einer NaCl(001)-Oberflächenelementarzelle ist ( $\beta = a_0^2 = 15.7 \text{ \AA}^2$ ). In Glg. (3.12) gibt  $z$  die Anzahl der nächsten

Nachbarmoleküle und  $\omega$  die Paarwechselwirkungsenergie an. Die Größe  $K$ , welche Informationen über die isostere Adsorptionswärme  $q^{\text{st}}$  und die Standardadsorptionsentropie  $\Delta S_{\text{ad}}$  enthält, ist für  $\theta \rightarrow 0$  nach beiden Modellen gleich der Isothermensteigung  $dp(\theta)/d\theta$ .  $q^{\text{st}}$  ist darüber hinaus in erster Näherung jeweils eine lineare Funktion von  $\theta$ . Allgemein ist  $K$  von Bedeckung und Temperatur abhängig; oft kann man für die Konstante einen *Arrhenius*-Ansatz machen.  $K$  läßt sich statistisch mit Hilfe der Zustandssummen der Moleküle in der Gasphase und im Adsorbat herleiten [3]. Für die kritische Temperatur  $T_{2c}$  der 2D-Phasenumwandlung ergibt sich (Glg. (3.13)):

$$T_{2c}^{\text{vdW}} = \frac{8\alpha}{27\beta k_B} \quad (2D\text{-van-der-Waals}) \quad \text{bzw.} \quad T_{2c}^{\text{FG}} = \frac{z\omega}{4k_B} \quad (\text{Fowler-Guggenheim})$$

*Kühnemuth* [30] bzw. *Heidberg et al.* [28] kamen durch Anpassung der Isothermengleichungen  $p(\theta)$  an die Meßdaten zu dem Schluß, daß das Adsorbat besser durch das *Fowler-Guggenheim-Modell* für immobile Adsorption zu beschreiben ist. Mit diesem Modell wurde auch ein realistischer Wert für die kritische Temperatur bestimmt ( $T_{2c}^{\text{FG}} = 165$  K gegenüber  $T_{2c}^{\text{vdW}} = 327$  K). Bei der Anwendung beider Modelle wurde u.a. nicht berücksichtigt, daß während der Messung der  $\nu_3$ -Spektren für die Adsorptionsisothermen wie oben angedeutet kein thermisches Gleichgewicht zwischen 3D-Gas und Adsorbat herrschte und daß 2D-Gittergas und 2D-Kondensat nach den bisherigen Erkenntnissen unterschiedliche Strukturen haben.

### 3.3.5 Externe Moden: Dynamik in der Monolage

Die externen Bewegungsmoden des Adsorptionssystems CO<sub>2</sub>-NaCl(001), d.h. die frustrierten Translationen und Rotationen der adsorbierten CO<sub>2</sub>-Moleküle, bei denen es sich i.allg. wie bei den inneren Schwingungen um kollektive Bewegungen (Adsorbatphononen) handelt, lassen sich aufgrund verschiedener experimenteller Schwierigkeiten nur mit größerem Aufwand IR-spektroskopisch untersuchen. Ein wichtiger Punkt ist in diesem Zusammenhang, daß die externen Moden mit den Phononen des Substrats in Resonanz stehen und somit in einem Spektralbereich angesiedelt sind, in dem NaCl nicht mehr transparent ist. Die Resonanzbedingung verspricht gleichzeitig, daß ein Studium externer Moden wichtige Informationen bzgl. der Kopplung der adsorbierten Moleküle an das Substrat und untereinander liefern kann. Geeignete Methoden zur Untersuchung externer Bewegungsmoden sind *EELS* und *HAS*. Entsprechende HAS-Experimente an der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) wurden von *Weiss et al.* durchgeführt [31,32,45]. Die Spektren wurden erhalten, indem

bei einer Substrattemperatur von etwa 30 K ein monoenergetischer Helium-Strahl auf das Adsorbat (CO<sub>2</sub>-Monolage auf einer *in-situ* im UHV präparierten NaCl(001)-Fläche) geschossen wurde, um bei einem konstanten Winkel von 90° zwischen Einfall- und Detektionsrichtung die inelastisch gestreuten Helium-Atome mittels Flugzeitmassenspektroskopie zu detektieren. Eine Serie von in den Energiebereich transformierten Flugzeitspektren für verschiedene Einfallswinkel  $\theta_i$  zwischen 43° und 49° ist in Abb. 3.24 dargestellt.  $\theta_i$  wurde dabei durch Verkippung des NaCl-Kristalls entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Azimuthrichtung variiert. Ausgespart wurde  $\theta_i = 45^\circ$  (entspricht dem (0,0)-Reflex).

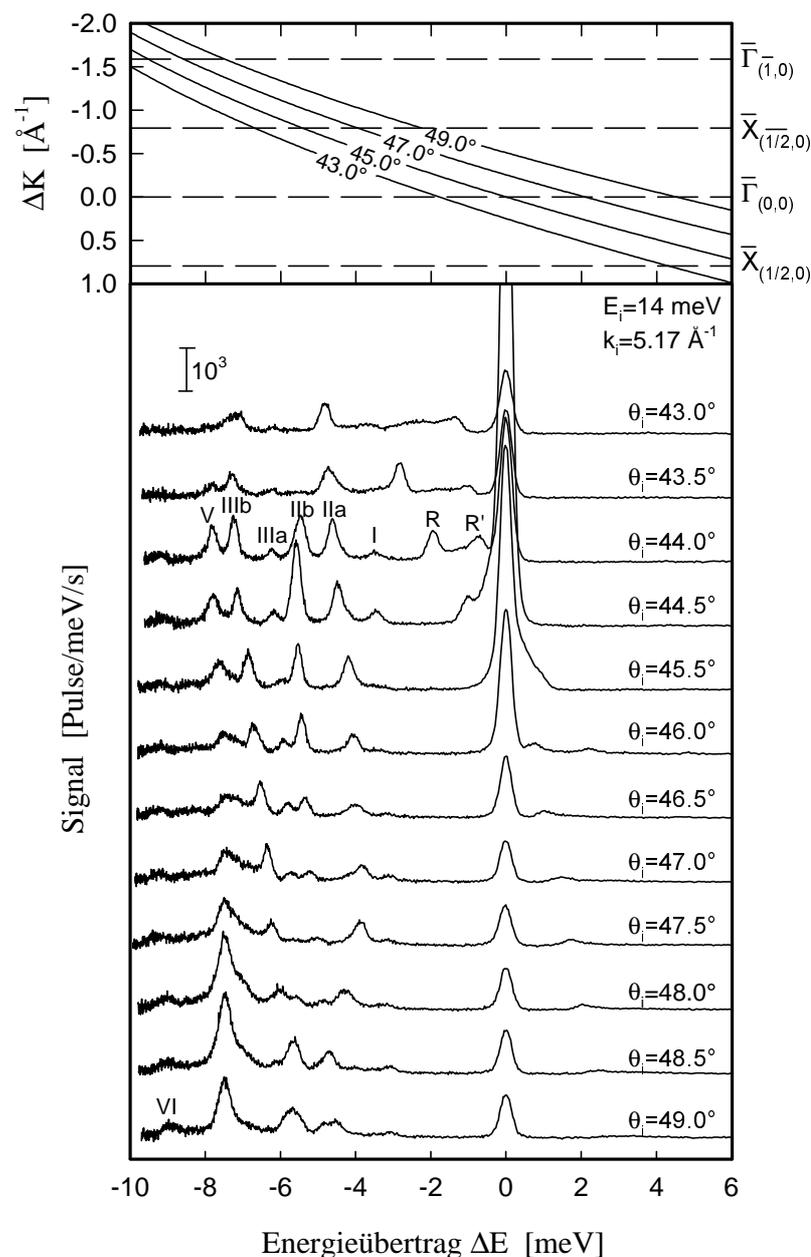


Abb. 3.24: In den Energiebereich transformierte Flugzeitspektren von He-Atomen, gestreut an einer Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001), gemessen entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Kristallrichtung für verschiedene Einfallswinkel  $\theta_i$ ,  $T_{Probe} = 30$  K,  $|\vec{k}_i| = 5.17 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $E_i = 14$  meV [32,45].

In den Spektren sind zahlreiche scharfe Peaks auf einem sehr schwachen Untergrund zu identifizieren. Der Untergrund selbst ist auf inelastische Streuung an Defekten und bei der Meßtemperatur noch verbliebene Multiphononenanregung zurückzuführen. Der Peak bei  $\Delta E = 0$  meV wurde von den Autoren der inkohärent elastischen Streuung an Defekten zugeordnet. Alle anderen Peaks sind das Resultat inelastischer Prozesse, d.h. von Phononenanregungen (oder -dämpfungen).

Im oberen Bereich der Abb. 3.24 sind einige sog. „Scan-Kurven“ zu sehen. Sie geben den Zusammenhang zwischen dem Energieverlust (bzw. der Energieverstärkung)  $\Delta E$  und dem Parallelimpulsübertrag  $\hbar \Delta K$  an. Die Scan-Kurven sind Funktionen des Einfallswinkels  $\theta_i$  sowie des Betrags des Wellenvektors  $\vec{k}_i$  des einfallenden He-Strahls und der entsprechenden kinetischen Energie  $E_i$ .

$$\frac{\Delta E}{E_i} = \frac{(\sin\theta_i + \Delta K/|\vec{k}_i|)^2}{\cos^2\theta_i} - 1 \quad (3.14)$$

Mittels Glg. (3.14) lassen sich aus den gemessenen Flugzeitspektren ( $\Delta E/\Delta K$ )-Wertepaare erzeugen, die in einem *Dispersionsdiagramm* darstellbar sind. Üblicherweise werden dafür die  $\Delta K$ -Werte in die *erste Brillouin-Zone* des NaCl(001)-Oberflächengitters transformiert, indem der zugehörige reziproke Gittervektor  $\vec{G}$  subtrahiert wird ( $\vec{Q} = \Delta\vec{K} - \vec{G}$ ,  $|\Delta\vec{K}| \equiv \Delta K$ ). Außerdem werden im Dispersionsdiagramm jeweils die Beträge von  $\Delta E$  und  $\vec{Q}$  ( $|\vec{Q}| \equiv Q$ ) aufgetragen.

Die von Weiss et al. an der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) für  $E_i = 14$  meV bzw.  $|\vec{k}_i| = 5.17 \text{ \AA}^{-1}$  erhaltenen Ergebnisse sind in dem Dispersionsdiagramm in Abb. 3.25 zusammengefaßt. Bei der gewählten geringen Energie der einfallenden He-Atome beträgt die Energieunschärfe ca. 0.35 meV (dieser Wert entspricht dem spektralen Auflösungsvermögen). Außerdem ist der Anteil der Multiphononenanregung stark zurückgedrängt. Zur Veranschaulichung wurden von den Autoren für offensichtlich zusammengehörende Meßpunkte Linien eingezeichnet. Das Diagramm wird bei Weiss et al. ausführlich diskutiert und bildet die Basis für theoretische Untersuchungen von Girardet et al. [90,94] sowie Vigiani et al. [98]. Die unterbrochene Linie (R) entspricht der sog. *Rayleigh-Mode* von reinem NaCl (elastische Welle entlang der Oberfläche mit einer Eindringtiefe in der Größenordnung von  $\lambda$ ). Diese Mode liegt energetisch etwas unterhalb des an die Oberfläche projizierten Bandes der transversal polarisierten Volumenphononen. Adsorbatmoden rechts von R sind weitgehend in der Adsorbatschicht lokalisiert, während die Moden links davon mit den Volumenphononen in Resonanz stehen und u.U. effektiv an diese koppeln. Maximal werden 20 verschiedene Adsorbatmoden erwartet (fünf Moden pro Molekül, Korrelationsfeldaufspaltung aufgrund von zwei translatorisch inäquivalenten Molekülen pro EZ, zwei Domänensorten). Da die Phononenwellenvektoren  $\vec{Q}$  in die erste *Brillouin-Zone* transformiert wurden, ist nach [32,45] trotz spezieller Symmetriebe-

dingungen die Beobachtung aller Moden prinzipiell möglich. Nach [90,94] sind am Zonenursprung je zwei zu verschiedenen Domänen gehörende Moden entartet; außerdem sollten nach [25], sofern man ausschließlich von Dipol/Dipol-Wechselwirkungen ausgeht, wegen der kleinen Schwingungspolarisierbarkeiten die Korrelationsfeldaufspaltungen wie auch die Dispersion deutlich kleiner als 1 meV sein. Die tatsächlich beobachtete relativ starke Dispersion z.B. der Moden IIb und IIIb deutet auf andere Wechselwirkungsmechanismen innerhalb der Schicht hin. Entsprechend sind auch größere Aufspaltungen denkbar, wie sie nach [32,45] evtl. in Verbreiterungen einiger Peaks in den gemessenen Flugzeitspektren gegenüber der Energieauflösung von 0.35 meV zum Ausdruck kommen. Im übrigen spricht eine starke Dispersion für einen großen Bewegungsanteil parallel zur Oberfläche.

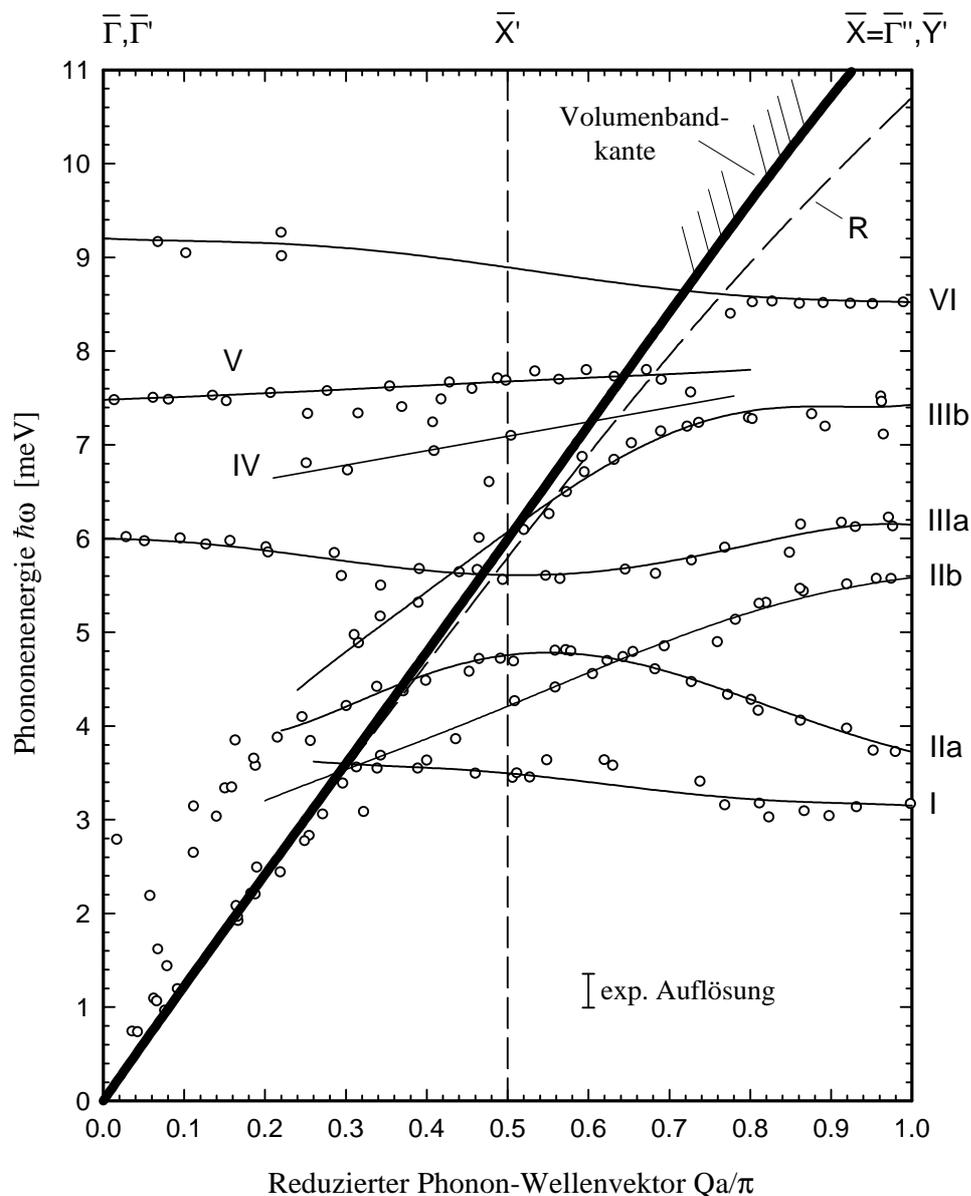


Abb. 3.25: Gemessenes Dispersionsdiagramm der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Richtung.  $T_{\text{Probe}} = 30$  K,  $|\vec{k}_i| = 5.17 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $E_i = 14$  meV,  $a = 3.96$  Å. Die Rayleigh-Mode R und die Kante der Volumenphononen sind der Literatur entnommen. Aus [32,45].

Die Autoren versuchten eine Zuordnung der gemessenen Phononen am Zonenursprung (sog.  $\bar{\Gamma}$ -Punkt) zu den theoretisch von *Schönekas* [232] berechneten Normalschwingungen, die in Tab. 3.4 angegeben sind. Dabei wurden weniger die absoluten Wellenzahlen betrachtet, da die theoretischen Werte nur aus den 2. Ableitungen des Adsorptionspotentials am Minimum nach den entsprechenden inneren Koordinaten ermittelt wurden und dementsprechend kritisch zu interpretieren sind. Vielmehr wurde qualitativ die Intensität der Moden sowie ihre Abfolge im Spektrum berücksichtigt. Nach [250] werden durch Helium-Streuung in erster Linie Moden angeregt, die einen großen Bewegungsanteil senkrecht zur Oberfläche haben, d.h. entsprechende Moden sollten im Energieverlustspektrum die größte Intensität aufweisen. In Abb. 3.25 sind das nach *Weiss* et al. [32,45] die Moden IIIa und V mit Energien von 6.0 meV (48 cm<sup>-1</sup>) und 7.5 meV (60 cm<sup>-1</sup>) für  $Q \cdot a / \pi = 0$ . Die Moden I und IIa waren nur bei höherer kinetischer Energie der einfallenden He-Atome am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt zu beobachten (von den Autoren wurde eine Messung mit  $|\vec{k}_i| = 8.02 \text{ \AA}^{-1}$  ausgeführt), ihre Übergangsenergien wurden zu 2 – 4 meV (16 – 32 cm<sup>-1</sup>) abgeschätzt. Die fünfte in Betracht gezogene Mode war Nr. VI mit einer Energie von 9.2 meV (74 cm<sup>-1</sup>) am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Den größten Bewegungsanteil senkrecht zur Oberfläche haben nach *Schönekas* die Moden mit den Wellenzahlen  $\tilde{\nu}_c = 32.7 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu}_d = 54.5 \text{ cm}^{-1}$ , aber die drei anderen Moden bei  $\tilde{\nu}_a = 17.4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_b = 25.9 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu}_e = 71.4 \text{ cm}^{-1}$  sind ebenfalls nicht vollständig parallel zur Oberfläche polarisiert und sollten daher mittels HAS beobachtbar sein. Die von *Weiss* et al. getroffene Zuordnung ist demnach:

$$\text{Moden I und IIa} \rightarrow \tilde{\nu}_a \text{ und } \tilde{\nu}_b ; \text{ Mode IIIa} \rightarrow \tilde{\nu}_c ; \text{ Mode V} \rightarrow \tilde{\nu}_d ; \text{ Mode VI} \rightarrow \tilde{\nu}_e .$$

Zur genaueren Interpretation des gemessenen Dispersionsdiagramms sind nach [25,32,45] gitterdynamische Rechnungen erforderlich, wie sie z.B. von *Girardet* et al. [90,94] auf Basis eines realistischen semi-empirischen Adsorptionspotentials ausgeführt wurden. In [94] wurde zur Berechnung des Dispersionsdiagramms das Adsorbatgitter als starr angenommen. Die Autoren erhielten erwartungsgemäß 20 verschiedene Moden und kamen wie *Schönekas* [232] zu dem Ergebnis, daß es sich bei den externen Bewegungen nicht um reine frustrierte Translationen oder Rotationen handelt, sondern daß infolge lateraler Wechselwirkungen in beträchtlichem Ausmaß eine Mischung der Moden (*Hybridisierung*) stattfindet. In [90] wurde die theoretische Untersuchung dahingehend erweitert, daß die dynamische Kopplung mit den Substratphononen einbezogen wurde. In diesem Zusammenhang führte eine Intensitätsanalyse zur Abschätzung eines Verhältnisses um 90° gegeneinander gedrehter Adsorbatdomänen von 4:1. Eine derartig starke Domänenungleichverteilung konnte bislang weder IR-spektroskopisch noch (nach [45]) in Beugungsexperimenten nachgewiesen werden. Häufig beobachtet man in gemessenen IR-Spektren annähernd eine Gleichverteilung der Domänen, i.d.R. wechselt die Verteilung jedoch von Kristall zu Kristall (vgl. dazu Abschnitt 8).

### 3.3.6 Desorptionskinetik im System CO<sub>2</sub>-NaCl(001)

An dieser Stelle wird ein Experiment zur Untersuchung der Desorptionskinetik des Systems CO<sub>2</sub>-NaCl(100) beschrieben. Für sieben verschiedene Adsorbenstemperaturen wurden, jeweils ausgehend von Monolagenbedeckung und bei näherungsweise konstantem Restgasdruck, Serien von IR-Spektren der  $\nu_3$ -Schwingung bei s-Polarisation aufgezeichnet und daraus die integralen Absorptionen der Banden des Korrelationsfelddubletts als Funktion der Zeit  $t$  bestimmt. Ziel des Experiments war die Abschätzung einer Aktivierungsenergie der thermischen CO<sub>2</sub>-Desorption, welche nach [47,251] mit Adsorptionseenthalpien aus thermodynamischen Messungen [23,30], d.h. Messungen unter Gleichgewichtsbedingungen, sowie aus theoretischen Rechnungen verglichen werden kann. Zur quantitativen Beschreibung der CO<sub>2</sub>-Bedeckung während der (irreversiblen) Desorption als Funktion der Zeit wird ein einfaches phänomenologisches Modell vorgestellt, das sowohl die Desorption aus der 2D-Kondensat- als auch aus der 2D-Gasphase berücksichtigt.

Die spektroskopischen Messungen wurden mit Hilfe des FTIR-Spektrometers *Bruker IFS 113v* in Transmissionsgeometrie durchgeführt (vgl. Abschnitt 2.2). Der Einfallswinkel  $\alpha$  auf die Probe betrug  $45^\circ \pm 2^\circ$ , die nominelle Auflösung  $0.33 \text{ cm}^{-1}$  (Zerofilling-Faktor 4, 4-Term-Blackman-Harris-Apodisationsfunktion). Ein optisches Filter wurde nicht benutzt. Je nach Desorptionsgeschwindigkeit wurden zwischen 8 und 32 Scans gemittelt (für die Referenzspektren betrug die Zahl der Scans 256). Für das eigentliche Desorptionsexperiment wurde nur s-polarisierte Strahlung eingesetzt, da die Absorptionsbanden in diesem Fall die größere Intensität und somit das günstigere Signal/Rausch-Verhältnis aufwiesen (das Rauschen betrug 0.02 bis 0.04 %).

Als Adsorbens diente ein *in-situ* im UHV-Pumpstand I (s. Abschnitt 2.1) gespaltener NaCl-Einkristall. Die Kühlung der Probe erfolgte mit 1-N<sub>2</sub>, die genaue Temperatur wurde über die Widerstandsheizung zwischen 82 und 92 K eingestellt. Der relative Fehler der Temperaturmessung wurde anhand der Schwankungen der Thermoelement-Anzeigen zu etwa  $\pm 0.2 \text{ K}$  abgeschätzt. Vor Beginn der ersten Gaszugabe betrug der Basisdruck bei eingekühlter Probe ca.  $2 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ . Das CO<sub>2</sub>-Gas (natürliche Isotopenzusammensetzung) wurde zur Vermeidung größerer Restgasmengen im Rezipienten durch die Kapillare nur auf die Probenvorderseite dosiert. Mittels eines einmaligen Druckstoßes konnte so auf einer Kristallseite reproduzierbar eine Monolagenbedeckung erzielt werden, während die andere Seite jeweils näherungsweise unbedeckt blieb. Nach dem Druckstoß fiel der Gesamtdruck im Rezipienten innerhalb von ca. zwei Minuten wieder unter  $4 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ , so daß die Aufnahme einer Serie von jeweils 9 bis 11 Spektren mit zwischenzeitlichen, der Desorptionsrate angepaßten Pausen begonnen werden konnte.

In Abb. 3.26 ist eine der 7 im Rahmen des Experiments aufgezeichneten Spektrenserien zur isothermen Desorption des CO<sub>2</sub> von der NaCl-Oberfläche dargestellt.

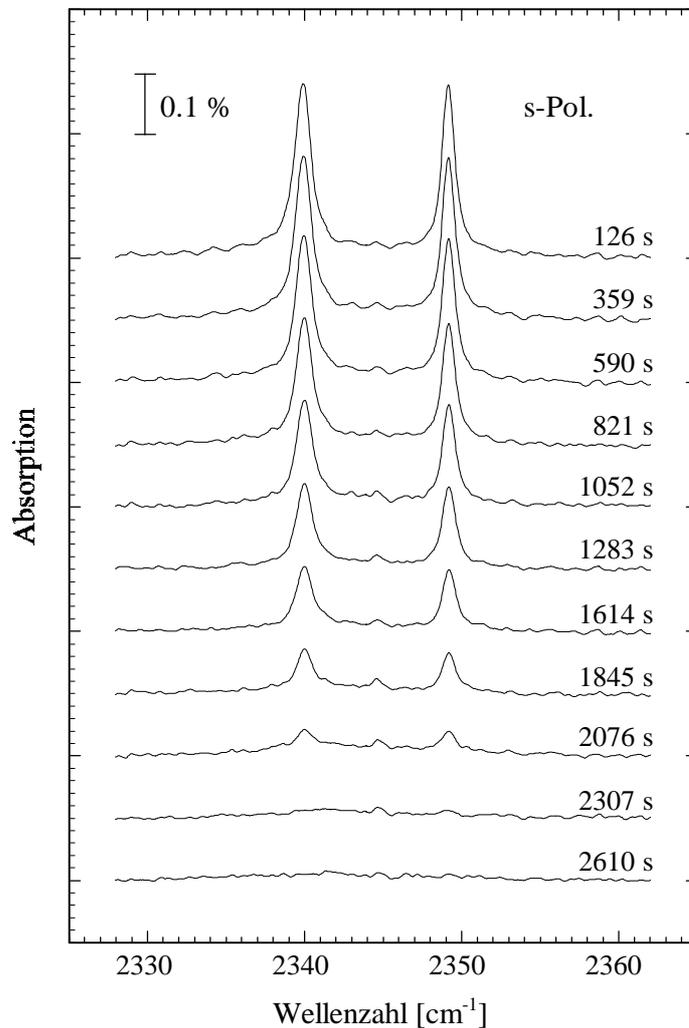


Abb. 3.26: Spektrenserie zur isothermen CO<sub>2</sub>-Desorption von NaCl(001) (s-Pol.,  $\alpha = 45^\circ \pm 2^\circ$ , Res. =  $0.33 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T = (88 \pm 3) \text{ K}$ , Adsorption auf der Kristallvorderseite). Rechts sind die nach dem Beginn der Aufnahme des 1. Spektrums vergangenen Zeiten angegeben.

Die maximale Intensität der Dublettbanden nimmt mit fortschreitender Meßzeit bis zu einer Bedeckung von weniger als 10 % der Monolage kontinuierlich und gleichförmig ab, ohne daß sich die Bandenformen signifikant verändern, d.h. die Peakfrequenzen und Halbwertsbreiten bleiben im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant. Wie erwartet bleiben demnach während des Desorptionsprozesses große Inseln von 2D-Kondensat erhalten, in denen eine praktisch ungestörte Schwingungskopplung erfolgen kann. Außerdem ist das Anwachsen des Singulett der  $\nu_3$ -Schwingung des 2D-Gittergases zu beobachten. Wegen störender CO<sub>2</sub>-Restgasabsorptionen aus dem Spektrometerbereich trotz Spektrenkorrektur wurde eine quantitative Auswertung dieser Singulettabsorption allerdings nicht durchgeführt. Zur Auswertung der Spektren wurden mit Hilfe eines speziellen

Computerfitprogramms Banden angefitet, wobei für das Korrelationsfelddublett und das 2D-Gittergassingulett *Lorentz*-Funktionen verwendet wurden, während der der Adsorption an Fehlstellen zuzuschreibende Untergrund durch eine einzelne *Gauß*-Funktion hinreichend gut wiedergegeben werden konnte. Im Rahmen der Fehlergrenzen blieb die integrale Absorption des Untergrunds während des gesamten Desorptionsvorganges konstant, d.h. eine Desorption von an Fehlstellen adsorbierten Teilchen konnte im untersuchten Temperaturbereich nicht beobachtet werden.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Desorption  $E_{\text{Des}}$  werden die integralen Absorptionen  $A^{\text{int}}$  der Dublettbanden gegen die Meßzeit  $t$  aufgetragen (Abb. 3.27 oben). Die  $A^{\text{int}}$ -Werte sind proportional zur Bedeckung der idealen Oberfläche mit 2D-Kondensat, im weiteren mit  $\theta_{2\text{D-S}}$  bezeichnet. Der Proportionalitätsfaktor ist durch den Kehrwert der maximalen integralen Absorption für  $t \rightarrow 0$  gegeben und beträgt hier für die In-Phase-Schwingung 18.7 cm, für die Außer-Phase-Schwingung 23.5 cm und für das Dublett 10.4 cm. Da die Oberflächenbedeckung mit 2D-Gittergas im untersuchten T-Bereich unter Gleichgewichtsbedingungen nicht wesentlich über 1 % der Monolage hinausgeht [23,30], kann sie zunächst vernachlässigt und  $\theta_{2\text{D-S}}$  mit der Gesamtbedeckung  $\theta$  auf der idealen Oberfläche gleichgesetzt werden. In guter Näherung nehmen die Absorptionen für alle eingestellten Temperaturen linear mit der Zeit ab. Die leichte Krümmung der Kurven, die besonders bei den höheren Temperaturen beobachtbar ist, dürfte auf den zu Beginn des jeweiligen Desorptionsprozesses noch nicht vernachlässigbaren CO<sub>2</sub>-Druck über der Oberfläche und die deshalb stattfindende Rückreaktion bzw. Readsorption zurückzuführen sein. Das bedeutet, daß die Desorptionsrate für einen gegebenen T-Wert näherungsweise konstant ist, woraus eine Reaktionsordnung von Null folgt. Die effektive Desorptionsratenkonstante  $k_{\text{eff}}$  erhält man demnach für eine bestimmte Temperatur direkt aus der Steigung der ( $\theta_{2\text{D-S}}$  vs.  $t$ )-Auftragung. Ein *Arrhenius*-Plot ( $\ln k_{\text{eff}}$  vs.  $1/T$ ) liefert schließlich die Aktivierungsenergie der Desorption  $E_{\text{Des}}$  (s. Abb. 3.27 unten):

$$k_{\text{eff}} = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{Des}}}{R T}\right) \quad \Rightarrow \quad \ln k_{\text{eff}} = \ln k_0 - \frac{E_{\text{Des}}}{R T} \quad (3.15)$$

Für die Aktivierungsenergie ergibt sich  $E_{\text{Des}} = (29.1 \pm 1.9)$  kJ/mol, zusätzlich erhält man einen Frequenzfaktor von  $k_0 = 5.7 \cdot 10^{13 \pm 1.1} \text{ s}^{-1}$ . Der Wert für  $E_{\text{Des}}$  stimmt sehr gut mit der (korrigierten) isothermen Adsorptionswärme  $q^{\text{st}}(\text{S})$  von CO<sub>2</sub> auf NaCl(001) im 2D-Kondensat überein, die nach [23,30]  $q^{\text{st}}(\text{S}) = (29.0 \pm 1.3)$  kJ/mol beträgt (s. Abschnitt 3.3.4). Der Frequenzfaktor  $k_0$  ist typisch für die Desorption von Molekülen, die ohne Aktivierungsbarriere physisorbiert werden [47,252]. In einer modifizierten Auswertung werden die jeweils ersten Meßpunkte der ( $\theta_{2\text{D-S}}$  vs.  $t$ )-Auftragung, bei denen evtl. eine merkliche CO<sub>2</sub>-Readsorption stattfand, fortgelassen. Auf diese Weise folgt für  $E_{\text{Des}}$  der noch in den Fehlergrenzen des ersten Ergebnisses liegende Wert  $(29.9 \pm 2.0)$  kJ/mol.

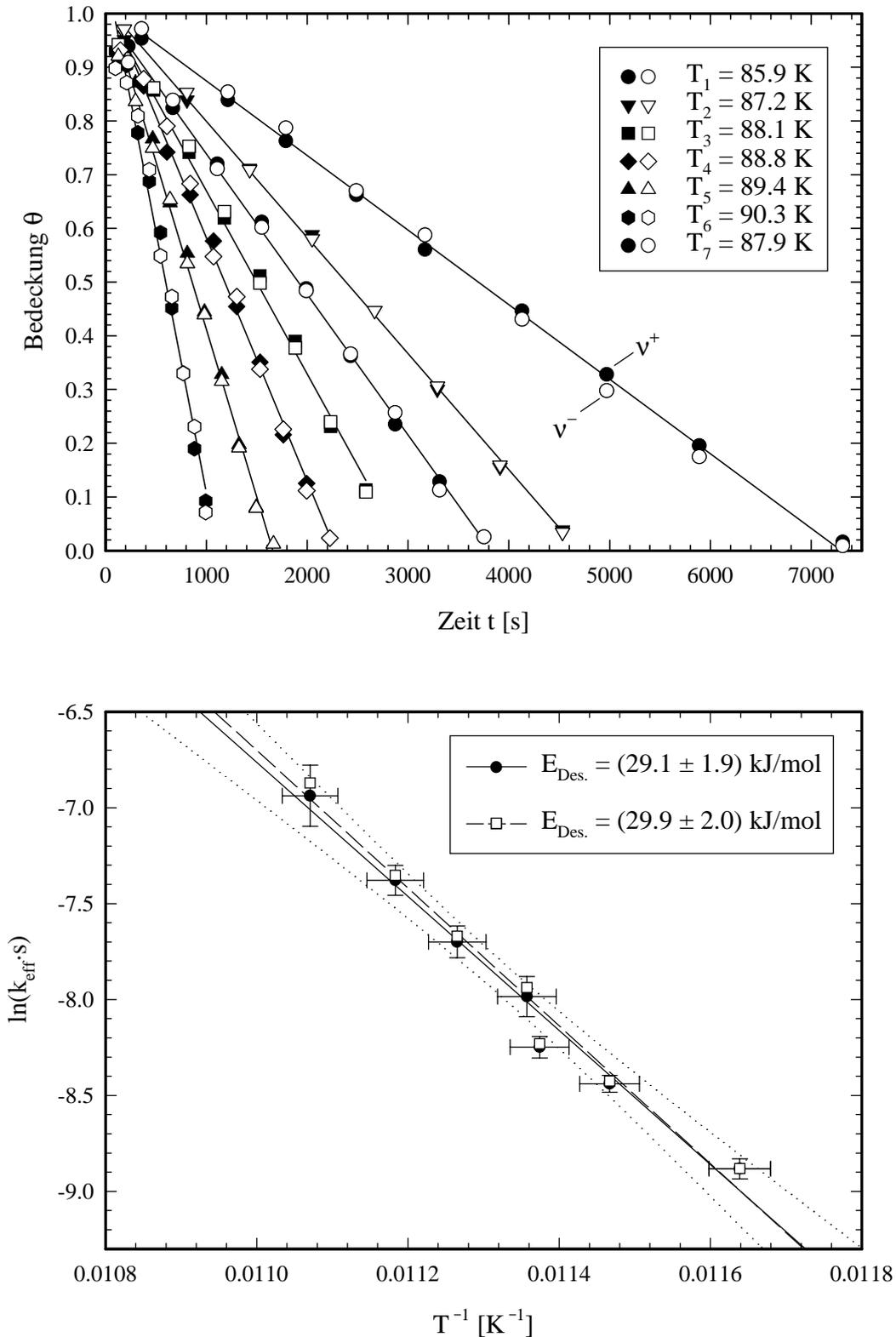
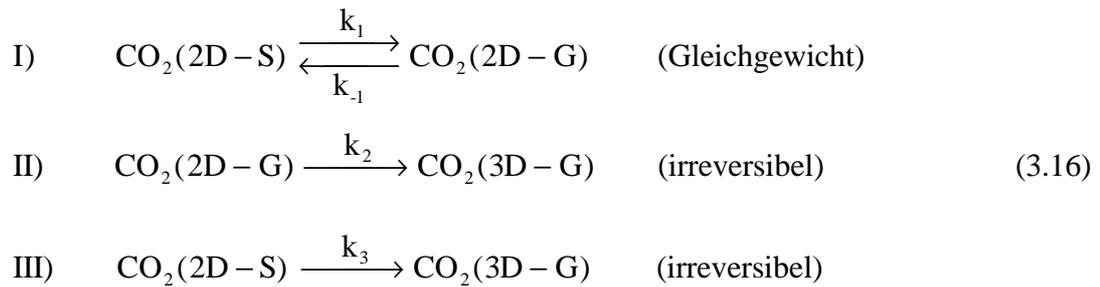


Abb. 3.27: CO<sub>2</sub>-Desorption von NaCl(001), ausgehend von Monolagenbedeckung auf der Vorderseite. Oben: Bedeckung  $\theta$ , bestimmt aus den Absorptionen von In-Phase- (gefüllte Symbole) und Außer-Phase-Schwingung (leere Symbole), als Fkt. der Zeit  $t$  bei verschiedenen Temperaturen. Unten: Arrhenius-Plot zur Bestimmung der Desorptionsaktivierungsenergie  $E_{\text{Des}}$  (gefüllte Kreise: Berücksichtigung aller Meßpunkte, leere Quadrate: Vernachlässigung des jeweils ersten Meßpunktes).

Um die lineare Abnahme der Bedeckung  $\theta$  mit der Zeit  $t$  bei der isothermen CO<sub>2</sub>-Desorption von der NaCl(100)-Fläche zu erklären, sind zwei verschiedene Desorptionskanäle zu berücksichtigen. So kann die Desorption direkt aus dem 2D-Kondensat heraus erfolgen. Da sich die dynamische Schwingungskopplung im 2D-Kondensat praktisch während des gesamten Desorptionsprozesses nicht verändert (s.o.), kann man davon ausgehen, daß nach einem Desorptionsereignis sehr schnell ein CO<sub>2</sub>-Molekül aus der Umgebung in die entstandene Lücke hineindiffundiert und daher die CO<sub>2</sub>-Dichte im Kondensat konstant bleibt. Zum Ausgleich werden sich auf der Oberfläche Bereiche bilden und vergrößern, die lediglich das 2D-Gittergas enthalten. Die Desorption der Gittergasmoleküle stellt den zweiten Desorptionskanal dar. Die zugehörige Aktivierungsenergie wird geringer sein als die der Desorption der 2D-Kondensat-Moleküle, da letztere fester gebunden sind. Näherungsweise stehen 2D-Kondensat und 2D-Gittergas miteinander in einem sich sehr schnell einstellenden Gleichgewicht, denn sowohl die 2D-Phasenumwandlungsenthalpie als auch die Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion liegen in einer Größenordnung von nur 3 bis 5 kJ/mol [23,26,28,30,232]. Die relevanten Reaktionen (I bis III) sind in Glg. (3.16) noch einmal zusammengestellt:



Die Desorption des CO<sub>2</sub> kann als irreversibel angenommen werden, da der Restgasdruck im Rezipienten während des gesamten Desorptionsprozesses nur geringfügig über dem Basisdruck lag. Zweckmäßig wird die Desorptionsrate ausgedrückt über die Änderung der Stoffmenge des 3D-Gases  $n_{3\text{D-G}}$  im Rezipienten mit der Zeit (Glg. (3.17)):

$$\frac{dn_{3\text{D-G}}}{dt} = k_2 n_{2\text{D-G}} + k_3 n_{2\text{D-S}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{n_{\text{max}}} \cdot \frac{dn_{3\text{D-G}}}{dt} = k_2 \theta_{2\text{D-G}} + k_3 \theta_{2\text{D-S}}$$

$$\text{mit } k_2 \approx \kappa_{2\text{D-G}} \cdot \frac{k_{\text{B}} T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_{2\text{D-G}}}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{2\text{D-G}}}{RT}\right)$$

$$\text{und } k_3 \approx \kappa_{2\text{D-S}} \cdot \frac{k_{\text{B}} T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_{2\text{D-S}}}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{2\text{D-S}}}{RT}\right)$$

Hierin stellt  $k_2$  die Ratenkonstante der 2D-Gittergas-Desorption und  $k_3$  die Ratenkonstante der 2D-Kondensat-Desorption dar. Beide Elementarschritte sind nach dem vorgestellten Modell Reaktionen 1. Ordnung. Für die Geschwindigkeitskonstanten wird ein Ansatz in Anlehnung an die

Eyring-Theorie des aktivierten Komplexes gemacht (s. z.B. [6,7]).  $\Delta S_{2D-G}$  und  $\Delta S_{2D-S}$  beschreiben darin die Aktivierungsentropien,  $\Delta H_{2D-G}$  und  $\Delta H_{2D-S}$  die Aktivierungsenthalpien der beiden Desorptionsreaktionen,  $\kappa_{2D-G}$  und  $\kappa_{2D-S}$  sind dimensionslose, i.allg. temperaturabhängige Korrekturfaktoren (Transmissionskoeffizienten, oft in der Größenordnung von Eins) für die beiden Adsorbatphasen. Die Aktivierungsentropien bzw. Aktivierungsenthalpien sind bei nicht aktivierter Adsorption identisch mit den Desorptionsentropien bzw. Desorptionsenthalpien. Der Quotient  $n_{\max}/F_0$  gibt die maximal mögliche Stoffmenge adsorbierten Gases, d.h. die Stoffmenge in der vollen Monolage, pro Flächeneinheit an. Der Term ist durch  $(N_L \cdot \beta)^{-1}$  mit der Avogadro-Konstante  $N_L$  und der Fläche  $\beta$  der NaCl(001)-Oberflächenelementarzelle zu ersetzen, da in der vollen Monolage pro Na<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Ionenpaar ein CO<sub>2</sub>-Molekül adsorbiert. Nach [23,28,30] verhält sich das 2D-Gittergas in etwa wie ein ideales Gas und kann folglich in erster Näherung mittels einer idealen 2D-Gasgleichung über den Oberflächen- oder Spreitungsdruck  $\pi$  beschrieben werden.  $\pi$  ist unter Berücksichtigung der Gibbs'schen Phasenregel keine unabhängige Variable, sondern wird durch das sich schnell einstellende Gleichgewicht mit dem 2D-Kondensat bestimmt. Im einfachsten Fall läßt sich der Spreitungsdruck  $\pi$  über eine 2D-Clausius-Clapeyron-Gleichung [249] mit der 2D-Sublimationsenthalpie  $\Delta H_{2D-Sub.}$  als exponentielle Funktion von T angeben (vgl. dazu auch Abschnitt 5.4). Mit den gemachten Annahmen erhält man für die Stoffmenge des 2D-Gittergases  $n_{2D-G}$ :

$$n_{2D-G} = \frac{(1 - \theta_{2D-S}) F_0 \pi}{R T} = \frac{(1 - \theta_{2D-S}) N_L \beta n_{\max} \pi}{R T}$$

$$\Rightarrow \theta_{2D-G} = \frac{(1 - \theta_{2D-S}) N_L \beta \pi}{R T} \quad (3.18)$$

$$\text{mit } \pi = C_\pi \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{2D-Sub.}}{R T}\right) \text{ und } C_\pi = \pi_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_{2D-Sub.}}{R}\right)$$

Der Ausdruck für  $n_{2D-G}$  (dividiert durch  $n_{\max}$ ) wird in Glg. (3.17) eingesetzt. Die Massenerhaltung liefert für die verschiedenen Stoffmengenänderungen mit der Zeit:

$$\frac{d n_{3D-G}}{d t} = -\frac{d n_{2D-G}}{d t} - \frac{d n_{2D-S}}{d t} \quad \text{mit } |d n_{2D-G}| \ll |d n_{2D-S}| \quad (3.19)$$

$|d n_{2D-G}|$  ist viel kleiner als  $|d n_{2D-S}|$ , denn  $\theta_{2D-S}$  nimmt im Verlauf der Desorption von 1 auf 0 ab, während  $\theta_{2D-G}$  von 0 auf nur etwa 0.01 zunimmt. Berücksichtigt man den Ausdruck für  $n_{2D-G}$  aus Glg. (3.18) in Glg. (3.19), so ergibt sich, daß die Änderung der Stoffmenge des 3D-Gases direkt proportional zur gemessenen Änderung der Bedeckung der Oberfläche mit 2D-Kondensat ist:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{3D-G}}{dt} &= \frac{N_L \beta n_{\max} \pi}{RT} \cdot \frac{d\theta_{2D-S}}{dt} - n_{\max} \cdot \frac{d\theta_{2D-S}}{dt} \\ &= n_{\max} \cdot \frac{N_L \beta \pi - RT}{RT} \cdot \frac{d\theta_{2D-S}}{dt} \approx -n_{\max} \cdot \frac{d\theta_{2D-S}}{dt} \end{aligned} \quad (3.20)$$

Durch Verknüpfung der Glgn. (3.17), (3.18) und (3.20) läßt sich schnell die gesuchte Beziehung für  $d\theta_{2D-S}/dt$  ableiten, mit deren Hilfe die beobachtete Reaktionsordnung zu erklären ist:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{3D-G}}{dt} &= k_2 n_{\max} \theta_{2D-G} + k_3 n_{\max} \theta_{2D-S} \\ &= k_2 n_{\max} \frac{N_L \beta \pi}{RT} \cdot (1 - \theta_{2D-S}) + k_3 n_{\max} \theta_{2D-S} \\ &= k_2 n_{\max} \frac{N_L \beta \pi}{RT} + n_{\max} \frac{k_3 RT - k_2 N_L \beta \pi}{RT} \cdot \theta_{2D-S} \\ \Rightarrow \frac{d\theta_{2D-S}}{dt} &= \frac{k_2 N_L \beta \pi}{N_L \beta \pi - RT} + \frac{k_3 RT - k_2 N_L \beta \pi}{N_L \beta \pi - RT} \cdot \theta_{2D-S} \end{aligned} \quad (3.21)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{d\theta_{2D-S}}{dt} &= a_{k_2} + (b_{k_3} - a_{k_2}) \cdot \theta_{2D-S} \\ \text{mit } a_{k_2} &= \frac{k_2 N_L \beta \pi}{N_L \beta \pi - RT} \quad \text{und} \quad b_{k_3} = \frac{k_3 RT}{N_L \beta \pi - RT} \end{aligned}$$

Die Differentialgleichung ist prinzipiell identisch mit dem Ausdruck, der von *Kreuzer et al.* für die Desorption eines sich auf der Oberfläche im zweidimensionalen Gleichgewicht befindlichen Gases angegeben wurde [253,254]. Nach Glg. (3.21) ist die Reaktionsgeschwindigkeit konstant und die Gesamtreaktionsordnung gleich Null, wenn die eingeführten Konstanten  $a_{k_2}$  und  $b_{k_3}$  gleich sind:

$$b_{k_3} = a_{k_2} \quad \text{bzw.} \quad \frac{k_3 RT}{N_L \beta \pi - RT} = \frac{k_2 N_L \beta \pi}{N_L \beta \pi - RT} \quad (3.22)$$

$$\Rightarrow k_3 RT = k_2 N_L \beta \pi \quad \text{bzw.}$$

$$\begin{aligned} \kappa_{2D-S} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_{2D-S}}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{2D-S}}{RT}\right) \cdot RT \\ = \kappa_{2D-G} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_{2D-G} + \Delta S_{2D-Sub.}}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{2D-G} + \Delta H_{2D-Sub.}}{RT}\right) \cdot N_L \beta \cdot \pi_0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \kappa_{2D-G} \cdot N_L \beta \cdot \pi_0 &= \kappa_{2D-S} \cdot RT \quad \text{mit } \Delta H_{2D-S} = \Delta H_{2D-G} + \Delta H_{2D-Sub.} \\ \text{und } \Delta S_{2D-S} &= \Delta S_{2D-G} + \Delta S_{2D-Sub.} \end{aligned}$$

Die Gleichsetzung von  $\Delta S_{2D-S}$  mit der Summe aus  $\Delta S_{2D-G}$  und der 2D-Sublimationsentropie  $\Delta S_{2D-Sub.}$  beim Standardspannungsdruck  $\pi_0$  ist dabei nur als Näherung zu verstehen, da beim Desorptionsvorgang keine Standardbedingungen vorlagen. Nach *de Boer* [4] ist  $\pi_0$  als der temperaturunabhängige Spreitungsdruck definiert, bei dem für eine Temperatur von 0°C (273.15 K) der mittlere Teilchenabstand gleich demjenigen im 3D-Gas beim Standarddruck  $p_0 = 1.013 \cdot 10^5$  hPa ist. Es ergibt sich  $\pi_0 = 3.382 \cdot 10^{-4}$  N/m. Für die relative Teilchenzahldichte erhält man daraus  $\rho = 0.014$  bei 0°C bzw.  $\rho = 0.044$  bei 88 K, was der mittleren Desorptionstemperatur entspricht. Der zweite  $\rho$ -Wert ist ungefähr viermal so groß wie die im untersuchten Temperaturbereich bei Koexistenz der beiden Phasen maximal mögliche relative Teilchenzahldichte im 2D-Gittergas. Aus Glg. (3.22) bestimmt man den Quotienten  $\kappa_{2D-G}/\kappa_{2D-S}$  für 88 K zu etwa 23. Nimmt man willkürlich für  $\pi_0$  den Wert an, der bei 88 K für eine relative Teilchenzahldichte  $\rho = 0.010$  folgt ( $\pi_0 = 0.776 \cdot 10^{-4}$  N/m), so erhält man  $\kappa_{2D-G}/\kappa_{2D-S} = 100$ . Auf jeden Fall sollte nach dem Modell  $\kappa_{2D-G}$  deutlich größer sein als  $\kappa_{2D-S}$ .

Die oben ermittelte effektive Geschwindigkeitskonstante  $k_{eff}$  ist nach den bisherigen Überlegungen gleich  $a_{k_2}$  bzw.  $b_{k_3}$ . Wenn man berücksichtigt, daß  $N_L \beta \pi$  gegenüber  $RT$  vernachlässigt werden kann (vgl. die Glgn. (3.19) und (3.20)), ist die aus  $k_{eff}$  abgeleitete Desorptionsenergie  $E_{Des}$  wegen  $k_{eff} \propto k_2 \cdot \pi$  ungefähr gleich der Desorptionenthalpie  $\Delta H_{2D-S}$  des 2D-Kondensats. In diesem Fall gilt auch die Beziehung  $k_3 \approx a_{k_2}$ . Setzt man die von *Kühnemuth* [23,28,30] bestimmte Phasenumwandlungsenthalpie  $\Delta H_{2D-Sub.} = (3.0 \pm 0.1)$  kJ/mol in Glg. (3.22) ein, so erhält man für die Desorptionenthalpie des 2D-Gittergases einen Wert von  $\Delta H_{2D-G} = (26.1 \pm 2.0)$  kJ/mol. Die allgemeine Integration der Differentialgleichung für  $\theta_{2D-S}$  aus Glg. (3.21) mit  $a_{k_2} \neq b_{k_3}$  führt zum Zeitgesetz  $\theta_{2D-S} = f(t)$  in Glg. (3.23). Je nach dem Verhältnis von  $a_{k_2}$  zu  $b_{k_3}$  nimmt demnach die Reaktionsgeschwindigkeit mit sinkender Bedeckung zu ( $a_{k_2} > b_{k_3}$ ) oder ab ( $a_{k_2} < b_{k_3}$ ).

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_{2D-S}}{dt} &= a_{k_2} + (b_{k_3} - a_{k_2}) \cdot \theta_{2D-S} \quad \Rightarrow \quad \int_{t_0}^t dt^* = \int_1^{\theta_{2D-S}} \frac{1}{a_{k_2} + (b_{k_3} - a_{k_2}) \cdot \theta_{2D-S}^*} d\theta_{2D-S}^* \\ \Rightarrow \quad t - t_0 &= \frac{1}{b_{k_3} - a_{k_2}} \ln \frac{a_{k_2} + (b_{k_3} - a_{k_2}) \cdot \theta_{2D-S}}{b_{k_3}} \\ \Rightarrow \quad \theta_{2D-S} &= \frac{1}{b_{k_3} - a_{k_2}} \left( b_{k_3} \cdot \exp\left[(b_{k_3} - a_{k_2}) \cdot (t - t_0)\right] - a_{k_2} \right) \end{aligned} \quad (3.23)$$

## 4. Theoretische Grundlagen der Spektrensimulationen

Alle im Rahmen dieser Arbeit entwickelten und angewandten Programme zur Berechnung von IR-Spektren beruhen auf Gleichungen der klassischen Elektrodynamik. Das benutzte Modell der dynamischen Dipol/Dipol-Kopplung wurde erstmals von *Mahan* und *Lucas* für die Berechnung der Spektren von Adsorbaten mit identischen, senkrecht zur Kristalloberfläche orientierten molekularen Dipolen vorgestellt [144]. Später wurde es von *B.N.J. Persson* et al. [145,147,148] bzw. von *Kampshoff* [29] dahingehend weiterentwickelt, daß auch Isotopmischungen sowie die Phasenrelaxation in dem kollektiv schwingenden Adsorbat beschrieben bzw. translatorisch nicht-äquivalente, unterschiedlich orientierte Moleküle berücksichtigt werden konnten. In der hier benutzten Form des Modells werden die Adsorptionsgeometrie und die dynamische Polarisierbarkeit der Moleküle sowie das elektrische Feld an der Substratoberfläche dazu benutzt, die Strahlungsabsorption als Funktion der Wellenzahl zu ermitteln. Das Adsorptionspotential geht indirekt über die sogenannten Singleton-Frequenzen  $\tilde{\nu}_0$  in die Berechnung ein. Das allgemeine Schema der „Spektrensimulationen“ ist in Abb. 4.1 dargestellt.

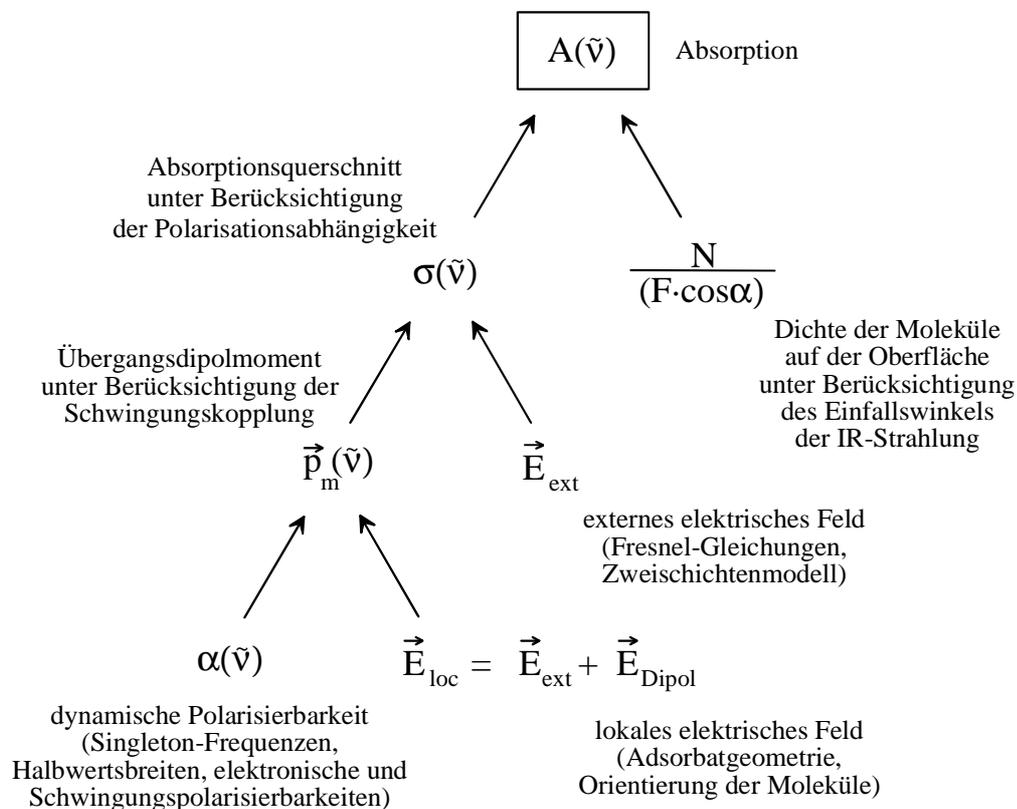


Abb. 4.1: Schematische Darstellung des den IR-Spektrensimulationen zugrundeliegenden Modells aus der klassischen Elektrodynamik (Erläuterungen s. Text).

## 4.1 Simulation von polarisierten Schwingungsspektren geordneter Monolagen

Die Absorption  $A(\tilde{\nu})$  einer gegebenen Adsorbatschicht, d.h. der beim Durchgang durch die untersuchte Probe verlorengende Anteil der einfallenden Strahlung, ist proportional zur Summe der wellenzahl- und polarisationsabhängigen Absorptionsquerschnitte  $\sigma_m(\tilde{\nu})$  aller  $N$  im durchstrahlten Probenbereich adsorbierten Moleküle.

$$A(\tilde{\nu}) = \frac{1}{F \cdot \cos \alpha} \cdot \sum_{m=1}^N \sigma_m(\tilde{\nu}) \quad (4.1)$$

In dieser Gleichung ist  $\alpha$  der Einfallswinkel der Strahlung relativ zur Probennormalen (vgl. Abb. 4.2) und  $F$  die durchstrahlte Oberfläche. Der Absorptionsquerschnitt des Moleküls  $m$  ist seinerseits proportional zum Imaginärteil des Skalarproduktes aus dem Vektor des induzierten dynamischen Dipolmoments  $\vec{p}_m(\tilde{\nu})$  und dem Amplitudenvektor des eingestrahlichten elektrischen Feldes  $\vec{E}_m^{\text{ext}}$  an der betrachteten Oberfläche (es sei darauf hingewiesen, daß beide Vektoren selbstverständlich im gleichen Koordinatensystem anzugeben sind).

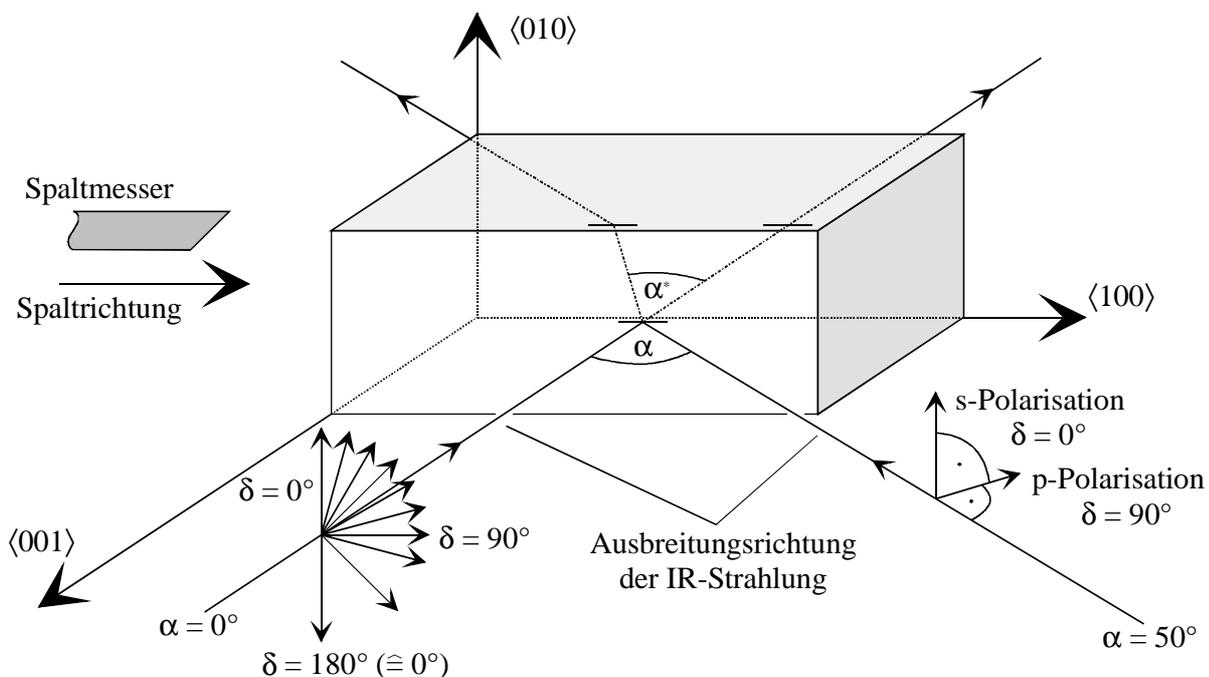


Abb. 4.2: Geometrie bei der Polarisations-IR-Spektroskopie. Definition der Kristallrichtungen (große Pfeile), des Einfallswinkels  $\alpha$  sowie des Polarisationswinkels  $\delta$  (die kleinen Pfeile entsprechen den verschiedenen Orientierungen des E-Feldvektors). Danach ist der Vektor des s-polarisierten Lichts stets parallel zur Oberfläche.

$$\sigma_m(\tilde{\nu}) = \frac{8\pi^2 \tilde{\nu}}{|\vec{E}_0|^2} \cdot \text{Im} [\vec{p}_m(\tilde{\nu}) \cdot \vec{E}_m^{\text{ext}}] \quad (4.2)$$

$\vec{E}_0$  beschreibt hier den Amplitudenvektor des elektrischen Feldes im Bezugsmedium, welches im Fall der Kristallvorderseite das Vakuum ( $n_1 = 1$ ) und im Fall der Kristallrückseite das Substrat (hier NaCl mit  $n_2 = 1.52$  im Spektralbereich der  $\nu_3$  bzw.  $n_2 = 1.45$  im Spektralbereich der  $\nu_2$ ) ist. Die elektrische Feldstärke an den Kristalloberflächen, jeweils bezogen auf  $|\vec{E}_0|$ , läßt sich mit Hilfe der *Fresnel*-Gleichungen für Reflexion und Transmission [149,150] als Funktion von Brechungsindex  $n$ , Einfallswinkel  $\alpha$  und Polarisationswinkel  $\delta$  (vgl. Abb. 4.2) berechnen. Eine ausführlichere Behandlung der Problematik der Oberflächenfelder ist außer in bestimmten Lehrbüchern der Physik [149,150] z.B. bei *Kandel* [66] zu finden. An dieser Stelle sei lediglich angemerkt, daß für die sog. Tangentialkomponenten des elektrischen Feldvektors ( $x$  und  $y$ ) die Kontinuitätsbedingung erfüllt ist, d.h. diese Komponenten haben beiderseits der Grenzfläche den gleichen Wert. Die  $z$ -Komponente ist dagegen im Vakuum um den Faktor  $n^2$  größer als im Kristall. Man erhält für die Quadrate der relativen Feldstärkekomponenten an der Vorderseite unter Berücksichtigung der Interferenz von einfallendem und reflektiertem Strahl

$$\begin{aligned} \epsilon_{V_x}^2 &= \left( \frac{E_{V_x}}{|\vec{E}_0|} \right)^2 = \cos^2 \alpha \cdot |1 - r_{12}^p|^2 \cdot \sin^2 \delta = \cos^2 \alpha \cdot |t_{21}^p|^2 \cdot \frac{1}{n^2} \cdot \sin^2 \delta \\ \epsilon_{V_y}^2 &= \left( \frac{E_{V_y}}{|\vec{E}_0|} \right)^2 = |1 + r_{12}^s|^2 \cdot \cos^2 \delta = |t_{21}^s|^2 \cdot \frac{p_1^2}{p_2^2} \cdot \cos^2 \delta \\ \epsilon_{V_z}^2 &= \left( \frac{E_{V_z}}{|\vec{E}_0|} \right)^2 = \sin^2 \alpha \cdot |1 + r_{12}^p|^2 \cdot \sin^2 \delta = \sin^2 \alpha \cdot |t_{21}^p|^2 \cdot \frac{q_1^2}{q_2^2 \cdot n^2} \cdot \sin^2 \delta \end{aligned} \quad (4.3)$$

und an der Rückseite unter Berücksichtigung nur des transmittierten Strahls sowie der Energieerhaltung nach Durchgang durch den Kristall (Faktor  $p_1/p_2$ , s. Glg. (4.5))

$$\begin{aligned} \epsilon_{R_x}^2 &= \left( \frac{E_{R_x}}{|\vec{E}_0|} \right)^2 = \frac{p_1}{p_2} \cdot \cos^2 \alpha \cdot |t_{21}^p|^2 \cdot \sin^2 \delta \\ \epsilon_{R_y}^2 &= \left( \frac{E_{R_y}}{|\vec{E}_0|} \right)^2 = \frac{p_1}{p_2} \cdot |t_{21}^s|^2 \cdot \cos^2 \delta \\ \epsilon_{R_z}^2 &= \left( \frac{E_{R_z}}{|\vec{E}_0|} \right)^2 = \frac{p_1}{p_2} \cdot \sin^2 \alpha \cdot |t_{21}^p|^2 \cdot \sin^2 \delta \end{aligned} \quad (4.4)$$

Dabei sind die auftretenden Reflexions- und Transmissionskoeffizienten wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} r_{12}^s &= \frac{p_1 - p_2}{p_1 + p_2} \quad , \quad r_{12}^p = \frac{q_1 - q_2}{q_1 + q_2} \\ t_{21}^s &= \frac{2 p_2}{p_1 + p_2} \quad , \quad t_{21}^p = \frac{2 q_2 n_2}{(q_1 + q_2) n_1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{mit} \quad p_1 &= n_1 \cdot \cos \alpha \quad , \quad p_2 = n_2 \cdot (1 - n_2^{-2} \sin^2 \alpha)^{1/2} \\ q_1 &= n_1^{-1} \cdot \cos \alpha \quad , \quad q_2 = n_2^{-1} \cdot (1 - n_2^{-2} \sin^2 \alpha)^{1/2} \end{aligned} \quad (4.5)$$

$$\text{und} \quad n_1 = 1 \quad (\text{Vakuum}) \quad , \quad n_2 = n \quad (\text{Substrat})$$

$$\cos \alpha^* = (1 - n_2^{-2} \sin^2 \alpha)^{1/2} \quad (\alpha^* : \text{Brechungswinkel})$$

Man nimmt für die Berechnung der Spektren vereinfachend an, daß das elektrische Feld durch die auf der Oberfläche adsorbierten Teilchen nicht verändert wird (sog. *Zwei-Schichten-Modell* mit den Schichten Vakuum und Substrat; vgl. im Gegensatz dazu das sog. *Drei-Schichten-Modell* mit den Schichten Vakuum, Adsorbat und Substrat nach *Greenler* [112] bzw. *Ewing* [255] sowie die sog. *d-Parameter-Theorie* nach *Schaich et al.* [256,257]). Diese Näherung ist natürlich nur sinnvoll, wenn die Absorptionen hinreichend klein sind, d.h. sich in der Größenordnung von wenigen Prozent bewegen. Im Fall sehr großer Absorptionsquerschnitte haben die berechneten Peakintensitäten nur qualitative Aussagekraft.

Der Vektor des induzierten dynamischen Dipolmoments  $\bar{p}_m(\tilde{\nu})$  des betrachteten Moleküls  $m$  ergibt sich infolge der Schwingungskopplung zwischen den adsorbierten Teilchen aus dem Produkt aus der dynamischen Polarisierbarkeit  $\tilde{\alpha}_m(\tilde{\nu})$  und dem Vektor des lokalen elektrischen Feldes  $\vec{E}_{\text{loc}}$ . Letzteres ist die Summe aus dem externen elektrischen Feld  $\vec{E}_m^{\text{ext}}$  (s. Glgn. (4.3) bis (4.5)) und dem Feld  $\vec{E}_m^{\text{dipol}}(\tilde{\nu})$ , das von den anderen kollektiv schwingenden Moleküldipolen hervorgerufen wird, wobei wegen der im Vergleich zur 2D-Gitterkonstanten sehr großen Wellenlänge der IR-Strahlung nur die  $(\vec{k} = \vec{0})$ -Mode berücksichtigt werden muß. Im Gegensatz zu elektrisch leitenden Materialien ist der Einfluß von Bildipolen bei Substraten wie NaCl oder MgO aufgrund der relativ kleinen Dielektrizitätskonstanten vernachlässigbar [29,101,256]. Man erhält  $\vec{E}_m^{\text{dipol}}(\tilde{\nu})$ , wenn man den Gradienten des elektrischen Potentials  $\varphi(\vec{r})$  bildet. Allgemein gilt:

$$\vec{E}(\vec{r}) = -\text{grad } \varphi(\vec{r}) \quad \text{mit} \quad \varphi(\vec{r}) = \int_V \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV' \quad (4.6)$$

Entwickelt man den Nenner des Integranden  $1/|\vec{r}-\vec{r}'|$  in eine Reihe und bricht nach dem 2. Glied ab, so bekommt man den folgenden Ausdruck [258]:

$$\begin{aligned} \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} &= \frac{1}{\sqrt{|\vec{r}|^2 - 2\vec{r}\vec{r}'+|\vec{r}'|^2}} = \frac{1}{|\vec{r}|} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{2\vec{r}\vec{r}'}{|\vec{r}|^2} + \frac{|\vec{r}'|^2}{|\vec{r}|^2}}} \\ &\approx \frac{1}{|\vec{r}|} \cdot \left[ 1 + \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{2\vec{r}\vec{r}'}{|\vec{r}|^2} - \frac{|\vec{r}'|^2}{|\vec{r}|^2} \right) \right] \end{aligned} \quad (4.7)$$

$$\text{wegen} \quad (1-x)^{-1/2} \approx 1 + \frac{1}{2} \cdot x$$

Setzt man Glg (4.7) in die Gleichung für  $\varphi(\vec{r})$  ein, so erhält man nach Einführung der Ladung  $q$  und des Dipolmoments  $\vec{p}$  sowie der Vernachlässigung von  $|\vec{r}'|^2$  gegenüber  $\vec{r}\vec{r}'$ :

$$\begin{aligned} \varphi(\vec{r}) &\approx \int_{\mathcal{V}} \frac{1}{|\vec{r}|} \cdot \left[ 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{2\vec{r}\vec{r}'}{|\vec{r}|^2} - \frac{|\vec{r}'|^2}{|\vec{r}|^2} \right) \right] \cdot \rho(\vec{r}') \, dV' \\ &= \frac{q}{|\vec{r}|} + \frac{\vec{r}}{|\vec{r}|^3} \cdot \vec{p} - \int_{\mathcal{V}} \frac{|\vec{r}'|^2}{2|\vec{r}|^3} \rho(\vec{r}') \, dV' \\ &\quad \Downarrow \\ &\approx 0 \quad (|\vec{r}'|^2 \ll \vec{r}\vec{r}') \end{aligned} \quad (4.8)$$

mit  $q$  : Ladung

und  $\vec{p} = \int_{\mathcal{V}} \vec{r}' \rho(\vec{r}') \, dV'$  : Dipolmoment

Die Bildung des Gradienten von  $\varphi(\vec{r})$  für die adsorbierten Moleküldipole unter Berücksichtigung von Glg. (4.8) führt schließlich zu folgendem induzierten Dipolmoment  $\vec{p}_m(\tilde{\nu})$ :

$$\begin{aligned} \vec{p}_m(\tilde{\nu}) &= \tilde{\alpha}'_m(\tilde{\nu}) \cdot (\vec{E}_m^{\text{ext}} + \vec{E}_m^{\text{dipol}}(\tilde{\nu})) \\ &= \tilde{\alpha}'_m(\tilde{\nu}) \cdot \left[ \vec{E}_m^{\text{ext}} - \sum_{\substack{n=1 \\ m \neq n}}^N \frac{\vec{p}_n(\tilde{\nu}) - 3\vec{n}_{mn}(\vec{n}_{mn} \cdot \vec{p}_n(\tilde{\nu}))}{r_{mn}^3} \right] \end{aligned} \quad (4.9)$$

In dieser Gleichung stellt  $\vec{n}_{mn}$  den Einheitsvektor parallel zur Verbindungslinie zwischen den Molekülen  $m$  und  $n$  dar,  $r_{mn}$  ist der zugehörige Abstand. Glg. (4.9) läßt sich für alle  $N$  auf der Einkristalloberfläche adsorbierten Moleküle formulieren. Da jeder Dipolmomentvektor drei

Komponenten hat, muß man i.allg. ein  $3N$ -reihiges Gleichungssystem lösen, was mit wachsendem  $N$  auch noch heutzutage schnell zu erheblichen computertechnischen Problemen bzw. zu extrem großen Rechenzeiten führt und so die Komplexität der betrachteten Systeme einschränkt.

Die dynamische Polarisierbarkeit  $\tilde{\alpha}_m(\tilde{\nu})$  muß aufgrund der Anisotropie der adsorbierten Moleküle (hier  $\text{CO}_2$ ) als Tensor formuliert werden. Definiert man das Molekülkoordinatensystem derart, daß die  $x$ -Achse parallel zur O-C-O-Verbindungsline, d.h. zur Molekülachse, und die  $y$ -Achse parallel zur Substratoberfläche ist, so sind nur die Diagonalelemente des Tensors von Null verschieden.

$$\tilde{\alpha}_m(\tilde{\nu}) = \begin{pmatrix} \alpha_{mx}(\tilde{\nu}) & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{my}(\tilde{\nu}) & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{mz}(\tilde{\nu}) \end{pmatrix} \quad (4.10)$$

Die  $x$ -Komponente entspricht der asymmetrischen  $\nu_3$ -Streckschwingung (und der auf der Oberfläche u.U. IR-aktiven symmetrischen  $\nu_1$ -Streckschwingung), während die  $y$ - und die  $z$ -Komponente die Absorptionen im Bereich der  $\nu_2$ -Knickschwingung verursachen. Zu beachten ist dabei, daß  $y$ - und  $z$ -Komponente infolge der Symmetrierniedrigung auf der Substratoberfläche nicht notwendigerweise wie in der Gasphase die gleichen Zahlenwerte haben müssen.

Für die Spektrensimulation muß der Polarisierbarkeitstensor wie folgt in das Koordinatensystem der Substratoberfläche transformiert werden:

$$\tilde{\alpha}'_m(\tilde{\nu}) = \tilde{\mathbf{M}}^T \tilde{\alpha}_m(\tilde{\nu}) \tilde{\mathbf{M}} \quad (4.11)$$

Die Transformationsmatrix  $\tilde{\mathbf{M}}$  ist dabei mit dem Neigungswinkel  $\vartheta$  und dem Azimutwinkel  $\varphi$  des betrachteten Moleküls (vgl. Abb. 4.3) definiert als:

$$\tilde{\mathbf{M}} = \begin{pmatrix} \cos\vartheta \cos\varphi & \cos\vartheta \sin\varphi & \sin\vartheta \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ -\sin\vartheta \cos\varphi & -\sin\vartheta \sin\varphi & \cos\vartheta \end{pmatrix} \quad (4.12)$$

$\tilde{\mathbf{M}}^T$  stellt die zugehörige transponierte Matrix dar, welche hier gleich der inversen Matrix  $\tilde{\mathbf{M}}^{-1}$  ist. Alternativ können die Berechnungen natürlich auch im Molekülkoordinatensystem durchgeführt werden. Von dieser Möglichkeit wird bei der Anwendung der *CPA-Theorie* (s.u.) Gebrauch gemacht.

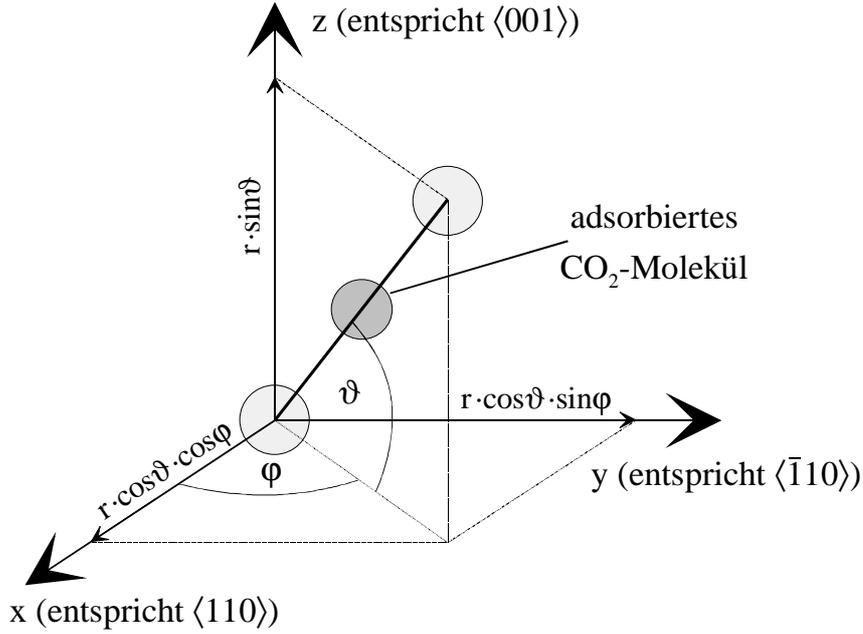


Abb. 4.3: Definition der Molekülwinkel  $\vartheta$  (Neigungswinkel) und  $\varphi$  (Azimutwinkel).  $r$  ist in dieser Darstellung die Länge des  $\text{CO}_2$ -Moleküls.

Nimmt man für die zu berechnenden Absorptionsbanden *Lorentz*-Form an, so kann man für die Komponenten  $q$  des Polarisierbarkeitstensors unter Berücksichtigung der näherungsweise frequenzunabhängigen elektronischen Polarisierbarkeit  $\alpha_{\text{el,mq}}$  und der Schwingungspolarisierbarkeit  $\alpha_{\text{vib,mq}}$  den folgenden Ansatz machen:

$$\alpha_{\text{mq}}(\tilde{\nu}) = \alpha_{\text{el,mq}} + \frac{\alpha_{\text{vib,mq}}}{1 - \frac{\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_{0,\text{mq}}} \left( \frac{\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_{0,\text{mq}}} + i \frac{\Delta\tilde{\nu}_{0,\text{mq}}}{\tilde{\nu}_{0,\text{mq}}} \right) + \left( \frac{\Delta\tilde{\nu}_{0,\text{mq}}}{2\tilde{\nu}_{0,\text{mq}}} \right)^2} \quad (4.13)$$

$$= \alpha_{\text{el,mq}} + \frac{\tilde{\nu}_{0,\text{mq}}^2 \alpha_{\text{vib,mq}}}{\tilde{\nu}_{0,\text{mq}}^2 - \tilde{\nu}^2 - i \tilde{\nu} \Delta\tilde{\nu}_{0,\text{mq}} + \Delta\tilde{\nu}_{0,\text{mq}}^2 / 4}$$

$\tilde{\nu}_{0,\text{mq}}$  ist hier die sog. Singleton-Frequenz (genauer Singleton-Wellenzahl) der der Polarisierbarkeitskomponente  $q$  entsprechenden Schwingung des Moleküls  $m$ , welche alle statischen Wechselwirkungen mit dem Substrat sowie den anderen adsorbierten Molekülen beinhaltet und sich direkt aus dem Adsorptionspotential ergibt.  $\Delta\tilde{\nu}_{0,\text{mq}}$  stellt die zugehörige Halbwertsbreite dar, welche im Fall einer *Lorentz*-Kurve gleich der Dämpfungskonstanten  $\gamma_{\text{tot}}$  dividiert durch  $\pi \cdot c$  ist (vgl. Abschnitt 4.5).  $i$  steht für die imaginäre Einheit  $\sqrt{-1}$ . Der vierte Summand im Nenner von Glg. (4.13) ist wegen  $\Delta\tilde{\nu}_{0,\text{mq}} \ll \tilde{\nu}_{0,\text{mq}}$  gegenüber den ersten drei Summanden vernachlässigbar. Soll im Tensor für die dynamische Polarisierbarkeit die  $\nu_1$ -Schwingung berücksichtig

sichtigt werden, so muß zu  $\alpha_{m_x}(\tilde{\nu})$  einfach ein zweiter *Lorentz*-Term addiert werden. Glg. (4.13) läßt sich prinzipiell sowohl aus klassischen [138,259] als auch aus quantenmechanischen Überlegungen ableiten [260]. Viele der in dieser Arbeit relevanten Verfeinerungen bzw. Weiterentwicklungen des vorgestellten Modells wie die Beschreibung von Isotopomerenmischungen mit Hilfe der CPA-Theorie oder die Deutung der Temperaturabhängigkeit der IR-Spektren unter Berücksichtigung der Phasenrelaxation setzen an dieser Gleichung an. Die CPA-Theorie [145,261] wird in Abschnitt 4.2 genauer ausgeführt und in Abschnitt 7 für Spektrensimulationen benutzt. Die Grundzüge des Austauschmodells der Phasenrelaxation nach *B.N.J. Persson et al.* [147,148] werden in Abschnitt 4.5 erläutert.

Wegen der Translationssymmetrie in einem idealen hochgeordneten Adsorbat kann das sich aus Glg. (4.9) ergebende  $3N$ -reihige Gleichungssystem zu einem  $3M$ -reihigen vereinfacht werden, wobei  $M$  die Zahl der Moleküle innerhalb einer Adsorbatelementarzelle ist. Im Prinzip wird also die Absorption einer einzelnen mit dem umgebenden Adsorbat wechselwirkenden Elementarzelle ermittelt und dann auf die Gesamtheit der Teilchen hochgerechnet. Dadurch wird eine erhebliche Reduktion der Rechenzeiten erreicht und eine systematische Variation der strukturellen und molekularen Parameter überhaupt erst ermöglicht.

$$\bar{p}_m(\tilde{\nu}) = \tilde{\alpha}'_m(\tilde{\nu}) \cdot \left( \bar{E}_m^{\text{ext}} - \sum_{\substack{n=1 \\ n \neq m}}^M \sum_{j=1}^K \frac{1}{r_{jmn}^3} \cdot \left[ \bar{p}_n(\tilde{\nu}) - 3\bar{n}_{jmn} (\bar{n}_{jmn} \cdot \bar{p}_n(\tilde{\nu})) \right] \right. \\ \left. - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^K \frac{1}{r_{jmm}^3} \cdot \left[ \bar{p}_m(\tilde{\nu}) - 3\bar{n}_{jmm} (\bar{n}_{jmm} \cdot \bar{p}_m(\tilde{\nu})) \right] \right) \quad (4.14)$$

In dieser Gleichung gibt  $m$  bzw.  $n$  die Nummer des gerade betrachteten Moleküls in der Elementarzelle  $i$  bzw.  $j$  an.  $K$  steht für die Gesamtzahl der bei der Berechnung der intermolekularen Wechselwirkungen berücksichtigten Elementarzellen und sollte, um zu einem guten Ergebnis zu gelangen, möglichst groß sein. In der Praxis hat sich gezeigt, daß ein bedeckte Fläche von  $400 * 400$  NaCl-Elementarzellen völlig ausreichend ist, um Konvergenz von  $A(\tilde{\nu})$  zu erzielen. Glg. (4.14) läßt sich weiter umformen, indem die sog. Wechselwirkungsmatrix  $\tilde{U}_{mn}$  eingeführt wird. Diese Matrix ist im Oberflächenkoordinatensystem symmetrisch und darüber hinaus keine Funktion der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$ ; sie hängt lediglich von der Anordnung der Moleküle auf der Einkristalloberfläche und von den intermolekularen Abständen ab (verwendet man für die Berechnung von  $A(\tilde{\nu})$  das molekuleigene Koordinatensystem, gehen infolge der Koordinatentransformation zusätzlich die Molekülwinkel  $\vartheta$  und  $\varphi$  ein).

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

$$\text{mit } \tilde{U}_{mn} = \sum_{j=1}^K \frac{\tilde{U}'_{jmn}}{r_{jmn}^3} \quad \text{und} \quad \tilde{U}_{mm} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^K \frac{\tilde{U}'_{jmm}}{r_{jmm}^3} \quad (4.15)$$

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

$n_x$ ,  $n_y$  und  $n_z$  sind in dieser zentralen Gleichung des Monolagensimulationsprogramms die Komponenten des Einheitsvektors parallel zur Verbindungslinie zwischen den Molekülen ( $m,i$ ) und ( $n,j$ ). Es läßt sich sehr leicht zeigen, daß im Fall der Monolagenstruktur von  $\text{CO}_2$  auf  $\text{NaCl}(001)$  die Nicht-Diagonalelemente von  $\tilde{U}_{mn}$  gleich Null sind. Kann man auf der Oberfläche aufgrund der Existenz mehrerer Adsorbatstrukturen oder Adsorbatdomänen (vgl. z.B. die Symmetrierniedrigung von  $p4m$  (reine Oberfläche) zu  $pg$  (Adsorbat) in den Systemen  $\text{CO}_2$ - $\text{NaCl}(001)$  und  $\text{CO}_2$ - $\text{MgO}(001)$  [61-64]) mehrere voneinander unabhängige Bereiche bzw. Molekülgruppen unterscheiden, müssen diese anteilig berücksichtigt werden. Dazu wird das Glg. (4.15) entsprechende 3M-reihige Gleichungssystem für alle  $Z$  vorkommenden Molekülgruppen einzeln gelöst, und die sich nach Glg. (4.1) ergebenden Absorptionen werden gewichtet summiert. Um im Fall von Transmissionsgeometrie beide Kristallseiten einzubeziehen, addiert man die Absorptionen von Vorderseite ( $A_V(\tilde{\nu})$ ) und Rückseite ( $A_R(\tilde{\nu})$ ) und subtrahiert davon das Produkt  $A_V(\tilde{\nu}) \cdot A_R(\tilde{\nu})$  (diese Vorgehensweise entspricht der Berechnung der Transmission nach  $T(\tilde{\nu}) = (1 - A_V(\tilde{\nu})) \cdot (1 - A_R(\tilde{\nu}))$ ). Letzteres ist bei nicht zu großen Absorptionsquerschnitten vernachlässigbar.

$$A(\tilde{\nu}) = \frac{1}{\cos \alpha} \cdot \sum_{i=1}^Z \frac{K_i}{F_i} x_i \sum_{m=1}^{M_i} \sigma_{mi}(\tilde{\nu}) \quad (4.16)$$

$x_i$  ist hier der Anteil der Gruppe  $i$  an der Gesamtbedeckung. Die Zahl der Elementarzellen pro Flächeneinheit  $K_i/F_i$  ist im Fall mehrerer Domänen bei nur einer Adsorbatstruktur konstant. Die Möglichkeit, IR-Spektren von Adsorbaten mit unterschiedlichen, nicht statistischen Domänenverteilungen zu simulieren, hat sich insbesondere beim  $\text{CO}_2$ - $\text{MgO}(001)$  als wichtig erwiesen, da hier auf frischen Spaltflächen stets eine starke „Domänenasymmetrie“ gemessen wurde [61,62,64]. Beim  $\text{CO}_2$  auf  $\text{NaCl}(001)$  kommen beobachtbare Domänenasymmetrien dagegen nur unregelmäßig vor, wie zahlreiche Messungen im Rahmen dieser Arbeit gezeigt haben.

## 4.2 CPA-Theorie zur Beschreibung von Isotopomerenmischungen

Um mit dem Computerprogramm nicht nur die Spektren von Adsorbaten mit energetisch inäquivalenten Molekülspezies innerhalb einer hochgeordneten Struktur, sondern auch die von Adsorbaten mit statistisch auf die Adsorptionsplätze verteilten energetisch inäquivalenten Spezies (z.B. Isotopomerenmischungen) simulieren zu können, läßt sich in nullter Näherung die sog. APA-Theorie (von engl. **A**verage **P**olarizability **A**pproximation [262]) anwenden. Dabei wird die verlorengegangene Translationsinvarianz im Adsorbat formal wiederhergestellt, indem für jeden Adsorptionsplatz in der Elementarzelle eine arithmetisch gemittelte dynamische Polarisierbarkeit  $\overline{\tilde{\alpha}}_m(\tilde{\nu})$  berechnet wird.

$$\overline{\tilde{\alpha}}_m(\tilde{\nu}) = \sum_{t=1}^T c_t \cdot \tilde{\alpha}_{mt}(\tilde{\nu}) \quad (4.17)$$

Die Konzentrationen  $c_t$  stellen die Gewichtungsfaktoren für die einzelnen Spezies  $t$  dar. Die APA-Theorie liefert gute Ergebnisse bzgl. der Bandenlagen und integralen Absorptionen. Sie ist dagegen i.a. nicht zur korrekten Reproduktion von Bandenformen (speziell Halbwertsbreiten) einsetzbar. Um dieses Problem zu lösen, wird die bereits mehrfach erwähnte, von *B.N.J. Persson et al.* vorgestellte CPA-Theorie (engl. **C**oherent **P**otential **A**pproximation [145]) eingesetzt. Auch ihr liegt der Gedanke der Bildung einer mittleren Polarisierbarkeit zwecks Wiederherstellung der Translationsinvarianz zugrunde. Man betrachtet zunächst ein bestimmtes Molekül der Spezies  $t$  auf dem Adsorptionsplatz  $m$  der Elementarzelle der idealen Struktur, welches die Polarisierbarkeit  $\tilde{\alpha}_{mt}(\tilde{\nu})$  habe. Das Dipolmoment dieses Moleküls, das ausschließlich von Molekülen mit mittleren Polarisierbarkeiten  $\overline{\tilde{\alpha}}_m(\tilde{\nu})$  umgeben sein soll, sei  $\bar{p}_t^m$ . Man erhält dann das mittlere Dipolmoment  $\overline{\bar{p}}^m$  der Moleküle auf dem Adsorptionsplatz  $m$  durch arithmetische Mittelung der Dipolmomente aller  $T$  beteiligten Spezies. Es wird dabei zur Vereinfachung angenommen, daß nur die  $x$ -Komponenten der Polarisierbarkeitstensoren (in Molekülkoordinaten) sowie die entsprechenden Komponenten der Moleküldipolmomente für die unterschiedlichen Isotopomere voneinander verschieden sind.

$$\overline{p_x^m} = \sum_{t=1}^T c_t p_{x,t}^m \quad \Rightarrow \quad \bar{p}_t^m = \begin{pmatrix} p_{x,t}^m \\ p_y^m \\ p_z^m \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \overline{\bar{p}}^m = \begin{pmatrix} \overline{p_x^m} \\ p_y^m \\ p_z^m \end{pmatrix} \quad (4.18)$$

Die Rechnung erfolgt zweckmäßig im molekuleigenen Koordinatensystem, da in diesem Fall sechs von den neun Komponenten des nun für alle energetisch äquivalenten Moleküle identischen Polarisierbarkeitstensors (Glg. (4.10)) gleich Null sind, was letztlich zu einer deutlichen Reduktion der Terme in dem Glg. (4.9) entsprechenden Gleichungssystem führt. Die Elemente (k,l) der Wechselwirkungsmatrix  $\tilde{U}^{ij}$ , jeweils bezogen auf die Wechselwirkung zwischen zwei beliebigen Molekülen i und j in einem Feld von insgesamt N Molekülen, bekommen nun die folgende Form (vgl. Abb. 4.3):

$$U_{kl}^{ij} = \frac{\bar{\xi}_k^j \cdot \bar{\xi}_l^i - 3 (\bar{\xi}_k^j \cdot \bar{n}_{ij}) (\bar{\xi}_l^i \cdot \bar{n}_{ij})}{r_{ij}^3} \quad (4.19)$$

$$\text{mit} \quad \bar{\xi}_x^i = \begin{pmatrix} \cos\vartheta_i \cos\varphi_i \\ \cos\vartheta_i \sin\varphi_i \\ \sin\vartheta_i \end{pmatrix}, \quad \bar{\xi}_y^i = \begin{pmatrix} -\sin\varphi_i \\ \cos\varphi_i \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \bar{\xi}_z^i = \begin{pmatrix} -\sin\vartheta_i \cos\varphi_i \\ -\sin\vartheta_i \sin\varphi_i \\ \cos\vartheta_i \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow \quad \tilde{U}^{ij} = \tilde{M}_i \tilde{U}^{ij}(\text{OF}) \tilde{M}_j^T \quad (\text{OF: Oberflächenkoordinaten})$$

Es sei darauf hingewiesen, daß die drei Einheitsvektoren  $\bar{\xi}_k^i$ , die in Richtung der Achsen des jeweiligen molekuleigenen Koordinatensystems i weisen, den Zeilenvektoren der Transformationsmatrix  $\tilde{M}_i$  entsprechen. Zur Spektrensimulation im molekuleigenen Koordinatensystem i muß analog der Vektor des elektrischen Feldes  $\bar{E}^{\text{ext}}$  durch Multiplikation mit  $\tilde{M}_i$  aus dem Koordinatensystem der Oberfläche transformiert werden. Formt man das sich ergebende Gleichungssystem zur Berechnung der Dipolmomente derart um, daß auf der rechten Seite jeweils der mit der Polarisierbarkeit multiplizierte Vektor des elektrischen Feldes steht, so erhält man, wenn man die Komponenten der Moleküldipole  $\bar{p}^i$  sowie die Elemente der Matrizen  $\tilde{\alpha}_i$  und  $\tilde{U}^{ij}$  einzeln aufführt (das betrachtete (zentrale) Molekül der Spezies t auf dem Adsorptionsplatz m, welches ausschließlich von mittleren Molekülen umgeben ist, sei in den folgenden Gleichungen mit dem Index a bezeichnet):

$$\begin{pmatrix} 1 & \alpha_{x,t} U_{xy}^{aa} & \alpha_{x,t} U_{xz}^{aa} & \alpha_{x,t} U_{xx}^{ab} & \dots \\ \bar{\alpha}_y U_{yx}^{aa} & 1 & \bar{\alpha}_y U_{yz}^{aa} & \bar{\alpha}_y U_{yx}^{ab} & \dots \\ \bar{\alpha}_z U_{zx}^{aa} & \bar{\alpha}_z U_{zy}^{aa} & 1 & \bar{\alpha}_z U_{zx}^{ab} & \dots \\ \bar{\alpha}_x U_{xx}^{ba} & \bar{\alpha}_x U_{xy}^{ba} & \bar{\alpha}_x U_{xz}^{ba} & 1 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{p}_{x,t}^a \\ \bar{p}_y^a \\ \bar{p}_z^a \\ \bar{p}_x^b \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{x,t} E_x^a \\ \bar{\alpha}_y E_y^a \\ \bar{\alpha}_z E_z^a \\ \bar{\alpha}_x E_x^b \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (4.20)$$

Glg. (4.20) läßt sich z.B. mit Hilfe der „Cramerschen Regel“ [258] lösen. Für die x-Komponente des Dipolmoments von Molekül a ergibt sich durch Division der entsprechenden Determinanten und Erweiterung des Bruches mit  $\bar{\alpha}_x / \alpha_{x,t}$ :

$$p_{x,t}^a = \frac{\begin{vmatrix} \bar{\alpha}_x E_x^a & \bar{\alpha}_x U_{xy}^{aa} & \bar{\alpha}_x U_{xz}^{aa} & \bar{\alpha}_x U_{xx}^{ab} & \cdots \\ \bar{\alpha}_y E_y^a & 1 & \bar{\alpha}_y U_{yz}^{aa} & \bar{\alpha}_y U_{yx}^{ab} & \cdots \\ \bar{\alpha}_z E_z^a & \bar{\alpha}_z U_{zy}^{aa} & 1 & \bar{\alpha}_z U_{zx}^{ab} & \cdots \\ \bar{\alpha}_x E_x^b & \bar{\alpha}_x U_{xy}^{ba} & \bar{\alpha}_x U_{xz}^{ba} & 1 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \bar{\alpha}_x / \alpha_{x,t} & \bar{\alpha}_x U_{xy}^{aa} & \bar{\alpha}_x U_{xz}^{aa} & \bar{\alpha}_x U_{xx}^{ab} & \cdots \\ \bar{\alpha}_y U_{yx}^{aa} & 1 & \bar{\alpha}_y U_{yz}^{aa} & \bar{\alpha}_y U_{yx}^{ab} & \cdots \\ \bar{\alpha}_z U_{zx}^{aa} & \bar{\alpha}_z U_{zy}^{aa} & 1 & \bar{\alpha}_z U_{zx}^{ab} & \cdots \\ \bar{\alpha}_x U_{xx}^{ba} & \bar{\alpha}_x U_{xy}^{ba} & \bar{\alpha}_x U_{xz}^{ba} & 1 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix}} \quad (4.21)$$

Durch eine Reihe von Determinantenoperationen und Einführung der mittleren Dipolmomentkomponente  $\bar{p}_x^m$  für die Moleküle auf dem Adsorptionsplatz m (s. Glg. (4.18)), die sich analog zu  $p_{x,t}^a$  mit Hilfe der Cramerschen Regel berechnen läßt, kann man Glg. (4.21) weiter umformen zu:

$$p_{x,t}^a = \frac{\alpha_{x,t} / \bar{\alpha}_x}{1 + (\alpha_{x,t} - \bar{\alpha}_x) Q_s} \cdot \bar{p}_x^m$$

$$\text{mit } Q_s = \frac{1}{\bar{\alpha}_x} \cdot \frac{\begin{vmatrix} 0 & \bar{\alpha}_x U_{xy}^{aa} & \bar{\alpha}_x U_{xz}^{aa} & \bar{\alpha}_x U_{xx}^{ab} & \cdots \\ \bar{\alpha}_y U_{yx}^{aa} & 1 & \bar{\alpha}_y U_{yz}^{aa} & \bar{\alpha}_y U_{yx}^{ab} & \cdots \\ \bar{\alpha}_z U_{zx}^{aa} & \bar{\alpha}_z U_{zy}^{aa} & 1 & \bar{\alpha}_z U_{zx}^{ab} & \cdots \\ \bar{\alpha}_x U_{xx}^{ba} & \bar{\alpha}_x U_{xy}^{ba} & \bar{\alpha}_x U_{xz}^{ba} & 1 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & \bar{\alpha}_x U_{xy}^{aa} & \bar{\alpha}_x U_{xz}^{aa} & \bar{\alpha}_x U_{xx}^{ab} & \cdots \\ \bar{\alpha}_y U_{yx}^{aa} & 1 & \bar{\alpha}_y U_{yz}^{aa} & \bar{\alpha}_y U_{yx}^{ab} & \cdots \\ \bar{\alpha}_z U_{zx}^{aa} & \bar{\alpha}_z U_{zy}^{aa} & 1 & \bar{\alpha}_z U_{zx}^{ab} & \cdots \\ \bar{\alpha}_x U_{xx}^{ba} & \bar{\alpha}_x U_{xy}^{ba} & \bar{\alpha}_x U_{xz}^{ba} & 1 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix}} \quad (4.22)$$

Alle in  $Q_s$  vorkommenden Polarisierbarkeitskomponenten sind „mittlere“ Werte. Die Determinanten in Zähler und Nenner unterscheiden sich darüber hinaus lediglich in einem Element (bei der gewählten Schreibweise handelt es um das Element (1,1)). Unter Berücksichtigung von Glg. (4.18) läßt sich schließlich der folgende Ausdruck ableiten, der zur iterativen Bestimmung von  $\bar{\alpha}_x$  benutzt werden kann. Er entspricht Glg. (25) in [145].

$$\bar{\alpha}_x = \sum_{t=1}^T \frac{c_t \alpha_{x,t}}{1 + (\alpha_{x,t} - \bar{\alpha}_x) Q_s} \quad (4.23)$$

Mit  $\bar{\alpha}_x$  ist die Translationsinvarianz wie oben angedeutet formal wiederhergestellt. Der Wert kann nun zur Berechnung von  $A(\tilde{\nu})$  anstelle von Glg. (4.13) eingesetzt werden. Um vernünftige Ergebnisse zu erhalten, muß ein 2D-Cluster aus typischerweise ( $15 \times 15 = 225$ ) oder mehr Molekülen betrachtet werden, wobei es sich abgesehen von dem Molekül im Zentrum des Clusters um Moleküle mit mittleren Polarisierbarkeiten bzw. Dipolmomenten handelt. Zu lösen ist folglich ein 675-reihiges Gleichungssystem. Wegen der Größe der zu berechnenden Determinanten in Glg. (4.22) läßt sich das Computerprogramm zur Bestimmung von  $\bar{\alpha}_x$  im Gegensatz zum zuvor beschriebenen Monolagenprogramm nicht mehr auf einem handelsüblichen Personalcomputer ausführen. Als Alternative für die Spektrensimulationen stand im Rahmen dieser Arbeit der Vektorrechner des *Regionalen Rechenzentrums für Niedersachsen (RRZN)* zur Verfügung (S400/40, ab Juli 1996 VPP300/4, beide hergestellt von der Fa. *Fujitsu* sowie vertrieben und installiert von der Fa. *Siemens Nixdorf*). Bei den für den Vektorrechner geschriebenen Programmen wurde ausschließlich die Programmiersprache *Fortran* verwendet.

Problematisch ist im Zusammenhang mit der Umsetzung der CPA-Theorie weiterhin, daß bei der iterativen Bestimmung von  $\bar{\alpha}_x$  anhand von Glg. (4.23) nicht immer eine eindeutige Lösung erhalten wird. Je größer die Konzentration  $c_t$  des betrachteten Isotopomers ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß einzelne  $\bar{\alpha}_x$ -Werte im Spektralbereich vor dem ersten Wendepunkt der  $(\text{Im}(\bar{\alpha}_x) \text{ vs. } \tilde{\nu})$ -Kurve bei den Iterationen entsprechend Glg. (4.23) zwischen zwei Werten hin- und herspringen, ohne daß Konvergenz erzielt wird (in Abb. 4.4 sind die sich ergebenden unvollständigen Kurven beispielhaft für eine 80:20 Mischung von  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  und  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  auf NaCl(001) gezeigt). Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher u.a. das „*Newtonsche Näherungsverfahren*“ [258] getestet. Bei der praktischen Umsetzung dieses Verfahrens war die Separation von Real- und Imaginärteil der Polarisierbarkeit  $\bar{\alpha}_x$  entscheidend. Die partiellen Ableitungen der unten definierten Funktionen  $g(\alpha_1, \alpha_2)$  und  $h(\alpha_1, \alpha_2)$  wurden numerisch bestimmt.  $\Phi^{-1}(\alpha_1, \alpha_2)$  stellt die inverse Matrix von  $\Phi(\alpha_1, \alpha_2)$  dar.

$$\bar{\alpha}_x = \alpha_1 + i\alpha_2 \quad \text{und} \quad f(\bar{\alpha}_x) = \sum_{t=1}^T \frac{c_t \alpha_{x,t}}{1 + (\alpha_{x,t} - \bar{\alpha}_x) Q_s} \quad (\text{s. Glg. (4.23)})$$

↓

$$\begin{pmatrix} \alpha_{1,\text{neu}} \\ \alpha_{2,\text{neu}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} - \Phi^{-1}(\alpha_1, \alpha_2) \cdot \begin{pmatrix} g(\alpha_1, \alpha_2) \\ h(\alpha_1, \alpha_2) \end{pmatrix}$$

$$\text{mit} \quad g(\alpha_1, \alpha_2) = \text{Re}[f(\bar{\alpha}_x)] - \alpha_1 \quad (4.24)$$

$$\text{und} \quad h(\alpha_1, \alpha_2) = \text{Im}[f(\bar{\alpha}_x)] - \alpha_2$$

$$\text{sowie} \quad \Phi(\alpha_1, \alpha_2) = \begin{pmatrix} \frac{\partial g(\alpha_1, \alpha_2)}{\partial \alpha_1} & \frac{\partial g(\alpha_1, \alpha_2)}{\partial \alpha_2} \\ \frac{\partial h(\alpha_1, \alpha_2)}{\partial \alpha_1} & \frac{\partial h(\alpha_1, \alpha_2)}{\partial \alpha_2} \end{pmatrix}$$

Leider konnten mit dem beschriebenen Näherungsverfahren die durch direkte Iteration von Glg. (4.23) erhaltenen Resultate nicht nennenswert vervollständigt werden. In den Fällen, in denen die spektralen Abschnitte ohne eindeutige Lösungen nicht zu breit waren, ergab sich die Möglichkeit, die fehlenden Werte zu interpolieren. Auf die CPA-theoretische Berechnung der Spektren von Mischungen, in denen eine Komponente in starkem Überschuß vorliegt, wurde weitgehend verzichtet.

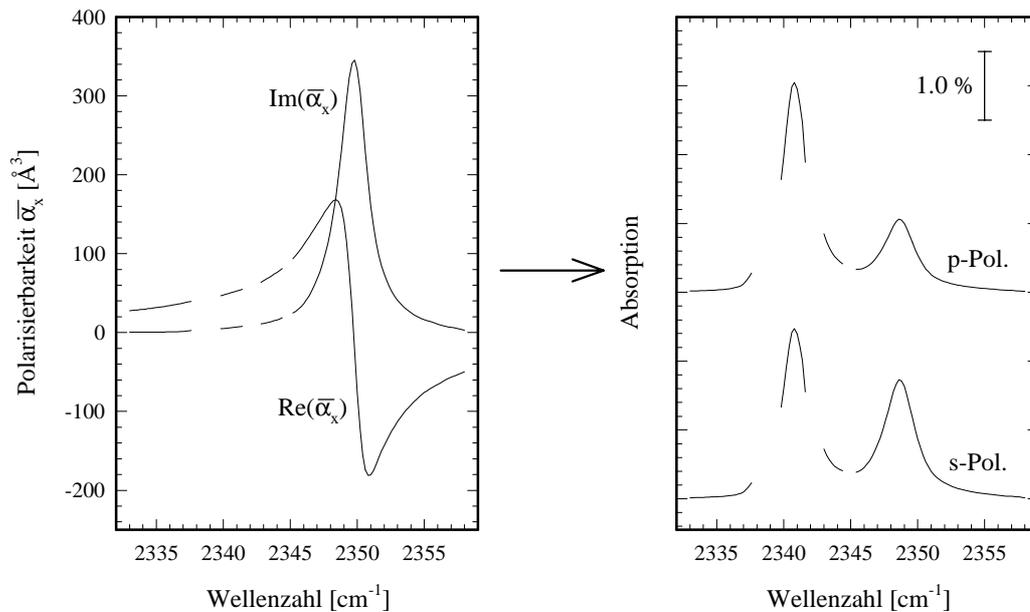


Abb. 4.4: Nach Glg. (4.23) berechnete Polarisierbarkeitskurven und die sich daraus ergebenden IR-Spektren (s- und p-Pol.,  $\alpha = 50^\circ$ ) der  $\nu_3$ -Schwingung einer Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  für eine Mischung aus 80 %  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  u. 20 %  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  (die Berechnungsparameter wurden anhand der bei 80 K gemessenen Spektren optimiert).

### 4.3 Die Korrelationsfeld- oder Davydov-Aufspaltung

Wie sich in zahlreichen IR-Experimenten erwiesen hat [18,36,46,49,62,73], können die Dipol/Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Molekülen in bestimmten hochgeordneten Adsorbaten infolge der Erniedrigung der Symmetrie gegenüber der Gasphase zu zusätzlichen Aufspaltungen der Banden von beobachtbaren Schwingungen führen. Eine qualitative Erklärung dafür wurde am Beispiel der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) bereits in Abschnitt 3.3.1 gegeben. Unter gewissen vereinfachenden Annahmen läßt sich die Größe der sog. Korrelationsfeldaufspaltungen, die auch nach dem russischen Wissenschaftler A.S. Davydov [231] benannt sind, sowie die Polarisationsabhängigkeit der erwarteten Peaks analytisch angeben. Dies soll am Beispiel der  $\nu_3$  und der  $\nu_2$  der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) kurz demonstriert werden.

Nach Rozenbaum [263,264] lassen sich die Peakfrequenzen  $\Omega_h$  der beobachtbaren Eigenschwingungen eines hochgeordneten Adsorbats mit Hilfe der folgenden Eigenwertgleichung bestimmen (die elektronische Polarisierbarkeit  $\tilde{\alpha}_{el}$  wird dabei vernachlässigt):

$$\sum_{m'v'} \Phi_{mv,m'v'} \cdot C_{m'v',h} = \Omega_h^2 \cdot C_{mv,h} \quad (4.25)$$

mit  $\Phi_{mv,m'v'} = \tilde{v}_{0,v}^2 \delta_{mm'} \delta_{vv'} + \sqrt{\alpha_{vib,v} \alpha_{vib,v'}} \cdot (\tilde{v}_{0,v} \tilde{v}_{0,v'}) \cdot \sum_{kl} (U_{kl}^{mm'} \xi_{mv}^k \xi_{m'v'}^l)$

$C_{mv,h}$  beschreibt hier die Komponenten des Eigenvektors  $\vec{C}_h$  der Matrix  $\tilde{\Phi}$  (mit den Elementen  $\Phi_{mv,m'v'}$ ), wobei  $m$  die Nummer des Moleküls in der Elementarzelle angibt, und  $\Omega_h^2$  ist der zugehörige Eigenwert.  $\delta_{ij}$  steht für das *Kronecker*-Symbol ( $\delta_{ij} = 1$  für  $i = j$  bzw.  $\delta_{ij} = 0$  für  $i \neq j$ ).  $U_{kl}^{mm'}$  entspricht dem Element  $(k,l)$  der Wechselwirkungsmatrix im Oberflächenkoordinatensystem nach Glg. (4.15),  $\xi_{mv}^k$  der Komponente  $k$  des Einheitsvektors in Richtung der  $v$ -Achse des jeweiligen moleküleigenen Koordinatensystems nach Glg. (4.19). Über die Eigenvektoren aus Glg. (4.25) erhält man die integralen Absorptionen  $A_h^{int}$ :

$$A_h^{int} = \frac{4 \pi^3 (N / F)}{M \cos \alpha} \cdot \left| \sum_{mv} \sqrt{\alpha_{vib,v}} \tilde{v}_{0,v} (\vec{\epsilon}^{ext} \cdot \vec{\xi}_{mv}) C_{mv,h} \right|^2 \quad (4.26)$$

In dieser Gleichung ist  $\vec{\epsilon}^{ext}$  der Vektor des relativen elektrischen Feldes nach Glg. (4.3) (Kristallvorderseite) bzw. Glg. (4.4) (Kristallrückseite). Im Fall der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) enthält die Adsorbatelementarzelle  $M = 2$  CO<sub>2</sub>-Moleküle, und es sind pro Molekül drei Schwingungsfreiheitsgrade ( $v = x$  für die  $\nu_3$  und  $v = y,z$  für die  $\nu_2$ ) zu berücksichtigen. Daraus folgt,

daß es sich bei  $\tilde{\Phi}$  um eine (6×6)-Matrix handelt (bei Einbeziehung der  $v_1$  erhalte man eine (8×8)-Matrix). Da die Singletonfrequenz der asymmetrischen Streckschwingung viel größer ist als die entsprechenden Werte der beiden (auf der Oberfläche nicht entarteten) Knickschwingungen, kann man die Lösungen von Glg. (4.25) für  $v = x$  bzw.  $v = y, z$  voneinander separieren. Aus  $\tilde{\Phi}$  wird entsprechend für die  $v_3$  die (2×2)-Matrix  $\tilde{\Phi}_x$  und für die  $v_2$  die (4×4)-Matrix  $\tilde{\Phi}_{y,z}$  abgeleitet. Die Matrixelemente, die in  $\tilde{\Phi}$  die Wechselwirkung zwischen der  $v_3$  und den beiden  $v_2$ -Moden beschreiben ( $\Phi_{mv,m'v'}$  mit  $v \neq v'$ , wobei entweder  $v$  oder  $v'$  gleich  $x$  ist), sind in sehr guter Näherung gleich Null. Es läßt sich zeigen, daß in  $\tilde{\Phi}_x$  nur zwei verschiedene Elemente ( $\Phi_{1x,1x} = \Phi_{2x,2x}$  und  $\Phi_{1x,2x} = \Phi_{2x,1x}$ ) vorkommen. Für die asymmetrische Streckschwingung erhält man damit leicht die untenstehenden Eigenwerte  $\Omega_h^2$ , Eigenvektoren  $\bar{C}_{x,h}$  und integralen Absorptionen  $A_h^{\text{int}}$ , die den zwei im Experiment bei Monolagenbedeckung beobachteten  $v_3$ -Banden zuzuordnen sind, sowie die (ungefähre) Größe der Korrelationsfeldaufspaltung  $\Omega_2 - \Omega_1$ .

$$\begin{aligned} \Omega_h^2 &= \Phi_{1x,1x} + (-1)^h \Phi_{1x,2x} \quad \text{mit} \quad h = 1, 2 \\ \Rightarrow \quad \Omega_2 - \Omega_1 &\approx \tilde{v}_{0,x}^{-1} \Phi_{1x,2x} \\ \bar{C}_{x,h} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ (-1)^h \end{pmatrix} \\ A_h^{\text{int}} &= \frac{\pi^3 (N/F)}{\cos \alpha} \alpha_{\text{vib},x} \tilde{v}_{0,x}^2 \left| \bar{\epsilon}^{\text{ext}} \cdot \left[ \bar{\xi}_{1x} + (-1)^h \bar{\xi}_{2x} \right] \right|^2 \end{aligned} \quad (4.27)$$

Die Polarisationsabhängigkeit der Banden wird sofort verständlich, wenn man die Addition bzw. Subtraktion der Vektoren  $\bar{\xi}_{1x}$  und  $\bar{\xi}_{2x}$  in dem Ausdruck für  $A_h^{\text{int}}$  betrachtet.  $\bar{\xi}_{1x}$  und  $\bar{\xi}_{2x}$  unterscheiden sich lediglich im Vorzeichen des Azimuthwinkels  $\varphi$  und damit im Vorzeichen ihrer  $y$ -Komponente (s. Glg. (4.19)). Das bedeutet für die Polarisationsabhängigkeit:

$$\bar{\xi}^+ = \bar{\xi}_{1x} + \bar{\xi}_{2x} = \begin{pmatrix} 2 \cos \vartheta \cos \varphi \\ 0 \\ 2 \sin \vartheta \end{pmatrix}, \quad \bar{\xi}^- = \bar{\xi}_{1x} - \bar{\xi}_{2x} = \begin{pmatrix} 0 \\ 2 \cos \vartheta \sin \varphi \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.28)$$

Die Werte für  $h = 2$  (Addition zu  $\bar{\xi}^+$ ) entsprechen der sog. In-Phase-Schwingung, deren Übergangsdipolmoment zur Oberfläche geneigt ist (die Projektion dieses Dipolmoments auf die Oberfläche ist parallel zur  $x$ -Achse), die Werte für  $h = 1$  (Subtraktion zu  $\bar{\xi}^-$ ) beschreiben die sog. Außer-Phase-Schwingung, die parallel zur  $y$ -Achse polarisiert ist (die  $y$ -Achse des Molekülkoordinatensystems ist per Definition parallel zur Oberfläche).

Die Matrix  $\tilde{\Phi}_{y,z}$  für die  $v_2$  enthält insgesamt acht verschiedene Elemente. Darüber hinaus gilt für die Terme, welche die Wechselwirkungen zwischen den beiden Schwingungsmoden beschreiben,  $\Phi_{1y,1z} = -\Phi_{2y,2z}$  und  $\Phi_{1y,2z} = -\Phi_{2y,1z}$ . Im Detail hat  $\tilde{\Phi}_{y,z}$  folgendes Aussehen:

$$\tilde{\Phi}_{y,z} = \begin{pmatrix} \Phi_{1y,1y} & \Phi_{1y,2y} & \Phi_{1y,1z} & \Phi_{1y,2z} \\ \Phi_{1y,2y} & \Phi_{1y,1y} & -\Phi_{1y,2z} & -\Phi_{1y,1z} \\ \Phi_{1y,1z} & -\Phi_{1y,2z} & \Phi_{1z,1z} & \Phi_{1z,2z} \\ \Phi_{1y,2z} & -\Phi_{1y,1z} & \Phi_{1z,2z} & \Phi_{1z,1z} \end{pmatrix} \quad (4.29)$$

Zur Vereinfachung wird an dieser Stelle der Index  $h$  durch das Indexpaar  $(\lambda, \mu)$  ersetzt, wobei die neuen Indizes die Werte  $+1$  und  $-1$  annehmen können. Damit erhält man nach einigen Umformungen für die Eigenwerte  $\Omega_{\lambda\mu}^2$  und Eigenvektoren  $\vec{C}_{y/z,h}$  als analytische Lösungen:

$$\Omega_{\lambda\mu}^2 = \frac{1}{2} \left[ \Phi_{1y,1y} + \Phi_{1z,1z} + \lambda (\Phi_{1y,2y} - \Phi_{1z,2z}) + \mu \Lambda_\lambda \right]$$

mit  $\Lambda_\lambda = \sqrt{\left[ \Phi_{1y,1y} - \Phi_{1z,1z} + \lambda (\Phi_{1y,2y} + \Phi_{1z,2z}) \right]^2 + 4 \left[ \Phi_{1y,1z} - \lambda \Phi_{1y,2z} \right]^2}$

und  $\lambda = \pm 1, \mu = \pm 1$  (anstatt von  $h$ )

sowie

$$\vec{C}_{y/z,h} = \sqrt{\left| \frac{\Phi_{1y,1z} - \lambda \Phi_{1y,2z}}{2 \Lambda_\lambda D_{\lambda\mu}} \right|} \cdot \begin{pmatrix} D_{\lambda\mu} \\ \lambda D_{\lambda\mu} \\ 1 \\ -\lambda \end{pmatrix} \quad (4.30)$$

$$\text{mit } D_{\lambda\mu} = \frac{\Phi_{1y,1y} - \Phi_{1z,1z} + \lambda (\Phi_{1y,2y} + \Phi_{1z,2z}) + \mu \Lambda_\lambda}{2 (\Phi_{1y,1z} - \lambda \Phi_{1y,2z})}$$

Durch Einsetzen dieser Ausdrücke in Glg. (4.26) ergibt sich schließlich für die integrale Absorption  $A_{\lambda\mu}^{\text{int}}$  der vier bei Monolagenbedeckung beobachtbaren  $v_2$ -Banden:

$$A_{\lambda\mu}^{\text{int}} = \frac{\pi^3 (N/F)}{\cos \alpha} \left| \frac{\Phi_{1y,1z} - \lambda \Phi_{1y,2z}}{\Lambda_\lambda D_{\lambda\mu}} \right| \times \left| \vec{\epsilon}^{\text{ext}} \cdot \left[ \sqrt{\alpha_{\text{vib},y}} \tilde{v}_{0,y} D_{\lambda\mu} (\vec{\xi}_{1y} + \lambda \vec{\xi}_{2y}) + \sqrt{\alpha_{\text{vib},z}} \tilde{v}_{0,z} (\vec{\xi}_{1z} - \lambda \vec{\xi}_{2z}) \right] \right|^2 \quad (4.31)$$

Aus der Analyse von Glg. (4.31) folgt sofort für die Polarisationsabhängigkeit, daß zwei der Banden ( $\lambda = +1, \mu = \pm 1$ ) exakt parallel zur Oberfläche orientierten Übergangsdipolmomenten entsprechen (Außer-Phase-Schwingungen), während die beiden anderen Dipolmomente, die zu ( $\lambda = -1, \mu = \pm 1$ ) gehören, mehr oder weniger stark zur Oberfläche geneigt sind (In-Phase-

Schwingungen, vgl. auch die Diskussion weiter unten in diesem Abschnitt). Nimmt man in nullter Näherung an, daß die durch  $\Phi_{1y,1z}$  und  $\Phi_{1y,2z}$  beschriebenen Wechselwirkungen zwischen den beiden  $\nu_2$ -Moden sehr schwach sind, so läßt sich der Ausdruck für  $\Lambda_\lambda$  in Glg. (4.30) in eine Reihe entwickeln, die gemäß Glg. (4.32) nach dem 2. Glied abgebrochen wird (vgl. [258]). Nach kurzer Umformung und einigen weiteren Näherungen erhält man erwartungsgemäß für die Eigenwerte und integralen Absorptionen Ausdrücke, die den für die  $\nu_3$ -Schwingung abgeleiteten in Glg. (4.27) völlig analog sind. Dadurch wird nachträglich die in Abschnitt 3.3.1 gemachte Vereinfachung, das  $\nu_2$ -Quartett als eine Kombination zweier Korrelationsfeld-Dubletts aufzufassen, gerechtfertigt.

$$\Lambda_\lambda = \sqrt{a^2 + b^2} \approx a + \frac{b^2}{2a} \quad \text{für } b^2 \ll a^2$$

$$\text{mit } a = \Phi_{1y,1y} - \Phi_{1z,1z} + \lambda (\Phi_{1y,2y} + \Phi_{1z,2z}) \quad (4.32)$$

$$\text{und } b = 2 [\Phi_{1y,1z} - \lambda \Phi_{1y,2z}]$$

Die Glgn. (4.27), (4.30) und (4.31) wurden in ein Computerprogramm umgesetzt, um die Peakfrequenzen und integralen Intensitäten im System  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  bei Monolagenbedeckung als Funktion verschiedener struktureller und molekularer Parameter zu berechnen und mit experimentellen sowie anderen theoretischen Ergebnissen zu vergleichen. Zunächst wird an dieser Stelle die asymmetrische  $\nu_3$ -Streckschwingung betrachtet. In Abb. 4.5 sind die berechneten Frequenzen  $\Omega_h$  der Peaks des  $\nu_3$ -Dubletts als Funktion des Neigungswinkels  $\vartheta$  bzw. des Azimuthwinkels  $\varphi$  dargestellt. Die schraffierten Rechtecke entsprechen den von *Kühnemuth* angegebenen Werten  $\vartheta = 25^\circ$  und  $\varphi = 40.5^\circ$  [30], wobei jeweils eine Unsicherheit von  $\pm 5^\circ$  angenommen wurde. Die in der Rechnung verwendete Schwingungspolarisierbarkeit von  $\alpha_{\text{vib},x} = 0.48 \text{ \AA}^3$  ist diejenige von gasförmigem  $\text{CO}_2$ , als Singletonfrequenz  $\tilde{\nu}_{0,x}$  wurde der aus Isotopomerenmischungsexperimenten erhaltene Wert  $2349.0 \text{ cm}^{-1}$  gewählt. Die Schwerpunkte der einzelnen Moleküle innerhalb der Elementarzelle befinden sich schließlich in Anlehnung an theoretische Arbeiten (s. Abschnitt 3.3.2) in der Mitte oberhalb der Verbindungslinie zwischen einem  $\text{Na}^+$ - und einem  $\text{Cl}^-$ -Ion. Von den beiden Peakfrequenzen hängt  $\Omega_2$  (entspricht der In-Phase-Mode  $\nu_3^+$ ) offensichtlich besonders stark von  $\vartheta$  ab, wohingegen  $\Omega_1$  (entspricht der Außer-Phase-Mode  $\nu_3^-$ ) sehr empfindlich auf Variationen von  $\varphi$  reagiert. Man erkennt, daß die theoretisch berechnete Aufspaltung von  $22 \text{ cm}^{-1}$  für die experimentell ermittelten Winkel  $\vartheta$  und  $\varphi$  nach [30] etwa um den Faktor 2 zu groß ist. Eine deutlich bessere Übereinstimmung mit dem Experiment scheint vor allem durch Vergrößerung von  $\vartheta$  auf etwa  $30^\circ$  erreichbar zu sein.

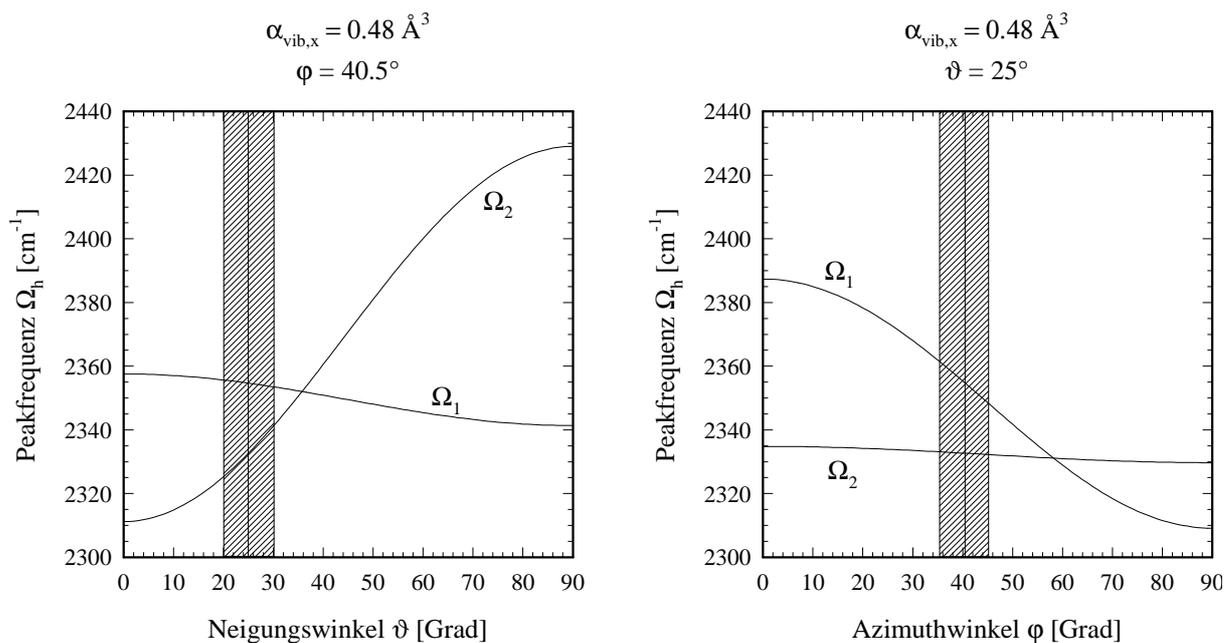


Abb. 4.5:  $\nu_3$ -Peakfrequenzen  $\Omega_h$  nach Glg. (4.27) als Funktion des Neigungswinkels  $\vartheta$  (links) bzw. des Azimuthwinkels  $\varphi$  (rechts) der bei Monolagenbedeckung auf NaCl(001) adsorbierten  $\text{CO}_2$ -Moleküle.

Um die Abweichungen besser zu verstehen, müssen jedoch noch andere mögliche Ursachen diskutiert werden. Die genaue Analyse mit Hilfe der in Abschnitt 4.1 vorgestellten Gleichungen zeigt, daß die mit dem großen Frequenzunterschied begründete Separation von  $\nu_3$  und  $\nu_2$  tatsächlich berechtigt ist, denn die Berücksichtigung der entsprechenden Wechselwirkung führt zu Frequenzshifts von weniger als  $0.3 \text{ cm}^{-1}$ . Erheblich größer ist dagegen der Einfluß der elektronischen Polarisierbarkeit parallel und senkrecht zur Molekülachse. Führt man die der Literatur [199] entnommenen Werte  $\alpha_{\text{el},x} = 4.0 \text{ \AA}^3$  und  $\alpha_{\text{el},y} = \alpha_{\text{el},z} = 2.0 \text{ \AA}^3$  für gasförmiges  $\text{CO}_2$  ein, so verändern sich die Peakfrequenzen von  $2332.7$  und  $2354.7 \text{ cm}^{-1}$  zu  $2322.4$  und  $2348.3 \text{ cm}^{-1}$ . D.h. die Banden erfahren einen deutlichen Rotshift von ca.  $10$  bzw.  $6 \text{ cm}^{-1}$ , und die Aufspaltung wächst um ca.  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Allein mit der Vernachlässigung von  $\tilde{\alpha}_{\text{el}}$  bei der Anwendung von Glg. (4.27) für  $\vartheta = 25^\circ$  und  $\varphi = 40.5^\circ$  läßt sich die Abweichung von der experimentell beobachteten kleineren Aufspaltung demnach nicht erklären, der Einfluß von  $\alpha_{\text{el}}$  ist im Hinblick auf eine quantitative Interpretation der Meßergebnisse aber keineswegs vernachlässigbar. Des weiteren kann es infolge der Wechselwirkung der Moleküle untereinander und mit der Oberfläche zu einer Modifikation der Schwingungspolarisierbarkeit gegenüber der Gasphase kommen. Die Größe der Korrelationsfeldaufspaltung in den IR-Spektren der  $\nu_3$  ist näherungsweise proportional zu  $\alpha_{\text{vib},x}$ , und das bedeutet, daß eine kleinere Aufspaltung in den

gemessenen IR-Spektren im Vergleich zur Theorie eine Verringerung von  $\alpha_{\text{vib},x}$  innerhalb der Monolage impliziert. Allerdings ist im Fall von Physisorption nur eine geringfügige Änderung von  $\alpha_{\text{vib},x}$  zu erwarten, so daß der Einsatz des Gasphasenwertes insgesamt eine recht gute Näherung darstellen dürfte. Will man die Genauigkeit der theoretischen Beschreibung von IR-Spektren mit Hilfe der dynamischen Dipol/Dipol-Kopplung weiter steigern, so muß man zusätzliche Wechselwirkungen wie z.B. Dipol/Quadrupol- und Quadrupol/Quadrupol-Wechselwirkungen mit in die Rechnung einbeziehen. Nach *Kampshoff* [29] bewegt sich der Frequenzshift infolge derartiger Wechselwirkungen in der Größenordnung von  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$  und ist somit wenigstens im Fall der asymmetrischen Streckenschwingung von  $\text{CO}_2$  auf  $\text{NaCl}(001)$  zu vernachlässigen.

In Analogie zu Abb. 4.5 sind in Abb. 4.6 die nach Glg. (4.27) berechneten integralen Absorptionen der Peaks des  $\nu_3$ -Dubletts als Funktion des Neigungswinkels  $\vartheta$  bzw. des Azimuthwinkels  $\varphi$  dargestellt. Für die o.g. Literaturwerte  $\vartheta = 25^\circ$  und  $\varphi = 40.5^\circ$  ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment im Gegensatz zu den Peakfrequenzen recht gut. Da für eine genauere quantitative Interpretation wiederum die Verwendung der Gleichungen aus Abschnitt 4.1 angebracht erscheint, sollen hier nur einige wichtige allgemeine Punkte herausgestellt werden. Erwartungsgemäß ist die Summe der integralen Absorptionen  $\Sigma^{(s)}$  bzw.  $\Sigma^{(p)}$  vom Neigungswinkel  $\vartheta$ , nicht aber vom Azimuthwinkel  $\varphi$  abhängig. Darüber hinaus verschwindet die Bande der Außer-Phase-Schwingung bei beiden Polarisierungen, wenn sich die Moleküle aufrichten, während die Bande der In-Phase-Schwingung bei s-Polarisation gegen Null geht und bei p-Polarisation ihre maximale Intensität erreicht. Hätte der Azimuthwinkel den Wert  $90^\circ$ , so würde man die In-Phase-Schwingung wie z.B. im System  $\text{CO-NaCl}(001)$  [34-36] nur bei p-Polarisation detektieren, dagegen würde im Fall von  $\varphi = 0^\circ$  die Außer-Phase-Schwingung bei beiden Polarisierungen verschwinden. Es sei daran erinnert, daß nach Glg. (4.27) alle integralen Intensitäten proportional zur Schwingungspolarisierbarkeit  $\alpha_{\text{vib},x}$  sind.

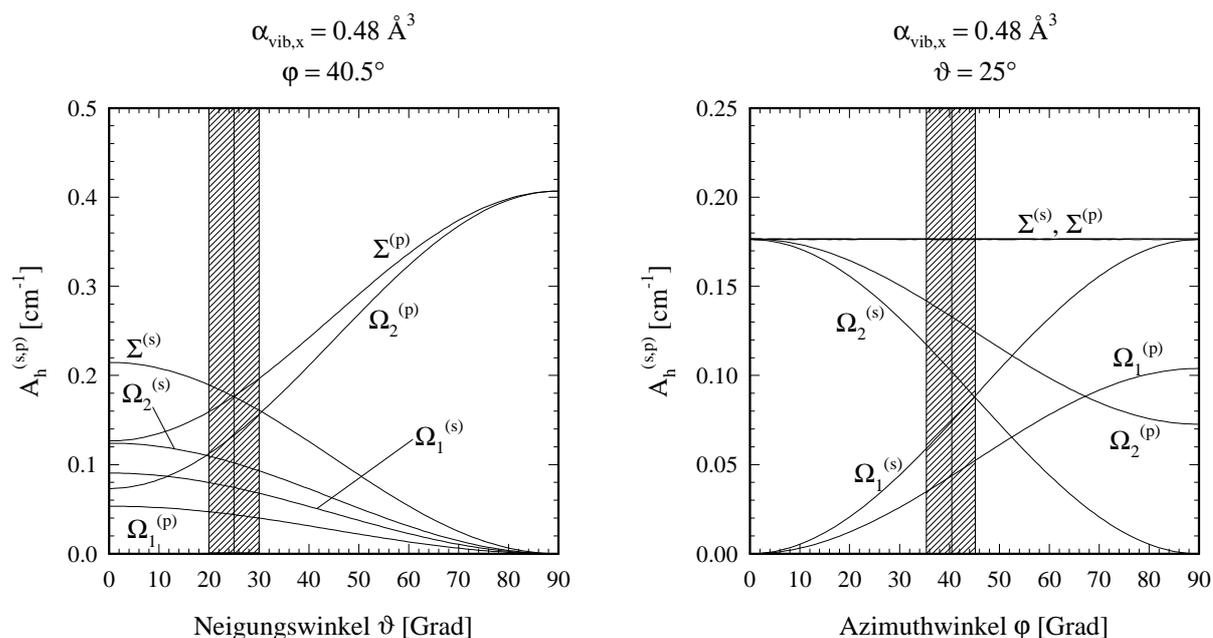


Abb. 4.6: *Integrale Absorptionen  $A_h^{int}$  für die  $\nu_3$ -Schwingung (Einzelpeaks bzw. Summe über beide Peaks) bei s- u. p-Polarisation nach Glg. (4.27) als Funktion des Neigungswinkels  $\vartheta$  (links) bzw. des Azimutwinkels  $\varphi$  (rechts) der bei Monolagenbedeckung auf NaCl(001) adsorbierten  $\text{CO}_2$ -Moleküle.*

Im folgenden soll kurz der Einfluß der verschiedenen Parameter auf die IR-Spektren der  $\nu_2$ -Knickschwingung beschrieben werden. Zu diesem Zweck sind in Abb. 4.7 die nach Glg. (4.30) berechneten Frequenzen der Peaks des  $\nu_2$ -Quartetts (aus Übersichtsgründen mit  $\Omega_3$  bis  $\Omega_6$  bezeichnet) als Funktion des Neigungswinkels  $\vartheta$  bzw. des Azimutwinkels  $\varphi$  der Moleküle dargestellt. Als neue Größen gehen hier die y- und z-Komponente der Schwingungspolarisierbarkeit ( $\alpha_{\text{vib},y} = \alpha_{\text{vib},z} = 0.24 \text{ \AA}^3$  in Anlehnung an die Gasphasenwerte [200]) sowie die mittels Isotopomerenmischungsexperimenten erhaltenen Singletonfrequenzen  $\tilde{\nu}_{0,y} = 660.0 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu}_{0,z} = 655.5 \text{ cm}^{-1}$  [29] ein. Es fällt zunächst auf, daß die Auswirkungen der Veränderung eines der beiden Winkel deutlich geringer sind als bei der  $\nu_3$  (entsprechend stärker ins Gewicht fallen würden Dipol/Quadrupol- und Quadrupol/Quadrupol-Wechselwirkungen von vergleichbarem Ausmaß wie bei der  $\nu_3$ ). Die maximale Aufspaltung beträgt stets weniger als ca.  $15 \text{ cm}^{-1}$ .  $\Omega_5$  zeigt die stärkste Abhängigkeit von  $\vartheta$ , während  $\Omega_3$  am empfindlichsten auf Variationen von  $\varphi$  reagiert. Für die Literaturwerte  $\vartheta = 25^\circ$  und  $\varphi = 40.5^\circ$  stimmt die maximale Aufspaltung von  $10.3 \text{ cm}^{-1}$  gut mit dem Experiment überein. Größere Abweichungen sind dagegen bei den relativen Peakpositionen bzw. den Aufspaltungen zu erkennen. Bemerkenswert ist außerdem, daß offenbar ein besonderer Zusammenhang zwischen den Peaks 5 und 6 besteht, denn die Kurven

für  $\Omega_5$  und  $\Omega_6$  als Funktion von  $\vartheta$  schneiden sich nicht, wie nach ihrem Verlauf zu erwarten wäre. In Abschnitt 8.2 wird sich zeigen, daß es sich in beiden Fällen um In-Phase-Moden handelt, deren Dipolmomente in der Gleitspiegelebene liegen. Das läßt vermuten, daß die speziellen Kurvenverläufe eine Konsequenz von Symmetriebeziehungen sind. Schließlich sei erwähnt, daß laut Rechnung entgegen der Anschauung auch für  $\vartheta = 90^\circ$  vier Absorptionsbanden (mit von Null verschiedener Intensität, vgl. Abb. 4.9) beobachtbar sind. Die Ursache dafür ist in dem Unterschied zwischen den verwendeten Singletonfrequenzen  $\tilde{\nu}_{0,y}$  und  $\tilde{\nu}_{0,z}$  zu suchen, welcher bei senkrecht stehenden  $\text{CO}_2$ -Molekülen in einem realen System nicht auftreten sollte.

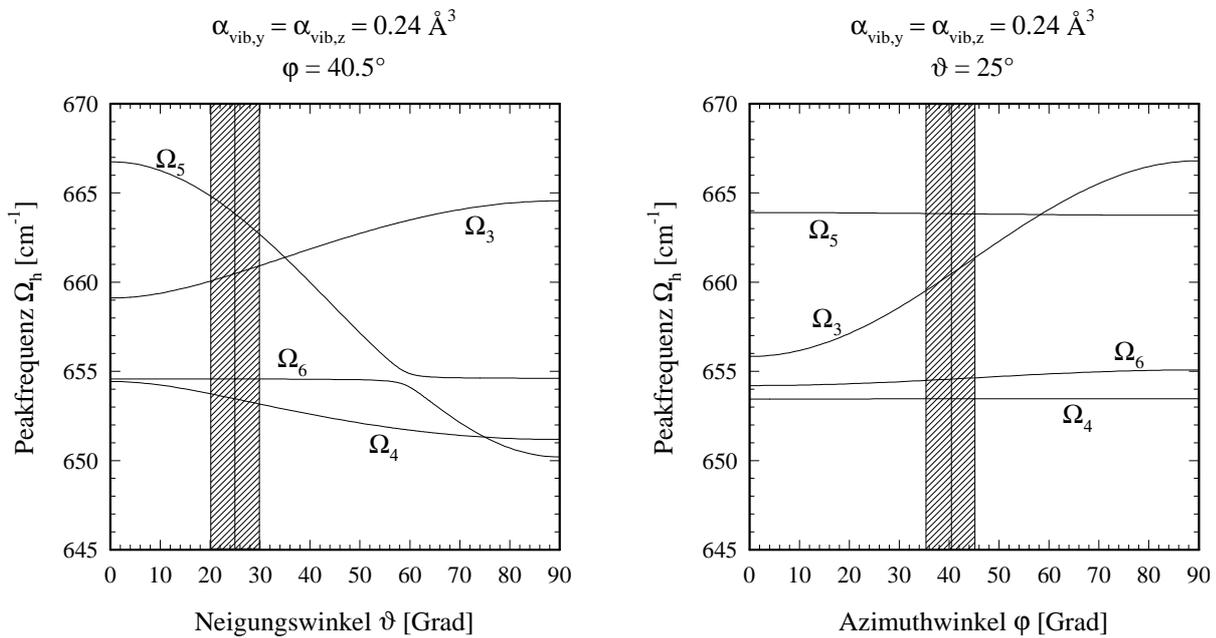


Abb. 4.7:  $\nu_2$ -Peakfrequenzen  $\Omega_h$  nach Glg. (4.30) als Funktion des Neigungswinkels  $\vartheta$  (links) bzw. des Azimutwinkels  $\varphi$  (rechts) der bei Monolagenbedeckung auf  $\text{NaCl}(001)$  adsorbierten  $\text{CO}_2$ -Moleküle.

In Abb. 4.8 sind die nach Glg. (4.30) berechneten Frequenzen der Peaks des  $\nu_2$ -Quartetts als Funktion der Schwingungspolarisierbarkeit  $\alpha_{\text{vib},y}$  bzw.  $\alpha_{\text{vib},z}$  dargestellt. Aus diesen Graphiken kann man vereinfachend ableiten, welche der vier Banden jeweils paarweise zusammengehören, denn zwei Peaks, die ein Korrelationsfelddublett darstellen, sollten für  $\alpha_{\text{vib},y/z} \rightarrow 0 \text{ \AA}^3$  zusammenlaufen, wobei wie bei der  $\nu_3$  eine zur Polarisierbarkeitskomponente näherungsweise proportionale Aufspaltung zu erwarten ist. Das gilt offensichtlich sowohl für  $\Omega_3$  und  $\Omega_6$  als auch für  $\Omega_4$  und  $\Omega_5$ , wobei die Banden 4 und 5 aus den zur Oberfläche geneigten molekularen Dipolmomenten (entsprechen  $\alpha_{\text{vib},z}$ ) hervorgehen. Diese Aussagen stimmen mit den aus Isotopomerenmischungsexperimenten gewonnenen Ergebnissen überein [29].

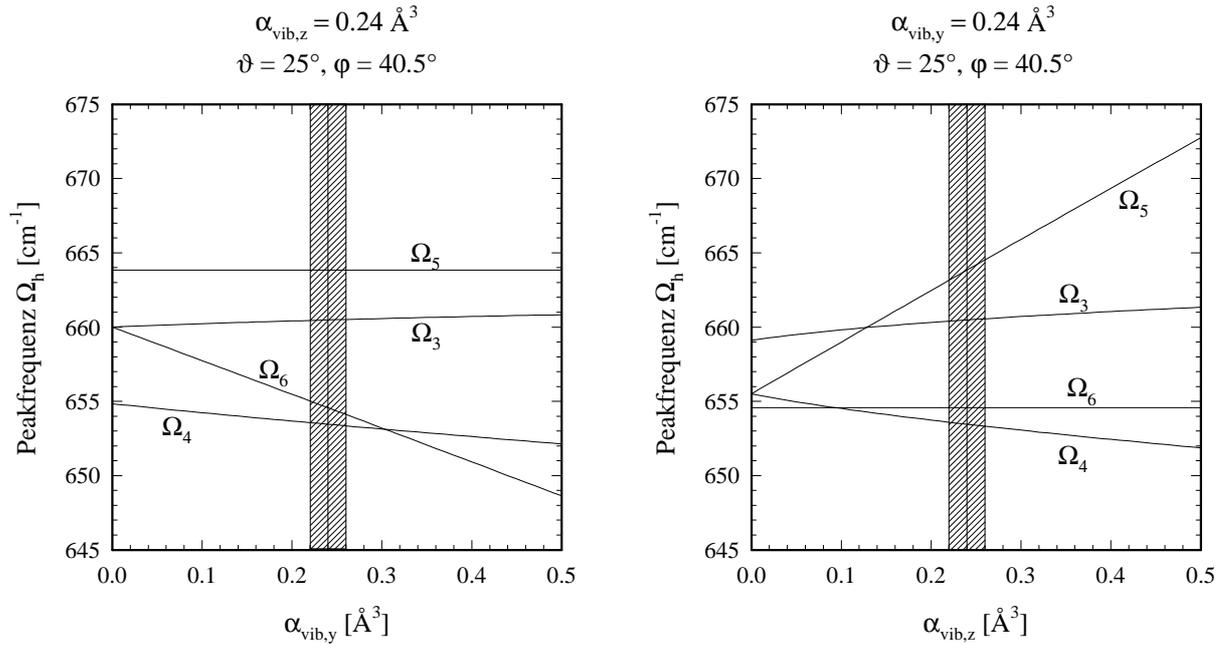


Abb. 4.8:  $\nu_2$ -Peakfrequenzen  $\Omega_h$  nach Glg. (4.30) als Funktion der Schwingungspolarisierbarkeit  $\alpha_{\text{vib},y}$  (links) bzw.  $\alpha_{\text{vib},z}$  (rechts) senkrecht zu den Molekülachsen der bei Monolagenbedeckung auf NaCl(001) adsorbierten  $\text{CO}_2$ -Moleküle.

In Abb. 4.9 sind die nach Glg. (4.31) berechneten integralen Absorptionen der Peaks des  $\nu_2$ -Quartetts bei s- bzw. bei p-Polarisation als Funktion des Neigungswinkel  $\vartheta$  der Moleküle dargestellt. Direkt daraus abgeleitet wurden die  $A_h^{(s)}/A_h^{(p)}$ -Verhältnisse, die in Abb. 4.10 gezeigt sind (zur Interpretation des Verhältnisses der integralen Absorptionen bei s- und p-Polarisation vgl. Abschnitt 4.4). Wie man erkennt, weisen die mit 3 und 4 bezeichneten Banden unabhängig von  $\vartheta$  und in guter Übereinstimmung mit dem Experiment ein  $A_h^{(s)}/A_h^{(p)}$ -Verhältnis von ca. 1.74 auf. Die zugehörigen Dipolmomente sind exakt parallel zur Kristalloberfläche und entsprechen dem Parameter  $\lambda = +1$  nach Glg. (4.30) bzw. (4.31), d.h. es handelt sich um die Außer-Phase-Schwingungen. Von den In-Phase-Schwingungen ( $\lambda = -1$ ) ist diejenige mit der Frequenz  $\Omega_6$  für Neigungswinkel kleiner als  $40^\circ$  ebenfalls näherungsweise parallel zur Oberfläche orientiert, während diejenige mit der Frequenz  $\Omega_5$  wie im Experiment ein  $A_5^{(s)}/A_5^{(p)}$ -Verhältnis deutlich kleiner als Eins entsprechend einem zur Oberfläche geneigten Dipolmoment hat. Bei  $\vartheta = 0^\circ$  ist dieses Dipolmoment exakt senkrecht zur Oberfläche, und die zum Korrelationsfelddublett gehörige Bande Nr. 4 der Außer-Phase-Schwingung verschwindet völlig. Für weiter wachsende  $\vartheta$ -Werte „tauschen“ die beiden Dipolmomente ihre Eigenschaften aus, wobei als Übergangspunkt  $\vartheta \approx 59.5^\circ$  definiert werden kann, da an dieser Stelle das  $A_6^{(s)}/A_6^{(p)}$ -Verhältnis der Bande 6 gleich Null ist und die Kurve für Bande 5 ihren Wendepunkt hat.

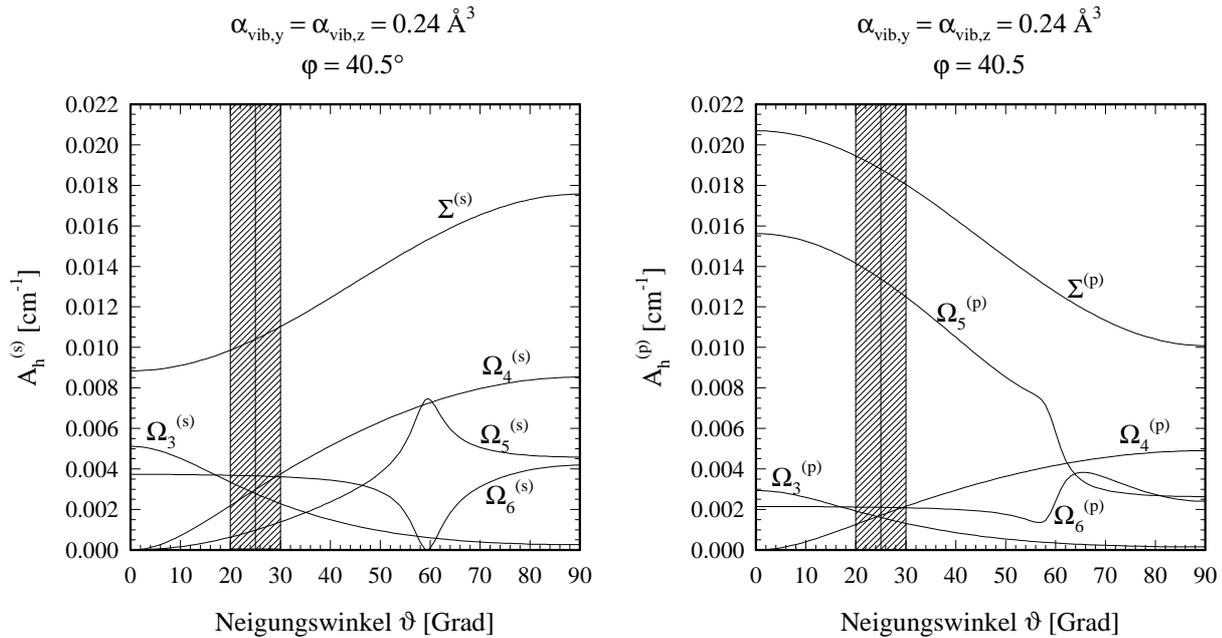


Abb. 4.9: *Integrale Absorptionen  $A_h^{\text{int}}$  für die  $\nu_2$ -Schwingung (Einzelpeaks bzw. Summe über alle vier Peaks) bei s-Polarisation (links) bzw. p-Polarisation (rechts) nach Glg. (4.31) als Funktion des Neigungswinkels  $\vartheta$  der bei Monolagenbedeckung auf NaCl(001) adsorbierten  $\text{CO}_2$ -Moleküle.*

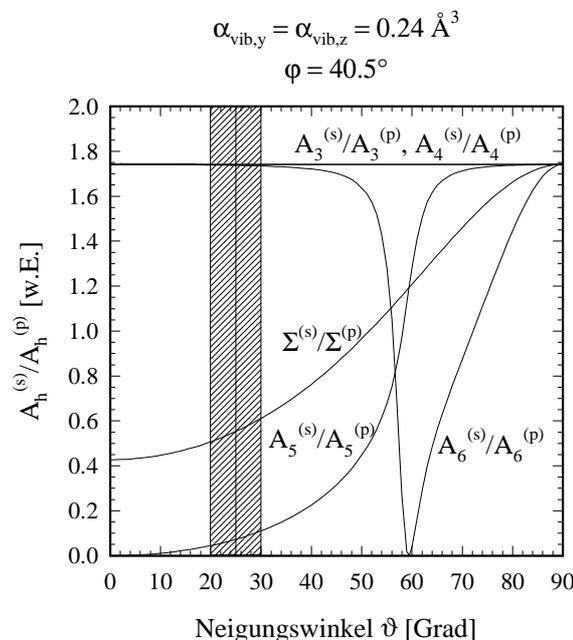


Abb. 4.10: *Verhältnisse der integralen Absorptionen  $A_h^{\text{int}}$  bei s- und p-Polarisation für die  $\nu_2$ -Schwingung (Einzelpeaks bzw. Summe über alle vier Peaks) nach Glg. (4.31) als Funktion des Neigungswinkels  $\vartheta$  der bei Monolagenbedeckung auf NaCl(001) adsorbierten  $\text{CO}_2$ -Moleküle.*

Für sehr große Neigungswinkel gehen wie erwartet alle  $A_h^{(s)}/A_h^{(p)}$ -Kurven gegen den Grenzwert von 1.74 für zur Oberfläche parallele Dipolmomente (Brechungsindex von NaCl:  $n = 1.45$  im Spektralbereich der  $\nu_2$  [207]).

Wie bereits angedeutet wurde in den Glgn. (4.25) bis (4.32) die elektronische Polarisierbarkeit  $\alpha_{el}$  des  $\text{CO}_2$  nicht berücksichtigt. An den in den Kapiteln 4.6 und 7 vorgestellten Ergebnissen der Spektrensimulationen läßt sich jedoch erkennen, daß der Einfluß von  $\alpha_{el}$  auf das elektrische Dipolfeld keineswegs vernachlässigbar ist, sondern sich in deutlichen Peakshifts und Intensitätsveränderungen manifestiert. In der Literatur wird die Wirkung von  $\alpha_{el}$  auf die dynamische Kopplung als „dielectric screening“ (elektronische Abschirmung) bezeichnet [144,145]. Für die asymmetrische  $\nu_3$ -Streckschwingung der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  hat *Kampshoff* analytische Gleichungen zur Bestimmung von Peakfrequenzen und integralen Absorptionen unter Einbeziehung von  $\alpha_{el}$  angegeben [29], die denen von *Persson* und *Ryberg* in [145] bzw. *Mahan* und *Lucas* in [144] sehr ähnlich sind. Vereinfachend wurde bei der Herleitung die dynamische Polarisierbarkeit senkrecht zur  $\text{CO}_2$ -Molekülachse vernachlässigt ( $\alpha_{el,y} = \alpha_{el,z} = 0 \text{ \AA}^3$  und  $\alpha_{vib,y} = \alpha_{vib,z} = 0 \text{ \AA}^3$ ). Dadurch reduziert sich das der  $p(2 \times 1)$ -Struktur mit zwei Molekülen (a und b) pro Elementarzelle entsprechende sechsreihige Gleichungssystem (4.15) in molekül-eigenen Koordinaten auf ein zweireihiges, das sich auf relativ einfache Weise lösen läßt:

$$\begin{aligned}
 p_x^a &= \alpha_x(\tilde{\nu}) \left( \bar{\xi}_x^a \bar{E}^{\text{ext}} - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^K \frac{1 - 3(\bar{\xi}_x^a \bar{n}_{jaa})^2}{r_{jaa}^3} p_x^a - \sum_{j=1}^K \frac{\bar{\xi}_x^a \bar{\xi}_x^b - 3(\bar{\xi}_x^a \bar{n}_{jab})(\bar{\xi}_x^b \bar{n}_{jab})}{r_{jab}^3} p_x^b \right) \\
 p_x^b &= \alpha_x(\tilde{\nu}) \left( \bar{\xi}_x^b \bar{E}^{\text{ext}} - \sum_{j=1}^K \frac{\bar{\xi}_x^b \bar{\xi}_x^a - 3(\bar{\xi}_x^b \bar{n}_{jba})(\bar{\xi}_x^a \bar{n}_{jba})}{r_{jba}^3} p_x^a - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^K \frac{1 - 3(\bar{\xi}_x^b \bar{n}_{jbb})^2}{r_{jbb}^3} p_x^b \right) \\
 \Rightarrow p^\pm(\tilde{\nu}) &= p_x^a \pm p_x^b = \frac{\alpha_x(\tilde{\nu})}{1 + \alpha_x(\tilde{\nu})(U_{xx}^{aa} \pm U_{xx}^{ab})} (\bar{\xi}_x^a \pm \bar{\xi}_x^b) \bar{E}^{\text{ext}} \equiv \alpha_0^\pm(\tilde{\nu}) E_{\text{ext}}^\pm \quad (4.33)
 \end{aligned}$$

$p^+(\tilde{\nu})$  entspricht hier dem zur Oberfläche geneigten Dipolmoment der In-Phase-Schwingung,  $p^-(\tilde{\nu})$  dem zur Oberfläche parallelen Dipolmoment der Außer-Phase-Schwingung (vgl. die Erläuterungen zu Glg. (4.27)).  $\bar{E}^{\text{ext}}$  ist der elektrische Oberflächenfeldvektor im Koordinatensystem der Oberfläche. Wie bei der Herleitung von Glg. (4.27) wurde berücksichtigt, daß  $U_{xx}^{aa} = U_{xx}^{bb}$  und  $U_{xx}^{ab} = U_{xx}^{ba}$  ist. Aus Glg. (4.33) läßt sich unter Vernachlässigung der Dämpfung  $\gamma_{\text{tot}}$  für die Frequenzen der beiden beobachtbaren  $\nu_3$ -Absorptionsbanden folgern:

$$\tilde{\nu}^{\pm} = \tilde{\nu}_{0,x} \sqrt{1 + \frac{\alpha_{\text{vib},x} (U_{xx}^{\text{aa}} \pm U_{xx}^{\text{ab}})}{1 + \alpha_{\text{el},x} (U_{xx}^{\text{aa}} \pm U_{xx}^{\text{ab}})}} \quad (4.34)$$

$$\Rightarrow \Delta\Omega = \tilde{\nu}^{\pm} - \tilde{\nu}_{0,x} \approx \frac{1}{2} \tilde{\nu}_{0,x} \frac{\alpha_{\text{vib},x} (U_{xx}^{\text{aa}} \pm U_{xx}^{\text{ab}})}{1 + \alpha_{\text{el},x} (U_{xx}^{\text{aa}} \pm U_{xx}^{\text{ab}})}$$

Für  $\alpha_{\text{el},x} = 0 \text{ \AA}^3$  geht dieser Ausdruck in denjenigen für die Eigenwerte nach Glg. (4.27) über. Der Frequenzshift  $\Delta\Omega$  wird auch als *Exzitonbandbreite*, das bedeutet Bandbreite der dynamischen Dipol/Dipol-Kopplung, bezeichnet [147]. Je nachdem, ob der Term  $(U_{xx}^{\text{aa}} \pm U_{xx}^{\text{ab}})$  positives oder negatives Vorzeichen hat, ergibt sich für die betrachtete Absorption ein Blau- oder ein Rot-Shift relativ zur Singleton-Wellenzahl  $\tilde{\nu}_{0,x}$ . Der Betrag des Produktes aus  $\alpha_{\text{el},x}$  und  $(U_{xx}^{\text{aa}} \pm U_{xx}^{\text{ab}})$  ist bei vernünftigen Adsorbatstrukturen, d.h. nicht zu kleinen Abständen zwischen den wechselwirkenden Molekülen, kleiner als Eins, so daß der Nenner in Glg. (4.34) positiv bleibt. Hier kommt die bereits angesprochene elektronische Abschirmung zum Ausdruck, denn je nach dem Vorzeichen von  $(U_{xx}^{\text{aa}} \pm U_{xx}^{\text{ab}})$  ist der Nenner größer oder kleiner als Eins, was zu einem zusätzlichen Rot- bzw. Blau-Shift führt. Analoges gilt für die integrale Absorption, die proportional zu  $\alpha_{\text{vib},x}$  ist:

$$A_{\text{int}}^{\pm} \propto \frac{\alpha_{\text{vib},x}}{[1 + \alpha_{\text{el},x} (U_{xx}^{\text{aa}} \pm U_{xx}^{\text{ab}})]^2} \quad (4.35)$$

Wenn  $\alpha_{\text{el},x} \cdot (U_{xx}^{\text{aa}} \pm U_{xx}^{\text{ab}})$  positiv ist, wird  $A_{\text{int}}^{\pm}$  kleiner, für  $\alpha_{\text{el},x} \cdot (U_{xx}^{\text{aa}} \pm U_{xx}^{\text{ab}}) < 0$  ist es umgekehrt. Es läßt sich zeigen, daß die Intensität infolge des Einflusses von  $\alpha_{\text{el},x}$  durchaus um den Faktor 2 variieren kann (vgl. Abschnitt 7.2.1).

#### 4.4 Ableitung von Informationen aus polarisierten IR-Spektren

Um die Ableitung von Informationen wie Adsorptionsgeometrien und Absorptionsquerschnitten aus den gemessenen IR-Spektren und ihrer Polarisationsabhängigkeit zu erleichtern, soll in diesem Abschnitt auf der Grundlage der bisher dargestellten Überlegungen eine Reihe einfacher phänomenologischer Gleichungen entwickelt und am Beispiel der Spektren der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) erläutert werden (vgl. dazu auch die Arbeiten von *Kampshoff* [29], *Kühnemuth* [30] und *Kandel* [66]).

Vereinfachend läßt sich jeder im IR-Spektrum beobachtbaren Bande  $h$  einer Molekülschwingung im Adsorbat ein eigenes Dipolmoment und ein eigener (polarisationsunabhängiger) integraler Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{\text{int},h}$  zuordnen. Näherungsweise gilt im Fall von Physisorbaten für die Summe der Integrale (vgl. Glg. (4.26)):

$$\sum_h \sigma_{\text{int},h} \approx 4 \pi^3 \tilde{\nu}_0^2 \alpha_{\text{vib}} = 3 \sigma_{\text{Gas}} \quad (4.36)$$

$\alpha_{\text{vib}}$  ist hier die Schwingungspolarisierbarkeit,  $\tilde{\nu}_0$  die der Schwingungsfrequenz entsprechende Wellenzahl in der Gasphase (der Faktor 3 auf der rechten Seite der Gleichung ist auf die statistische Orientierung der Moleküle im Gas zurückzuführen). Wiederum wird bei dieser Betrachtung die elektronische Polarisierbarkeit  $\alpha_{\text{el}}$  außer acht gelassen. Ausgehend von „*Fermis Goldener Regel*“ [265,266] kann man für  $\alpha_{\text{vib}}$  den folgenden einfachen Zusammenhang mit dem quantenmechanisch berechenbaren Übergangsdipolmoment  $\langle \vec{\mu}_{\text{vib}} \rangle$  des betrachteten Schwingungsübergangs herstellen:

$$\alpha_{\text{vib}} = \frac{2 |\langle \vec{\mu}_{\text{vib}} \rangle|^2}{h \tilde{\nu}_0 c} \quad (4.37)$$

Für die integrale Absorption  $A_h^{\text{int}}$  der Bande  $h$  mit der Wellenzahl  $\tilde{\nu}_{0,h}$ , gemessen in den Grenzen von  $(\tilde{\nu}_{0,h} - \Delta\tilde{\nu}_h / 2)$  bis  $(\tilde{\nu}_{0,h} + \Delta\tilde{\nu}_h / 2)$  mit der Breite  $\Delta\tilde{\nu}_h$  am Bandenfuß, erhält man in Anlehnung an Glg. (4.26) unter Einführung des die Polarisationsabhängigkeit beschreibenden Terms  $P_{\text{pol},hi}$  und bei Existenz mehrerer Domänen mit den Molenbrüchen  $x_i$  entsprechend Glg. (4.16):

$$A_h^{\text{int}} = \int_{\Delta\tilde{\nu}_h} \left(1 - \frac{I_t(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})}\right) d\tilde{\nu} = \frac{N_h}{F_h \cos \alpha} \sigma_{\text{int},h} \sum_{i=1}^Z x_i P_{\text{pol},hi} \quad (4.38)$$

$$\text{mit } P_{\text{pol},hi} = \left| \vec{\epsilon}^{\text{ext}} \cdot \vec{\xi}_{hi} \right|^2 = \left| \vec{\epsilon}^{\text{ext}} \right|^2 \cdot \left| \vec{e}_{\epsilon^{\text{ext}}} \cdot \vec{\xi}_{hi} \right|^2$$

$\vec{\epsilon}^{\text{ext}}$  ist wie in Glg. (4.26) der Vektor des relativen elektrischen Feldes an der Kristallvorderseite entsprechend Glg. (4.3) bzw. an der Kristallrückseite entsprechend Glg. (4.4) ( $\vec{e}_{\epsilon^{\text{ext}}}$  ist der zugehörige Einheitsvektor),  $\vec{\xi}_{hi}$  stellt den Einheitsvektor in Richtung des der Bande h zugeordneten Dipolmoments innerhalb der Domäne i dar. Der Ausdruck für  $P_{\text{pol},hi}$  soll nun etwas eingehender betrachtet werden. Führt man das Skalarprodukt der beiden Vektoren  $\vec{\epsilon}^{\text{ext}}$  und  $\vec{\xi}_{hi}$  für die einzelnen Komponenten aus, so ergibt sich unter Berücksichtigung der Glgn. (4.3) bis (4.5) sowie Abb. 4.3:

$$P_{\text{pol},hi} = \left| \epsilon_x \xi_{hi}^x + \epsilon_y \xi_{hi}^y + \epsilon_z \xi_{hi}^z \right|^2 \quad (4.39)$$

$$= \left| f_x \cos \vartheta_{hi} \cos \varphi_{hi} \cos \alpha \sin \delta + f_y \cos \vartheta_{hi} \sin \varphi_{hi} \cos \delta + f_z \sin \vartheta_{hi} \sin \alpha \sin \delta \right|^2$$

$$\text{mit } f_x(V) = 1 - r_{12}^p, \quad f_y(V) = 1 + r_{12}^s, \quad f_z(V) = 1 + r_{12}^p \quad (\text{Vorderseite})$$

$$\text{bzw. } f_x(R) = f_z(R) = \sqrt{\frac{p_1}{p_2}} t_{21}^p, \quad f_y(R) = \sqrt{\frac{p_1}{p_2}} t_{21}^s \quad (\text{Rückseite})$$

Offensichtlich ist die praktische Anwendung dieser Gleichung in der vorgestellten Form schwierig. Man erkennt lediglich, daß bei Auftragung der integralen Absorption gegen den Polarisationswinkel  $\delta$  i.allg. ein sinusförmiger Kurvenverlauf zu erwarten ist. In den beiden folgenden Unterabschnitten sollen daher einige Spezialfälle untersucht werden.

#### 4.4.1 Senkrechter Strahlungseinfall ( $\alpha = 0^\circ$ )

Zunächst wird senkrechter Strahlungseinfall ( $\alpha = 0^\circ$ ) vorausgesetzt. Damit vereinfachen sich die Glgn. (4.38) und (4.39) wegen  $\cos \alpha = 1$  und  $\sin \alpha = 0$  erheblich:

$$\begin{aligned}
P_{\text{pol,hi}} &= \left| f_x \cos \vartheta_{\text{hi}} \cos \varphi_{\text{hi}} \sin \delta + f_y \cos \vartheta_{\text{hi}} \sin \varphi_{\text{hi}} \cos \delta \right|^2 \\
&= f_x^2 \cos^2 \vartheta_{\text{hi}} \left| \cos \varphi_{\text{hi}} \sin \delta + \sin \varphi_{\text{hi}} \cos \delta \right|^2 \\
&= f_x^2 \cos^2 \vartheta_{\text{hi}} \sin^2(\varphi_{\text{hi}} + \delta)
\end{aligned} \tag{4.40}$$

mit  $f_x = f_y$

sowie  $f_x(\text{V}) = \frac{2n}{n+1}$  (Vorderseite) und  $f_x(\text{R}) = \frac{2\sqrt{n}}{n+1}$  (Rückseite)

$$\Rightarrow A_{\text{h}}^{\text{int}} = \frac{N_{\text{h}}}{F_{\text{h}}} \sigma_{\text{int,h}} \sum_{i=1}^Z f_x^2 \cdot x_i \cos^2 \vartheta_{\text{hi}} \sin^2(\varphi_{\text{hi}} + \delta)$$

Es sei an dieser Stelle daran erinnert, daß die x-Achse des Oberflächenkoordinatensystems gegenüber der  $\langle 100 \rangle$ -Richtung des Kristalls, auf welche der Polarisationswinkel  $\delta$  bezogen ist, um  $45^\circ$  gedreht ist (vgl. die Abbn. 4.2 und 4.3). Für ein Dipolmoment, dessen Azimutwinkel  $\varphi_{\text{hi}}$  im Oberflächenkoordinatensystem gleich  $0^\circ$  ist (das trifft nach Glg. (4.28) für die In-Phase-Mode der  $\nu_3$  der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  zu), muß daher in Glg. (4.40) der Wert  $45^\circ$  eingesetzt werden. Aufgrund der Vierfach-Symmetrie der  $\text{NaCl}(001)$ -Oberfläche sind für eine Struktur mit pg-Symmetrie vier verschiedene um jeweils  $90^\circ$  gegeneinander gedrehte Domänen denkbar ( $Z = 4$ ), deren Dipolmomente in den Azimutwinkeln  $\varphi_{\text{hi}}$ , nicht aber in den Neigungswinkeln  $\vartheta_{\text{hi}}$  variieren. Einer bestimmten Domäne  $i$  auf der Kristallvorderseite mit dem Azimutwinkel  $\varphi_{\text{hi}}$  entspricht jeweils eine Domäne  $(i + 4)$  auf der Kristallrückseite mit dem gleichen Winkel  $\varphi_{\text{h}(i+4)}$ . Weiter unterscheiden sich nach Glg. (4.28) die Azimutwinkel von In-Phase- und Außer-Phase-Schwingung innerhalb einer Domäne um  $90^\circ$ , so daß man schließlich im Fall der  $\nu_3$  der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  für  $\varphi_{\text{hi}}$  schreiben kann:

$$\varphi_{\text{hi}} = \varphi_{\text{h}0} + (i - 1) \cdot 90^\circ \quad \text{mit } i = 1 \dots 4 \quad \text{sowie } \varphi_0^+ = 45^\circ \quad \text{und } \varphi_0^- = 135^\circ \tag{4.41}$$

Setzt man nun für  $\delta$  den Wert  $0^\circ$  bzw.  $90^\circ$  ein, so ist  $\sin^2(\varphi_{\text{hi}} + \delta)$  stets gleich  $1/2$ . Nach Glg. (4.40) erhält man damit für die integrale Absorption  $A_{\text{h}}^{\text{int}}$  einer nicht zu intensiven Bande durch Addition der Absorptionen von Vorder- und Rückseite des Kristalls den folgenden von der Domänenverteilung unabhängigen Ausdruck:

$$A_{\text{h}}^{\text{int}} = A_{\text{h}}^{\text{int}}(\text{V}) + A_{\text{h}}^{\text{int}}(\text{R}) = \frac{1}{2} \cdot \frac{N}{F} \sigma_{\text{int,h}} \left[ f_x^2(\text{V}) + f_x^2(\text{R}) \right] \cos^2 \vartheta_{\text{h}} \tag{4.42}$$

Kennt man den Neigungswinkel  $\vartheta_h$  des zur Absorption  $h$  gehörigen dynamischen Dipolmoments, so kann man über Glg. (4.42) die Dichte der auf der Oberfläche adsorbierten  $\text{CO}_2$ -Moleküle abschätzen. Zu diesem Zweck muß die Größe des integralen Absorptionsquerschnitts  $\sigma_{\text{int},h}$  berechnet werden. Am einfachsten geschieht das mittels Division der integralen Absorption  $A^+$  der In-Phase-Schwingung durch die integrale Absorption  $A^-$  der Außer-Phase-Schwingung bei  $\delta = 0^\circ$  oder  $\delta = 90^\circ$ . Es ergibt sich:

$$\frac{A^+}{A^-} = \frac{\sigma_{\text{int}}^+ \cos^2 \vartheta^+}{\sigma_{\text{int}}^-} \quad \Rightarrow \quad \frac{\sigma_{\text{int}}^+}{\sigma_{\text{int}}^-} = \frac{1}{\cos^2 \vartheta^+} \cdot \frac{A^+}{A^-} \quad (4.43)$$

In dieser Gleichung wurde für die Außer-Phase-Schwingung bereits der Wert  $\vartheta^- = 0^\circ$  eingesetzt. Mit Glg. (4.36), nach der sich die Summe der integralen Absorptionsquerschnitte näherungsweise über die Schwingungspolarisierbarkeit der  $\text{CO}_2$ -Moleküle in der Gasphase bestimmen läßt ( $\sigma_{\text{int}}^+ + \sigma_{\text{int}}^- = 4\pi^3 \tilde{\nu}_0^2 \alpha_{\text{vib}}$ ), kann Glg. (4.43) nach  $\sigma_{\text{int}}^+$  bzw.  $\sigma_{\text{int}}^-$  aufgelöst und das Ergebnis in Glg. (4.42) verwendet werden.

Eine erhebliche Vereinfachung von Glg. (4.40) ist auch für die speziellen Polarisationswinkel  $\delta = 45^\circ$  und  $\delta = 135^\circ$  zu erwarten, da in diesen Fällen  $\sin^2(\varphi_{hi} + \delta)$  gleich Eins bzw. Null wird. Man erfaßt dabei mit einer bestimmten Absorptionsbande jeweils genau eine von zwei Domänensorten A und B (um  $180^\circ$  gegeneinander gedrehte Domänen lassen sich bei senkrechtem Strahlungseinfall nicht voneinander unterscheiden). In der Kurve  $A_h^{\text{int}}$  vs.  $\delta$  ist entsprechend ein Minimum bzw. Maximum zu finden. Für die integrale Absorption einer nicht zu intensiven Bande ergibt sich Glg. (4.44):

$$A_h^{\text{int}} = A_h^{\text{int}}(\text{V}) + A_h^{\text{int}}(\text{R}) \\ = \frac{N}{F} \sigma_{\text{int},h} \cos^2 \vartheta_h \cdot \left[ f_x^2(\text{V}) \sum_{i=1}^4 x_i \sin^2(\varphi_{hi} + \delta) + f_x^2(\text{R}) \sum_{i=5}^8 x_i \sin^2(\varphi_{hi} + \delta) \right]$$

$$\text{mit} \quad \sum_{i=1}^4 x_i = 1 \quad \text{und} \quad \sum_{i=5}^8 x_i = 1$$

$$\Rightarrow \quad A_h^{\text{int}}(45^\circ) = \frac{N}{F} \sigma_{\text{int},h} \cos^2 \vartheta_h \cdot [f_x^2(\text{V}) x_A(\text{V}) + f_x^2(\text{R}) x_A(\text{R})]$$

$$A_h^{\text{int}}(135^\circ) = \frac{N}{F} \sigma_{\text{int},h} \cos^2 \vartheta_h \cdot [f_x^2(\text{V}) x_B(\text{V}) + f_x^2(\text{R}) x_B(\text{R})]$$

$$\text{mit} \quad x_A(\text{V}) = x_1 + x_3 \quad , \quad x_B(\text{V}) = x_2 + x_4 \quad , \\ x_A(\text{R}) = x_5 + x_7 \quad , \quad x_B(\text{R}) = x_6 + x_8$$

Bildet man das Verhältnis der integralen Absorptionen  $A_h^{\text{int}}(45^\circ)/A_h^{\text{int}}(135^\circ)$ , so läßt sich durch einfache Umformung unter Berücksichtigung der Ausdrücke für  $f_x(\text{V})$  und  $f_x(\text{R})$  aus Glg. (4.40) für die Domänenverteilung ableiten:

$$\frac{A_h^{\text{int}}(45^\circ)}{A_h^{\text{int}}(45^\circ) + A_h^{\text{int}}(135^\circ)} = \frac{n x_A(\text{V}) + x_A(\text{R})}{n + 1} \quad (4.45)$$

$$\text{mit } x_A(\text{V}) = 1 - x_B(\text{V}) \quad \text{und} \quad x_A(\text{R}) = 1 - x_B(\text{R})$$

Gewöhnlich wird die Domänenverteilung auf der Kristallvorderseite von derjenigen auf der Kristallrückseite abweichen. Eine Unterscheidung der beiden Verteilungen kann man nur dann treffen, wenn der Kristall einseitig belegt wird, was sich bei vorsichtiger Dosierung mit Hilfe einer direkt auf die Probe gerichteten Kapillare bewerkstelligen läßt. Nimmt man stark vereinfachend an, daß die Verteilungen auf Vorder- und Rückseite gleich sind ( $x_A(\text{V}) = x_A(\text{R})$ ), so wird Glg. (4.45) zusätzlich unabhängig vom Brechungsindex  $n$ :

$$x_A = \frac{A_h^{\text{int}}(45^\circ)}{A_h^{\text{int}}(45^\circ) + A_h^{\text{int}}(135^\circ)} \quad \text{mit } x_A = 1 - x_B \quad (4.46)$$

Der Neigungswinkel  $\vartheta^+$  des dynamischen Dipolmoments der In-Phase-Schwingung, der z.B. in Glg. (4.43) benötigt wird, läßt sich nicht aus IR-Messungen bei senkrechtem Strahlungseinfall bestimmen, da der Vektor des elektrischen Feldes in diesem Fall wie ausgeführt keine z-Komponente besitzt. Das gilt analog für den Neigungswinkel  $\vartheta$  der  $\text{CO}_2$ -Molekülachse. Eine Aussage läßt sich jedoch über den Winkel  $2\varphi_0$  zwischen den Oberflächenprojektionen der  $\text{CO}_2$ -Moleküle innerhalb der Elementarzelle treffen. Die direkte Bestimmung von  $\varphi_0$  erfolgt anhand des Singulettts der  $\nu_3$  des schwingungsentkoppelten  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Isotopomers in der natürlichen Mischung. Dabei ist zu berücksichtigen, daß den vier möglichen Domänen auf einer Oberfläche acht translatorisch inäquivalente Molekülanordnungen entsprechen. Aus Glg. (4.40) erhält man Glg. (4.47) für die integrale Absorption  $A_S^{\text{int}}$  des Singulettts (vgl. Glg. (4.44)):

$$A_S^{\text{int}} = A_S^{\text{int}}(\text{V}) + A_S^{\text{int}}(\text{R})$$

$$= \frac{N'}{F} \sigma_{\text{int},S} \cos^2 \vartheta \cdot \left[ f_x^2(\text{V}) \sum_{i=1}^8 x_i' \sin^2(\varphi_i + \delta) + f_x^2(\text{R}) \sum_{i=9}^{16} x_i' \sin^2(\varphi_i + \delta) \right]$$

$$\text{mit } x_i' = x_{i+4}' = \frac{1}{2} x_i \quad (i = 1..4) \quad \text{und} \quad x_i' = x_{i+4}' = \frac{1}{2} x_{i-4} \quad (i = 9..12)$$

$$\text{sowie} \quad \sum_{i=1}^4 x_i' = \sum_{i=5}^8 x_i' = \sum_{i=9}^{12} x_i' = \sum_{i=13}^{16} x_i' = \frac{1}{2}$$

$N'/F$  ist hier die Flächendichte der adsorbierten  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Moleküle,  $\sigma_{\text{int},S}$  der zugehörige integrale Absorptionsquerschnitt. Die Werte für  $x_i$  entsprechen den Molenbrüchen aus Glg. (4.44). Für die Azimutwinkel  $\varphi_i$  der verschiedenen Moleküle, welche wiederum im Gegensatz zu  $\varphi_0$  auf die  $\langle 100 \rangle$ -Richtung bezogen sind, gelten im Fall der  $p(2 \times 1)$ -Struktur mit  $pg$ -Symmetrie folgende Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} \varphi_i &= \varphi_0 + 45^\circ + (i-1) \cdot 90^\circ \\ \varphi_{i+4} &= i \cdot 90^\circ - \varphi_0 - 45^\circ \end{aligned} \right\} \text{ jeweils mit } i=1..4 \text{ bzw. } i=9..12 \quad (4.48)$$

Setzt man in Glg. (4.47) für  $\delta$  die Werte  $45^\circ$  bzw.  $135^\circ$  ein, so ergibt sich nach einigen einfachen Umformungen für die integrale Absorption:

$$\begin{aligned} A_S^{\text{int}}(45^\circ) &= \frac{N'}{F} \sigma_{\text{int},S} f_x^2(V) \cos^2 \vartheta \cdot [x_A(V) \cos^2 \varphi_0 + x_B(V) \sin^2 \varphi_0] \\ &\quad + \frac{N'}{F} \sigma_{\text{int},S} f_x^2(R) \cos^2 \vartheta \cdot [x_A(R) \cos^2 \varphi_0 + x_B(R) \sin^2 \varphi_0] \\ A_S^{\text{int}}(135^\circ) &= \frac{N'}{F} \sigma_{\text{int},S} f_x^2(V) \cos^2 \vartheta \cdot [x_B(V) \cos^2 \varphi_0 + x_A(V) \sin^2 \varphi_0] \\ &\quad + \frac{N'}{F} \sigma_{\text{int},S} f_x^2(R) \cos^2 \vartheta \cdot [x_B(R) \cos^2 \varphi_0 + x_A(R) \sin^2 \varphi_0] \end{aligned} \quad (4.49)$$

$$\begin{aligned} \text{mit } x_A(V) &= \sum_{i=1}^4 x_{2i-1}' \quad \text{und} \quad x_B(V) = \sum_{i=1}^4 x_{2i}' \\ \text{sowie } x_A(R) &= \sum_{i=5}^8 x_{2i-1}' \quad \text{und} \quad x_B(R) = \sum_{i=5}^8 x_{2i}' \end{aligned}$$

Die Molenbrüche  $x_A(V)$ ,  $x_B(V)$ ,  $x_A(R)$  und  $x_B(R)$  entsprechen exakt den in Glg. (4.44) definierten Werten. Die Bildung des Verhältnisses  $A_S^{\text{int}}(45^\circ)/A_S^{\text{int}}(135^\circ)$  führt schließlich zum Winkel  $\varphi_0$  (Glg. (4.50)). Die Berechnung setzt nichts weiter voraus als die vorherige Ermittlung der Domänenverteilung aus den Ergebnissen der gleichen Meßreihe, wobei abermals vereinfachend die gleiche Verteilung auf Vorder- und Rückseite des Kristalls angenommen wird. Ein entscheidender Nachteil ist allerdings, daß die geringe Signalintensität des betrachteten  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Singulett ein schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis mit sich bringt, was zu relativ großen Fehlern bei der Integration und der anschließenden Auswertung führt.

$$\frac{A_S^{\text{int}}(45^\circ)}{A_S^{\text{int}}(135^\circ)} = \frac{[n x_A(\text{V}) + x_A(\text{R})] \cos^2 \varphi_0 + [n x_B(\text{V}) + x_B(\text{R})] \sin^2 \varphi_0}{[n x_B(\text{V}) + x_B(\text{R})] \cos^2 \varphi_0 + [n x_A(\text{V}) + x_A(\text{R})] \sin^2 \varphi_0}$$

$$\left( \frac{A_S^{\text{int}}(45^\circ)}{A_S^{\text{int}}(135^\circ)} = \frac{x^*}{1 - x^*} \right.$$

$$\left. \text{mit } (n+1)x^* \equiv [n x_A(\text{V}) + x_A(\text{R})] \cos^2 \varphi_0 + [n x_B(\text{V}) + x_B(\text{R})] \sin^2 \varphi_0 \right)$$

$$\Rightarrow \frac{A_S^{\text{int}}(45^\circ)}{A_S^{\text{int}}(135^\circ)} = \frac{[n x_A(\text{V}) + x_A(\text{R})] + [n x_B(\text{V}) + x_B(\text{R})] \tan^2 \varphi_0}{[n x_B(\text{V}) + x_B(\text{R})] + [n x_A(\text{V}) + x_A(\text{R})] \tan^2 \varphi_0}$$

$$\Rightarrow \varphi_0 = \arctan \sqrt{\frac{[n x_A(\text{V}) + x_A(\text{R})] - \frac{A_S^{\text{int}}(45^\circ)}{A_S^{\text{int}}(135^\circ)} [n x_B(\text{V}) + x_B(\text{R})]}{\frac{A_S^{\text{int}}(45^\circ)}{A_S^{\text{int}}(135^\circ)} [n x_A(\text{V}) + x_A(\text{R})] - [n x_B(\text{V}) + x_B(\text{R})]}}$$

$$\Rightarrow \varphi_0 = \arctan \sqrt{\frac{x_A - \frac{A_S^{\text{int}}(45^\circ)}{A_S^{\text{int}}(135^\circ)} x_B}{\frac{A_S^{\text{int}}(45^\circ)}{A_S^{\text{int}}(135^\circ)} x_A - x_B}} \quad \text{mit } \begin{cases} x_A = x_A(\text{V}) = x_A(\text{R}) \\ x_B = x_B(\text{V}) = x_B(\text{R}) \end{cases}$$

Um das Problem der geringen Signalintensitäten zu umgehen, muß man notwendigerweise auf die intensiven Signale von In-Phase- ( $A^+$ ) und Außer-Phase-Schwingung ( $A^-$ ) des Korrelationsfelddubletts zurückgreifen, welche anhand von Glg. (4.44) beschrieben werden. Die integralen Absorptionen sind allerdings nicht explizit von den Azimutwinkeln der einzelnen Moleküle abhängig. Als konkretes Modell muß man daher die Vektor-Addition bzw. -Subtraktion der dynamischen Moleküldipole zu In-Phase- bzw. Außer-Phase-Schwingung, wie sie in Glg. (4.28) (mit  $\varphi = \varphi_0$ ) zum Ausdruck kommt, in die Rechnung hineinstecken. Nach den Glgn. (4.36) und (4.37) ist das Quadrat des Dipolmomentbetrags  $|\bar{\mu}^{+/-}|$ , multipliziert mit der Schwingungsfrequenz  $\tilde{\nu}^{+/-}$ , proportional zum Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{\text{int}}^{+/-}$ . Unter Verwendung von Glg. (4.43), die für  $\delta = 0^\circ$  bzw.  $\delta = 90^\circ$  abgeleitet worden ist, sich z.B. aber auch nach Division von  $A^+(45^\circ)$  durch  $A^-(135^\circ)$  entsprechend Glg. (4.44) ergibt, erhält man unabhängig von der Domänenverteilung:

$$\frac{\sigma_{\text{int}}^+}{\sigma_{\text{int}}^-} = \frac{1}{\cos^2 \vartheta^+} \cdot \frac{A^+(45^\circ)}{A^-(135^\circ)} \quad \Rightarrow \quad \frac{\tilde{\nu}^+ |\bar{\mu}^+|^2}{\tilde{\nu}^- |\bar{\mu}^-|^2} = \frac{1}{\cos^2 \vartheta^+} \cdot \frac{A^+(45^\circ)}{A^-(135^\circ)} \quad (4.51)$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\tilde{\nu}^+ (\cos^2 \vartheta \cos^2 \varphi_0 + \sin^2 \vartheta)}{\tilde{\nu}^- \cos^2 \vartheta \sin^2 \varphi_0} = \frac{1}{\cos^2 \vartheta^+} \cdot \frac{A^+(45^\circ)}{A^-(135^\circ)}$$

In dieser recht kompliziert wirkenden Gleichung treten als Unbekannte die beiden Neigungswinkel  $\vartheta$  und  $\vartheta^+$  auf. Für den Zusammenhang zwischen diesen Winkeln lässt sich unter Benutzung des o.g. Modells auf einfache Weise die folgende Beziehung ableiten:

$$\cos^2 \vartheta^+ = \frac{\cos^2 \vartheta \cos^2 \varphi_0}{\cos^2 \vartheta \cos^2 \varphi_0 + \sin^2 \vartheta} \quad (4.52)$$

Einsetzen des Ausdrucks für  $\cos^2 \vartheta^+$  in Glg. (4.51) führt sofort zu einer erheblichen Vereinfachung, da die den Neigungswinkel  $\vartheta$  enthaltenden Terme herausfallen:

$$\varphi_0 = \arctan \sqrt{\frac{\tilde{\nu}^+ A^-(135^\circ)}{\tilde{\nu}^- A^+(45^\circ)}} \approx \arctan \sqrt{\frac{A^-(135^\circ)}{A^+(45^\circ)}} \quad \text{mit} \quad \tilde{\nu}^+ \approx \tilde{\nu}^- \quad (4.53)$$

#### 4.4.2 Nicht-senkrechter Strahlungseinfall ( $\alpha \neq 0^\circ$ )

Im folgenden soll die integrale Absorption bei nicht-senkrechtem Strahlungseinfall diskutiert werden, um insbesondere die Bestimmung von Neigungswinkeln zu ermöglichen. Damit man zu übersichtlichen Gleichungen gelangt, beschränkt man sich bei dieser Diskussion von vornherein auf spezielle Polarisationsrichtungen, nämlich  $\delta = 0^\circ$  (s-Polarisation) und  $\delta = 90^\circ$  (p-Polarisation). Glg. (4.39) vereinfacht sich für diese Fälle zu

$$P_{\text{pol,hi}} = f_y^2 \cos^2 \vartheta_{\text{hi}} \sin^2 \varphi_{\text{hi}} \quad \text{s-Polarisation} \quad (4.54)$$

$$P_{\text{pol,hi}} = \left| f_x \cos \vartheta_{\text{hi}} \cos \varphi_{\text{hi}} \cos \alpha + f_z \sin \vartheta_{\text{hi}} \sin \alpha \right|^2 \quad \text{p-Polarisation}$$

Durch Einsetzen in Glg. (4.38) und Addition der Absorptionen von Vorder- und Rückseite des Kristalls wie in Glg. (4.42), (4.44) oder (4.47) erhält man für die In-Phase- bzw. die Außer-Phase-Schwingung von  $\text{CO}_2$  adsorbiert auf  $\text{NaCl}(001)$  bei Monolagenbedeckung unter Verwendung der Werte für  $\varphi_i$  entsprechend Glg. (4.41) bei s-Polarisation Glg. (4.55):

$$A_s^+ = \frac{N}{F \cos \alpha} \sigma_{\text{int}}^+ \cos^2 \vartheta^+ \cdot \left[ f_y^2(\text{V}) \sum_{i=1}^4 x_i \sin^2 \varphi_i^+ + f_y^2(\text{R}) \sum_{i=5}^8 x_i \sin^2 \varphi_i^+ \right]$$

$$\Rightarrow A_s^+ = \frac{N}{F \cos \alpha} \sigma_{\text{int}}^+ \cos^2 \vartheta^+ \cdot \frac{1}{2} \left[ f_y^2(\text{V}) + f_y^2(\text{R}) \right]$$

$$A_s^- = \frac{N}{F \cos \alpha} \sigma_{\text{int}}^- \cdot \left[ f_y^2(\text{V}) \sum_{i=1}^4 x_i \sin^2 \varphi_i^- + f_y^2(\text{R}) \sum_{i=5}^8 x_i \sin^2 \varphi_i^- \right] \quad \text{mit} \quad \cos \vartheta^- = 1$$

$$\Rightarrow A_s^- = \frac{N}{F \cos \alpha} \sigma_{\text{int}}^- \cdot \frac{1}{2} \left[ f_y^2(\text{V}) + f_y^2(\text{R}) \right]$$

Damit sind bei s-Polarisation die Ergebnisse für die integralen Absorptionen des Korrelationsfelddubletts in den IR-Spektren der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  völlig unabhängig von der Domänenverteilung. Analog erhält man bei p-Polarisation Glg. (4.56):

– In-Phase-Mode:

$$A_p^+ = \frac{N}{F \cos \alpha} \sigma_{\text{int}}^+ \cdot \left[ \sum_{i=1}^4 x_i \left| f_x(\text{V}) \cos \vartheta^+ \cos \varphi_i^+ \cos \alpha + f_z(\text{V}) \sin \vartheta^+ \sin \alpha \right|^2 \right. \\ \left. + \sum_{i=5}^8 x_i \left| f_x(\text{R}) \cos \vartheta^+ \cos \varphi_i^+ \cos \alpha + f_z(\text{R}) \sin \vartheta^+ \sin \alpha \right|^2 \right]$$

$$\Rightarrow A_p^+ = \frac{N}{F \cos \alpha} \sigma_{\text{int}}^+ \cdot \frac{1}{2} \left[ \left( f_x^2(\text{V}) + f_x^2(\text{R}) \right) \cos^2 \vartheta^+ \cos^2 \alpha \right. \\ \left. + 2 \left( f_z^2(\text{V}) + f_z^2(\text{R}) \right) \sin^2 \vartheta^+ \sin^2 \alpha + \sqrt{2} D_{\text{VR}} \sin 2 \vartheta^+ \sin 2 \alpha \right]$$

$$\text{mit} \quad D_{\text{VR}} = \frac{1}{2} \left[ f_x(\text{V}) f_z(\text{V}) \cdot (x_1 - x_2 - x_3 + x_4) + f_x(\text{R}) f_z(\text{R}) \cdot (x_5 - x_6 - x_7 + x_8) \right] \\ = f_x^2(\text{R}) \cdot (x_1 + x_4 + x_5 + x_8 - 1) \\ \left( f_x(\text{V}) f_z(\text{V}) = f_x(\text{R}) f_z(\text{R}) = f_x^2(\text{R}) \quad \text{und} \quad x_1 - x_2 - x_3 + x_4 = 2(x_1 + x_4) - 1 \right)$$

– Außer-Phase-Mode:

$$A_p^- = \frac{N}{F} \sigma_{\text{int}}^- \cos \alpha \cdot \left[ f_x^2(\text{V}) \sum_{i=1}^4 x_i \cos^2 \varphi_i^- + f_x^2(\text{R}) \sum_{i=5}^8 x_i \cos^2 \varphi_i^- \right] \quad \text{mit} \quad \cos \vartheta^- = 1$$

$$\Rightarrow A_p^- = \frac{N}{F} \sigma_{\text{int}}^- \cos \alpha \cdot \frac{1}{2} \left[ f_x^2(\text{V}) + f_x^2(\text{R}) \right]$$

Die Domänenverteilung beeinflusst auch bei p-Polarisation nur die integrale Absorption der In-Phase-Schwingung  $A_p^+$ . Damit man von den integralen Absorptionsquerschnitten sowie der Teilchendichte unabhängige Ausdrücke bekommt, bildet man zweckmäßig die Verhältnisse  $A_s/A_p$  (Glg. (4.57)):

$$\frac{A_s^+}{A_p^+} = \frac{(f_y^2(\mathbf{V}) + f_y^2(\mathbf{R})) \cos^2 \vartheta^+}{(f_x^2(\mathbf{V}) + f_x^2(\mathbf{R})) \cos^2 \vartheta^+ \cos^2 \alpha + 2(f_z^2(\mathbf{V}) + f_z^2(\mathbf{R})) \sin^2 \vartheta^+ \sin^2 \alpha + C_{VR}}$$

mit  $C_{VR} = \sqrt{2} D_{VR} \sin 2\vartheta^+ \sin 2\alpha$

$$\frac{A_s^-}{A_p^-} = \frac{1}{\cos^2 \alpha} \cdot \frac{f_y^2(\mathbf{V}) + f_y^2(\mathbf{R})}{f_x^2(\mathbf{V}) + f_x^2(\mathbf{R})}$$

Um anhand von Glg. (4.57) für  $A_s^+/A_p^+$  eine Bestimmung von  $\vartheta^+$  durchführen zu können, muß man die Molenbrüche zusammen mit  $\vartheta^+$  experimentell erfassen. Dazu kann man an der gleichen Probe s- und p-polarisierte IR-Spektren bei mindestens zwei verschiedenen Einfallswinkeln aufnehmen. Es ist dann im Prinzip ein zweireihiges Gleichungssystem mit insgesamt zwei Unbekannten ( $\vartheta^+$  und  $(x_1 + x_4 + x_5 + x_8)$ ) zu lösen. Zu beachten ist allerdings, daß man bei Veränderung von  $\alpha$  den Ort der durchstrahlten Fläche etwas verschiebt, weshalb man mit einer geringfügigen Variation der Domänenverteilung und folglich mit Fehlern bei der Auswertung rechnen muß. Im Fall von Domänengleichverteilung ( $x_1 + x_4 = x_5 + x_8 = 0.5$ ) wird  $D_{VR}$  aus Glg. (4.56) und damit auch  $C_{VR}$  aus Glg. (4.57) gleich Null. Die auf diese Weise entstehende Gleichung für die In-Phase-Schwingung ist mit der von *Kampshoff* [29] abgeleiteten Glg. (A.17) für das  $A_s/A_p$ -Verhältnis als Funktion des Neigungswinkels von adsorbierten dynamischen Dipolen in einer hochgeordneten Struktur identisch. Glg. (4.57) für  $A_s^+/A_p^+$  als Funktion von  $\vartheta^+$  ist in Abb. 4.11 für verschiedene Domänenverteilungen graphisch dargestellt. Dabei wurden die Molenbrüche der jeweils um  $90^\circ$  gegeneinander gedrehten Domänen 1 und 4 (Vorderseite) sowie 5 und 8 (Rückseite) zusammengefaßt, denn sie sind bei der vorgegebenen Meßgeometrie spektroskopisch nicht voneinander unterscheidbar.

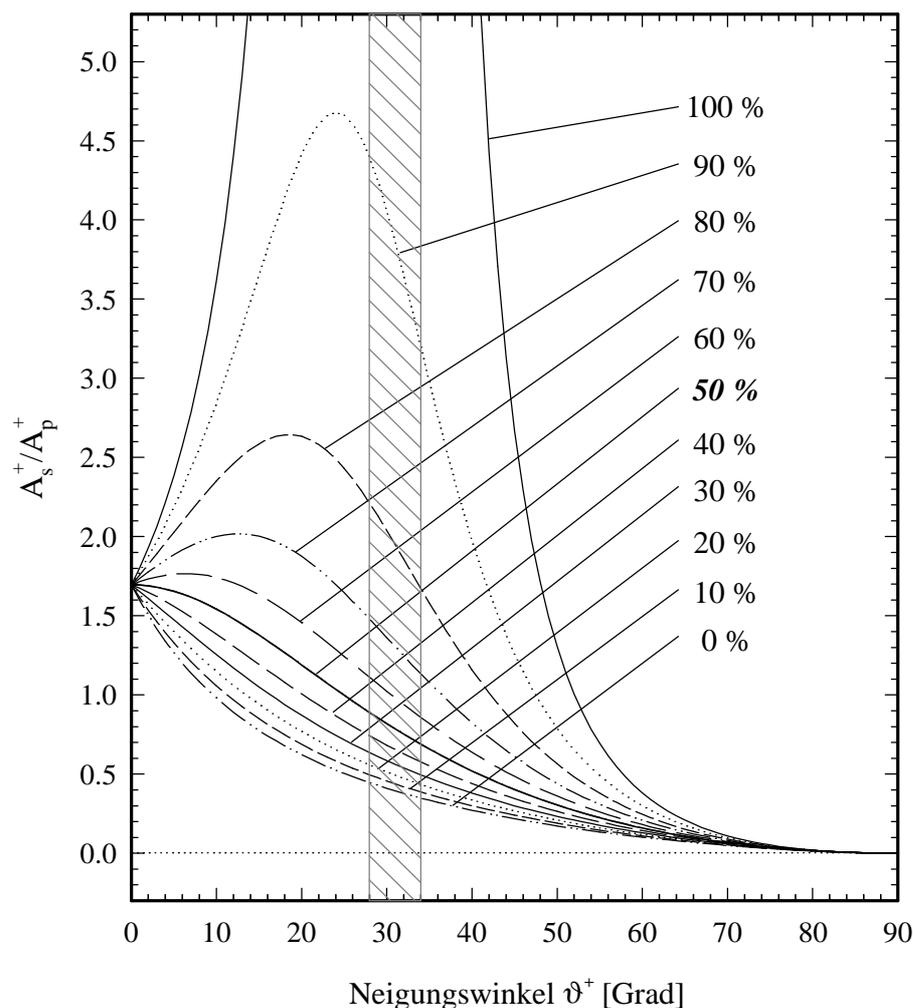


Abb. 4.11: Theoretisches  $A_s^+/A_p^+$ -Verhältnis als Fkt. des Neigungswinkels  $\vartheta^+$  nach Glg. (4.57) für verschiedene Domänenverteilungen (Einfallswinkel  $\alpha = 50^\circ$ , Brechungsindex  $n = 1.52$  für NaCl). Die Prozentangaben entsprechen den Summen der Anteile der Domänen 1, 4, 5 und 8 an der Gesamtbedeckung. Der schraffierte Bereich beschreibt den Neigungswinkel des dynamischen Dipolmoments der In-Phase-Schwingung  $v_3^+$  in der Monolage  $CO_2$ -NaCl(001) nach Kühnemuth [30].

Glg. (4.57) für die Außer-Phase-Schwingung kann man verwenden, um ohne Kenntnis weiterer Parameter das Verhältnis der Quadrate der x- und y-Komponenten des elektrischen Feldes zu bestimmen und so das in Kap. 4.1 vorgestellte Modell für die theoretische Berechnung der elektrischen Feldstärken direkt zu testen. Kühnemuth [30] hat bei  $\alpha = 50^\circ$  einen  $A_s^-/A_p^-$ -Wert von 1.72 gemessen. Daraus ergibt sich  $f_y^2/f_x^2$  zu 0.71, während man mit einem Brechungsindex  $n$  von 1.52 für NaCl bei ca.  $2000\text{ cm}^{-1}$  als theoretischen Wert in guter Übereinstimmung 0.70 errechnet.

Aus  $\vartheta^+$  läßt sich anhand von Glg. (4.52) nach kurzer Umformung der Neigungswinkel  $\vartheta$  der auf der Oberfläche adsorbierten Moleküle ableiten:

$$\vartheta = \arctan(\tan \vartheta^+ \cdot \cos \varphi_0) \quad (4.58)$$

Addiert man zwecks einer alternativen Bestimmung von  $\vartheta$  die integralen Absorptionen von In-Phase- und Außer-Phase-Schwingung nach Glg. (4.55) für s-Pol. bzw. nach Glg. (4.56) für p-Pol., wobei vereinfachend Domänen gleichverteilung angenommen wird, so erhält man:

$$\begin{aligned} A_s^{\text{ges}} &= \frac{1}{2} \frac{N}{F \cos \alpha} \cdot \left[ f_y^2(\text{V}) + f_y^2(\text{R}) \right] \left[ \sigma_{\text{int}}^+ \cos^2 \vartheta^+ + \sigma_{\text{int}}^- \right] \\ A_p^{\text{ges}} &= \frac{1}{2} \frac{N}{F \cos \alpha} \cdot \left[ \left( f_x^2(\text{V}) + f_x^2(\text{R}) \right) \left( \sigma_{\text{int}}^+ \cos^2 \vartheta^+ + \sigma_{\text{int}}^- \right) \cos^2 \alpha \right. \\ &\quad \left. + 2 \left( f_z^2(\text{V}) + f_z^2(\text{R}) \right) \sigma_{\text{int}}^+ \sin^2 \vartheta^+ \sin^2 \alpha \right] \end{aligned} \quad (4.59)$$

Unter Berücksichtigung von Glg. (4.51) lassen sich die Absorptionsquerschnitte  $\sigma_{\text{int}}^+$  und  $\sigma_{\text{int}}^-$  durch den GesamtabSORPTIONSQUERSCHNITT  $\sigma_{\text{int}}^{\text{ges}} = \sigma_{\text{int}}^+ + \sigma_{\text{int}}^-$  ausdrücken, wenn man näherungsweise  $\tilde{v}^+ \approx \tilde{v}^- \approx \tilde{v}_0$  setzt. Mit Glg. (4.52) ergibt sich sofort:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{int}}^+ &= \sigma_{\text{int}}^{\text{ges}} \cdot \left( \cos^2 \vartheta \cos^2 \varphi_0 + \sin^2 \vartheta \right) \\ \text{bzw.} \quad \sigma_{\text{int}}^- &= \sigma_{\text{int}}^{\text{ges}} \cdot \left( \cos^2 \vartheta \sin^2 \varphi_0 \right) \\ \Rightarrow \quad \sigma_{\text{int}}^+ \cos^2 \vartheta^+ + \sigma_{\text{int}}^- &= \sigma_{\text{int}}^{\text{ges}} \cos^2 \vartheta \\ \text{bzw.} \quad \sigma_{\text{int}}^+ \sin^2 \vartheta^+ &= \sigma_{\text{int}}^{\text{ges}} \sin^2 \vartheta \end{aligned} \quad (4.60)$$

Einsetzen dieses Ergebnisses in Glg. (4.59) und Bilden des Verhältnisses  $A_s^{\text{ges}}/A_p^{\text{ges}}$  führt schließlich zu einer vom Absorptionsquerschnitt unabhängigen Gleichung, die, abgesehen von dem eine Domänenungleichverteilung beschreibenden Term  $C_{\text{VR}}$ , dem Ausdruck für  $A_s^+/A_p^+$  in Glg. (4.57) entspricht, wobei  $\vartheta^+$ ,  $A_s^+$  und  $A_p^+$  durch  $\vartheta$ ,  $A_s^{\text{ges}}$  und  $A_p^{\text{ges}}$  ausgetauscht sind.

Der Azimutwinkel  $\varphi_0$  läßt sich unabhängig von der tatsächlichen Domänenverteilung aus den integralen Absorptionen der Banden des Korrelationsfelddoublets in s- und p-Polarisation bei nicht-senkrechttem Strahlungseinfall bestimmen. Die Herleitung von Glg. (4.61) ist derjenigen von Glg. (4.53) analog.

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_{\text{int}}^+}{\sigma_{\text{int}}^-} &= \frac{\cos^2 \alpha}{\cos^2 \vartheta^+} \cdot \frac{A_s^+}{A_p^-} \cdot \frac{f_x^2(\text{V}) + f_x^2(\text{R})}{f_y^2(\text{V}) + f_y^2(\text{R})} \\ \Rightarrow \Rightarrow \quad \varphi_0 &= \arctan \left( \frac{1}{\cos \alpha} \cdot \sqrt{\frac{f_y^2(\text{V}) + f_y^2(\text{R})}{f_x^2(\text{V}) + f_x^2(\text{R})} \cdot \frac{A_p^-}{A_s^+} \cdot \frac{\tilde{v}^+}{\tilde{v}^-}} \right) \end{aligned} \quad (4.61)$$

Zur direkten Ermittlung von  $\vartheta$  wird wie schon bei der Ermittlung des Azimutwinkels  $\varphi_0$  im Fall von  $\alpha = 0^\circ$  die Singulettabsorption des in natürlicher Verdünnung in der Monolage enthaltenen  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Isotopomers herangezogen. Analog zu Glg. (4.47) muß man pro Oberfläche acht verschiedene Molekülanordnungen berücksichtigen. Die Beschränkung auf s- bzw. p-Polarisation resultiert bei nicht-senkrechttem Strahlungseinfall in Glg. (4.62):

$$A_s^S = \frac{N}{F \cos \alpha} \sigma_{\text{int},S} \cos^2 \vartheta \cdot \left[ f_y^2(\text{V}) \sum_{i=1}^8 x_i' \sin^2 \varphi_i + f_y^2(\text{R}) \sum_{i=9}^{16} x_i' \sin^2 \varphi_i \right]$$

$$A_p^S = \frac{N}{F \cos \alpha} \sigma_{\text{int},S} \cdot \left[ \sum_{i=1}^8 x_i' \left| f_x(\text{V}) \cos \vartheta \cos \varphi_i \cos \alpha + f_z(\text{V}) \sin \vartheta \sin \alpha \right|^2 \right. \quad (4.62)$$

$$\left. + \sum_{i=9}^{16} x_i' \left| f_x(\text{R}) \cos \vartheta \cos \varphi_i \cos \alpha + f_z(\text{R}) \sin \vartheta \sin \alpha \right|^2 \right]$$

Mit den Definitionen der Molenbrüche  $x_i'$  und  $x_i$  aus Glg. (4.47) und den  $\varphi_i$ -Werten aus Glg. (4.48) folgt daraus nach einigen Umformungen:

$$A_s^S = \frac{N}{F \cos \alpha} \sigma_{\text{int},S} \cos^2 \vartheta \cdot \frac{1}{2} \left[ f_y^2(\text{V}) + f_y^2(\text{R}) \right]$$

$$A_p^S = \frac{N}{F \cos \alpha} \sigma_{\text{int},S} \cdot \frac{1}{2} \left[ \left( f_x^2(\text{V}) + f_x^2(\text{R}) \right) \cos^2 \vartheta \cos^2 \alpha \right. \quad (4.63)$$

$$\left. + 2 \left( f_z(\text{V}) + f_z(\text{R}) \right) \sin^2 \vartheta \sin^2 \alpha \right. \\ \left. + D_S \sin 2 \vartheta \sin 2 \alpha \left( \cos(\varphi_0 + 45^\circ) + \sin(\varphi_0 + 45^\circ) \right) \right]$$

$$\text{mit} \quad D_S = f_x^2(\text{R}) (x_1 + x_4 + x_5 + x_8 - 1)$$

Die Gleichung für  $A_s^S$  entspricht völlig Glg. (4.55) für die In-Phase-Schwingung, und wenn man in die Gleichung für  $A_p^S$  den Wert  $\varphi_0 = 0^\circ$  einsetzt, erzielt man analog Übereinstimmung mit Glg. (4.56) für die In-Phase-Schwingung. Bildung des Verhältnisses  $A_s^S/A_p^S$  und Auftragung als Funktion von  $\vartheta$  ermöglichen bei bekannter Domänenverteilung wiederum die graphische Auswertung der bei s- und p-Polarisation gemessenen IR-Spektren, sofern man für das Singulett des verdünnten  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Isotopomers ein hinreichend großes Signal/Rausch-Verhältnis beobachtet.

Mit Hilfe des in diesem Abschnitt vorgestellten einfachen Modells lassen sich zahlreiche weitere Gleichungen ableiten, die bei geeigneter Wahl der Parameter auch zur Beschreibung anderer Systeme dienen können. Nach den bisherigen Erkenntnissen handelt es sich z.B. bei der Monolage  $\text{CO}_2\text{-MgO}(001)$  ebenfalls um eine Struktur mit zwei durch eine Gleitspiegelung ineinander überführbaren Molekülen in der primitiven, rechteckigen Elementarzelle, wobei diese

Elementarzelle ( $2\sqrt{2} \times \sqrt{2} \text{ R } 45^\circ$ , vgl. [61,62]) allerdings um  $45^\circ$  gegenüber derjenigen der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  gedreht ist (s. Abschnitt 3.3.1). In Analogie zu Glg. (4.41) muß man hier für die Azimutwinkel  $\varphi^\pm$  von In-Phase- und Außer-Phase-Schwingung ansetzen:

$$\varphi_{hi} = \varphi_{h0} + (i - 1) \cdot 90^\circ \quad \text{mit } i = 1 \dots 4 \quad \text{sowie } \varphi_0^+ = 0^\circ \quad \text{und } \varphi_0^- = 90^\circ \quad (4.64)$$

Theoretisch sollten Domänenverteilungen mittels Variation des Polarisationswinkels  $\delta$  wie bei  $\alpha = 0^\circ$  auch aus Messungen bei nicht-senkrechtem Strahlungseinfall zugänglich sein. Neben der bereits erwähnten Verschiebung der durchstrahlten Fläche bei Veränderung von  $\alpha$  tritt hier im Fall von Polarisationswinkeln, die ungleich  $0^\circ$  und  $90^\circ$  sind und bei denen das Licht aus einem s- und einem p-polarisierten Anteil zusammengesetzt ist, ein weiteres Problem auf: Da der Anteil des reflektierten Lichts bei s- und p-Polarisation unterschiedlich groß ist, wird die Polarisationsrichtung des transmittierten Anteils nach dem Durchtritt durch die betrachtete Grenzfläche verändert [150], so daß das Adsorbat an der Kristallrückseite letztlich mit anders polarisiertem Licht untersucht wird als dasjenige an der Kristallvorderseite. Beispielsweise ist bei einem Einfallswinkel von  $50^\circ$  die Polarisationsrichtung des transmittierten Lichts nach Durchtritt durch die beiden Grenzflächen eines NaCl-Kristalls gegenüber einem Ausgangswert von  $\delta_0 = 45^\circ$  um etwas mehr als  $3^\circ$  gedreht, wie der Abb. 4.12 zu entnehmen ist. Der Effekt liegt insgesamt gerade noch innerhalb der Fehlergrenzen von  $\pm 5^\circ$  bei der Einstellung von  $\delta$  mit dem Polarisator und kann daher näherungsweise vernachlässigt werden.

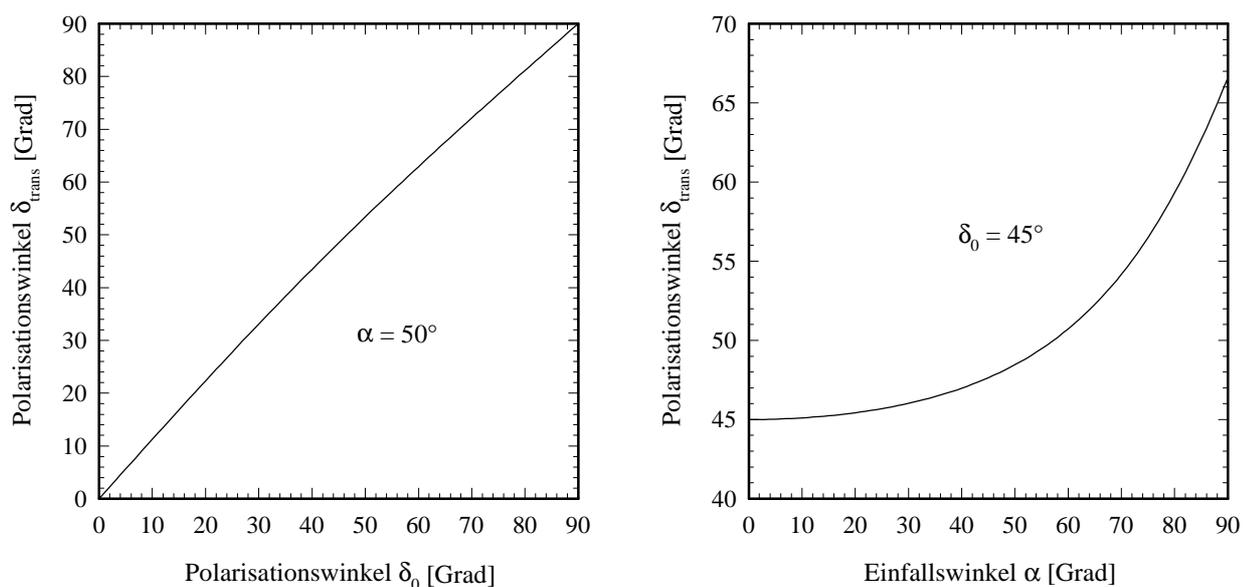


Abb. 4.12: Polarisationswinkel  $\delta_{\text{trans}}$  des transmittierten Lichts nach Durchgang durch einen NaCl-Kristall ( $n = 1.52$ ) als Funktion des Polarisationswinkels  $\delta_0$  (links) bzw. des Einfallswinkels  $\alpha$  (rechts) des einfallenden Lichts (nach [150]).

Zum Abschluß dieses Kapitels soll der interessante Fall diskutiert werden, daß die auf der Oberfläche adsorbierten dynamischen Dipole bei konstanter Flächendichte eine praktisch zufällige Orientierung einnehmen. Zur Berechnung der integralen Absorption muß offensichtlich die Summation über die auftretenden Domänen mit ihren unterschiedlichen Molekülorientierungen durch eine Integration ersetzt werden. Vereinfachend wird dabei angenommen, daß nur eine Absorptionsbande beobachtet wird und daß alle Moleküle den gleichen integralen Absorptionsquerschnitt besitzen. Eine evtl. wirksame dynamische Dipol/Dipol-Kopplung wird vernachlässigt. Unter diesen Bedingungen erhält man aus Glg. (4.38):

$$A^{\text{int}} = \frac{N}{F \cos \alpha} \sigma_{\text{int}} \sum_{i=1}^N x_i P_{\text{pol},i} \quad (4.65)$$

$$\Rightarrow A^{\text{int}} = \frac{N}{F \cos \alpha} \sigma_{\text{int}} \int_0^{2\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} x(\vartheta, \varphi) P_{\text{pol}}(\vartheta, \varphi) \cos \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi$$

Mit  $x(\vartheta, \varphi) = \text{const.} = 1/(4\pi)$ , d.h. unter der Annahme, daß keine Molekülorientierung gegenüber einer anderen bevorzugt ist, folgt daraus unter Berücksichtigung von Glg. (4.54) für s- und p-polarisierte Strahlung Glg. (4.66):

$$A_s^{\text{int}} = \frac{N}{F \cos \alpha} \sigma_{\text{int}} \cdot \frac{1}{4\pi} \left[ f_y^2(\text{V}) + f_y^2(\text{R}) \right] \cdot \int_0^{2\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos^3 \vartheta \sin^2 \varphi \, d\vartheta \, d\varphi$$

$$= \frac{N}{F \cos \alpha} \sigma_{\text{int}} \cdot \frac{1}{3} \left[ f_y^2(\text{V}) + f_y^2(\text{R}) \right]$$

$$A_p^{\text{int}} = \frac{N}{F \cos \alpha} \sigma_{\text{int}} \cdot \frac{1}{4\pi} \left[ \int_0^{2\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \left| f_x(\text{V}) \cos \vartheta \cos \varphi \cos \alpha + f_z(\text{V}) \sin \vartheta \sin \alpha \right|^2 \cos \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \right. \\ \left. + \int_0^{2\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \left| f_x(\text{R}) \cos \vartheta \cos \varphi \cos \alpha + f_z(\text{R}) \sin \vartheta \sin \alpha \right|^2 \cos \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \right]$$

$$= \frac{N}{F \cos \alpha} \sigma_{\text{int}} \cdot \frac{1}{3} \left[ \left( f_x^2(\text{V}) + f_x^2(\text{R}) \right) \cos^2 \alpha + \left( f_z^2(\text{V}) + f_z^2(\text{R}) \right) \sin^2 \alpha \right]$$

$$\Rightarrow \frac{A_s^{\text{int}}}{A_p^{\text{int}}} = \frac{f_y^2(\text{V}) + f_y^2(\text{R})}{\left( f_x^2(\text{V}) + f_x^2(\text{R}) \right) \cos^2 \alpha + \left( f_z^2(\text{V}) + f_z^2(\text{R}) \right) \sin^2 \alpha}$$

Das gleiche Ergebnis für das zu erwartende  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis ergibt sich, wenn man ein Adsorbat aus gleichartigen Molekülen mit isotroper Polarisierbarkeit betrachtet. In diesem Fall sind die Vektoren der induzierten dynamischen Dipolmomente stets parallel zum Vektor

des anregenden elektrischen Feldes. Daher errechnet sich der die Polarisationsabhängigkeit beschreibende Term  $P_{\text{pol}}$  für alle adsorbierten Moleküle einfach aus dem Betragsquadrat des relativen elektrischen Feldes  $\vec{\epsilon}^{\text{ext}}$  nach Glg. (4.3) bzw. (4.4):

$$\begin{aligned} P_{\text{pol}} &= |\vec{\epsilon}^{\text{ext}}|^2 \quad \text{für die Vorder- bzw. Rückseite} \\ \Rightarrow P_{\text{pol,s}} &= f_y^2(\text{V}) + f_y^2(\text{R}) \quad (4.67) \\ P_{\text{pol,p}} &= \left( f_x^2(\text{V}) + f_x^2(\text{R}) \right) \cos^2 \alpha + \left( f_z^2(\text{V}) + f_z^2(\text{R}) \right) \sin^2 \alpha \end{aligned}$$

Ein Adsorbat, das in erster Näherung aus Molekülen mit isotroper Polarisierbarkeit zusammengesetzt sein könnte, ist  $\text{CH}_4\text{-MgO}(001)$ , bei dem man annimmt, daß die tetraedrischen  $\text{CH}_4$ -Moleküle oberhalb einer Mindesttemperatur auf der Kristalloberfläche rotieren [267-269]. Für einen Einfallswinkel von  $45^\circ$  und einen Brechungsindex von 1.685 (MgO bei ca.  $3000 \text{ cm}^{-1}$  [270]) folgt aus Glg. (4.67) ein  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis von 0.63. Demgegenüber wurde für die  $\nu_3$ -Schwingung der Monolage  $\text{CH}_4\text{-MgO}(001)$  bei  $T = 41 \text{ K}$  ein Wert von  $0.50 \pm 0.05$  [69] gemessen. Das theoretische  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis liegt offensichtlich knapp außerhalb der Fehlergrenzen, ist aber von der gleichen Größenordnung, so daß in Anbetracht der gemachten Vereinfachungen die Übereinstimmung als zufriedenstellend zu bezeichnen ist.

Nimmt der Winkel  $\varphi$  einen völlig zufällig Wert an, während  $\vartheta$  für alle Moleküle gleich ist, so erhält der allgemeine Ausdruck für  $A^{\text{int}}$  in Analogie zu Glg. (4.65) die folgende Form:

$$A^{\text{int}} = \frac{N}{F \cos \alpha} \sigma_{\text{int}} \int_0^{2\pi} x(\varphi) P_{\text{pol}}(\vartheta, \varphi) d\varphi \quad \text{mit} \quad x(\varphi) = \text{const.} = \frac{1}{2\pi} \quad (4.68)$$

Man kann sich leicht davon überzeugen, daß die Ausführung der Integration für s- bzw. p-Polarisation unter Berücksichtigung von Glg. (4.54) und die anschließende Bildung des  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnisses zu dem Ausdruck für  $A_s^+/A_p^+$  in Glg. (4.57) mit  $C_{\text{VR}} = 0$  und  $\vartheta^+ = \vartheta$  führt. Hierin zeigt sich abermals die zentrale Bedeutung von Glg. (4.57) bei der Bestimmung der Neigungswinkel von dynamischen Dipolmomenten in hochgeordneten Adsorbaten.

In den nächsten Unterkapiteln werden drei spezielle Probleme der IR-Spektroskopie, die im Hinblick auf die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente relevant sind, theoretisch diskutiert. Im einzelnen handelt es sich um die Temperaturabhängigkeit von IR-Absorptionen, die Grundlagen der Spektroskopie bei Totalreflexion sowie die Spektroskopie bei größeren Strahlungsintensitäten.

## 4.5 Die Phasenrelaxation – ein Ansatz zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit von IR-Spektren

Eines der schwierigsten Probleme bei der theoretischen Beschreibung von IR-Spektren ist die Erfassung der Temperaturabhängigkeit der Linienformen. Die Form von gemessenen Absorptionsbanden ist abhängig von den verschiedenen relevanten Relaxationskanälen sowie vom Ausmaß inhomogener Effekte [271]. Bei den Relaxationskanälen unterscheidet man nun zwei verschiedene Mechanismen, die beide näherungsweise homogene Linienverbreiterungen, d.h. gleichartige Verbreiterungen um eine feste Resonanzfrequenz für jedes einzelne molekulare System, und somit nahezu reine *Lorentz*-Profile zur Folge haben:

1. Energierelaxation (Dämpfung)
2. Phasenrelaxation (Dephasing)

Die inhomogenen Effekte bewirken lediglich eine Überlagerung verschiedener homogener Anteile mit unterschiedlichen Schwingungsfrequenzen, die auftreten, weil die Potentialkurven z.B. infolge von Oberflächendefekten von Molekül zu Molekül mehr oder weniger stark variieren. Das Ergebnis einer solchen Überlagerung ist im einfachsten Fall eine *Gauß*-Kurve (vgl. auch Abschnitt 4.7), i.allg. jedoch eine asymmetrische Absorptionsbande.

Für die Energierelaxation bzw. Dämpfung kommen mehrere Mechanismen in Frage. Die wichtigsten sind im Fall von Adsorption an Oberflächen:

1. spontane Emission bzw. Fluoreszenz
2. Anregung von Phononen des Substrats
3. Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren (ist nur bei Metallen von Bedeutung [272])
4. Anregung der Desorption

Jedem einzelnen dieser Prozesse läßt sich eine Ratenkonstante  $\gamma_{\text{damp},i}$  sowie eine Relaxationszeit bzw. Lebensdauer  $\tau_{\text{damp},i}$  zuordnen. Die Summe der Konstanten  $\gamma_{\text{damp},i}$  ( $\gamma_0$ ) bestimmt die durch die Energierelaxation verursachte (natürliche) Linienbreite  $\Gamma_0$ , welcher die sog. longitudinale Relaxationszeit  $T_1$  entspricht:

$$\Gamma_0 = \frac{1}{2 \pi c \cdot T_1} = \frac{1}{2 \pi c} \cdot \sum_i \frac{1}{\tau_{\text{damp},i}} = \frac{\gamma_0}{\pi c} = \frac{1}{\pi c} \cdot \sum_i \gamma_{\text{damp},i} \quad (4.69)$$

Die sog. Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_{\text{rad}}$  läßt sich direkt aus dem Übergangsdipolmoment  $\langle \vec{\mu}_{\text{vv}'} \rangle$  der adsorbierten Teilchen berechnen [172,273]:

$$\tau_{\text{rad}} = \frac{1}{A_{21}} = \frac{3 h}{64 \pi^4 \tilde{\nu}_0^3 |\langle \vec{\mu}_{\text{vv}'} \rangle|^2} = \frac{3}{32 \pi^4 c \tilde{\nu}_0^4 \alpha_{\text{vib}}} \quad (4.70)$$

In Glg. (4.70) ist  $A_{21}$  der *Einstein*-Koeffizient der spontanen Emission. Die Abschätzung für  $\text{CO}_2$  ergibt mit  $\tilde{\nu}_0 = 2349.1 \text{ cm}^{-1}$  und  $\alpha_{\text{vib}} = 0.48 \text{ \AA}^3$  (vgl. Abschnitt 3.1)  $\tau_{\text{rad}} \approx 2.2 \text{ ms}$ , was einer Halbwertsbreite von  $2.4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$  entspricht. Dieser Wert ist um 7 bis 8 Größenordnungen kleiner als die kleinste bisher in den  $\nu_3$ -Spektren der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  gemessene Halbwertsbreite. Nach [273,274] ist das Verhältnis zwischen den Ratenkonstanten der Phononenanregung und der Fluoreszenz näherungsweise nur von der frequenzabhängigen komplexen Dielektrizitätskonstante  $\hat{\epsilon}(\tilde{\nu}) = \epsilon' + i\epsilon''$  bzw. dem komplexen Brechungsindex des NaCl-Substrats ( $n + ik$ ) und vom Abstand  $d$  der adsorbierten Teilchen von der Oberfläche abhängig (i.allg. ist eine Temperaturabhängigkeit der Phononenanregung nicht auszuschließen):

$$\frac{\gamma_{\text{phon}}}{\gamma_{\text{rad}}} = \frac{\tau_{\text{rad}}}{\tau_{\text{phon}}} = \frac{3 n k}{16 \pi^3 \tilde{\nu}^3 |\hat{\epsilon}(\tilde{\nu}) + 1|^2 d^3} \quad (4.71)$$

Mit  $d = 3.40 \text{ \AA}$  [232] sowie  $\hat{\epsilon}(\tilde{\nu}) \approx n^2$ ,  $n = 1.521$  und  $k = 1.8 \cdot 10^{-9}$  im Spektralbereich der  $\nu_3$ -Schwingung [207] erhält man  $\tau_{\text{phon}} \approx 0.8 \text{ ms}$  bzw. eine Halbwertsbreite von  $6.8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ , welche wie die aus der Fluoreszenz resultierende Halbwertsbreite vernachlässigbar ist. Ähnliches gilt für eine Relaxation aufgrund von Desorptionsprozessen, denn eine Desorption infolge von Bestrahlung mit IR-Licht konnte bis zum heutigen Zeitpunkt nicht nachgewiesen werden. Daher ist anzunehmen, daß bei Adsorption an Isolatoroberflächen bisher nicht in Erwägung gezogene Vorgänge bzw. inhomogene Effekte zumindest bei tiefen Temperaturen dominieren.

Bei der Phasenrelaxation bleibt im Gegensatz zur Energierelaxation die Besetzung der betrachteten Energieniveaus unverändert. Stattdessen kommt es zu Fluktuationen der Energieniveaus bzw. der Oszillatorfrequenz und somit zu einer Störung der Phase der Wellenfunktion des beobachteten Systems durch zufällig eintretende Vorgänge, deren Dauer kurz im Vergleich zur Lebensdauer der Energieniveaus ist. Das führt bei anharmonischen Potentialkurven in Abhängigkeit von Häufigkeit (und Stärke) der störenden Vorgänge zu einer Verbreiterung der Absorptionsbanden und zu einem Frequenzshift. Ein bekanntes Beispiel dafür ist die Druckverbreiterung in Gasen, die teilweise eine Konsequenz von elastischen Stößen zwischen den Teilchen ist. Ähnlich wie den Energierelaxationsprozessen läßt sich der Phasenrelaxation eine Ratenkonstante  $\gamma_{\text{dephas}}$  sowie eine Lebensdauer  $\tau_{\text{dephas}}$  zuordnen, wobei hier nach [271] gilt:

$$\begin{aligned} \frac{\gamma_{\text{dephas}}}{2 \pi c} &= \frac{1}{2 \pi c \tau_{\text{dephas}}} = \frac{1}{2} \Gamma_{\text{dephas}} \\ \Rightarrow \Gamma_{\text{tot}} &= \Gamma_0 + \Gamma_{\text{dephas}} = \frac{\gamma_{\text{tot}}}{\pi c} = \frac{1}{\pi c} \cdot \frac{1}{T_2} \\ &= \frac{1}{2 \pi c} \cdot \left( \sum_i 2 \gamma_{\text{damp},i} + 2 \gamma_{\text{dephas}} \right) = \frac{1}{2 \pi c} \cdot \left( \sum_i \frac{1}{\tau_{\text{damp},i}} + \frac{2}{\tau_{\text{dephas}}} \right) \end{aligned} \quad (4.72)$$

$T_2$  steht dabei für die sog. *transversale Relaxationszeit*. Ähnlich wie die Stoßzahl in einem sich erwärmenden Gas nimmt normalerweise die Zahl der Störprozesse mit steigender Temperatur zu, woraus unmittelbar die Temperaturabhängigkeit der Phasenrelaxation folgt. Bei Adsorbaten nimmt man an, daß eine anharmonische Kopplung der hochfrequenten internen Schwingungen an niederfrequente externe Moden (frustrierte Translationen und Rotationen) erfolgt. Grundlegende Arbeiten zu diesem Thema wurden von *Harris et al.* durchgeführt [275-278]. *Persson et al.* [147,148] gehen in dem von ihnen vorgestellten „Austauschmodell der Phasenrelaxation“ davon aus, daß die beobachtete Linienformveränderung aus den Wechselwirkungen zwischen der betrachteten internen und einer einzelnen thermisch (unkorreliert) angeregten externen „Austauschmode“ resultiert, wobei letztere resonant an das Kontinuum des Substrats, das eine Art Reservoir darstellt, gekoppelt ist. Im Gegensatz zu den lateralen Wechselwirkungen über die interne Schwingung werden diejenigen über die externe Bewegung in dem Modell nicht berücksichtigt (für weitere theoretische Arbeiten vgl. auch [272,279]).

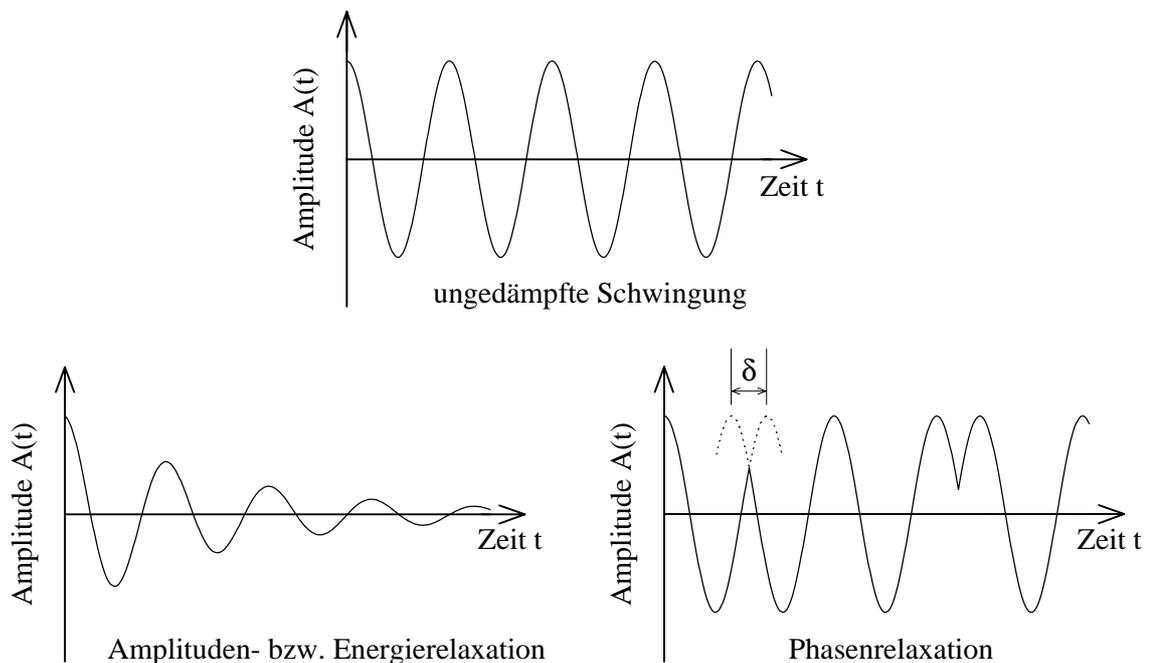


Abb. 4.13: Schwingungsamplitude  $A$  als Fkt. der Zeit  $t$  für einen ungedämpften Oszillator (oben) sowie unter Einfluß von Dämpfung bzw. Dephasing (unten), nach [271].

Unter Vernachlässigung aller lateralen dynamischen Wechselwirkungen kann man nach [147,148] relativ problemlos die dynamische Polarisierbarkeit  $\tilde{\alpha}_s(\tilde{\nu})$  der auf der Oberfläche adsorbierten Molekülspezies  $s$  bestimmen. *Kampshoff* [22,29] hat dies für das System CO<sub>2</sub>-NaCl(001) getan, um anschließend in erster Näherung die  $\nu_3$ -Spektren der Monolage zu berechnen. Zu diesem Zweck wurde  $\tilde{\alpha}_s(\tilde{\nu})$  einfach in die Glgn. (4.10) und (4.14) bzw. (4.15) eingesetzt und so die dynamische Dipol/Dipol-Kopplung nachträglich wieder eingeführt.

$$\alpha_{sq}(\tilde{\nu}) = \alpha_{el,sq} - \frac{1}{2} \alpha_{vib,sq} \tilde{\nu}_{0,q} \cdot \sum_{nm} (\tilde{A}^{-1})_{nm} P_m \quad (n, m = 0, 1, 2, \dots, L)$$

$$\text{mit} \quad P_m = \exp\left(-\frac{h c m \tilde{\nu}_E}{k_B T}\right) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{h c \tilde{\nu}_E}{k_B T}\right)\right] \quad (4.73)$$

$$\text{und} \quad A_{nm} = (\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{0,q} - n \delta\tilde{\nu}) \delta_{n,m} - i W_{nm} - i \Gamma_{0,q} \delta_{n,m} \quad (i = \sqrt{-1})$$

$$\text{und} \quad W_{nm} = \eta n \bar{n}_{BE} \delta_{n,m+1} + \eta(n+1)(\bar{n}_{BE} + 1) \delta_{n,m-1} - \eta(2n \bar{n}_{BE} + n + \bar{n}_{BE}) \delta_{n,m}$$

$$\text{bzw.} \quad W_{LL} = -\eta L(\bar{n}_{BE} + 1) \quad \text{für} \quad n = m = L$$

$$\text{sowie} \quad \bar{n}_{BE} = \left[ \exp\left(\frac{h c \tilde{\nu}_E}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (\text{Bose - Einstein - Faktor})$$

$P_m$  gibt hier die Wahrscheinlichkeit im thermischen Gleichgewicht dafür an, daß das Niveau  $m$  der externen Schwingung (Wellenzahl  $\tilde{\nu}_E$ ) besetzt ist. Berücksichtigt werden dabei die Niveaus von  $m = 0$  bis  $m = L$ .  $k_B$  steht für die *Boltzmann*-Konstante,  $T$  für die absolute Temperatur. Die quadratische Matrix  $\tilde{A}$  beschreibt die Linienform der betrachteten Absorption. In die Elemente  $A_{nm}$  gehen neben der Kopplungskonstanten  $\delta\tilde{\nu}$ , die ein Maß für die Anharmonizität des Potentials ( $\tilde{\nu}_0 \rightarrow \tilde{\nu}_0 + \delta\tilde{\nu}$  bei der Anregung der externen Bewegung) und somit für die Stärke der Kopplung zwischen interner und externer Bewegung darstellt, die Koeffizienten  $W_{nm}$  ein, die jeweils proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Niveaus  $m$  und  $n$  sind. Außerdem wird mittels  $\Gamma_{0,q}$  einer natürlichen Linienbreite aufgrund von Energierelaxation Rechnung getragen.  $W_{nm}$  hängt über die als frequenzunabhängig angenommene Dämpfungskonstante  $\eta = (2 \pi c \tau_E)^{-1}$  der äußeren Schwingung von der Kopplung zum Substrat ab, wobei sich  $\eta$  im Fall einer zur Oberfläche parallelen frustrierten externen Bewegung für  $\tilde{\nu}_E \leq \frac{1}{2} \tilde{\nu}_p$  ( $\tilde{\nu}_p \approx 270 \text{ cm}^{-1}$  ist die höchste Phononenfrequenz des Substrats NaCl [91,205,208]) nach dem Modell des elastischen Kontinuums abschätzen läßt [148,280]:

$$\eta \approx \frac{3 m}{8 \pi \rho} \cdot \left( \frac{2 \pi c \tilde{\nu}_E}{c_t} \right)^3 \cdot \tilde{\nu}_E \quad (4.74)$$

In Glg. (4.74) ist  $m$  die Masse des adsorbierten  $\text{CO}_2$ -Moleküls ( $m = 7.31 \cdot 10^{-23}$  g).  $\rho$  stellt die Dichte des Substrats NaCl und  $c_t$  die transversale Schallgeschwindigkeit in diesem Medium dar ( $\rho = 2.2 \text{ g/cm}^3$  [205],  $c_t = 2.453 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$  [90]). Mit  $\tilde{\nu}_E = 50 \text{ cm}^{-1}$  erhält man für  $\eta$  etwa  $11 \text{ cm}^{-1}$ . Für  $c_t/c_l \approx 0.5$  ( $c_l$  ist die longitudinale Schallgeschwindigkeit) wie beim NaCl ist die Abschätzung für frustrierte Moden sowohl parallel als auch senkrecht zur Oberfläche gültig.

Glg. (4.73) kann dazu benutzt werden, die Temperaturabhängigkeit des  $\nu_3$ -Singulets des in der Monolage  $\text{CO}_2$ -NaCl(001) in natürlicher Verdünnung vorhandenen  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Isotopomers zu untersuchen. Die vollständige quantitative Beschreibung der Absorptionen der Majoritätskomponente  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  als Funktion von  $T$  unter Einbeziehung der Kopplung der hochfrequenten Molekülschwingungen (wie in [147] dargestellt) ist wesentlich komplizierter und würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. In [281] werden für den Fall tiefer Adsorptionstemperaturen, bei denen nur die beiden untersten Energieniveaus der externen Bewegung in der Rechnung berücksichtigt werden müssen ( $L = 1$  für  $k_B T < hc \tilde{\nu}_E$ ), einfache Gleichungen für Frequenzshift ( $\tilde{\nu}_M - \tilde{\nu}_{T \rightarrow 0}$ ) und Linienverbreiterung ( $\Gamma_{\text{tot}} - \Gamma_0$ ) abgeleitet, welche sich auf die  $\nu_3$ -Spektren der Monolage  $\text{CO}_2$ -NaCl(001) übertragen lassen sollten. Die Matrix  $\tilde{\mathbf{A}}$  aus Glg. (4.73) vereinfacht sich unter der Bedingung, daß  $n$  nur die Werte 0 oder 1 annimmt, zu einer (2x2)-Matrix:

$$\tilde{\mathbf{A}} = \begin{pmatrix} \tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{0,x} + i\eta \bar{n}_{BE} - i\Gamma_{0,x} & -i\eta(\bar{n}_{BE} + 1) \\ -i\eta \bar{n}_{BE} & \tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{0,x} - \delta\tilde{\nu} + i\eta(\bar{n}_{BE} + 1) - i\Gamma_{0,x} \end{pmatrix} \quad (4.75)$$

In Analogie zur Herleitung der Glgn. (4.33) bis (4.35) wird an dieser Stelle die Polarisierbarkeit senkrecht zur  $\text{CO}_2$ -Molekülachse vernachlässigt. Führt man wie oben nachträglich die dynamische Schwingungskopplung ein, so folgt nach dem Einsetzen von  $\Delta\Omega$  entsprechend Glg. (4.34) sowie einer Reihe von Umformungen (u.a. Entwicklung nach  $\bar{n}_{BE}$ ):

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_M &= \tilde{\nu}_{T \rightarrow 0} + \frac{\delta\tilde{\nu}(\Delta\Omega^2 + \eta^2 - \delta\tilde{\nu} \Delta\Omega)}{\eta^2 + (\Delta\Omega - \delta\tilde{\nu})^2} \cdot \exp\left(-\frac{hc \tilde{\nu}_E}{k_B T}\right) = \tilde{\nu}_{T \rightarrow 0} + C_1 \exp(-\beta \tilde{\nu}_E) \\ \Gamma_{\text{tot}} &= \Gamma_0 + \frac{2(\delta\tilde{\nu})^2 \eta}{\eta^2 + (\Delta\Omega - \delta\tilde{\nu})^2} \cdot \exp\left(-\frac{hc \tilde{\nu}_E}{k_B T}\right) = \Gamma_0 + C_2 \exp(-\beta \tilde{\nu}_E) \end{aligned} \quad (4.76)$$

Nimmt man für die externe Bewegung eine typische Wellenzahl von  $50 \text{ cm}^{-1}$  an, so ist die Anwendung dieser Gleichungen im äußersten Fall bis zu einer Temperatur von etwa 70 K sinnvoll. Der Quotient aus Frequenzshift und Halbwertsbreitenänderung nach Glg. (4.76) sollte unabhängig von der Adsorbattemperatur sein. Betrachtet man z.B. die schwingungsentkoppelten Moleküle des verdünnten Isotopomers in einer natürlichen  $\text{CO}_2$ -Mischung, für welche  $\Delta\Omega = 0$  ist, so erhält man einen sehr einfachen Ausdruck:

$$\frac{\tilde{\nu}_M - \tilde{\nu}_{T \rightarrow 0}}{\Gamma_{\text{tot}} - \Gamma_0} = \frac{\Delta\Omega^2 + \eta^2 - \delta\tilde{\nu} \Delta\Omega}{2\delta\tilde{\nu} \eta} = \frac{\eta}{2\delta\tilde{\nu}} \quad \text{mit} \quad \Delta\Omega = 0 \quad (4.77)$$

Nach [281] gilt für alle Temperaturen, jedoch unter Annahme von  $\eta \gg \delta\tilde{\nu}$  und  $\Delta\Omega \gg \delta\tilde{\nu}$ :

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_M &= \tilde{\nu}_{T \rightarrow 0} + \frac{\delta\tilde{\nu}}{\exp(\beta \tilde{\nu}_E) - 1} + \frac{\exp(\beta \tilde{\nu}_E)}{[\exp(\beta \tilde{\nu}_E) - 1]^2} \cdot \frac{(\delta\tilde{\nu})^2 \Delta\Omega}{\eta^2 + \Delta\Omega^2} \\ \Gamma_{\text{tot}} &= \Gamma_0 + \frac{\exp(\beta \tilde{\nu}_E)}{[\exp(\beta \tilde{\nu}_E) - 1]^2} \cdot \frac{2(\delta\tilde{\nu})^2 \eta}{\eta^2 + \Delta\Omega^2} = \Gamma_0 + C_2^* \frac{\exp(\beta \tilde{\nu}_E)}{[\exp(\beta \tilde{\nu}_E) - 1]^2} \end{aligned} \quad (4.78)$$

Diese beiden Ausdrücke für  $\tilde{\nu}_M$  und  $\Gamma_{\text{tot}}$  gehen für  $T \rightarrow 0$  in die entsprechenden aus Glg. (4.76) über. Die Temperaturabhängigkeit der  $\nu_2$ -Spektren der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  sollte sich bei hinreichend kleinen T-Werten prinzipiell durch ähnliche Exponentialfunktionen beschreiben lassen, was sofort einleuchtet, wenn man sich das  $\nu_2$ -Quartett vereinfacht als eine Kombination aus zwei Korrelationsfelddoublets vorstellt (vgl. die Abschnitte 3.3.1 und 4.3).

Nach *Rozenbaum* [102,241] müssen für eine detaillierte quantitative Analyse der Temperaturabhängigkeit von IR-Absorptionen nicht nur die über die hochfrequenten internen, sondern auch die über die niederfrequenten externen Bewegungen vermittelten intermolekularen Wechselwirkungen einfließen. Der Autor erreicht dies durch Einführung einer Bandbreite  $\Delta\tilde{\nu}_E$  der betrachteten frustrierten Translation oder Rotation, welche analog zur Exzitonenbandbreite  $\Delta\Omega$  der internen Schwingung zu verstehen ist (vgl. Glg. (4.34)).  $\tilde{\nu}_E$  stellt jetzt den unteren Rand des so definierten Energiebandes kollektiver Schwingungen dar. Da die Anregung der externen Bewegung thermisch erfolgt, ist sie nicht auf den Ursprung der ersten *Brillouin*-Zone bzw. die  $(\vec{k} = \vec{0})$ -Mode beschränkt. Vielmehr sind für den Dephasing-Prozeß alle Wellenvektoren bis zum Zonenrand relevant. Falls über die interne Bewegung vermittelte intermolekulare Wechselwirkungen nicht berücksichtigt werden müssen (z.B. bei stark verdünnten Isotopomeren mit  $\Delta\Omega = 0$ ), können nach [102,241] die folgenden Gleichungen für die Berechnung von Frequenzshift und Linienverbreiterung benutzt werden:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_M &= \tilde{\nu}_{T \rightarrow 0} + \text{Re}(W) \\ \Gamma_{\text{tot}} &= \Gamma_0 - 2 \cdot \text{Im}(W) \end{aligned} \quad (4.79)$$

$$\text{mit} \quad W = \frac{\delta\tilde{\nu}}{\Delta\tilde{\nu}_E} \cdot \exp\left(-\frac{hc \tilde{\nu}_E}{k_B T}\right) \cdot \int_0^{\Delta\tilde{\nu}_E} \frac{\exp\left(-\frac{hc x}{k_B T}\right)}{1 + \frac{\delta\tilde{\nu}}{\Delta\tilde{\nu}_E} \cdot \ln \frac{x + i\eta - \Delta\tilde{\nu}_E}{x + i\eta}} dx$$

Auch diese Ausdrücke lassen sich für hinreichend kleine Temperaturen und  $\Delta\tilde{\nu}_E \rightarrow 0$  in diejenigen aus Glg. (4.76) für  $\Delta\Omega \rightarrow 0$  überführen.

In der Praxis zeigt sich, daß es offenbar nicht ausreicht, die Auswirkungen einer Temperaturänderung auf die IR-Spektren über die Wechselwirkung der betrachteten inneren Schwingung mit nur einer frustrierten Translation oder Rotation zu erklären. Das ist leicht zu verstehen, wenn man bedenkt, daß nach [45,232] keine der externen Moden eine einfache Bewegung senkrecht oder parallel zur Oberfläche darstellt. I.allg. müssen stattdessen mehrere externe Moden berücksichtigt werden, wobei man in erster Näherung eine Additivität der Effekte ansetzen kann [282,283]. Als weitere Ursache für die Temperaturabhängigkeit der IR-Spektren sind Fluktuationen des am Ort eines Moleküls von den Nachbarn hervorgerufenen elektrischen Feldes und somit der dynamischen Dipolkopplung aufgrund von thermisch angeregten unkorrelierten Molekülbewegungen vorstellbar. Nach [280] können derartige Fluktuationen vor allem die Peakfrequenzen beeinflussen, weniger dagegen die Halbwertsbreiten. Hinzu kommt, daß bei Temperaturerhöhungen oder -erniedrigungen mit geringfügigen Veränderungen der mittleren strukturellen Parameter und somit sowohl der statischen als auch der dynamischen Wechselwirkungsanteile innerhalb der Adsorbatschicht zu rechnen ist. In Abschnitt 4.3 wurde bereits angedeutet, wie empfindlich u.U. die Peakfrequenzen im Fall von dynamischer Schwingungskopplung auf Variationen von  $\vartheta$  oder  $\varphi$  reagieren (demgegenüber sind die Auswirkungen von Dephasing-Prozessen häufig vernachlässigbar), was eine vollständige quantitative Interpretation der Temperaturabhängigkeit erheblich kompliziert. Lediglich zur Vergrößerung der Halbwertsbreiten sollte die Phasenrelaxation wesentlich beitragen.

Abgesehen von der Veränderung der Peakfrequenzen und Halbwertsbreiten sind nach [147,284] infolge des anharmonischen Kopplung zwischen interner und externer Schwingung Seitenbanden bei  $\tilde{\nu}_0 \pm 2 \cdot \tilde{\nu}_E$  zu erwarten. Die relative Intensität  $I_{\text{rel}}$  der Seitenbande bei  $\tilde{\nu}_0 + 2 \cdot \tilde{\nu}_E$  im Vergleich zur Hauptbande ist dabei durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$I_{\text{rel}} \approx \frac{1}{8} \cdot \left( \frac{\delta\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_E} \right)^2 \quad (4.80)$$

Nimmt man  $\delta\tilde{\nu} = 5 \text{ cm}^{-1}$  an und setzt für  $\tilde{\nu}_E$  die bereits verwendete typische Wellenzahl von  $50 \text{ cm}^{-1}$  ein, so schätzt man  $I_{\text{rel}}$  zu etwa  $10^{-3}$  ab, was in Anbetracht der Ergebnisse für  $\delta\tilde{\nu}$  aus [29,30] als eine obere Grenze anzusehen ist. Das bedeutet, daß die Chance, die vorausgesagten Seitenbanden im IR-Experiment tatsächlich zu beobachten und so genauere Informationen über die externen Bewegungen zu erhalten, sehr gering ist.

## 4.6 Grundlagen der Polarisations-IR-Spektroskopie bei Totalreflexion

Trotz der hohen Empfindlichkeit der heutzutage benutzten Fouriertransform-Infrarotspektrometer kann es bei sehr schwachen Absorptionssignalen notwendig werden, spezielle Techniken zur Signalverstärkung anzuwenden, um eine Detektion zu erreichen. Im einfachsten Fall können mehrere mit Gas belegte Kristalle hintereinandergeschaltet werden, so daß die Zahl der Schichten, die den Lichtstrahl abschwächen, vergrößert wird. Eine derartige Technik für Transmissionsgeometrie wird z.B. von *Ewing* et al. beschrieben [285]. Bzgl. der Probenhalterung, der Kühlung, der Strahlführung etc. erreicht man dabei allerdings sehr schnell experimentelle Grenzen. Eine andere Möglichkeit der Signalverstärkung eröffnet die sogenannte ATR-Spektroskopie (**A**ttenuated **T**otal **R**eflection, d.h. abgeschwächte Totalreflexion, s. z.B. [115-118]). Prinzipiell beruht die Spektroskopie bei Totalreflexion darauf, daß die elektrische Feldstärke an der Grenze zum optisch dünneren Medium nicht sprunghaft auf Null zurückgeht. Stattdessen existiert in der Nähe der Grenzfläche eine sog. evaneszierende Welle, die nicht-transversal ist und deren Intensität mit dem Abstand  $z$  von der Grenzfläche abnimmt. Im zeitlichen Mittel fließt bei Totalreflexion keine Strahlungsenergie in das optisch dünnere Medium. Wird jedoch aus diesem Medium heraus ein Gas an der Grenzfläche adsorbiert, so kommt es bei Wahl einer geeigneten Frequenz und Polarisation des totalreflektierten Lichtes zu einer Absorption und damit Abschwächung des sich im optisch dichteren Medium ausbreitenden Strahls. Der Grenzwinkel der Totalreflexion ( $\alpha_c^*$ ) wird nach *Snellius* durch die Brechungsindices der beiden aneinandergrenzenden Medien bestimmt [150]:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \alpha^*} = \frac{n_2}{n_1} \quad \Rightarrow \quad \alpha_c^* = \arcsin \frac{n_1}{n_2} \quad \text{mit} \quad \alpha = 90^\circ \quad (4.81)$$

Im Fall von NaCl ( $n_2 = 1.52$ ) und Vakuum ( $n_1 = 1$ ) erhält man aus Glg. (4.81) für  $\alpha_c^*$  einen Wert von  $41.14^\circ$ . Bei kleineren Winkeln wird entsprechend den *Fresnel*-Gleichungen für Reflexion und Transmission [149,150] ein bestimmter Anteil reflektiert, während die restliche Strahlung ins optisch dünnere Medium hinein gebrochen wird. Bei Winkeln größer als  $\alpha_c^*$  beobachtet man Totalreflexion. Die Abnahme der Feldstärke im optisch dünneren Medium mit dem Abstand  $z_t$  von der Grenzfläche ist z.B. nach [116] exponentiell:

$$E = E_0 \cdot \exp \left[ -\frac{2\pi}{\lambda_2} \left( \sin^2 \alpha^* - \frac{n_1^2}{n_2^2} \right)^{1/2} z_t \right] = E_0 \cdot \exp(-\gamma z_t) \quad (4.82)$$

In dieser Gleichung ist  $\lambda_2$  die Wellenlänge der Strahlung im optisch dichteren Medium (es gilt  $\lambda_2 = \lambda_1 \cdot n_1/n_2$ ),  $E_0$  stellt die Feldamplitude direkt an der Grenzfläche dar.  $\gamma$  hat die Dimension  $Länge^{-1}$ , der Kehrwert  $d_p = \gamma^{-1}$  wird auch als Eindringtiefe bezeichnet (dort hat die Feldstärke von  $E_0$  auf den Bruchteil  $E_0 \cdot 1/e$  abgenommen).  $d_p$  liegt für Winkel in der Nähe von  $\alpha_c^*$  in der Größenordnung der Wellenlänge des verwendeten Lichtes (für NaCl und Vakuum erhält man z.B. mit  $\alpha^* = 45^\circ$  und  $\lambda_2 = 2.801 \mu\text{m}$  den Wert  $d_p = 1.72 \mu\text{m}$ ). Im Vergleich dazu ist die vertikale Ausdehnung einer Monolage mit einigen  $\text{Å}$  verschwindend klein, so daß für die Betrachtungen in dieser Arbeit in sehr guter Näherung  $E = E_0$  gesetzt werden kann.

Eine weitere Eigenschaft der Totalreflexion ist das Auftreten eines räumlichen Shifts der reflektierten relativ zur einfallenden Welle infolge eines Energieflusses ungleich Null parallel zur Grenzfläche (sog. *Goos-Hänchen-Shift* [286]). Die Größe dieses Shifts hängt vom Einfallswinkel sowie von der Polarisation des Lichtes ab und ist wie die Eindringtiefe mit der Wellenlänge des Lichtes vergleichbar. Daher fällt der Shift gegenüber der makroskopischen Ausdehnung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Einkristalle bzw. gegenüber dem Durchmesser des jeweils bestrahlten Oberflächenbereichs (in der Größenordnung von mehr als einem Millimeter) nicht ins Gewicht.

Der auf die elektrische Feldstärke im Kristall bezogene Vektor des elektrischen Feldes an der Kristalloberfläche bei Totalreflexion wird z.B. von *Harrick* [287,288] angegeben. Für die Tangentialkomponenten x und y gilt wie im Fall von Transmissionsgeometrie (vgl. Abschnitt 4.1) die Kontinuitätsbedingung, die z-Komponente ist entsprechend im Kristall um den Faktor  $n^2$  größer als im Vakuum. Für die Quadrate der relativen Feldstärkekomponenten erhält man unter Berücksichtigung der Energieerhaltung mittels Multiplikation mit dem Faktor  $n^{-1}$ :

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{tot},x}^2 &= \left( \frac{E_{\text{tot},x}}{|\vec{E}_0|} \right)^2 = \frac{1}{n} \cdot \frac{4(\sin^2 \alpha^* - n^{-2}) \cos^2 \alpha^*}{(1 - n^{-2})[(1 + n^{-2}) \sin^2 \alpha^* - n^{-2}]} \cdot \sin^2 \delta = f_x^2(T) \cdot \cos^2 \alpha^* \cdot \sin^2 \delta \\ \epsilon_{\text{tot},y}^2 &= \left( \frac{E_{\text{tot},y}}{|\vec{E}_0|} \right)^2 = \frac{1}{n} \cdot \frac{4 \cos^2 \alpha^*}{1 - n^{-2}} \cdot \cos^2 \delta = f_y^2(T) \cdot \cos^2 \delta \\ \epsilon_{\text{tot},z}^2 &= \left( \frac{E_{\text{tot},z}}{|\vec{E}_0|} \right)^2 = \frac{1}{n} \cdot \frac{4 \sin^2 \alpha^* \cos^2 \alpha^*}{(1 - n^{-2})[(1 + n^{-2}) \sin^2 \alpha^* - n^{-2}]} \cdot \sin^2 \delta = f_z^2(T) \cdot \sin^2 \alpha^* \cdot \sin^2 \delta \end{aligned} \quad (4.83)$$

Wie aus den bisherigen Ausführungen hervorgeht, sind die integralen Absorptionen in den IR-Spektren eines Adsorbates stets proportional zum Betragsquadrat des anregenden elektrischen Feldvektors (s. insbesondere Glg. (4.38)). Ein Vergleich der Betragsquadrate für

Transmission nach den Glgn. (4.3) bis (4.5) mit denjenigen für Totalreflexion nach Glg. (4.83) sollte daher erste Anhaltspunkte bzgl. der Eignung der ATR-Spektroskopie als Methode zur Signalverstärkung liefern. In Abb. 4.14 sind die Quadrate der relativen Feldstärkekomponenten bei Transmission (jeweils dividiert durch  $\cos\alpha$  zwecks Berücksichtigung der variierenden Größe der durchstrahlten Fläche) als Funktion des Einfallswinkels  $\alpha$  für NaCl mit  $n = 1.52$  dargestellt. Die durchgezogenen Linien beschreiben dabei die häufig benötigten Summen der Ausdrücke für Vorder- und Rückseite des Kristalls. Für  $\alpha = 50^\circ$  nehmen diese Summen Werte von 1.21 (x-Komponente), 2.05 (y-Komponente) und 1.94 (z-Komponente) an.

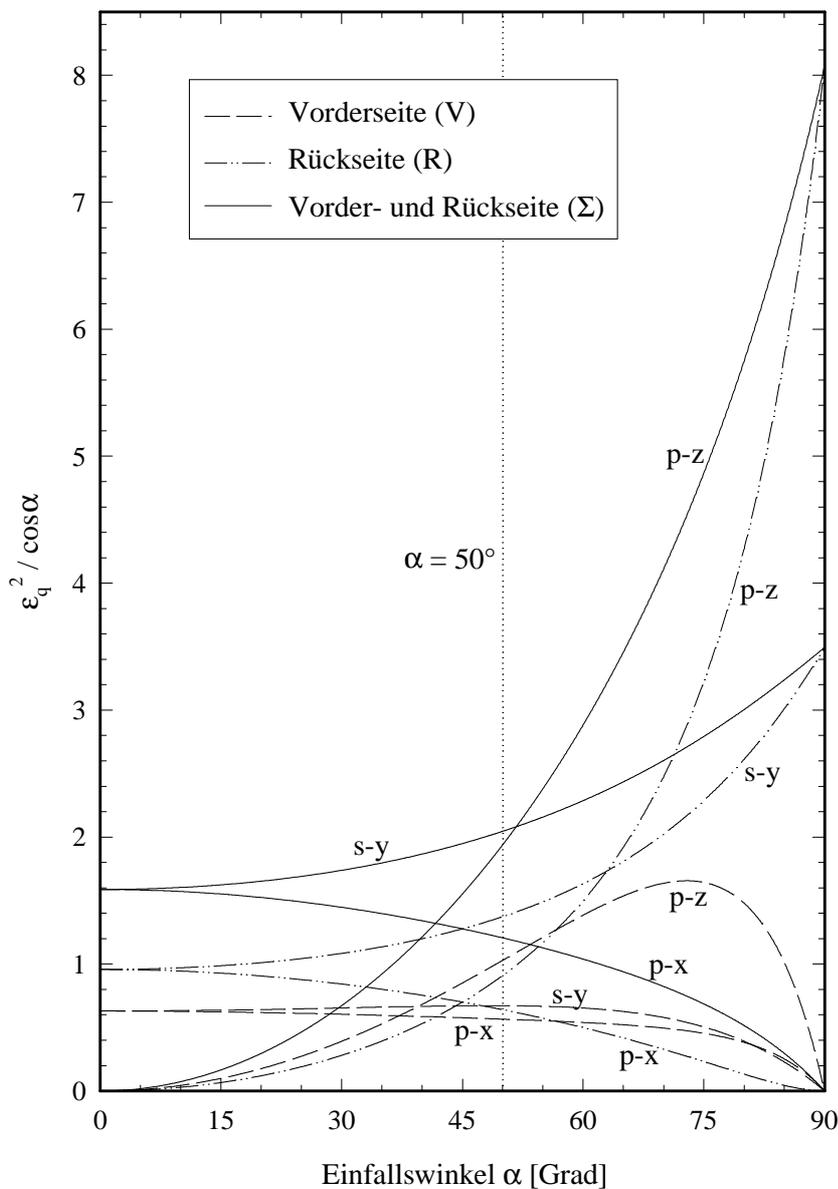


Abb. 4.14: Quadrate der Komponenten des elektr. Feldstärkevektors  $\vec{\epsilon}^{ext}$  für Transmission nach den Glgn. (4.3) (Vorderseite) und (4.4) (Rückseite) dividiert durch  $\cos\alpha$  als Funktion des Einfallswinkels  $\alpha$  für  $n = 1.52$  (NaCl). Die durchgezogenen Linien beschreiben jeweils die Summe der Werte von Vorder- und Rückseite.

Abb. 4.15 zeigt analog zu Abb. 4.14 die Quadrate der relativen Feldstärkekomponenten bei Totalreflexion dividiert durch  $\cos\alpha^*$  als Funktion von  $\alpha^*$  für NaCl mit  $n = 1.52$  (im Fall von Totalreflexion beginnen die Kurven jeweils am Grenzwinkel  $\alpha_c^*$ ). Für den typischen Einfallswinkel  $\alpha^* = 45^\circ$  erhält man Werte von 0.78 (x-Komponente), 3.28 (y-Komponente) und 5.78 (z-Komponente). Daraus folgen für die einzelnen Komponenten Verstärkungen von 0.64, 1.60 und 2.98 im Vergleich zu Transmission bei  $\alpha = 50^\circ$  (s.o.), d.h. die z-Komponente wird besonders verstärkt. Es sei darauf hingewiesen, daß für diese Abschätzung bei Totalreflexion nur eine Grenzfläche berücksichtigt wird, während bei Transmission Vorder- und Rückseite des Kristalls in die Überlegungen einfließen.

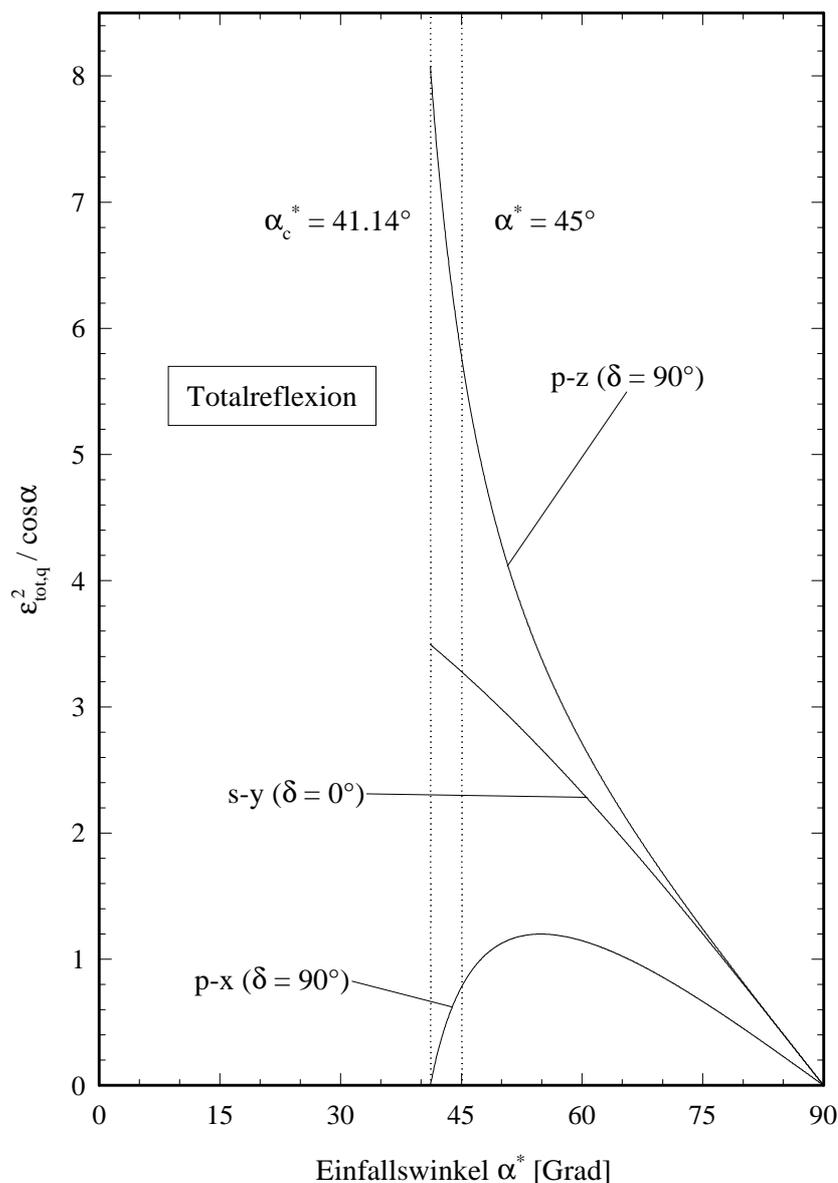


Abb. 4.15: Quadrate der Komponenten des elektr. Feldstärkevektors  $\vec{\mathcal{E}}_{tot}^{ext}$  für Totalreflexion nach Glg. (4.83) dividiert durch  $\cos\alpha^*$  als Funktion des Einfallswinkels  $\alpha^*$  auf die (001)-Fläche für  $n = 1.52$  (NaCl). Der Grenzwinkel der Totalrefl. beträgt  $41.14^\circ$ .

Aus den integralen Absorptionen bei Totalreflexion lassen sich, wie in Abschnitt 4.4 unter Vernachlässigung der elektronischen Polarisierbarkeit  $\alpha_{el}$  für Transmission demonstriert wurde, die  $A_s^{int}/A_p^{int}$ -Verhältnisse als Funktion des Neigungswinkels  $\vartheta$  des betrachteten Dipolmoments berechnen. Entsprechende Kurven sind in Abb. 4.16 unter Annahme von Domänengleichverteilung für fünf verschiedene Einfallswinkel  $\alpha^*$  in der Nähe von  $\alpha_c^*$  dargestellt. Dabei fällt auf, daß die  $A_s^{int}/A_p^{int}$ -Verhältnisse besonders bei kleinem  $\vartheta$  sehr empfindlich auf eine Variation von  $\alpha^*$  reagieren. Die Konsequenz ist, daß bei IR-Experimenten in ATR-Geometrie hohe Anforderungen an die experimentelle Bestimmung des Einfallswinkels (nach Möglichkeit besser als  $0.5^\circ$ ) gestellt werden müssen, denn ein großer Fehler von  $\alpha^*$  vermindert die Genauigkeit der Ergebnisse erheblich. Erschwert wird die Situation dadurch, daß die verwendete IR-Strahlung stets eine gewisse Divergenz aufweist. Folglich macht man bei jeder Messung eine Mittelung über verschiedene Einfallswinkel.

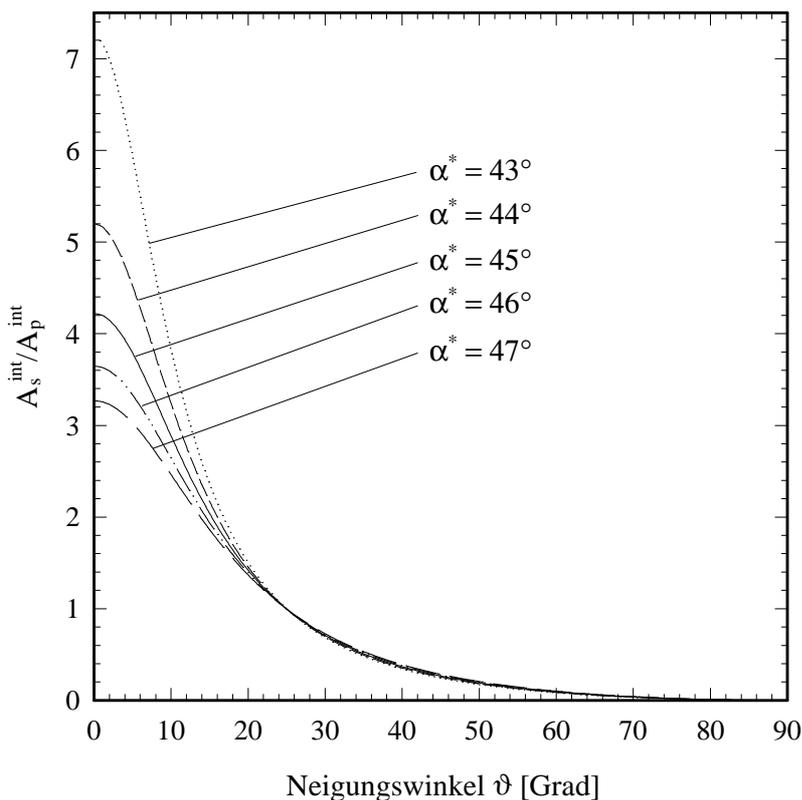
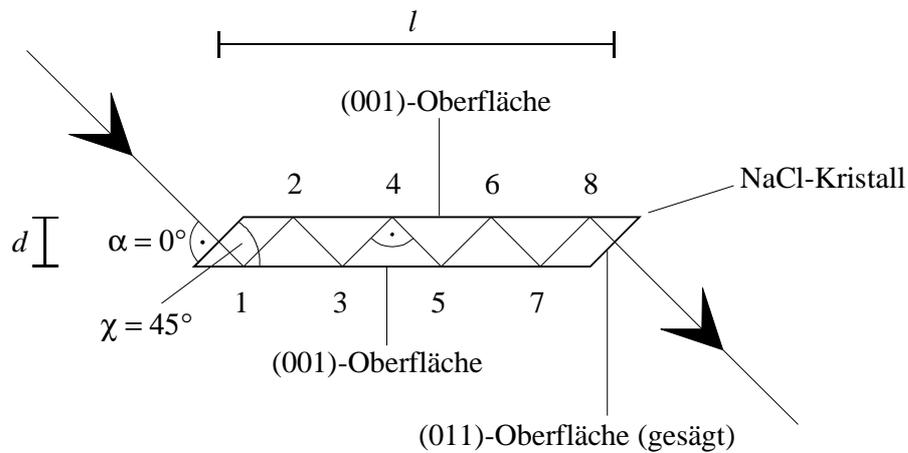


Abb. 4.16: Theoretisches  $A_s^{int}/A_p^{int}$ -Verhältnis bei Totalreflexion unter Vernachlässigung von  $\alpha_{el}$  als Funktion des Neigungswinkels  $\vartheta$  des betrachteten Dipolmoments für 5 verschiedene Einfallswinkel  $\alpha^*$  in der Nähe von  $\alpha_c^*$  (Brechungsindex:  $n = 1.52$ ).

Die Kurven in Abb. 4.16 schneiden sich bei einem Neigungswinkel des Dipolmoments von  $\vartheta_g = 24.95^\circ$ . Das zugehörige  $A_s^{int}/A_p^{int}$ -Verhältnis ist gleich Eins. In dem benutzten Modell bedeutet das, daß sich in einem hochgeordneten Adsorbat auf NaCl für Domänengleich-

verteilung Dipole mit einem Neigungswinkel  $\vartheta_g$  relativ zur Oberfläche spektroskopisch wie die Moleküle in einem Gas verhalten.  $\vartheta_g$  verändert sich mit dem Brechungsindex  $n$  und ist eine Funktion der elektronischen Polarisierbarkeit  $\tilde{\alpha}_{el}$  (s.u.).

Bei Messung in Totalreflexion läßt sich das zu beobachtende IR-Signal sehr einfach weiter verstärken, wenn man mehrere Reflexionen hintereinander erfolgen läßt. Eine für innere Multireflexion geeignete Kristallgeometrie, welche auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, ist in Abb. 4.17 dargestellt [117,289].



Gesamtzahl  $z$  der Reflexionen allgemein:

$$z = \frac{l}{d} \cdot \cot \left( 45^\circ - \arcsin \left( \frac{\sin \alpha}{n} \right) \right)$$

- $l$  : zentrale Länge des Kristalls
- $d$  : Dicke des Kristalls
- $\alpha$  : Einfallswinkel auf die (011)-Eintrittsfläche
- $n$  : Brechungsindex des Substrats (NaCl : 1.52)

Abb. 4.17: Schematische Darstellung der hier bei der ATR-Spektroskopie vorgegebenen Geometrie. Gezeigt ist ein für 8 interne Reflexionen optimierter NaCl-Kristall mit im Winkel von  $\chi = 45^\circ$  angesägten Endflächen ((011)-Flächen).

Der im Idealfall senkrechte Strahlungseinfall auf Ein- und Austrittsfläche des sog. ATR-Kristalls soll gewährleisten, daß die Intensitätsverluste durch Reflexion dort möglichst gering bleiben. Nachteilig im Hinblick auf die vor jeder Meßreihe durchzuführende Justierung wirkt sich die relativ geringe Größe der Eintrittsfläche sowie der auftretende Strahlversatz aus. Man erhält hinreichend gute, praktisch nicht kontaminierte (001)-Flächen, indem man an einem entsprechend vorbereiteten „Mutterkristall“ zunächst durch Sägen und Polieren die (011)-

Flächen präpariert und anschließend durch Spaltung in trockener  $N_2$ -Atmosphäre die (001)-Flächen erzeugt. Eine Präparation der (001)-Flächen unter UHV-Bedingungen mit der in Abschnitt 2.1 beschriebenen Spaltapparatur führt i.d.R. nicht zum gewünschten Resultat, da die Abmessungen der Probe nicht mit der erforderlichen Genauigkeit eingestellt und die bei der Spaltung auftretenden Kräfte nur schlecht kontrolliert werden können (je dünner die erzeugten Spaltstücke sind, desto leichter brechen sie, besonders im Fall der Substrate NaCl und KCl).

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

$$A_{\text{ges}}(\tilde{\nu}) = 1 - (1 - A_{\text{tot}}(\tilde{\nu}))^z \quad (4.84)$$

$$\Rightarrow A_{\text{ges}}(\tilde{\nu}) \approx z \cdot A_{\text{tot}}(\tilde{\nu}) \quad \text{für} \quad \alpha_{\text{vib}} \rightarrow 0$$

Die angegebene Näherung für kleine Schwingungspolarisierbarkeiten erlaubt bei gleichzeitiger Vernachlässigung der elektronischen Polarisierbarkeit auf einfache Weise die Ermittlung von Grenzwerten für die zu erwartenden Verstärkungsfaktoren. Als Verstärkungsfaktor  $V$  sei hier das Verhältnis definiert, das sich aus den integralen Absorptionen des betrachteten Dipolmoments im ATR-Spektrum und im unter gleichen Bedingungen gemessenen Transmissionsspektrum ergibt.  $V$  ist außer vom Neigungswinkel  $\vartheta$  des Dipolmoments insbesondere von den gewählten Einfallswinkeln und von der Polarisation  $\delta$  der Strahlung abhängig. Für die Berechnung von  $V$  wird von den Glgn. (4.36) und (4.37) sowie (4.55) und (4.56) unter Annahme von Domänengleichverteilung ausgegangen. Unter Berücksichtigung der elektrischen Felder nach den Glgn. (4.3) und (4.4) (Transmission) bzw. nach Glg. (4.83) (Totalreflexion) erhält man mit  $z = 8$  für  $\alpha = 50^\circ$  (Transmission) sowie für Einfallswinkel  $\alpha^*$  zwischen  $43^\circ$  und  $47^\circ$  (Totalreflexion) die in Abb. 4.18 dargestellten ( $V$  vs.  $\vartheta$ )-Kurven. Danach ist der Verstärkungsfaktor bei s-Polarisation konstant in  $\vartheta$ , er steigt lediglich mit wachsendem  $\alpha^*$  langsam an. Im Gegensatz dazu zeigt der Verstärkungsfaktor bei p-Polarisation eine ausgeprägte Abhängigkeit von  $\vartheta$ . So wächst  $V$  für den  $\alpha_c^*$  am nächsten liegenden Einfallswinkel  $\alpha^* = 43^\circ$  monoton von ca. 3 bei  $\vartheta = 0^\circ$  auf knapp 28 bei  $\vartheta = 90^\circ$ . Für größere Einfallswinkel werden die Kurvensteigungen geringer. Auch der anhand von Abb. 4.16 erläuterte Neigungswinkel  $\vartheta_g$ , bei welchem sich die adsorbierten Dipole spektroskopisch wie die Moleküle in einem Gas verhalten, ist in Abb. 4.18 wiederzufinden: Bei  $\vartheta_g$  schneiden sich die einem bestimmten Einfallswinkel entsprechenden Kurven für s- und p-Polarisation. Die abgebildeten Kurven für p-Polarisation schneiden sich bei genauer Betrachtung nicht in einem gemeinsamen Punkt.

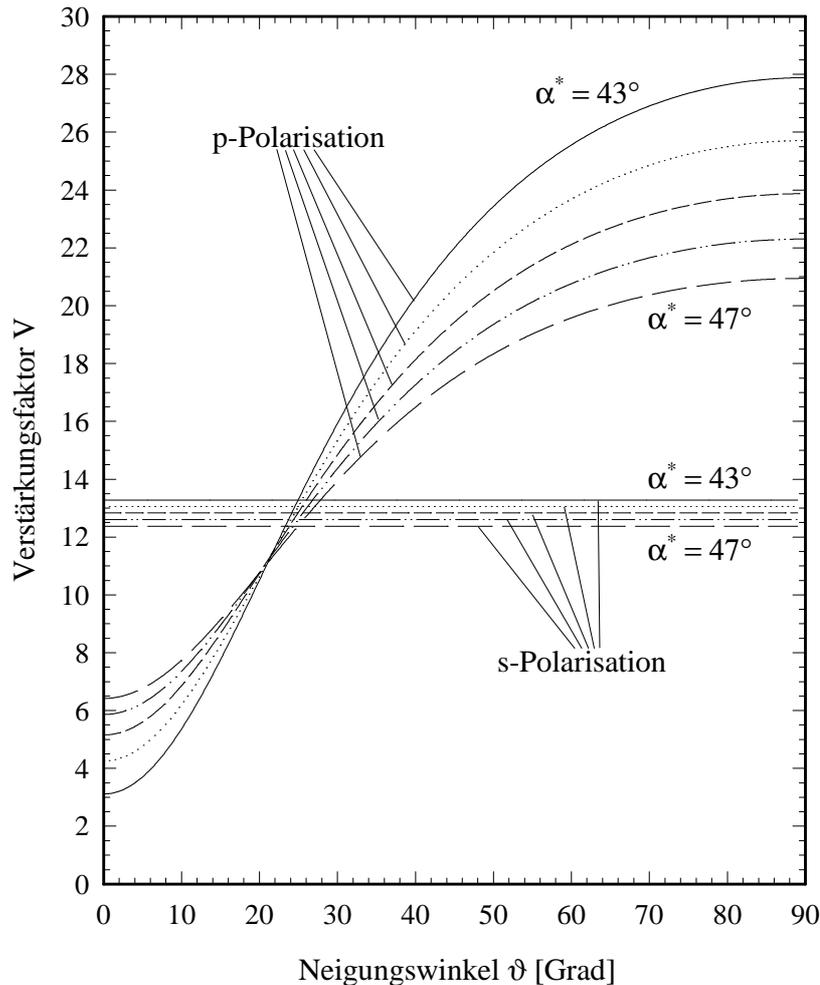


Abb. 4.18: Theoretischer Verstärkungsfaktor für Totalreflexion (8 Reflexionen, 5 versch. Einfallswinkel  $\alpha^*$  in der Nähe von  $\alpha_c^*$ ) im Vergleich zu Transmission ( $\alpha = 50^\circ$ ) für  $\alpha_{vib} \rightarrow 0$  unter Vernachlässigung von  $\alpha_{el}$  als Funktion des Neigungswinkels  $\vartheta$  des betrachteten Dipolmoments (s- bzw. p-Polarisation, Brechungsindex:  $n = 1.52$ ).

Im Fall größerer Schwingungspolarisierbarkeiten bzw. Absorptionsquerschnitte ergeben sich je nach Größe der transversalen Relaxationszeit  $T_2$  bzw. der Halbwertsbreite  $\Gamma_{tot}$  z.T. deutliche Abweichungen von den Kurven der Abbn. 4.16 und 4.18. Das soll für den Totalreflexionswinkel  $\alpha^* = 45^\circ$  kurz demonstriert werden. Abb. 4.19 zeigt  $A_s^{int}/A_p^{int}$ -Verhältnisse bei Totalreflexion sowie die entsprechenden Verstärkungsfaktoren  $V$  bei s- und p-Polarisation im Vergleich zu Transmission mit  $\alpha = 50^\circ$  für drei verschiedene Schwingungspolarisierbarkeiten sowie für  $\alpha_{vib,x} \rightarrow 0$ . Der Rechnung, die mit Hilfe des Computerprogramms auf Basis der Gleichungen aus Abschnitt 4.1 erfolgte, wurde eine hypothetische (1x1)-Struktur mit einem Molekül pro Elementarzelle auf NaCl(001) mit  $n = 1.52$  zugrunde gelegt; in den IR-Spektren ist folglich nur eine Absorptionsbande zu erwarten. Desweiteren wurde als Halbwertsbreitenparameter  $\Delta\tilde{\nu}_{0,x} = 1.0 \text{ cm}^{-1}$  eingesetzt. Um die Ergebnisse den zuvor erhaltenen direkt gegen-

überstellen zu können, wurde wie oben die elektronische Polarisierbarkeit vernachlässigt und Domänengleichverteilung angenommen.

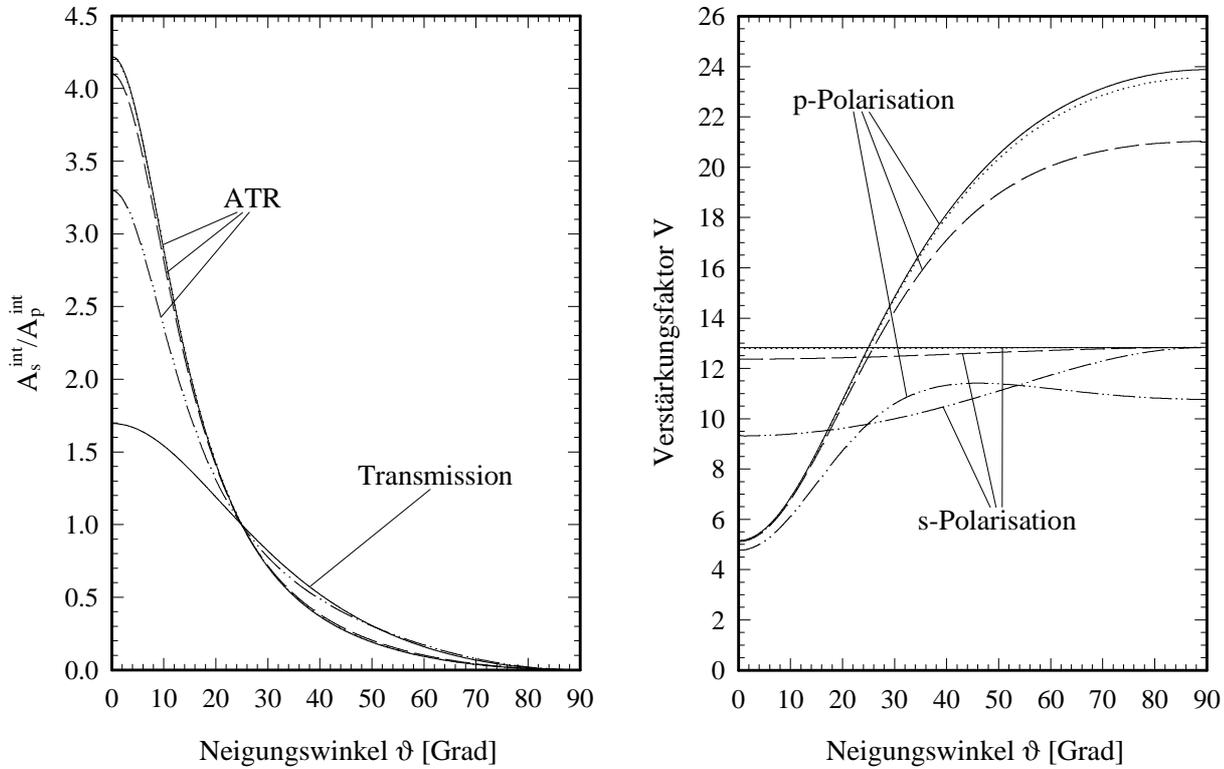


Abb. 4.19: Theoretisches  $A_s^{int}/A_p^{int}$ -Verhältnis bei Totalreflexion mit  $\alpha^* = 45^\circ$  (links) und Verstärkungsfaktor  $V$  bei  $s$ - und  $p$ -Pol. im Vergleich zu Transmission mit  $\alpha = 50^\circ$  (rechts) als Funktion des molekularen Neigungswinkels  $\vartheta$  für verschiedene Schwingungspolarisierbarkeiten  $\alpha_{vib,x}$  ( $\Delta\tilde{\nu}_{0,x} = 1.0 \text{ cm}^{-1}$ ). Links ist zum Vergleich das  $A_s^{int}/A_p^{int}$ -Verhältnis bei Transmission ( $\alpha = 50^\circ$ ) eingezeichnet.

—————	Grenzfall $\alpha_{vib,x} \rightarrow 0$	- - - - -	$\alpha_{vib,x} = 0.0480 \text{ \AA}^3$
.....	$\alpha_{vib,x} = 0.0048 \text{ \AA}^3$	- · - · -	$\alpha_{vib,x} = 0.4800 \text{ \AA}^3$

Zur Erleichterung der quantitativen Auswertung der gemessenen IR-Spektren sollte bei größeren Peakintensitäten zunächst eine Umrechnung gemäß Glg. (4.85) durchgeführt werden:

$$A_{\text{ges}}(\tilde{\nu}) = 1 - (1 - A_{\text{tot}}(\tilde{\nu}))^z \quad (4.85)$$

$$\Rightarrow z \cdot A_{\text{tot}}(\tilde{\nu}) = z \cdot \left(1 - \sqrt[z]{1 - A_{\text{ges}}(\tilde{\nu})}\right)$$

Es läßt sich zeigen, daß  $z \cdot A_{\text{tot}}(\tilde{\nu})$  durch Berechnung der Extinktion  $-\ln(1 - A_{\text{ges}}(\tilde{\nu}))$  anzunähern ist. Für  $A_{\text{tot}}(\tilde{\nu}) = 0.1$  beträgt der Fehler dabei etwa + 5 %. Dividiert man dagegen

einfach  $A_{\text{ges}}(\tilde{\nu})$  durch die Zahl der Reflexionen  $z$ , um  $A_{\text{tot}}(\tilde{\nu})$  zu ermitteln, so macht man einen viel größeren Fehler von knapp  $-29\%$ .

Ein Problem, das im Zusammenhang mit der in Abb. 4.17 vorgestellten Kristallgeometrie auftritt, ist die Tatsache, daß prinzipiell auch an Ein- und Austrittsfläche eine Adsorption von  $\text{CO}_2$  erfolgen kann, welche in den IR-Spektren gegebenenfalls zur Verminderung der Transmission beiträgt. Durch die Behandlung des Kristalls vor dem Einbau in die Apparatur, insbesondere das Polieren mit Diamantpaste unter Benutzung eines organischen Lösungsmittels, kommt es jedoch offensichtlich zu einer weitgehend irreversiblen Vorbelegung der (011)-Flächen, so daß evtl. für eine  $\text{CO}_2$ -Adsorption geeignete Plätze blockiert werden. Falls bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen doch eine Physisorption an Ein- und Austrittsfläche des ATR-Kristalls stattgefunden haben sollte, konnte sie nicht nachgewiesen werden. Ebenfalls konnte die Art der irreversiblen Vorbelegung bislang nicht geklärt werden.

Zum Abschluß dieses Kapitels soll kurz auf den Einfluß der elektronischen Polarisierbarkeit  $\tilde{\alpha}_{\text{el}}$  auf die  $A_{\text{s}}^{\text{int}}/A_{\text{p}}^{\text{int}}$ -Verhältnisse und Verstärkungsfaktoren  $V$  eingegangen werden. Die erforderlichen Berechnungen wurden mit dem oben erwähnten Computerprogramm ausgeführt. Als Schwingungspolarisierbarkeit wurde  $\alpha_{\text{vib},x} = 0.048 \text{ \AA}^3$ , als Halbwertsbreitenparameter  $\Delta\tilde{\nu}_{0,x} = 1.0 \text{ cm}^{-1}$  eingesetzt, wobei zur Ermittlung der Gesamtabsorption  $A_{\text{ges}}(\tilde{\nu})$  gemäß Glg. (4.84) bzw. (4.85) einfach  $A_{\text{tot}}(\tilde{\nu})$  mit der Zahl der Reflexionen  $z$  zu multiplizieren war. In Abb. 4.20 werden für eine hypothetische (1x1)-Struktur mit einem Molekül pro Adsorbatelementarzelle unter Annahme von Domänengleichverteilung die  $(A_{\text{s}}^{\text{int}}/A_{\text{p}}^{\text{int}}$  vs.  $\vartheta$ )- bzw.  $(V$  vs.  $\vartheta$ )-Kurven für  $\alpha_{\text{el},x} = \alpha_{\text{el},y} = \alpha_{\text{el},z} = 0.0 \text{ \AA}^3$ , für  $\alpha_{\text{el},x} = 4.0 \text{ \AA}^3$  und  $\alpha_{\text{el},y} = \alpha_{\text{el},z} = 0.0 \text{ \AA}^3$ , für  $\alpha_{\text{el},x} = 0.0 \text{ \AA}^3$  und  $\alpha_{\text{el},y} = \alpha_{\text{el},z} = 2.0 \text{ \AA}^3$  sowie für  $\alpha_{\text{el},x} = 4.0 \text{ \AA}^3$  und  $\alpha_{\text{el},y} = \alpha_{\text{el},z} = 2.0 \text{ \AA}^3$  gegenübergestellt (die Werte entsprechen den Komponenten des Tensors der elektronischen Polarisierbarkeit von  $\text{CO}_2$ , s. Abschnitt 3.1). Zusätzlich werden die Kurven für zwei sich in der Wechselwirkungsmatrix  $\tilde{U}_{mn}$  (vgl. Glg. (4.15)) unterscheidende (2x1)-Strukturen (a, b) mit jeweils zwei Molekülen pro Elementarzelle für  $\alpha_{\text{el},x} = 4.0 \text{ \AA}^3$  und  $\alpha_{\text{el},y} = \alpha_{\text{el},z} = 2.0 \text{ \AA}^3$  gezeigt (in Struktur a sind die Molekülpositionen in der (2x1)-Elementarzelle  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  und  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ , in Struktur b sind sie  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{4})$  und  $(\frac{1}{2}, \frac{3}{4})$ , jeweils gemessen in Einheiten der Gitterkonstanten  $a = a_0$  und  $b = \frac{1}{2} \cdot a_0$ ). Der Azimutwinkel beträgt dabei für alle Moleküle  $\varphi = 0^\circ$ , d.h. in den IR-Spektren wird wie oben jeweils nur eine Bande beobachtet. Die Einfallswinkel sind in Analogie zu den vorherigen Betrachtungen  $\alpha^* = 45^\circ$  für Totalreflexion und  $\alpha = 50^\circ$  für Transmission.

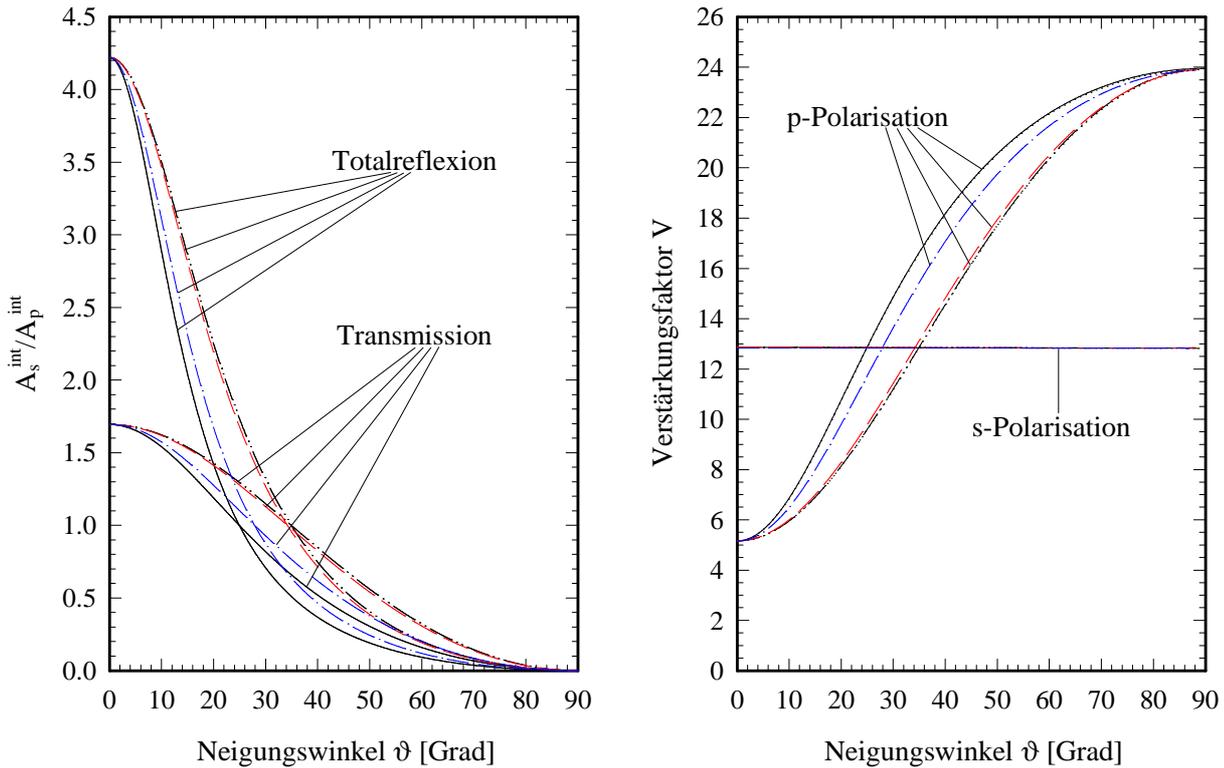


Abb. 4.20: Theoretisches  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis bei Totalreflexion mit  $\alpha^* = 45^\circ$  (links) und Verstärkungsfaktor  $V$  bei s- und p-Pol. im Vergleich zu Transmission mit  $\alpha = 50^\circ$  (rechts) als Funktion des molekularen Neigungswinkels  $\vartheta$  für verschiedene elektronische Polarisierbarkeiten  $\tilde{\alpha}_{el}$ . Links sind zum Vergleich die  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnisse bei Transmission ( $\alpha = 50^\circ$ ) eingezeichnet.

$$\begin{array}{ll}
 \text{—————} & \alpha_{el,y} = \alpha_{el,z} = 0.0 \text{ \AA}^3 & \text{--- --} & \alpha_{el,y} = \alpha_{el,z} = 2.0 \text{ \AA}^3, (2 \times 1) a \\
 \text{--- \cdot \cdot \cdot} & \alpha_{el,y} = \alpha_{el,z} = 2.0 \text{ \AA}^3, (1 \times 1) & \text{--- \cdot \cdot \cdot} & \alpha_{el,y} = \alpha_{el,z} = 2.0 \text{ \AA}^3, (2 \times 1) b
 \end{array}$$

Als Ergebnis der Berechnungen erhält man, daß die elektronische Polarisierbarkeit parallel zur Molekülachse die  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnisse und Verstärkungsfaktoren nicht beeinflusst. Lediglich die absolute Größe der integralen Absorptionen wird verändert. Ist dagegen  $\alpha_{el}$  senkrecht zur Molekülachse ungleich Null, so werden die  $(A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$  vs.  $\vartheta$ )-Kurven quasi zu größeren  $\vartheta$ -Werten „hingezogen“ bzw. „gestreckt“, wobei das Ausmaß der Streckung von der Position bzw. dem Abstand der adsorbierten Teilchen relativ zueinander und somit von der Wechselwirkungsmatrix  $\tilde{U}_{mn}$  abhängt. Die Beobachtungen lassen sich so interpretieren, daß die vom lokalen elektrischen Feld  $\vec{E}_{\text{loc}}$  induzierten Dipolmomente nun nicht mehr zu den Molekülachsen parallel sind. Analoges gilt für die  $(V$  vs.  $\vartheta$ )-Kurven bei p-Polarisation; die Verstärkungsfaktoren bei s-Polarisation bleiben dagegen in jedem Fall unverändert.

## 4.7 Spektroskopie bei großen Strahlungsintensitäten

In diesem Abschnitt soll im Hinblick auf die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente mit dem Diodenlaserspektrometer kurz darauf eingegangen werden, wie sich eine hohe Intensität des auf ein Adsorbat eingestrahlten IR-Lichts auf die Absorptionsspektren auswirkt. Zu diesem Zweck wird eine quantenmechanische Betrachtungsweise gewählt. Ausgangspunkt ist die zeitabhängige Schrödingergleichung mit der Wellenfunktion  $\Psi(\vec{r}, t)$  und dem Hamiltonoperator  $\hat{H}(\vec{r}, t)$  [260]:

$$\hat{H}(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) = i \hbar \frac{d\Psi(\vec{r}, t)}{dt} \quad (4.86)$$

Ohne Anwesenheit von Strahlung weist der Hamiltonoperator keine explizite Zeitabhängigkeit auf, so daß  $\hat{H}(\vec{r}, t) = \hat{H}_E(\vec{r})$  wird. In diesem Fall läßt sich der zeitabhängige Teil der Wellenfunktion  $\Psi(\vec{r}, t)$  vom ortsabhängigen Teil separieren, und man erhält als Lösung der Schrödingergleichung den folgenden Ausdruck [260]:

$$\Psi_n(\vec{r}, t) = \exp\left(-\frac{i E_n t}{\hbar}\right) \cdot \psi_n(\vec{r}) \quad \text{mit} \quad \hat{H}_E(\vec{r}) \psi_n(\vec{r}) = E_n \cdot \psi_n(\vec{r}) \quad (4.87)$$

$\Psi_n(\vec{r}, t)$  gibt hier die n-te Lösung von Glg. (4.86) mit dem ortsabhängigen Teil  $\psi_n(\vec{r})$  an,  $E_n$  ist der zugehörige Energieeigenwert. Betrachtet werde nun ein Zweiniveausystem mit den Energieeigenwerten  $E_1$  und  $E_2$  und der Übergangsfrequenz  $\nu_0$ . Die Wechselwirkung dieses Systems mit (polarisierter) elektromagnetischer Strahlung führt zu einer zusätzlichen elektromagnetischen Energie, die bei kleinen Störungen mittels Addition eines Terms  $\hat{H}_1(\vec{r})$  im Hamiltonoperator zu berücksichtigen ist:

$$\hat{H}(\vec{r}, t) = \hat{H}_E(\vec{r}) + \hat{H}_1(\vec{r}, t) \quad (4.88)$$

Zur Lösung der Schrödingergleichung mit diesem Hamiltonoperator macht man den Ansatz, daß  $\Psi(\vec{r}, t)$  eine Linearkombination der Wellenfunktionen der Zustände 1 und 2 ist:

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}, t) &= C_1(t) \Psi_1(\vec{r}, t) + C_2(t) \Psi_2(\vec{r}, t) \\ \text{mit} \quad &|C_1(t)|^2 + |C_2(t)|^2 = 1 \end{aligned} \quad (4.89)$$

Um die Wellenfunktion  $\Psi(\vec{r}, t)$  zu bestimmen, muß man bei Kenntnis der Wellenfunktionen  $\Psi_1(\vec{r}, t)$  und  $\Psi_2(\vec{r}, t)$  folglich nur noch die ortsunabhängigen Koeffizienten  $C_1(t)$  und

$C_2(t)$  berechnen. Das geschieht durch Einsetzen von Glg. (4.89) in Glg. (4.86) und führt nach einigen Umformungen zu einem System aus zwei miteinander gekoppelten Differentialgleichungen [260], in welchen  $\hat{H}_E(\vec{r})$  nicht mehr vorkommt. Für die Ausführung der Rechnung muß man natürlich die Form des Wechselwirkungsoperators  $\hat{H}_1(\vec{r}, t)$  kennen. Der wesentliche Anteil an  $\hat{H}_1(\vec{r}, t)$  resultiert aus der potentiellen Energie des elektrischen Dipolmoments  $\vec{\mu}(\vec{r})$  im elektrischen Feld  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  mit der Frequenz  $\nu$  und dem Wellenvektor  $\vec{k}$ :

$$\hat{H}_1(\vec{r}, t) = -\vec{\mu}(\vec{r}) \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) = -\vec{\mu}(\vec{r}) \cdot \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu t - \vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (4.90)$$

Für hinreichend große Wellenlängen wie z.B. bei IR-Strahlung kann das elektrische Feld räumlich als konstant angenommen werden, so daß  $\vec{k} \cdot \vec{r}$  gegenüber  $2\pi\nu t$  zu vernachlässigen ist und  $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(t)$  wird. I.d.R. werden nicht direkt die Koeffizienten  $C_1(t)$  und  $C_2(t)$  bestimmt, sondern die daraus abgeleiteten Koeffizienten  $\rho_{mn}$ , die wie folgt definiert sind:

$$\begin{aligned} \rho_{11} &= |C_1|^2 = N_1 / N & \rho_{22} &= |C_2|^2 = N_2 / N \\ \rho_{12} &= C_1 C_2^* & \rho_{21} &= C_2 C_1^* \\ \text{mit } \rho_{11} + \rho_{22} &= 1 & \text{und } \rho_{21} &= \rho_{12}^* \end{aligned} \quad (4.91)$$

$\rho_{11}$  und  $\rho_{22}$  geben hier unmittelbar die relativen, infolge der Strahlung erzeugten Besetzungen der relevanten Niveaus 1 und 2 in einem Ensemble aus gleichartigen Teilchen an. Führt man darüber hinaus noch Energie- ( $\gamma_0$ ) und Phasenrelaxation ( $\gamma_{\text{dephas}}$ ) entsprechend einer homogenen Linienverbreiterung ein (vgl. Abschnitt 4.5) und beschränkt sich bei der Lösung des Problems auf die unmittelbare Umgebung von  $\nu_0$  ( $|\nu_0 - \nu| \ll \nu_0$ , engl. *Rotating-Wave Approximation* [260]), so erhält man schließlich die folgenden Differentialgleichungen (Bewegungsgleichungen), die das optische Äquivalent der aus der Festkörperphysik bekannten *Bloch-Gleichungen* darstellen [194,260]:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{22}}{dt} &= -\frac{d\rho_{11}}{dt} = -\frac{1}{2} iK^* \exp[2\pi i(\nu_0 - \nu)t] \rho_{12} + \frac{1}{2} iK \exp[-2\pi i(\nu_0 - \nu)t] \rho_{21} - 2\gamma_0 \rho_{22} \\ \frac{d\rho_{12}}{dt} &= \frac{d\rho_{21}^*}{dt} = \frac{1}{2} iK \exp[-2\pi i(\nu_0 - \nu)t] \cdot (\rho_{11} - \rho_{22}) - (\gamma_0 + \gamma_{\text{dephas}}) \rho_{12} \end{aligned} \quad (4.92)$$

$|K|$  ist dabei die sog. *Rabi-Frequenz* (Einheit  $[s^{-1}]$ ), die ein Maß für die in das betrachtete System übertragene Energie darstellt:

$$K = \frac{\vec{E}_0 \cdot \vec{\mu}_{12}}{\hbar} \quad \text{mit} \quad \vec{\mu}_{12} = \int_V \psi_1^*(\vec{r}) \cdot \vec{\mu}(\vec{r}) \cdot \psi_2(\vec{r}) dV \quad (4.93)$$

$\langle \vec{\mu}_{12} \rangle$  bezeichnet das bereits in Abschnitt 4.4 erwähnte Übergangsdipolmoment. Gewöhnlich gilt für die *Rabi*-Frequenz  $|K| \ll 2\pi\nu_0$ , so daß der Energieübertrag in das Adsorbat zu vernachlässigen ist. Bei größeren Feldstärken kann es jedoch zu einer nennenswerten Population des angeregten Niveaus 2 kommen (partielle Sättigung). Die Koeffizienten  $\rho_{mn}$  werden dabei im stationären Zustand durch die folgenden Ausdrücke bestimmt [260]:

$$\rho_{22} = \frac{\frac{\gamma_0 + \gamma_{\text{dephas}}}{4\gamma_0} |K|^2}{4\pi^2 (\nu_0 - \nu)^2 + (\gamma_0 + \gamma_{\text{dephas}})^2 + \frac{\gamma_0 + \gamma_{\text{dephas}}}{2\gamma_0} |K|^2} \quad (4.94)$$

$$\rho_{12} = -\exp[-2\pi i(\nu_0 - \nu)t] \cdot \frac{\frac{1}{2} K \left[ 2\pi(\nu_0 - \nu) - i(\gamma_0 + \gamma_{\text{dephas}}) \right]}{4\pi^2 (\nu_0 - \nu)^2 + (\gamma_0 + \gamma_{\text{dephas}})^2 + \frac{\gamma_0 + \gamma_{\text{dephas}}}{2\gamma_0} |K|^2}$$

Die Population des Niveaus 2 führt zu einer Verbreiterung der beobachtbaren Absorptionsbanden bei gleichzeitiger Verringerung der maximalen Absorption („Stauchung“). In Analogie zu Glg. (4.13) ist die Komponente  $q$  des dynamischen Polarisierbarkeitstensors des Moleküls  $m$  und damit die Bandenform unter den gemachten Näherungen durch Glg. (4.95) gegeben (die Indizes  $m$  und  $q$  werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen):

$$\alpha(\nu) = \alpha_{\text{el}} + \frac{\pi\nu_0 \left[ 2\pi(\nu_0 - \nu) + i(\gamma_0 + \gamma_{\text{dephas}}) \right] \alpha_{\text{vib}}}{4\pi^2 (\nu_0 - \nu)^2 + (\gamma_0 + \gamma_{\text{dephas}})^2 + \frac{\gamma_0 + \gamma_{\text{dephas}}}{2\gamma_0} |K|^2} \quad (4.95)$$

Es handelt sich bei sättigungsverbreiterten Absorptionsbanden nach wie vor um *Lorentz*-Kurven. Die vergrößerte Halbwertsbreite läßt sich aus Glg. (4.95) ableiten (Einheit  $[\text{cm}^{-1}]$ ):

$$\Gamma_{\text{tot}} = \frac{1}{\pi c} \left[ (\gamma_0 + \gamma_{\text{dephas}})^2 + \frac{\gamma_0 + \gamma_{\text{dephas}}}{2\gamma_0} |K|^2 \right]^{1/2} \quad (4.96)$$

Wird das System aus gleichartigen Teilchen sich selbst überlassen, d.h. wird die anregende IR-Strahlung abgeschaltet, so entleert sich das obere Energieniveau nach einem einfachen exponentiellen Zeitgesetz 1. Ordnung mit der Rate  $k = 2\gamma_0$ , wie mit  $|K| = 0$  sofort aus Glg. (4.92) folgt:

$$N_2(t) = N_2(t_0) \cdot \exp(-2\gamma_0 t) \quad (4.97)$$

Bei inhomogen verbreiterten Absorptionslinien sind die Verhältnisse wesentlich komplizierter. Quantitativ erfassen läßt sich eine inhomogene Verbreiterung im einfachsten Fall durch Faltung des homogenen Anteils der Linie  $L(\nu)$  mit einer *Gauß*-Kurve  $G(\nu)$  mit der Halbwertsbreite  $\Delta\nu_{\text{In}}$  und der zentralen Frequenz  $\nu_{\text{max}}$  wie in Glg. (4.98) ( $C_G$  ist der Normierungsfaktor):

$$G(\nu) = C_G \cdot \exp\left[-\frac{4 \ln 2 \cdot (\nu - \nu_{\text{max}})^2}{\Delta\nu_{\text{In}}^2}\right] \quad (4.98)$$

Ergebnis der Faltung ist eine *Voigt*-Funktion  $V(\nu)$ , die für  $\Delta\nu_{\text{In}} \gg 2\gamma_{\text{tot}}$  wiederum in eine *Gauß*-Funktion übergeht (der Exponentialterm kann dann vor das Integral gezogen werden):

$$\begin{aligned} V(\nu) &= C_V \cdot \int_0^{\infty} L(\nu + \nu_0 - \nu') \cdot G(\nu') d\nu' \quad \text{mit} \quad \nu_{\text{max}} = \nu_0 \\ &= C_L \cdot C_G \cdot \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{4 \ln 2 (\nu' - \nu_0)^2}{\Delta\nu_{\text{In}}^2}\right] \cdot \frac{1}{4\pi^2 (\nu' - \nu)^2 + (\gamma_0 + \gamma_{\text{dephas}})^2} d\nu' \end{aligned} \quad (4.99)$$

Angenommen wird nun eine Anregung mit einer intensiven monochromatischen Lichtquelle der Frequenz  $\nu_L$ , wie sie z.B. ein Laser darstellt. Durch die Strahlung können nur die Teilchen in das angeregte Niveau gehoben werden, deren Übergangsfrequenz sich im Bereich der homogenen Linienbreite  $2\gamma_{\text{tot}}$  um die Anregungsfrequenz  $\nu_L$  befindet. Der Laser „brennt“ also gleichsam ein „Loch“ in die Besetzungsverteilung des Grundzustandes (engl. *Population Hole Burning*). Allerdings ist dieses Loch nicht direkt zu messen, da bei kontinuierlicher Durchstimmung der Laserfrequenz nacheinander alle Bereiche der inhomogen verbreiterten Absorptionslinie gleichermaßen betroffen sind, wie sofort einzusehen ist. Man beobachtet stattdessen eine mehr oder weniger stark verbreiterte *Voigt*-Kurve. Um das Loch in der Besetzungsverteilung nachweisen zu können, muß man zusätzlich einen Abfragelichtstrahl durch das zu untersuchende System schicken (*Doppelresonanz* [138]). Im klassischen Experiment ist dies ein zweiter Laserstrahl, der zur Vermeidung von Komplikationen aufgrund von zusätzlicher spektraler Sättigung nur geringe Intensität aufweist. Prinzipiell sollte eine polychromatische Lichtquelle, wie sie in einem FTIR-Spektrometer benutzt wird, jedoch genauso funktionieren [139,140]. Die Linienform  $B(\nu)$  der partiell gesättigten, inhomogen verbreiterten Absorption erhält man nach [137,138], indem man den Integranden aus Glg. (4.99) mit der infolge des Anregungslasers (Frequenz  $\nu_L$ ) entstehenden Besetzungsdifferenz ( $\rho_{11} - \rho_{22}$ ), zu berechnen aus den Glgn. (4.91) und (4.94), multipliziert:

$$\rho_{11} - \rho_{22} = \frac{4\pi^2 (v_L - v')^2 + (\gamma_0 + \gamma_{\text{dephas}})^2}{4\pi^2 (v_L - v')^2 + (\gamma_0 + \gamma_{\text{dephas}})^2 + \frac{\gamma_0 + \gamma_{\text{dephas}}}{2\gamma_0} |K|^2} \quad (4.100)$$

$$\Rightarrow B(v) \propto \int_0^{\infty} (\rho_{11} - \rho_{22}) G(v') L(v + v_0 - v') dv'$$

Wie oben kann man für  $\Delta v_{\text{in}} \gg 2\gamma_{\text{tot}}$  den *Gauß*-Term vor das Integral ziehen und mit  $v' = v$  ausrechnen. Das verbleibende Integral ist analytisch lösbar (Glg. (4.101) [137]):

$$B(v) \propto G(v) \cdot \left[ 1 - \frac{T_1 |K|^2}{\sqrt{1 + T_1 T_2 |K|^2}} \cdot \frac{\frac{1}{T_2} (1 + \sqrt{1 + T_1 T_2 |K|^2})}{4\pi^2 (v_L - v)^2 + \frac{1}{T_2^2} (1 + \sqrt{1 + T_1 T_2 |K|^2})^2} \right]$$

$$\text{mit } T_1 = \frac{1}{2\gamma_0} \quad \text{und} \quad T_2 = \frac{1}{\gamma_0 + \gamma_{\text{dephas}}} \quad (\text{vgl. Abschnitt 4.5})$$

Daraus läßt sich für die Halbwertsbreite des in die Absorption gebrannten Lochs ableiten:

$$\Delta v_{\text{hole}} = \frac{1}{\pi T_2} \cdot (1 + \sqrt{1 + T_1 T_2 |K|^2}) \quad \Rightarrow \quad \lim_{|K|^2 \rightarrow 0} \Delta v_{\text{hole}} = \frac{2}{\pi T_2} \quad (4.102)$$

Das bedeutet, daß der Grenzwert der Breite des Lochs für verschwindende Sättigung gerade gleich der doppelten homogenen Linienbreite ist. Die Tiefe des Lochs relativ zum Wert der ungesättigten Absorption läßt sich ebenfalls angeben. Sie beträgt nach [137]:

$$D_{\text{hole}} = \frac{T_1 T_2 |K|^2}{\sqrt{1 + T_1 T_2 |K|^2} + 1 + T_1 T_2 |K|^2} \quad (4.103)$$

Die bisher diskutierten Effekte bei der Einwirkung von Strahlung größerer Intensität sind vollständig reversibel. Um beobachtbares Population Hole Burning zu erzeugen, sind i.d.R. sehr hohe Laserausgangsleistungen notwendig, wie sie z.B. mit den im Rahmen dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Diodenlasern nicht zu erreichen sind. Große Strahlungsintensitäten können u.U. die Probe erwärmen, was evtl. indirekt zur Desorption führt, oder noch drastischere und schwerlich quantifizierbare Auswirkungen bis hin zur Zerstörung der Oberfläche haben. Man kann dabei nur sehr eingeschränkt Rückschlüsse auf die Relaxationszeiten ziehen. Anders ist die Situation im Fall irreversibler Effekte. Nach der primären Anregung kann es in geeigneten Systemen dazu kommen, daß sich die Teilchen vom angeregten Niveau aus mit einer bestimmten Rate  $k_D$  irreversibel physikalisch oder chemisch verändern (gebräuchlich sind

dafür Begriffe wie *Persistent*, *Structural* oder *Photochemical Hole Burning*). Die Veränderungen kumulieren mit der Zeit, so daß sie auch bei geringen Anregungsintensitäten beobachtbar werden. Das Photochemical Hole Burning wird z.B. in [137] theoretisch diskutiert. Die quantitative Beschreibung ist recht kompliziert, da kein stationärer Zustand erreicht wird, und die entwickelten Gleichungen lassen sich nicht mehr analytisch lösen. Die Form der in den inhomogen verbreiterten Absorptionsbanden entstehenden Löcher ist erwartungsgemäß abhängig von der Bestrahlungsdauer  $t_L$  sowie von der Strahlungsintensität, die in der *Rabi*-Frequenz  $|K|$  zum Ausdruck kommt. Um die transversale Relaxationszeit  $T_2$  der primären Anregung in einem Experiment zu bestimmen, bei welchem Photochemical Hole Burning auftritt, muß man die Breite des Lochs als Funktion von  $t_L$  und  $|K|^2$  messen und anschließend eine Extrapolation für  $t_L \rightarrow 0$  und  $|K|^2 \rightarrow 0$  durchführen. Als unteren Grenzwert für die Breite des Lochs erhält man im Idealfall wiederum die doppelte homogene Linienbreite  $2c\Gamma_{\text{tot}}$  (Einheit  $[s^{-1}]$ ):

$$\lim_{\substack{|K|^2 \rightarrow 0 \\ t_L \rightarrow 0}} \Delta\nu_{\text{hole}} = 2c\Gamma_{\text{tot}} = \frac{2}{\pi T_2} \quad (4.104)$$

In Abschnitt 6.3 werden erste Untersuchungen im Hinblick auf die Frage vorgestellt, inwieweit das System  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  für die Ausführung eines Hole-Burning-Experiments zur Bestimmung von Relaxationszeiten geeignet ist. Als Anregungsquelle wurden im Diodenlaserspektrometer eingebaute Laserdioden verwendet, deren Ausgangsleistung in keinem Fall viel größer als 1 mW ist. Als erfolgversprechend hat sich insbesondere die Bestrahlung des 2D-Gittergases erwiesen, welches bei tiefsten Substrattemperaturen generiert wurde.

## 5. ATR-Spektroskopie am System CO<sub>2</sub>-NaCl(001)

Ziel der Betrachtungen in diesem Abschnitt ist in erster Linie die Demonstration des großen Potentials der inneren Multireflexionsspektroskopie anhand verschiedener Aspekte des Adsorbats CO<sub>2</sub>-NaCl(001). Dazu gehört u.a. die Erweiterung der IR-spektroskopischen Charakterisierung des Systems sowie die Reproduktion bzw. Komplettierung der Ergebnisse einiger älterer Arbeiten zu Thermodynamik und Dynamik mit Hilfe der beschriebenen Methode. Alle an dieser Stelle gezeigten ATR-Spektren wurden an demselben qualitativ sehr guten, d.h. defektarmen NaCl-Einkristall gemessen. Seine Herstellung erfolgte wie in Abschnitt 4.6 vorgeschlagen durch vorbereitende Präparation der (011)-Flächen mittels Sägen und Polieren und anschließende Erzeugung der (001)-Flächen mittels Spaltung in trockener N<sub>2</sub>-Atmosphäre. Eine extern ausgeführter Test unter Benutzung eines HeNe-Lasers ergab, daß bei Einfallswinkeln, die den während der Experimente eingestellten Werten entsprechen, mit insgesamt 8 inneren Reflexionen zu rechnen ist. Der Vergleich mit an anderen Kristallen in Transmissionsgeometrie erhalten IR-Spektren zeigt, daß die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse durchaus als repräsentativ für das System CO<sub>2</sub>-NaCl(001) angesehen werden können.

### 5.1 IR-spektroskopische Charakterisierung der Monolage

Zunächst soll eine Erneuerung der IR-spektroskopischen Charakterisierung der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) sowohl anhand der asymmetrischen  $\nu_3$ -Streckschwingung als auch anhand der  $\nu_2$ -Knickschwingung vorgenommen werden.

#### 5.1.1 $\nu_3$ - und $\nu_2$ -Spektren der Monolage <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>-NaCl(001) im Bereich der Temperatur flüssigen Stickstoffs

Abb. 5.1 zeigt in ATR-Geometrie mit s- bzw. p-polarisierter Strahlung gemessene Spektren einer Monolage CO<sub>2</sub> (natürliche Isotopenzusammensetzung) auf NaCl(001) bei etwa 81 K

im Vergleich zu an demselben Kristall unter vergleichbaren Bedingungen in Transmissionsgeometrie erhaltenen Spektren. Die daraus mit Hilfe eines Computer-Fitprogramms abgeleiteten spektralen Parameter (Peakfrequenzen, Halbwertsbreiten, maximale und integrale Intensitäten,  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnisse) und Verstärkungsfaktoren sind in Tab. 5.1 zusammengestellt. Für die Fits wurden *Voigt*-Funktionen verwendet, wobei der *Lorentz*-Anteil i.d.R. deutlich größer als 90 % war. Prinzipiell enthalten die ATR-Spektren die gleichen Informationen wie die „gewöhnlichen“ Transmissionsspektren. Auf den ersten Blick auffällig ist die geänderte Polarisationsabhängigkeit in den ATR-Spektren.

Parameter	$\nu_3$ -Schwingung	$\nu_2$ -Schwingung
Peakfrequenzen [ $\text{cm}^{-1}$ ]	2339.8, 2349.0	652.78 *, 655.77, 659.26, 663.26
FWHM [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Mult. s)	0.90, 0.68	0.32 *, 0.16, 0.16, 0.20
FWHM [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Mult. p)	0.96, 0.56	0.33 *, 0.18, 0.16, 0.22
FWHM [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Trans.)	0.70, 0.51	0.32 *, 0.16, 0.17, 0.21
max. Intens. [%] (Mult. s)	67, 71	21 *, 19, 26, 20
max. Intens. [%] (Mult. p)	76, 29	3 *, 4, 4, 49
max. Intens. [%] (Trans. s)	9.4, 10.4	1.8 *, 1.6, 2.3, 1.8
max. Intens. [%] (Trans. p)	10.1, 6.4	0.9 *, 1.0, 1.2, 3.5
$A_s^{\text{int}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Multireflexion)	0.927, 0.737	0.079 *, 0.047, 0.065, 0.064
$A_p^{\text{int}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Multireflexion)	1.093, 0.253	0.013 *, 0.010, 0.009, 0.170
$A_s^{\text{int}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Transmission)	0.101, 0.083	0.0062 *, 0.0038, 0.0055, 0.0058
$A_p^{\text{int}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Transmission)	0.110, 0.051	0.0036 *, 0.0021, 0.0030, 0.0105
$A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ (Multireflexion)	0.85, 2.92	6.1 *, 4.5, 7.2, 0.38
$A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ (Transmission)	0.92, 1.63	1.7 *, 1.8, 1.8, 0.55
Verstärkungsfaktor s-Pol.	9.2, 8.9	12.7 *, 12.4, 11.8, 11.0
Verstärkungsfaktor p-Pol.	9.9, 5.0	3.6 *, 4.8, 3.0, 16.2

Tab. 5.1: Zusammenstellung der spektralen Parameter der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  bei  $T = 81 \text{ K}$  für die vom Majoritätsisotopomer  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  hervorgerufenen Absorptionen der asymmetrischen  $\nu_3$ -Streckschwingung und der  $\nu_2$ -Knickschwingung, gemessen in Totalreflexions- bzw. Transmissionsgeometrie. Das Symbol „\*“ weist darauf hin, daß die niederfrequente  $\nu_2$ -Komponente durch Überlagerung von mindestens zwei Einzelbanden zustande kommt. Berücksichtigt wurde hier jeweils die Summe.

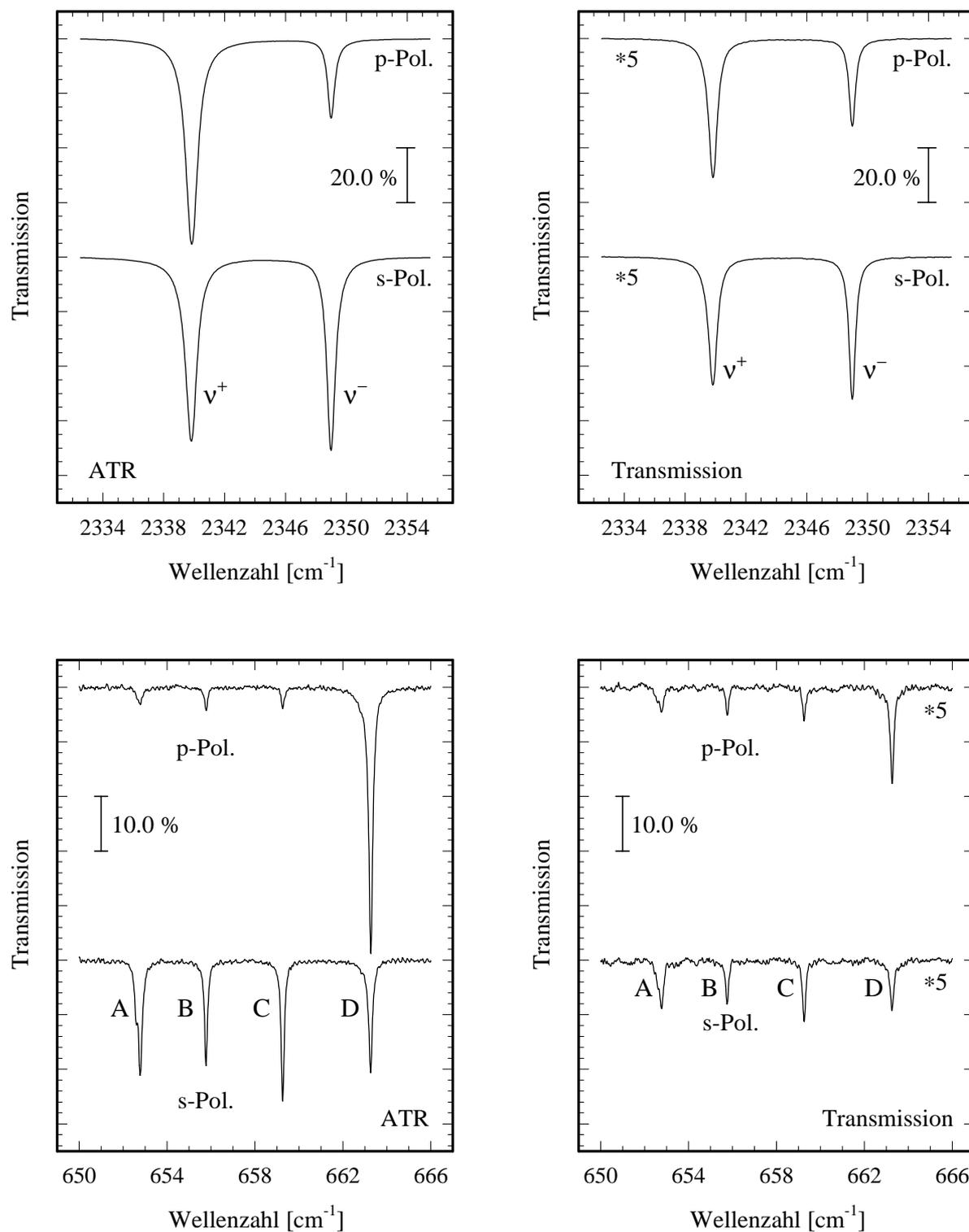


Abb. 5.1: Gegenüberstellung von in ATR-Geometrie (links,  $\alpha^* = 45^\circ \pm 2^\circ$ ) und in Transmissionsgeometrie (rechts,  $\alpha = 50^\circ \pm 2^\circ$ , gestreckt um den Faktor 5) erhaltenen IR-Spektren des Adsorbats  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2\text{-NaCl}(001)$  (natürliche Isotopenzusammensetzung, Spaltflächen in trockener  $\text{N}_2$ -Atmosphäre hergestellt) bei Monolagenbedeckung. Substrattemperatur  $(81 \pm 2)$  K,  $p(\text{CO}_2) \approx 2 \cdot 10^{-8}$  mbar.

Oben: Dublett der asymm.  $v_3$ -Streckschwingung, instr. Auflösung  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ .

Unten: Quartett der  $v_2$ -Knickschwingung, instr. Auflösung  $0.03 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Peakfrequenzen in den ATR-Spektren stimmen im Rahmen der jeweils gewählten Auflösung mit denjenigen in den Transmissionsspektren überein. Unterschiede gibt es dagegen bei den Halbwertsbreiten insbesondere der Banden des  $\nu_3$ -Dubletts. Die FWHM-Werte aus den Transmissionsspektren entsprechen den an einer qualitativ guten UHV-Spaltfläche bei 1-N<sub>2</sub>-Temperaturen gemessenen (vgl. z.B. [18,30,77]). Demgegenüber sind die Breiten in den ATR-Spektren teilweise deutlich vergrößert, was evtl. mehrere Ursachen hat. Zunächst ist darauf hinzuweisen, daß die Banden um so breiter sind, je größer ihre Intensität ist, wie aus den Ausführungen in Abschnitt 4.6 folgt. Sehr intensive Banden werden offensichtlich „gestaucht“. Daher sind die beobachteten Unterschiede im Fall der  $\nu_3$ -In-Phase-Mode (67 bzw. 76 % maximale ATR-Absorption) sowie im Fall der  $\nu_3$ -Außer-Phase-Mode in s-Polarisation (71 % maximale ATR-Absorption) am größten. Die „Stauchung“ intensiver Banden erklärt hier auch die Differenzen zwischen den Halbwertsbreiten bei s- und p-Polarisation. Um einen vollständigen quantitativen Vergleich machen zu können, muß eine Umrechnung der ATR-Spektren gemäß Glg. (4.85) durchgeführt werden. Man erhält dann die in Tab. 5.2 angegebenen Werte.

Parameter	$\nu_3$ -Schwingung	$\nu_2$ -Schwingung
Peakfrequenzen [cm <sup>-1</sup> ]	2339.8, 2349.0	652.78 *, 655.77, 659.26, 663.26
FWHM [cm <sup>-1</sup> ]	0.72, 0.52 ( $\pm$ 0.05)	0.31 *, 0.16, 0.16, 0.20 ( $\pm$ 0.03)
max. Intens. pro R. [%] (s)	13, 14	2.9 *, 2.6, 3.6, 2.8
max. Intens. pro R. [%] (p)	16, 4	0.4 *, 0.5, 0.5, 8.0
$A_s^{\text{int}}$ pro R. [cm <sup>-1</sup> ]	0.143, 0.115	0.0104 *, 0.0062, 0.0086, 0.0088
$A_p^{\text{int}}$ pro R. [cm <sup>-1</sup> ]	0.176, 0.033	0.0016 *, 0.0014, 0.0012, 0.0246
$A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$	0.81, 3.45	6.3 *, 4.4, 7.2, 0.36
Verstärkungsfaktor s-Pol.	11.4, 11.2	13.4 *, 13.1, 12.5, 12.1
Verstärkungsfaktor p-Pol.	12.8, 5.2	3.6 *, 5.3, 3.2, 18.7

Tab. 5.2: Zusammenstellung der spektralen Parameter der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) bei  $T = 81$  K für die vom Majoritätsisotopomer <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> hervorgerufenen  $\nu_3$ - und  $\nu_2$ -Banden nach Umrechnung der ATR-Spektren aus Abb. 5.1 entsprechend Glg. (4.85). Die maximalen und integralen Absorptionen sind jeweils für eine einzelne Totalreflexion angegeben. Das Symbol „\*“ weist darauf hin, daß die niederfrequente  $\nu_2$ -Komponente durch Überlagerung von mindestens zwei Einzelbanden zustande kommt. Berücksichtigt wurde hier jeweils die Summe.

Im Rahmen der Meßgenauigkeit stimmen die Halbwertsbreiten bei s- und p-Polarisation jetzt überein. Darüberhinaus sind die Werte praktisch identisch mit den in Transmissionsgeometrie erhaltenen Breiten, wenn man von einer Ungenauigkeit von jeweils etwa 0.04 cm<sup>-1</sup> ausgeht. Daß die Banden in ATR-Geometrie geringfügig breiter zu sein scheinen als in Transmissionsgeometrie, könnte auch darauf zurückzuführen sein, daß in ATR-Geometrie erheblich mehr Bereiche der adsorbatbedeckten Oberfläche mit u.U. variierender Defektstruktur abgetastet werden. So werden bis zu einem gewissen Grad auch Randbereiche des NaCl-Kristalls erfaßt, in welchen die Defektkonzentration vermutlich größer ist als in der Kristallmitte, welche in Transmissionsgeometrie vermessen wird. In diesem Zusammenhang ist ein Einfluß von Eintritts- und Austrittsfläche des ATR-Kristalls auf die Linienform nicht nachzuweisen. Möglicherweise existiert jedoch ein kleiner Temperaturgradient in Längsrichtung des Kristalls, der zu von Ort zu Ort leicht variierenden Peakfrequenzen führt. Die effektiv stattfindende Mittelung bei der Multireflexion resultiert dann ebenfalls in vergrößerten Halbwertsbreiten.

Beim Studium der Literatur fällt auf, daß die in Transmissionsgeometrie an der  $\nu_3$  gemessenen integralen Absorptionen für s-Polarisation gut mit den von *Kühnemuth* [30] bzw. *Heidberg* et al. [18] angegebenen mittleren Werten übereinstimmen, während das mit p-polarisiertem Licht erhaltene Integral der In-Phase-Schwingung deutlich zu klein erscheint. Diese Beobachtung läßt sich mit einer geringfügigen Ungleichverteilung der um 90° gegeneinander gedrehten Adsorbatdomänen erklären. Das Problem der Domänenverteilung wird ausführlicher in Abschnitt 8 behandelt. Nimmt man an dieser Stelle vereinfachend Domänengleichverteilung an, so läßt sich nach den Betrachtungen in Abschnitt 4.4 mit Hilfe der Gesamtintegrale der Neigungswinkel der adsorbierten CO<sub>2</sub>-Moleküle sowohl aus den Transmissions- als auch aus den ATR-Ergebnissen zu  $22^\circ \pm 3^\circ$  abschätzen. Dieser Wert ist um  $3^\circ$  kleiner als der von *Kühnemuth* in [30] angegebene, liegt aber gerade noch innerhalb der Fehlergrenzen. Betrachtet man die sich nach der Umrechnung ergebenden Verstärkungsfaktoren für die einzelnen Banden (zur Definition vgl. Abschnitt 4.6), so stellt man zunächst für s-Polarisation eine merkliche Abweichung von dem für  $\alpha^* = 45^\circ$  unabhängig von der Domänenverteilung erwarteten Wert von etwa 13 fest. Die Richtung der Abweichung spricht für einen gegenüber  $45^\circ$  deutlich vergrößerten Einfallswinkel, was jedoch als alleinige Erklärung keinesfalls ausreicht; zum einen ist die experimentell erzielte Genauigkeit von  $\alpha^*$  besser als  $\pm 2^\circ$ , und zum anderen entspricht der beobachtete Verstärkungsfaktor für die Außer-Phase-Mode bei p-Polarisation ziemlich exakt dem Faktor, der sich theoretisch für  $\alpha^* = 45^\circ$  im Fall einer zur Oberfläche parallelen Schwingung ergibt. Ein ungenauer Wert für den Brechungsindex von NaCl ist als Ursache für

die Diskrepanz ebenfalls ungenügend. Inwieweit sich die Divergenz des eingestrahnten IR-Lichtes auswirkt, läßt sich in diesem Zusammenhang nur schwer feststellen. Offensichtlich ist hier eine Grenze des verwendeten theoretischen Modells der ATR-Spektroskopie erreicht.

Während die Integrale der  $\nu_3$ -Dublettbanden besonders in ATR-Geometrie mit einem sehr kleinen Fehler (in der Größenordnung von maximal 5 %) behaftet sind, welcher im wesentlichen aus Unsicherheiten bei der zu einem gewissen Grad willkürlichen Basislinienkorrektur resultiert, dürfte sich der Fehler der Integrale der  $\nu_2$ -Quartettbanden infolge des deutlich schlechteren Signal/Rausch-Verhältnisses im zugehörigen Spektralbereich je nach Intensität der gerade betrachteten Absorption auf 10 bis 20 % in ATR-Geometrie bzw. auf teilweise über 20 % in Transmissionsgeometrie belaufen. Diese vergleichsweise große Fehlerbreite darf bei den folgenden Betrachtungen nicht außer Acht gelassen werden. Vergleicht man die Integrale aus den in Transmissionsgeometrie gemessenen  $\nu_2$ -Spektren mit den entsprechenden in [18,30] angegebenen Werten, so scheinen letztere im Mittel etwas kleiner zu sein. Der Grund dafür ist vermutlich in der instrumentellen Auflösung während der in der Literatur diskutierten Experimente zu suchen, welche von der gleichen Größenordnung wie die in Tab. 5.1 aufgeführten Halbwertsbreiten der  $\nu_2$ -Banden und damit effektiv zu gering war. Eine zu geringe Auflösung führt nach jedoch u.a. zu fehlerhafter Integration. Die Polarisationsabhängigkeit der  $\nu_2$ -Banden aus Abb. 5.1 (Transmissionsgeometrie) entspricht im Rahmen der Meßgenauigkeit wie nach Abschnitt 3.3.1 erwartet drei zur Oberfläche parallelen ( $\vartheta_A - \vartheta_C \approx 0^\circ$ ) und einem zur Oberfläche geneigten Übergangsdipolmoment ( $\vartheta_D \approx 40^\circ$ , In-Phase-Schwingung  $\nu_z^+$ ). Mit Ausnahme der Bande B bei  $655.77 \text{ cm}^{-1}$ , deren  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis etwa 4.4 beträgt, werden die Erwartungen auch für die Absorptionen in den in ATR-Geometrie aufgezeichneten Spektren erfüllt, sofern man einen Einfallswinkel  $\alpha^*$  von etwa  $46^\circ$  anstatt von  $45^\circ$  annimmt. Bande B repräsentiert die In-Phase-Mode  $\nu_y^+$ , welche aus den zur Oberfläche parallelen Vibrationsbewegungen der  $\text{CO}_2$ -Moleküle in der EZ hervorgeht (vgl. dazu die Abschnitte 4.3, 7.1.3 und 8.2). Nach Abb. 4.10 sollte diese Absorption tatsächlich ein etwas kleineres  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis als die Banden der Außer-Phase-Moden A und C aufweisen. Die Abweichung wäre jedoch so gering, daß sie in Anbetracht der erwähnten Fehlerbreiten im Rauschen untergehen würde. Daher bleibt unklar, ob die in diesem Fall ermittelte Polarisationsabhängigkeit von Bande B signifikant ist (nach dem geometrischen Modell aus Abschnitt 4.4 verbunden mit einem Neigungswinkel  $\vartheta$  des Dipolmoments von ca.  $8^\circ$ ) oder allein auf experimentell bedingte Ungenauigkeiten zurückgeführt werden muß. Es sei angemerkt, daß der Brechungsindex von NaCl im Bereich um  $660 \text{ cm}^{-1}$  mit  $n = 1.45$  kleiner als im Bereich um  $2350 \text{ cm}^{-1}$  ist, was sich in veränderten

$A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnissen und Verstärkungsfaktoren  $V$  äußert. Die nach den Gleichungen aus Abschnitt 4.4 bzw. 4.6 als Funktion von  $\vartheta$  berechneten Kurven sind in Anhang A.2 zu finden. Je nach der tatsächlichen Größe von  $\alpha^*$  kann es danach besonders bei kleinen Neigungswinkeln  $\vartheta$  zu von Experiment zu Experiment stark variierenden  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ - und  $V$ -Werten kommen.

Besondere Beachtung verdient die Schwingungsmode A des  $\nu_2$ -Quartetts mit ihrem Absorptionsmaximum bei  $652.78 \text{ cm}^{-1}$ . Bereits in den bei 81 K gemessenen Spektren der Abb. 5.1 ist eine bisher noch nicht verstandene Feinaufspaltung zu erkennen, die bei tieferen Temperaturen noch viel deutlicher wird. Dabei ist unklar, wieviele Banden tatsächlich dem 2D-Kondensat zuzuschreiben sind. In dem Spektrum der Abb. 5.6, welches an einer Monolage  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -NaCl(001) erhalten wurde, sind zwei etwa  $0.15 \text{ cm}^{-1}$  voneinander entfernte Gruppen von jeweils zwei Peaks zu sehen, deren Abstand voneinander jeweils weniger als  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  beträgt; die Polarisationsabhängigkeit zeigt für alle Banden zur Oberfläche parallele Dipolmomente an. Die in Abschnitt 6.2 diskutierten Experimente mit dem Diodenlaserspektrometer, welche an einer Monolage  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  adsorbiert auf einem UHV-gespaltenen NaCl-Einkristall in Transmissionsgeometrie durchgeführt wurden, deuten dagegen trotz Höchstauflösung nur auf die Existenz von zwei Absorptionen im Abstand von etwas mehr als  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  bei  $T \approx 13 \text{ K}$  hin, wobei allerdings beide stark asymmetrisch sind und evtl. ebenfalls eine Überlagerung von jeweils zwei (oder mehr) Banden darstellen. Es ist demnach nicht auszuschließen, daß die Präparation der Spaltflächen einen entscheidenden Einfluß auf die explizite Form der  $\nu_2$ -Komponente A ausübt. Nimmt man an, daß der intensivste der vier Peaks in Abb. 5.6 die eigentliche Komponente des Korrelationsfeldes repräsentiert, so könnten die übrigen drei Banden durch eine Adsorption an Defektplätzen hervorgerufen werden. Diese Plätze müßten wegen der Schärfe der einzelnen Banden wohldefiniert sein. Gegen eine derartige Erklärung spricht allerdings die vergleichsweise große Intensität der Zusatzabsorptionen; außerdem wäre, falls die Moleküle auf den Defektplätzen nicht mit zur Oberfläche senkrechter Orientierung adsorbieren, für die  $\nu_2$  wenigstens eine Bande mit einem kleinen  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis zu fordern, die einem zur Oberfläche geneigten oder senkrechten Dipolmoment entspräche. Hinzu kommt, daß in den  $\nu_3$ -Spektren von qualitativ guten NaCl-Einkristallen kein vergleichbarer Effekt zu beobachten ist. *Ewing et al.* interpretieren in [80,83] die häufig gefundenen Unterschiede in den Halbwertsbreiten der  $\nu_3$ -Dublettbanden als Resultat der Superposition von Spektren mit leicht voneinander abweichenden Korrelationsfeldaufspaltungen, welche von Adsorbatdomänen unterschiedlicher Größe verursacht werden. In den von den Autoren berechneten Spektren treten gleichzeitig Satellitenpeaks auf (vgl. dazu die Betrachtungen in Abschnitt 7.1). Eine analoge Erklärung für die oben

beschriebenen Features in den  $\nu_2$ -Spektren ist jedoch unwahrscheinlich, da gerade in den der Abb. 5.6 entsprechenden  $\nu_3$ -Spektren (s. Abb. 5.3 nach der Umrechnung mittels Glg. (4.85)) die Dublettbanden annähernd gleiche Halbwertsbreiten haben und keine unerwarteten Satellitenpeaks zu sehen sind. Die zusätzlichen  $\nu_2$ -Absorptionen sind vermutlich keine Folge der Adsorption von  $\text{CO}_2$ -Restgas aus dem Rezipienten auf dem 2D-Kondensat (beginnendes Multischichtenwachstum), da sie auch im Fall einer mittels Kapillardosierung hergestellten, nicht vollständigen Monolage beobachtet wurden. In einem anderen Experiment, in welchem bewußt die zusätzliche Adsorption von  $\text{CO}_2$ -Resten aus dem Rezipienten auf der vollen Monolage in Kauf genommen wurde, war sowohl in den Spektren der  $\nu_3$  als auch in denen der  $\nu_2$  das Wachstum weiterer Absorptionen zu erkennen (s. die Abbn. A.1 und A.2). Möglicherweise ist für ein zufriedenstellendes Verständnis der Feinaufspaltung eine Wechselwirkung mit den im Gegensatz zur  $\nu_3$  energetisch nicht allzu weit entfernten Adsorbat- bzw. Substratphononen zu berücksichtigen. Einen entsprechenden Hinweis liefert die in Abschnitt 3.3 erwähnte theoretische Arbeit von *Vigiani et al.* [98]. Aufgrund der schwierigen experimentellen Bedingungen konnte bislang keine detailliertere Analyse der Feinaufspaltung vorgenommen werden.

### 5.1.2 $\nu_3$ -Spektren der Monolage $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2\text{-NaCl}(001)$ bei tiefer Temperatur

Abb. 5.2 zeigt ATR-Spektren der  $\nu_3$ -Schwingung einer Monolage  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2\text{-NaCl}(001)$  bei der tiefsten im Rahmen dieser Arbeit erreichten Substrattemperatur von 12 K. Während der Messung wurde besonders sorgfältig auf einen niedrigen Basisdruck und die Verhinderung einer Adsorption von  $\text{CO}_2$ -Resten oder anderen Gasen im Rezipienten auf dem 2D-Kondensat geachtet. Qualitativ sind die Spektren identisch mit denen des unter äquivalenten Bedingungen vermessenen leichteren Isotopomers  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  auf  $\text{NaCl}(001)$ . Die Aufspaltung des Korrelationsfelddoublets ist mit  $(2283.29 - 2272.14) \text{ cm}^{-1} = 11.15 \text{ cm}^{-1}$  erwartungsgemäß etwas geringer als die entsprechende für  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ . Dieses Isotopomer ist zu etwa 1 % in dem hier adsorbierten Gas enthalten und verursacht ein Singulett bei  $2348.70 \text{ cm}^{-1}$ . Noch nicht verstanden ist die Halbwertsbreite dieser Bande, die mit etwa  $0.66 \text{ cm}^{-1}$  viel größer ist als die des in vergleichbarer Konzentration in natürlichem Kohlendioxid enthaltenen  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  (vgl. z.B. Abb. 3.7). Offensichtlich existiert in dem hier beschriebenen Fall trotz der geringen Konzentration bereits eine nicht vernachlässigbare dynamische Schwingungskopplung, die zu einer Verbreiterung bzw.

einer beginnenden Aufspaltung führt. Eine in Wirklichkeit merklich größere <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>-Konzentration als 1 % und ein wegen der dann zu kleinen Peakintensität zu fordernder erheblicher Intensitätstransfer vom leichteren zum schwereren Isotopomer, wie er theoretisch für bestimmte Molekülanordnungen und die sich daraus ergebenden Wechselwirkungsmatrizen (s. die Abschnitte 4.1 und 4.2) vorausgesagt wird [29,145], ist nach massenspektrometrischen Messungen als Hauptursache für die stark unterschiedlichen Breiten nicht wahrscheinlich.

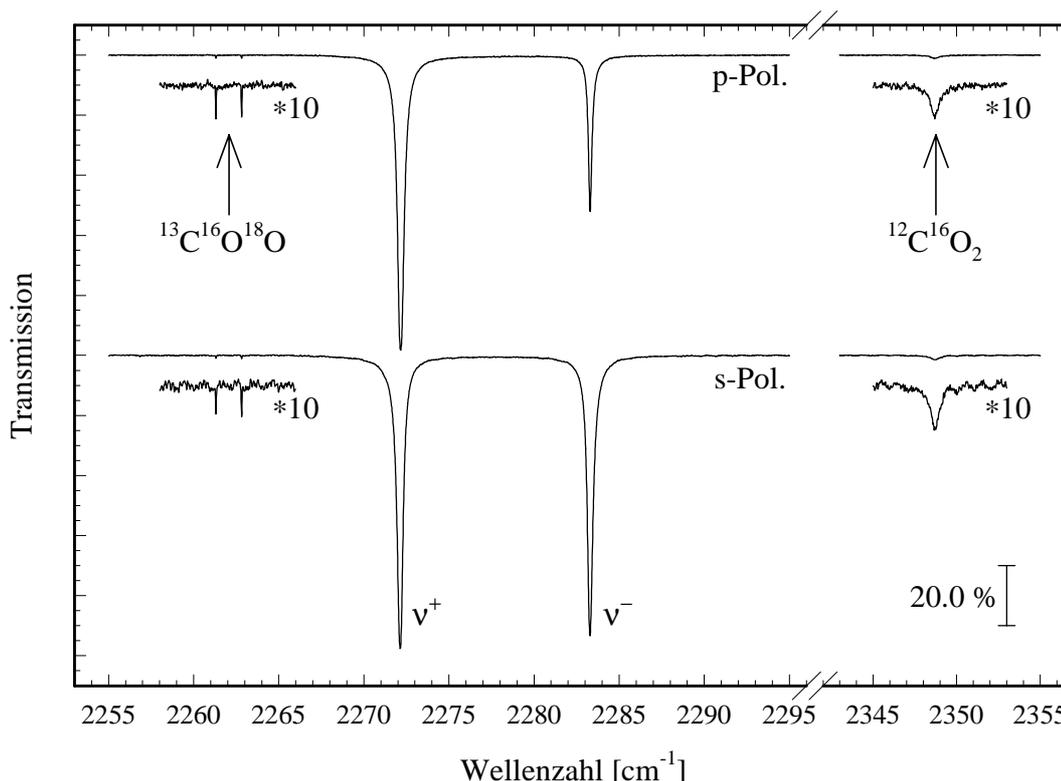


Abb. 5.2: ATR-Spektren der asymmetrischen  $\nu_3$ -Streckschwingung einer Monolage <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> auf NaCl(001) im Tieftemperaturlimit von  $(12 \pm 2)$  K, präpariert mittels Kapillardosierung auf beiden Kristallseiten bei  $(78 \pm 2)$  K. IM-Druck ca.  $2 \cdot 10^{-11}$  mbar,  $\alpha^* = 45^\circ \pm 2^\circ$ , instr. Auflösung  $0.025 \text{ cm}^{-1}$ . Vergrößert dargestellt sind die von den stark verdünnten Isotopomeren <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> und <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O hervorgerufenen Banden.

Bemerkenswert an den gezeigten Spektren ist vor allem die große Intensität der Dublettbanden, die z.T. nahe an 100 % Absorption heranreicht. Hier zeigt sich das ganze Potential der Multireflexionsspektroskopie. Bei dem erheblich längeren Weg des IR-Strahls durch den ATR-Kristall im Vergleich zu Transmissionsgeometrie ist mit verstärkten Intensitätsverlusten infolge von Streuung an z.T. makroskopisch sichtbaren Oberflächendefekten sowie infolge von Eigenabsorption des NaCl-Substrats, insbesondere im Spektralbereich der CO<sub>2</sub>-Knickschwingung, zu rechnen. Unter günstigen Umständen gelingt es jedoch, die Verschlechterung des Rauschpegels auf einen Faktor in der Größenordnung von 2 zu begrenzen. Berücksichtigt man die in

Abschnitt 4.6 diskutierte Signalverstärkung, so lassen sich ohne größeren experimentellen Aufwand deutliche Verbesserungen des Signal/Rausch-Verhältnisses erzielen, z.B. für senkrecht zur Oberfläche orientierte Dipolmomente um einen Faktor von mehr als 10 im Fall von acht inneren Reflexionen. In Abb. 5.3 ist das Ergebnis der bereits mehrfach angesprochenen Umrechnung gemäß Glg. (4.85) für eine einzelne Totalreflexion dargestellt. Die maximale Intensität der niederfrequenten In-Phase-Mode bei p-Polarisation beträgt knapp 40 %, die der hochfrequenten Außer-Phase-Mode bei s-Polarisation immerhin knapp 30 %. Die Halbwertsbreiten der beiden Banden sind mit jeweils ca.  $0.22 \text{ cm}^{-1}$  näherungsweise gleich. Das ist ein Indiz dafür, daß die i.d.R. gefundenen Unterschiede (vgl. [18,30,77]) durch inhomogene Effekte wie z.B. die dynamische Schwingungskopplung störende Restgasabsorptionen auf der geschlossenen  $\text{CO}_2$ -Schicht verursacht werden.

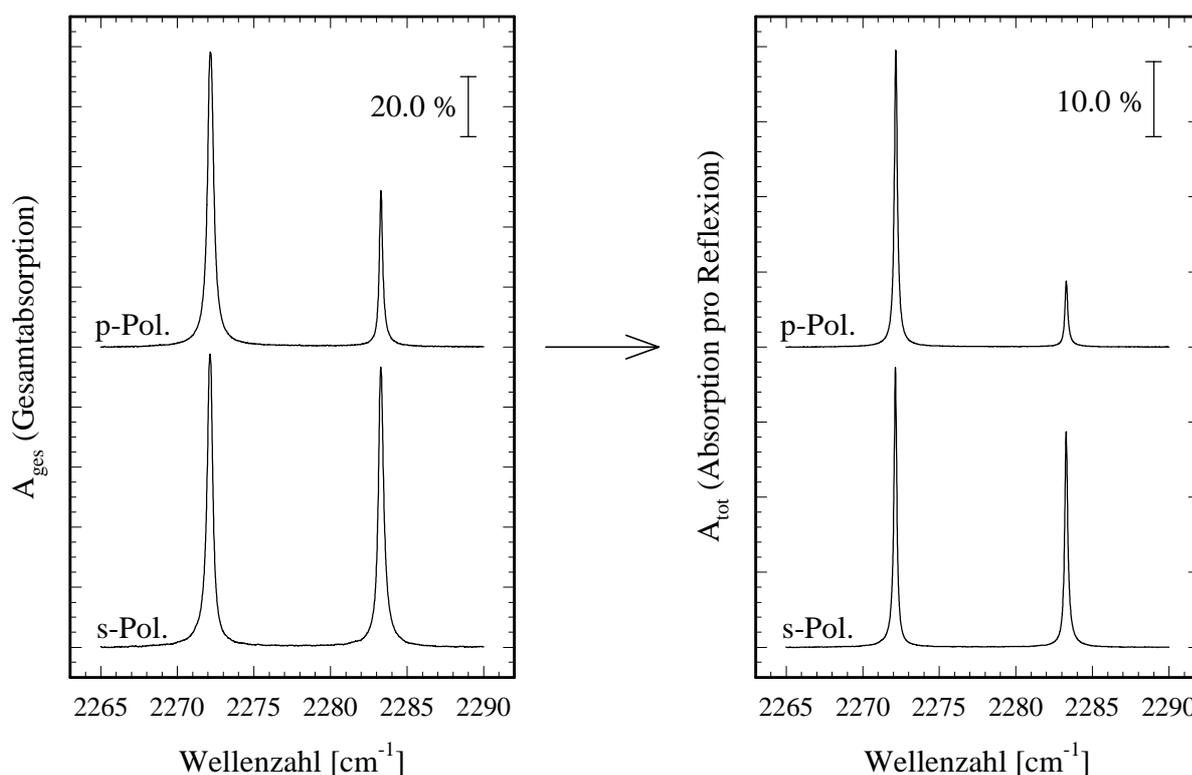


Abb. 5.3: Umrechnung der infolge der großen Peakintensitäten verzerrten ATR-Spektren der  $\nu_3$ -Schwingung der Monolage  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2\text{-NaCl}(001)$  aus Abb. 5.2 gemäß Glg. (4.85) in die entsprechenden Absorptionsspektren für eine einzelne Totalreflexion.

Das Gesamtintegral der  $\nu_3$ -Absorptionen ist bei s-Polarisation um 5 %, bei p-Polarisation um 14 % kleiner als in den (umgerechneten)  $\nu_3$ -Spektren der Abb. 5.1. Der stärker ausgeprägte Unterschied bei p-Polarisation ist bedingt durch die deutlich geringere integrale Intensität der In-Phase-Mode. Daher vergrößert sich das  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis dieser Bande auf 0.9, während

die Polarisationsabhängigkeit der Außer-Phase-Schwingung recht genau dem in Tab. 5.2 angegebenen Wert entspricht. Der mit den veränderten Integralen berechnete Neigungswinkel  $\vartheta$  der CO<sub>2</sub>-Moleküle verringert sich nur um etwa 1° auf einen Wert von  $21^\circ \pm 3^\circ$ . Offensichtlich ist die Ursache der beobachteten Unterschiede im wesentlichen die unten noch detaillierter diskutierte Temperaturabhängigkeit der Adsorbatstruktur bzw. der IR-Spektren und nicht etwa ein Isotopieeffekt oder ein geringfügig modifizierter Einfallswinkel  $\alpha^*$  der Strahlung.

In Abb. 5.2 sind zwei schwache Peaks bei 2261.31 und 2262.82 cm<sup>-1</sup> zu erkennen. Beide Banden werden dem im verwendeten Gas extrem stark verdünnten Isotopomer <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O zugeordnet (vgl. [29]), dessen Anwesenheit massenspektrometrisch nicht zu dokumentieren war. Geht man von der integralen Absorption  $A^{\text{int}} \approx 0.001 \text{ cm}^{-1}$  aus, wovon auf jede Bande die Hälfte entfällt, so sollte der <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O-Anteil in der Mischung (bei vergleichbaren Absorptionsquerschnitten) nicht größer als 0.5 ‰ sein, was angesichts der instr. Auflösung von 0.025 cm<sup>-1</sup> die beachtliche Nachweisempfindlichkeit der benutzten spektroskopischen Methode im Bereich der  $\nu_3$  von CO<sub>2</sub> belegt. Da die Entfernung von den Banden des Majoritätsisotopomers nur ca. 10 bzw. 20 cm<sup>-1</sup> beträgt, kann man nicht von vollständiger Schwingungsentkopplung ausgehen, so daß evtl. mit die quantitativen Angaben verfälschenden Intensitätstransfereffekten zu rechnen ist. Gegen einen Intensitätstransfer spricht, daß in unter ähnlichen Bedingungen gemessenen Spektren von natürlichem CO<sub>2</sub> die integrale Absorption der zwei <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O-Peaks mit dem Anteil dieses Isotopomers in der Mischung (0.4 ‰) korrespondiert. Nach den bisher vorliegenden Erkenntnissen nehmen alle CO<sub>2</sub>-Isotopomere im 2D-Gittergas bzw. im 2D-Kondensat (Monolage) auf NaCl(001) dieselbe Adsorptionsgeometrie ein. Die hier beobachtete Aufspaltung von 1.5 cm<sup>-1</sup> ist somit offenbar eine Konsequenz der reduzierten Molekülsymmetrie gegenüber <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> und <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> ( $D_{\infty h} \rightarrow C_{\infty v}$ ), die sich wegen der Molekülneigung im 2D-Kondensat in zwei nicht gleichwertigen Molekülanordnungen bzgl. der Oberfläche mit verschiedenen Adsorptionspotentialen bzw. Schwingungsfrequenzen äußert. Die Linienbreiten bewegen sich mit 0.05 cm<sup>-1</sup> an der Auflösungsgrenze. Damit zählen die Peaks zu den schärfsten am CO<sub>2</sub>-NaCl(001) beobachteten Absorptionen. Als Untergrenze der transversalen Relaxationszeit  $T_2$  erhält man 212 ps, und sofern man annimmt, daß  $\tau_{\text{dephas}}$  bei der Meßtemperatur von  $(12 \pm 2) \text{ K}$  gegen unendlich geht, ergibt sich die longitudinale Relaxationszeit  $T_1$  zu mindestens 106 ps. Nach [29,147,280,290] sind bei gegebener Monolagenstruktur für ideal verdünnte, schwingungsentkoppelte Isotopomere und für ideal reine, kollektiv schwingende Isotopomere gleiche Halbwertsbreiten zu erwarten (bei inhomogener Verbreiterung sollte durch starke Schwingungskopplung sogar eine Linienverengung eintreten). Das läßt vermuten, daß der für das Korrelationsfelddublett ermittelte FWHM-Wert von 0.22 cm<sup>-1</sup> nicht das untere Limit darstellt.

### 5.1.3 $\nu_2$ -Spektren der Monolage $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -NaCl(001) im Tieftemperaturlimit

Abb. 5.4 zeigt die bei 12 K gemessenen ATR-Spektren der  $\nu_2$ -Knickschwingung derselben Monolage  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -NaCl(001), an der auch die  $\nu_3$ -Spektren der Abb. 5.2 erhalten wurden. Die Spitzenintensitäten betragen bei s-Polarisation im Fall der Hauptpeaks bei 634.10, 637.15, 640.47 und 644.77  $\text{cm}^{-1}$  durchweg über 50 %, und bei p-Polarisation erreicht die Bande D etwa 95 %. Um in puncto integrale Intensitäten einen quantitativen Vergleich mit anderen  $\nu_2$ -Spektren machen zu können, muß daher abermals eine Spektrentransformation gemäß Glg. (4.85) durchgeführt werden (s. Abb. 5.5). Die zusätzliche, bislang nicht verstandene Aufspaltung der Schwingungskomponente A, die besonders gut in s-Polarisation zu erkennen ist (vgl. die Ausschnittsvergrößerung in Abb. 5.6), wurde weiter oben in Abschnitt 5.1.1 bereits diskutiert. Darüberhinaus weist die hochfrequente Komponente D in beiden Polarisationen eine signifikante Asymmetrie auf, die vermutlich inhomogener Natur ist und eine Art Gegenstück zur Aufspaltung der Komponente A darstellen könnte (vgl. dazu auch Abschnitt 6.2).

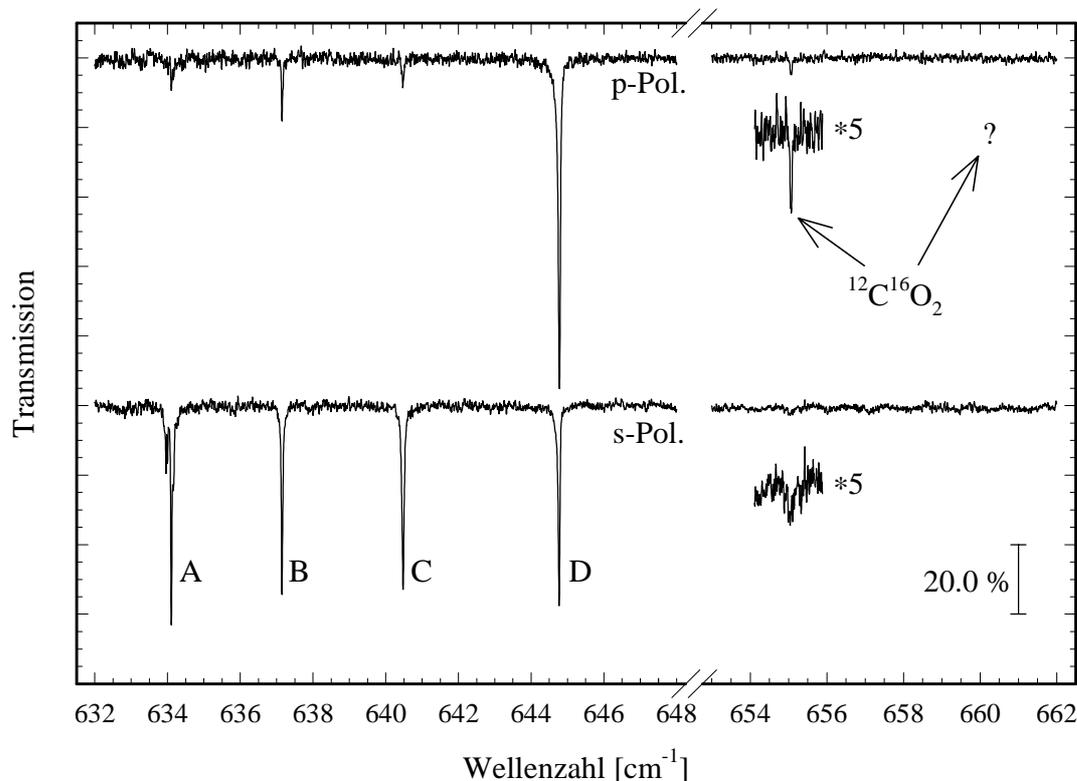


Abb. 5.4: ATR-Spektren der  $\nu_2$ -Knickschwingung einer Monolage  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  auf NaCl(001) im Tieftemperaturlimit von  $(12 \pm 2)$  K, präpariert mittels Kapillardosierung auf beiden Kristallseiten bei  $(78 \pm 2)$  K. IM-Druck ca.  $2 \cdot 10^{-11}$  mbar,  $\alpha^* = 45^\circ \pm 2^\circ$ , instr. Auflösung  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ . Vergrößert dargestellt ist die offensichtlich vom stark verdünnten Isotopomer  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  hervorgerufene Bande bei ca.  $655.06 \text{ cm}^{-1}$ .

Abgesehen von den vier Hauptabsorptionen ist in Abb. 5.4 eine weitere sehr intensitätschwache Bande bei  $655.06\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, die offenbar von dem verdünnten Isotopomer  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  hervorgerufen wird. Die Polarisationsabhängigkeit zeigt ein zur Oberfläche geneigtes Dipolmoment an, so daß die Bande der Schwingungsmode  $\nu_z$  zuzuordnen ist. Diese Zuordnung wird gestützt durch Isotopomerenmischungsexperimente und Spektrensimulationen auf der Basis der CPA-Theorie (vgl. Abschnitt 4.2) von *Kampshoff* [29]. Die oben angegebene Peakposition, die näherungsweise die Singleton-Frequenz  $\tilde{\nu}_{0,z}$  der Schwingung angibt, weicht um etwa  $-0.5\text{ cm}^{-1}$  von dem mit Hilfe der Spektrensimulationen abgeschätzten Wert ab. Die aufgrund der Aufhebung der Entartung der  $\nu_2$  bei Adsorption zu erwartende zweite Bande ( $\nu_y$ , vgl. Abschnitt 4.3) hebt sich offensichtlich wegen zu geringer Intensität infolge der niedrigen Konzentration des Isotopomers nicht vom relativ stark verrauschten Untergrund ab.

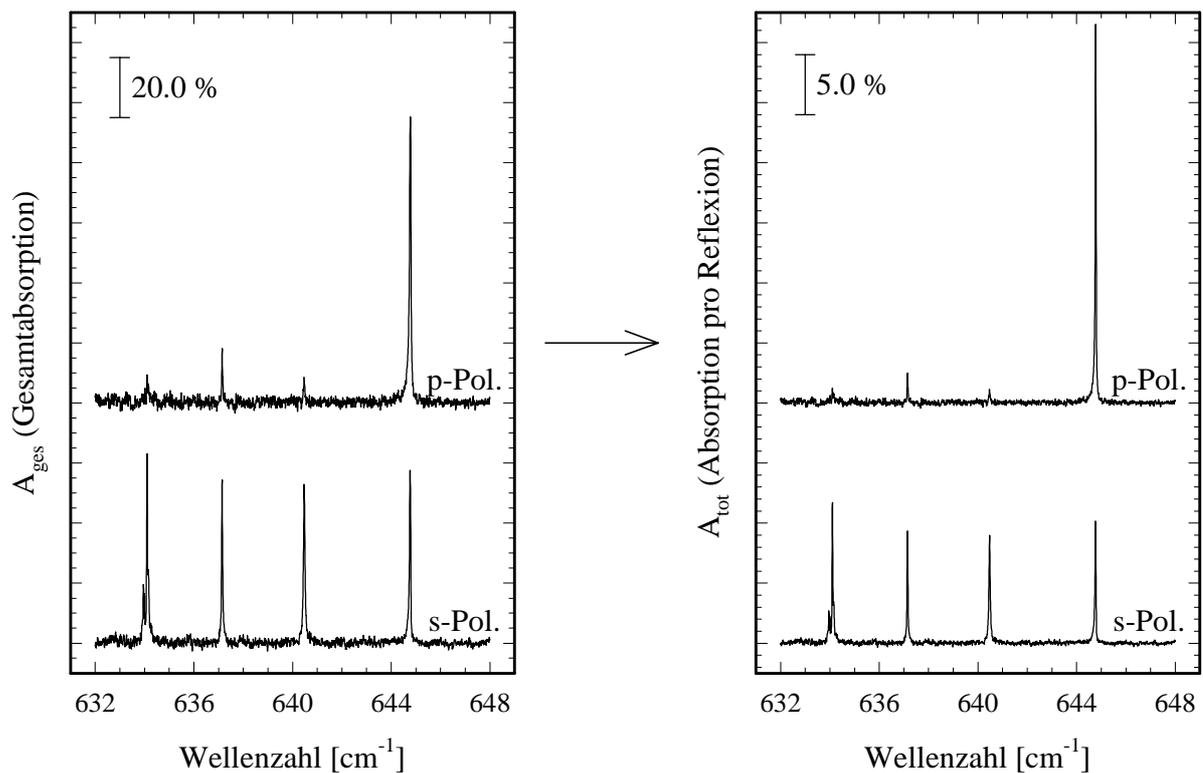


Abb. 5.5: Umrechnung der infolge der großen Peakintensitäten verzerrten ATR-Spektren der  $\nu_2$ -Schwingung der Monolage  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -NaCl(001) aus Abb. 5.4 gemäß Glg. (4.85) in die entsprechenden Absorptionsspektren für eine einzelne Totalreflexion.

Aus den umgerechneten ATR-Spektren geht hervor, daß die Schwingungsmode D bei einer einzigen Totalreflexion im Fall von p-Polarisation knapp 32 % der bei der Maximalfrequenz einfallenden Strahlung absorbiert. Gleichzeitig heben sich die Komponenten A und C kaum vom Untergrund ab (das Rauschen wird mit sinkender Wellenzahl stärker aufgrund der

abnehmenden Empfindlichkeit des Detektorelements und der langsam zunehmenden Eigenabsorption von NaCl), und selbst Komponente B hat mit ca. 2.5 % eine sehr geringe Intensität. Im Fall von s-Polarisation hat Bande D noch eine Spitzenabsorption von etwa 10 %. Intensiver ist nur die Komponente A mit knapp 12 %, die Banden B und C sind dagegen etwas schwächer (9.5 % und 9.0 %). Alle Peaks sind gegenüber den Spektren bei 81 K deutlich schärfer. Die Halbwertsbreiten sind leicht unterschiedlich; sie betragen  $0.03 \text{ cm}^{-1}$  (Hauptbande der Komponente A),  $0.04 \text{ cm}^{-1}$  (B),  $0.06 \text{ cm}^{-1}$  (C) und  $0.05 \text{ cm}^{-1}$  (D) bei einer Unsicherheit von  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ . Analog zur  $\nu_3$ -Schwingung scheint die Summe der integralen Absorptionen merklich kleiner zu sein als in den bei höherer Temperatur in ATR-Geometrie gemessenen  $\nu_2$ -Spektren der Abb. 5.1 (in diesem Fall bei beiden Polarisationen übereinstimmend um etwa 15 %). Wie dort weicht das  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis von Bande B mit  $3.8 \pm 0.6$  ( $\rightarrow \vartheta = 10^\circ \pm 5^\circ$ ) im Gegensatz zum korrespondierenden Verhältnis der Bande C mit  $11 \pm 2$  vom für zur Oberfläche parallele Dipolmomente erwarteten Wert ab (der mittlere Einfallswinkel  $\alpha^*$  war bei dieser Messung scheinbar etwas kleiner als bei der Aufzeichnung der ATR-Spektren der Abb. 5.1). Für die Komponente A läßt sich diesbezüglich keine genaue Angabe machen. Bei Bande D ist  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}} \approx 0.35$ , was wie oben einem Neigungswinkel des Dipolmoments von  $\vartheta = 40^\circ \pm 3^\circ$  entspricht.

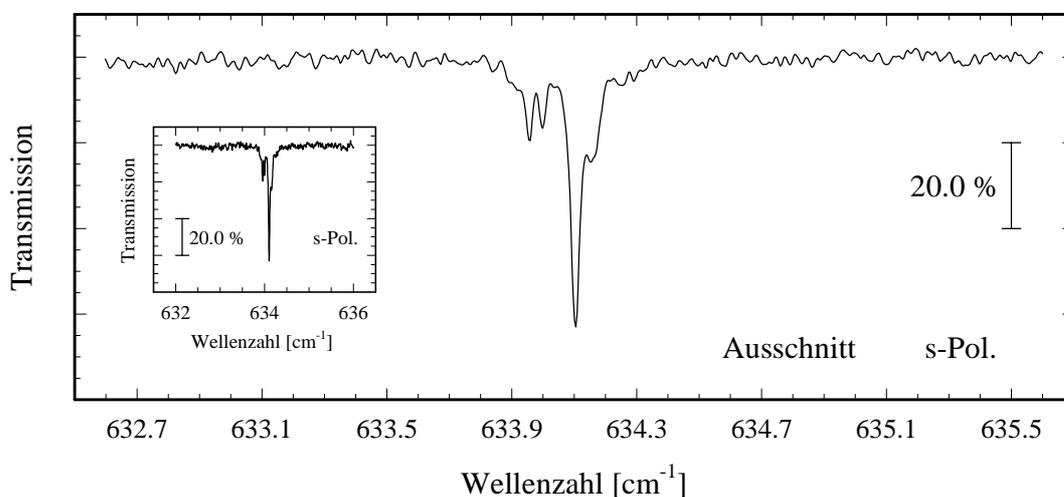


Abb. 5.6: Ausschnitt aus dem s-polarisierten ATR-Spektrum der  $\nu_2$ -Schwingung der Monolage  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2\text{-NaCl}(001)$  aus Abb. 5.4 im Bereich der Komponente A. Deutlich erkennbar ist die unerwartete, noch nicht verstandene Aufspaltung in 4 Banden.

Analog zu Glg. (4.58) läßt sich nach dem geometrischen Modell unter Berücksichtigung des Einheitsvektors  $\vec{\xi}_z$  in Richtung der z-Achse des molekülegenen Koordinatensystems aus Glg. (4.19) mit Hilfe des Neigungswinkels der In-Phase-Mode  $\nu_z^+$  ( $\vartheta^+ = 40^\circ$ , s.o.) und des Azimutwinkels  $\varphi_0 = 40.5^\circ$  [30] der Molekülneigungswinkel  $\vartheta$  berechnen:

$$\vartheta = \arctan\left(\frac{1}{\tan\vartheta^+ \cdot \cos\varphi_0}\right) \quad (5.1)$$

Damit erhält man  $\vartheta \approx 57^\circ$ . Dieser Wert ist im Vergleich zum aus den  $\nu_3$ -Spektren ermittelten Neigungswinkel um mehr als den Faktor 2 zu groß und liegt weit außerhalb der Fehlergrenzen, worin die Grenzen des „einfachen“ geometrischen Modells deutlich zum Ausdruck kommen. Wie die Spektrensimulationen in Abschnitt 7.1 zeigen, läßt sich ein erheblich kleinerer Winkel  $\vartheta$  unter Einbeziehung der elektronischen Polarisierbarkeit  $\alpha_{el}$  ableiten. Diese Größe führt jedoch offensichtlich nicht zu einer Erklärung des in den ATR-Spektren beobachteten ungewöhnlichen  $A_s^{int}/A_p^{int}$ -Verhältnisses der Absorption B.

Die Frequenzen der Absorptionsbanden, die im Grenzfall tiefer Substrattemperaturen in den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen  $\nu_3$ - bzw.  $\nu_2$ -Spektren der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) beobachtet wurden, sind in Tab. 5.3 für die verschiedenen Isotopomere zusammengestellt, wobei die Unsicherheit der aufgeführten Werte maximal 0.05 cm<sup>-1</sup> beträgt. Es fehlen u.a. die Angaben für die CO<sub>2</sub>-Spezies der Symmetrie C<sub>∞v</sub> (<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O und <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O) als Majorkomponenten, denn der zu erwartende Informationsgehalt der IR-Spektren rechtfertigt nicht die aufgrund der notwendigen Isotopenanreicherung entstehenden besonders hohen Kosten.

Isotopomer	Majorkomp. [cm <sup>-1</sup> ]	Minorkomp. [cm <sup>-1</sup> ]
$\nu_3$ ( <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sub>2</sub> )	2337.64, 2349.17 (2337.67, 2349.16)	2348.70 *
$\nu_3$ ( <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O)	–	2327.42, 2328.80
$\nu_3$ ( <sup>13</sup> C <sup>16</sup> O <sub>2</sub> )	2272.14, 2283.29	2281.56 (2281.57)
$\nu_3$ ( <sup>13</sup> C <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O)	–	2261.31, 2262.82
$\nu_2$ ( <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sub>2</sub> )	652.40 #, 655.77, 659.06, 663.25 (652.42, 655.79, 659.07, 663.22)	655.06 +
$\nu_2$ ( <sup>13</sup> C <sup>16</sup> O <sub>2</sub> )	634.10 #, 637.15, 640.47, 644.77	–

Tab. 5.3: Zusammenstellung der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Peakfrequenzen der asymm.  $\nu_3$ -Streckschwingung und der  $\nu_2$ -Knickschwingung im Adsorptionssystem CO<sub>2</sub>-NaCl(001) im Grenzfall tiefer Substrattemperaturen (ca. 12 K). Die kursiv gedruckten Werte in Klammern sind der Arbeit von Kühnemuth [30] entnommen.

„\*“: ungewöhnlich starke Verbreiterung der Bande.

„#“: Hauptpeak bei nicht verstandener Aufspaltung.

„+“: zweite Bande wegen zu schlechten SNR's nicht detektierbar.

### 5.1.4 Kombinationsschwingungen bei 1-N<sub>2</sub>-Temperatur

In Adsorptionsexperimenten an auf NaCl(001)-Flächen aufgedampften NaCl-Filmen wird bei CO<sub>2</sub>-Monolagenbedeckung für die symmetrische  $\nu_1$ -Streckschwingung und die damit in *Fermi*-Resonanz stehende Mode der ersten Oberschwingung der  $\nu_2$  (Spezies  $\Sigma_g^+$ ) infolge eines induzierten dynamischen Dipolmoments eine sehr geringe IR-Aktivität beobachtet, wobei die integralen Intensitäten der zwei Banden jeweils knapp 2 ‰ der Summe der  $\nu_3$ -Absorptionen betragen [106]. Trotz des Einsatzes der ATR-Spektroskopie ist es bislang nicht gelungen, das *Fermi*-Dublett  $\nu_1 / 2\nu_2^0$  auch auf der Einkristalloberfläche nachzuweisen. Dagegen konnten die Kombinationsschwingungen mit der  $\nu_3$  ( $\nu_3+\nu_1$  und  $\nu_3+2\nu_2^0$ , Spezies in beiden Fällen  $\Sigma_u^+$ ) problemlos detektiert werden. Die in Abb. 5.7 dargestellten Spektren wurden unter den gleichen experimentellen Bedingungen wie die Spektren der Abb. 5.1 aufgezeichnet. Zu erkennen sind zwei Peaks bei 3597.9 und 3705.4 cm<sup>-1</sup>, deren Halbwertsbreiten 1.4 und 1.3 cm<sup>-1</sup> (jeweils  $\pm 0.1$  cm<sup>-1</sup>) und deren integrale Absorptionen 0.013 und 0.034 cm<sup>-1</sup> in s-Polarisation bzw. 0.012 und 0.028 cm<sup>-1</sup> in p-Polarisation betragen (die Banden der Kombinationsschwingungen haben damit zusammen eine etwa um den Faktor 43 kleinere Intensität als das Korrelationsfelddublett der  $\nu_3$ ). Aus den Intensitäten ergeben sich die  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnisse zu 1.1 und 1.2 (jeweils  $\pm 0.2$ ), entsprechend den Neigungswinkeln 24° und 23° (jeweils  $\pm 4^\circ$ ). Bedingt durch die mit den beobachteten Peaks verbundenen kleinen Absorptionsquerschnitte  $\sigma_{\text{int}}$  können unter Berücksichtigung der dynamischen Schwingungskopplung vorausgesagte Korrelationsfeldaufspaltungen nicht aufgelöst werden, denn die Größe solcher Aufspaltungen ist näherungsweise proportional zur Schwingungspolarisierbarkeit  $\alpha_{\text{vib}}$  und damit zu  $\sigma_{\text{int}}$  (vgl. Abschnitt 4.3).

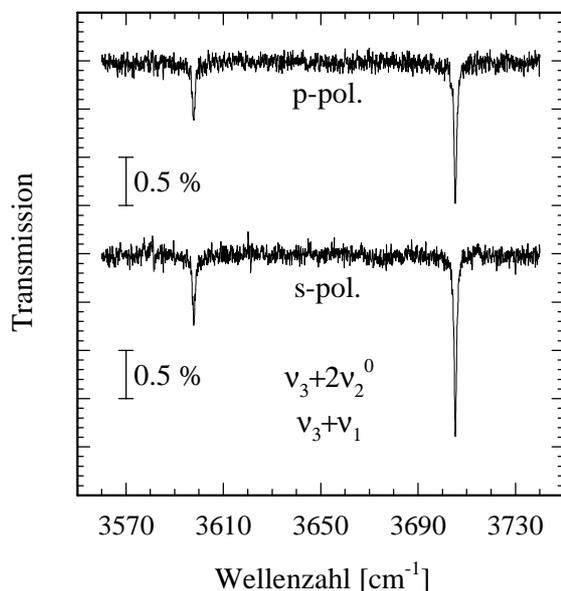


Abb. 5.7:

ATR-Spektren der Kombinationsschwingungen  $\nu_3+\nu_1$  und  $\nu_3+2\nu_2^0$  einer Monolage CO<sub>2</sub> (natürliche Isotopenzusammensetzung) auf NaCl(001). Substrattemperatur  $(81 \pm 2)$  K,  $p(\text{CO}_2) \approx 2 \cdot 10^{-8}$  mbar,  $\alpha^* = 45^\circ \pm 2^\circ$ , instr. Auflösung  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ .

## 5.2 Temperaturabhängigkeit der $\nu_3$ -Monolagenspektren

Die Temperaturabhängigkeit der Spektren der asymmetrischen  $\nu_3$ -Streckschwingung von  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -NaCl(001) bei Monolagenbedeckung wurde von *Ewing* et al. [80] sowie von *Heidberg* et al. [22] bzw. *Kühnemuth* [30] experimentell untersucht. Bei *Kühnemuth* [30] sind darüber hinaus auch Ergebnisse zur Temperaturabhängigkeit der  $\nu_2$ -Spektren zu finden.

Um die Temperaturabhängigkeit der Schwingungsspektren von CO<sub>2</sub>-NaCl(001) ohne Störung durch zusätzliche CO<sub>2</sub>-Adsorption auf der vollen Schicht studieren zu können, war eine Adsorbatpräparation mittels Kapillardosierung auf beiden Seiten des NaCl-Einkristalls analog zum Adsorbat aus Abb. 5.2 erforderlich. Obwohl der Kristall zu diesem Zweck zwischenzeitlich um 180° gedreht werden mußte und der ursprüngliche Einfallswinkel bestenfalls auf  $\pm 0.5^\circ$  genau zu reproduzieren war, wurde mit dem eingesetzten FTIR-Spektrometer *Bruker IFS 120 HR* keine deutliche Verschlechterung der Basislinienstabilität festgestellt.

Abb. 5.8 zeigt eine Serie von  $\nu_3$ -Spektren des Isotomers  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  (verunreinigt mit ca. 1 %  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ) adsorbiert auf NaCl(001) bei Monolagenbedeckung. Die niederfrequente Dublettbande der In-Phase-Mode  $\nu_3^+$  erfährt mit steigender Temperatur einen deutlichen Blaushift, während die hochfrequente Dublettbande der Außer-Phase-Mode  $\nu_3^-$  leicht zu kleineren Wellenzahlen shiftet. Beide Banden werden gleichzeitig deutlich breiter. Qualitativ stimmt dieses Verhalten mit dem des leichteren Isotomers  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  auf NaCl(001) in der Monolage überein. Die quantitative Auswertung der Peakpositionen, Halbwertsbreiten und integralen Intensitäten sowohl für das Majoritäts- als auch für das Minoritätsisotopomer ergab Abb. 5.9. Dabei wurde im Fall der schlechteren Auflösung zur Bestimmung der Halbwertsbreiten mit dem Computer eine Entfaltung der gemessenen Spektren unter Berücksichtigung von *Gauß*-Kurven zur Simulation der Spektrometerfunktion vorgenommen (Breite der *Gauß*-Kurve: instrumentelle Auflösung mal 1.6 wegen *4-Term-Blackman-Harris*-Apodisation).

An die Punkte für Position oder FWHM jedes einzelnen Peaks läßt sich eine Funktion des Typs Glg. (4.76) anpassen. In Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen ist es aber offenbar nicht möglich, Position und FWHM eines Peaks simultan, d.h. mit dem gleichen Parameter  $\tilde{\nu}_E$ , zu beschreiben. Besonders deutlich ist das an den Daten für das Singulett des verdünnten  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  zu erkennen. Für die durchgezogenen Linien wurden die Fits von  $\tilde{\nu}_E$  (Werte in der Abbildung) anhand der jeweiligen Peakfrequenzen, für die unterbrochenen Linien anhand der jeweiligen Halbwertsbreiten durchgeführt (im Fall des  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Singulett zusätzlich getrennt für s- und p-Pol.). Anschließend wurden die Kurven für die jeweils andere Größe berechnet.

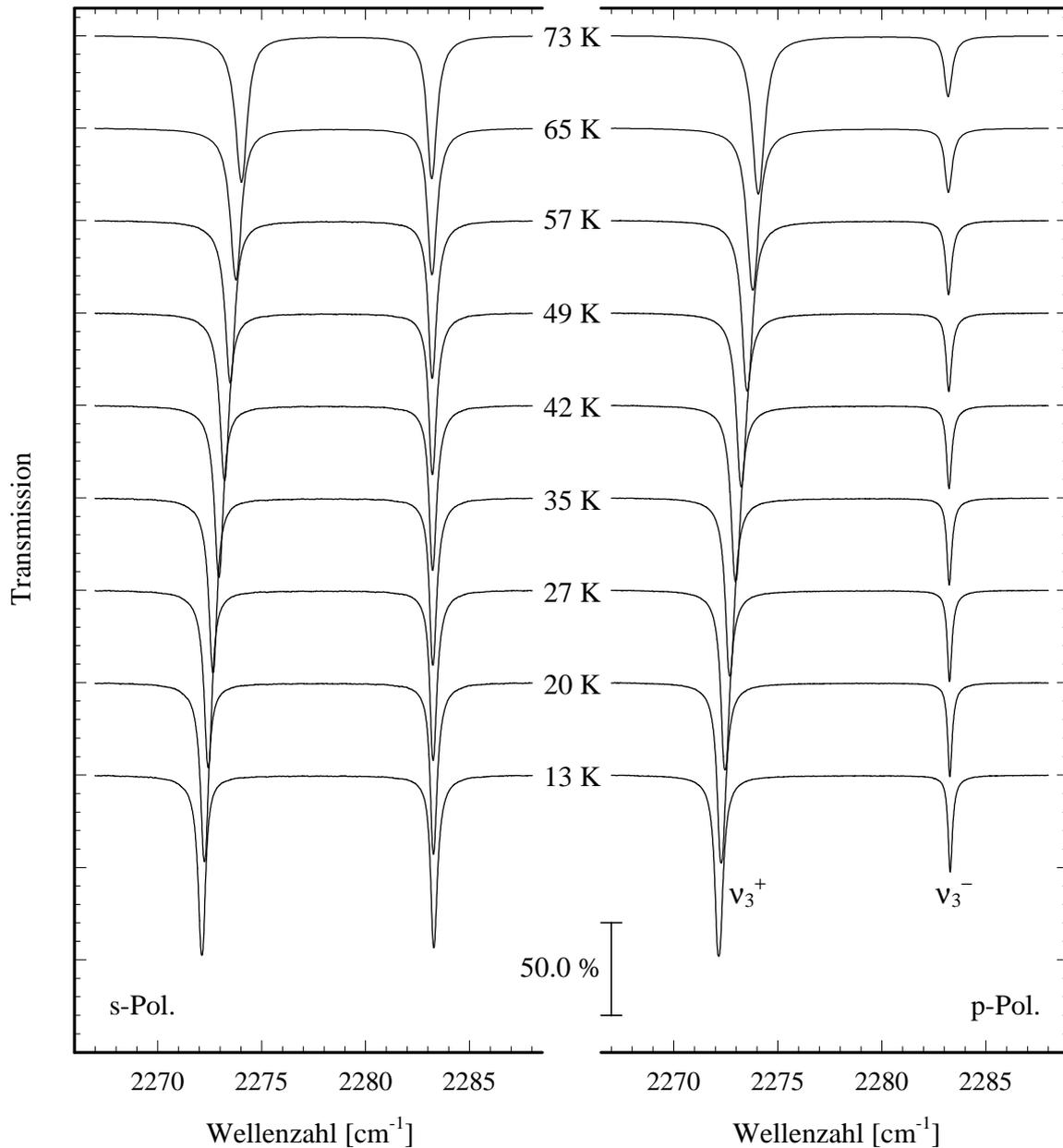


Abb. 5.8: ATR-Spektren der  $\nu_3$ -Schwingung von  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  (mit ca. 1 %  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ) adsorbiert auf  $\text{NaCl}(001)$  bei Monolagenbedeckung, präpariert mittels Kapillardosierung auf beiden Kristallseiten bei  $(78 \pm 2)$  K, als Funktion der Substrattemperatur.  $p_{\text{IM}} < 2 \cdot 10^{-10}$  mbar,  $\alpha^* = 45^\circ \pm 2^\circ$ , instr. Auflösung  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  bei den 2 oberen bzw.  $0.025 \text{ cm}^{-1}$  bei den 7 unteren Spektrenpaaren.

Die integrale Gesamtintensität in den  $\nu_3$ -Spektren nimmt mit steigender Temperatur in beiden Polarisierungen geringfügig zu (in p-Pol. noch etwas stärker als in s-Pol.). Dabei existieren jedoch insbesondere in p-Polarisation signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Peaks. Während die Intensität der Bande der Außer-Phase-Mode  $\nu_3^-$  sich hier praktisch nicht verändert, nimmt die Intensität der Bande der In-Phase-Mode  $\nu_3^+$  merklich zu. Auch bei der Absorption des  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Singulets ist ein deutlicher Intensitätsanstieg festzustellen.

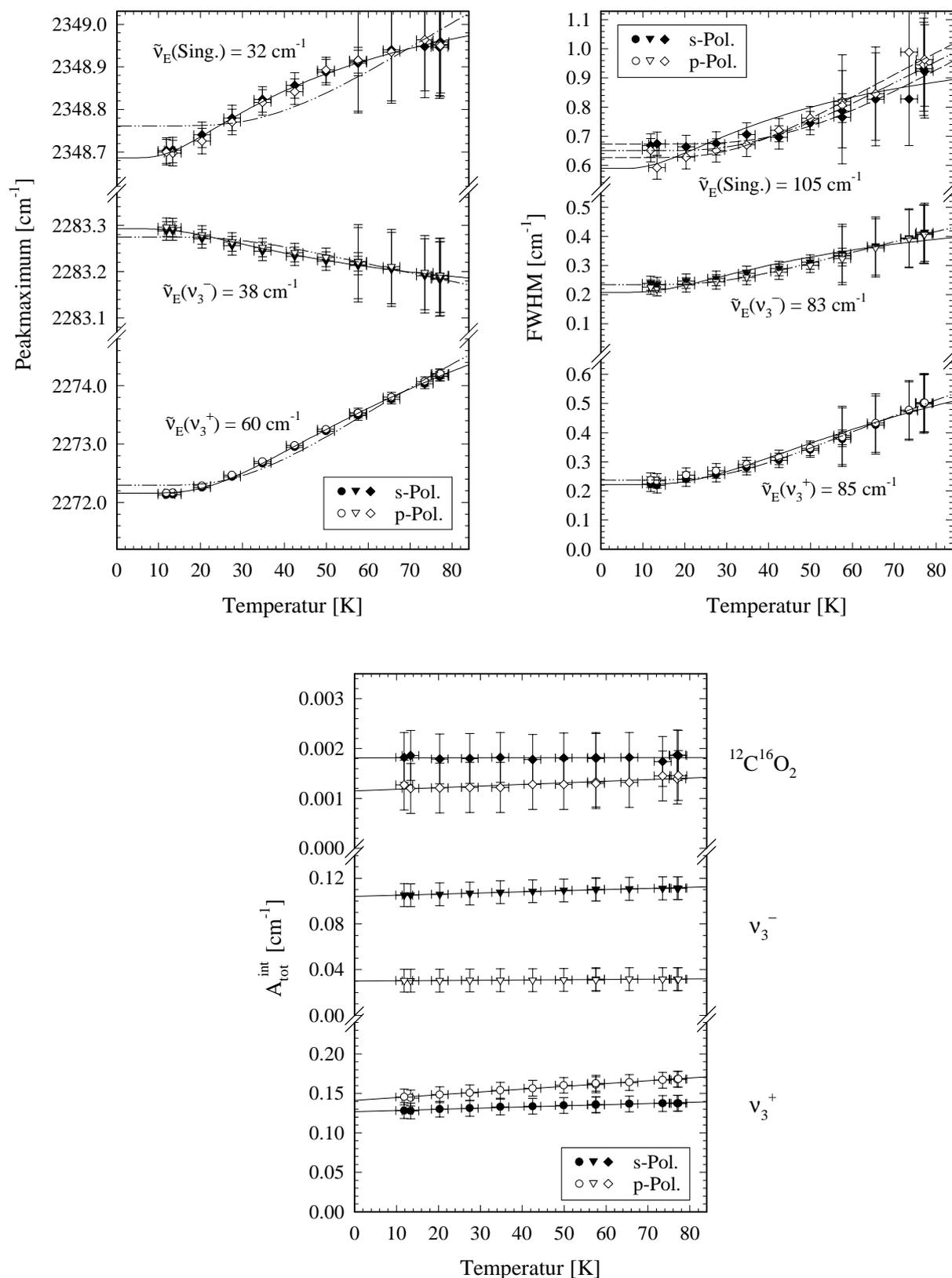


Abb. 5.9: Peakfrequenzen (o. links), Halbwertsbreiten (o. rechts) und integrale Intensitäten (unten) aus den Spektren des in Abb. 5.8 vorgestellten Experiments nach Umrechnung entsprechend Glg. (4.85) als Funktion der Substrattemperatur. Die oben eingezeichneten Kurven stellen nach Glg. (4.76) angepaßte Exponentialfunktionen dar, unten wurden lineare Regressionen durchgeführt (Erläuterungen im Text).

Anhand der Betrachtung der  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnisse werden die Unterschiede zwischen den einzelnen Peaks noch deutlicher (s. Abb. 5.10). Während das Verhältnis für das  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Singulett ebenso wie für die Absorption der  $\nu_3^+$ -Mode merklich sinkt, steigt es für die  $\nu_3^-$ -Mode an. Letzteres ist noch nicht verstanden; die Veränderung ist z.B. nicht über eine Strukturvariation mit der Temperatur, resultierend in einer Verringerung des Neigungswinkels des  $\nu_3^-$ -Dipolmoments, zu erklären, da dieses Dipolmoment in jedem Fall parallel zur Oberfläche orientiert sein sollte. Theoretisch kann ein Anstieg des  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnisses auch durch eine temperaturbedingte Verringerung des Brechungsindexes von NaCl verursacht werden, was jedoch nach [207] unwahrscheinlich ist. Die Verkleinerung des  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnisses des  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Singuletts zwischen 10 und 80 K entspricht einer Aufrichtung der Moleküle um etwa  $3^\circ$ , die Verkleinerung des  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnisses der  $\nu_3^+$ -Mode im gleichen Temperaturintervall einer Aufrichtung des entsprechenden Dipolmoments um etwa  $1.5^\circ$ . Der kleinere Wert ist dabei wegen der erheblich geringeren relativen Fehler der zugrunde liegenden integralen Intensitäten der Dublettbanden mit einer größeren Genauigkeit verbunden.

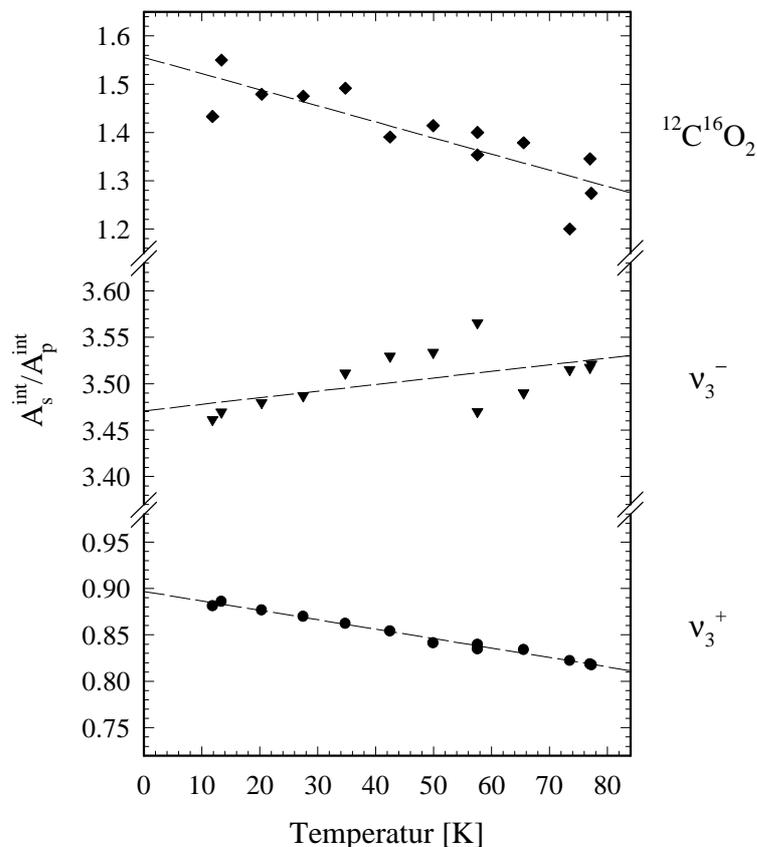


Abb. 5.10:  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnisse der Banden des  $\nu_3$ -Korrelationsfelddubletts des Majoritätsisotopomers  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  und des  $\nu_3$ -Singuletts des Minoritätsisotopomers  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  in der Monolage auf NaCl(001) als Funktion der Temperatur (berechnet aus den Intensitätsdaten der Abb. 5.9).

Eine simultane Anpassung von Frequenzen und Halbwertsbreiten der einzelnen Dublettbanden des Majoritätsisotopomers gelingt im übrigen mittels Glg. (4.78), wie in Abb. 5.11 am Beispiel der In-Phase-Mode  $\nu_3^+$  demonstriert ist. Nach *Persson et al.* [281] ist Glg. (4.78) u.a. nur anwendbar, wenn eine starke Kopplung der internen Schwingungsmoden, verbunden mit einem großen Wert für die Exzitonbandbreite  $\Delta\Omega$ , vorliegt. Das ist unter Berücksichtigung der in [29] vorgestellten Isotopomerenmischungsexperimente bei der  $\nu_3^+$ -Mode der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) der Fall. Für die einzelnen Parameter ergibt die gezeigte Anpassung eindeutig die Werte  $\eta = 3.66 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta\tilde{\nu} = 3.81 \text{ cm}^{-1}$  und  $\Delta\Omega = -22.6 \text{ cm}^{-1}$  (mit  $\Delta\Omega$  als freiem Parameter). Damit ist jedoch einerseits  $\Delta\Omega$  etwa doppelt so groß wie nach den Experimenten, andererseits ist die zweite Bedingung  $\eta \gg \delta\tilde{\nu}$  nicht erfüllt. Das bedeutet, daß man auch mit diesem Modell allein keine schlüssige Erklärung für die Temperaturabhängigkeit der Spektren erhält.

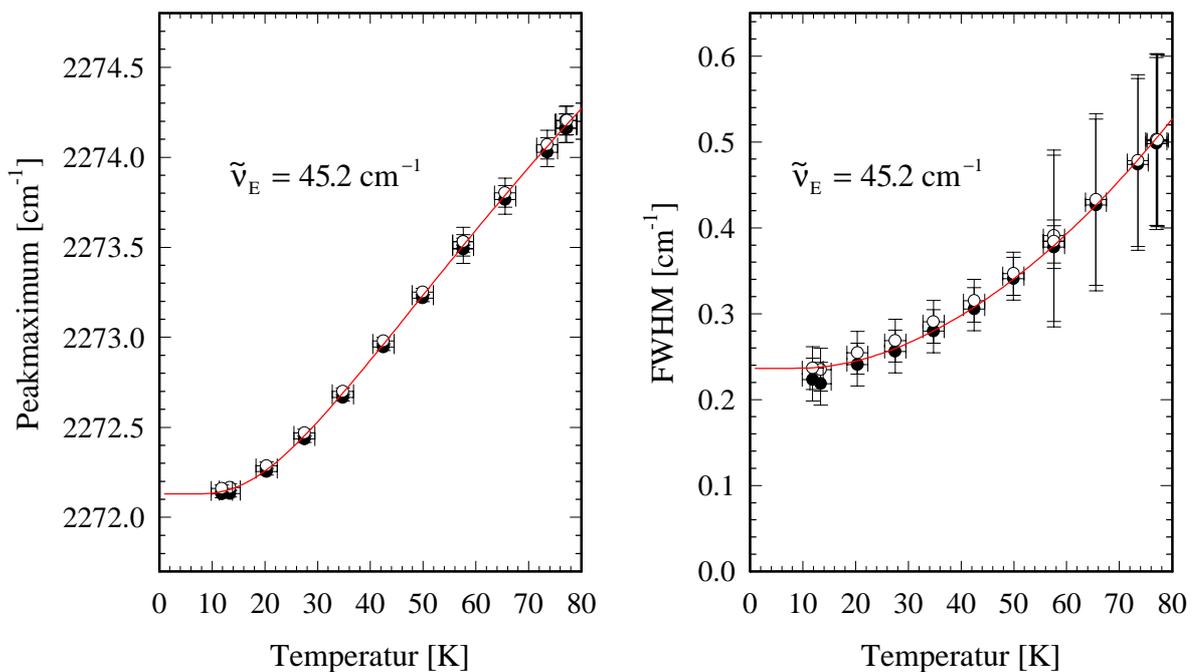


Abb. 5.11: Anpassung von Funktionen gemäß Glg. (4.78) an die Meßdaten für Position und Halbwertsbreite der  $\nu_3^+$ -Absorption aus Abb. 5.9 (weitere Erläuterungen im Text).

Ergänzend zu den vorgestellten Messungen an der Monolage  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  auf NaCl(001) wurde wie schon bei *Heidberg et al.* [22] bzw. *Kühnemuth* [30] sowie *Ewing et al.* [77] die Temperaturabhängigkeit einer Monolage von natürlichem CO<sub>2</sub> auf NaCl(001) vermessen. An dieser Stelle soll nur die Singulett-Absorption des im Adsorptiv zu 1.1 % enthaltenen  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  betrachtet werden (s. Abb. 5.12), zumal die Ergebnisse an einem mittels integraler CO<sub>2</sub>-Dosierung präparierten Adsorbat erhalten wurden. Daher kam es beim Abkühlen der Probe in geringem Ausmaß zu einer Adsorption von zusätzlichem CO<sub>2</sub> aus dem Rezipienten, was sich auf die

$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Absorption jedoch kaum auswirkte. So weist die Absorption auf der niederfrequenten Seite eine deutliche Schulter auf, außerdem sind einige schwache Satellitenpeaks zu erkennen. Für die Satelliten gibt es allerdings noch eine andere mögliche Erklärung: Zufällig können sich zwei Moleküle des verdünnten Isotopomers in der Monolage relativ nahe beieinander befinden, so daß eine nicht vernachlässigbare dynamische Kopplung stattfindet. Dies sollte zu mehr oder weniger starken Frequenzshifts und Aufspaltungen führen (vgl. Abschnitt 7.1.4, Abb. 7.31).

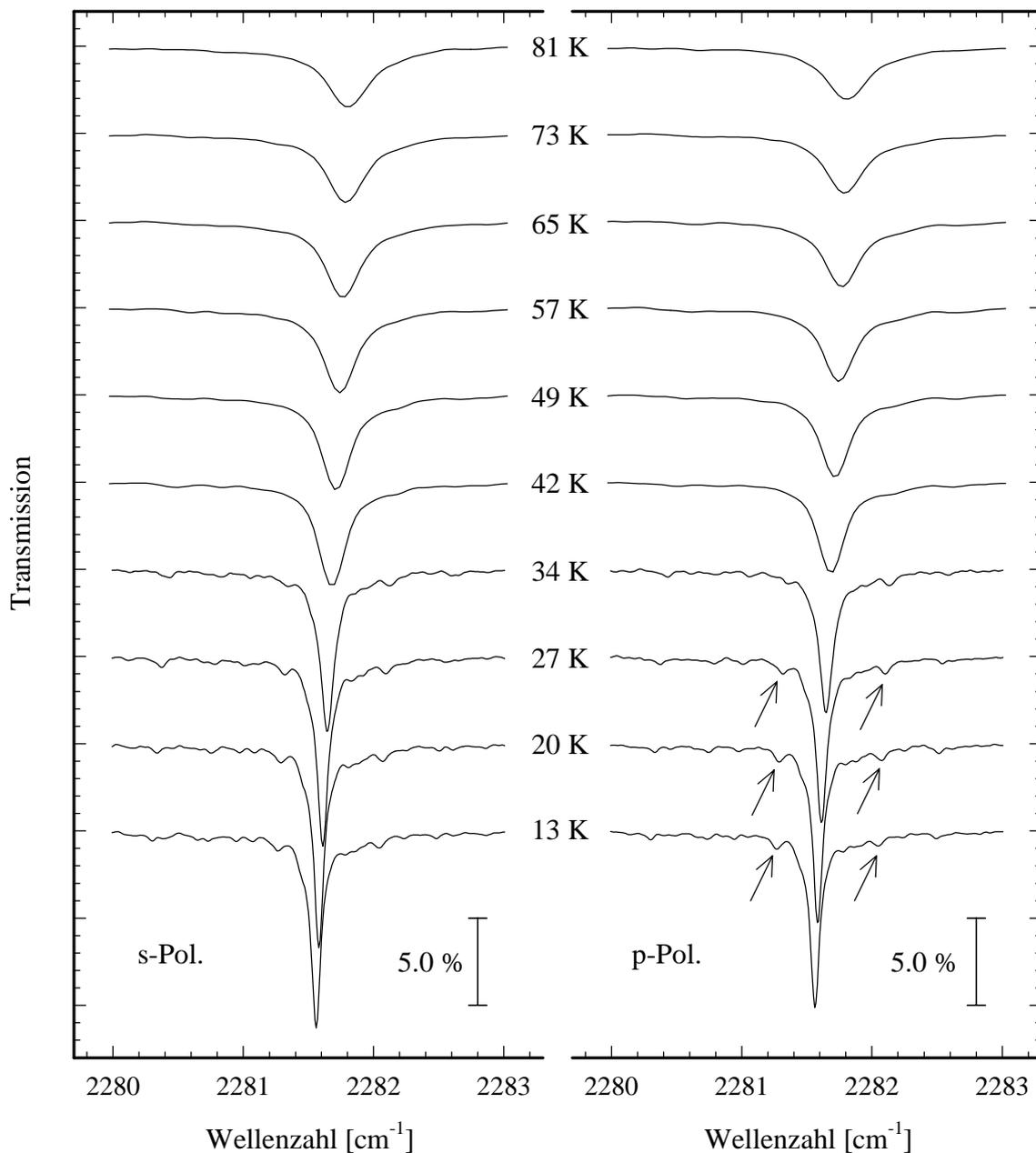


Abb. 5.12: ATR-Spektren einer Monolage  $\text{CO}_2$  (natürliche Isotopenzusammensetzung) auf  $\text{NaCl}(001)$  im Bereich der asymm.  $\nu_3$ -Streckschwingung des verdünnten Isotopomers  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  als Funktion der Substrattemperatur.  $\alpha^* = 45^\circ \pm 2^\circ$ , instr. Auflösung  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  bei den oberen 6 bzw.  $0.03 \text{ cm}^{-1}$  bei den unteren 4 Spektrenpaaren.

Mit den Spektren in Abb. 5.12 wird erneut die Leistungsfähigkeit der angewandten Methode, d.h. ATR-Spektroskopie in Verbindung mit dem höchstauflösenden FTIR-Spektrometer *Bruker IFS 120 HR*, dokumentiert. Unter den gegebenen experimentellen Voraussetzungen hat die Absorption des <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> im Tieftemperaturlimit eine Spitzenintensität von mehr als 11 % (s-Polarisation), und mehrere Satelliten sind trotz der instrumentellen Auflösung von 0.03 cm<sup>-1</sup> und ohne Einsatz eines optischen Filters bei einer Intensität von weniger als 1 % deutlich zu identifizieren. Der Hauptpeak shiftet mit steigender Temperatur wenig zu größeren Wellenzahlen und wird gleichzeitig breiter. Die quantitative Auswertung ergibt einen Shift von 0.27 cm<sup>-1</sup> (Abb. 5.13) und eine Verbreiterung von 0.32 cm<sup>-1</sup> (Abb. 5.14) zwischen 10 und 80 K. Zu den beiden Abbildungen sind einige Punkte anzumerken. In Abb. 5.13 sind zusätzlich zu den Ergebnissen aus Abb. 5.12 sowohl Meßdaten eines in Transmissionsgeometrie durchgeführten Experiments als auch ältere Werte aus [18] eingetragen. In den drei Fällen waren zahlreiche spektroskopische Parameter wie z.B. die effektive spektrale Auflösung unterschiedlich, worauf der tatsächlich beobachtete Shift der Peakpositionen relativ zueinander zurückgeführt wird. Da für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten FTIR-Messungen keine separate Wellenzahlkalibrierung erfolgte, wurden die zugehörigen Frequenzskalen so weit verschoben (-0.050 cm<sup>-1</sup> bei der Messung in Transmissionsgeometrie, +0.035 cm<sup>-1</sup> bei der Messung in ATR-Geometrie), bis die Daten im Bereich tiefer Temperaturen mit den Werten aus [18] zur Deckung kamen. Nach dieser Operation ergab sich eine hervorragende Übereinstimmung der Ergebnisse im gesamten untersuchten Temperaturbereich. Die aus Abb. 5.12 ermittelten Halbwertsbreiten ( $\Delta$  in Abb. 5.14) zeigen im unbearbeiteten Zustand keinen stetigen Verlauf. Der Grund dafür ist in dem während des Experiments vorgenommenen Wechsel der instrumentellen Auflösung zu suchen. Zur Kompensation wurde nachträglich eine Entfaltung unter Annahme einer *Gauß*-förmigen Spektrometerfunktion mit der Breite der effektiven spektralen Auflösung durchgeführt. Das Resultat ( $\blacktriangledown$  in Abb. 5.14) ist zwar eine näherungsweise stetige Kurve, jedoch ist die Abweichung vom Verlauf der ebenfalls eingetragenen Halbwertsbreiten nach [18] signifikant, was bislang nicht verstanden ist. Der in den vorgestellten ATR-Messungen erhaltene FWHM-Grenzwert für  $T \rightarrow 0$  beträgt etwa 0.08 cm<sup>-1</sup>, was rund eine Größenordnung weniger ist als z.B. nach der Kurve für das verdünnte <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> in einer Monolage aus <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> (Abb. 5.9), die Zunahme der Breite zwischen 10 und 80 K ist jedoch in beiden Fällen praktisch identisch.

Die Absorption des verdünnten <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>-Isotopomers in der Monolage wird in guter Näherung nicht durch dynamische Dipol/Dipol-Wechselwirkungen beeinflusst ( $\Delta\Omega = 0$ ). Das bedeutet nach Rozenbaum [102,241], daß sich Glg. (4.79) auf die erhaltenen Meßdaten anwenden lassen sollte. Für die simultane Anpassung an Frequenzen und Halbwertsbreiten wurde

ein *Pascal*-Programm entwickelt, dessen Fitalgorithmus dem in Abschnitt 7.1.1 vorgestellten Algorithmus zur Anpassung von simulierten an gemessene IR-Spektren ähnelt. Den durchgeführten Rechnungen wurden zwei verschiedene Vergleichsdatensätze zugrunde gelegt. Im ersten Fall wurden wegen der guten Übereinstimmung der Peakfrequenzen aus den verschiedenen Messungen alle Werte der Abb. 5.13 eingesetzt, während die Halbwertsbreiten ausschließlich Referenz [18] entstammten. Die Ergebnisse für diesen Datensatz I sind in den Abbn. 5.13 und 5.14 in Form von durchgezogenen Linien dargestellt. Die zweite Anpassung (Datensatz II) wurde allein auf Basis der in ATR-Geometrie erhaltenen Meßwerte aus Abb. 5.12 durchgeführt (unterbrochene Linien in den Abbn. 5.13 und 5.14). Die besten gefundenen Fitparameter sind in Tab. 5.4 zusammengestellt, wobei die Ergebnisse wegen der einfachen Struktur des Fitalgorithmus und der begrenzten Rechenzeit vermutlich nicht das absolute Minimum des Anpassungskriteriums darstellen.

Parametersatz	$\tilde{\nu}_E$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta\tilde{\nu}_E$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\eta$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\delta\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\tilde{\nu}_{T \rightarrow 0}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Gamma_0$ [cm <sup>-1</sup> ]
I	40	0.7	1.8	0.6	2281.589*	0.092
II	50	4.5	0.1	0.8	2281.605*	0.054

Tab. 5.4: Parameter der simultanen Anpassung von Kurven gemäß Glg. (4.79) an die Wellenzahlen und Halbwertsbreiten aus den Abbn. 5.13 und 5.14. „\*“ bedeutet, daß die Anpassung an die in Anlehnung an [18] korrigierten Wellenzahlen erfolgte.

Die optische Übereinstimmung der berechneten Kurven mit den Meßwerten ist für Parametersatz I sehr gut, für Parametersatz II dagegen nicht. Die Wellenzahl der koppelnden externen Mode (untere Grenze) liegt mit  $\tilde{\nu}_E$  (I) = 40 cm<sup>-1</sup> bzw.  $\tilde{\nu}_E$  (II) = 50 cm<sup>-1</sup> in der gleichen Größenordnung wie die von Kühnemuth [30] in einer einfachen, nicht simultanen Anpassung nach Glg. (4.76) bestimmte Wellenzahl (37 cm<sup>-1</sup> anhand der Peakpositionen bzw. 49 cm<sup>-1</sup> anhand der Halbwertsbreiten). Auffällig ist die geringe Größe der Dämpfung der externen Mode bei Parametersatz II ( $\eta = 0.1$  cm<sup>-1</sup>). Nach dem Modell des elastischen Kontinuums (vgl. Abschnitt 4.5, Glg. (4.74)) ist für  $\eta$  mit  $\tilde{\nu}_E$  (II) = 50 cm<sup>-1</sup> ein Wert von etwa 12 cm<sup>-1</sup> zu erwarten. Die große Diskrepanz läßt das Fitergebnis unrealistisch erscheinen. Die Dämpfungskonstante von Parametersatz I kommt einem realistischen Wert deutlich näher ( $\eta = 4.9$  cm<sup>-1</sup> nach Glg. (4.74)), jedoch muß angesichts der Abweichung der Halbwertsbreiten aus [18] von den Meßergebnissen dieser Arbeit bezweifelt werden, daß Parametersatz I die Verhältnisse im Adsorbat korrekt wiedergibt.

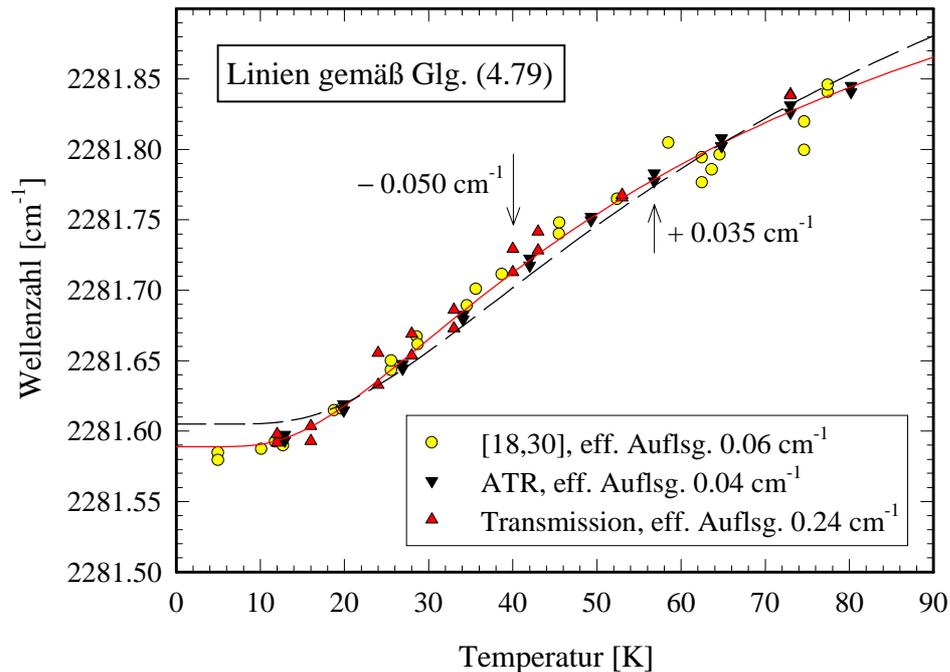


Abb. 5.13: Wellenzahl des  $\nu_3$ -Singulets des verdünnten  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Isotopomers in einer Monolage von natürlichem  $\text{CO}_2$  auf  $\text{NaCl}(001)$  als Funktion der Temperatur. Die Werte entstammen drei verschiedenen Experimenten (Referenz [18], Messung in ATR-Geometrie aus Abb. 5.12, Messung in Transmissionsgeometrie).

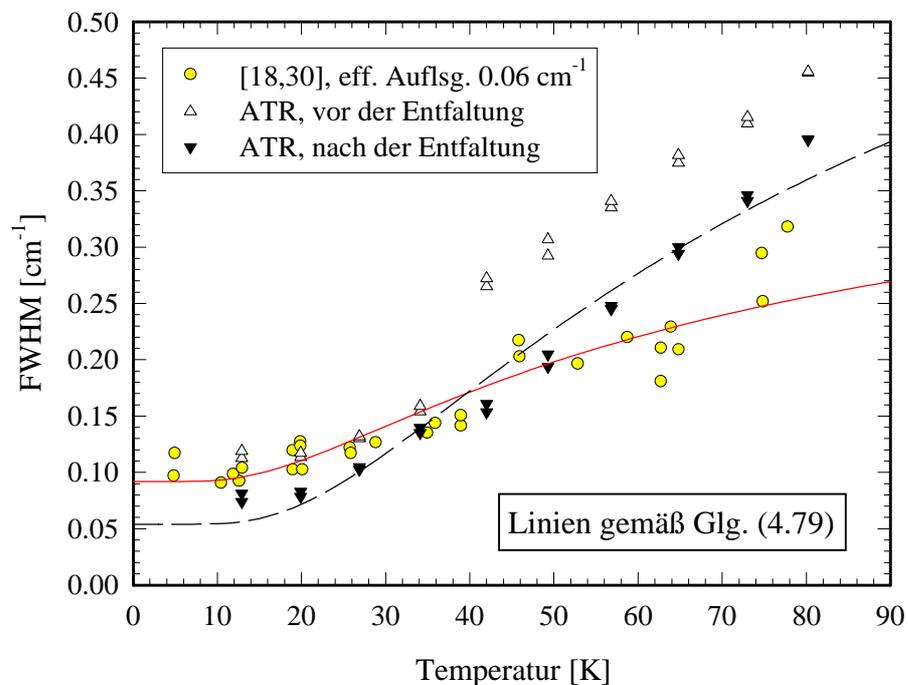


Abb. 5.14: Halbwertsbreite des  $\nu_3$ -Singulets des verdünnten  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Isotopomers in einer Monolage von natürlichem  $\text{CO}_2$  auf  $\text{NaCl}(001)$  als Funktion von  $T$ . Die Werte entstammen zwei verschiedenen Experimenten (Referenz [18], Messung in ATR-Geometrie aus Abb. 5.12 vor und nach der Entfaltung der Spektrometerfunktion).

Die beschriebenen Ergebnisse weisen abermals darauf hin, daß eine vollständige Deutung der Temperaturabhängigkeit der  $\nu_3$ -Spektren nicht ohne die Berücksichtigung von strukturellen Modifikationen gelingen wird. Veränderungen des molekularen Neigungswinkels  $\vartheta$  und des Azimuthwinkels  $\varphi_0$  führen nach [22,29,232] für die Struktur, die theoretisch mittels Minimierung der potentiellen Energie  $V^{\text{ad}}$  unter Einbeziehung lateraler statischer Wechselwirkungen bestimmt wurde (vgl. Abschnitt 3.3.1), zu folgendem statischen  $\nu_3$ -Frequenzshift  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{stat}}$  :

$$\Delta\tilde{\nu}_{\text{stat}}/\text{cm}^{-1} \approx 0.039 \cdot \Delta(2\varphi_0)/\text{Grad} - 0.080 \cdot \Delta\vartheta/\text{Grad} \quad (5.2)$$

Von größerer Bedeutung insbesondere für die Absorption der  $\nu_3^+$ -Mode des Korrelationsfelddoublets ist der dynamische Frequenzshift, der bereits in Abschnitt 4.3 diskutiert wurde (eine genauere Untersuchung dieser Problematik für die  $\nu_3$  erfolgt in Abschnitt 7.1.2 und darüber hinaus für die  $\nu_2$  in Abschnitt 7.1.3; vgl. außerdem Anhang A.3). In [22,29] sind für den dynamischen Shift der  $\nu_3$ -Dublettbanden die beiden folgenden Ausdrücke angegeben:

$$\Delta\tilde{\nu}_{\text{dyn}}^+/\text{cm}^{-1} = -0.049 \cdot \Delta(2\varphi_0)/\text{Grad} - 1.609 \cdot \Delta\vartheta/\text{Grad} \quad (5.3)$$

$$\Delta\tilde{\nu}_{\text{dyn}}^-/\text{cm}^{-1} = -0.493 \cdot \Delta(2\varphi_0)/\text{Grad} + 0.140 \cdot \Delta\vartheta/\text{Grad}$$

Die Veränderung der Halbwertsbreiten wurde in [22,29] ausschließlich über Dephasing-Prozesse erklärt. Dabei berücksichtigten die Autoren in Anlehnung an die in Abschnitt 3.3.5 diskutierten HAS-Experimente von Weiss et al. [31] drei externe Schwingungsmoden mit nicht weiter variierten Wellenzahlen  $\tilde{\nu}_E$  von  $29 \text{ cm}^{-1}$  (a),  $49 \text{ cm}^{-1}$  (b) und  $61 \text{ cm}^{-1}$  (c) und Dämpfungskonstanten  $\eta$  gemäß Glg. (4.74). Die Auswirkungen der durch diese Moden verursachten Phasenrelaxation auf Peakpositionen und Linienbreiten wurden additiv behandelt. Darüber hinaus erfolgte die Rechnung nicht auf Basis von Glg. (4.76) für  $T \rightarrow 0$ , sondern es wurde eine komplette Spektrensimulation unter Anwendung von Glg. (4.73) durchgeführt, um höhere Energieniveaus der externen Moden mit einzubeziehen. Als geeignete Werte zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten wurden die Kopplungskonstanten  $\delta\tilde{\nu}$  (a) =  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta\tilde{\nu}$  (b) =  $-0.65 \text{ cm}^{-1}$  und  $\delta\tilde{\nu}$  (c) =  $1.45 \text{ cm}^{-1}$  abgeleitet. Die Additivität der durch die Kopplung mit den Moden a bis c hervorgerufenen Veränderungen führt dazu, daß in der Summe die Frequenzshifts aufgrund von Dephasing bei allen Peaks deutlich unter  $1 \text{ cm}^{-1}$  bleiben. Aus der Abweichung der berechneten ( $\tilde{\nu}_M$  vs. T)-Kurven von den gemessenen Peakfrequenzen bestimmten die Autoren schließlich mit den Glgn. (5.2) und (5.3) die temperaturbedingte Variation der molekularen Winkel  $\vartheta$  und  $\varphi_0$ , welche in Abb. 5.15 graphisch dargestellt ist. Demnach vergrößert sich  $\vartheta$  zwischen 0 und 80 K nur um ca.  $1.2^\circ$ , der Winkel  $2\varphi_0$  zwischen den Oberflächenprojektionen der Moleküle in der Elementarzelle gar nur um ca.  $0.6^\circ$ .

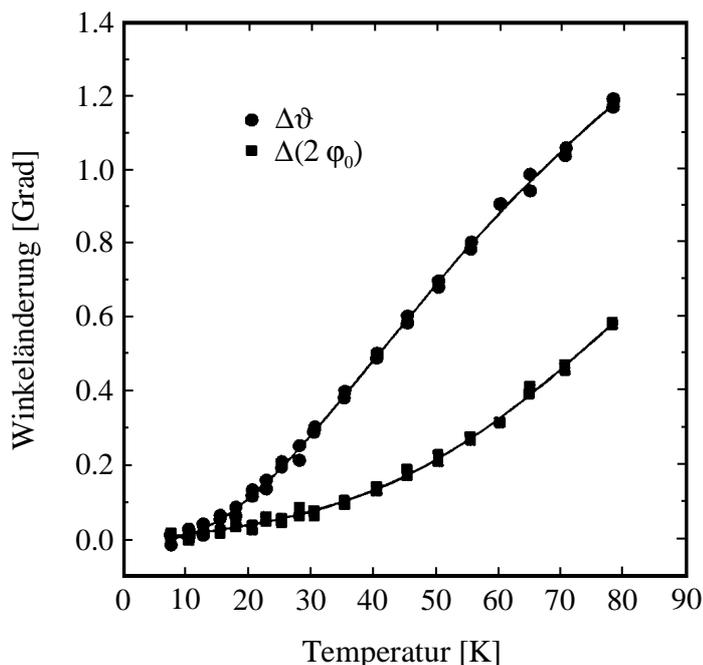


Abb. 5.15: Temperaturabhängige Änderung  $\Delta\vartheta$  und  $\Delta(2\varphi_0)$  des molekularen Neigungswinkels  $\vartheta$  und der Projektion  $2\varphi_0$  des Winkels zwischen den Achsen der CO<sub>2</sub>-Moleküle in der Elementarzelle auf die Oberfläche [22,30].

Berechnet man aus den angegebenen Strukturänderungen nach Umformung von Glg. (4.58) die Veränderung des Neigungswinkels  $\vartheta^+$  des Dipolmoments der  $\nu_3^+$ -Mode zwischen 10 und 80 K, so erhält man eine Vergrößerung von  $\vartheta^+$  um 1.5°. Dieser Wert korrespondiert sehr gut mit der aus Abb. 5.10 abzulesenden Verkleinerung des  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnisses der  $\nu_3^+$ -Mode im gleichen Temperaturintervall. Diese Tatsache unterstreicht, daß in [22,29] prinzipiell ein vernünftiges Modell benutzt wurde.

Zusammen mit dem  $\nu_3$ -Singulett des  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Isotopomers wurde erstmals die Temperaturabhängigkeit der  $\nu_3$ -Spektren des noch stärker verdünnten  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ -Isotopomers (Punktgruppe  $C_{\infty v}$ ) in der Monolage auf NaCl(001) vermessen (s. Abb. 5.16). Die zwei beobachteten Absorptionen werden wie die anderen  $\nu_3$ -Peaks mit steigender Temperatur signifikant breiter. Allerdings fällt die Verbreiterung mit jeweils 0.27 cm<sup>-1</sup> im Intervall zwischen 10 und 80 K ein klein wenig geringer aus als bei der Absorption des  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  (s. Abb. 5.17 rechts). Gleichzeitig erfahren die Banden einen Blaushift von etwa 0.8 cm<sup>-1</sup> (s. Abb. 5.17 links). Die Richtung des Shifts stimmt mit der des  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Singuletts überein, jedoch ist der Betrag mehr als doppelt so groß. Dies wird auf eine nicht vollständige Schwingungsentkopplung der  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ -Moleküle zurückgeführt, denn die Übergangswellenzahlen unterscheiden sich nur um ca. 10 bzw. 20 cm<sup>-1</sup> von denen der Majorkomponente  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ . Demnach ist von einem nicht vernachlässigbaren dynamischen Peakshift auszugehen, der sich temperaturbedingt um etwa 0.5 cm<sup>-1</sup> verändert.

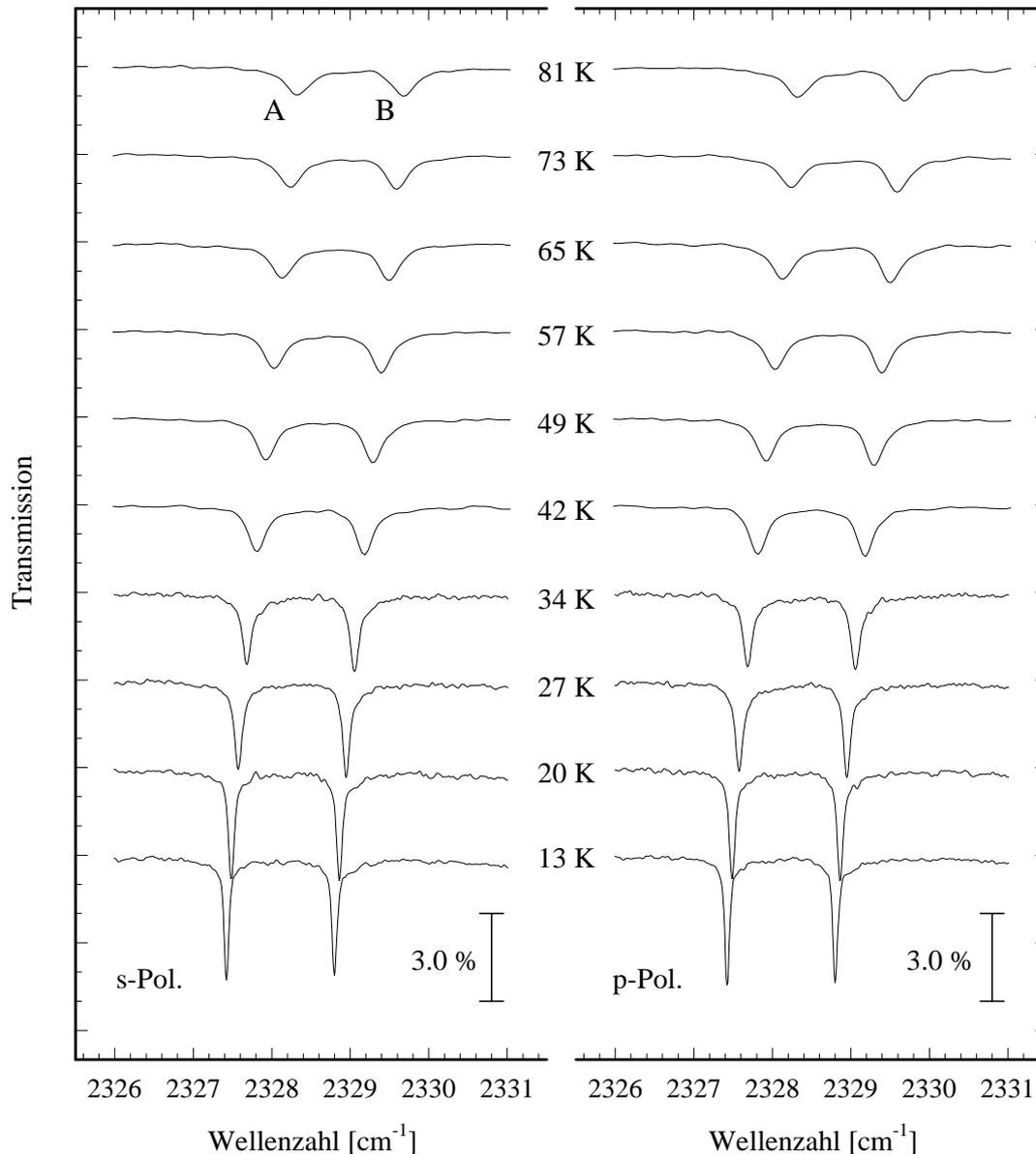


Abb. 5.16: ATR-Spektren einer Monolage  $\text{CO}_2$  (natürliche Isotopenzusammensetzung) auf  $\text{NaCl}(001)$  im Bereich der asymm.  $\nu_3$ -Streckschwingung des verdünnten Isotopomers  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  als Fkt. der Substrattemperatur.  $\alpha^* = 45^\circ \pm 2^\circ$ , instr. Auflösung  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  bei den oberen 6 bzw.  $0.03 \text{ cm}^{-1}$  bei den unteren 4 Spektrenpaaren.

Auch im Fall des verdünnten  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  lassen sich die Meßdaten als Funktion von  $T$  durch Kurven gemäß Glg. (4.76) beschreiben, wie in Abb. 5.17 demonstriert ist. Die Wellenzahl der koppelnden externen Mode stimmt für beide Banden sehr gut überein; darüber hinaus beträgt der Unterschied zwischen dem  $\tilde{\nu}_E$ -Wert für die Peakpositionen und dem für die Halbwertsbreiten nur 3 bis  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Das  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis für die zwei Banden ist im Gegensatz zu dem des  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Singulett im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant gleich ( $0.96 \pm 0.06$ ). Dieser Wert entspricht nach Abb. 4.16 einem molekularen Neigungswinkel von ( $25.5^\circ \pm 1.5^\circ$ ). Die Intensität ist bei allen Temperaturen gleichmäßig auf beide Absorptionen verteilt.

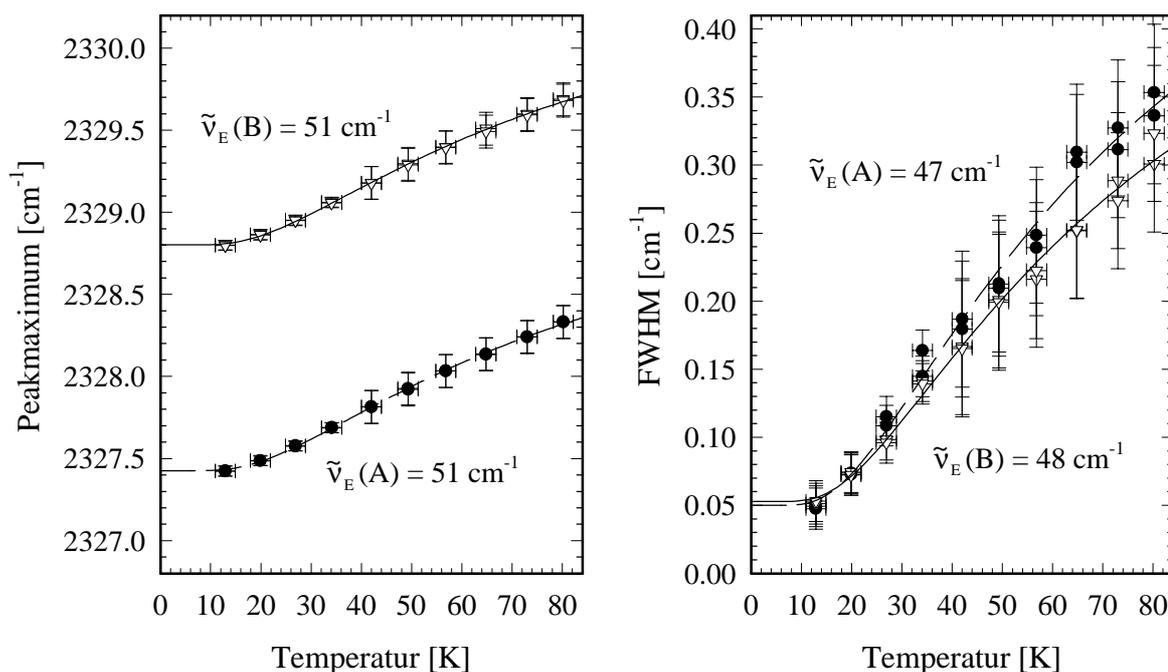


Abb. 5.17: Peakfrequenzen (links) und Halbwertsbreiten (rechts) der  $\nu_3$ -Peaks des verdünnten Isotomers  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  in der Monolage auf NaCl(001) aus Abb. 5.16 als Funktion der Substrattemperatur. Die eingezeichneten Kurven stellen einzeln nach Glg. (4.76) angepaßte Exponentialfunktionen dar (unterbrochene Linien und gefüllte Kreise: Bande A, durchgezogene Linien und leere Dreiecke: Bande B).

Die Temperaturabhängigkeit der  $\nu_2$ -Monolagenspektren wird in Abschnitt 6.2 im Zusammenhang mit den Experimenten unter Benutzung des Diodenlaserspektrometers beschrieben. Ein weiterer Ansatz zur Erklärung der Verbreiterung der Banden des  $\nu_3$ -Korrelationsfelddoublets bei Erwärmung und insbesondere des wenigstens bei höheren Temperaturen existierenden Unterschieds zwischen den Breiten dieser Banden (vgl. z.B. Abb. 5.9 oben rechts) wird in Abschnitt 7.1.6 anhand der Simulation von  $\nu_3$ -Spektren für 2D-CO<sub>2</sub>-Cluster auf NaCl(001) mit statistisch verteilten molekularen Neigungs- und Azimutwinkeln gegeben.

### 5.3 Spektroskopische Charakterisierung des 2D-Gittergases

Nach den Betrachtungen in Abschnitt 3.3.2 ist der Bereich tiefer Substrattemperaturen, in welchem das auf die NaCl(001)-Oberfläche aufgebrachte 2D-Gittergas CO<sub>2</sub> metastabil ist und nur wegen der kinetischen Hemmung der Diffusion beobachtet werden kann, von dem Bereich oberhalb von etwa 40 K zu trennen, in welchem das 2D-Gittergas auch im thermodynamischen Gleichgewicht nachweisbar ist. Für beide Temperaturbereiche sollen in diesem Abschnitt ATR-spektroskopische Ergebnisse vorgestellt werden.

#### 5.3.1 Wachstum der 2D-Gittergasabsorption bei I-N<sub>2</sub>-Temperatur

Abb. 5.18 dokumentiert das langsame Anwachsen der dem 2D-Gittergas zuzuordnenden IR-Absorption bei  $T = (81 \pm 2)$  K und vorsichtiger integraler CO<sub>2</sub>-Dosierung. Die Zeit zur Aufzeichnung eines einzelnen Spektrums der dargestellten Serie betrug im Mittel  $t_s = 135$  s bei einer instrumentellen Auflösung von  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  und einer Mittelung von 16 Scans, wobei die Dauer des Wechsels der Polarisationsrichtung in  $t_s$  enthalten ist. Die in der Abbildung in *Langmuir* angegebenen, aus dem IM-Druck und der Dosierungszeit abgeschätzten Gasmengen entsprechen nicht den wirklichen Verhältnissen über den NaCl(001)-Flächen, denn während dieses Experiments fanden (wie bei allen in diesem Abschnitt vorgestellten Experimenten) sowohl der innere als auch der äußere Kühltisch Verwendung. Hinzu kommt, daß an den Glühkathoden von IM und IZ sicherlich zu einem gewissen Grad die Bildung von CO erfolgte, welches erfahrungsgemäß schlechter gepumpt wird als CO<sub>2</sub>. Daher ist von einer im Verlauf der Messung ansteigenden CO-Konzentration auszugehen, was jedoch in Anbetracht der nicht durchgeführten Analyse der Gaszusammensetzung mittels QMS völlig vernachlässigt wird. Deshalb müssen Druckwerte, die mit dem außerhalb der Kühltische angeordneten IM gemessen wurden, viel zu groß sein. Allein nach einer simplen Abschätzung anhand der aus IM-Druck und Temperatur berechneten Stoßzahlen von CO<sub>2</sub> sowie der Zeit bis zum Erreichen von Monolagenbedeckung unter Annahme eines CO<sub>2</sub>-Haftkoeffizienten von Eins ist mit Abweichungen von einer Größenordnung oder mehr nach oben zu rechnen. Die Verfälschung der Druckmessung, deren genaues Ausmaß von einer Vielzahl experimenteller Parameter abhängt, vereitelt auch die Aufzeichnung von Gleichgewichtsadsorptionsisothermen mit dem benutzten experimentellen Setup.

Setzt man indessen stark vereinfachend voraus, daß unter den Meßbedingungen ein in erster Näherung zeitlich konstanter linearer Zusammenhang zwischen dem IM-Druck und dem tatsächlichen CO<sub>2</sub>-Druck über dem NaCl-Kristall besteht, so kann man zumindest qualitative Aussagen hinsichtlich des Wachstumsverhaltens des 2D-Gittergases treffen.

Das eigentliche 2D-Gittergas, repräsentiert durch den Hauptpeak in den Spektren der Abb. 5.18 bei 2344.63 cm<sup>-1</sup>, ist bereits ab einer Bedeckung  $\theta$  von 0.3 ‰ der CO<sub>2</sub>-Monolage zu detektieren. Mit zunehmendem  $\theta$  shiftet die Bande kaum merklich zu kleineren Wellenzahlen, bis sie bei  $\theta \approx 8$  ‰ einen Wert von 2344.60 cm<sup>-1</sup> erreicht (unteres Spektrenpaar). Die Polarisationsabhängigkeit ( $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}} \approx 3.4$ ) ist bei dieser Bedeckung gut mit einem zur Oberfläche parallelen dynamischen Dipolmoment vereinbar, sofern man wie schon für die Spektren der Abb. 5.1 einen Einfallswinkel von 46° anstatt von 45° postuliert. Abgesehen vom Hauptpeak erkennt man eine Reihe von weiteren intensitätsschwachen Peaks sowie einen breiten Untergrund. Zwei Zusatzbanden heben sich erst im unteren Spektrenpaar deutlich vom Rauschen ab. Diese Banden, die in Abb. 5.18 durch Pfeile markiert sind, zeigen das beginnende Wachstum des in Abschnitt 5.1 charakterisierten 2D-Kondensats an, wobei die Bedeckung nur etwa 2 ‰ der CO<sub>2</sub>-Monolage ausmacht. Die Peakfrequenzen (2339.85 und 2349.03 cm<sup>-1</sup>) stimmen bereits sehr gut mit den Werten für die Monolage überein. Das gleiche gilt im Rahmen der Meßgenauigkeit für die Polarisationsabhängigkeiten. Eine weitere Absorption, die unter Berücksichtigung der durchgeführten Fits eine Überlagerung zweier Peaks im Abstand von nur 0.25 cm<sup>-1</sup> zu sein scheint, ist erheblich früher bei etwa 2342.9 cm<sup>-1</sup> zu identifizieren, und zwar wenigstens ab einer Bedeckung, bei welcher die der Hauptbande entsprechenden Moleküle 4 ‰ der Monolagenplätze einnehmen. Eine analoge Beobachtung wurde von *Kühnemuth* [30] in Transmissionsgeometrie bei deutlich schlechterem SNR gemacht. Der Autor hat die „*Nebenabsorption*“ einer beginnenden Bildung von kleinen CO<sub>2</sub>-Clustern, z.B. CO<sub>2</sub>-Dimeren, zugeschrieben. Die Moleküle in diesen Clustern müssen im Hinblick auf die Polarisationsabhängigkeit der Absorption ebenfalls weitgehend parallel zur Oberfläche orientiert sein. Das steht in Einklang mit theoretischen Untersuchungen von *Girardet et al.* [93]. Bislang nicht detektierbar waren die im Verlauf des Experiments entstehende niederfrequente Schulter des Hauptpeaks und der schwache Peak bei 2346.0 cm<sup>-1</sup>. Beide Absorptionen haben vermutlich ähnliche Ursachen wie diejenige bei 2342.9 cm<sup>-1</sup>.

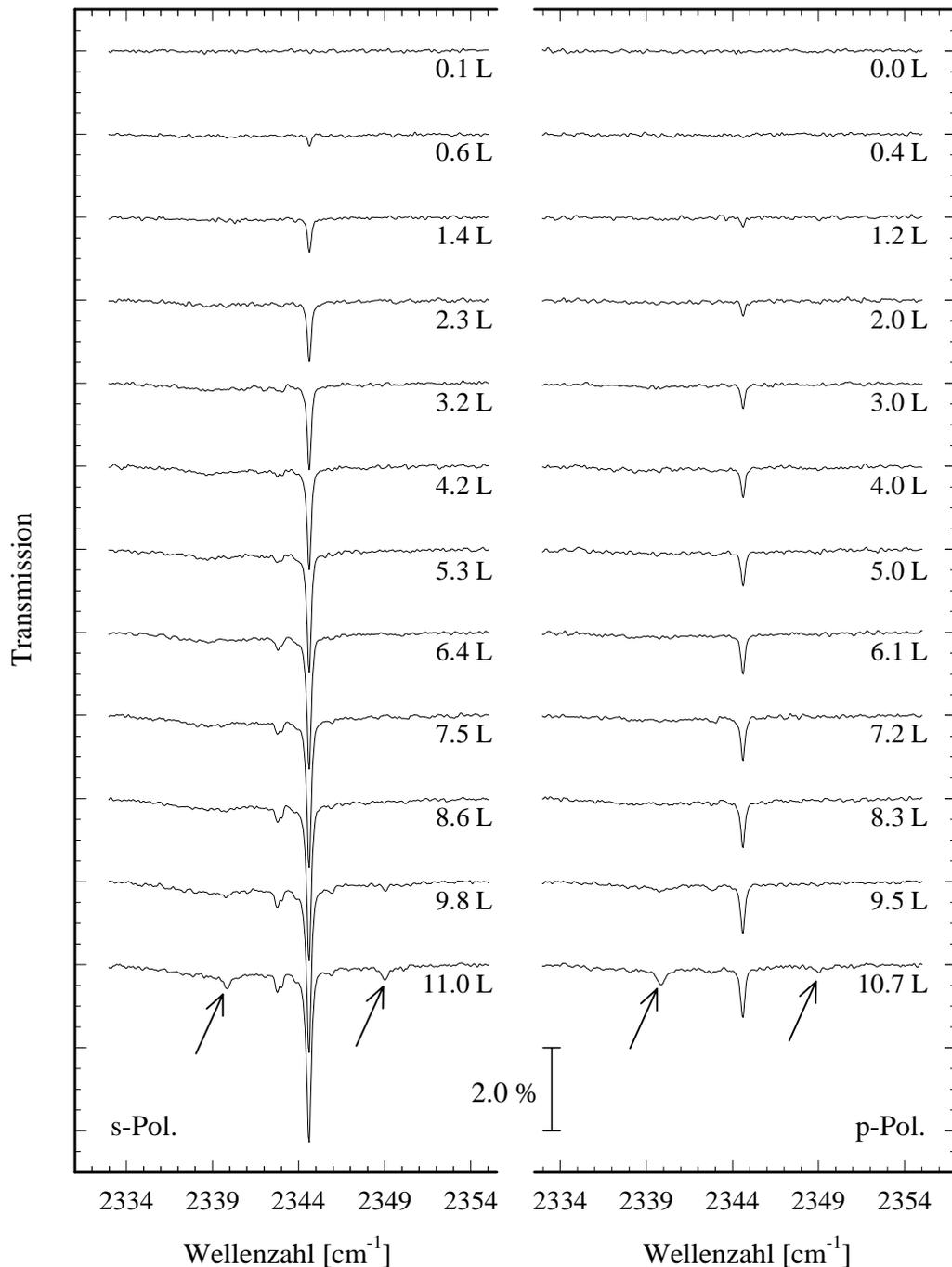


Abb. 5.18: ATR-Spektren der asymm.  $\nu_3$ -Streckschwingung von  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  (natürliche Isotopenzusammensetzung) bei Submonolagenbedeckung. Integrale Dosierung (bei eingebautem inneren und eingekühltem äußeren Kühlschild) bis hin zum beginnenden Wachstum des 2D-Kondensats, zu erkennen im unteren Spektrenpaar. Substrattemperatur  $(81 \pm 2) \text{ K}$ ,  $\alpha^* = 45^\circ \pm 2^\circ$ , instr. Auflösung  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ , formal dosierte  $\text{CO}_2$ -Mengen in [Langmuir] aus dem IM-Druck und der Dosierungszeit.

Die zusätzlichen scharfen Banden entsprechen nur einem kleinen Teil der Gesamtbedeckung Oberfläche mit  $\text{CO}_2$ . Die Hauptanteile machen die den eigentlichen 2D-Gittergaspektr verursachenden Moleküle sowie die Moleküle, welche die breite Untergrundabsorption hervor-

rufen, aus. Das Integral des Untergrunds läßt sich nur vergleichsweise schwierig genau bestimmen, denn die Subjektivität bei der Basislinienkorrektur spielt in diesem Zusammenhang wegen der großen Breite der Absorption eine nicht vernachlässigbare Rolle. Im Rahmen der Meßgenauigkeit weist die Polarisationsabhängigkeit des Untergrunds ebenfalls auf parallel zur Oberfläche orientierte CO<sub>2</sub>-Moleküle hin. Vermutlich handelt es sich dabei wenigstens zum Teil um CO<sub>2</sub>-Moleküle, die an Defektplätzen adsorbiert sind, denn die Untergrundabsorption verschwindet nach beendeter Gaszufuhr erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 100 K vollständig, was für eine deutlich höhere Adsorptionsenthalpie spricht.

Der Verlauf der integralen Intensitäten ist (nach Umrechnung der Spektren gemäß Glg. (4.85) für eine einzelne Totalreflexion) als Funktion der dosierten CO<sub>2</sub>-Menge, welche unter den oben genannten Einschränkungen zu betrachten ist, in Abb. 5.19 gezeigt. Demnach scheint der Untergrund sofort mit Beginn der Gaszugabe deutlich zuzunehmen, während das Anwachsen des Hauptpeaks bei 2344.6 cm<sup>-1</sup> erst nach einer kurzen Induktionsphase einsetzt. Mit fortschreitender Dosierung vergrößern sich die durch Untergrund und Hauptpeak repräsentierten Anteile mit annähernd gleicher Geschwindigkeit. Zu Beginn der Bildung der 2D-Kondensat-Inseln flacht die Kurve für den Hauptpeak ab, jedoch geht die Steigung nicht auf Null zurück, wie es für eine ideale 2D-Phasenumwandlung 1. Ordnung zu erwarten wäre. Eine mögliche Ursache für diesen Effekt ist in der Tatsache zu suchen, daß die Spektren nicht unter Gleichgewichtsbedingungen gemessen wurden, auch wenn die Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Bedeckung relativ langsam vonstatten ging. Bedenkt man, daß die meisten der auf die Oberfläche treffenden Teilchen zunächst auf den (fast) idealen Terrassen adsorbieren, um anschließend zu noch freien, energetisch günstigeren Defektplätzen oder zu langsam wachsenden 2D-Kondensat-Inseln zu diffundieren, so ist der durch den Hauptpeak repräsentierte, gegenüber dem Maximalwert im Gleichgewicht zu große Anteil an der Gesamtbedeckung ein Ausdruck des endlichen Diffusionskoeffizienten der CO<sub>2</sub>-Gittergasmoleküle (vgl. Abschnitt 3.3.2).

Aus dem Kurvenverlauf für die Nebenabsorption bei 2342.9 cm<sup>-1</sup> läßt sich auf eine merkliche Verzögerung bei der Ausbildung der korrespondierenden Molekülkonfigurationen schließen. Das ist vereinbar mit der Zuordnung der Nebenabsorption zu kleinen CO<sub>2</sub>-Clustern, denn die Wahrscheinlichkeit, daß sich zwei (oder mehr) Moleküle auf der Oberfläche begegnen, nimmt mit fortschreitender CO<sub>2</sub>-Exposition zu. Die Stabilität der zur Nebenabsorption gehörigen Molekülkonfigurationen ist offenbar kleiner als jene des idealen 2D-Gittergases. Nimmt man unter Vernachlässigung der Abweichungen vom Gleichgewicht für die Besetzung der Energieniveaus eine Boltzmann-Verteilung an, so erhält man aus dem Verhältnis der integralen Absorptionen mit  $T \approx 81$  K eine Energiedifferenz von nur etwa 1.4 kJ/mol.

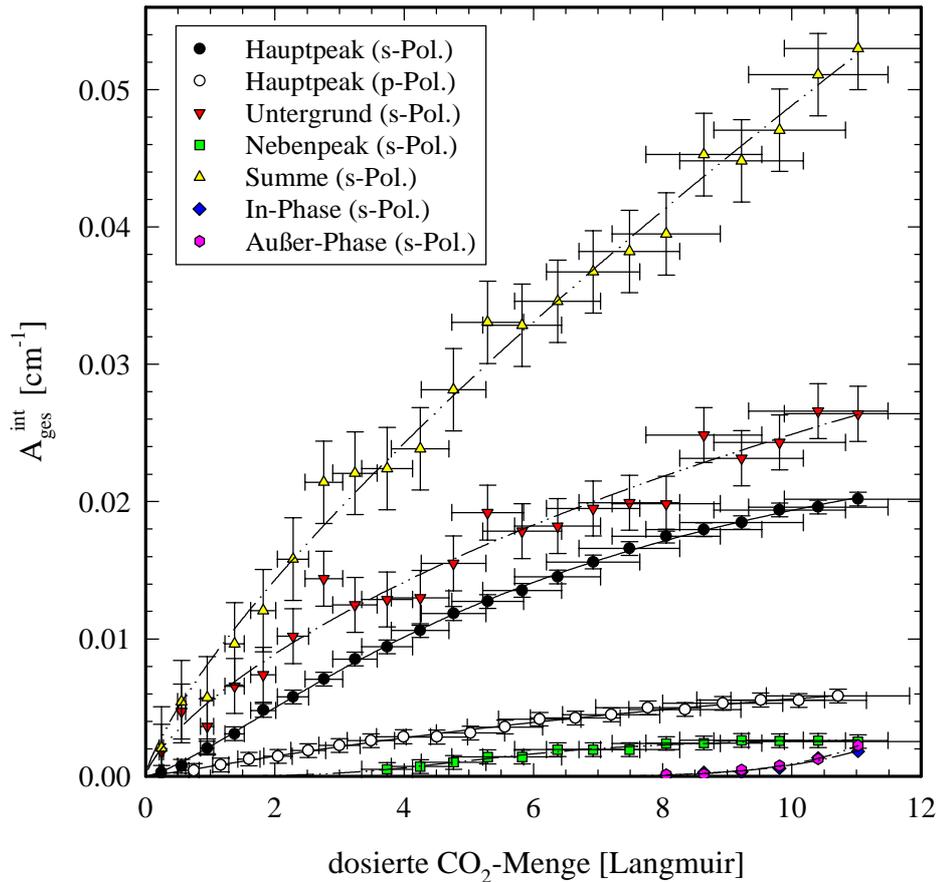


Abb. 5.19: Integrale der wichtigsten Absorptionen aus den Spektren der Abb. 5.18 als Fkt. der formal aus dem IM-Druck und der Zeit berechneten dosierten  $\text{CO}_2$ -Menge in [Langmuir]. Für die Hauptbande bei  $2344.6 \text{ cm}^{-1}$  wurde die Auswertung sowohl für *s*- als auch für *p*-Pol. durchgeführt. Die wahren  $\text{CO}_2$ -Mengen über den Kristalloberflächen sind abgeschätzt um mehr als eine Größenordnung kleiner.

### 5.3.2 Das 2D-Gittergas im Tieftemperaturlimit

In Abb. 5.20 ist ein in ATR-Geometrie aufgezeichnetes Spektrenpaar einer bei tiefer Temperatur mittels integraler Dosierung präparierten Submonolage  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2\text{-NaCl}(001)$  dargestellt. Die Gesamtbedeckung beträgt nach dem Vergleich mit den aus Abb. 5.3 abgeleiteten Integralen der Monolagenspektren unter Berücksichtigung des molekularen Neigungswinkels  $\theta = (0.018 \pm 0.002) \text{ ML}$ . Bemerkenswert ist die Nachweisempfindlichkeit bei einem *Peak-to-Peak*-Rauschen von nur 1 %, welche trotz der gewählten instr. Auflösung von  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  dank des Einsatzes eines zwischen  $2000$  und  $2500 \text{ cm}^{-1}$  transparenten optischen Filters erzielt wurde.

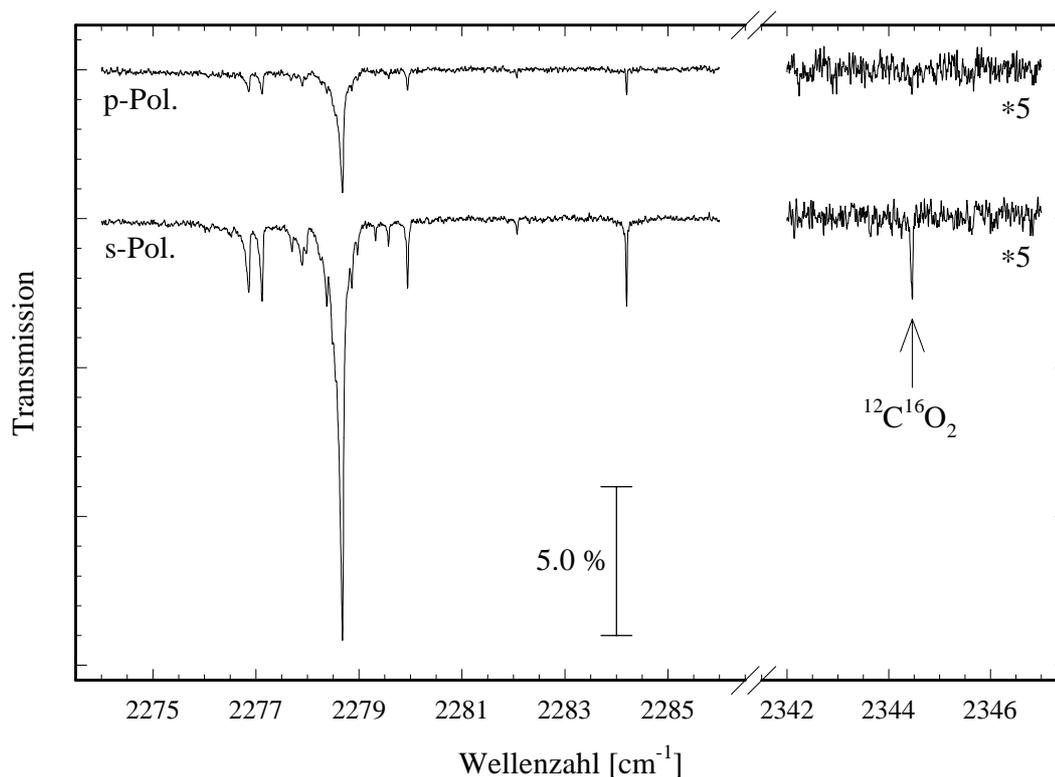


Abb. 5.20: ATR-Spektren der asymmetrischen  $\nu_3$ -Streckschwingung einer Submonolage  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  auf NaCl(001), präpariert mittels quasi-irreversibler Adsorption nach integraler Dosierung von ca. 2.7 L CO<sub>2</sub> bei einer Substrattemperatur von  $(16 \pm 2)$  K. IM-Druck ca.  $6 \cdot 10^{-11}$  mbar,  $\alpha^* = 45^\circ \pm 2^\circ$ , instr. Auflösung  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ . Vergrößert gezeigt ist die vom verdünnten Isotopomer  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  hervorgerufene Bande bei  $2344.46 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Spektren, die im Temperaturbereich unterhalb der Diffusionsschwelle von CO<sub>2</sub> auf NaCl(001) (etwa 18 K, vgl. Abschnitt 3.3.2) gemessen wurden, sind abgesehen von dem Hauptpeak bei  $2278.68 \text{ cm}^{-1}$  charakterisiert durch eine Fülle von Satellitenpeaks, die teilweise eine Spitzenintensität von über 2 % erreichen und sehr scharf sind. So hat die etwas abseits zu findende Bande bei  $2284.20 \text{ cm}^{-1}$  (die Wellenzahl ist sogar um fast  $1 \text{ cm}^{-1}$  größer als die der Absorption der Außer-Phase-Schwingung in der Monolage) eine Halbwertsbreite von knapp  $0.03 \text{ cm}^{-1}$  ( $\rightarrow$  transversale Relaxationszeit  $T_2 \geq 354 \text{ ps}$ ), was nur wenig über dem effektiven Auflösungsvermögen von etwa  $0.02 \text{ cm}^{-1}$  liegt (außer durch die Apodisationsfunktion wird die Auflösung durch die optische Filterung um etwa 25 % reduziert). Einige Banden, besonders die beiden niederfrequenten bei  $2276.86$  und  $2277.12 \text{ cm}^{-1}$ , welche hinsichtlich ihrer Position mit der Nebenabsorption des  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Gittergases bei  $2342.9 \text{ cm}^{-1}$  in Abb. 5.18 korrespondieren, sind deutlich asymmetrisch verbreitert, was vermutlich auf inhomogene Effekte zurückzuführen ist. Der Peak bei  $2279.94 \text{ cm}^{-1}$  hat ebenfalls eine Entsprechung in Abb. 5.18, und zwar in der Zusatzabsorption bei  $2346.0 \text{ cm}^{-1}$ . Die niederfrequente Schulter des Hauptpeaks ist in Abb. 5.20 sehr deutlich als eine Gruppe von drei offenbar asymmetrischen Banden mit den Wellenzahlen

$2277.70\text{ cm}^{-1}$ ,  $2277.89\text{ cm}^{-1}$  und  $2277.98\text{ cm}^{-1}$  ausgeprägt. Hinzu kommen mindestens sechs weitere intensitätsschwache Peaks, die in den Spektren der Abb. 5.18 nicht zu sehen sind. Wie oben sind alle identifizierbaren Banden im Rahmen der Meßgenauigkeit mit zur Oberfläche parallelen dynamischen Dipolmomenten vereinbar. Nach dieser qualitativen Betrachtung erscheint es vernünftig, von der Existenz der gleichen  $\text{CO}_2$ -Spezies wie bei Temperaturen im Bereich von flüssigem Stickstoff auszugehen.

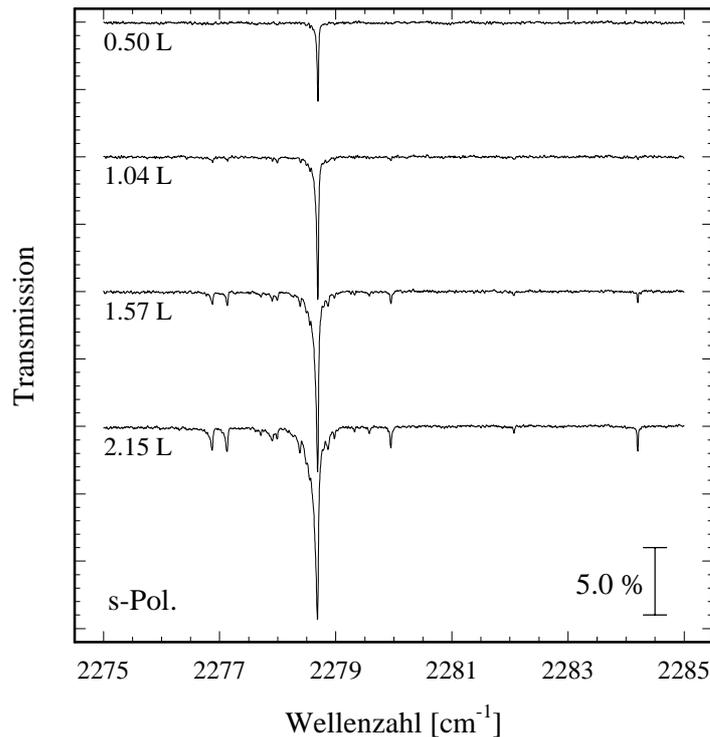


Abb. 5.21: Wachstumsverhalten von  $\text{CO}_2$  auf  $\text{NaCl}(001)$ , dokumentiert anhand von in ATR-Geometrie mit s-polarisierter Strahlung gemessenen Spektren der  $\nu_3$ -Schwingung (instrumentelle Auflösung  $0.01\text{ cm}^{-1}$ ). ATR-Kristall gespalten in trockener  $\text{N}_2$ -Atmosphäre, quasi-irreversible Adsorption nach integraler Dosierung bei ca. 16 K, dosierte  $\text{CO}_2$ -Mengen in [Langmuir] aus dem IM-Druck und der Dosierungszeit.

Auch bei tiefen Temperaturen wurde das Anwachsen der Bedeckung mit der  $\text{CO}_2$ -Exposition verfolgt (Abb. 5.21, Spektren für s-Polarisation). Allerdings wurde hier diskontinuierlich gearbeitet, da die Meßzeit für ein einzelnes Spektrum infolge der hohen instr. Auflösung wesentlich länger als für ein Spektrum der Abb. 5.18 war. Die wenigen aufgezeichneten Spektren sind dafür durch ein sehr gutes Signal/Rausch-Verhältnis gekennzeichnet. Hinsichtlich der Beurteilung der formal aus Druck und Dosierungszeit berechneten, in der Abbildung in *Langmuir* angegebenen  $\text{CO}_2$ -Mengen gilt das für die Messung bei 81 K Gesagte. Wie dort sind die Werte infolge der Anwesenheit der zwei Kühltische viel zu groß. Die quantitative Auswertung der

integralen Absorptionen (Abb. 5.22), für welche eine zweite Meßserie bei geringerer instr. Auflösung ( $0.05 \text{ cm}^{-1}$ ) berücksichtigt wurde, zeigt, daß wie schon bei 81 K die Wachstum der Satellitenpeaks mit zeitlicher Verzögerung einsetzt. Bei Betrachtung der Kurve für den Hauptpeak bei  $2278.7 \text{ cm}^{-1}$  erkennt man, daß das Integral nach einer Induktionsphase weitgehend linear ansteigt. Das gilt nicht für die Maximalabsorption. Stattdessen vergrößert sich die Halbwertsbreite vom ersten bis zum letzten Spektrum von weniger als  $0.04 \text{ cm}^{-1}$  auf etwa  $0.08 \text{ cm}^{-1}$ , wobei es zusätzlich zu einer Verstärkung der anfänglichen leichten Asymmetrie kommt.

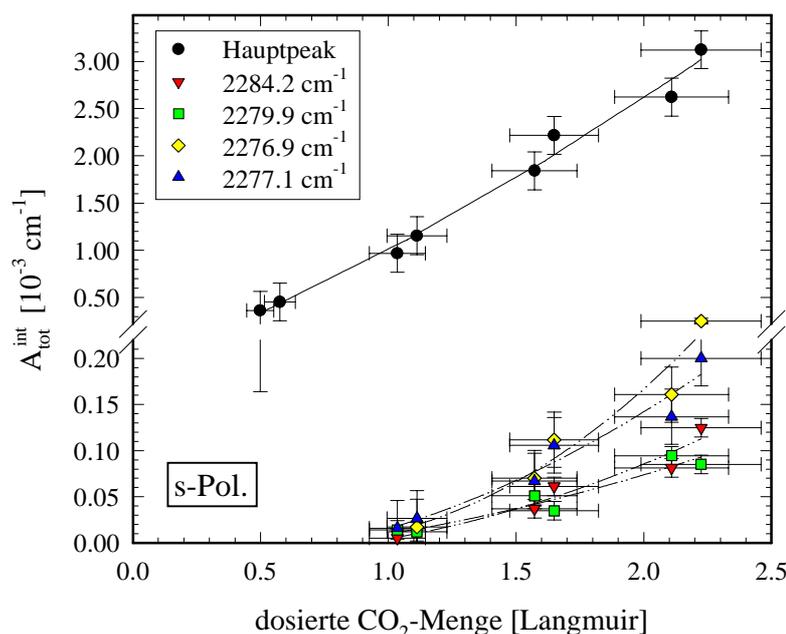


Abb. 5.22: Integrale der wichtigsten Absorptionen aus den Spektren der Abb. 5.21 als Fkt. der formal aus dem IM-Druck und der Zeit berechneten dosierten CO<sub>2</sub>-Menge in [Langmuir] unter Einbeziehung einer zweiten, nicht dargestellten Meßserie.

### 5.3.3 Dynamische Schwingungskopplung von 2D-Gittergasmolekülen

Die (asymmetrische) Verbreiterung des Hauptpeaks wird verständlich, wenn man bedenkt, daß mit zunehmender Dichte der CO<sub>2</sub>-Gittergasmoleküle auf der Einkristalloberfläche der mittlere Abstand der Teilchen voneinander kleiner wird. Mit sich verringerndem Abstand nehmen die statischen intermolekularen Wechselwirkungen überproportional stark zu, so daß aufgrund der tatsächlich existierenden Abstandsverteilung eine größere Variationsbreite der durch die Adsorptionspotentiale bedingten Schwingungsfrequenzen zu erwarten ist. Der Rich-

tung der beobachteten Asymmetrie zufolge verursachen die verstärkten statischen Wechselwirkungen im Mittel einen Rotshift. Dynamische Wechselwirkungen, die zusätzlich zu Peakshifts und evtl. zu Korrelationsfeldaufspaltungen führen, spielen bei geringen Distanzen, d.h. innerhalb von Molekülkonglomeraten, eine entscheidende Rolle. So ist es durchaus denkbar, daß die bei etwa  $2284.2 \text{ cm}^{-1}$  gefundene Bande auf eine dynamische Schwingungskopplung zurückgeht, zumal sich die Peakposition nur um  $+0.9 \text{ cm}^{-1}$  von derjenigen der Außer-Phase-Schwingung in der vollen Monolage unterscheidet. Wie die in Abschnitt 7 vorgestellten Spektrensimulationen zeigen werden, hängt die Größenordnung einer Korrelationsfeldaufspaltung nicht primär von der Zahl der Moleküle in dem betrachteten Molekülcluster ab. Vielmehr sind zwei Moleküle in einer bestimmten Anordnung zueinander ausreichend, um eine Dublettabsorption mit beträchtlicher Aufspaltung hervorzurufen. In Abb. 5.23 sind mit Hilfe des in Abschnitt 4.1 erläuterten Modells berechnete Spektren der  $\nu_3$ -Schwingung eines auf NaCl(001) adsorbierten, schwingungsisolierten „ $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Dimers“ für mehrere Anordnungen dargestellt, wobei das einzelne Molekül eine dem idealen 2D-Gittergas entsprechende Geometrie einnimmt (parallele Anordnung zur Oberfläche in der Mitte oberhalb der Verbindungslinie zwischen zwei benachbarten  $\text{Na}^+$ -Ionen, vgl. Abschnitt 3.3.2). Die Komponenten der elektronischen ( $\alpha_{\text{el},x}$ ,  $\alpha_{\text{el},y}$ ,  $\alpha_{\text{el},z}$ ) und der Schwingungspolarisierbarkeit ( $\alpha_{\text{vib},x}$ ) wurden aus Tab. 3.2 für gasförmiges  $\text{CO}_2$  übernommen, als Singleton-Wellenzahl wurde  $\tilde{\nu}_{0,x} = 2278.7 \text{ cm}^{-1}$  eingesetzt, was etwa gleich der Wellenzahl des Hauptpeaks in den ATR-Spektren der Abb. 5.20 und 5.21 ist. Molekülanordnungen, in denen die Molekülachsen zueinander parallel sind, führen jeweils zu einer Absorptionsbande, während Anordnungen mit zueinander senkrechten Molekülachsen jeweils zwei Banden hervorrufen. Die Dublettbanden sind näherungsweise symmetrisch um die Singleton-Wellenzahl angeordnet. Derartige Konfigurationen lassen sich in den gemessenen Spektren wiederfinden, auch wenn die Absolutwerte der dortigen Aufspaltungen nicht exakt zu den berechneten Aufspaltungen passen. Zusammengehören könnten in Abb. 5.20 beispielsweise die Banden bei  $2277.12$  und  $2279.94 \text{ cm}^{-1}$ , was einer Aufspaltung von  $2.82 \text{ cm}^{-1}$  entspräche. Mit diesem Wert stimmt recht genau der Peakabstand im berechneten Spektrum Nr. 3 aus Abb. 5.23 überein ( $2.78 \text{ cm}^{-1}$ ), und die zugehörige Molekülkonfiguration ist mit zunehmender Teilchenzahldichte tatsächlich recht wahrscheinlich. Die geringfügigen Intensitätsunterschiede der Dublettbanden sind offenbar eine Konsequenz der in die Rechnung einfließenden elektronischen Polarisierbarkeit  $\tilde{\alpha}_{\text{el}}$ , denn mit  $\alpha_{\text{el},q} = 0 \text{ \AA}^3$  sind die Intensitäten wie für einen intermolekularen Winkel von  $90^\circ$  erwartet gleich. Besonders auffällig ist das Spektrum Nr. 6 von zwei parallelen, direkt benachbarten Molekülen, in welchem die Absorptionsbande einen (dynamischen) Blaushift von  $8.3 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber der Singleton-Wellenzahl erfährt. Die Peakfrequenz ist mit  $2287.0 \text{ cm}^{-1}$

noch um  $2.8 \text{ cm}^{-1}$  größer als diejenige der hochfrequenten Absorption in Abb. 5.20. Der Shift erscheint realistisch, wenn man die Vernachlässigung des in diesem Fall aufgrund der kleinen Distanz vermutlich relativ starken statischen Wechselwirkungen bedenkt.

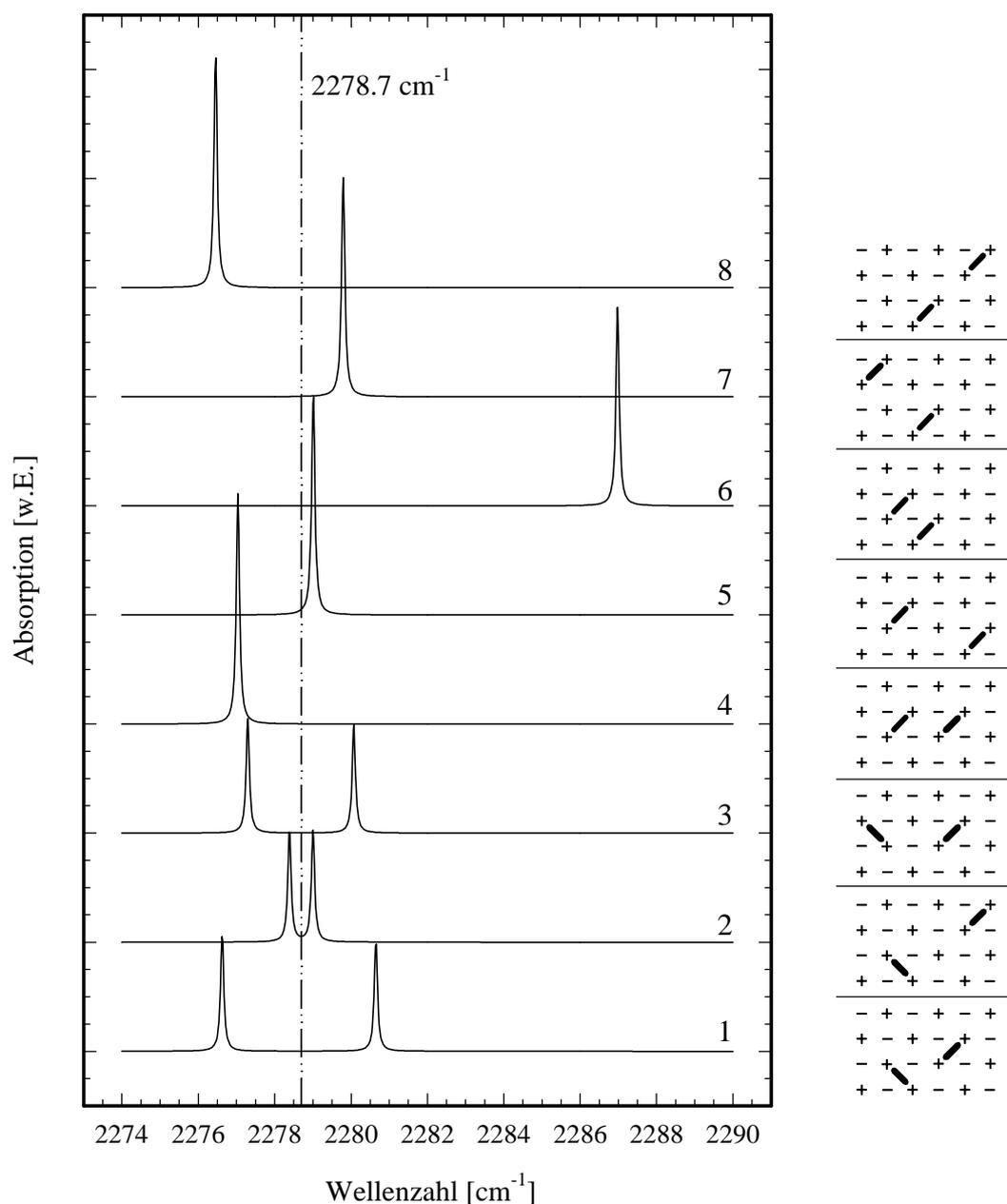


Abb. 5.23: Berechnete  $v_3$ -Spektren (links) verschiedener Anordnungen (rechts) von „ $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Dimeren“ mit idealisierter 2D-Gittergasgeometrie auf NaCl(001) unter Berücksichtigung der dynamischen Schwingungskopplung (Parameter im Text).

Für eine explizite und abgesicherte Zuordnung der gemessenen Peaks zu bestimmten Molekülkonfigurationen reichen die bis dato gemachten Überlegungen bei weitem nicht aus. Vielmehr ist eine detaillierte statistische Analyse erforderlich, durch welche die Häufigkeit der einzelnen Konfigurationen in Beziehung zur Intensität der Peaks gesetzt wird. Einer derartigen

Analyse könnte beispielsweise die Simulation von Spektren statistisch erzeugter Verteilungen von CO<sub>2</sub>-Molekülen auf die Plätze einer vorgegebenen idealen Oberfläche dienen. Dabei würden wie in der Realität nicht nur die oben angesprochenen Konfigurationen aus jeweils zwei, sondern auch solche aus drei oder mehr Molekülen auftreten. Im Hinblick auf eine Anpassung an die gemessenen Spektren ist es notwendig, die Modifikation der Singleton-Frequenz aufgrund der mit sich verringernden intermolekularen Abständen stärker werdenden statischen Wechselwirkungen zu berücksichtigen. Zu diesem Zweck müßten für die denkbaren Molekülanordnungen Berechnungen der potentiellen Energie samt anschließender Anwendung der *Wilson-GF-Matrix-Methode* zur Bestimmung der Singleton-Frequenzen ausgeführt werden. Die Ergebnisse wären dann in das Spektrens simulationsprogramm einzuarbeiten. Erste in diesem Zusammenhang von *Schönekeis* [232] durchgeführte Tests zeigen, daß sich für alle in Abb. 5.23 berücksichtigten Molekülanordnungen, abgesehen von Nr. 6, die klassisch berechnete Potentialtiefe gegenüber dem Idealfall von 28.3 kJ/mol um weniger als 0.1 kJ/mol verändert.

Ob bestimmte Absorptionen ein Singulett oder eine Komponente eines Korrelationsfeld-dubletts oder Multipletts darstellen, läßt sich unter günstigen Umständen experimentell klären. Wie in Abschnitt 4.7 angekündigt, werden in Abschnitt 6.3 erste Ergebnisse zum *Structural Hole Burning* an einer bei tiefer Temperatur generierten Submonolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) vorgestellt. Danach erscheint es prinzipiell möglich, unter Benutzung geeigneter Laserdioden mit der Maximalfrequenz einzelner Peaks einzustrahlen und so die CO<sub>2</sub>-Spezies auf der Oberfläche selektiv anzuregen. Trifft man bei der Bestrahlung eine Singulettabsorption, so wird diese je nach Intensität des Laserlichts mehr oder weniger schnell schwächer werden, während die anderen Absorptionen weitgehend unbeeinflusst bleiben. Die Komponenten eines Dubletts (oder Multipletts) sollten dagegen im Idealfall gemeinsam aus dem Spektrum verschwinden.

### 5.3.4 Nachweis des 2D-Gittergases anhand der $\nu_2$ bei tiefer Temperatur

Mit Hilfe der ATR-Spektroskopie ist es erstmals gelungen, die  $\nu_2$ -Knickschwingung des CO<sub>2</sub>-Gittergases auf NaCl(001) zu detektieren. Das Adsorbat wurde völlig analog zu dem der Abb. 5.20 zugrunde liegenden mittels zeitlich begrenzter integraler Dosierung bei tiefer Temperatur unterhalb der Diffusionsschwelle präpariert, wobei die Bedeckung zweckmäßig anhand der vorher und nachher vermessenen  $\nu_3$ -Schwingung kontrolliert wurde ( $\rightarrow \theta \approx 0.028$  ML). Die auf diese Weise erhaltenen Spektren sind in Abb. 5.24 gezeigt.

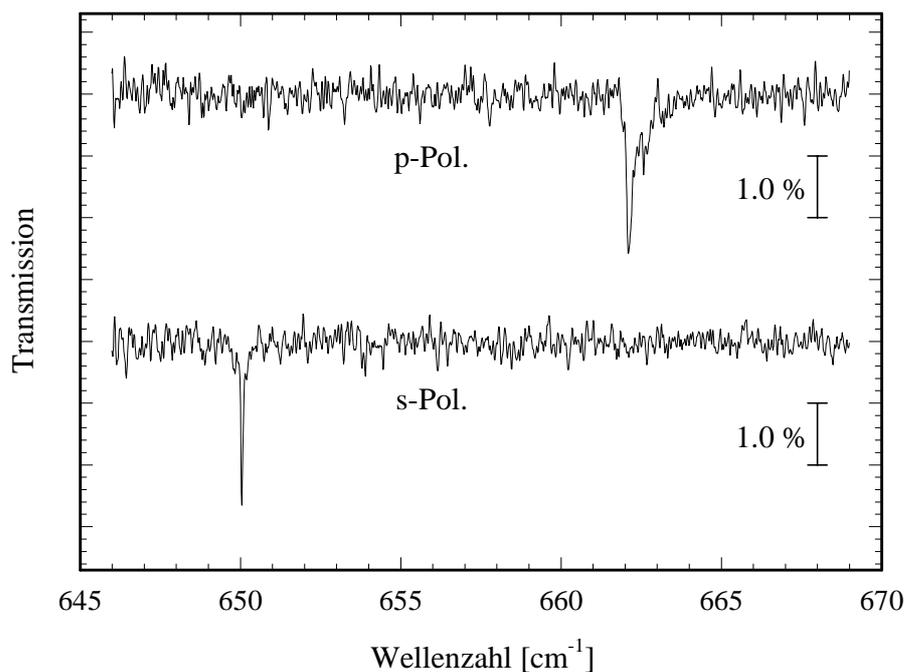


Abb. 5.24: ATR-Spektren der  $\nu_2$ -Knickschwingung des 2D-Gittergases CO<sub>2</sub> auf NaCl(001), hergestellt mittels quasi-irreversibler Adsorption nach integraler Dosierung von ca. 3.8 L CO<sub>2</sub> natürlicher Isotopenzusammensetzung bei einer Substrattemperatur von  $(12 \pm 2)$  K.  $p_{IM} \approx 5 \cdot 10^{-11}$  mbar,  $\alpha^* = 45^\circ \pm 2^\circ$ , instr. Auflösung  $0.03 \text{ cm}^{-1}$ .

Man beobachtet zwei polarisationsabhängige Absorptionen mit ihren Maxima bei  $650.05$  und  $662.11 \text{ cm}^{-1}$ ; d.h. die Aufspaltung beträgt  $12.06 \text{ cm}^{-1}$  und ist um 100 %, 50 % bzw. 33 % größer als der theoretisch vorhergesagte Wert von  $6 \text{ cm}^{-1}$  [91],  $8 \text{ cm}^{-1}$  [12,14] bzw.  $9 \text{ cm}^{-1}$  [100]. Die Polarisationsabhängigkeit gestattet eine eindeutige Zuordnung zu den Moden der Knickschwingung im Adsorbat: Da die CO<sub>2</sub>-Gittergasmoleküle nach bisherigem Kenntnisstand flach auf der NaCl(001)-Oberfläche liegen, muß eines der dynamischen Dipolmomente eine parallele (y-Komponente) und das andere eine senkrechte Orientierung (z-Komponente) zu dieser Oberfläche aufweisen. Demnach entspricht die hochfrequente Absorption der z-Komponente der  $\nu_2$ , denn sie wird nur mit p-polarisiertem Licht gesehen, während die niederfrequente Absorption von der y-Komponente der  $\nu_2$  verursacht wird. Diese Schwingung sollte eigentlich sowohl in s- als auch in p-Pol. zu detektieren sein. Bedenkt man jedoch, daß das theoretische  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis in ATR-Geometrie für zur Oberfläche parallele Dipolmomente bei  $\alpha^* = 45^\circ$  einen Wert von knapp 10.8 annimmt (vgl. Anhang A.2), so ist zu erwarten, daß die niederfrequente Absorption, die bei s-Pol. eine Spitzenintensität von etwa 2.6 % hat, bei Einstrahlung mit p-polarisiertem Licht im Rauschen untergeht (das *Peak-to-Peak*-Rauschen beträgt hier etwa 0.5 %). Die obige Zuordnung zu den Moden der  $\nu_2$  korrespondiert mit den theoretischen Vorhersagen von *Heidberg et al.* [14], nicht jedoch mit denen von *Deprick und Julg* [100].

Wie oben angedeutet war die Bedeckung mit CO<sub>2</sub> bei der Aufzeichnung der Spektren der Abb. 5.24 um mehr als 50 % größer als bei der Untersuchung der  $\nu_3$ -Schwingung des 2D-Gittergases in Abb. 5.20. Das bedeutet unter Berücksichtigung der Betrachtungen für die  $\nu_3$ , daß verstärkt mit Satellitenbanden und Peakverbreiterungen aufgrund von Clusterbildungen u.ä. zu rechnen ist. Offensichtlich wirkt sich die größere Bedeckung vor allem auf die nur mit p-polarisiertem Licht zu beobachtende Bande aus. Sie ist an der hochfrequenten Flanke asymmetrisch verbreitert, und bei 662.6 cm<sup>-1</sup> scheint sogar ein zweites Absorptionsmaximum zu existieren (Gesamtintegral  $A_{\text{tot}}^{\text{int}} \approx 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ). Die Halbwertsbreite des Hauptpeaks bei 662.11 cm<sup>-1</sup> beträgt ungefähr 0.25 cm<sup>-1</sup>. Demgegenüber ist die nur mit s-polarisiertem Licht zu detektierende Bande annähernd symmetrisch und mit FWHM  $\approx 0.10 \text{ cm}^{-1}$  deutlich schärfer. Außerdem ist ihre integrale Absorption etwa um den Faktor 3 kleiner ( $A_{\text{tot}}^{\text{int}} \approx 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ). Letzteres läßt sich partiell mit den unterschiedlichen Verstärkungsfaktoren für zur Oberfläche parallele Dipole bei s-Polarisation ( $V_{\text{sll}} \approx 14$ ) und für zur Oberfläche senkrechte Dipole bei p-Polarisation ( $V_{\text{p}\perp} \approx 30$ ) erklären (vgl. Anhang A.2). Anzumerken ist, daß bereits in Transmissionsgeometrie bei gleichen Werten für y- und z-Komponente der Schwingungspolarisierbarkeit ( $\alpha_{\text{vib,y}}$  und  $\alpha_{\text{vib,z}}$ ) die hochfrequente Bande in p-Polarisation knapp zweimal so intensiv sein sollte wie die niederfrequente Bande in s-Polarisation. Zusätzlich muß in Betracht gezogen werden, daß  $\alpha_{\text{vib,y}}$  und  $\alpha_{\text{vib,z}}$  infolge der Adsorption in Einklang mit der Aufhebung der Entartung unterschiedliche Werte annehmen. Ein derartiger Effekt wird z.B. im Rahmen der Struktur- und Molekülparameteroptimierung mittels Simulation der  $\nu_2$ -Spektren der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) in Abschnitt 7.1.1 festgestellt.

### 5.3.5 $\nu_2$ -Knickschwingung in der Submonolage bei l-N<sub>2</sub>-Temperatur

Selbstverständlich wurde versucht, den Nachweis der 2D-Gittergasabsorptionen auch im Bereich der Temperatur des flüssigen Stickstoffs zu führen. In Analogie zu den an der  $\nu_3$ -Schwingung erhaltenen Ergebnissen war hier mit weniger intensiven, dafür jedoch breiteren Banden zu rechnen, so daß eine etwas geringere instrumentelle Auflösung (0.03 cm<sup>-1</sup>) gewählt werden konnte. Die in Abb. 5.25 präsentierten Spektren wurden im Anschluß an diejenigen der Abb. 5.18, d.h. zu Beginn des Wachstums der 2D-Kondensatinseln, aufgezeichnet, so daß eine möglichst große Spitzenintensität der 2D-Gittergaspeaks erwartet werden durfte.

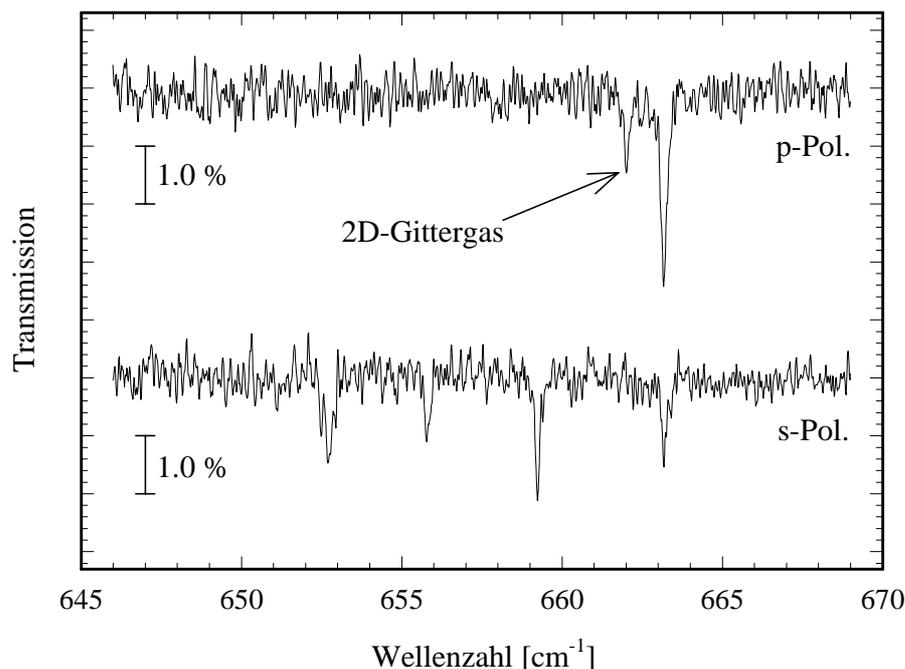


Abb. 5.25: ATR-Spektren der  $\nu_2$ -Knickschw. von CO<sub>2</sub> (natürliche Isotopenzusammensetzung) auf NaCl(001) bei Submonolagenbedeckung, erhalten nach Mittelung von jeweils zwei Einzelspektren. Substrattemperatur 64 – 72 K, IM-Druck  $1 \cdot 10^{-9}$  –  $2 \cdot 10^{-9}$  mbar (näherungsweise 2D-Gleichgewicht),  $\alpha^* = 45^\circ \pm 2^\circ$ , instr. Auflösung  $0.03 \text{ cm}^{-1}$ .

Tatsächlich ist neben dem für das 2D-Kondensat charakteristischen polarisationsabhängigen Quartett mit p-polarisierter Strahlung eine Absorption bei  $662.01 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Intensität von knapp 1.5 % zu erkennen, die wie oben der z-Komponente der  $\nu_2$  des 2D-Gittergases zugeschrieben wird. Der Shift dieser Bande gegenüber der entsprechenden Absorption in Abb. 5.24 beträgt nur  $-0.1 \text{ cm}^{-1}$ . Die für die y-Komponente bei s-Polarisation postulierte Bande ist dagegen nicht identifizierbar, was jedoch in Anbetracht des *Peak-to-Peak*-Rauschens von ca. 0.6 % und der darüberhinaus auftretenden, nicht korrigierbaren Welle auch nicht zu erwarten ist, sofern man von einer ähnlichen Verteilung der integralen Intensitäten wie bei tiefen Temperaturen sowie von einer Angleichung der Halbwertsbreiten ausgeht. Die Breite der in p-Polarisation gefundenen 2D-Gittergasabsorption ist mit  $0.17 \text{ cm}^{-1}$  offenbar von der gleichen Größenordnung wie die Breiten der Quartettbanden des 2D-Kondensats, wobei die Genauigkeit des angegebenen Wertes aufgrund des relativ kleinen SNR's zu  $0.05 \text{ cm}^{-1}$  abgeschätzt wird. Bezogen auf eine einzelne Totalreflexion beträgt die integrale Absorption etwa  $0.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ , worin die im Vergleich zu Abb. 5.24 geringere Bedeckung mit 2D-Gittergas zum Ausdruck kommt.

### 5.3.6 Irreversibler Übergang zur 2D-Kondensat-Phase bei Erwärmung

Abschließend soll anhand der ATR-Spektren der  $\nu_3$ -Schwingung in Abb. 5.26 die Umwandlung des bei tiefen Temperaturen metastabilen 2D-Gittergases in das stabile 2D-Kondensat dokumentiert werden. Zur Aufzeichnung der Spektren wurde mittels zeitlich begrenzter integraler Dosierung bei  $(12 \pm 2)$  K eine  $\text{CO}_2$ -Bedeckung von  $\theta = (0.056 \pm 0.003)$  ML auf die  $\text{NaCl}(001)$ -Oberfläche aufgebracht. Nach einer kurzen Wartezeit wurde durch Drosselung der Kühlmittelzufuhr eine vorsichtige Erwärmung der Probe eingeleitet. Im Verlauf des Experiments kam es zu einer partiellen  $\text{CO}_2$ -Desorption von kalten Flächen innerhalb des Rezipienten, wie z.B. den Kühlschilden. Daher wurde die Erwärmung von  $\text{CO}_2$ -Druckschwankungen und einer leichten Erhöhung der Oberflächenbedeckung bis auf etwa 0.07 ML begleitet. Die aus den Spektren ermittelten integralen Absorptionen  $A_{\text{ges}}^{\text{int}}$  bei s- und p-Polarisation sind in Abb. 5.27 als Funktion der Meßzeit dargestellt. Darüber ist der Temperaturverlauf angedeutet.

Die Spektren zu Beginn der Erwärmung (oben in Abb. 5.26) unterscheiden sich von denen in Abb. 5.20 infolge der erhöhten Bedeckung vor allem durch einen breiten, asymmetrischen „Untergrund“, dessen Maximum für das hier betrachtete  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Isotopomer bei ca.  $2342.2 \text{ cm}^{-1}$  liegt. Soweit eine quantitative Aussage bzgl. dieses Punktes überhaupt möglich ist, deutet die Polarisationsabhängigkeit auch für diese Absorption auf zur Oberfläche parallele Dipolmomente hin. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität der auf dem Untergrund erkennbaren scharfen Banden, die den mehr oder weniger isolierten  $\text{CO}_2$ -Molekülen zugeordnet werden, schnell ab, während der Untergrund selbst weiter anwächst und seine Form geringfügig verändert. Nach den Untersuchungen von *Kühnemuth* [30] bzw. *Heidberg et al.* [26] erfolgt hier eine Diffusion der  $\text{CO}_2$ -Gittergasmoleküle zu energetisch stabileren Adsorptionsplätzen. Dabei handelt es sich um Defektplätze (Stufen) sowie um offenbar wenig definierte Plätze in Clustern von 2D-amorphem  $\text{CO}_2$ , welches in Anlehnung an Untersuchungen von *Falk* an 3D-amorphem  $\text{CO}_2$  [203] von *Kühnemuth* für das System  $\text{CO}_2$ - $\text{NaCl}(001)$  postuliert wurde.

Noch bevor 30 K erreicht werden, ändert sich das spektroskopische Verhalten grundlegend. Während die scharfen Absorptionen praktisch vollständig verschwinden, wächst der Untergrund erheblich in die Breite, und oberhalb von  $2348 \text{ cm}^{-1}$  bildet sich bei s-Polarisation ein etwa  $2 \text{ cm}^{-1}$  breites Absorptionsmaximum heraus. Die Veränderung wird besonders am Verlauf der integralen Absorptionen in Abb. 5.27 deutlich: Das Integral in p-Polarisation springt gleichsam auf einen mehr als doppelt so großen Wert. In s-Polarisation scheint dagegen eine leichte Abnahme der integralen Intensität stattzufinden, wobei die Variationen in den

Fehlergrenzen bleiben und daher eine eindeutige Aussage nicht möglich ist. Die beschriebenen Kurvenverläufe stehen in Einklang mit einer Aufrichtung der Moleküle relativ zur Oberfläche, d.h. hier findet eine Art Phasenumwandlung statt. Wie scharf der Übergang tatsächlich ist, läßt sich aus den vorliegenden Daten nicht erschließen. Zu diesem Punkt sind ergänzende experimentelle Untersuchungen unter isothermen Bedingungen erforderlich. Anhand der Position der Stufe in der ( $A_p^{\text{int}}$  vs. t)-Kurve läßt sich allerdings die Umwandlungstemperatur zu  $(30 \pm 2)$  K abschätzen. Unter Berücksichtigung der bisherigen Erkenntnisse zur Temperaturabhängigkeit des Adsorbats CO<sub>2</sub>-NaCl(001) ist festzustellen, daß der Übergang nicht reversibel ist.

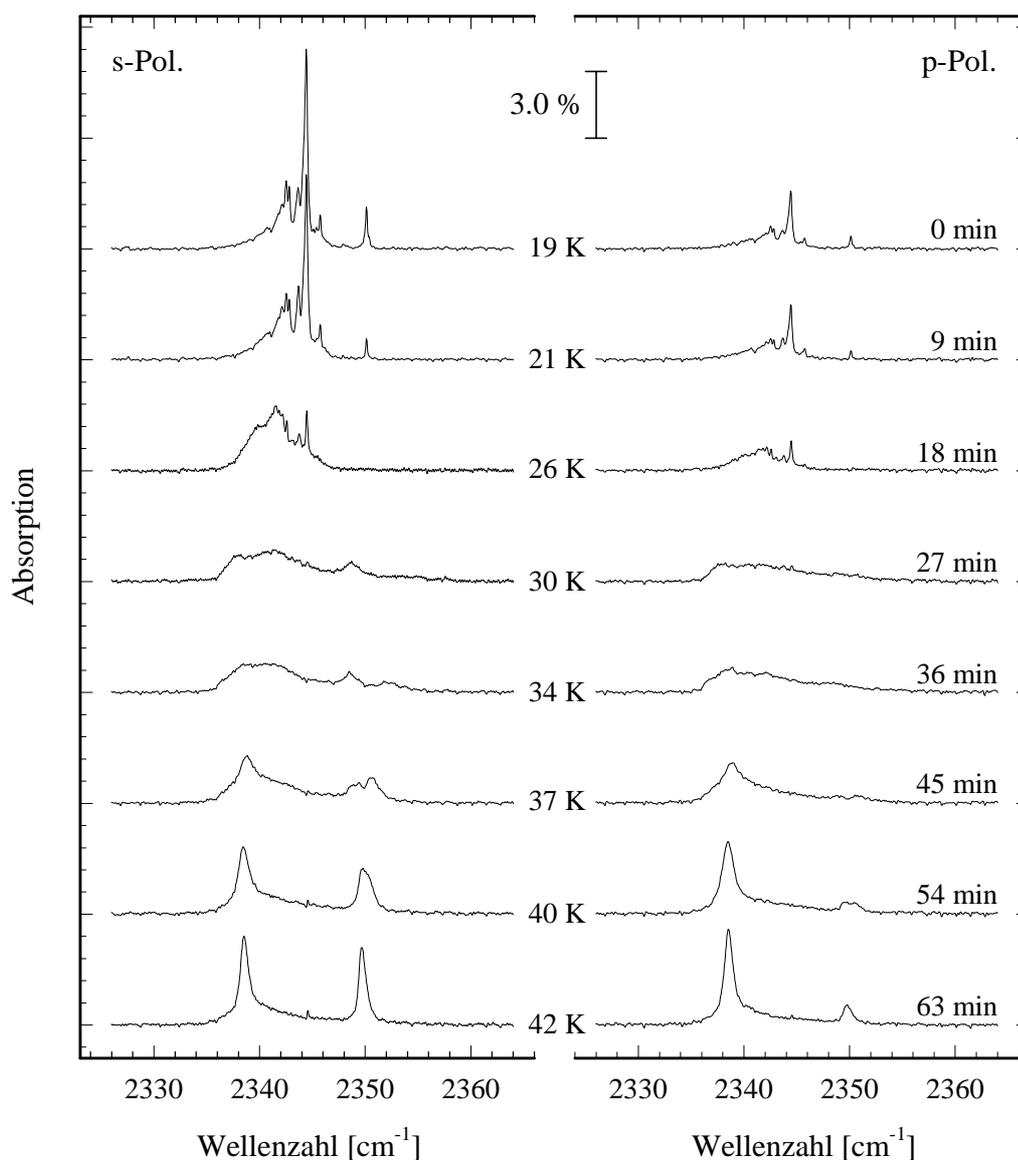


Abb. 5.26: ATR-Spektren der  $\nu_3$  von  $\text{CO}_2$  auf  $\text{NaCl}(001)$  bei Submonolagenbedeckung zur Veranschaulichung der Ausbildung des Korrelationsfelddoublets des 2D-Kondensats, gemessen während der kontinuierlichen Erwärmung der Probe ausgehend von etwa 19 K. IM-Druck schwankend zwischen etwa  $1 \cdot 10^{-10}$  und  $2 \cdot 10^{-9}$  mbar (daher geringfügige Restgasadsorption),  $\alpha^* = 45^\circ \pm 2^\circ$ , instr. Auflösung  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ .

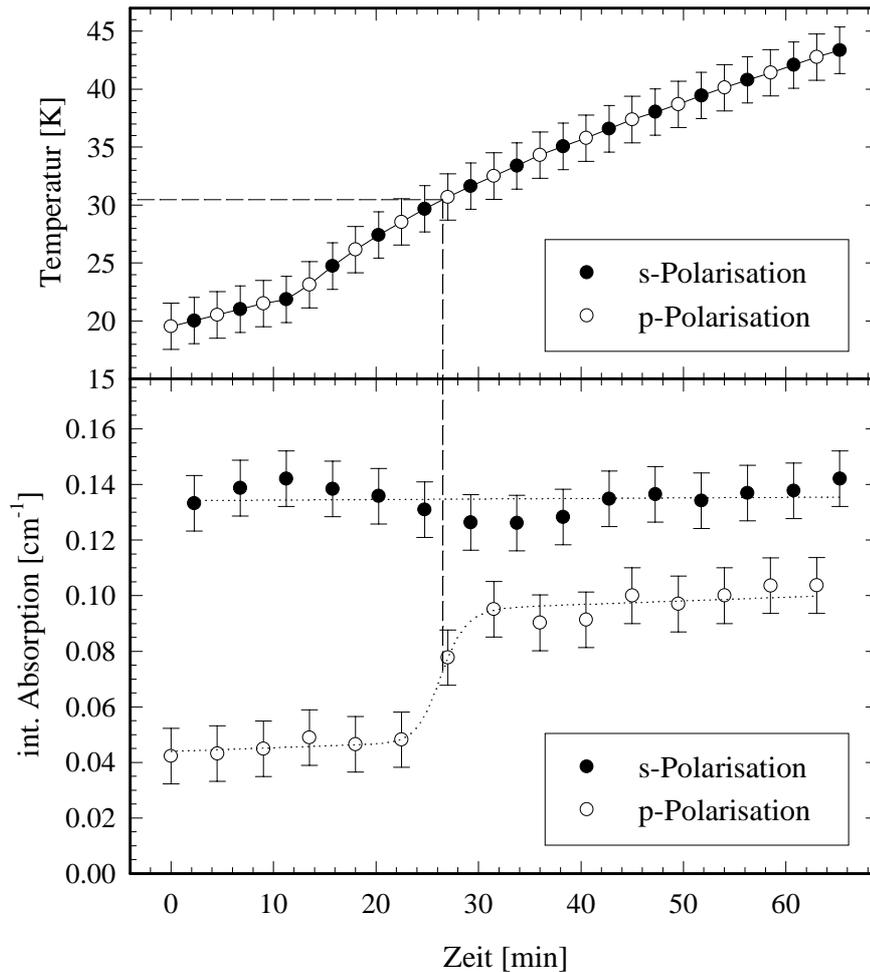


Abb. 5.27: Integrale Absorption der  $\nu_3$ -Schwingung der Submonolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  aus Abb. 5.26 bei s- bzw. p-Pol. als Funktion der Meßzeit während der Erwärmung der Probe ausgehend von etwa 19 K. Der obere Teil der Graphik beschreibt den Temperaturverlauf. Der Intensitätssprung in der ( $A^{\text{int}}$  vs.  $t$ )-Kurve für p-Pol. zeigt die Aufrichtung der Moleküle und die Ausbildung der  $\text{CO}_2$ -Inseln bei ca. 30 K an.

Während die Temperatur der Probe weiter ansteigt, bildet sich allmählich das wohlbekannte Korrelationsfelddublett des 2D-Kondensats heraus. Im unteren Spektrenpaar der Abb. 5.26 ist dieser Vorgang weitgehend abgeschlossen. Die vergleichsweise großen Halbwertsbreiten der Dublettbanden in der Größenordnung von  $1 \text{ cm}^{-1}$  sowie der nach wie vor existierende Untergrund deuten darauf hin, daß die Ordnung in den  $\text{CO}_2$ -Inseln noch nicht mit derjenigen in der nahezu idealen Monolage, welche in den Abschnitten 5.1 und 5.2 diskutiert wurde, vergleichbar ist. In Übereinstimmung mit den Aussagen in Abschnitt 3.3.2 ist dagegen im unteren Spektrenpaar ansatzweise bei  $2344.6 \text{ cm}^{-1}$  die im thermodynamischen Gleichgewicht ab etwa 40 K deutlich wachsende Absorption des 2D-Gittergases zu beobachten.

## 5.4 Diskussion der Phasenumwandlung zwischen 2D-Gittergas und 2D-Kondensat

Die ersten detaillierten Untersuchungen zur 2D-Phasenumwandlung 1. Ordnung im Adsorbat CO<sub>2</sub>-NaCl(001) wurden im Rahmen der Messung von Gleichgewichtsadsorptionsisothermen durchgeführt (vgl. Abschnitt 3.3.4), in welchen eine charakteristische senkrechte Stufe auftritt. In diesem Zusammenhang erfolgte erstmals die experimentelle Bestimmung der isothermen Adsorptionswärmen von 2D-Kondensat ( $q_{st}^s$ ) und 2D-Gittergas ( $q_{st}^g$ ) [20]. Die Differenz der erhaltenen Werte stellt notwendigerweise die Phasenumwandlungswärme dar. In [23,28] ist ( $q_{st}^s - q_{st}^g$ ) zu  $(3.2 \pm 2.4)$  kJ/mol angegeben. Die direkte Ermittlung der Phasenumwandlungsenthalpie  $\Delta H_{2D-Sub.}$  von *Kühnemuth* [30] bzw. *Heidberg et al.* [23,28] gelang, indem das Gleichgewicht zwischen 2D-Gittergas und 2D-Kondensat für eine konstante Submonolagenbedeckung als Funktion der Proben temperatur IR-spektroskopisch verfolgt wurde. Unter der Annahme, daß sich das 2D-Gittergas ideal verhält und seine Dichte auf der Oberfläche von der Temperatur, nicht jedoch von der insgesamt adsorbierten Stoffmenge abhängt, läßt sich ein derartiges Experiment mittels einer *2D-Clausius-Clapeyron-Auftragung* auswerten. Die benutzte Form der *2D-Clausius-Clapeyron-Gleichung* ist bei z.B. *Hill* [249] zu finden:

$$\left( \frac{\partial(\ln \pi)}{\partial T} \right)_{\text{koex}} = \frac{\Delta H_{2D-Sub.}}{R T^2} \quad (5.4)$$

In dem Ausdruck ist  $\pi$  der sog. *Oberflächen- oder Spreitungsdruck*. Diese Größe wurde bereits bei der Diskussion der Desorptionskinetik im System CO<sub>2</sub>-NaCl(001) in Abschnitt 3.3.6 verwendet. Die thermodynamische Definition von  $\pi$  ist der Literatur zu entnehmen [3,249]. Die Integration unter Annahme von  $\Delta H_{2D-Sub.} \neq f(T)$  führt zu sofort zu einem linearen Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des Spreitungsdruckes und der inversen Temperatur:

$$\ln \pi = -\frac{\Delta H_{2D-Sub.}}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad \text{mit} \quad C = \ln \pi_0 + \frac{\Delta S_{2D-Sub.}}{R} \quad (5.5)$$

$\Delta S_{2D-Sub.}$  ist dabei die 2D-Sublimationsentropie beim Standardspreitungsdruck  $\pi_0$  und bei der Temperatur  $T_0$ . I.allg. ist der für die Anwendung von Glg. (5.5) benötigte Spreitungsdruck  $\pi$  nicht unmittelbar der Messung zugänglich. Nach *Gibbs* und *Bangham* [291,292] ist  $\pi$  jedoch indirekt über die Adsorptionsisothermen gegeben:

$$\pi = k_B T \cdot \int_0^p \Gamma(p, T) d \ln p \quad \text{mit} \quad T = \text{const.} \quad (5.6)$$

Hierin ist  $\Gamma(p,T)$  die Zahl der adsorbierten Teilchen pro Flächeneinheit, also die Teilchenzahldichte. Bei maximaler Bedeckung, d.h. in der vollen Monolage, ist die Teilchenzahldichte gleich dem Kehrwert der Fläche einer NaCl(001)-Oberflächenelementarzelle, welche in Abschnitt 3.3.6 mit  $\beta$  bezeichnet wurde ( $\Gamma_{\max}(p,T) = \beta^{-1}$ ). Führt man die relative Teilchenzahldichte  $\rho(p,T) = \Gamma(p,T) / \Gamma_{\max}(p,T)$  ein, so geht Glg. (5.6) über in

$$\pi = \frac{k_B T}{\beta} \cdot \int_0^p \rho(p, T) d \ln p \quad \text{mit } T = \text{const.} \quad (5.7)$$

Im Fall eines 2D-idealen Gases ist  $\rho(p,T) \equiv \rho$  proportional zu  $p$ . Nach Substitution in Glg. (5.7) und Ausführung der Integration ergibt sich die ideale 2D-Gasgleichung:

$$\pi = k_B T \beta^{-1} \cdot \rho \quad (5.8)$$

Bei geringen Bedeckungen gehen die Zustandsgleichungen aller gängigen Adsorptionsmodelle (vgl. z.B. [2]) in die ideale 2D-Gasgleichung (5.6) über. Im Fall des in diesem Abschnitt betrachteten Zweiphasengleichgewichts im System CO<sub>2</sub>-NaCl(001) läßt sich die relative Teilchenzahldichte  $\rho_{2D-G}$  des 2D-Gittergases mit Hilfe der Bedeckungsgrade von 2D-Gittergas und 2D-Kondensat ausdrücken:

$$\rho_{2D-G} = \frac{\theta_{2D-G}}{1 - \theta_{2D-S}} \quad (5.9)$$

Bei den im Anschluß vorgestellten Ergebnissen handelt es sich im wesentlichen um eine Reproduktion der Experimente von *Kühnemuth* [30] bzw. *Heidberg et al.* [23,28] mit Hilfe der Methode der ATR-Spektroskopie. Zunächst wurde eine Submonolage von angereichertem <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> auf NaCl(001) präpariert, indem bei  $(78 \pm 3)$  K für insgesamt 4 min mittels integraler Dosierung ein CO<sub>2</sub>-Druck von etwa  $1.7 \cdot 10^{-8}$  mbar eingestellt wurde (dosierte Menge ca. 3 L). Die auf diese Weise erzeugte Bedeckung  $\theta_{\text{ges}}$  betrug etwa 0.018 ML. Sodann wurde zwecks Stabilisierung des Systems die Proben temperatur schnell abgesenkt und eine gewisse Zeit bei 70 K gehalten. Schließlich wurde mit der Messung von IR-Spektren als Funktion von T begonnen. Aufgrund des Restgases im Rezipienten ließ es sich nicht vermeiden, daß  $\theta_{\text{ges}}$  im Verlauf des Experiments (erst Abkühlung, dann erneute Erwärmung der Probe) ungleichmäßig auf maximal 0.045 ML anwuchs; bei den letzten Spektren im Zuge der Erwärmung sank  $\theta_{\text{ges}}$  infolge Desorption wieder. Strenggenommen befanden sich die Adsorbatphasen demnach miteinander und mit dem 3D-Gas nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Da die Veränderungen der Bedeckung jedoch sehr langsam im Vergleich zur Gesamtdauer des Experiments (über 9 h) erfolgten und nach den Untersuchungen zur Desorptionskinetik von einem schnellen Teilchen-

austausch zwischen den Phasen auszugehen war, wurden die Abweichungen vom Gleichgewicht vernachlässigt. Abb. 5.28 zeigt eine Auswahl von unter den beschriebenen Bedingungen in s- und p-Polarisation erhaltenen Spektren für sechs verschiedene Probertemperaturen.

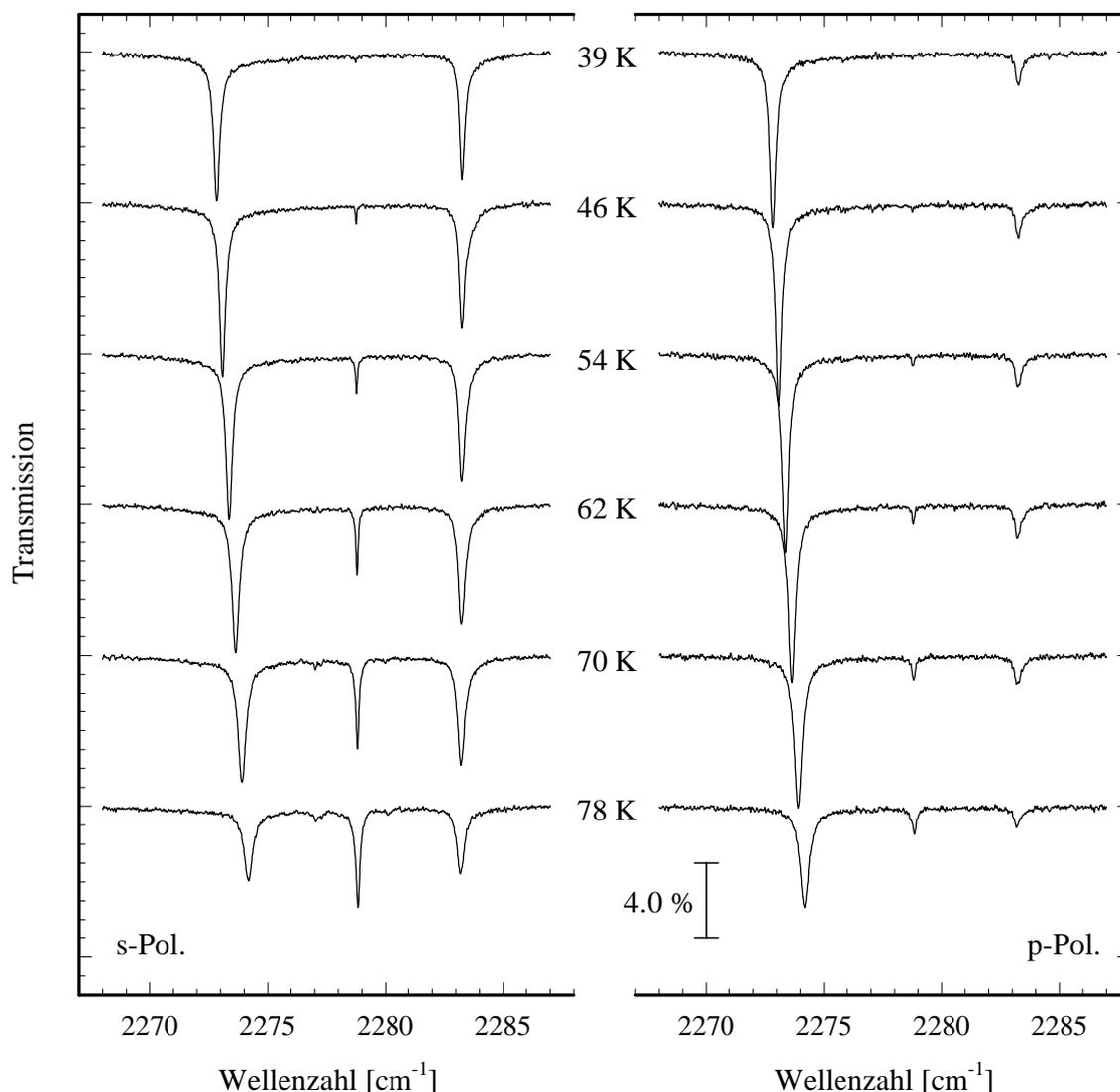


Abb. 5.28: s- und p-pol. ATR-Spektren der  $\nu_3$ -Schwingung von  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  auf NaCl(001) in der Submonolage ( $\theta_{\text{ges}} = 0.032 - 0.045 \text{ ML}$ ) im 2D-thermodynamischen Gleichgewicht für 6 verschiedene Probertemperaturen.  $p_{\text{IM}} \leq 4 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$  (geringfügige Desorption während der Aufzeichnung des unteren Spektrenpaares),  $\alpha^* = 45^\circ \pm 2^\circ$ , instr. Auflösung  $0.025 \text{ cm}^{-1}$ . Deutlich ist die Temperaturabhängigkeit der 2D-Gittergasabsorption infolge der 2D-Phasenumwandlung 1. Ordnung zu erkennen.

Die Spektren sind im Vergleich zu denen in [23,28,30] durch ein sehr viel besseres Signal/Rausch-Verhältnis bei deutlich verbesserter instrumenteller Auflösung gekennzeichnet. Abgesehen von der in Abschnitt 5.2 diskutierten Temperaturabhängigkeit der Dublettbanden des 2D-Kondensats, welche sich vor allem in einem Blaushift der Bande der Außer-Phase-

Mode und in einer Vergrößerung der Halbwertsbreiten beider Banden mit steigender Temperatur äußert, ist sehr gut die erwartete Veränderung der Intensität der Haupt-2D-Gittergasbande zu erkennen. Die Vergrößerung der Spitzenintensität wird von einer Zunahme der Halbwertsbreite von einem Wert kleiner als  $0.06 \text{ cm}^{-1}$  (39 K) auf über  $0.22 \text{ cm}^{-1}$  (78 K) begleitet. Ursache dafür dürfte neben der mit der Temperatur wachsenden Bedeutung von Phasenrelaxationsprozessen die Erhöhung der Dichte des 2D-Gittergases im Gleichgewicht und die damit verbundene Verstärkung intermolekularer Wechselwirkungen sein (vgl. Abschnitt 5.3.3). Die Peakfrequenz verändert sich dagegen nur um  $0.09 \text{ cm}^{-1}$  von  $2278.74 \text{ cm}^{-1}$  (39 K) auf  $2278.83 \text{ cm}^{-1}$  (78 K). Führt man die Auswertung der aus den s-polarisierten Spektren mit Hilfe eines Computerfitprogramms gewonnenen Daten anhand der Glgn. (5.5), (5.8) und (5.9) durch, so gelangt man schließlich zum folgenden *2D-Clausius-Clapeyron-Plot*, in welchem der postulierte lineare Zusammenhang zwischen  $\ln \pi$  und  $T^{-1}$  klar zum Ausdruck kommt:

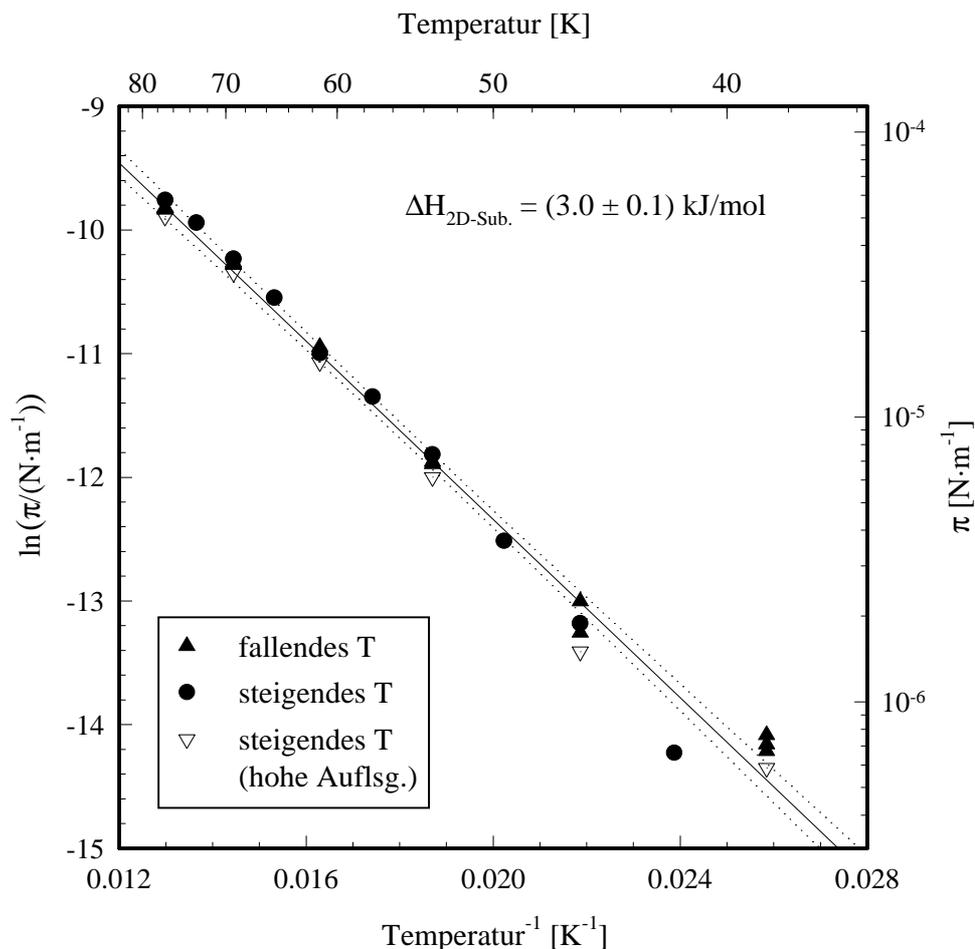


Abb. 5.29: *2D-Clausius-Clapeyron-Auftragung des Spreitungsdruckes  $\pi$  gegen die Temperatur, abgeleitet aus ATR-Spektren der  $\nu_3$ -Schwingung von  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  bei annähernd konstanter Submonolagenbedeckung ( $\theta_{ges} = 0.018 - 0.045 \text{ ML}$ ). Für die Auswertung wurden hier nur die s-polarisierten Spektren verwendet. Instr. Auflösungen  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  (Spektren nicht dargestellt) sowie  $0.025 \text{ cm}^{-1}$  (vgl. Abb. 5.28).*

Die Steigung multipliziert mit  $-R$  ergibt  $\Delta H_{2D-Sub.} = (3.0 \pm 0.1)$  kJ/mol in sehr guter Übereinstimmung mit dem in [23,28,30] angegebenen Wert. Diese Tatsache bezeugt erneut die Leistungsfähigkeit der ATR-Spektroskopie im Hinblick auf die Untersuchung hochgeordneter Adsorbate an Isolatoreinkristallen. Der Fehler des Ergebnisses von 0.1 kJ/mol stellt die Unsicherheit der linearen Regression dar. In der Graphik sind zusätzlich Konfidenzintervalle von 95 % eingezeichnet. *Kühnemuth* [30] berechnet neben der 2D-Sublimationsenthalpie auch die 2D-Sublimationsentropie  $\Delta S_{2D-Sub.}$ . Dabei gibt er in Anlehnung an die Definition von *de Boer* [4], nach welcher im Standardzustand bei 0°C die mittleren Teilchenabstände auf der Oberfläche und im 3D-Gas bei Standarddruck (1013 mbar) gleich sind, einen (temperaturunabhängigen) Standardspreitungsdruck  $\pi_0$  von  $3.382 \cdot 10^{-4}$  Nm<sup>-1</sup> vor (vgl. Abschnitt 3.3.6). Mit diesem Wert ergibt sich aus dem Ordinatenabschnitt  $\Delta S_{2D-Sub.} = (23.7 \pm 1.3)$  JK<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> (wiederum steht der Fehler von 1.3 JK<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> für die Unsicherheit der linearen Regression), was einer positiven Abweichung um knapp 3 JK<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> von der von *Kühnemuth* ermittelten Entropie entspricht. Obwohl das im Rahmen dieser Arbeit für  $\Delta S_{2D-Sub.}$  erhaltene Ergebnis außerhalb der Fehlergrenzen des Wertes von *Kühnemuth* liegt, ist die Übereinstimmung als gut zu bezeichnen, wenn man die gemachten Näherungen und die experimentellen Unzulänglichkeiten wie die sich langsam verändernde Bedeckung bedenkt.

Wie bereits mehrfach angedeutet wurde, ist das 2D-Gittergas im thermodynamischen Gleichgewicht unterhalb von ca. 40 K nur noch in so geringer Dichte auf der Oberfläche vorhanden, daß es IR-spektroskopisch nicht mehr zu detektieren ist. Trotzdem wurde in einem speziellen Fall eine Koexistenz der beiden Adsorbatphasen beobachtet. Nach Erreichen der tiefsten in den Abbn. 5.28 und 5.29 berücksichtigten Temperatur von 39 K wurde das System zwischenzeitlich auf  $(12 \pm 2)$  K, also unter die Diffusionsschwelle von CO<sub>2</sub> auf NaCl(001), heruntergekühlt. Zu diesem Zeitpunkt war das Adsorbat infolge einer kleinen Menge von CO<sub>2</sub>-Restgas im Rezipienten einer fortgesetzten Exposition ausgesetzt. Dadurch kam es offenbar zu einer CO<sub>2</sub>-Adsorption auf den nicht von 2D-Kondensat besetzten NaCl(001)-Terrassen und zur Ausbildung einer extrem scharfen Bande bei 2278.69 cm<sup>-1</sup>, d.h. im Rahmen der Meßgenauigkeit an der gleichen Stelle wie bei den in Abschnitt 5.3.2 vorgestellten Experimenten. In Abb. 5.30 sind die auf diese Weise erhaltenen ATR-Spektren zu sehen. Die Spitzenintensität der 2D-Gittergasabsorption beträgt 12.5 %, die Halbwertsbreite 0.04 cm<sup>-1</sup>. Die integrale Absorption entspricht einer Bedeckung  $\theta_{2D-G}$  von 0.004 ML. Eine Beeinflussung der 2D-Kondensatbanden bzw. eine Absorption, die CO<sub>2</sub>-Molekülen oben auf den 2D-Kondensatinseln zuzuordnen ist, wird nicht beobachtet. Dafür dürfte allerdings die zusätzlich adsorbierte CO<sub>2</sub>-Menge zu gering

gewesen sein, zumal die Auswertung  $\theta_{2D-S} < 0.04$  ML ergab. Geht man von einer relativen Teilchendichte  $\rho$  der oben auf den Inseln festgehaltenen  $\text{CO}_2$ -Moleküle aus, die derjenigen auf den  $\text{NaCl}(001)$ -Terrassen vergleichbar ist, so sollte die zugehörige Absorption unter Annahme einer Breite von nicht weniger als  $0.04 \text{ cm}^{-1}$  eine Intensität von allerhöchstens  $0.5 \%$  aufweisen.

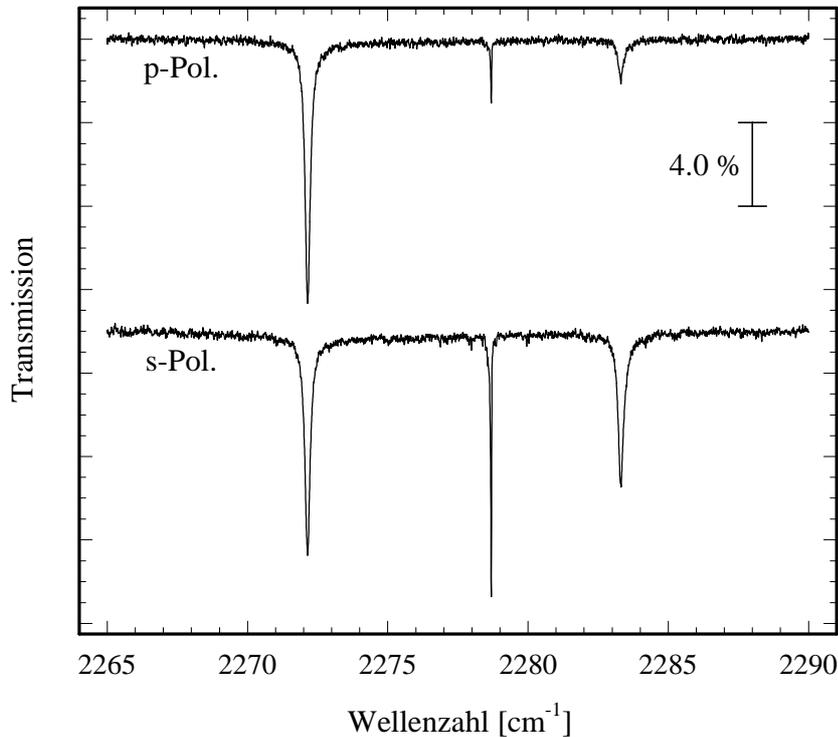


Abb. 5.30: ATR-Spektren der  $\nu_3$ -Schwingung einer Submonolage  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  auf  $\text{NaCl}(001)$  bei  $T = (12 \pm 2) \text{ K}$ , erhalten nach Abkühlung einer bei  $(78 \pm 3) \text{ K}$  präparierten Submonolage und quasi-irreversibler Adsorption geringer  $\text{CO}_2$ -Reste aus dem Rezipienten.  $p_{\text{IM}} \approx 6 \cdot 10^{-11} \text{ mbar}$ ,  $\alpha^* = 45^\circ \pm 2^\circ$ , instr. Auflösung  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ .

## 6. Höchstaflösende Diodenlaserspektroskopie am System CO<sub>2</sub>-NaCl(001)

An dieser Stelle werden mit dem in Abschnitt 2.3 vorgestellten Diodenlaserspektrometer durchgeführte IR-Experimente am Adsorbat CO<sub>2</sub>-NaCl(001) präsentiert und diskutiert. Teile der in Abschnitt 6.2 zusammengestellten Ergebnisse für die  $\nu_2$ -Knickschwingung wurden bereits in [363] veröffentlicht. Ursprünglich war die Diodenlaserspektroskopie in der Gruppe *Heidberg* als Ergänzung zur hochauflösenden Polarisations-FTIR-Spektroskopie gedacht, wobei besonders die Linienformanalyse in Systemen mit extrem scharfen Absorptionslinien wie CO<sub>2</sub>-NaCl(001) und CO-NaCl(001) [18] im Vordergrund stehen sollte. Der Aufwand bei der Vorbereitung der Experimente, die enge Begrenzung der kontinuierlichen spektralen Abstimmbarkeit sowie die Schwierigkeiten bei der Auswertung aufgezeichneter Spektren, die infolge der häufig schlechten Basislinienstabilität während der Messungen auftraten, wiegen jedoch die Vorteile der Methode, namentlich die kurze Meßzeit pro Spektrum und die hohe spektrale Auflösung, teilweise auf. Relativiert wird die Eignung des Diodenlaserspektrometers für IR-Messungen an Adsorbaten außerdem durch die Leistungsfähigkeit des u.a. im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten höchstaflösenden FTIR-Spektrometers *Bruker IFS 120 HR*. Unter günstigen Umständen besteht allerdings die Möglichkeit, die Halbleiterlaser des Diodenlaserspektrometers als monochromatische Anregungsquellen mit im Vergleich zum SiC-Globar oder zur Wolfram-Quelle des *Bruker IFS 120 HR* um ein Vielfaches größerer spektraler Leistungsdichte einzusetzen. Entsprechende Bestrebungen in Bezug auf die Monolage CO-NaCl(001) sind in [37,38,143] dokumentiert. Von ersten Experimenten zur „spektralen Sättigung“ bzw. zum „Persistent Hole Burning“ an der  $\nu_3$ -Schwingung von CO<sub>2</sub>-NaCl(001) wird in Abschnitt 6.3 die Rede sein. Zunächst werden in Abschnitt 6.1 die vorbereitenden Experimente beschrieben.

### 6.1 Vorbereitende Experimente

Zur Vorbereitung der Diodenlaserexperimente mußte der zur Messung der Strahlungsleistung benutzte Detektor charakterisiert, anhand von Modenkarten und Referenzgasspektren das Emissionsverhalten der Laserdioden dokumentiert sowie das Intensitätsprofil der Laserstrahlung an der Position der zu untersuchenden Probe vermessen werden.

### 6.1.1 Die Leistungscharakteristik des InSb-Detektorelements

Die von den Laserdioden emittierte Gesamtleistung  $P_{\text{ges}}$ , die für die Diskussion der Experimente zur spektralen Sättigung an der  $\nu_3$ -Schwingung von  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  von Bedeutung war, wurde anhand der charakteristischen Daten des InSb-Elements des Sandwich-Detektors aus der gemessenen Ausgangsspannung  $U_{\text{out}}$  bestimmt, da im entsprechenden Bereich niedriger Energie kein Gerät zur Fluenzmessung zur Verfügung stand.  $P_{\text{ges}}$  ergibt sich theoretisch mit der Empfindlichkeit  $S$  des Detektorelements (engl. *radiant sensitivity*, Einheit [A·s/J]) und dem spezifischen Verstärkungsfaktor  $B$  des Vorverstärkers (Einheit [V/A]) nach Glg. (6.1) [293]:

$$P_{\text{ges}} = F \cdot \frac{V_{\text{out}}}{B \cdot S} \quad (6.1)$$

Mit dem Faktor  $F$  wird dem Umstand Rechnung getragen, daß die Empfindlichkeit abhängig von der Wellenlänge der detektierten Strahlung ist;  $S$  bezieht sich auf den Maximalwert der Detektivitätskurve. Im Bereich der hier betrachteten  $\nu_3$ -Schwingung von  $\text{CO}_2$  ist  $F = 1.11$ . Für  $S$  ist der Wert  $3.2 \text{ As/J}$ , für  $B$  der Wert  $0.998 \cdot 10^4 \text{ V/A}$  einzusetzen [293].

Es hat sich gezeigt, daß die Ausgangsspannung am InSb-Detektor bzw. am Vorverstärker nicht linear mit der auf das Detektorelement treffenden Strahlungsintensität wächst. Eine Proportionalität zwischen  $P_{\text{ges}}$  und  $U_{\text{out}}$  ( $\rightarrow U_{\text{theo.}}$ ) ist lediglich bei kleinen Intensitäten  $I$  gegeben. Um eine Detektorcharakteristik zu bestimmen, wurde  $U_{\text{ges}}$  als Funktion von  $I$  gemessen, indem eine vorgegebene Diodenausgangsintensität  $I_0$  durch Einbringen einer wachsenden Zahl  $n$  von *Triacetat*-Folien in den Strahlengang immer mehr abgeschwächt wurde. Voraussetzung war dabei, daß jede Folie die Intensität um den gleichen Prozentsatz verringerte. Das Ergebnis dieses Experiments ist in Abb. 6.1 dargestellt. Die Detektorcharakteristik rechts läßt sich unter Berücksichtigung von Glg. (6.1) aus der ( $U_{\text{theo.}}$  vs.  $n$ )-Kurve im linken Teil des Bildes ableiten.

Der Abschwächungsfaktor  $f$  einer einzelnen *Triacetat*-Folie ergibt sich aus der Steigung der ( $\ln U_{\text{out}}$  vs.  $n$ )-Kurve im Bereich kleiner Intensitäten zu **0.578**. Im Bereich hoher Intensitäten zeigt der Detektor Sättigungseffekte. Gemessene Absorptionssignale sind dort scheinbar wesentlich kleiner als bei niedrigen Anregungsleistungen, so daß die Ergebnisse verfälscht werden. Nach Abb. 6.1 ist mittels Abschwächung unmittelbar vor dem Detektorelement darauf zu achten, daß die Ausgangsspannung am Vorverstärker während einer Messung nicht über einen Wert von etwa 1.0 V steigt, bei welchem die ( $P_{\text{ges}}$  vs.  $U_{\text{gem.}}$ )-Kurve nach oben abknickt. Im linearen Bereich der Kurve unterhalb von  $U_{\text{gem.}} \approx 1 \text{ V}$  ergibt sich die das Detektorelement erreichende Gesamtleistung zu  $P_{\text{ges}}/\text{mW} = 0.0349 \cdot U_{\text{gem.}}/\text{V}$ .

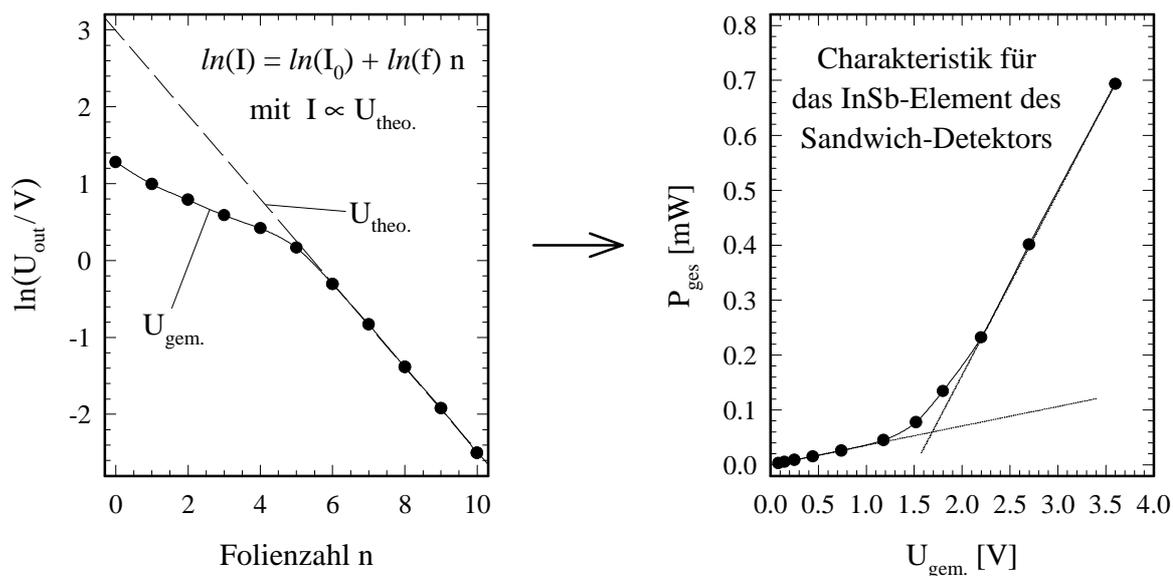


Abb. 6.1: Leistungscharakteristik des InSb-Detektorelementes, das bei der Messung der  $\nu_3$ -Schwingung von CO<sub>2</sub> adsorbiert auf NaCl(001) mit dem Diodenlaserspektrometer zum Einsatz kam (links: detektierte Spannung vs. Zahl der Triacetat-Folien vor dem Detektorelement; rechts: tatsächliche Leistung vs. detektierte Spannung).

### 6.1.2 Das Emissionsverhalten der Laserdioden: Modenkarten

Die Detektorcharakteristik in Abb. 6.1 wurde mit Hilfe einer Laserdiode bestimmt, die eine besonders hohe Ausgangsleistung im Bereich der Streckschwingung von Kohlenmonoxid um  $2150\text{ cm}^{-1}$  hatte, im Bereich der  $\nu_3$ -Schwingung von CO<sub>2</sub> jedoch keine Emission mehr zeigte. Diese Diode kam daher bei den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten nicht weiter zum Einsatz. Für die stattdessen benutzten Halbleiterlaser waren zunächst wegen der komplizierten Modenstrukturen wie in Abschnitt 2.3 angedeutet sog. *Modenkarten* zu messen, um allgemein die Eignung für die höchstaflösende Spektroskopie sicherzustellen und insbesondere die Auffindung von Moden zu erleichtern, welche eine hinreichende kontinuierliche Abstimmbarkeit (wenigstens etwa  $2\text{ cm}^{-1}$ ) in den zu untersuchenden Frequenzbereichen aufwiesen und dabei nicht von Lateralmoden begleitet wurden. Im Fall der Dioden zur Untersuchung der  $\nu_3$ -Schwingung von CO<sub>2</sub> kam bei der Modenauswahl erschwerend hinzu, daß abgesehen von einer möglichst großen Ausgangsleistung die Bedingung der *Singlemode-Emission* erfüllt sein sollte, um zusätzliche Intensitätsverluste infolge einer Modenselektion mit Hilfe des Monochromators bei den Experimenten zur spektralen Sättigung bzw. zur Doppelresonanz zu vermeiden.

In Abb. 6.2 ist das Ergebnis der Modenkartenaufzeichnung für die von der Fa. *Mütek* zusammen mit dem Diodenlaserspektrometer gelieferte Diode 248-2m-32 der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  ( $0 < x < 0.1$ ), welche zur Untersuchung der  $\nu_2$ -Knickschwingung von  $\text{CO}_2$  auf  $\text{NaCl}(001)$  bei Monolagenbedeckung eingesetzt wurde, für zwei verschiedene Diodentemperaturen gezeigt. Die Modenstruktur der bezeichneten Diode war auch nach mehreren Jahren noch gut reproduzierbarer.

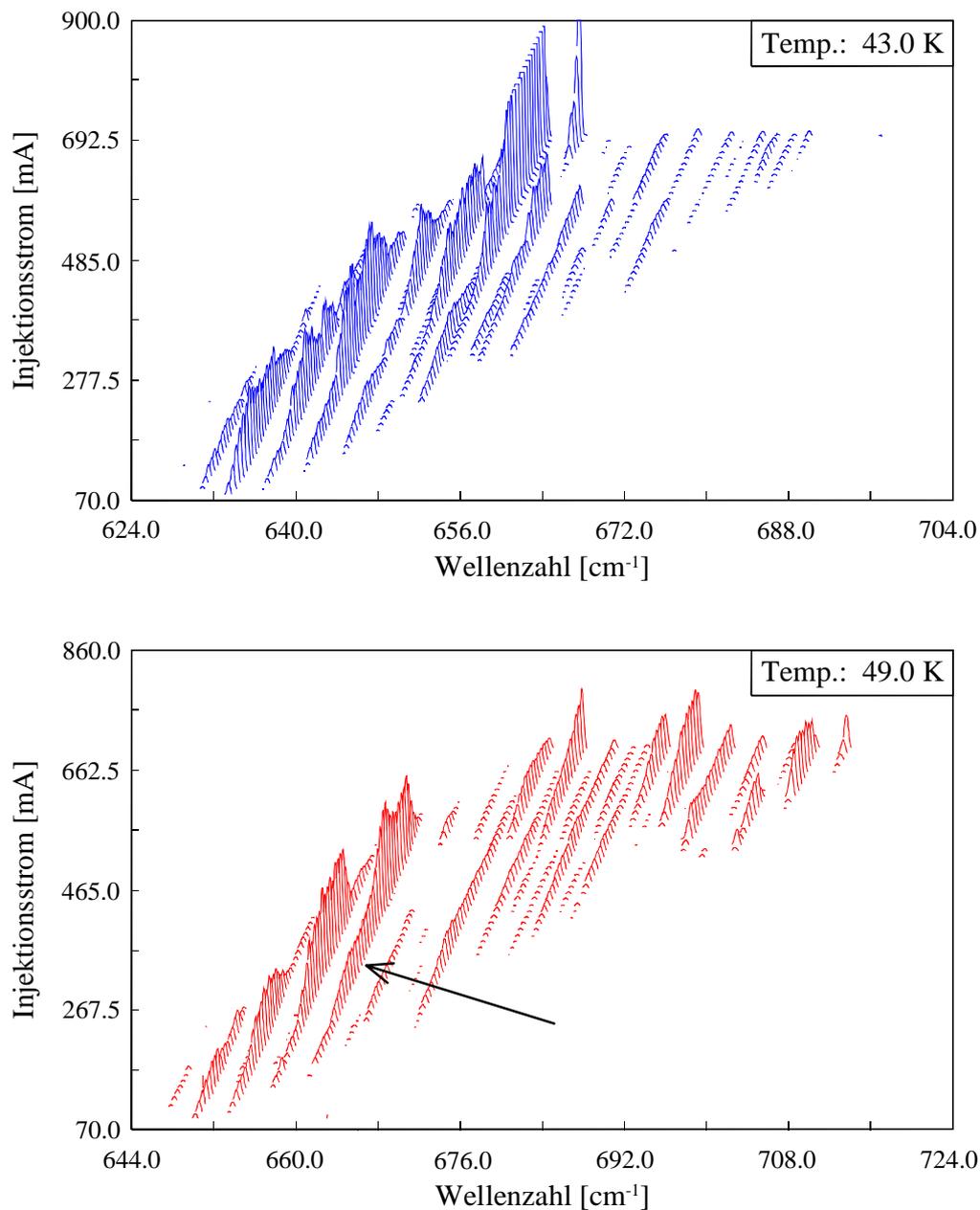


Abb. 6.2: Modenstruktur der Bleisalz-Laserdiode 248-2m-32, die für die Messungen an der  $\nu_2$ -Knickschwingung der Monolage  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2\text{-NaCl}(001)$  verwendet wurde, bei zwei verschiedenen Temperaturen ( $T = 43 \text{ K}$  und  $T = 49 \text{ K}$ ). Die Intensität (1. Beugungsordnung) ist dargestellt als Funktion von Wellenzahl und Injektionsstrom.

Dargestellt ist jeweils die mit einem Sandwich-MCT-Detektor gemessene Strahlungsintensität in willkürlichen Einheiten (entsprechend der Höhe der abgebildeten Peaks) als Funktion von Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  und Injektionsstrom  $I_0$ . Die Messungen wurden durchgeführt, indem bei vorgegebener Temperatur ein bestimmter Injektionsstrom eingestellt und anschließend die vom Monochromator durchgelassene Frequenz mit Hilfe des Schrittmotors quasi-kontinuierlich variiert wurde. Nach erfolgtem Scan wurde  $I_0$  um i.d.R. 10 mA erhöht. Die spektrale Auflösung betrug, begrenzt durch die Eigenschaften des Beugungsgitters und die minimale Breite des Monochromatoraustrittsspalts, ca.  $0.3 \text{ cm}^{-1}$  bei einer absoluten Genauigkeit von in diesem Fall ca.  $2 \text{ cm}^{-1}$  (vgl. Abschnitt 2.3). Für alle relevanten  $\nu_2$ -Frequenzbereiche des  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  auf NaCl(001) wurden hier im Hinblick auf die Spektroskopie geeignete Moden lokalisiert; wegen der Vielzahl gleichzeitig emittierter Frequenzen war allerdings stets eine Modenselektion erforderlich. Die Leistung pro Mode betrug dabei hinter dem Monochromator bestenfalls 10 bis 20 % der Gesamtleistung, so daß eine Verwendung in spektralen Sättigungs-, Hole-Burning- oder Doppelresonanzexperimenten nicht angebracht erschien.

Die Möglichkeiten, gemessene Modenkarten quantitativ unter Benutzung von Computerprogrammen auszuwerten, sind in [294] detailliert beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf eine aufwendige Datenverarbeitung verzichtet. Stattdessen wurde anhand der graphischen Darstellungen entsprechend den Abbn. 6.2 bis 6.4 qualitativ abgeschätzt, unter welchen Betriebsbedingungen für die Spektroskopie geeignete Moden zu erwarten waren, anschließend wurde die Qualität dieser Moden mittels Aufzeichnung von Referenzgasspektren überprüft.

In Abb. 6.3 ist die mit einem Sandwich-InSb-Detektors untersuchte Modenstruktur der Bleisalz-Laserdiode *310-4a-19d* (Fa. *Laser Components*) für zwei Temperaturen dargestellt. Diese Diode emittiert im Bereich der  $\nu_3$ -Schwingung von  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  mit einer Ausgangsleistung von teilweise mehr als 0.5 mW pro Mode. Im unteren Teil der Abbildung für eine Temperatur von 48 K ist diejenige Mode markiert, die für die ersten Experimente zur spektralen Sättigung an der  $\nu_3$ -Schwingung der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) eingesetzt wurde, wobei Singlemode-Betrieb über einen Bereich von fast  $6 \text{ cm}^{-1}$  gelang.

Aus technischen Gründen war es bislang nicht möglich, die angestrebten Doppelresonanzexperimente mit der Diode *310-4a-19d* zu realisieren, denn wegen des in der Umgebungsluft enthaltenen CO<sub>2</sub>-Gases hätte dabei der mehrere Meter lange Strahlengang außerhalb des Diodenlaserspektrometers bis zum am FTIR-Spektrometer adaptierten Rezipienten mit trockenem N<sub>2</sub> gespült werden müssen. Als Alternative wurde der Einsatz der Laserdiode *310-5-7* (Fa. *Laser Components*) erprobt, die im Bereich der  $\nu_3$ -Schwingung von  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  emittiert. Die zugehörige Modenstruktur ist in Abb. 6.4 für zwei Temperaturen gezeigt.

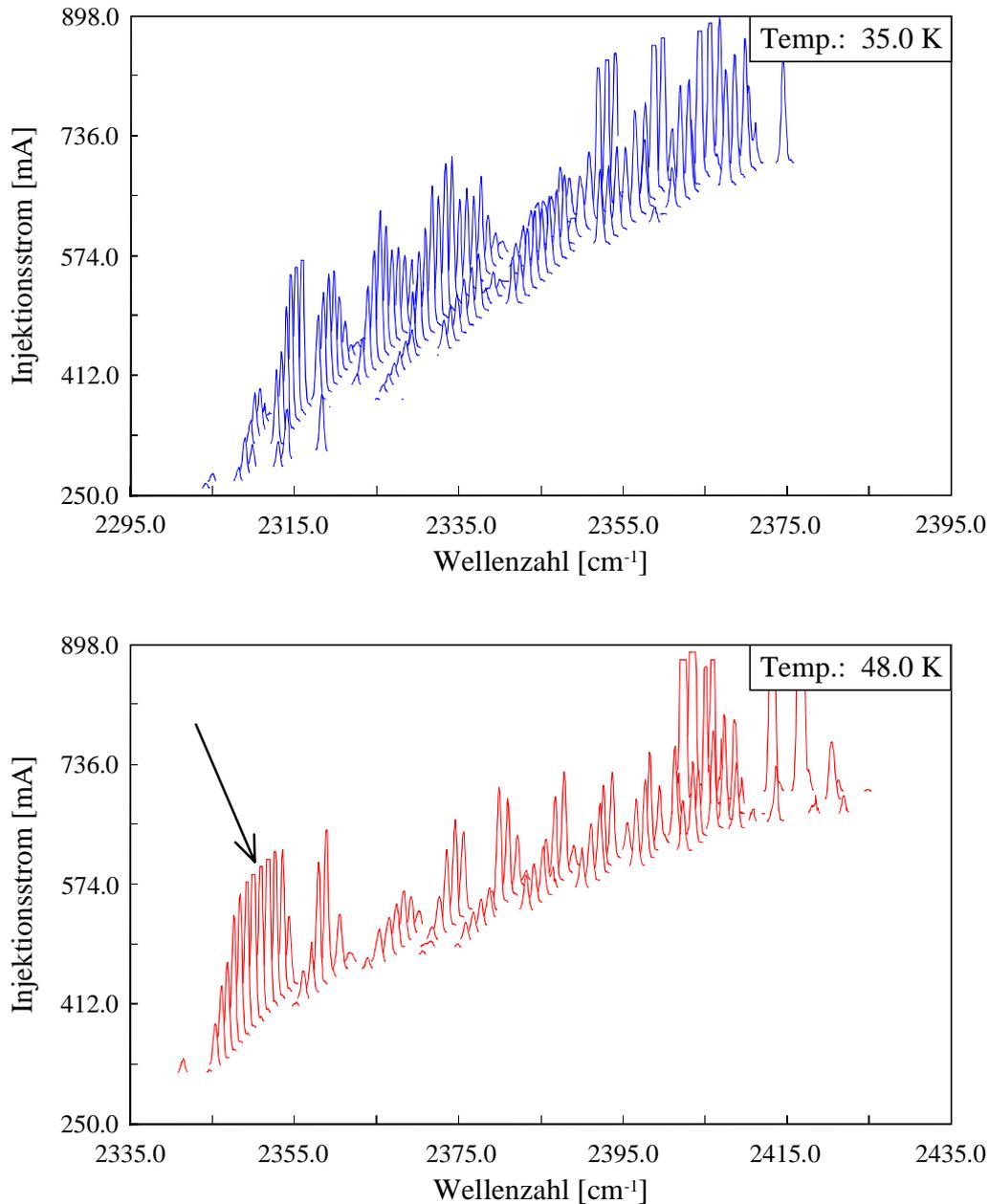


Abb. 6.3: Modenstruktur der Bleisalz-Laserdiode 310-4a-19d, die für die Messungen an der  $\nu_3$ -Schwingung der Mono- bzw. Submonolage  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2\text{-NaCl}(001)$  verwendet wurde, bei zwei verschiedenen Temperaturen ( $T = 35\text{ K}$  und  $T = 48\text{ K}$ ). Die Intensität (6. Beugungsordnung) ist dargestellt als Fkt. von Wellenzahl und Injektionsstrom.

Die genaue chemische Zusammensetzung der Laserdioden 310-4a-19d und 310-5-7 wurde vom Hersteller nicht mitgeteilt. Gebräuchlich für Wellenzahlen oberhalb von etwa  $2300\text{ cm}^{-1}$  sind Bleisalzdioden des Typs  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$  ( $x < 0.03$ ), unterhalb von  $2300\text{ cm}^{-1}$  wird dagegen häufig  $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$  ( $0 < x < 1$ ) verwendet. Auf verschiedene Grundzusammensetzungen ist vermutlich das stark unterschiedliche Abstimmverhalten der benutzten Dioden zurückzuführen.

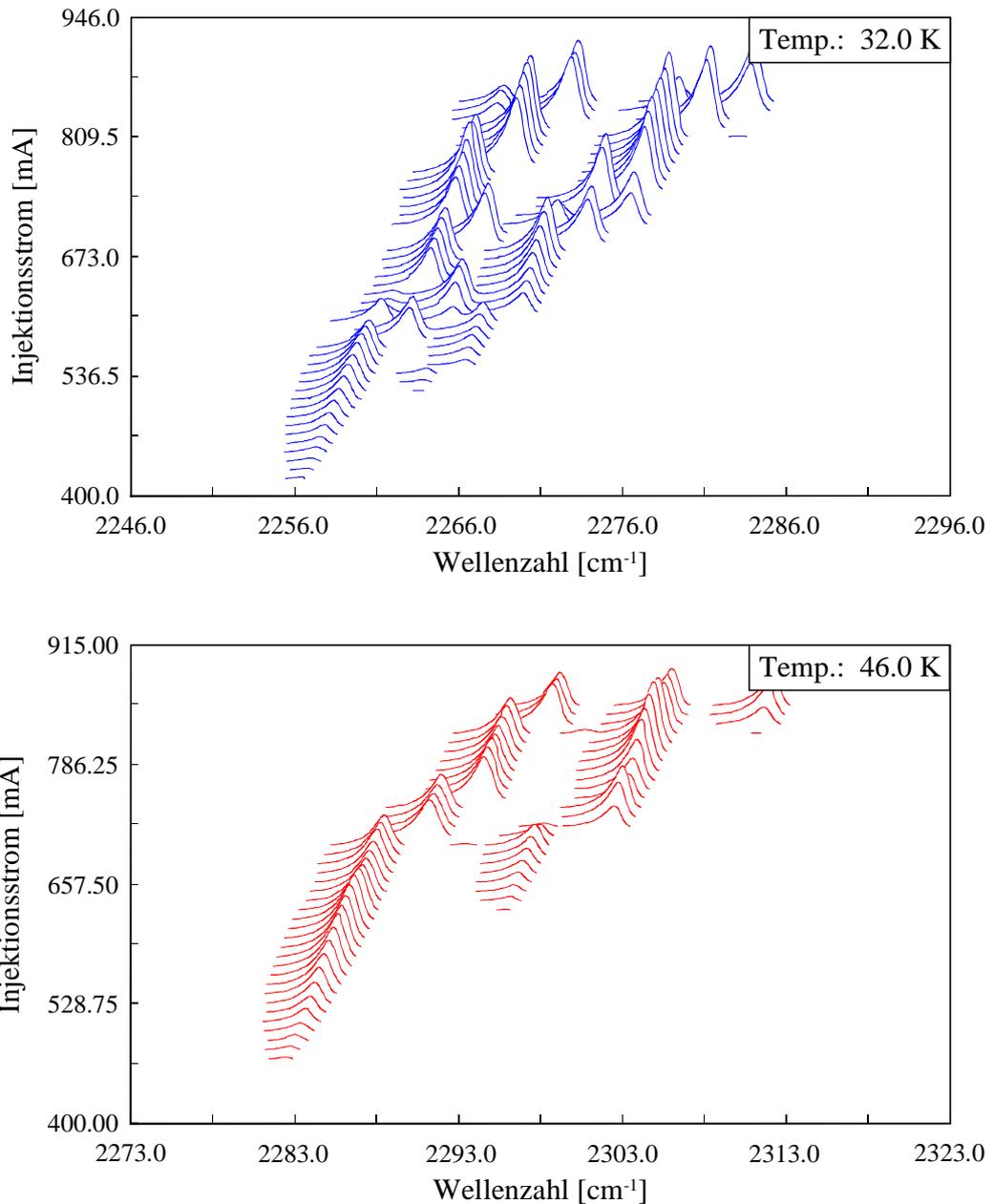


Abb. 6.4: Modenstruktur der Bleisalz-Laserdiode 310-5-7, die für die Doppelresonanzmessungen an der  $\nu_3$ -Schwingung der Submonolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) verwendet wurde, bei zwei verschiedenen Temperaturen ( $T = 32$  K und  $T = 46$  K). Die Intensität (6. Beugungsordnung) ist dargestellt als Fkt. von Wellenzahl und Injektionsstrom.

Zunächst sind die unter vergleichbaren Betriebsbedingungen voneinander abweichenden Schwellstromstärken anzumerken. Während die Diode 310-4a-19d bei einer Temperatur von 35 K bereits bei wenig mehr als 250 mA Lasertätigkeit zeigt, muß man den durch die Diode 310-5-7 fließenden Strom bei 32 K auf über 400 mA steigern, um Laserstrahlung detektieren zu können. Desweiteren ist der von der Diode 310-4a-19d bei Erhöhung des Injektionsstroms um 450 mA überdeckte Wellenzahlbereich mit 70 bis 80 cm<sup>-1</sup> mehr als doppelt so groß wie der

Bereich, der von der Diode 310-5-7 bei einer entsprechenden Stromerhöhung überdeckt wird. Für beide Dioden wird das Abstimmverhalten bei höheren Stromstärken weitgehend chaotisch, so daß eine Nutzung unter diesen Betriebsbedingungen auszuschließen ist.

### 6.1.3 Die Polarisation der Diodenlaserstrahlung

Eine wesentliche Voraussetzung für die Anwendung der IR-Spektroskopie im Hinblick auf die Ermittlung von Adsorptionsgeometrien und charakteristischen Winkeln ist die Kenntnis der Polarisation der benutzten IR-Strahlung. Infolge der Schichtstruktur der Laserdioden sollte die emittierte Strahlung wie in Abschnitt 2.3.6 angedeutet bereits eine gewisse Vorpolarisation aufweisen, die im Rahmen dieser Arbeit für die drei oben vorgestellten Dioden überprüft wurde. Zu diesem Zweck wurde ein in einer einfachen Halterung befestigter, manuell drehbarer Wiregrid-Polarisator (KRS-5) aus der Optik des *Bruker IFS 113v* (Abschnitt 2.2.1) herausgenommen und als Analysator in der externen Detektorbox des Diodenlaserspektrometers vor den Sandwich-Detektor gestellt. Anschließend wurde die Intensität der Laserstrahlung bei konstanten Betriebsbedingungen der untersuchten Laserdiode sowie für bestimmte Einstellungen der in Abschnitt 2.3.6 beschriebenen Polarisationsdrehungseinheit als Funktion des Drehwinkels des Analysators gemessen. Die Genauigkeit der Winkeleinstellung betrug dabei etwa  $\pm 5^\circ$ .

Das Ergebnis einer derartigen Messung ist in Abb. 6.5 am Beispiel der Diode 248-2m-32, die für eine Emission im Bereich der CO<sub>2</sub>-Knickschwingungsmode bei  $663.25 \text{ cm}^{-1}$  vorbereitet wurde, für die erwarteten Richtungen von s- und p-Polarisation dargestellt. Deutlich sind die zueinander komplementären sinusförmigen Kurvenverläufe zu erkennen. Bei nomineller s-Polarisation ist der Grad der linearen Polarisation besser als 90 %, bei nomineller p-Polarisation sogar merklich besser als 95 %, wie aus dem Verhältnis zwischen jeweiligem Kurvenminimum und -maximum abzuleiten ist. Vergleichbare Werte wurden auch bei der Untersuchung der anderen Dioden festgestellt. Ungewöhnlich ist die Phasenverschiebung der gezeichneten Kurven um  $+20^\circ$  bis  $+25^\circ$ , welche derart ausgeprägt nur in dem hier gezeigten Fall reproduzierbar zu beobachten war. Selbst unter Verwendung der gleichen Diode, die lediglich in einer anderen Mode emittierte, wurden die Extrema in guter Näherung bei Winkeln von  $0^\circ$  und  $90^\circ$  gefunden. Die Phasenverschiebung wird in den Spektren in Abschnitt 6.2 berücksichtigt.

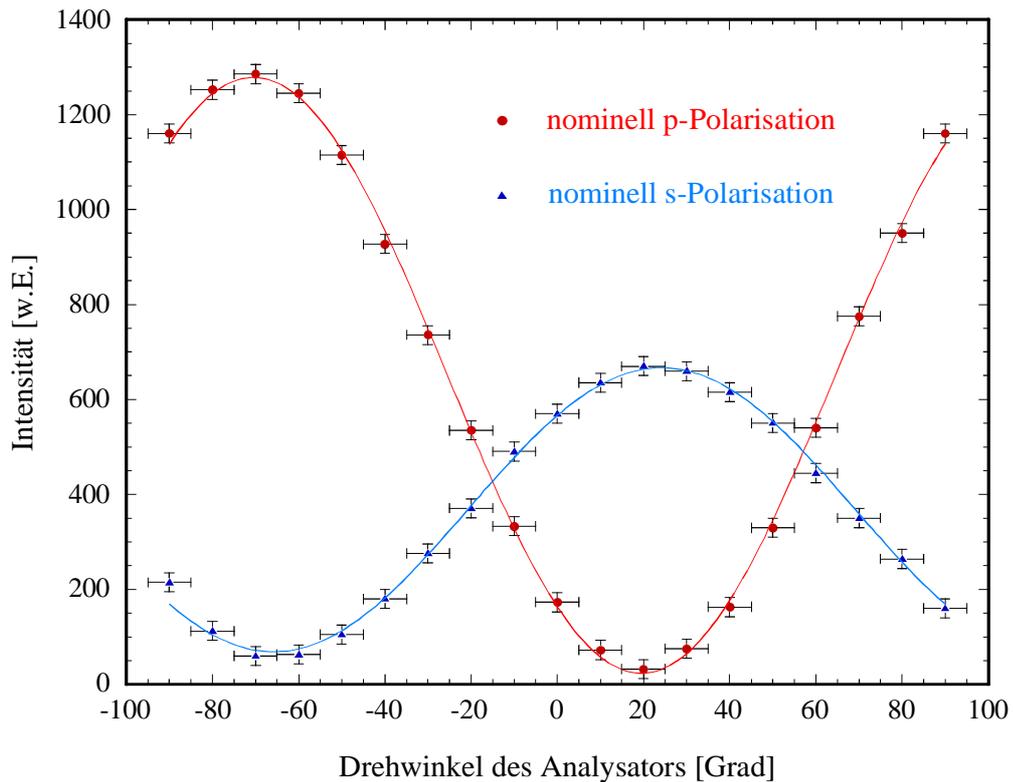


Abb. 6.5: Polarisation der emittierten IR-Strahlung für die Spektroskopie der  $\nu_2$ -Bande bei  $663.24\text{ cm}^{-1}$  der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) (Intensität als Fkt. des Drehwinkels des KRS-5-Wiregrid-Analysators). Die Maxima und Minima der Kurven sind um  $20^\circ$  (nominell p-Polarisation) bzw.  $25^\circ$  (nominell s-Polarisation) relativ zu den erwarteten Werten verschoben. Die Strahlung ist zu etwa 95 % linear polarisiert.

#### 6.1.4 Wellenzahlkalibrierung und Referenzgasspektren

Die Hauptprobleme bei der Durchführung der Experimente mit dem Diodenlaserspektrometer der Fa. *Mütek* sind wie in Abschnitt 2.3 angedeutet die Veränderungen bzw. die zeitlichen Schwankungen der Abstimmrate bei der Variation der Emissionsfrequenz sowie die sich mit der Zeit verändernde absolute Strahlungsintensität und die damit verbundene Instabilität der Basislinien in den aufgezeichneten Spektren. Kurzfristig, d.h. von Spektrum zu Spektrum, ist unter den gegebenen Bedingungen mit Differenzen zwischen den Wellenzahlskalen in der Größenordnung von  $0.01\text{ cm}^{-1}$  zu rechnen, mittelfristig, d.h. von Meßtag zu Meßtag, beträgt die Reproduzierbarkeit bestenfalls  $0.1\text{ cm}^{-1}$ . Die zeitlichen Schwankungen lassen sich auf eine mangelhafte Temperaturkonstanz in der aktiven Zone der benutzten Laserdiode bzw. in der

Diodenhalterung zurückführen. Abhilfe verspricht eine deutlich verbesserte Temperatur- und Stromregelung für den Laserdiodenbetrieb. Um mit den zur Verfügung stehenden Geräten gute Ergebnisse zu erhalten und eine Wellenzahlgenauigkeit von mindestens  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  zu erzielen, muß nachträglich eine sorgfältige Wellenzahlkalibrierung durchgeführt werden. Die Rohdaten liegen als Intensitäten in willkürlichen Einheiten vor und sind den mittels des DAC's gesetzten Stromwerten zugeordnet. Demnach existiert zunächst nur eine Punkte-, aber keine Wellenzahl-skala. Als äußerst zeitaufwendig hat sich die für praktisch jedes Transmissionsspektrum auszuführende Basislinienkorrektur herausgestellt, die zwangsläufig mit einer gewissen Willkür verbunden ist. Soweit möglich wurde versucht, zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit innerhalb einer Serie von Spektren die Korrektur anhand der gleichen Stützpunkte vorzunehmen.

Die Wellenzahlkalibrierung kann prinzipiell auf verschiedene Arten erfolgen. Wenn die spektrale Auflösung merklich besser als  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  ist, kann simultan zum Einkanalpektrum des Adsorbats ein *Etalonspektrum* (s. Abb. 6.6, vgl. auch Abschnitt 2.3.4) aufgezeichnet werden. Anhand der *Etalonfringes* mit in sehr guter Näherung konstantem *Fringe*-Abstand von knapp  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  läßt sich dann nachträglich eine Linearisierung der relativen Wellenzahlskala durchführen. Zur absoluten Kalibrierung werden zwei möglichst weit auseinanderliegende Banden des Referenzgasspektrums den entsprechenden Absorptionen aus der Literatur zugeordnet; anschließend wird der theoretische Wellenzahlabstand auf die linearisierte Skala übertragen.

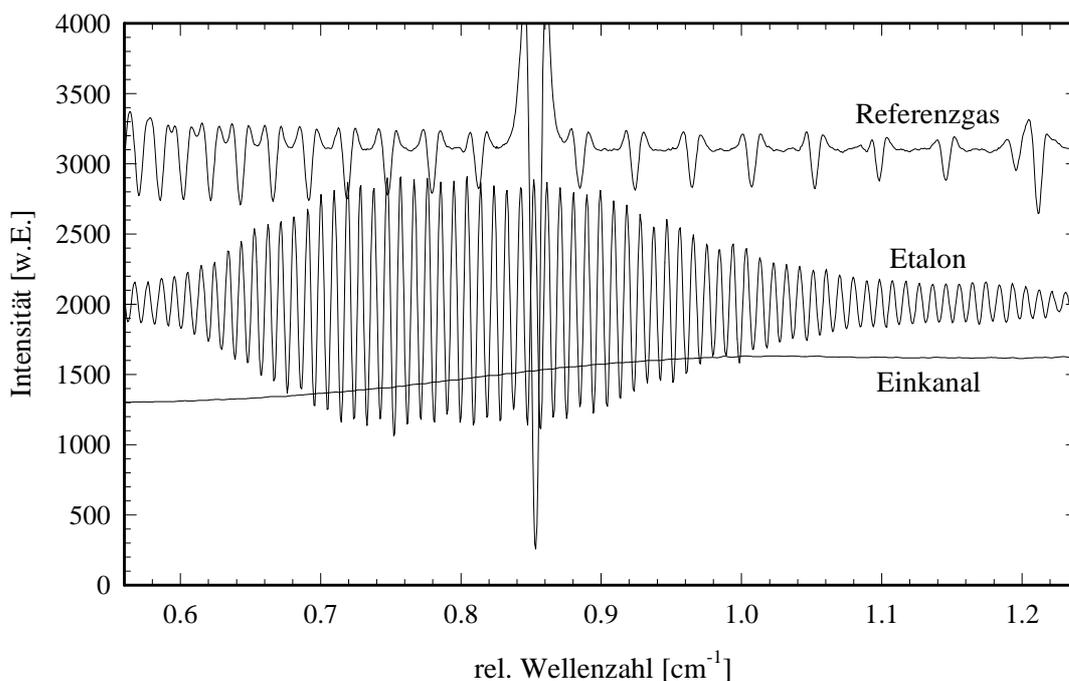


Abb. 6.6: Simultan mit dem MDS 1000 der Fa. Müttek aufgezeichnete Daten des Einkanal-, des Referenzgas- ( $2F$ ) und des Etalonspektrums ( $2F$ ) nach Linearisierung der rel. Wellenzahlskala anhand des Etalonsignals zwischen etwa  $662.5$  und  $663.1 \text{ cm}^{-1}$ .

Abb. 6.7 zeigt die in der beschriebenen Weise bearbeiteten Referenzgasspektren für die vier relevanten Spektralbereiche, in denen die Absorptionen der  $\nu_2$ -Knickschwingung von  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  adsorbiert auf NaCl(001) zu finden sind. Die Positionen der gemessenen Peakmaxima des Adsorbats im Tieftemperaturlimit sind durch unterbrochene Linien markiert.

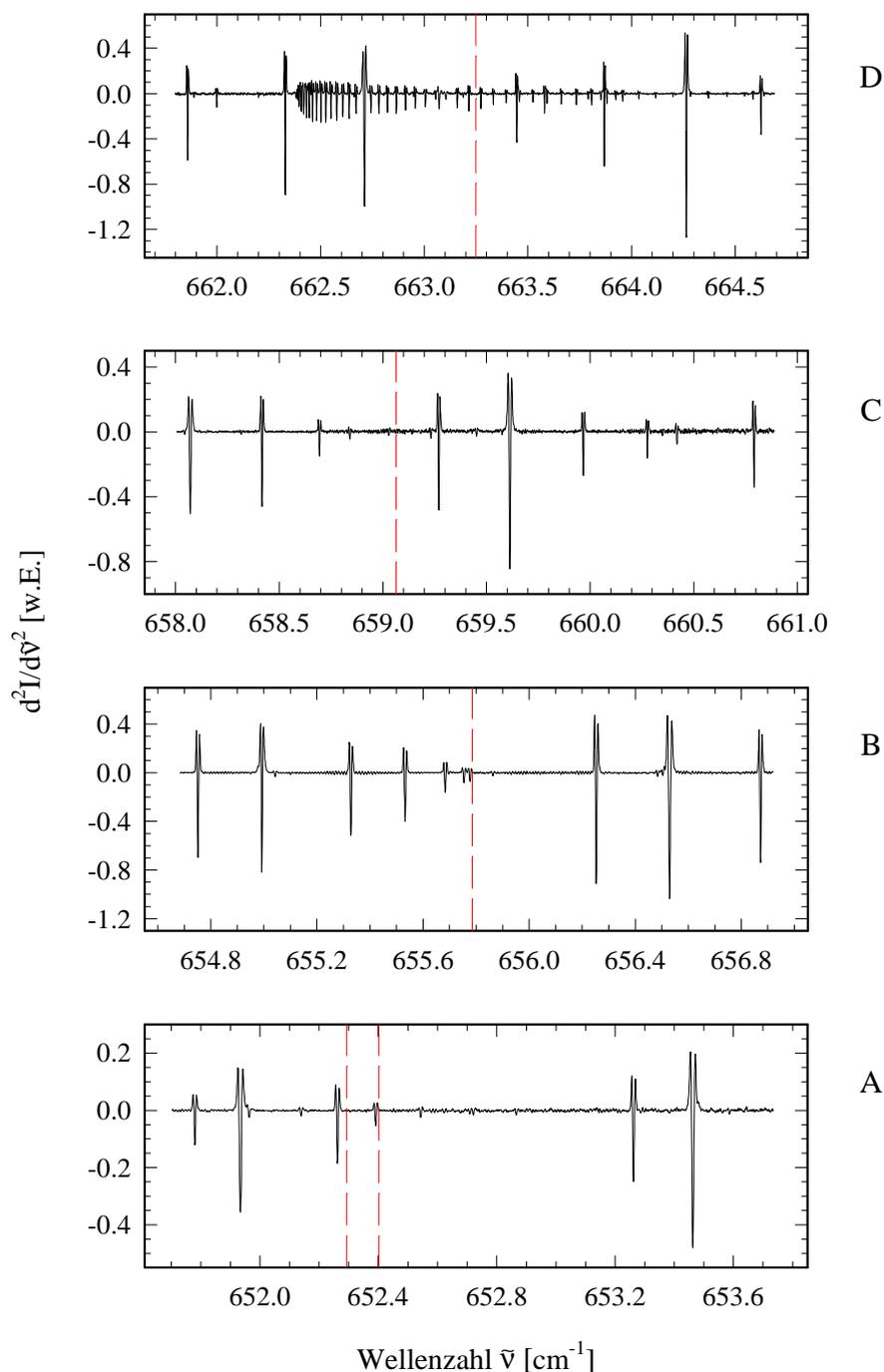


Abb. 6.7: Referenzgasspektren von CO<sub>2</sub> (Druck ca. 5 mbar) in den Spektralbereichen der  $\nu_2$ -Absorptionen der Monolage  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -NaCl(001), jeweils gemessen mit der Laserdiode 248-2m-32 (2F-Technik). Aus der Breite der Gasbanden wird das effektive spektrale Auflösungsvermögen zu  $0.005\text{ cm}^{-1}$  abgeschätzt. Die Frequenzen der Adsorbatbanden bei etwa 12 K werden durch unterbrochene Linien angedeutet.

Die so erreichte Wellenzahlgenauigkeit liegt in der Größenordnung des effektiven Auflösungsvermögens des Spektrometers, welches anhand der Breite der  $\text{CO}_2$ -Referenzgasbanden zu etwa  $0.005 \text{ cm}^{-1}$  abgeschätzt wird (Dopplerverbreiterung bei RT im Bereich um  $650 \text{ cm}^{-1}$  nach [172] etwa  $0.001 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Breite einer als zweite Ableitung (2F) gemessenen Bande ist dabei ungefähr durch den Abstand der beiden Nulldurchgänge des Signals gegeben.

Während der Untersuchungen an der asymmetrischen  $\nu_3$ -Streckschwingung von  $\text{CO}_2$  adsorbiert auf  $\text{NaCl}(001)$  ist es mit den zur Verfügung stehenden Laserdioden nicht gelungen, auswertbare Etalon-Signale aufzuzeichnen. Das wird auf die in diesem Fall offensichtlich unzureichende spektrale Auflösung zurückgeführt, welche anhand der Breite und auch der ungewöhnlichen Form der gemessenen Referenzgasbanden zu erkennen ist. Die Auflösung ist mit  $0.01 - 0.02 \text{ cm}^{-1}$  schlechter als dem Abstand der Etalonfringes entspricht. Da im relevanten Spektralbereich der  $\nu_3$ -Schwingung von  $\text{CO}_2$  eine genügend große Zahl von Rotations-Schwingungs-Banden zu finden ist, gelingt eine hinreichend genaue Wellenzahlkalibrierung, indem man die gemessenen Referenzgasbanden den Linien eines aus der Literatur [182] bekannten Spektrums zuordnet und die theoretischen gegen die gemessenen Peakpositionen aufträgt. An die so entstehende Kurve wird sodann ein Polynom angefüttet, mit dessen Hilfe eine realistische Wellenzahlkala erzeugt werden kann. Ein Beispiel für diese Vorgehensweise ist in Abb. 6.8 dargestellt. Deutlich ist die Abweichung vom im Idealfall linearen Kurvenverlauf zu erkennen.

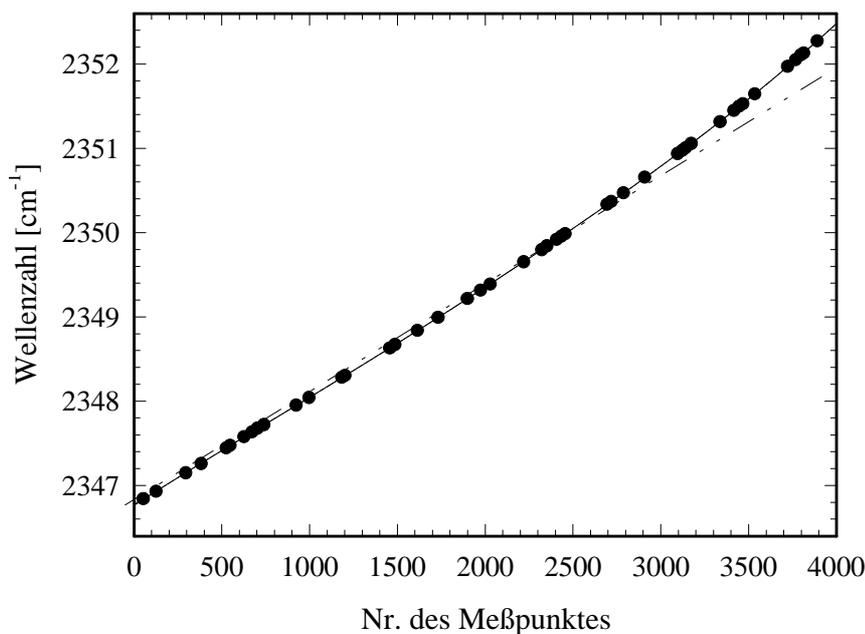


Abb. 6.8: Kalibrierung der Wellenzahlkala anhand der gemessenen Referenzgasbanden am Beispiel von  $\text{CO}_2$  im Bereich der  $\nu_3$ -Schwingung. Die gemessenen Peakpositionen werden nach [182] den Frequenzen in den Rotations-Schwingungs-Spektren zugeordnet. Anschließend wird an die erhaltenen Meßpunkte ein Polynom angefüttet.

Die erreichbare absolute Wellenzahlgenauigkeit liegt wie oben in der Größenordnung des effektiven Auflösungsvermögens und ist damit um den Faktor 2 bis 4 schlechter als im Fall der Experimente an der  $\nu_2$ -Schwingung. Für die in Abschnitt 6.3 beschriebenen Anwendungen ist das jedoch noch ausreichend. In Abb. 6.9 ist ein mit der Diode 310-4a-19d mittels 2F-Technik gemessenes CO<sub>2</sub>-Referenzgasspektrum im Bereich der Außer-Phase-Mode  $\nu_3^-$  der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) nach der Kalibrierung der Wellenzahlskala anhand der Daten aus Abb. 6.8 dargestellt. Besonders auffällig ist daran das vergleichsweise große Wellenzahlintervall von mehr als 5 cm<sup>-1</sup>, das offenbar ohne Modensprünge und ohne das Auftreten von nicht zu vernachlässigenden Phantombanden, verursacht von intensiven Lateralmoden, durchstimmbare ist. Daher ist auch die Regelmäßigkeit einzelner Rotations-Schwingungs-Zweige sehr gut zu erkennen.

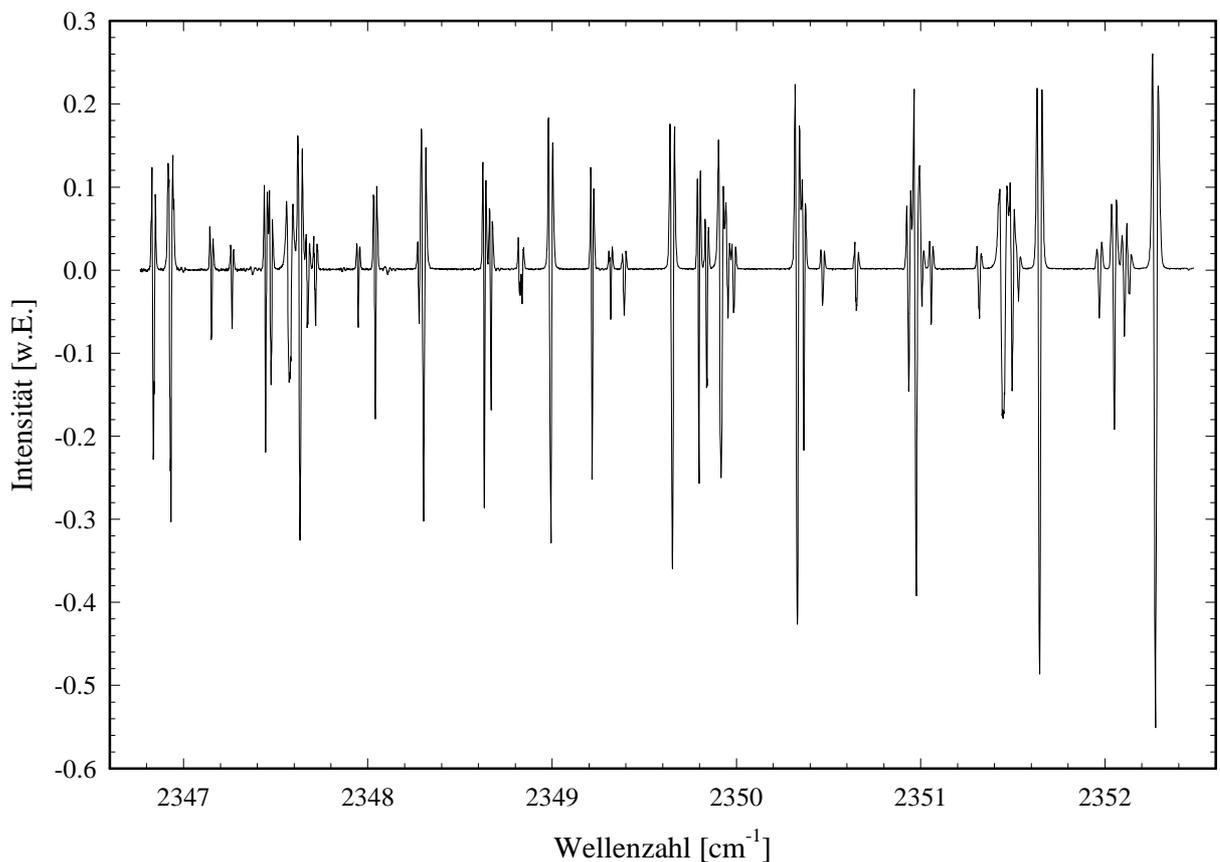


Abb. 6.9: Referenzgasspektrum von CO<sub>2</sub> (Druck ca. 5 mbar) im Spektralbereich der hochfrequenten  $\nu_3$ -Absorption der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001), gemessen mittels 2F-Technik. Aus der Breite der Rotations-Schwingungs-Banden wird das effektive spektrale Auflösungsvermögen zu etwa 0.01 cm<sup>-1</sup> abgeschätzt.

Analog zu Abb. 6.9 zeigt Abb. 6.10 (mit einem Ausschnitt in Abb. 6.11) ein mit Hilfe der gleichen Diode gemessenes Referenzgasspektrum im Bereich der Absorption(en) des 2D-Gitertergases von CO<sub>2</sub> adsorbiert auf NaCl(001) zwischen 2341.8 und 2346.4 cm<sup>-1</sup>.

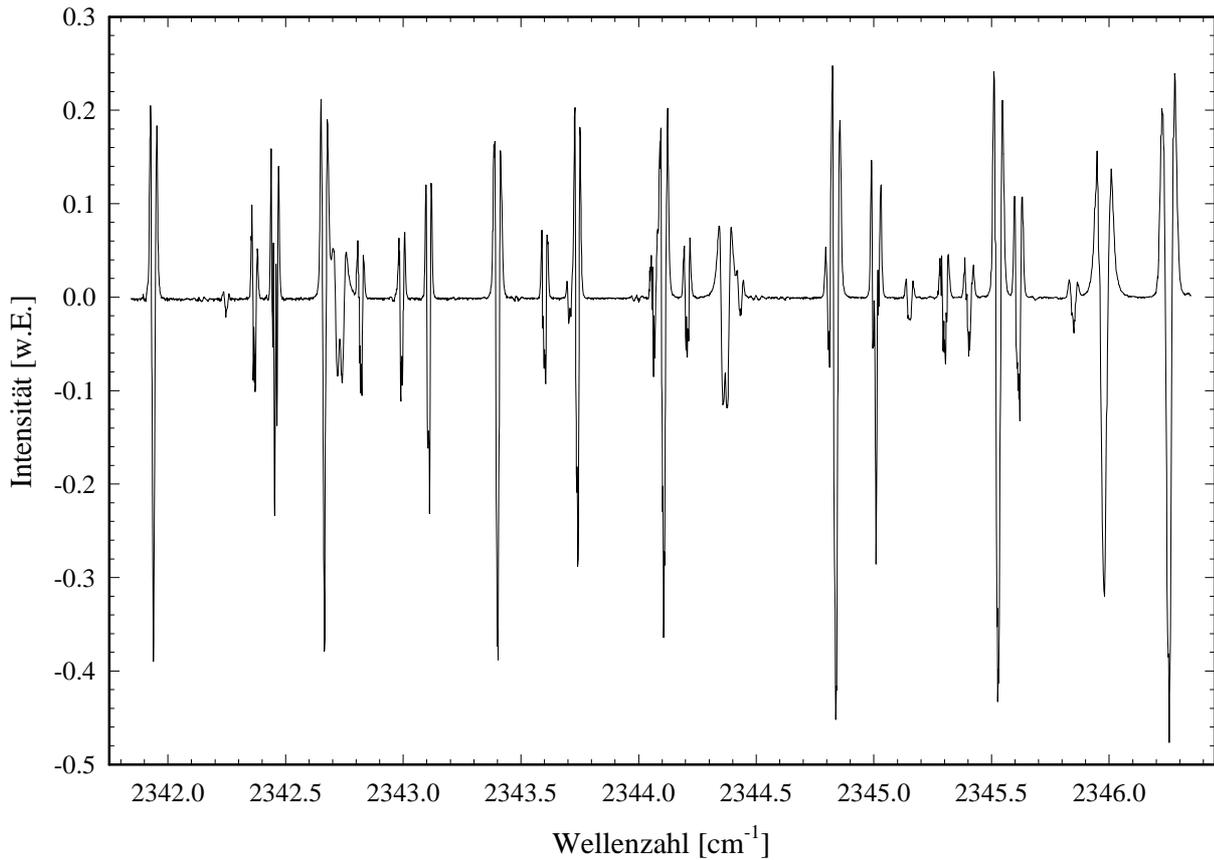


Abb. 6.10: Referenzgasspektrum von CO<sub>2</sub> (Druck ca. 5 mbar) im Spektralbereich der  $\nu_3$ -2D-Gittergasabsorption von CO<sub>2</sub> adsorbiert auf NaCl(001), gemessen mittels 2F-Technik. Aus der Breite der Rotations-Schwingungs-Banden wird das effektive spektrale Auflösungsvermögen zu etwa 0.015 cm<sup>-1</sup> abgeschätzt.

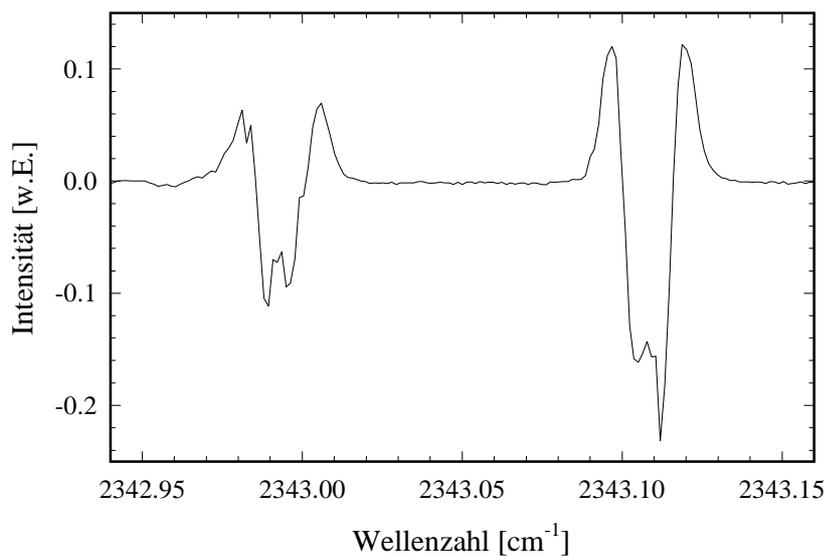


Abb. 6.11: Ausschnitt aus dem Referenzgasspektrum der Abb. 6.10 zur Veranschaulichung der rel. schlechten spektralen Auflösung und der ungewöhnlichen Bandenformen.

Die instrumentelle Auflösung ist zumindest unter den hier eingestellten experimentellen Bedingungen mit etwa  $0.015\text{ cm}^{-1}$  noch etwas schlechter als im Spektralbereich der Abb. 6.9. Bei genauer Analyse des Spektrums in Abb. 6.10 stellt man fest, daß oberhalb von etwa  $2345.5\text{ cm}^{-1}$  eine merkliche Verschlechterung der Emissionseigenschaften erfolgt. Vermutlich schwingt dort eine weitere Mode an, welche die Hauptmode stört. Neben der Verringerung der Auflösung ist in diesem Bereich mit fehlerhaften absoluten Intensitäten zu messender IR-Signale zu rechnen. Phantombanden sind auch in Abb. 6.10 nicht zu identifizieren.

Für die Untersuchung der  $\nu_3$ -Schwingung der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) im Bereich der In-Phase-Mode  $\nu_3^+$  (um  $2339.8\text{ cm}^{-1}$ ) wurde bei keiner der getesteten Laserdioden eine geeignete Mode gefunden, weshalb auf zukünftige Experimente verwiesen werden muß.

### 6.1.5 Die Charakterisierung des Strahlprofils

Um absolute Strahlungsintensitäten angeben zu können, muß neben der Detektorcharakteristik (s. Abb. 6.1) das Strahlprofil am Ort der Messung, d.h. auf der Probe, bekannt sein. Die Strahlung wird auf die Probe fokussiert. Die experimentelle Bestimmung eines Strahlprofils kann beispielsweise erfolgen, indem mit einer relativ kleinen Blende der Fläche  $A_{\text{Blende}}$  der Strahlquerschnitt systematisch abgerastert und die durchgelassene Leistung  $P_{\text{loc}}$  als Funktion der Position der Blende ( $x, y$ ) gemessen wird. Die Intensität als Funktion von  $x$  und  $y$  ist dann einfach durch  $P_{\text{loc}}/A_{\text{Blende}}$  gegeben. Ein Nachteil dieser Methode ist bei geringen Strahlungsleistungen, daß man sehr empfindliche, rauscharme Detektoren benötigt, um eine genaue Messung bei hinreichender räumlicher Auflösung zu gewährleisten.

Eine weniger direkte Art, Informationen über das reale Strahlprofil zu erhalten, ist die sog. *Knife-Edge-Methode* [295-297]. Dabei wird mit Hilfe einer Mikrometerschraube eine Klinge in einer vorher festgelegten Richtung ( $x$  oder  $y$ ) senkrecht zur Strahlausbreitungsrichtung  $z$  in den Strahl hinein geschoben bzw. aus dem abgeblockten Strahl herausgezogen, so daß die durch die Querschnittsfläche tretende Strahlungsenergie nach und nach abgeschirmt bzw. die abgeblockte Energie wieder durchgelassen wird. Am Detektor mißt man auf diese Weise die über  $x$  und  $y$  integrierte Intensität  $I(x,y)$ , d.h. die Leistung  $P$ , als Funktion der eingestellten Klappenposition  $x_k$  bzw.  $y_k$ :

$$x - \text{Richtung (waagrecht):} \quad P_{x_k} = \int_0^{\infty} \int_0^{x_k} I(x, y) dx dy \quad (6.2)$$

$$y - \text{Richtung (senkrecht):} \quad P_{y_k} = \int_0^{y_k} \int_0^{\infty} I(x, y) dx dy$$

Um aus den erhaltenen Daten ein Strahlprofil zu erzeugen, muß man eine vereinfachende Annahme über die Eigenschaften der Strahlung machen: Wenn sich die Intensität in x- und y-Richtung unabhängig voneinander ändert, dann läßt sich eine Separation der Variablen durchführen und  $I(x, y)$  als Produkt aus zwei Faktoren  $f(x)$  und  $g(y)$  formulieren. Daraus folgt:

$$P_{x_k} = \int_0^{x_k} f(x) dx \cdot \int_0^{\infty} g(y) dy \equiv C_1 \cdot \int_0^{x_k} f(x) dx \quad (6.3)$$

$$\text{bzw.} \quad P_{y_k} = \int_0^{\infty} f(x) dx \cdot \int_0^{y_k} g(y) dy \equiv C_2 \cdot \int_0^{y_k} g(y) dy$$

Die Ableitung von  $P_{x_k}$  bzw.  $P_{y_k}$  nach  $x_k$  ( $\rightarrow x$ ) bzw.  $y_k$  ( $\rightarrow y$ ) liefert nach Kombination der Ergebnisse die Intensität als Funktion von  $x$  und  $y$ , d.h. das gesuchte Strahlprofil:

$$\frac{dP_x}{dx} = C_1 \cdot f(x) \quad \text{bzw.} \quad \frac{dP_y}{dy} = C_2 \cdot g(y) \quad (6.4)$$

$$\Rightarrow \quad I(x, y) = \frac{1}{C_1 \cdot C_2} \cdot \frac{dP_x}{dx} \cdot \frac{dP_y}{dy}$$

Das Produkt  $C_1 \cdot C_2$  ist dabei die detektierte Gesamtleistung bei nicht geblocktem Strahl. Die Messung zeigt, daß reale Strahlprofile, insbesondere die von Diodenlasern hervorgerufenen, erheblich von idealisierten *Gaußschen* Strahlen abweichen. Die Intensität  $I(x, y, z)$  in einem *Gaußschen* Strahl (mit der Ausbreitungsrichtung  $z$ ) ist durch die folgende Gleichung gegeben:

$$I(x, y, z) = I_0 \cdot \exp\left(-2 \frac{x^2 + y^2}{R^2(z)}\right) \quad (6.5)$$

$R(z)$  ist hier der sog. Strahlradius am Ort  $z$ , der durch denjenigen Abstand vom Punkt der maximalen Intensität definiert ist, bei dem die Intensität auf den Anteil  $e^{-2}$  gesunken ist. Die Integration über  $x$  und  $y$  zeigt, daß durch eine Kreisfläche mit dem Radius  $R(z)$  um das Intensitätsmaximum gerade der Anteil  $(1 - e^{-2})$  entsprechend 86.5 % der Gesamtleistung fällt. Bei *Gaußschen* Strahlen ist  $R(z)$  einfach aus gemessenen  $P_x$ - und  $P_y$ -Kurven zu bestimmen [297]. Führt man die Integration der Glg. (6.2) unter Verwendung von Glg. (6.5) z.B. für die x-Richtung aus, so ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 P_x &= I_0 \cdot \frac{\pi}{4} R^2(z) \cdot \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{\sqrt{2}}{R(z)} x \right) \right] \\
 \Rightarrow P_\infty &= I_0 \cdot \frac{\pi}{2} R^2(z) & (6.6) \\
 \Rightarrow S_x \equiv \frac{P_x}{P_\infty} &= \frac{1}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{\sqrt{2}}{R(z)} x \right) \right]
 \end{aligned}$$

$\operatorname{erf}(arg)$  ist die sog. *Error-Funktion*, deren Werte in Abhängigkeit von  $arg = 2^{1/2} \cdot x/R(z)$  z.B. [258] zu entnehmen sind. Die auf Eins normierte Leistung  $S_x$  ist nun gleich 75 % für  $\operatorname{erf}(arg_1) = 0.5$  bzw. gleich 25 % für  $\operatorname{erf}(arg_2) = -0.5$ . Die zugehörigen Argumente der Error-Funktion sind  $arg_1 = 2^{1/2} \cdot x_1/R(z) = +0.4751$  und  $arg_2 = 2^{1/2} \cdot x_2/R(z) = -0.4751$ . Aus der Differenz der beiden Argumente ( $arg_1 - arg_2$ ) erhält man schließlich  $R(z)$ :

$$R(z) = \frac{\sqrt{2}}{arg_1 - arg_2} \cdot (x_1 - x_2) = 1.4883 \cdot (x_1 - x_2) \quad (6.7)$$

Exakte Ergebnisse liefert die *Knife-Edge-Methode* nur im Fall einer *Gaußschen* Strahlform. Wichtige Voraussetzungen sind dabei u.a. ein stabiler Laserstrahl und ein Detektorelement mit einer über die gesamte Fläche konstanten Empfindlichkeit. Häufig auftretende Abweichungen von der idealen *Gaußschen* Strahlform sind elliptische oder nicht symmetrische Querschnitte, ringförmige Intensitätsverteilungen, Profile mit mehreren lokalen Intensitätsmaxima und -minima (infolge der Überlagerung verschiedener transversaler Lasermoden) etc. [295,296]. Elliptische Strahlquerschnitte sind dabei vergleichsweise einfach zu beschreiben, indem man unterschiedliche Strahlradien  $R_x$  und  $R_y$  in x- und y-Richtung definiert (Querschnittsfläche  $\pi R_x R_y$ ). Einen entscheidenden Einfluß auf die Querschnittsform und den Strahlradius kann eine nicht optimale Fokussierung haben. Ein idealer Gaußscher Strahl läßt sich beugungslimitiert auf eine Fläche mit dem minimalen Strahlradius  $R_0 = \lambda/(\pi\theta)$  fokussieren. Dabei ist  $\lambda$  die Wellenlänge der Strahlung und  $\theta$  der halbe Divergenzwinkel. Bei realen Strahlen ist der minimale Strahlradius  $R_r$  näherungsweise um den Faktor  $M^2$  größer. Der Divergenzwinkel ist bei der Fokussierung von Parallelstrahlen etwa gleich dem Quotienten aus dem halben Strahlradius  $R_s$  auf dem fokussierenden Spiegel und der Brennweite  $f$ .

$$R_r = M^2 \cdot R_0 = M^2 \cdot \frac{\lambda}{\pi \theta} \approx M^2 \cdot \frac{\lambda f}{\pi R_s} \quad (6.8)$$

mit  $M^2 > 1$  für reale Strahlen

$R_0$  ergibt sich bei dem gewählten experimentellen Aufbau mit  $f = 100$  cm,  $R_S \approx 5$  mm und  $\lambda = 4.26$   $\mu\text{m}$  zu etwa 0.3 mm. Je nach dem experimentellen Aufwand bzgl. der optischen Komponenten kommt es zu mehr oder weniger starken Abbildungsfehlern. Trifft ein Parallelstrahl in einem von  $0^\circ$  verschiedenen Winkel zur optischen Achse auf den fokussierenden Spiegel, so tritt sog. *Astigmatismus* auf (s. die schematische Darstellung in Abb. 6.12 [150]). Dabei ist die Brennweite des Spiegels in  $x$ - und  $y$ -Richtung wegen der voneinander abweichenden Spiegelkrümmungen unterschiedlich groß. Als Konsequenz wird ein vor der Reflexion kreisrundes Strahlprofil elliptisch. Die Radien  $R_x$  und  $R_y$  verändern sich bei der Propagation der Strahlung unterschiedlich schnell. Dadurch entstehen zwei räumlich voneinander getrennte Fokuspunkte, die als zueinander senkrecht orientierte Linien erscheinen. Zwischen den Fokuspunkten hat der Strahl einen minimalen kreisförmigen Querschnitt.

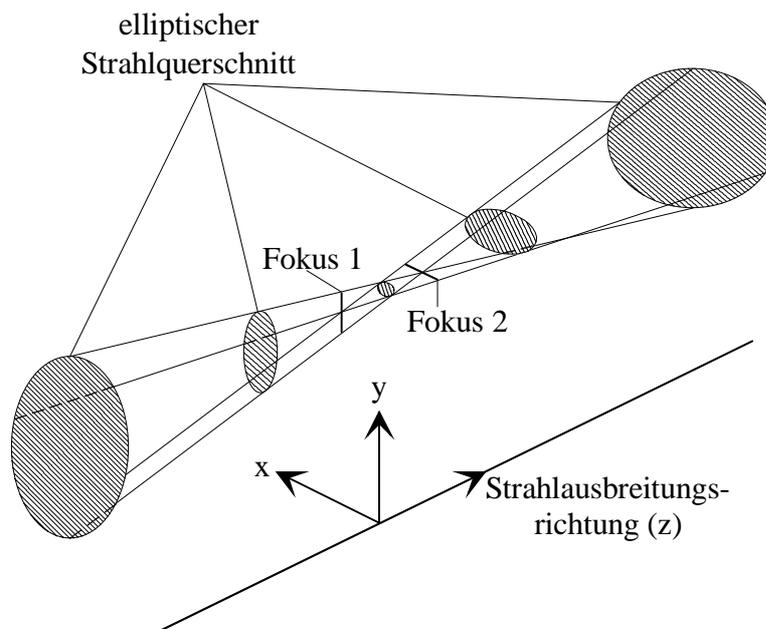


Abb. 6.12: Erzeugung eines elliptischen Strahlprofils durch Astigmatismus, welcher z.B. bei Fokussierung mittels eines Hohlspiegels auftritt, wenn der zu fokussierende Strahl schräg zur optischen Achse des Spiegels auftritt. Die Fokuspunkte 1 und 2 der Richtungen  $x$  und  $y$  des Strahlquerschnitts sind in der Strahlenausbreitungsrichtung  $z$  räumlich voneinander getrennt.

Der bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Diodenlaserexperimenten in der Umgebung des theoretischen Probenfokus aufgetretene Astigmatismus ließ sich mit Hilfe eines in den Strahlengang eingekoppelten HeNe-Laserstrahls hervorragend sichtbar machen. Der Abstand der beiden Fokuspunkte voneinander in Strahlenausbreitungsrichtung betrug demnach ca. 10 cm. Darüber hinaus waren auf diese Weise in der Nähe der Fokuspunkte mindestens zwei

räumlich voneinander getrennte Intensitätsmaxima innerhalb des Strahlprofils zu erkennen. Beide Effekte ließen sich ebenfalls für die Diodenlaserstrahlung nachweisen (s. die Abb. 6.13 und 6.14). Trotz dieser offensichtlichen Abweichungen der Form des realen Querschnitts von der idealen *Gaußschen* Strahlform wurden die Strahlradien aus den Ergebnissen von *Knife-Edge*-Messungen bestimmt, um einen ungefähren Wert für die Querschnittsfläche zu erhalten und absolute Strahlungsintensitäten abschätzen zu können.

Die Vermessung des Strahlquerschnitts wurde für die Laserdiode 310-5-7 (eingestellte Emission im Bereich der 2D-Gittergasabsorption von <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> auf NaCl(001)) an zwei verschiedenen, in Strahlausbreitungsrichtung 2 cm voneinander entfernten Orten  $z_1$  und  $z_2$  in der Umgebung der Position vorgenommen, an der sich während der Diodenlasereperimente am CO<sub>2</sub>-NaCl(001) das Substrat befand. Diese Position ließ sich auf 2 bis 4 cm genau angeben. Abb. 6.13 zeigt für  $z_1$  und  $z_2$  neben der Meßgröße  $P_x$  bzw.  $P_y$  als Funktion von  $x$  bzw.  $y$  nach Glg. (6.2) die daraus numerisch abgeleitete „differentielle“ Leistung  $\Delta P_x/\Delta x$  bzw.  $\Delta P_y/\Delta y$ .

Die Kurven für  $z_1$  und  $z_2$  unterscheiden sich kaum voneinander unterscheiden. Die Strahlausdehnung ist in beiden Fällen in  $x$ -Richtung erheblich größer als in  $y$ -Richtung, was auf den angesprochenen Astigmatismus zurückgeführt wird. Zusätzliche Tests ergaben, daß die vorgestellten Ergebnisse im Bereich des 1. Fokuspunktes (in Strahlausbreitungsrichtung gesehen) des astigmatismusverzerrten Strahls erhalten wurden. Für die  $x$ -Richtung (Abb. 6.13 oben) ist eine signifikante Asymmetrie zu erkennen. Scheinbar existieren sowohl in  $x$ - als auch in  $y$ -Richtung mehr oder weniger intensive Nebenmaxima. Es sei jedoch angemerkt, daß die Kleingenposition auf 0.05 mm genau eingestellt und die Strahlungsleistung auf 5 w.E. genau gemessen werden konnte. Damit erhält man am Maximum der differentiellen Leistung einen quadratisch gemittelten absoluten Fehler von 120 w.E. ( $\Delta P_x/\Delta x$ ) bzw. 595 w.E. ( $\Delta P_y/\Delta y$ ). Zur Veranschaulichung wurde aus den Daten für  $z_1$  in Abb. 6.13 gemäß Glg. (6.4) ein Strahlprofil erzeugt (s. Abb. 6.14).

Die Bestimmung der Strahlradien mittels Glg. (6.7) ergab im Mittel in guter Übereinstimmung mit der direkten Ablesung der  $e^{-2}$ -I<sub>0</sub>-Punkte aus Abb. 6.14 die Werte  $\mathbf{R}_x = (1.8 \pm 0.1) \text{ mm}$  und  $\mathbf{R}_y = (0.40 \pm 0.05) \text{ mm}$ . Der zweite Werte liegt nur um  $\frac{1}{3}$  über dem minimalen Strahlradius  $R_0$  gemäß Glg. (6.8), was einem sehr kleinen M<sup>2</sup>-Wert für die  $y$ -Richtung entspricht. Die Querschnittsfläche beträgt damit  $\mathbf{A} = \pi \cdot \mathbf{R}_x \cdot \mathbf{R}_y = (2.3 \pm 0.3) \text{ mm}^2$ . Nimmt man eine Gesamtleistung  $P_{\text{ges}}$  von 1.0 mW an, so errechnet sich die mittlere Strahlungsintensität auf der Probe bei einem Einfallswinkel von 45° und einem Anteil von  $(1 - e^{-2})$  zu  $266 \text{ W m}^{-2}$ . Die aufgeführten Ergebnisse wurden ohne eine detaillierte Überprüfung auf die Diode 310-4a-19d übertragen.

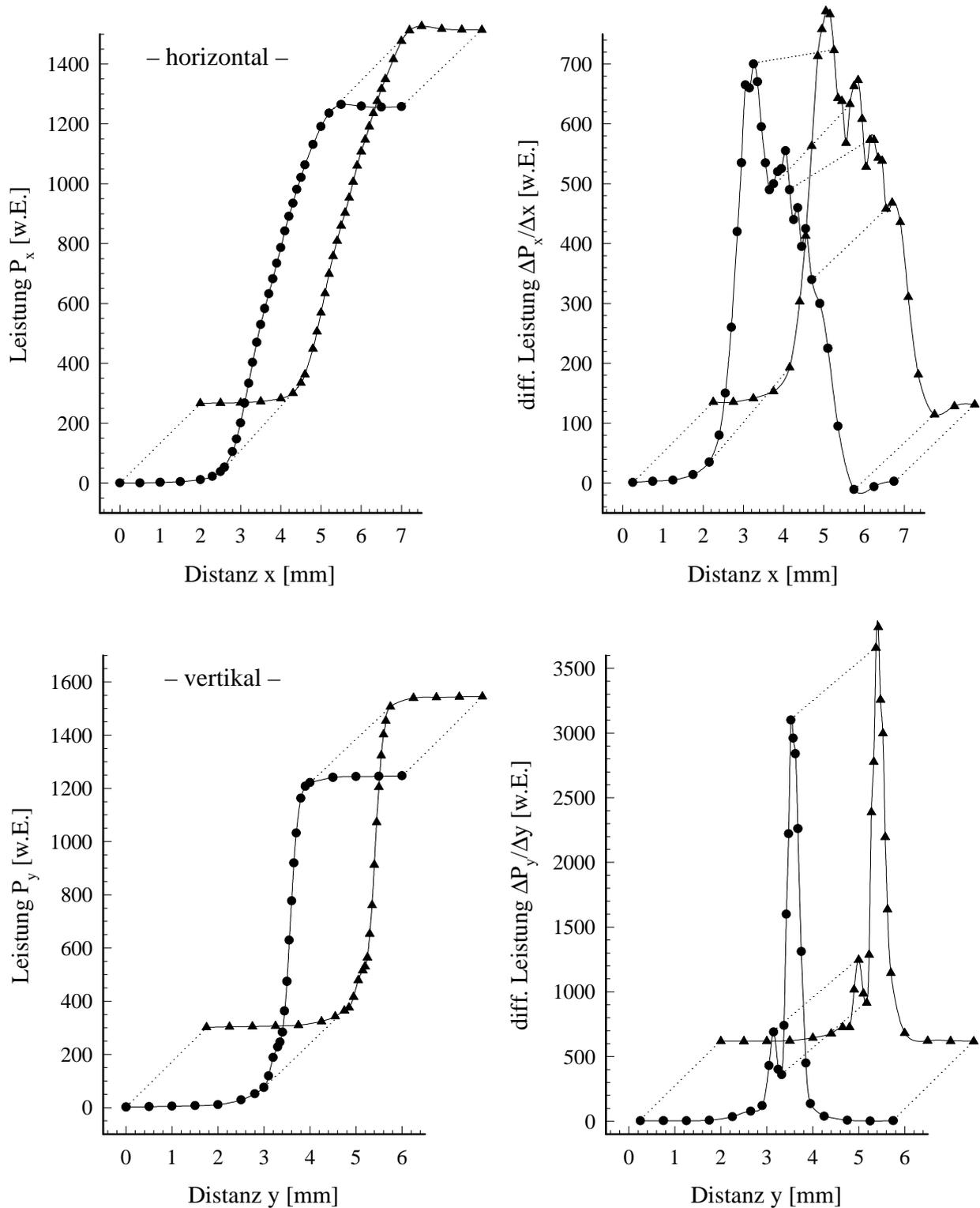


Abb. 6.13: Integrale (links) und differentielle (rechts) Leistung der emittierten Strahlung der Diode 310-5-7 bei ca.  $2278 \text{ cm}^{-1}$  an zwei Positionen (versetzt dargestellt, symbolisiert durch  $\perp$  für  $z_1$  und  $\text{S}$  für  $z_2$ ) im Bereich des „Proben“-Fokus, gemessen nach der Knife-Edge-Methode in horizontaler ( $x$ ) und vertikaler ( $y$ ) Richtung. Die Messposition  $z_2$  wurde ausgehend von  $z_1$  durch Verschiebung der Klinge um 2 cm in Richtung des sich ausbreitenden Laserstrahls eingestellt. Einige korrespondierende Punkte sind durch gepunktete Linien miteinander verbunden.

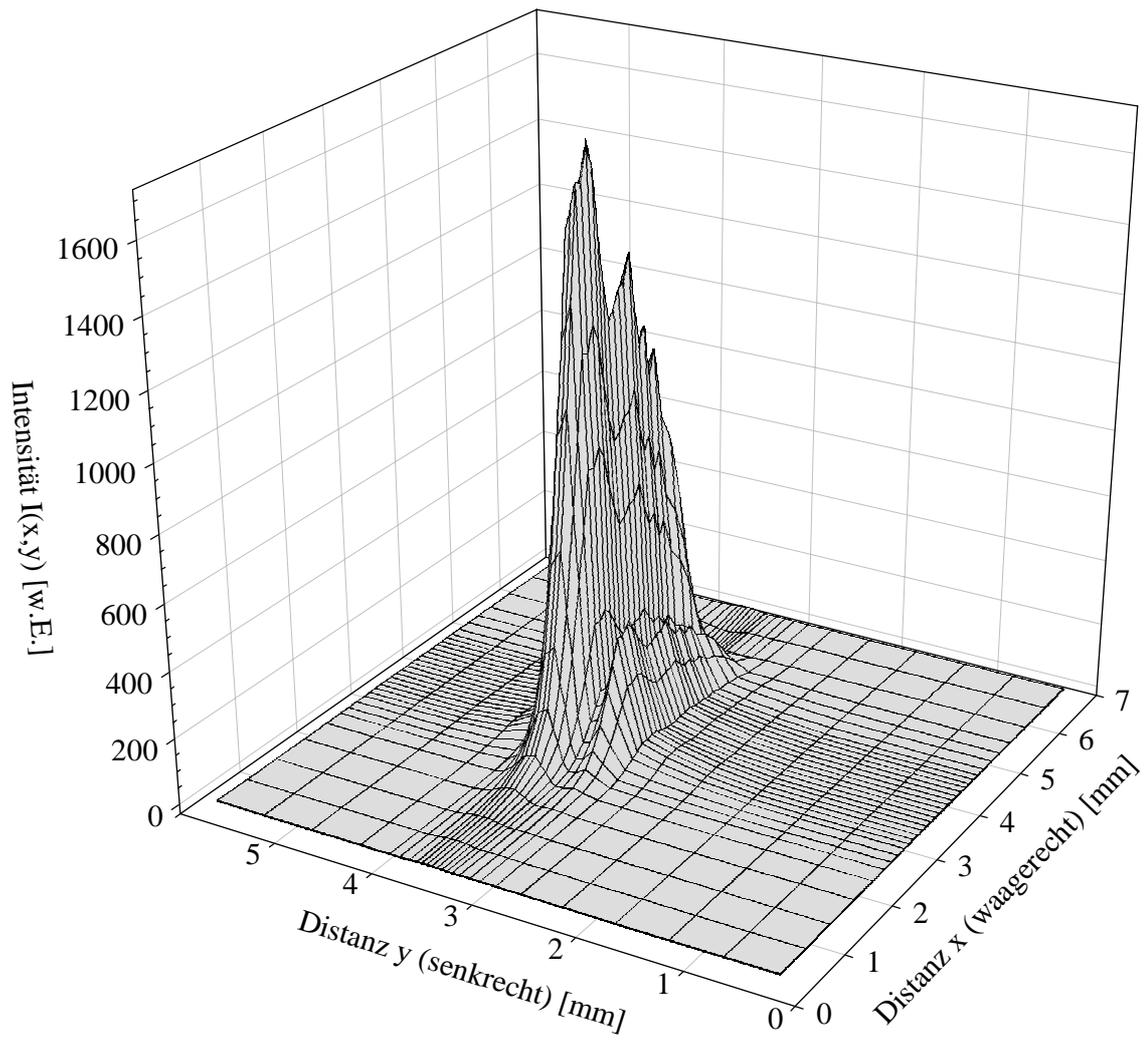


Abb. 6.14: Strahlprofil im Bereich des „Proben“-Fokus, berechnet aus einem der Datensätze aus Abb. 6.13 ( $z_1, 1$ ) unter der Annahme, daß  $I(x,y) = f(x) \cdot g(y)$  gilt (s.o.).

## 6.2 Diodenlaserspektroskopie an der $\nu_2$ -Knickschwingung der Monolage

Die Experimente mit dem Diodenlaserspektrometer an der  $\nu_2$ -Knickschwingung von  $\text{CO}_2$  adsorbiert auf  $\text{NaCl}(001)$  bei Monolagenbedeckung wurden ausschließlich mit der Laserdiode 248-2m-32 durchgeführt. Die Monolagen wurden an einem *in-situ* im UHV bei etwa 80 K gespaltenen  $\text{NaCl}$ -Einkristall präpariert, indem mittels Kapillare nacheinander auf Vorder- und Rückseite des Kristalls dosiert wurde. Der Gesamtdruck im Rezipienten  $p_{\text{IM}}$  fiel nach kurzer Zeit stets unter  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar, so daß die Adsorption von überschüssigem  $\text{CO}_2$  auf der vollen Monolage beim Herunterkühlen des Kristalls weitgehend vermieden wurde. Ein Nachteil dieser Art der Adsorbatpräparation ist gerade bei Messungen mit dem Diodenlaserspektrometer, daß der Kristall zwischenzeitlich um ca.  $180^\circ$  gedreht werden muß, um die Rückseite zu belegen (vgl. Abb. 2.1). Die Ausgangsposition läßt sich bestenfalls bis auf  $0.5^\circ$  genau reproduzieren, weshalb die transmittierte Strahlungsintensität evtl. geringfügig gegenüber dem Referenzspektrum verändert wird. Das trägt zur Verschlechterung der Basislinienstabilität in den erzeugten Transmissionsspektren bei und erschwert die auszuführende Basislinienkorrektur zusätzlich.

Die  $\nu_2$ -Spektren (s. Abb. 6.15) wurden in Transmissionsgeometrie als Funktion der Temperatur sowohl in aufsteigender als auch in absteigender Richtung aufgezeichnet. Wegen der Begrenzung des jeweiligen Abstimmereiches der Diode auf wenige  $\text{cm}^{-1}$  mußten die Absorptionen A bis D einzeln vermessen werden. Außerdem konnte während einer Meßreihe nicht zwischen s- und p-Polarisation gewechselt werden, denn nach jeder Verkipfung der Dreispiegelanordnung zur Polarisationsdrehung (s. Abb. 2.12) war eine Neujustierung erforderlich, und anschließend mußte der Strahlengang durch zeitaufwendige Spülung mit trockenem  $\text{N}_2$  von störendem  $\text{CO}_2$ -Gas befreit werden (vgl. Abschnitt 2.3.6). Um die hier präsentierten Daten zu sammeln, wurden die Messungen auf insgesamt acht Meßtage verteilt. Wegen der Multimodenemission der Laserdiode war der Einsatz des Monochromators notwendig. Um trotzdem das maximale Abstimmintervall der gewählten Lasermode auszunutzen, wurde das Beugungsgitter während eines Scans mit Hilfe des Schrittmotors nachgeführt. Infolge der gleichzeitig auftretenden Schwankungen bzw. Verschiebungen der Laseremissionsfrequenzen entsprach die Monochromatorstellung zeitweilig nicht mehr dem Maximum des Intensitätsprofils der gewählten Mode, sondern einer Position auf der Flanke. Das führte in einem Teil der Spektren zu störenden Peaks, in Abb. 6.15 gut zu erkennen in s-Polarisation. Im Fall der Absorption A waren die Störpeaks in den bei höheren Temperaturen aufgezeichneten Spektren (oberhalb von 30 K in s, oberhalb von 50 K in p) so intensiv, daß keine vernünftige graphische Darstellung möglich war und keine Bestimmung der Halbwertsbreiten (s. Abb. 6.17) durchgeführt werden konnte.

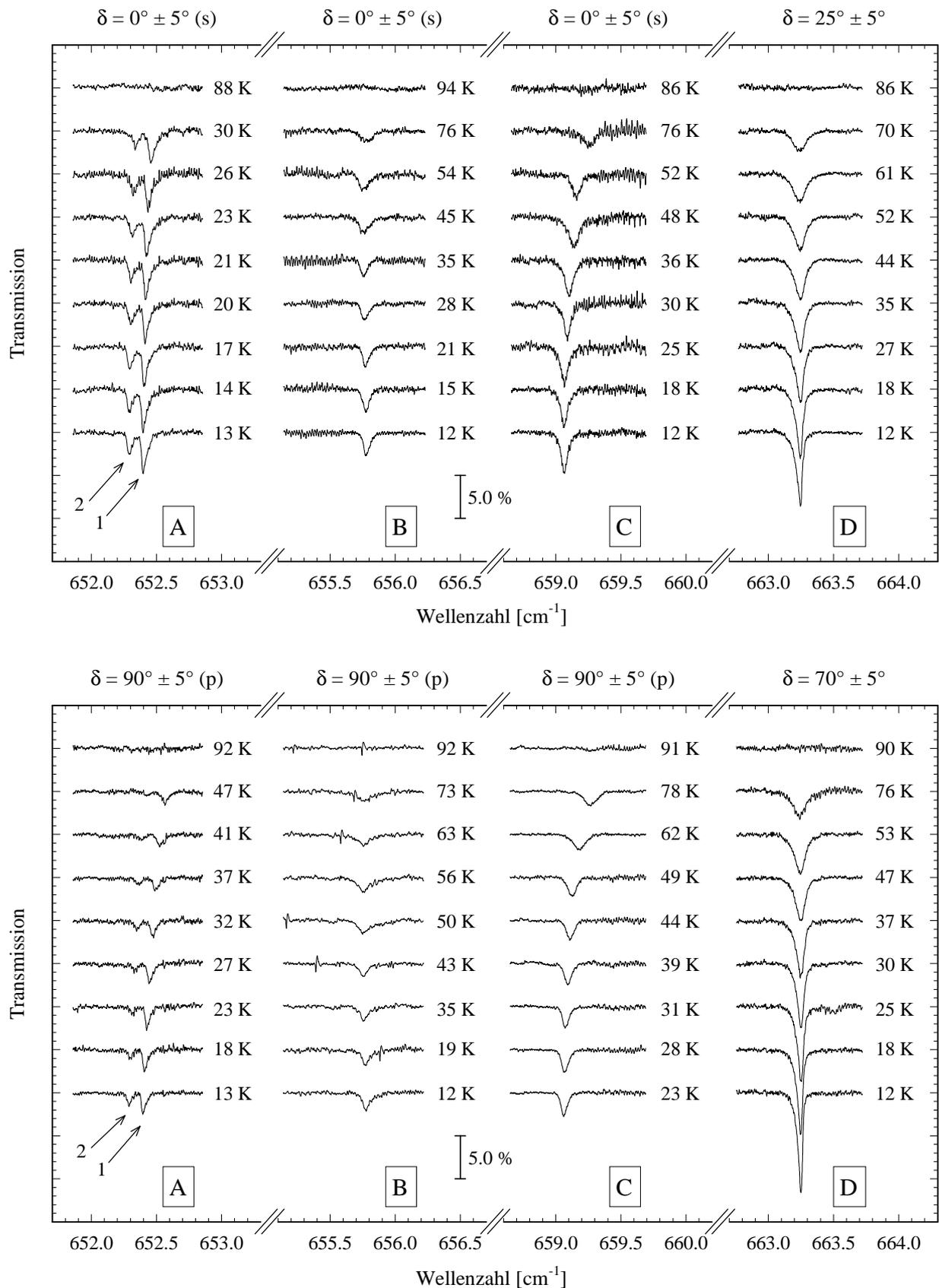


Abb. 6.15: Ausgewählte Spektren der  $\nu_2$ -Absorptionen A bis D der Monolage  $\text{CO}_2$ - $\text{NaCl}(001)$  als Funktion der Temperatur (UHV-Kristall, Kapillardosierung, Basisdruck unter  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar, Transmissionsgeometrie,  $\alpha = 50^\circ \pm 2^\circ$ ). Oben: s-Pol. (A bis C) und  $\delta = 25^\circ$  (D), unten: p-Pol. (A bis C) und  $\delta = 70^\circ$  (D), Polarisation jeweils  $\pm 5^\circ$ .

Deutlich ist die in den Abschnitten 5.1.1 und 5.1.3 diskutierte, noch nicht verstandene Feinaufspaltung der Komponente A des  $\nu_2$ -Multipletts zu erkennen. Allerdings sind hier im Gegensatz zu den ATR-Experimenten auch bei den tiefsten erreichten Temperaturen nur zwei Maxima zu identifizieren (vgl. Abb. 5.6). Beide Banden sind asymmetrisch, was auf die Superposition von jeweils mindestens zwei scharfen Peaks hindeutet. Eine unzureichendes spektrales Auflösungsvermögen des Diodenlaserspektrometers ist als Ursache für die Unterscheidbarkeit von nur zwei Banden auszuschließen, wie anhand der Breite der simultan aufgezeichneten Referenzgasbanden in Abb. 6.7 von weniger als  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  zu sehen ist. In Übereinstimmung mit Ergebnissen von Kühnemuth [30] shiften die Absorptionen A (1 und 2) und C (Außer-Phase-Moden) mit sinkender Temperatur zu kleineren Wellenzahlen, während sich die Positionen der Absorptionen B und D (In-Phase-Moden) praktisch nicht verändern (s. Abb. 6.16).

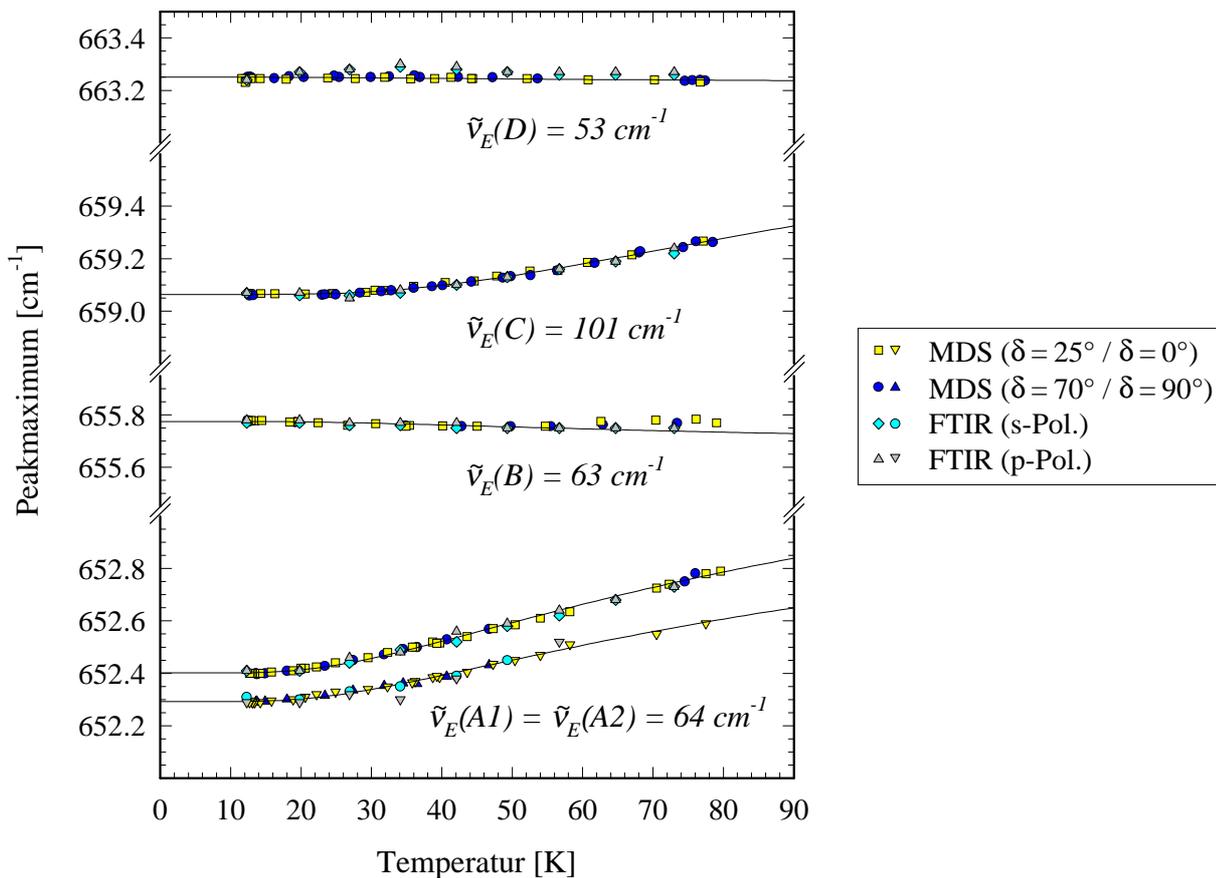


Abb. 6.16: Peakfrequenzen aus den gemessenen  $\nu_2$ -Diodenlaserspektren der Monolage  $\text{CO}_2$ - $\text{NaCl}(001)$  als Funktion der Substrattemperatur (vgl. Abb. 6.15). Helle Symbole:  $\delta = 0^\circ$  (s-Pol.) und  $\delta = 25^\circ$ , dunkle Symbole:  $\delta = 90^\circ$  (p-Pol.) und  $\delta = 70^\circ$  ( $\pm 5^\circ$ ). Die durchgezogenen Linien sind angepaßte Kurven nach Glg. (4.76) für  $\tilde{\nu}_M$ . Zum Vergleich sind Daten eingezeichnet, die mit dem Bruker IFS 120 HR an dem für die ATR-Messungen benutzten  $\text{NaCl}$ -Kristall (s. Abschnitt 5) erhalten wurden.

Die Peakpositionen lassen sich aus den Diodenlaserspektren unter Berücksichtigung des abgeschätzten Auflösungsvermögens und der erreichbaren Wellenzahlgenauigkeit (jeweils ungefähr  $0.005 \text{ cm}^{-1}$ ), abhängig von der Basislinienstabilität, auf  $0.01$  bis  $0.02 \text{ cm}^{-1}$  genau bestimmen. Im Rahmen dieser Fehlergrenze sind die Positionen im gesamten untersuchten Temperaturbereich bei s- und p-Polarisation identisch, lediglich im Fall der besonders gut auszuwertenden Spektren der Komponente D scheint sich eine auf inhomogene Effekte zurückzuführende Abweichung in der Größenordnung von  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  zu bestätigen. In dieses Bild paßt, daß in  $\nu_2$ -Spektren, die am für die ATR-Experimente benutzten NaCl-Einkristall mit dem FTIR-Spektrometer *Bruker IFS 120 HR* aufgezeichnet wurden, für Bande D eine im Vergleich zu Abb. 6.15 um bis zu  $0.04 \text{ cm}^{-1}$  größere Absorptionswellenzahl gefunden wurde (s. Abb. 6.16), während die Positionen der übrigen Komponenten sehr gut mit denen aus den Diodenlaserspektren übereinstimmen. Dabei ist anzumerken, daß es bei den hier angesprochenen ATR-Experimenten (vgl. dazu Anhang A.1) aufgrund des beim Herunterkühlen nicht zu vernachlässigenden CO<sub>2</sub>-Restgasdrucks zu einer Adsorption von zusätzlichem CO<sub>2</sub> auf der mittels integraler Dosierung präparierten Monolage kam, so daß inhomogene Effekte durchaus zu erwarten waren.

Die Tatsache, daß die Banden A1 und A2 mit sinkender Temperatur annähernd parallel zu kleineren Wellenzahlen shiften (ihr Abstand verringert sich von knapp  $0.2 \text{ cm}^{-1}$  auf etwas mehr als  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ ), ist ein Indiz dafür, daß sie der gleichen kollektiven Adsorbatschwingung zuzuordnen sind, d.h. keine der Banden sollte das Resultat einer Defektplatzadsorption sein.

Die Genauigkeit der aus den Diodenlaserspektren ermittelten Halbwertsbreiten der  $\nu_2$ -Absorptionen A (1 und 2) bis D, dargestellt als Funktion der Substrattemperatur in Abb. 6.17, ist offensichtlich geringer als die der Peakpositionen. Das gilt besonders für die Banden B und C (Genauigkeit von  $0.04$  bis  $0.05 \text{ cm}^{-1}$ ). Zu begründen sein dürfte das in erster Linie mit der mehrfach erwähnten Instabilität der Basislinien sowie mit den daraus resultierenden, praktisch nicht vermeidbaren Fehlern bei der Basislinienkorrektur. Alle Banden werden mit sinkender Temperatur deutlich schärfer, wobei geringe Unterschiede zwischen den Halbwertsbreiten für verschiedene Polarisationsrichtungen aufzutreten scheinen. Die minimalen FWHM-Werte wurden bei den Komponenten A und D (jeweils  $\delta = 70^\circ \pm 5^\circ$ ) mit etwa  $0.04 \text{ cm}^{-1}$  gefunden.

Zur Erklärung der beobachteten Temperaturabhängigkeit müssen wie in Abschnitt 5.2 für die  $\nu_3$  angedeutet unterschiedliche Effekte diskutiert werden. Neben Phasenrelaxationsprozessen, die i.allg. sowohl Peakshifts als auch Linienverbreiterungen verursachen und evtl. durch die simultane Kopplung der betrachteten  $\nu_2$ -Mode an mehrere externe Moden hervorgerufen werden, sind dies vor allem strukturelle Modifikationen innerhalb der geordneten Monolage (insbesondere Modifikationen des Neigungswinkels  $\vartheta$  und des Azimuthwinkels  $\varphi_0$  der

Moleküle), wobei die für alle Moleküle gleichförmige Veränderung eines Parameters lediglich die Peakpositionen, nicht aber die Halbwertsbreiten beeinflusst. In diesem Zusammenhang ist der statische Shift  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{stat}}$ , der mit der Veränderung des Adsorptionspotentials unter Einbeziehung der statischen lateralen Wechselwirkungen zu begründen ist, vom dynamischen Shift  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{dyn}}$ , d.h. dem Shift infolge der veränderten dynamischen Schwingungskopplung, zu unterscheiden. Nach *Schönekas* [232] läßt sich  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{stat}}$  mit Hilfe der *Wilson-GF-Matrix-Methode* aus dem als Funktion von  $\vartheta$  und  $\varphi_0$  berechneten Adsorptionspotential abschätzen.  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{dyn}}$  für die  $\nu_3$  bzw. die  $\nu_2$  der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  wird in Abschnitt 7.1.2 bzw. 7.1.3 anhand von Spektrensimulationen in Abhängigkeit von  $\vartheta$  und  $\varphi_0$  bestimmt (eine tabellarische Zusammenstellung für  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{dyn}}$  ist in Anhang A.3 zu finden). An dieser Stelle wird lediglich gezeigt, daß die vorgestellten experimentellen Ergebnisse nicht allein mit Hilfe der einfachsten Form des Dephasing-modells nach *Persson et al.* (s. Abschnitt 4.5, Glg. (4.76)) zu deuten sind.

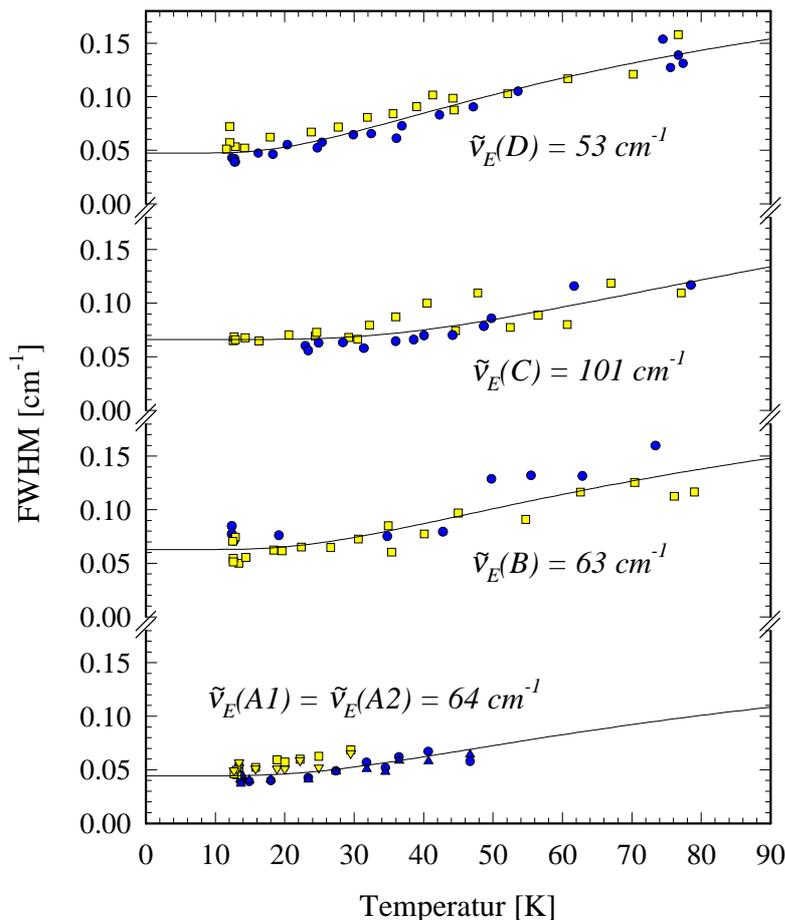


Abb. 6.17: Halbwertsbreiten aus den gemessenen  $\nu_2$ -Diodenlaserspektren d. Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  als Funktion der Substrattemperatur (vgl. Abb. 6.15). Helle Symbole:  $\delta = 0^\circ$  (s-Pol.) und  $\delta = 25^\circ$ , dunkle Symbole:  $\delta = 90^\circ$  (p-Pol.) und  $\delta = 70^\circ (\pm 5^\circ)$ . Die durchgezogenen Linien sind angepaßte Kurven nach Glg. (4.76) für  $\Gamma_{\text{tot}}$ .

Anhand von Glg. (4.76) wurden Kurven an die Meßdaten der Abbn. 6.16 und 6.17 angepaßt. Die Fits erfolgten getrennt für jede Bande, aber gemeinsam für s- und p-Polarisation. Für Position und Halbwertsbreite eines Peaks wurde die gleiche Wellenzahl  $\tilde{\nu}_E$  der externen Mode verwendet. Im einzelnen wurde  $\tilde{\nu}_E$  für die Komponenten A1, A2 und C anhand der Peakposition, für die Komponenten B und D wegen der schwachen Abhängigkeit der Position von T anhand der Halbwertsbreite bestimmt. Dabei wurde nicht berücksichtigt, daß nach dem Modell die Banden eines Korrelationsfelddoublets über die Kopplung an die gleiche äußere Schwingung zu beschreiben sind. Die erhaltenen Fitparameter sind in Tab. 6.1 zusammengestellt.

	A1	A2	B	C	D
$\tilde{\nu}_E$ [cm <sup>-1</sup> ]	64	64	63	101	53
$\tilde{\nu}_{T \rightarrow 0}$ [cm <sup>-1</sup> ]	652.40	652.29	655.78	659.06	663.25
$\Gamma_0$ [cm <sup>-1</sup> ]	0.044	0.044	0.063	0.066	0.047
$C_1$ [cm <sup>-1</sup> ]	1.226	0.994	- 0.126	1.321	- 0.029
$C_2$ [cm <sup>-1</sup> ]	0.179	0.179	0.234	0.345	0.248

Tab. 6.1: Ergebnisse der Anpassungen anhand von Glg. (4.76) an die Peakpositionen und Halbwertsbreiten aus den mit dem Diodenlaserspektrometer gemessenen  $\nu_2$ -Spektren der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) (vgl. Abb. 6.15).

Im Gegensatz zur Temperaturabhängigkeit der  $\nu_3$ -Schwingung, welche in Abschnitt 5.2 diskutiert wurde, gelingt hier die simultane Anpassung an die gemessenen Peakpositionen und Halbwertsbreiten recht gut, was angesichts der relativ großen Ungenauigkeit der Halbwertsbreiten nicht verwundert. In die Konstanten  $C_1$  und  $C_2$  aus Glg. (4.76) gehen drei verschiedene Größen ein, nämlich die anharmonische Kopplung  $\delta\tilde{\nu}$ , die Dämpfung  $\eta$  der Austauschmode (verbunden mit der Relaxationszeit  $\tau_E$ ) und die Verschiebung  $\Delta\Omega$  des betrachteten Peaks im Tieftemperaturlimit gegenüber der Singleton-Wellenzahl  $\tilde{\nu}_{0,y/z}$  (aus Isotopomerenmischungsexperimenten bzw. aus Spektrensimulationen) infolge der dynamischen Schwingungskopplung. Mit den Singleton-Wellenzahlen entsprechend den berechneten  $\nu_2$ -Spektren in Abb. 7.37 ( $\tilde{\nu}_{0,y} = 661.0$  cm<sup>-1</sup>,  $\tilde{\nu}_{0,z} = 655.5$  cm<sup>-1</sup>) nimmt  $\Delta\Omega$  die Werte - 3.10 cm<sup>-1</sup> (A1), - 3.21 cm<sup>-1</sup> (A2), - 5.23 cm<sup>-1</sup> (B), - 1.94 cm<sup>-1</sup> (C) und + 2.25 cm<sup>-1</sup> (D) an. Damit ergibt sich durch die Fits für jede Bande ein zweireihiges Gleichungssystem mit zwei Unbekannten, das einfach zu lösen ist.

$$C_1 = \frac{\delta\tilde{\nu}(\Delta\Omega^2 + \eta^2 - \delta\tilde{\nu}\Delta\Omega)}{\eta^2 + (\Delta\Omega - \delta\tilde{\nu})^2} \quad \wedge \quad C_2 = \frac{2(\delta\tilde{\nu})^2\eta}{\eta^2 + (\Delta\Omega - \delta\tilde{\nu})^2} \quad (6.9)$$

$$\Rightarrow \quad 0 = \eta^4 - \left(2\frac{C_1^2}{C_2} + \frac{C_2}{2}\right)\eta^3 + 2\Delta\Omega^2\eta^2 - \left(2\frac{C_1^2}{C_2} + \frac{C_2}{2}\right)\Delta\Omega^2\eta + \Delta\Omega^4$$

$$\wedge \quad \delta\tilde{\nu} = \frac{C_2 \cdot (\Delta\Omega^2 + \eta^2)}{2\eta \cdot C_1 + \Delta\Omega \cdot C_2}$$

Es zeigt sich, daß man bei der graphischen Auswertung für die Banden A1, A2 und C jeweils zwei reelle Lösungspaare ( $\eta$  und  $\delta\tilde{\nu}$ ) erhält (s. Tab. 6.2). Das zweite Lösungspaar ist durch einen sehr kleinen Wert für  $\eta$  gekennzeichnet, während  $\eta$  für das erste Lösungspaar nach dem Vergleich mit dem Modell des elastischen Kontinuums eine durchaus realistische Größenordnung hat (s. Abschnitt 4.5, Glg. (4.74)). Daher ist das erste Lösungspaar (fett gedruckt) als physikalisch sinnvoll zu favorisieren. Die Lösungen für die Banden B und D sind allesamt komplex. Setzt man für  $\tilde{\nu}_{0,y}$  statt  $661.0 \text{ cm}^{-1}$  den aus Isotopomerenmischungsexperimenten abgeleiteten Wert  $660.0 \text{ cm}^{-1}$  [29] bzw. den anhand von Spektrensimulationen bestimmten Werte  $661.8 \text{ cm}^{-1}$  (s. Abschnitt 7.1.1) ein, so bekommt man für Bande C eine nur geringfügig veränderte Dämpfungskonstante ( $\eta = 10.2 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $\eta = 9.5 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Ergebnisse für Bande B bleiben komplex. An der Problematik ändert sich nichts, wenn man den anhand der Position von Bande A1 oder A2 bzw. von Bande C bestimmten  $\tilde{\nu}_E$ -Wert ( $64$  bzw.  $101 \text{ cm}^{-1}$ ) wie nach dem Glg. (4.76) zugrunde liegenden Modell gefordert für die Anpassung an die Meßdaten der dem gleichen Korrelationsfelddublett zugeordneten Bande D bzw. Bande B vorgibt. Die Anpassung wird dabei insgesamt schlechter. Das bedeutet, daß das benutzte Modell hier an seine Grenzen stößt und die Temperaturabhängigkeit der Peakpositionen und Halbwertsbreiten in den  $\nu_2$ -Spektren der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  nicht erklären kann.

	A1		A2		C	
$\delta\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	<b>1.2</b>	2.0	<b>1.0</b>	1.4	<b>1.4</b>	4.1
$\eta [\text{cm}^{-1}]$	<b>16.3</b>	0.6	<b>10.1</b>	1.0	<b>9.9</b>	0.4

Tab. 6.2: Aus den Ergebnissen in Tab. 6.1 durch graphische Lösung des Gleichungssystems Glg. (6.9) für die Banden A1, A2 und C abgeleitete Werte für  $\delta\tilde{\nu}$  und  $\eta$ . Die Lösungen für die Banden B und D sind komplex. Zur Bestimmung von  $\Delta\Omega_{A-D}$  wurden die Singleton-Wellenzahlen  $\tilde{\nu}_{0,y} = 661.0 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu}_{0,z} = 655.5 \text{ cm}^{-1}$  eingesetzt.

Trägt man die Quotienten aus den gemessenen Frequenzshifts ( $\tilde{\nu}_M - \tilde{\nu}_{T \rightarrow 0}$ ) und Linienverbreiterungen ( $\Gamma_{\text{tot}} - \Gamma_0$ ), welche nach Glg. (4.77) unabhängig von der Substrattemperatur T sein sollten, gegen T auf (Abb. 6.18), so erkennt man aufgrund der relativ großen Streuung der Werte keine eindeutigen funktionellen Zusammenhänge. Unter Berücksichtigung der mit zunehmendem T wegen der im Mittel wachsenden Beträge von ( $\tilde{\nu}_M - \tilde{\nu}_{T \rightarrow 0}$ ) und ( $\Gamma_{\text{tot}} - \Gamma_0$ ) größer werdenden Genauigkeit scheint der Quotient für die Banden A1, A2 und C im Widerspruch zum Modell mit T anzusteigen, während er für Bande B offenbar von negativen Werten kommend gegen Null geht. Der Quotient von Bande D differiert bei nicht allzu tiefen Temperaturen kaum von Null. Gerade an Abb. 6.18 wird deutlich, daß im Fall der  $\nu_2$  weitere Experimente zur genaueren Ermittlung von  $\tilde{\nu}_M$  und  $\Gamma_{\text{tot}}$  erforderlich sind, denn bei den kleinen Absolutwerten von ( $\tilde{\nu}_M - \tilde{\nu}_{T \rightarrow 0}$ ) und ( $\Gamma_{\text{tot}} - \Gamma_0$ ) sind die relativen Fehlergrenzen besonders groß.

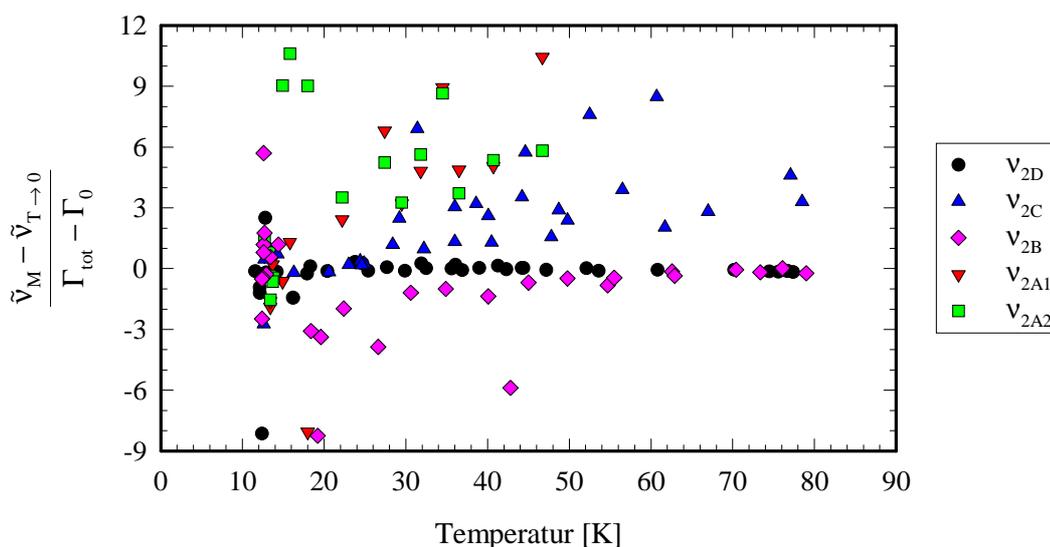


Abb. 6.18: Quotienten aus gemessenen Frequenzshifts ( $\tilde{\nu}_M - \tilde{\nu}_{T \rightarrow 0}$ ) und Linienverbreiterungen ( $\Gamma_{\text{tot}} - \Gamma_0$ ) nach den Abbn. 6.16 und 6.17 zur Überprüfung von Glg. (4.77).

Bereits angesprochen wurde die Asymmetrie der Banden A1 und A2 des  $\nu_2$ -Multipletts. In Abb. 6.19 ist zur Verdeutlichung eine Ausschnittsvergrößerung dieser Absorptionen aus Abb. 6.15 für  $T \approx 13$  K zu sehen. Zum Vergleich ist ein mit dem höchstauflösenden FTIR-Spektrometer aufgezeichnetes Spektrenpaar dargestellt, welches an demselben Kristall unter vergleichbaren Präparations- und Meßbedingungen, aber an einem anderen Meßtag aufgezeichnet wurde. Offensichtlich sind die Ergebnisse absolut vergleichbar, jedoch ist das SNR in den Diodenlaserspektren etwas besser, gleichzeitig sind die Halbwertsbreiten infolge des besseren spektralen Auflösungsvermögens etwas geringer. An die Daten wurden doppelt-sigmoidale Funktionen angefitet, die zur Beschreibung von asymmetrischen Banden geeignet sind.

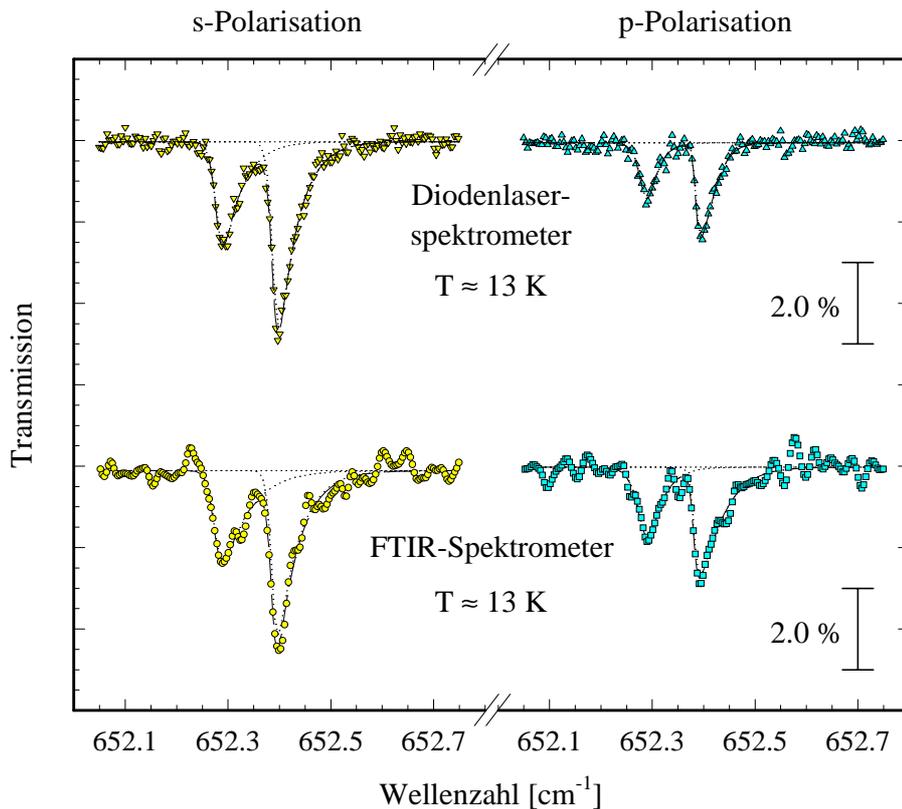


Abb. 6.19: *s*- and *p*-polarisierte Spektren im Bereich der niederfrequenten Komponente (A) des  $\nu_2$ -Quartetts, welches für die Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  erwartet wird. Die Ursache für die hier beobachtete Aufspaltung ist noch nicht verstanden. Wie man an den angefitteten Kurven erkennt, sind die Linienformen stark asymmetrisch.

Oben: Diodenlaserspektrometer MDS 1000, Diode 248-2m-32.

Unten: FTIR-Spektrometer Bruker IFS 120 HR, instr. Auflösung  $0.01\text{ cm}^{-1}$ .

Um beobachtete Asymmetrien quantitativ zu erfassen, kann in Anlehnung an die Stochastik das 3. zentrale Moment  $\mu_3$  der betrachteten, als Verteilung aufgefaßten Absorption gebildet werden. Als Beispiel wird hier die im ganzen untersuchten Temperaturbereich besonders gut zu verfolgende, ebenfalls asymmetrische Bande D des  $\nu_2$ -Multipletts verwendet. Zwecks Normierung wird  $\mu_3$  durch die dritte Potenz der Standardabweichung  $\sigma$ , deren Quadrat (die Varianz  $\sigma^2$ ) selbst das 2. zentrale Moment der Verteilung darstellt, geteilt. Der Ausdruck  $\mu_3/\sigma^3$  wird z.B. nach [298] als Schiefe bezeichnet. Die Auftragung der Schiefe der Absorption D des  $\nu_2$ -Multipletts gegen die Temperatur (Abb. 6.20) belegt, daß die Asymmetrie mit sinkender Temperatur zunimmt. Außerdem scheint der Verlauf der Schiefe für die beiden Polarisationen unterschiedlich zu sein.

Als Ursache für die Asymmetrie kommen in erster Linie inhomogene Effekte in Frage. Als Beispiel werden in Abschnitt 7.1.5 die Auswirkungen einer Größenverteilung adsorbierter

CO<sub>2</sub>-Cluster auf die Linienformen in den  $\nu_2$ -Spektren qualitativ diskutiert. I.allg. können natürlich auch asymmetrische Verteilungen struktureller (Neigungswinkel, Azimuthwinkel etc.) und molekularer Parameter (Singleton-Frequenzen) zu asymmetrischen Absorptionen führen. Inhomogene Verbreiterungen werden bei Temperaturerhöhung teilweise durch die stärker werden den Auswirkungen von Dephasing-Prozessen, welche näherungsweise homogene symmetrische Verbreiterungen hervorrufen, überdeckt, so daß eine Verringerung der Asymmetrie prinzipiell zu erklären ist. Zum jetzigen Zeitpunkt kann jedoch über die genauen Gründe für die hier beschriebenen experimentellen Resultate nur spekuliert werden.

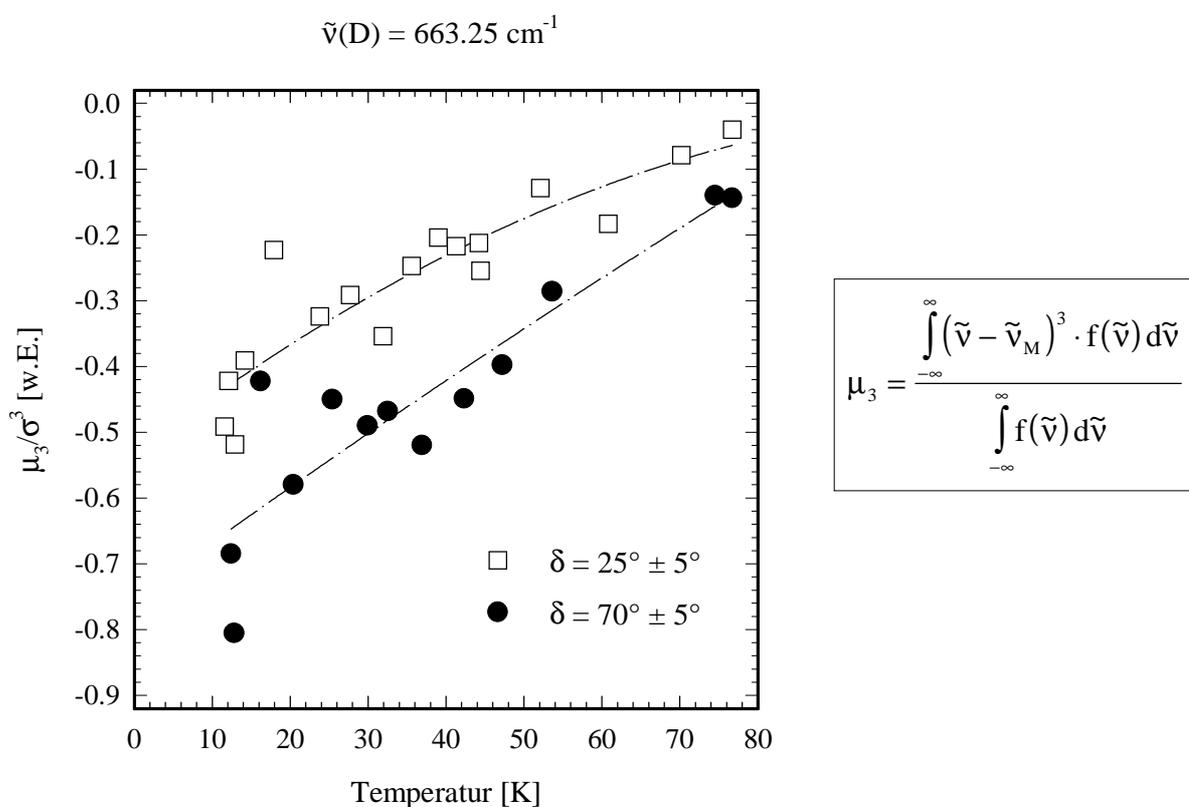


Abb. 6.20: Asymmetrie der hochfrequenten Komponente (D) des  $\nu_2$ -Quartetts in den Diodenlaserspektren der Monolage CO<sub>2</sub> adsorbiert auf NaCl(001) (vgl. Abb. 6.15): 3. zentrales Moment  $\mu_3$  dividiert durch die 3. Potenz  $\sigma^3$  der Standardabweichung als Funktion der Substrattemperatur.

Es bleibt festzuhalten, daß die Diodenlaserspektroskopie eine sinnvolle Ergänzung zur FTIR-Spektroskopie sein kann, wenn es darum geht, die Form von sehr scharfen IR-Absorptionen zu analysieren. Prinzipiell liefern beide Methoden die gleichen Informationen, wie anhand des Vergleichs von mit dem *MDS 1000* und dem *Bruker IFS 120 HR* unter vergleichbaren Meßbedingungen aufgezeichneten  $\nu_2$ -Spektren einer Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) in Abb. 6.21 noch einmal demonstriert wird. Das Signal/Rausch-Verhältnis in den Diodenlaserspektren ist

ähnlich gut oder besser als in den FTIR-Spektren. Mit einer geeigneten Laserdiode wird außerdem das spektrale Auflösungsvermögen des FTIR-Spektrometers *Bruker IFS 120 HR* übertroffen. Wesentlich aufwendiger als bei der FTIR-Spektroskopie sind allerdings die Vorbereitungen der Experimente, insbesondere die Auswahl von für die Spektroskopie einsetzbaren Lasermoden und die Justierung der optischen Komponenten, sowie die aufgrund der starken Basislinieninstabilitäten stets auszuführende Basislinienkorrektur. Die bei einer Basislinienkorrektur mit vielen Stützpunkten nicht völlig vermeidbare Willkür hat erhebliche Ungenauigkeiten bei der Bestimmung von Halbwertsbreiten und integralen Intensitäten zur Konsequenz. Um die zeitliche Stabilität der Laserintensität und der Emissionsfrequenz zu verbessern, muß vordringlich die elektronische Regelung der Diodentemperatur innerhalb der Laserkühlstation optimiert werden. Nachteilig auf die Einsetzbarkeit der Diodenlaserspektroskopie wirkt sich darüber hinaus die enge Begrenzung des jeweils kontinuierlich durchstimmbaren Frequenzbereiches aus. Eine Vergrößerung der Abstimmbereiche ist über eine simultan zur Abstimmung des Injektionsstromes durchzuführende Nachregelung der Diodentemperatur zu erzielen.

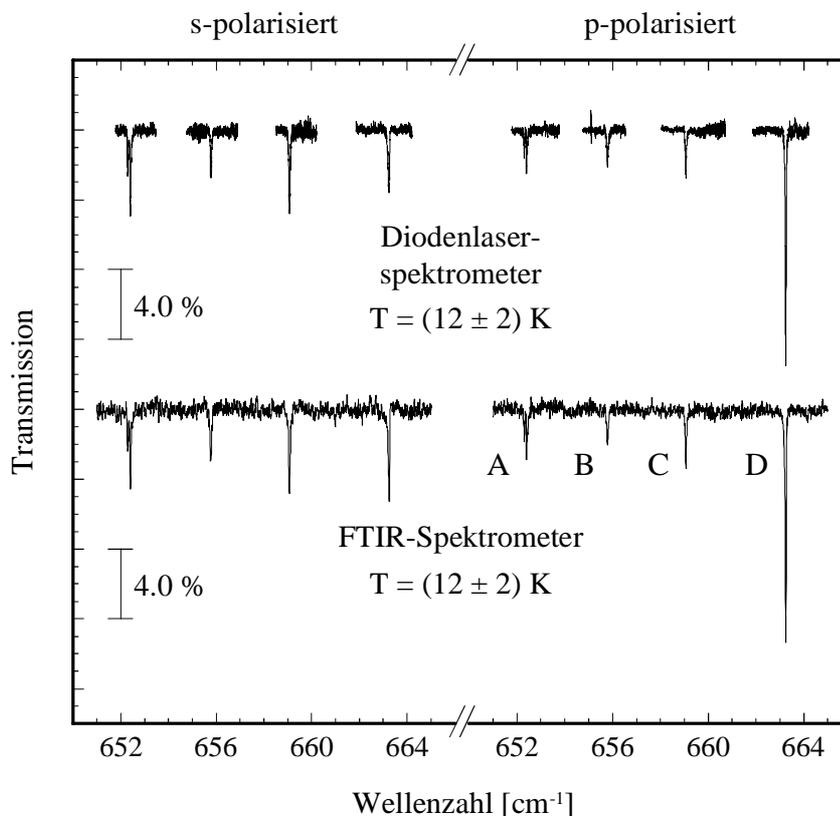


Abb. 6.21: Vergleich von mit dem FTIR-Spektrometer bzw. mit dem Diodenlaserspektrometer gemessenen IR-Spektren der kollektiven  $\nu_2$ -Knickschwingung einer Monolage von natürlichem  $\text{CO}_2$  adsorbiert auf  $\text{NaCl}(100)$  bei einer Temperatur von  $(12 \pm 2) \text{ K}$  (Transmissionsgeometrie, s- und p-Polarisation,  $\alpha = 50^\circ \pm 2^\circ$ ).

## 6.3 Messungen an der $\nu_3$ -Schwingung von CO<sub>2</sub>-NaCl(001)

### 6.3.1 Diodenlaserspektren der $\nu_3^-$ -Mode der Monolage

Die  $\nu_3$ -Spektren der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) sind weniger für die spektroskopische Untersuchung mit dem Diodenlaserspektrometer prädestiniert als die  $\nu_2$ -Spektren, da die  $\nu_3$ -Absorptionen breiter im Vergleich zu den kontinuierlich durchstimmbaren Frequenzbereichen der zur Verfügung stehenden Laserdioden sind. Die Folge sind noch größere Schwierigkeiten im Zusammenhang mit der Basislinienkorrektur. Ein Großteil der gemessenen  $\nu_3$ -Spektren ist so stark gestört, daß eine Bearbeitung nicht empfehlenswert erscheint. Trotzdem hat sich gezeigt, daß die Diodenlaserspektroskopie auch an der  $\nu_3$  prinzipiell möglich und sinnvoll ist und eine Reihe bemerkenswerter Resultate hervorzubringen vermag.

Die Problematik der Basislinienkorrektur ist in Abb. 6.22 veranschaulicht. Dort ist ein Transmissionsspektrum der Außer-Phase-Schwingung  $\nu_3^-$  der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) bei  $(12 \pm 2)$  K vor und nach der Bearbeitung zu sehen. Der als Substrat benutzte NaCl-Einkristall war der gleiche wie bei den in Abschnitt 5 vorgestellten ATR-Experimenten, so daß die Spektren unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen von ähnlicher Qualität sein sollten. Die Monolage wurde mittels Kapillardosierung auf beiden Kristallseiten bei ca. 78 K präpariert. Bei dieser Temperatur erfolgte vor der CO<sub>2</sub>-Dosierung auch die Aufzeichnung der Referenzspektren der unbedeckten Oberflächen. Um die Adsorption von zusätzlichem CO<sub>2</sub> auf der vollen Monolage zu vermeiden, wurde vor dem Einleiten der Kühlung der Probe auf 12 K der Abfall des IM-Druckes unter  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar abgewartet.

Die Bearbeitung des Spektrums wurde in mehreren Schritten durchgeführt. Nach der Wellenzahlkalibrierung analog zu Abb. 6.8 wurde zunächst versucht, die von einer störenden Interferenz hervorgerufene Welle über die Anpassung und Subtraktion einer Sinusfunktion zu eliminieren. Das gelang in diesem Fall recht gut (Abb. 6.22 Mitte). Die eigentliche Basislinienkorrektur wurde anschließend anhand der eingezeichneten Stützpunkte vorgenommen. Angesichts der Intensitätsunterschiede zwischen Referenz- und Samplespektrum abseits der eigentlichen CO<sub>2</sub>-Absorption auch nach Subtraktion der Welle erscheint die Annahme einer absoluten Ungenauigkeit der Transmission von 1 bis 2 % angebracht.

Zum Spektrum selbst ist zu sagen, daß die gemessene Peakposition  $2349.14 \text{ cm}^{-1}$  gut mit dem aus der Literatur bekannten Grenzwert  $2349.16 \text{ cm}^{-1}$  für tiefste Temperaturen übereinstimmt [22]. Die Halbwertsbreite beträgt  $0.28 \text{ cm}^{-1}$ , was ebenfalls mit der Literatur korrespondiert, jedoch etwas mehr ist als nach den ATR-Untersuchungen an der Monolage  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2\text{-NaCl}(001)$  in Abschnitt 5.1.2 für den benutzten NaCl-Kristall erwartet wird ( $0.22 \text{ cm}^{-1}$ ).

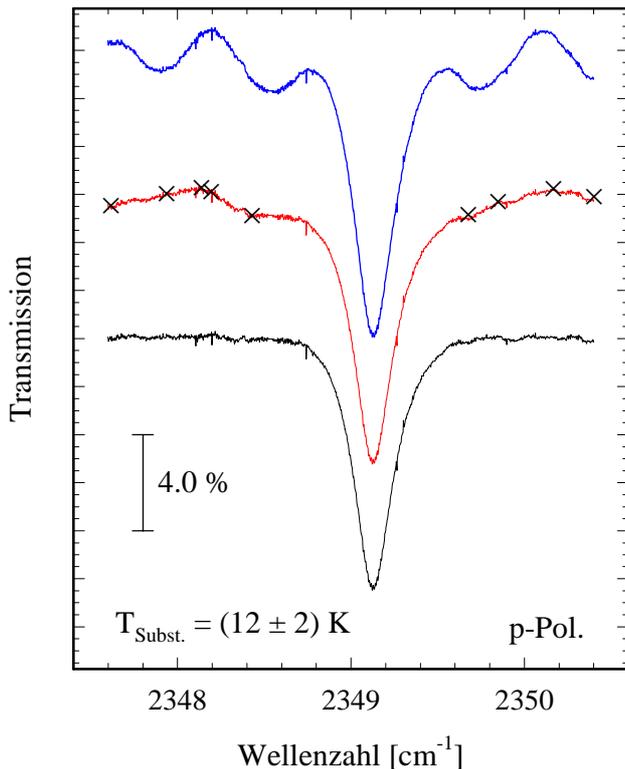


Abb. 6.22:

*Diodenlaserspektrum der  $\nu_3^-$ -Mode einer Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  im Ausgangszustand (oben), nach der Subtraktion einer Sinuswelle (Mitte) und nach der abschließenden Basislinienkorrektur (unten), aufgezeichnet bei  $T_{\text{Subst.}} = (12 \pm 2) \text{ K}$  (Adsorbatpräparation mittels Kapillardosierung bei etwa  $78 \text{ K}$  auf dem ATR-Kristall aus Abschnitt 5). Transmissionsgeometrie,  $\alpha = 50^\circ \pm 2^\circ$ ,  $p$ -Polarisation.*

Die integrale Absorption ist mit  $0.039 \text{ cm}^{-1}$  um etwa 20 % kleiner als der entsprechende Wert aus Tab. 5.1 für  $81 \text{ K}$  oder aus [18], was unter Berücksichtigung der in Abschnitt 5.2 präsentierten Ergebnisse (Abb. 5.9 unten) keineswegs allein mit einem Temperatureffekt zu erklären ist. Andere in Frage kommende Ursachen sind:

- Der tatsächliche Einfallswinkel war größer als  $50^\circ$ .
- Die Monolage war nicht vollständig ( $\theta < 1.0 \text{ ML}$ ).
- Die anregende Strahlungsintensität war so groß, daß es zu einer signifikanten Population des ersten angeregten Schwingungsniveaus kam.
- Die demonstrierte Basislinieninstabilität führte zu einer fehlerhaften, das Integral verkleinernden Basislinienkorrektur.

Im Rahmen der Meßgenauigkeit von  $\pm 2^\circ$  betrug der Einfallswinkel bei dem Experiment  $50^\circ$ . Eine genauere Überprüfung dieses Wertes ist nur mittelbar anhand des  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnisses der Absorption möglich. Wegen der erforderlichen Neujustierung mußte das zugehörige s-polarisierte Spektrum an einem zweiten Meßtag an einer neu präparierten Monolage aufgezeichnet werden, so daß trotz praktisch identischer Dosierungsprozedur keine genau gleiche Bedeckung sichergestellt war. Das so erhaltene basislinienkorrigierte  $\nu_3^-$ -Spektrenpaar ist in Abb. 6.23 dargestellt. Die Halbwertsbreite der Bande ist in s mit  $0.30 \text{ cm}^{-1}$  geringfügig größer als in p. Die integrale Absorption beträgt  $0.071 \text{ cm}^{-1}$  und ist damit um immerhin 15 % kleiner als nach Tab. 5.1 erwartet. Das  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis ergibt sich zu 1.84, was bei dem zur Oberfläche parallelen dynamischen Dipolmoment der  $\nu_3^-$ -Mode einem Einfallswinkel von etwa  $54^\circ$  entsprechen würde. Dieser Wert liegt knapp außerhalb der experimentellen Fehlergrenzen.

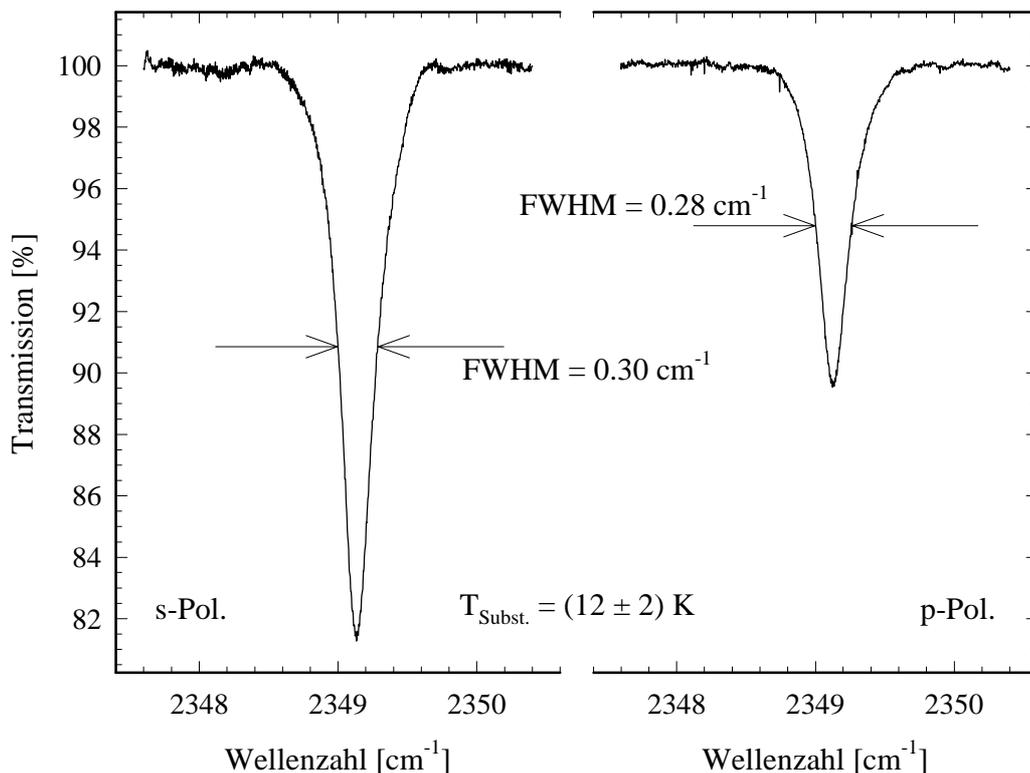


Abb. 6.23: Spektren der  $\nu_3^-$ -Mode einer Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) bei  $T_{\text{Subst.}} = (12 \pm 2) \text{ K}$ , gemessen mit dem Diodenlaserspektrometer (Diode 310-4a-19d) bei s- und p-Polarisation (ATR-Kristall aus Abschnitt 5, Transmissionsgeometrie,  $\alpha = 50^\circ \pm 2^\circ$ , Adsorbat präpariert mittels Kapillardosierung bei etwa 78 K).

Die genaue CO<sub>2</sub>-Bedeckung läßt sich im Nachhinein nicht mehr verifizieren, jedoch wurde die Präparationsprozedur vor den Diodenlasereperimenten einige Male unter FTIR-Kontrolle erfolgreich getestet. Eine zu hohe Strahlungsintensität als Ursache für die geringe

integrale Intensität in s- und p-Polarisation ist sehr unwahrscheinlich. Die Messungen erfolgten zwar ohne Verwendung des Monochromators, und der Chopper befand sich hinter der Probe, doch wurde die Laserintensität vor dem Erreichen der Probe durch insgesamt 7 Triacetat-Folien auf etwa 2 % des Ausgangswertes abgeschwächt. Eine fehlerhafte Basislinienkorrektur dürfte den stärksten Einfluß auf das gemessene Integral haben, da der größte Teil der Intensität im Fuß der Bande, welche einem Fit zufolge nahezu ideale *Lorentz*-Form hat, zu finden ist. Zum jetzigen Zeitpunkt kann keine abschließende Aussage über den Grund für die vergleichsweise geringe integrale Intensität der  $\nu_3^-$ -Mode in den Abbn. 6.22 und 6.23 getroffen werden.

### 6.3.2 Einstrahlung mit maximaler Laserleistung

Die Frage ist, ob die Intensität der von der Laserdiode maximal emittierten Strahlung ausreicht, um eine Veränderung in den Transmissionsspektren der  $\nu_3^-$ -Mode der Monolage zu bewirken, sei es durch reversible, signifikante Depopulation des Schwingungsgrundzustandes, die sowohl bei homogener als auch bei inhomogener Linienform zu einer Verminderung der Intensität bei gleichzeitiger Verbreiterung führt, oder durch irreversible Effekte, wie z.B. *Persistent Hole Burning* im Fall inhomogener Linienverbreiterung (vgl. Abschnitt 4.7).

Abb. 6.24 zeigt eine Serie von s-polarisierten Spektren der  $\nu_3^-$ -Mode bei Monolagenbedeckung und einer Temperatur von  $(12 \pm 2)$  K. Es sei angemerkt, daß sich das System hier wie auch bei den im folgenden diskutierten Experimenten unterhalb der Diffusionsschwelle befand. Ganz bewußt wurde hier keine abschließende Basislinienkorrektur vorgenommen, um Verfälschungen der Intensität so weit wie möglich zu vermeiden. Durchgeführt wurde lediglich die Subtraktion eines Spektrums von in  $\text{N}_2$  verdünnten  $\text{CO}_2$ -Resten. Die Instabilität der Transmission abseits der Absorptionslinie war bei dieser Messung stark ausgeprägt, offensichtlich veränderte sich aber im Gegensatz zu anderen Experimenten die Form der Basislinie mit fortschreitender Zeit nicht mehr wesentlich, so daß ein direkter Vergleich der nacheinander erhaltenen Spektren möglich ist. Bei dem obersten Spektrum („vorher“) handelt es sich um das Vergleichsspektrum, bei dessen Aufzeichnung analog zu Abb. 6.22 7 Triacetat-Folien vor der Probe positioniert waren (die Folien wurden innerhalb der für den Chopper vorgesehenen Box untergebracht, der Chopper selbst befand sich in der externen Detektorbox). Für die Aufzeichnung der drei unteren Spektren („nachher 1“ bis „nachher 3“) wurden die Triacetat-Folien

ebenfalls in die externe Detektorbox gesetzt. Auf diese Weise fiel auf die Probe die maximale Intensität, während die das InSb-Detektorelement erreichende Strahlung dem Vergleichsspektrum entsprach. Bei der Wellenzahl des  $\nu_3^-$ -Absorptionsmaximums ( $B$ ) wurde ohne Adsorbat am Detektor eine Spannung  $U_{\text{gem.}}$  von 0.32 V gemessen. Mit der Leistungscharakteristik des InSb-Elements in Abb. 6.1 ( $P_{\text{ges}}/\text{mW} = 0.0349 \cdot U_{\text{gem.}}/\text{V}$  im linearen Bereich der Kurve unterhalb von  $U_{\text{gem.}} \approx 1\text{V}$ ) und dem Abschwächungsfaktor  $(0.578)^7$  erhält man daraus eine Gesamtstrahlungsleistung  $P_{\text{ges}}$  von 0.52 mW. Dieser Wert ist als Minimalwert für die Strahlungsleistung an der Kristallrückseite zu verstehen, da die den Kristall transmittierende IR-Strahlung durch das IR-Austrittsfenster (Transmittivität einer KBr-Scheibe bei  $\alpha = 0^\circ$  etwa 90 %) und insgesamt sieben Goldspiegel (Reflektivität bei  $\alpha = 0^\circ$  etwa 98 %) zwischen Pumpstand und Detektor zusätzlich abgeschwächt wurde und die Justierung sicherlich nicht perfekt war.

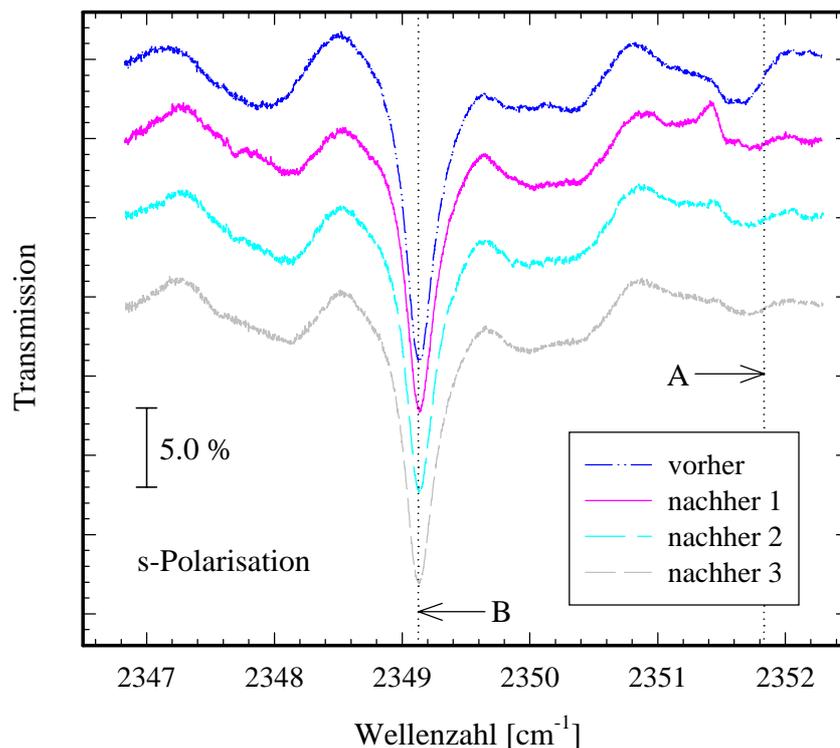


Abb. 6.24: Diodenlaserspektren der  $\nu_3^-$ -Mode von  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  bei Monolagenbedeckung und  $T_{\text{Subst.}} = (12 \pm 2)\text{K}$  (ATR-Kristall aus Abschnitt 5, Transmissionsgeometrie,  $\alpha = 50^\circ \pm 2^\circ$ , s-Pol., Adsorbat präpariert mittels Kapillardosierung bei ca. 78 K).

„vorher“: Vergleichsspektrum bei geringer Strahlungsleistung.

„nachher 1“: Messung mit  $P_{\text{ges}} \geq 0.52\text{ mW}$  nach 10 min Einstrahlung bei A.

„nachher 2“: Messung mit  $P_{\text{ges}} \geq 0.52\text{ mW}$  nach 10 min Einstrahlung bei B.

„nachher 3“: Messung mit  $P_{\text{ges}} \geq 0.52\text{ mW}$  nach 10 min Einstrahlung bei B.

Vor der Aufnahme des Spektrums „nachher 1“ wurde 10 min mit einer Mindestleistung von 0.68 mW bei einer Wellenzahl abseits der  $\nu_3^-$ -Absorption (A) eingestrahlt (bedingt durch die Emissionscharakteristik der Laserdiode war die Leistung hier größer als bei B). Ebenfalls jeweils 10 min wurde vor der Messung der Spektren „nachher 2“ und „nachher 3“ bei B, d.h. resonant, mit  $P_{\text{ges}} = 0.52$  mW eingestrahlt. Die drei unteren Spektren unterscheiden sich praktisch nicht voneinander, jedoch ist die maximale Absorption jeweils um etwa 1 % geringer als im Vergleichsspektrum „vorher“. Vermutlich handelt es sich dabei nicht um das Resultat einer reversiblen partiellen spektralen Sättigung, sondern um einen Alterungseffekt, denn zwischen den Spektren „vorher“ und „nachher 1“ mußte ca. 80 min lang darauf gewartet werden, daß während des Umsetzens der Folien in den Strahlengang des Spektrometers gelangtes  $\text{CO}_2$  wieder herausgespült wurde. Das Experiment wurde an einem anderen Meßtag wiederholt, indem zunächst mit hoher und anschließend mit geringer Strahlungsleistung gemessen wurde. Dabei konnte ein Intensitätsunterschied zwischen den Absorptionen vorher und nachher nicht bestätigt werden. Gleiches gilt für die Untersuchung der  $\nu_3^-$ -Mode bei p-Polarisation. Bei diesem Experiment betrug  $P_{\text{ges}}$  am Absorptionsmaximum wenigstens 0.62 mW. Offensichtlich sind sowohl thermische als auch resonante irreversible Effekte für die Monolage auszuschließen.

Um zu beurteilen, ob mit der benutzten Laserdiode eine partielle Depopulation des Schwingungsgrundniveaus der  $\nu_3^-$ -Mode zu erzielen ist, wird unter Vernachlässigung des in gekoppelten Systemen möglichen intermolekularen Energieaustausches und unter Annahme einer rein homogenen Linienform mit Glg. (4.94) die Besetzung des ersten angeregten Niveaus abgeschätzt. Dazu wird die *Rabi*-Frequenz  $|K|$  nach Glg. (4.93) bestimmt. Das Übergangsdipolmoment  $\left| \langle \vec{\mu}_{01}^{\nu_3^-} \rangle \right|$  der  $\nu_3^-$ -Mode ergibt sich mit den Glgn. (4.36) und (4.37) zu

$$\left| \langle \vec{\mu}_{01}^{\nu_3^-} \rangle \right|^2 = \frac{hc\epsilon_0}{2\pi^2 \tilde{\nu}_0^-} \cdot \sigma_{\text{int}}^- \quad (6.10)$$

Aus Glg. (4.55) erhält man mit  $A_s^{\text{int}}(\nu_3^-) = 0.083 \text{ cm}^{-1}$  für  $\alpha = 50^\circ$  (s. Tab. 5.1) den Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{\text{int}}^- = 1.27 \cdot 10^{-16} \text{ cm}$ . Mit  $\tilde{\nu}_0^- = 2349.15 \text{ cm}^{-1}$  folgt  $\left| \langle \vec{\mu}_{01}^{\nu_3^-} \rangle \right| = 6.94 \cdot 10^{-31} \text{ Cm}$ . Der Betrag der elektrischen Feldstärke läßt sich grob, d.h. ohne Berücksichtigung von Interferenzeffekten an der Oberfläche, aus der mittleren Intensität  $I_m$  der Strahlung bzw. aus der durch die Querschnittsfläche A tretenden Strahlungsleistung  $P_A$  gemäß Glg. (6.11) berechnen:

$$I_m = \frac{P_A}{A} = \frac{1}{2} c \epsilon_0 |\vec{E}_0|^2 \quad (6.11)$$

Für A wird der in Abschnitt 6.1.5 bestimmte elliptische Strahlquerschnitt (2.3 mm<sup>2</sup>) dividiert durch  $\cos\alpha$  eingesetzt. Nimmt man vereinfachend ein *Gaußsches* Strahlprofil an, so ist davon auszugehen, daß durch A ca. 86 % der Gesamtleistung  $P_{\text{ges}}$  (entsprechend einem Anteil  $1 - e^{-2}$ ) treten. Damit ergibt sich  $I_m$  zu 125 W/m<sup>2</sup> und  $|\vec{E}_0|$  zu 307 V/m. Der Vektor des elektrischen Feldes schließt mit dem dynamischen Dipolmoment der  $\nu_3^-$ -Mode in allen vier Adsorbatdomänen einen Winkel von 45° ein. Für die *Rabi*-Frequenz folgt somit  $|K| = 1.43 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ .

Bei Einstrahlung am Absorptionsmaximum ( $\nu = \nu_0$ ) und mit Einführung der longitudinalen und der transversalen Relaxationszeit  $T_1$  und  $T_2$  vereinfacht sich Glg. (4.94) zu

$$\rho_{22} = \frac{1}{2} \frac{T_1 T_2 |K|^2}{1 + T_1 T_2 |K|^2} \quad (6.12)$$

Nimmt man wie schon in Abschnitt 5.1.2 an, daß bei der Meßtemperatur von  $(12 \pm 2) \text{ K}$  die Phasenrelaxationszeit gegen unendlich geht, so kann man  $T_2 = 2 \cdot T_1$  ansetzen. Die longitudinale Relaxationszeit  $T_1$  beträgt unter Berücksichtigung der Breite der Absorptionen des Isotopomers <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O in Abb. 5.2 wenigstens 106 ps. Setzt man die aufgeführten Werte in Glg. (6.12) ein, so findet man eine Besetzung des angeregten Niveaus von nur **2.3 · 10<sup>-6</sup> %**, was unmöglich experimentell nachzuweisen ist. Falls die longitudinale Relaxationszeit dagegen nur durch Fluoreszenz und Phononenanregung bestimmt wird (zusammen 0.59 ms, vgl. Abschnitt 4.5), während  $T_2$  der Breite der Absorptionen bei geringen Strahlungsleistungen (0.05 cm<sup>-1</sup>) entspricht, so erhält man für  $\rho_{22}$  immerhin **10 %**. Bei merklicher Verringerung der Spitzenintensität sollte sich nach Glg. (4.96) die homogene Linienbreite von 0.05 cm<sup>-1</sup> auf 0.056 cm<sup>-1</sup> vergrößern. In Anbetracht der durchgeführten Experimente ist nicht zu entscheiden, ob es in der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) unter den beschriebenen experimentellen Bedingungen zu einer signifikanten spektralen Sättigung kommt. Die Breite der  $\nu_3^-$ -Absorption lag bislang stets deutlich über dem Wert von 0.05 cm<sup>-1</sup> für das verdünnte Isotopomer in Abb. 5.2, was noch nicht völlig verstanden ist und weitere Untersuchungen erforderlich macht.

### 6.3.3 Diodenlaserspektroskopie in ATR-Geometrie

Als Ergänzung zu den vorgestellten Experimenten in Transmissionsgeometrie wurden Diodenlaserspektren der  $\nu_3^-$ -Mode einer auf die gleiche Weise präparierten Monolage CO<sub>2</sub>-

$\text{NaCl}(001)$  in ATR-Geometrie gemessen. Dabei war eine besonders sorgfältige Justierung notwendig. Ein typisches Spektrum in s-Polarisation ist in Abb. 6.25 für eine Temperatur von ca. 73 K gezeigt. Die große Intensität der Absorption hat zur Folge, daß die Basislinieninstabilitäten weit weniger ins Gewicht fallen als in Transmissionsgeometrie. Die Halbwertsbreite der Absorption ist mit  $0.59\text{ cm}^{-1}$  um mehr als 10 % geringer, die maximale Intensität mit etwa 74 % ein wenig größer als der entsprechende Wert aus Tab. 5.1 (gemessen bei 81 K).

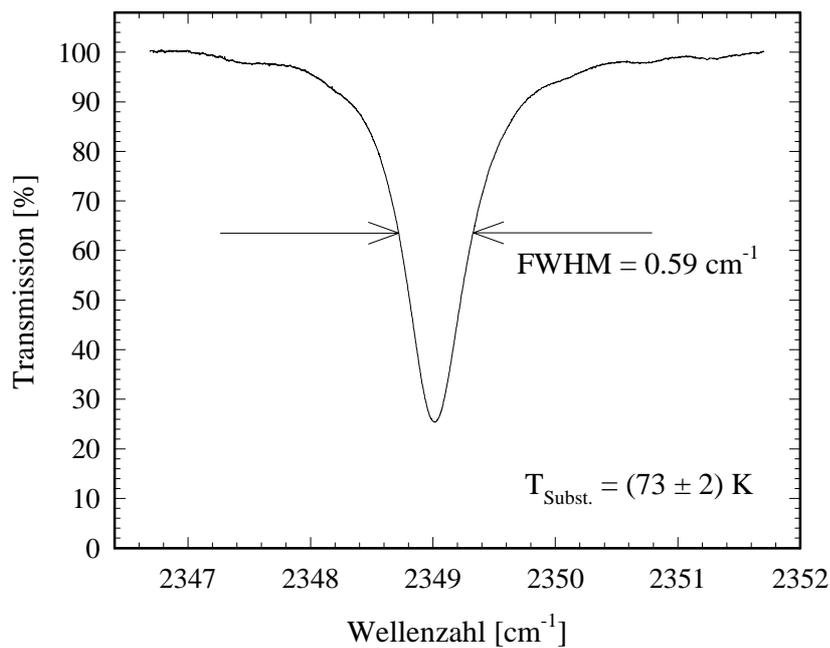


Abb. 6.25: ATR-Diodenlaserspektrum der  $\nu_3^-$ -Mode einer Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  ohne Basislinienkorrektur, aufgezeichnet bei  $T_{\text{Subst.}} = (73 \pm 2)\text{ K}$  (Adsorbatpräparation analog zu Abb. 6.22, gleicher  $\text{NaCl}$ -Kristall).  $\alpha^* = 45^\circ \pm 2^\circ$ , s-Polarisation.

Die Polarisationsabhängigkeit der  $\nu_3^-$ -Absorption (s. Abb. 6.26 für  $T = (12 \pm 2)\text{ K}$ ) deutet darauf hin, daß der Einfallswinkel  $\alpha^*$  bei dem Experiment kleiner als  $45^\circ$  war. Das  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis der Bande beträgt nach Anwendung von Glg. (4.85) etwa 5.6 entsprechend  $\alpha^* \approx 44^\circ$ . Allerdings ist die Umrechnung nach Glg. (4.85) infolge der Basislinieninstabilitäten besonders bei der intensiven Absorption in s-Polarisation fehlerbehaftet. Der Einfallswinkel auf die gesägte und polierte Eintrittsfläche des ATR-Kristalls (im Idealfall  $0^\circ$ , vgl. Abb. 4.17) konnte mit Hilfe des für die Justierarbeiten verwendeten HeNe-Lasers anhand des sichtbaren Rückreflexes bis auf  $0.5^\circ$  genau vermessen werden. Es ergab sich ein Wert von  $2.5^\circ$ , jedoch erfolgte die Rückreflexion in der Richtung, die einen Einfallswinkel von mehr als  $45^\circ$  auf der (001)-Fläche bedeuten würde. Geht man von der Richtigkeit des o.g.  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnisses aus, so war der Winkel  $\chi$  zwischen (001)- und (011)-Fläche notwendigerweise kleiner als  $45^\circ$ .

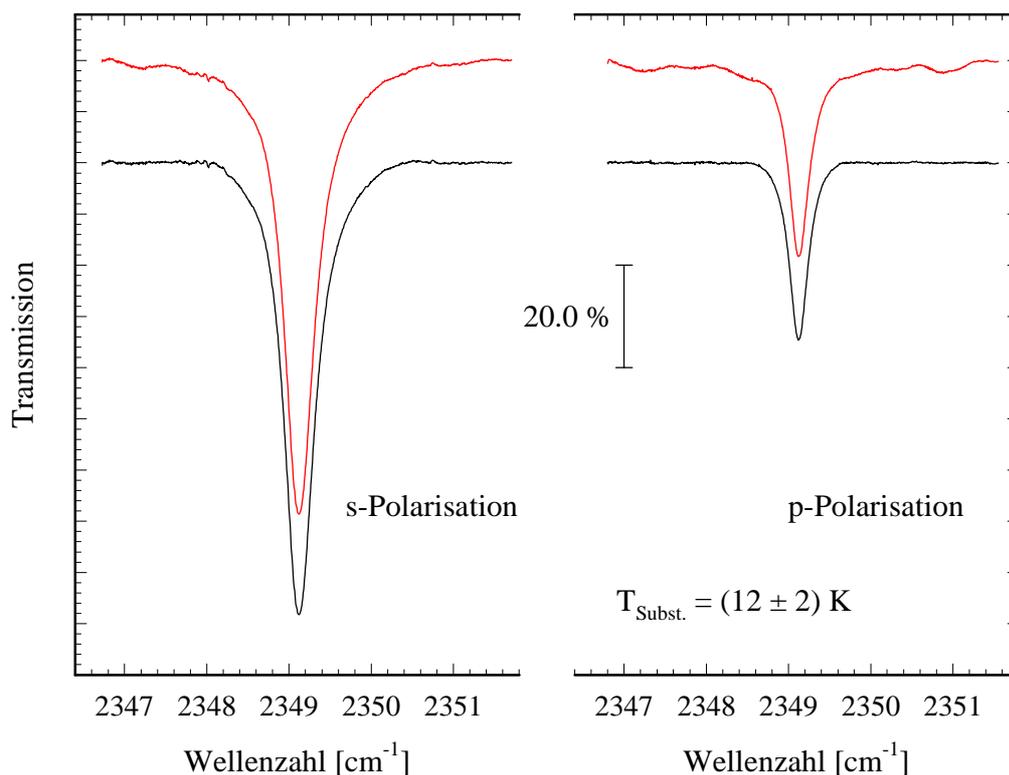


Abb. 6.26: ATR-Diodenlaserspektren der  $\nu_3^-$ -Mode einer Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  vor und nach der Basislinienkorrektur ( $T_{\text{Subst.}} = (12 \pm 2) \text{ K}$ , Adsorbatpräparation analog zu Abb. 6.22, gleicher  $\text{NaCl}$ -Kristall). *s*- und *p*-Polarisation,  $\alpha^* = 45^\circ \pm 2^\circ$ .

Auch in ATR-Geometrie wurde mit nicht abgeschwächter Laserintensität auf die  $\nu_3^-$ -Absorption der Monolage sowohl resonant als auch nicht resonant eingestrahlt. Eine Verringerung der Absorption war dabei trotz des verbesserten SNR's nicht nachzuweisen, obwohl in ATR-Geometrie die elektrische Feldstärke an der Oberfläche nach den Überlegungen in Abschnitt 4.6 für *s*-Polarisation deutlich gegenüber dem Wert in Transmissionsgeometrie vergrößert ist. Eindeutige Schlüsse bzgl. der Population des angeregten Schwingungsniveaus können nach wie vor nicht gezogen werden. Dazu müßte u.a. mit größerer Leistung eingestrahlt werden. Zur Bestimmung der Relaxationszeiten beitragen sollen in Zukunft auch bislang nicht erfolgreich verlaufene Doppelresonanzexperimente.

Eine thermische Beeinflussung des Adsorbates als mögliche Konsequenz der relativ intensiven Bestrahlung ist selbst in ATR-Geometrie nicht zu erwarten, wie anhand der folgenden Modellrechnung zu ersehen ist. Es wird angenommen, daß die gesamte das Adsorbat erreichende Strahlungsleistung  $P_{\text{ges}}$  (vereinfachend 1 mW) von der kontinuierlich bestrahlten Querschnittsfläche  $A$  ( $2.3 \text{ mm}^2 / \cos \alpha^*$ ) aus mittels Phononenanregung als Wärme in den Kristall übertritt und von dort aus über die Distanz  $\Delta x = 1 \text{ cm}$  durch eine gleich große Querschnittsfläche zum auf konstanter Temperatur befindlichen Probenhalter geleitet wird. Dabei befinde

sich das Adsorbat mit den obersten Schichten des Kristalls näherungsweise im thermischen Gleichgewicht. Im stationären Fall ist der sich einstellende Temperaturgradient linear, und mit dem Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten  $\chi$  von NaCl läßt sich die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen Probenhalter und Kristalloberfläche berechnen:

$$\Delta T = \frac{\Delta x}{\chi} \cdot \frac{P_{\text{ges}}}{A} \quad (6.13)$$

Bei 80 K beträgt Wärmeleitfähigkeit etwa  $0.35 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (s. Tab. 3.3), mit fallender Temperatur nimmt  $\chi$  sogar noch beträchtlich zu. Setzt man den Wert für 80 K ein, so ergibt sich  $\Delta T$  zu **0.09 K**, was praktisch vernachlässigbar ist.  $\Delta T$  dürfte noch kleiner werden, wenn man einen Wärmetransport an der Oberfläche berücksichtigt (z.B. über Oberflächen- oder Adsorbatphononen). Problematisch ist jedoch der Energieübertritt ausgehend von adsorbierten Molekülen, deren innere Schwingungen angeregt sind, in das Substrat („resonantes Heizen“), der direkt von der inneren Schwingung zum Kristall oder über den Umweg der niederenergetischen Adsorbatphononen erfolgen kann. Ist die Kopplung zwischen Adsorbat- und Substratphononen schwach und damit die Wärmeübergangswahrscheinlichkeit gering, so wird sich Energie in den Adsorbatphononen ansammeln, was einer Temperaturerhöhung gleichkommt.

### 6.3.4 Diodenlaserspektren des 2D-Gittergases im Tieftemperaturlimit

Im Anschluß wird die Wechselwirkung der bei tiefer Temperatur präparierten Submonolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  mit der Diodenlaserstrahlung studiert. Die für die Experimente benutzte Diode war die gleiche wie bei den Messungen an der  $\nu_3^-$ -Mode der Monolage (*310-4a-19d*), die das Adsorbat erreichende Strahlungsleistung war in der ausgewählten Lasermode ohne zusätzliche Abschwächung um 20 bis 30 % größer (0.65 mW in s- bzw. 0.76 mW in p-Pol.). Um die erreichbare spektrale Auflösung so genau wie möglich zu bestimmen, wurde ein  $\text{CO}_2$ -Referenzgasspektrum (reines  $\text{CO}_2$ , Druck ca. 5 mbar) direkt, d.h. ohne zusätzliche Frequenzmodulation, gemessen. Anhand der Breite der schärferen Rotations-Schwingungsbanden ergab sich die Auflösung in der Umgebung der erwarteten  $\text{CO}_2$ -2D-Gittergasabsorption ( $2344.46 \text{ cm}^{-1}$ , s. Abb. 5.20) zu  $0.011 \text{ cm}^{-1}$ . Das ist gleichzeitig die obere Grenze für die Breite der anregenden Laserstrahlung. Alle in den Abschnitten 6.3.4 und 6.3.5 gezeigten Spektren wurden alle bei möglichst kleiner Modulationsamplitude oder ganz ohne Modulation aufgezeichnet.

Das Submonolage wurde jeweils wie in Abschnitt 5.3.2 mittels integraler CO<sub>2</sub>-Dosierung (laut IM-Anzeige ca. 3 L) bei tiefer Temperatur, d.h. unterhalb der Diffusionsschwelle, präpariert. Spektroskopiert wurde das Adsorbat ausschließlich in ATR-Geometrie ( $\alpha^* = 45^\circ \pm 2^\circ$ ). Mit reduzierter Strahlungsintensität in s- und p-Polarisation an zwei verschiedenen Meßtagen erhaltene, basislinienkorrigierte ATR-Diodenlaserspektren sind in Abb. 6.27 dargestellt. Die Bedeckung betrug nach Vergleich mit der integralen Intensität des  $\nu_3$ -Dubletts der CO<sub>2</sub>-Monolage auf NaCl(001) unter Berücksichtigung des molekularen Neigungswinkels etwa 1.5 % ML.

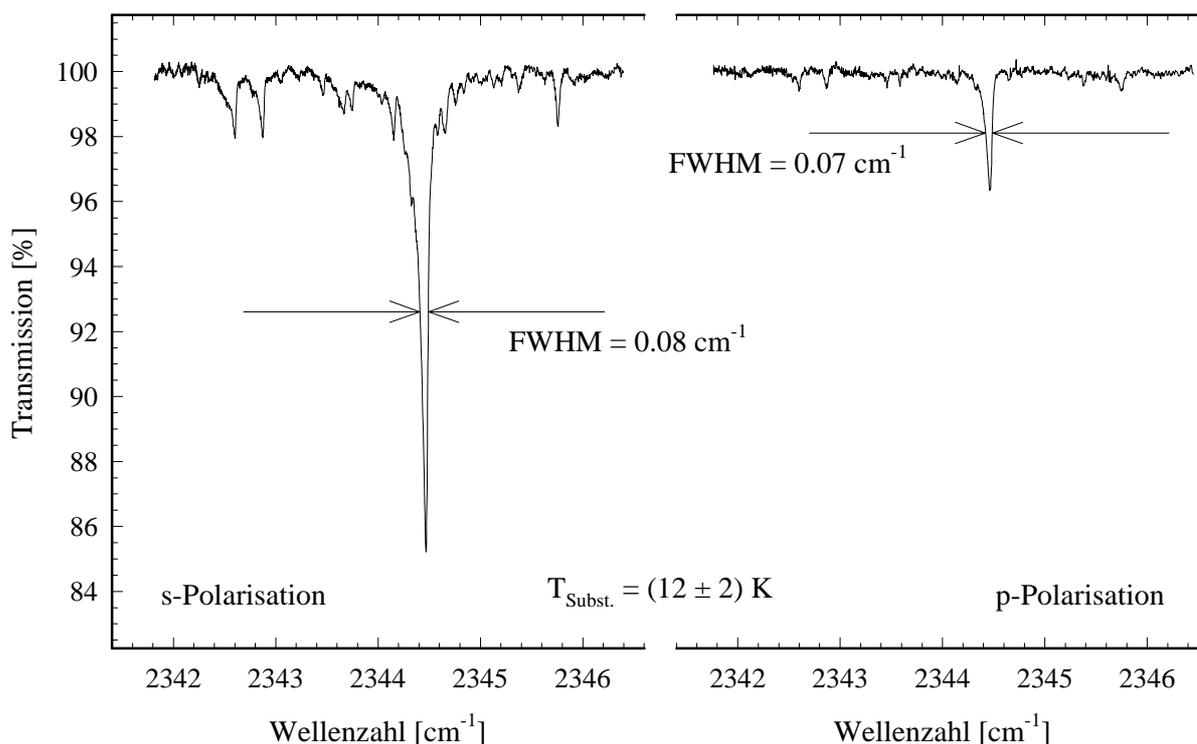


Abb. 6.27: ATR-Diodenlaserspektren der  $\nu_3$ -Schwingung einer Submonolage  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  auf NaCl(001) bei  $T_{\text{Subst.}} = (12 \pm 2) \text{ K}$ .  $\alpha^* = 45^\circ \pm 2^\circ$ , s- und p-Pol., IM-Druck kleiner als  $1 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ , Präparation analog Abb. 5.20, auf dem gleichen NaCl-Kristall, mittels quasi-irreversibler Adsorption nach integraler Dosierung von ca. 3 L CO<sub>2</sub>.

Daß die Diodenlaserspektroskopie auch im Fall des CO<sub>2</sub>-2D-Gittergases vernünftige Ergebnisse zu liefern vermag, zeigt die direkte Gegenüberstellung des s-polarisierten Spektrums aus Abb. 6.27 mit dem entsprechenden FTIR-Spektrum von  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -NaCl(001) aus Abb. 5.20. Das Diodenlaserspektrum ist gekennzeichnet durch ein im Vergleich zum FTIR-Spektrum schlechteres Signal/Rausch-Verhältnis bei sehr ähnlicher Spitzenintensität der zu identifizierenden Peaks und nur wenig besserer spektraler Auflösung. Das in diesem Fall benutzte FTIR-Spektrometer *Bruker IFS 120 HR* ist dem Diodenlaserspektrometer demnach im untersuchten Spektralbereich bzgl. der gewöhnlichen spektroskopischen Anforderungen überlegen.

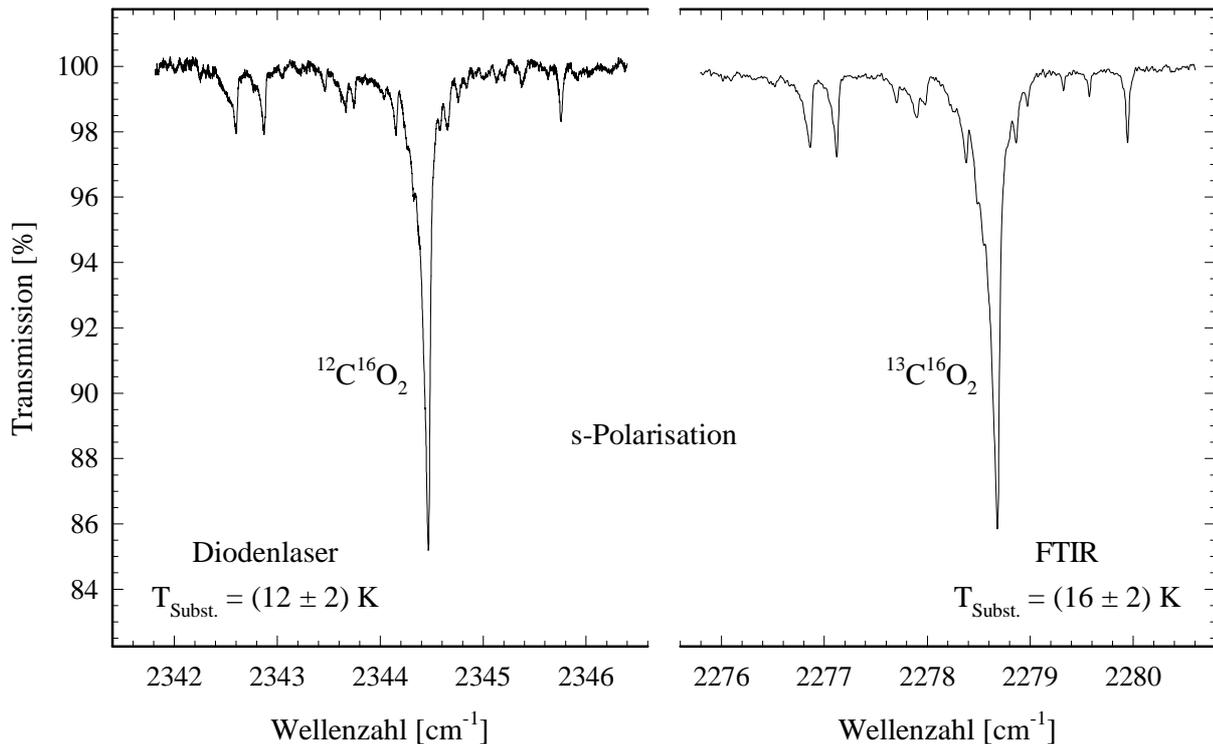


Abb. 6.28: Vergleich der jeweils in ATR-Geometrie bei Submonolagenbedeckung unterhalb der Diffusionsschwelle gemessenen  $\nu_3$ -Spektren von  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ - $\text{NaCl}(001)$  aus Abb. 6.27 (Diodenlaser,  $\theta \approx 1.5\%$  ML) und  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ - $\text{NaCl}(001)$  aus Abb. 5.20 (FTIR, effektive instr. Auflösung  $0.02\text{ cm}^{-1}$ ,  $\theta \approx 1.8\%$  ML).  $\alpha^* = 45^\circ \pm 2^\circ$ , s-Polarisation.

### 6.3.5 Hole-Burning in den Spektren des 2D-Gittergases

Bei der resonanten Einstrahlung am Maximum der Hauptabsorption des  $\text{CO}_2$ -2D-Gittergasspektrums wurde erstmals eine irreversible Veränderung des Adsorbats durch die anregende IR-Strahlung beobachtet. Eine Auswahl der bei dem Experiment in s-Polarisation erhaltenen Ergebnisse ist in Abb. 6.28 zu sehen. Die Reihenfolge der Spektren, die selbst mit reduzierter Strahlungsleistung aufgezeichnet wurden, entspricht den angegebenen Ziffern 2 bis 9. Zwischen den Spektren 3 und 4, 5 und 6 sowie 7 und 8 wurde jeweils 10 min lang bei der markierten, indirekt aus dem eingestellten Injektionsstrom abgeleiteten Wellenzahl (A, B bzw. C) mit maximaler Leistung eingestrahlt ( $P_{\text{ges}} \geq 0.65\text{ mW}$  in s-Pol., s.o.). Anschließend wurden die Folien wieder vor der Probe in den Strahlengang gestellt. Da die Abdeckung des Spektrometers jedesmal nur für wenige Sekunden geöffnet wurde, gelangte niemals viel  $\text{CO}_2$  aus der Umge-

bungsluft hinein, so daß vor der Aufnahme des nächsten Spektrums nur etwa 20 min lang stärker mit N<sub>2</sub> gespült werden mußte, um die störenden Restgasabsorptionen zu beseitigen.

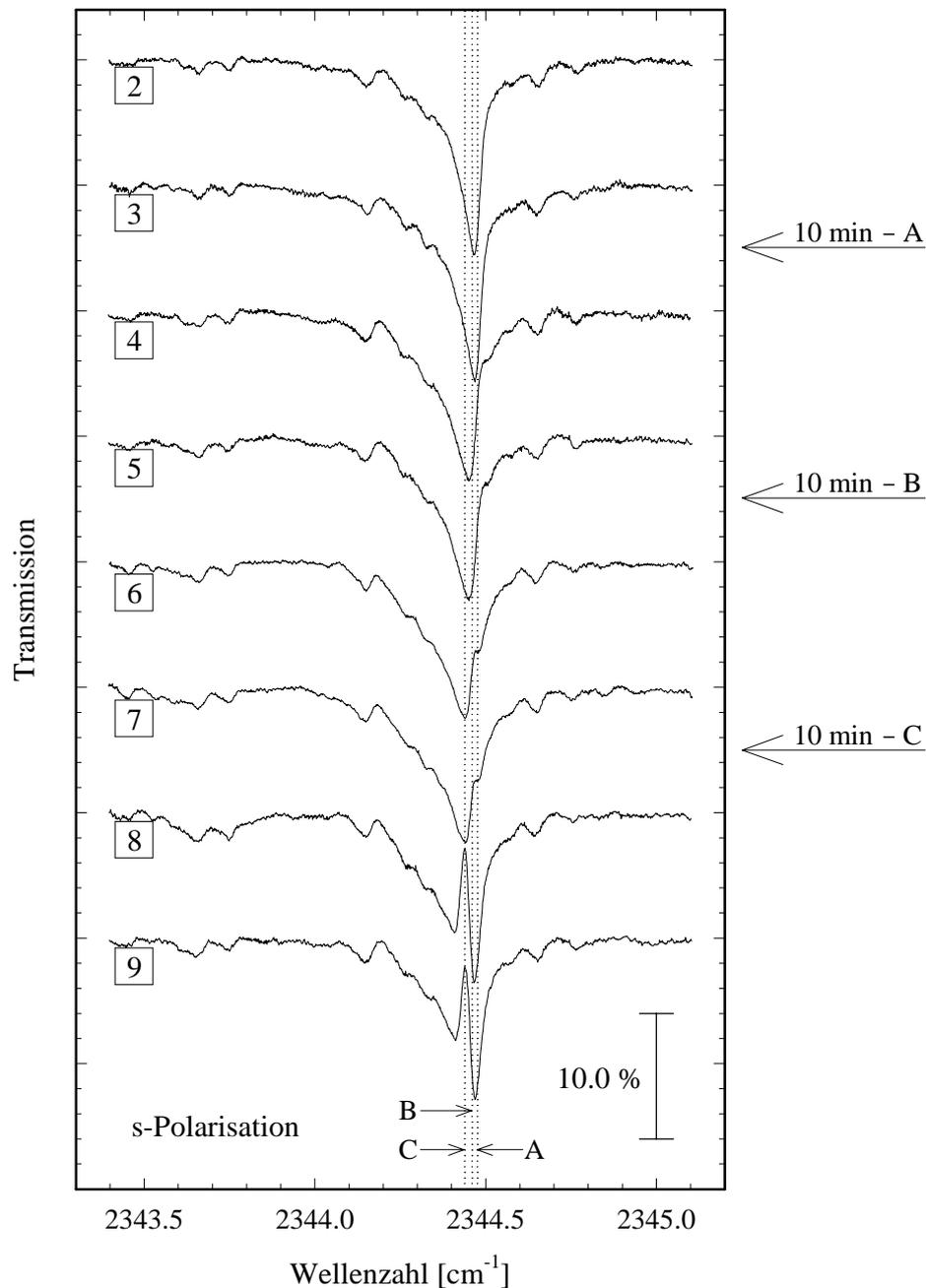


Abb. 6.29: Basislinienkorrigierte ATR-Diodenlaserspektren einer Submonolage <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>-NaCl(001) bei  $T_{\text{Subst.}} = (12 \pm 2) \text{ K}$  ( $\alpha^* = 45^\circ \pm 2^\circ$ , s-Pol., Präparation analog zu Abb. 6.27), gemessen mit reduzierter Strahlungsleistung. Die Ziffern 2 bis 9 geben die Aufzeichnungsreihenfolge an. Zwischen den Spektren 3 u. 4, 5 u. 6 sowie 7 u. 8 wurde jeweils 10 min lang mit  $P_{\text{ges}} \geq 0.65 \text{ mW}$  bei  $\tilde{\nu}(A)$ ,  $\tilde{\nu}(B)$  bzw.  $\tilde{\nu}(C)$  eingestrahlt.

Von der Einstrahlung bei A und B war jeweils die hochfrequente Flanke der Hauptabsorption ab dem Peakmaximum betroffen. An den entsprechenden Stellen ist die Transmission

gegenüber dem vorherigen Zustand vergrößert. Gleichzeitig scheint sich die Transmission in der niederfrequenten Flanke vermindert zu haben. Bemerkenswert sind die Spektren 8 und 9. Bei C wurde offenbar sehr genau das aktuelle Peakmaximum getroffen. Dadurch kam es in einem schmalen Wellenzahlintervall zu einer Vergrößerung der Transmission, während die Transmission auf der niederfrequenten Seite erhalten blieb und auf der hochfrequenten Seite sogar merklich sank. Im Prinzip ist ein „Loch“ in der 2D-Gittergasabsorption entstanden. Die durch die Einstrahlung bewirkten Veränderungen sind im Rahmen der Meßgenauigkeit zeitlich stabil, wie mehrfach nachgeprüft wurde. Im übrigen war bei nicht-resonanter Einstrahlung keine Veränderung der Spektren festzustellen.

Die spektralen Intensitätsveränderungen werden anhand von Abb. 6.30 noch deutlicher. Dort sind die Ergebnisse der Subtraktion aufeinanderfolgender Spektren der Abb. 6.29 gezeigt. In den Differenzspektren (4 – 3), (6 – 5) und (8 – 7) sind an den Positionen, an denen zuvor eingestrahlt wurde, markante Erhöhungen der Transmission zu erkennen. Das Maximum der Veränderung folgt genau der Wellenzahl der anregenden Strahlung. Die integrale Intensität geht jedoch nicht verloren, sondern ist nun an anderen Stellen des Spektrums wiederzufinden. Bei den Spektren (4 – 3) und (6 – 5) handelt es sich dabei im wesentlichen um einen einige zehntel Wellenzahlen breiten Untergrund, beim Spektrum (8 – 7) erfolgt dagegen eine starke Abnahme der Transmission unmittelbar neben der beschriebenen Zunahme (auf der hochfrequenten Seite). Minimum und Maximum der Veränderung sind hier ca.  $0.03 \text{ cm}^{-1}$  voneinander entfernt. Es sei angemerkt, daß in Abb. 6.30 weitere spektrale Veränderungen sichtbar werden, die jedoch bislang hauptsächlich auf die Auswirkungen der Basislinieninstabilitäten in den Originalspektren bzw. der ausgeführten Basislinienkorrekturen zurückgeführt werden (s. besonders die beiden unteren Spektren). In den beiden oberen Differenzspektren „schwankt“ die Transmission an der Position des Maximums der Hauptgittergasabsorption in einem engen Wellenzahlintervall leicht. Einerseits könnten darin Ungenauigkeiten bei der vorausgegangenen Wellenzahlkalibrierung zum Ausdruck kommen, welche sich dort am stärksten bemerkbar machen sollten, wo in den Spektren der Abb. 6.29 die Steigungen besonders groß sind. Andererseits könnten die Schwankungen aber auch das Resultat eines nicht abgeschlossenen Adsorptionsprozesses sein, da sich zum Zeitpunkt der Spektrenaufzeichnung noch geringe Mengen  $\text{CO}_2$  im Gasraum befanden und der Druck noch nicht auf seinen endgültigen Wert gefallen war. Diese Erklärung dürfte insbesondere für das Differenzspektrum (2 – 1) zutreffen.

Allein die Tatsache, daß wie im Fall der Spektren 8 und 9 in Abb. 6.29 resonant ein „Loch“ in die untersuchte 2D-Gittergasabsorption „gebrannt“ werden kann, beweist die u.a. in Abschnitt 5.3 getroffene Vermutung, daß die Linienverbreiterung inhomogener Natur ist.

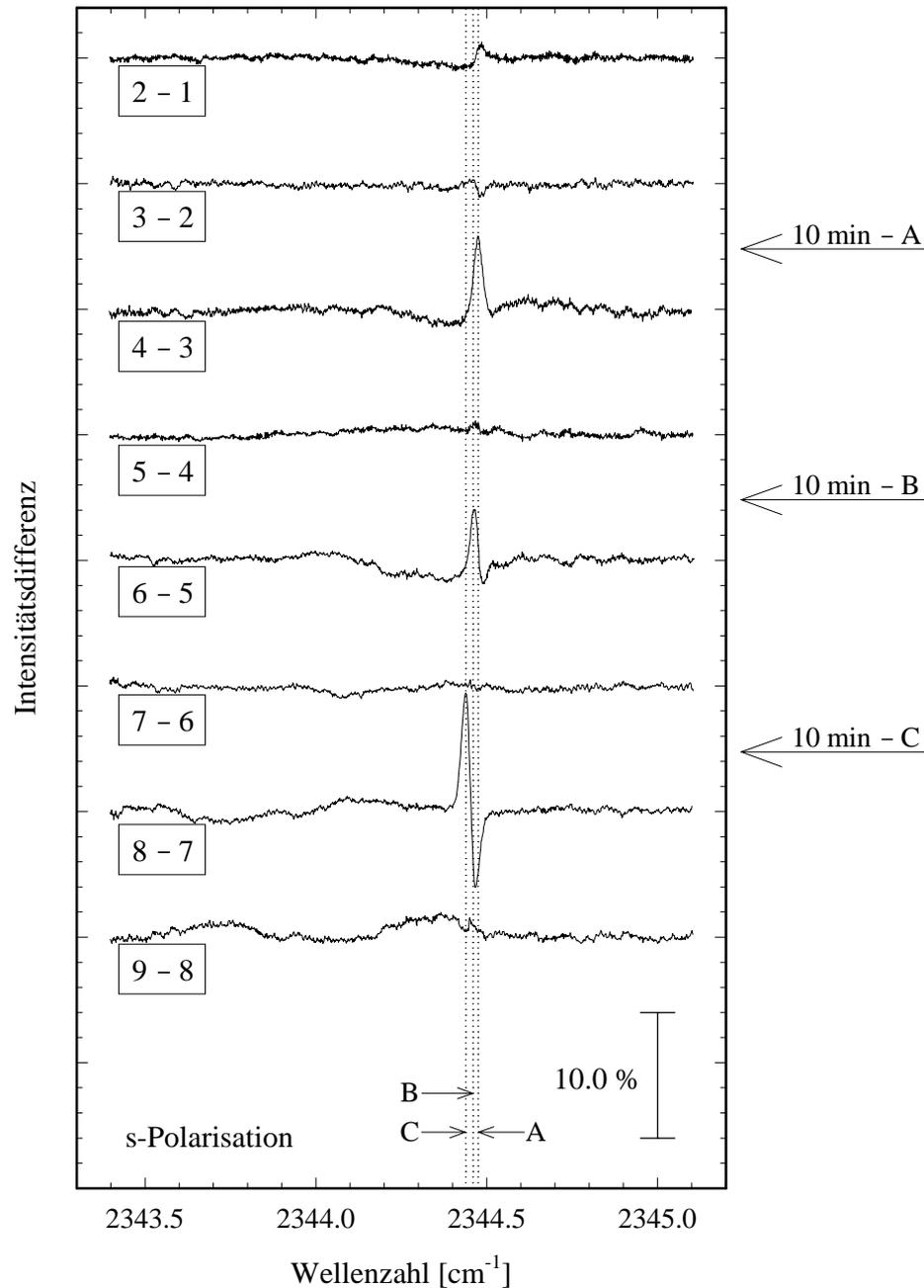


Abb. 6.30: Differenzen aufeinanderfolgender Spektren aus Abb. 6.29 (Nr. 1 ist in Abb. 6.29 nicht dargestellt). Für die Wellenzahlen der Einstrahlung mit maximaler Leistung gilt:  $\tilde{\nu}(A) > \tilde{\nu}(B) > \tilde{\nu}(C)$ . Positive Abweichungen von der Basislinie bedeuten eine Zunahme, negative Abweichungen eine Verringerung der Transmission.

Eine Möglichkeit, die homogene Linienbreite der CO<sub>2</sub>-2D-Gittergasabsorption anhand von Abb. 6.29 direkt aus der Form der durch die Einstrahlung bedingten Intensitätsveränderung zu bestimmen, besteht nur im Fall der Spektren 8 und 9. Die Breite des Lochs beträgt ca. 0.027 cm<sup>-1</sup>. Dabei ist zu bedenken, daß im Bereich des Lochs die Krümmung der ursprünglichen Adsorptionskurve sehr groß ist, was zu einer ungenauen Auswertung führt. Außerdem ist das Loch selbst „tief“ im Vergleich zur Intensität der Gittergasbande, d.h. die Bedingung

$t_L \rightarrow 0 \wedge |K|^2 \rightarrow 0$  ist nicht erfüllt (vgl. Abschnitt 4.7). Vernachlässigt man dies, so ergibt sich nach Glg. (4.104) eine minimale transversale Relaxationszeit  $T_2$  von 786 ps und unter der Annahme  $\tau_{\text{dephas}} \rightarrow \infty$  eine minimale longitudinale Relaxationszeit  $T_1$  von 393 ps.

$T_1$  und  $T_2$  lassen sich auch aus Differenzspektren wie in Abb. 6.30 ermitteln, sofern es gelingt, die Veränderungen der Transmission infolge der Einstrahlung durch eine einzelne scharfe Bande auf einem breiten Untergrund zu beschreiben. Ein Beispiel dafür ist Spektrum (4 – 3). In Abb. 6.31 wurden an die Meßdaten insgesamt drei Voigt-Funktionen angepaßt, zwei davon für den Untergrund, der einer Verminderung der Transmission im Originalspektrum entspricht, die dritte Bande für die starke Erhöhung der Transmission bei der Wellenzahl der Einstrahlung  $\tilde{\nu}(A)$ . Diese letzte Bande hat eine Halbwertsbreite von  $0.030 \text{ cm}^{-1}$ , woraus sich  $T_2$  zu 707 ps ergibt. Es fällt jedoch auf, daß die Transmissionserhöhung nur mit Hilfe einer *Gauß*-Funktion gut angepaßt werden kann, wohingegen das durch die Einstrahlung erzeugte Loch *Lorentz*-Form haben sollte. Das bedeutet, daß das ausgeführte Experiment auflösungslimitiert war, obwohl die zuvor bestimmte spektrale Auflösung mit  $0.011 \text{ cm}^{-1}$  eindeutig besser war als  $0.030 \text{ cm}^{-1}$ . Der Grund dafür ist in den infolge der Temperaturinstabilität in der Laserdiode auftretenden Schwankungen der Emissionsfrequenz während der Einstrahlung mit maximaler Strahlungsleistung zu suchen.

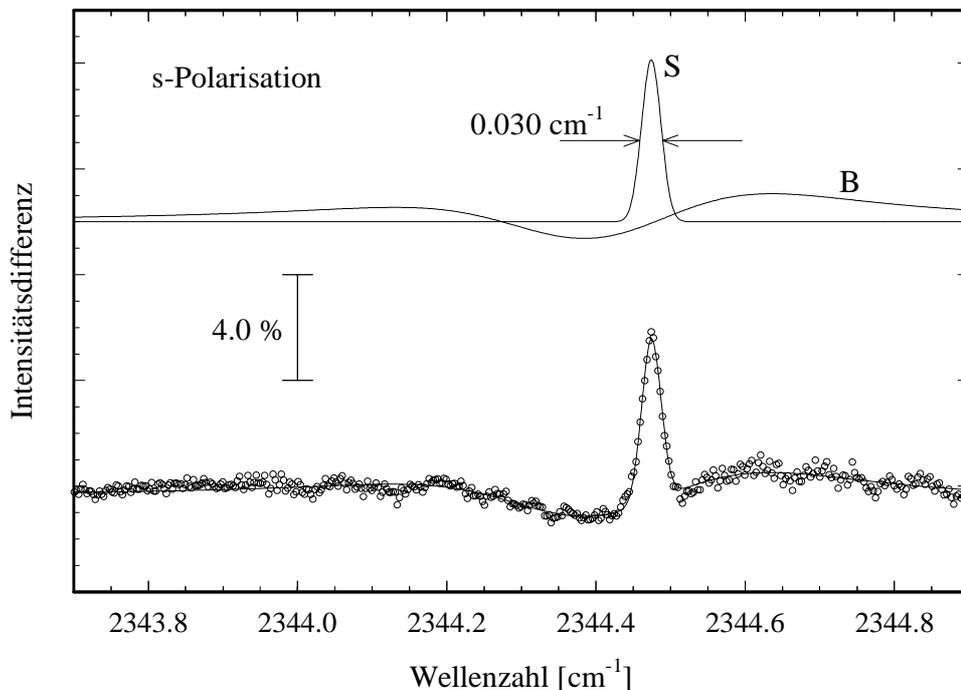


Abb. 6.31: Differenzspektrum (4 – 3) aus Abb. 6.30. An die Daten wurden insgesamt 3 Voigt-Funktionen angepaßt. Kurve B beschreibt den aus 2 Funktionen zusammengesetzten Untergrund, Kurve S die Transmissionsvergrößerung infolge Einstrahlung.

Die resonante Einstrahlung führt auch in p-Polarisation trotz der vergleichsweise geringen Absorptionswahrscheinlichkeit zu einer irreversiblen Veränderung der 2D-Gittergasbande, wie Abb. 6.32 zu entnehmen ist. Das obere Spektrum zeigt den Ausgangszustand. Die Breite des Lochs im mittleren Spektrum (nach Einstrahlung bei  $\tilde{\nu}(A)$ ) beträgt etwa  $0.024 \text{ cm}^{-1}$  entsprechend  $T_2 \approx 900 \text{ ps}$ . Die Transmission ist auf beiden Seiten des Lochs gegenüber dem oberen Spektrum vermindert. Gleichzeitig scheint sich die Intensität der Satellitenbanden bei  $2344.14$  und  $2344.66 \text{ cm}^{-1}$  geringfügig erhöht zu haben. Beim dritten Spektrum (nach Einstrahlung bei  $\tilde{\nu}(B)$ ) ist hauptsächlich die Transmission in der hochfrequenten Flanke der Bande gewachsen, während das Loch aus dem mittleren Spektrum weitgehend verschwunden ist.

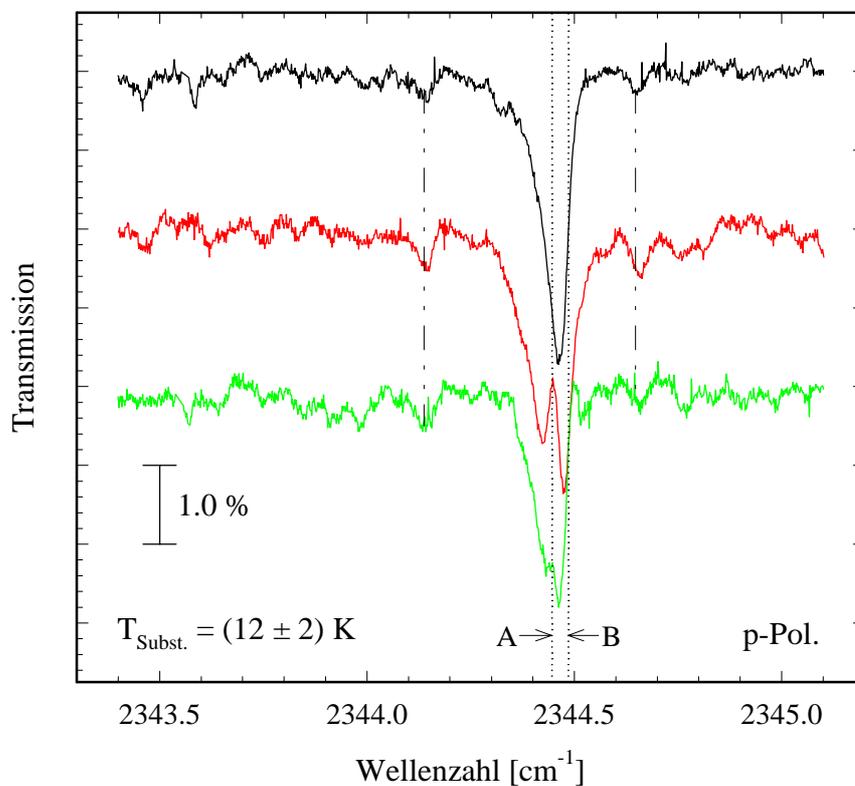


Abb. 6.32: Basislinienkorrig. ATR-Diodenlaserspektren einer Submonolage  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2\text{-NaCl}(001)$  bei  $T_{\text{Subst.}} = (12 \pm 2) \text{ K}$  ( $\alpha^* = 45^\circ \pm 2^\circ$ , p-Pol., Präparation analog zu Abb. 6.27), gemessen mit reduzierter Strahlungsleistung. Zwischen den Spektren wurde jeweils 10 min lang mit  $P_{\text{ges}} \geq 0.76 \text{ mW}$  bei  $\tilde{\nu}(A)$  bzw.  $\tilde{\nu}(B)$  eingestrahlt.

### 6.3.6 Ein Erklärungsansatz für die irreversible resonante Beeinflussung des 2D-Gittergases

Um die durch die resonante Einstrahlung hervorgerufenen irreversiblen Veränderungen in den Diodenlaserspektren zu verstehen, werden die energetischen Verhältnisse im Adsorbat  $\text{CO}_2\text{-NaCl(001)}$  unter stark vereinfachter Berücksichtigung sowohl der externen als auch der internen Bewegungsmoden ( $\nu_3$ -Schwingung) betrachtet. Ausgangspunkt ist dabei die geordnete Monolage. Abb. 6.33 zeigt zur Veranschaulichung an die realen Verhältnisse angenäherte Potentialkurven für eine externe Mode mit  $\tilde{\nu}_E = 100 \text{ cm}^{-1}$  und für die  $\nu_3$ -Schwingung, bei der die Energiedifferenz  $\Delta E/(hc)$  zwischen dem Schwingungsgrundzustand und dem ersten angeregten Zustand durch die Übergangswellenzahl  $2349 \text{ cm}^{-1}$  gegeben sei. Für beide Potentiale wurden *Morse*-Funktionen angesetzt. Nach Abschnitt 3.3.1 beträgt die Tiefe des externen Potentials  $32.6 \text{ kJ/mol}$  und der Gleichgewichtsabstand  $d$  der Moleküle zur Oberfläche  $3.40 \text{ \AA}$ .

Bei  $12 \text{ K}$  ist die Population des ersten angeregten Niveaus der externen Mode im thermischen Gleichgewicht mit etwa  $8 \cdot 10^{-4} \%$  ( $\Delta E_{j=1 \leftarrow 0}/(hc) \approx 98 \text{ cm}^{-1}$ ) vernachlässigbar gering. Entscheidend ist, daß die einfache Anregung der inneren Schwingung keinesfalls ausreicht, um die Kontinuumsgrenze des externen Potentials zu erreichen. Daher ist eine Desorption nicht zu erwarten, sofern kein effektiver intermolekularer Energieaustausch erfolgt. Eine direkte Anregung des ersten Obertones findet wegen der Anharmonizität des inneren Potentials nicht statt. Ob das Gesagte auch für das  $\text{CO}_2\text{-2D-Gittergas}$  gilt, läßt sich nicht mit letzter Sicherheit sagen, denn nach vollständiger Übertragung der Energie der  $\nu_3$ -Schwingung auf die externe Bewegung (vor Beginn der Relaxation) ist der energetische Abstand zum Kontinuum mit der von *Schönekas* berechneten Potentialtiefe von  $28.3 \text{ kJ/mol}$  nahezu gleich Null. Tatsächlich konnte bei den durchgeführten Experimenten bislang weder an der Monolage noch am 2D-Gittergas eine resonante Desorption nachgewiesen werden.

Bei den  $\nu_3$ -Moden der  $\text{CO}_2$ -Monolage handelt es sich um gekoppelte Schwingungen. Die Frequenzen und die Schärfe der Absorptionen bzw. die großen Relaxationszeiten sind verknüpft mit dem hohen Ordnungsgrad innerhalb der Adsorbatschicht. Wird die Ordnung durch Anregung äußerer Moden, welche i.allg. ebenfalls kollektiver Natur sind, nachhaltig gestört, so werden letztlich die dynamischen Wechselwirkungen aller Moleküle beeinflusst. Dadurch kommt es i.d.R. zu signifikanten Shifts und zu einer Vergrößerung der Halbwertsbreiten der  $\nu_3$ -Peaks (s. auch Abschnitt 7.1) entsprechend einer Verringerung der Anregungswahrscheinlichkeiten der kollektiven Moden.

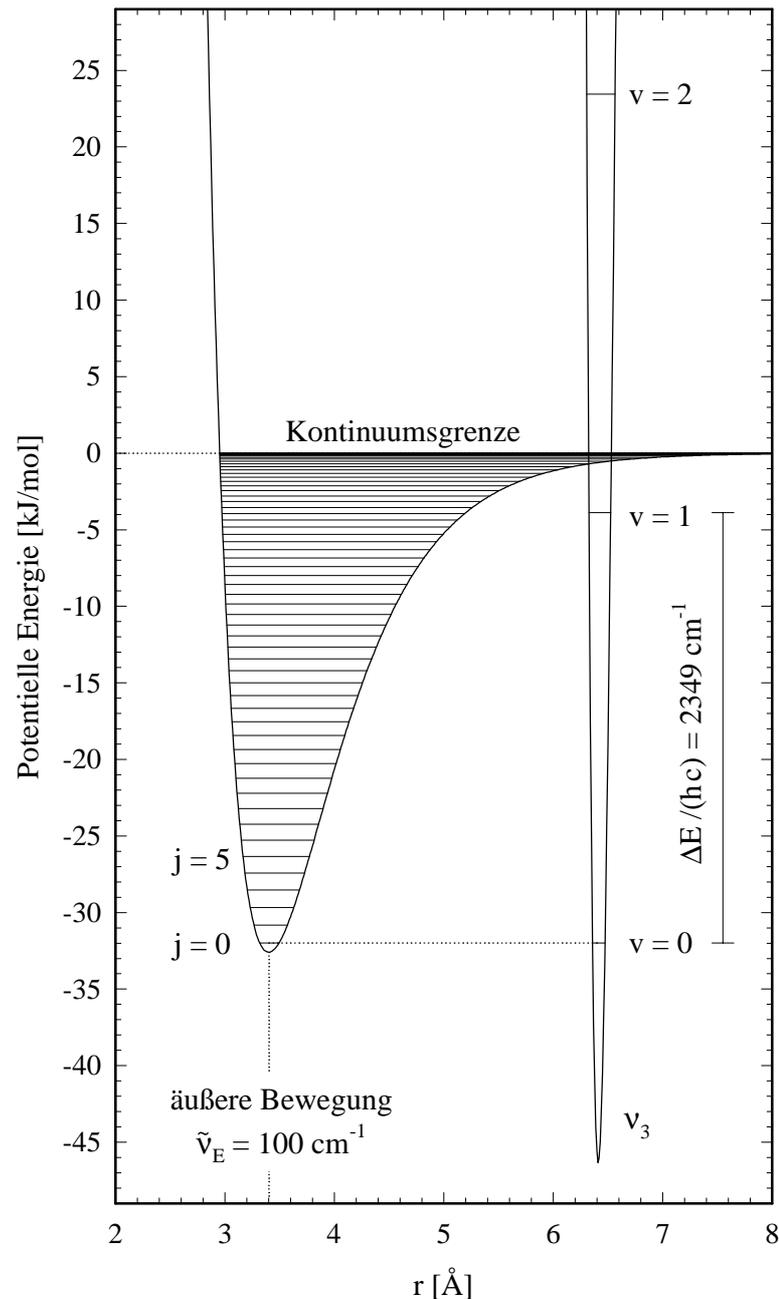


Abb. 6.33: Vereinfachte schematische Darstellung der energetischen Verhältnisse in der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001). Sowohl für die betrachtete äußere Mode (Potentialtiefe  $-32.6 \text{ kJ/mol}$ , Wellenzahl  $\tilde{\nu}_E = 100 \text{ cm}^{-1}$ , Quantenzahl  $j$ ) als auch für die asymmetrische  $\nu_3$ -Streckschwingung (Dissoziationsenergie ca.  $530 \text{ kJ/mol}$  [227], Quantenzahl  $v$ ) wurden Morse-Potentiale angesetzt.

Im idealen CO<sub>2</sub>-2D-Gittergas sind die Verhältnisse anders. Die Schwingungen der adsorbierten Moleküle sind bei geringer Bedeckung weitestgehend unabhängig voneinander. Daher werden alle Moleküle, deren  $\nu_3$ -Übergänge in Resonanz mit der Laserstrahlung stehen, separat beeinflusst. Der zweite wesentliche Unterschied besteht darin, daß die CO<sub>2</sub>-2D-Gittergasmoleküle prinzipiell die Möglichkeit haben, ihre absolute Position auf der Oberfläche zu verändern,

d.h. zu diffundieren, wenn es ihnen gelingt, die Diffusionsbarriere zu überwinden. Nach [232] beträgt die Höhe dieser Barriere 4.7 kJ/mol entsprechend einer Wellenzahl von  $393\text{ cm}^{-1}$ , was nur etwa  $\frac{1}{6}$  der Energie eines Quants zur Anregung der inneren Schwingung ist. Die Vorstellung ist nun, daß mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit die nach der resonanten Anregung in der inneren Schwingung enthaltene Energie in die äußere Bewegung übertragen wird. Dadurch gelangt das Molekül in einen hochangeregten Zustand im äußeren Potential, welcher sich in nullter Näherung mit den Eigenschaften eines zweidimensionalen idealen Gases beschreiben läßt. Solange die Energie nicht infolge Relaxation unter die Diffusionsschwelle sinkt, wird sich das Molekül über die Oberfläche bewegen und eine neue Gleichgewichtsposition suchen. Befindet es sich nach der Relaxation an einer Position, wo es infolge der statischen und dynamischen Wechselwirkungen mit in der Nähe befindlichen Molekülen (oder Defekten) eine veränderte Absorptionswellenzahl hat, so kann in der Folgezeit keine Anregung der inneren Schwingung durch die Laserstrahlung mehr erfolgen. Damit ist sowohl die Erhöhung der Transmission bei der Laseremissionsfrequenz als auch die Verminderung der Transmission in den benachbarten Bereichen und bei den Satellitenbanden zu erklären.

Unter Berücksichtigung der Breite der mittels inelastischer Heliumstreuung gemessenen Absorptionen der Adsorbatphononen von  $3\text{ cm}^{-1}$  oder weniger [45] beträgt die longitudinale Relaxationszeit für die unteren Energieniveaus des äußeren Potentials in der Monolage wenigstens 1 bis 2 ps. Eine ähnliche Größenordnung kann man für die Lebensdauer eines 2D-idealen Gases auf der  $\text{NaCl(001)}$ -Oberfläche annehmen. Die mittlere Geschwindigkeit  $\bar{v}_{\text{OF}}$  und die mittlere kinetische Energie  $\bar{E}_{\text{kin}}$  eines 2D-idealen Gases ergeben sich im thermischen Gleichgewicht mit der zweidimensionalen *Maxwellschen* Geschwindigkeitsverteilung zu

$$\bar{v}_{\text{OF}} = \sqrt{\frac{\pi k_B T}{2m}} \quad \text{und} \quad \bar{E}_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m \overline{v_{\text{OF}}^2} = k_B T \quad (6.14)$$

$m$  ist hier die Masse eines  $\text{CO}_2$ -Moleküls ( $m = 7.3 \cdot 10^{-26}\text{ kg}$ ). Setzt man voraus, daß die gesamte Überschußenergie (23.6 kJ/mol) nach Überwindung der Diffusionsbarriere (4.7 kJ/mol) in eine Translationsbewegung umgesetzt wird, so erhält man eine zweidimensionale Translationstemperatur von etwa 2840 K. Als mittlere Oberflächengeschwindigkeit ergibt sich daraus ein Wert von 918 m/s. Ein Teilchen mit dieser Geschwindigkeit kann in 1 ps eine Strecke von über  $9\text{ \AA}$  zurücklegen, d.h. es kann von seinem Startpunkt aus gerechnet problemlos bis zum dritten Adsorptionsminimum des  $\text{CO}_2$ -2D-Gittergases auf  $\text{NaCl(001)}$  gelangen (die Distanz zwischen zwei Minima ist gleich der halben Gitterkonstante der Volumenelementarzelle, d.h.  $2.8\text{ \AA}$ , vgl. Abschnitt 3.3.2). Legt man das Integral des scharfen Peaks in Abb. 6.31 zugrunde,

so diffundierten während der zehnmütigen Bestrahlung ca.  $1.7 \cdot 10^{10}$  Teilchen innerhalb der bestrahlten Fläche von  $2.3 \text{ mm}^2 / \cos \alpha^*$  derart, daß nach Beendigung der Einstrahlung die Resonanzbedingung nicht mehr erfüllt war. In der gleichen Zeit trafen (mindestens)  $7.2 \cdot 10^{18}$  Photonen der Energie  $4.66 \cdot 10^{-20} \text{ J}$  die Querschnittsfläche, wovon 1.5 bis 2.0 % (bei jeder der acht inneren Reflexionen) absorbiert wurden. Eine Quantenausbeute läßt sich damit noch nicht abschätzen, da unbekannt ist, wieviele Photonen im Mittel pro Molekül bei einer Bedeckung von 1.5 % ML wie im beschriebenen Experiment in eine Diffusionsbewegung umgesetzt werden, bis die Resonanzbedingung nicht mehr erfüllt ist. In Anbetracht der angegebenen Werte scheint die resonante Anregung der Oberflächendiffusion allerdings nicht besonders effektiv zu sein.

### 6.3.7 Geplante Experimente zur Einstrahlung mit dem Diodenlaser

Ziel der durchgeführten Messungen war es in erster Linie zu zeigen, daß unter speziellen experimentellen Bedingungen mit Hilfe des Diodenlaserspektrometers ein *Hole Burning* hervorgerufen und auch beobachtet werden kann. Die Ergebnisse sollen zusammen mit den von *Grunwald* [37], *Traeger* [143] und *Thomas* [299] am System CO-NaCl(001) erhaltenen Resultaten die Grundlage für zukünftige Experimente bilden, in denen systematisch die Abhängigkeit der Intensitätsveränderungen in den Spektren von CO<sub>2</sub>-NaCl(001) und anderen geordneten Adsorbaten von Bestrahlungsleistung und -dauer untersucht wird. Voraussetzung dafür ist u.a. die Verringerung der mehrfach angesprochenen Temperaturinstabilitäten.

Eine wichtige Erweiterung der Untersuchungen stellen die geplanten Doppelresonanzexperimente (im weitesten Sinne) dar. Mit Hilfe des Diodenlasers soll resonant mit konstanter Emissionsfrequenz eingestrahlt werden, das hochauflösende FTIR-Spektrometer *Bruker IFS 120 HR* soll die eintretenden Effekte aufzeichnen. Die Einstrahlung kann prinzipiell kollinear oder in einem bestimmten Winkel zum abfragenden Strahl erfolgen (für Beispiele s. [300-305]). Die zweite Methode wird u.a. gewählt, um bei simultaner Durchführung von Anregung und Messung störende Interferenzen zu minimieren. Erste, allerdings erfolglose Versuche am <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>-2D-Gittergas auf NaCl(001) bei tiefer Temperatur (analog zu Abb. 5.20) wurden im Rahmen dieser Arbeit mit der in Abschnitt 6.1 vorgestellten Laserdiode 310-5-7 gemacht, und zwar sowohl in Transmissionsgeometrie bei zueinander senkrechter Strahlgeometrie (beide Einfallswinkel ca. 45°) als auch in ATR-Geometrie bei kollinearere Einstrahlung (für experimen-

telle Details s. [299]). Die FTIR-Spektren wurden bislang stets bei abgeblocktem Laserstrahl aufgezeichnet, da andernfalls die nicht vollständig vermeidbare Interferenz der Laserstrahlung mit dem vom Globar emittierten Licht zu massiven Störungen in den Spektren führte. Im Spektralbereich um  $2278\text{ cm}^{-1}$  sind störende  $\text{CO}_2$ -Absorptionen aus der Umgebungsluft anders als im Bereich um  $2345\text{ cm}^{-1}$  von untergeordneter Bedeutung, weshalb der Strahlengang zwischen dem Diodenlaser und dem am FTIR-Spektrometer angeflanschten Pumpstand nicht besonders abgeschirmt und gespült werden mußte. In keinem Fall wurde eine Veränderung in den Spektren beobachtet, was auf die vergleichsweise geringe Laserleistung von maximal  $0.2\text{ mW}$  in Kombination mit dem langen Strahlungsweg bis zur Probe und der daraus resultierenden Strahldivergenz zurückgeführt wird. Die Frequenz des von der Diode emittierten Lichts wurde mit dem Diodenlaserspektrometer direkt überprüft, mit dem FTIR-Spektrometer wurde außerdem anhand der ansonsten störenden Interferenzen gezeigt, daß die Diodenlaserstrahlung tatsächlich die NaCl-Probe traf (s. Abb. 6.34).

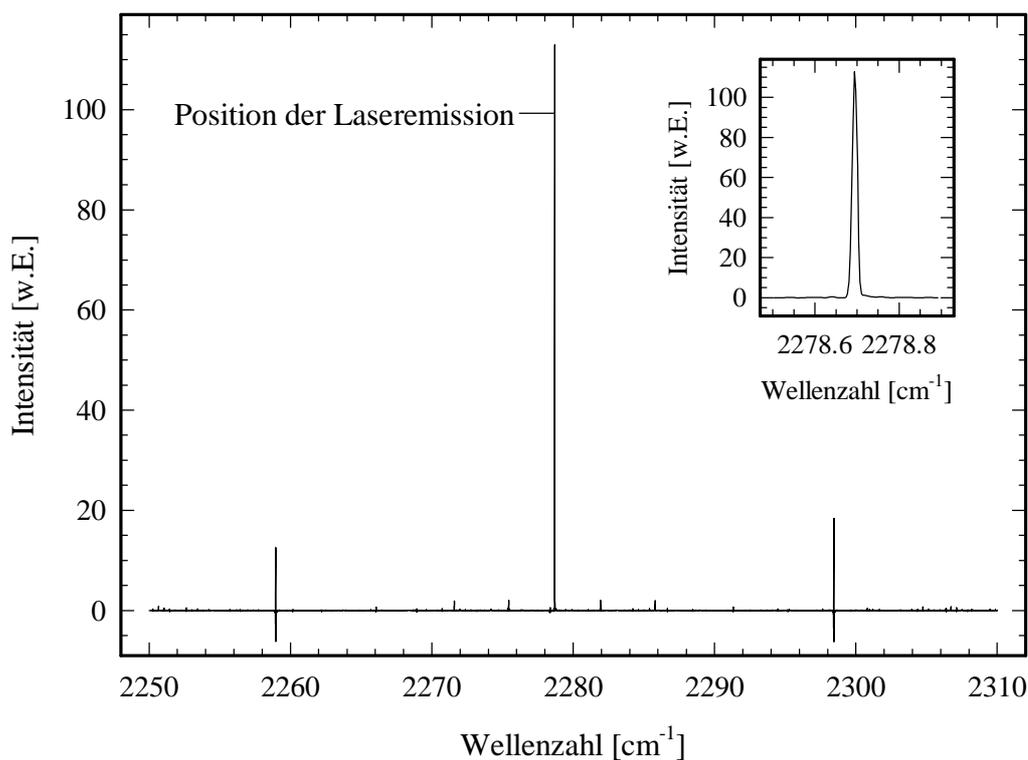


Abb. 6.34: Mit dem FTIR-Spektrometer Bruker IFS 120 HR gemessenes Spektrum der durch die Einstrahlung mit der Laserdiode 310-5-7 hervorgerufenen Interferenzen (ohne SiC-Globar), Ausschnitt im Bereich der Emissionswellenzahl von  $2278.7\text{ cm}^{-1}$ . ATR-Geometrie, kollineare Einstrahlung, instr. Auflösung  $0.007\text{ cm}^{-1}$ , s-Pol.

Ein wesentlicher Punkt bei den geplanten Doppelresonanzexperimenten ist die spektrale Charakterisierung des Übergangs vom ersten zum zweiten angeregten Schwingungszustand  $\nu = 2 \leftarrow 1$  in den  $\nu_3$ -Spektren der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001). Mittels resonanter Einstrahlung bei einer der  $\nu_3$ -Dublettbanden des Übergangs  $\nu = 1 \leftarrow 0$  soll der Diodenlaser das  $\nu_3$ -Niveau  $\nu = 1$  der Monolage *pumpen*, während simultan mit dem FTIR-Spektrometer bei höchster Empfindlichkeit versucht wird, den zugehörigen Übergang  $\nu = 2 \leftarrow 1$  im Spektrum zu lokalisieren. In der harmonischen Näherung ist  $|\langle \bar{\mu}_{12} \rangle|^2 \approx 2 \cdot |\langle \bar{\mu}_{01} \rangle|^2$ , so daß im Fall einer zehnpromzentigen Population von  $\nu = 1$  und einer dem Übergang  $\nu = 1 \leftarrow 0$  vergleichbaren Halbwertsbreite (unter optimalen Bedingungen etwa  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ ) bei Vernachlässigung des intermolekularen Energieaustausches jeweils eine Absorption mit einer Spitzenintensität von 1.5 bis 3.5 % in Transmissionsgeometrie, abhängig von der Polarisation und von der gepumpten  $\nu_3$ -Mode, zu erwarten ist (integrale Gesamtabsorption in der Größenordnung von  $0.036 \text{ cm}^{-1}$ ). Diese Abschätzung gilt für den Fall, daß die gemessenen Dublettbanden homogen verbreitert sind. Die Korrelationsfeldaufspaltung sollte wegen des vergrößerten Übergangsdipolmoments gegenüber dem  $\nu_3$ -Dublett des Übergangs  $\nu = 1 \leftarrow 0$  wachsen, sofern die dynamischen Dipol/Dipol-Wechselwirkungen ein vergleichbares Ausmaß haben.



## 7. Ergebnisse der Spektrensimulationen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der durchgeführten Spektrensimulationen zusammengestellt und diskutiert. Dabei findet nicht nur das in dieser Arbeit als Modellsystem behandelte  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  Berücksichtigung, sondern auch andere von *Heidberg* et al. untersuchte Adsorbate bei Monolagenbedeckung werden betrachtet, um die weitreichende Einsetzbarkeit und die Leistungsfähigkeit des in Abschnitt 4 vorgestellten Modells zu demonstrieren. Für alle Systeme wurde mittels eines Fits von berechneten an in Transmissionsgeometrie gemessene IR-Spektren bei s- und p-Polarisation eine Optimierung struktureller und molekularer Parameter vorgenommen, wobei bestimmte aus LEED-Messungen abgeleitete Überstrukturen und 2D-Raumgruppen vorgegeben wurden. Für die Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(001)$  wurde darüber hinaus anhand von Simulationen versucht, aus der Gruppe der mit den gemessenen LEED-Bildern konsistenten 2D-Raumgruppen die tatsächliche herauszufiltern.

### 7.1 Das System $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$

Abgesehen von der Berechnung polarisationsabhängiger, d.h. vor allem s- und p-polarisierter IR-Spektren der vollen Monolage von isotopenreinem und im Rahmen der CPA-Theorie von isotopengemischtem  $\text{CO}_2$  auf  $\text{NaCl}(001)$  wird versucht, über die Simulation statistischer Verteilungen für einzelne Parameter Erklärungsansätze hinsichtlich verschiedener in den Spektren beobachteter Effekte zu geben. Die hier gemachten positiven Erfahrungen bildeten die Grundlage ähnlicher Untersuchungen von *Redlich* [63] für das System  $\text{CO}_2\text{-MgO}(001)$ . Bei Vorgabe der aus Beugungsmessungen abgeleiteten  $p(2\times 1)$ -Elementarzelle und der 2D-Raumgruppe  $pg$  wurden folgende Parameter im Verlauf der Rechnungen variiert:

- ◆ Molekülneigungswinkel  $\vartheta$  und Azimuthwinkel  $\varphi_0$
- ◆ Komponenten der Schwingungspolarisierbarkeit ( $\alpha_{\text{vib},x}$ ,  $\alpha_{\text{vib},y}$  und  $\alpha_{\text{vib},z}$ )
- ◆ Singleton-Frequenzen  $\tilde{\nu}_{0,x}$ ,  $\tilde{\nu}_{0,y}$  und  $\tilde{\nu}_{0,z}$
- ◆ Strukturparameter  $s$  (zur Definition s. Abb. 7.1)
- ◆ Komponenten der elektronischen Polarisierbarkeit ( $\alpha_{\text{el},x}$ ,  $\alpha_{\text{el},y}$  und  $\alpha_{\text{el},z}$ )

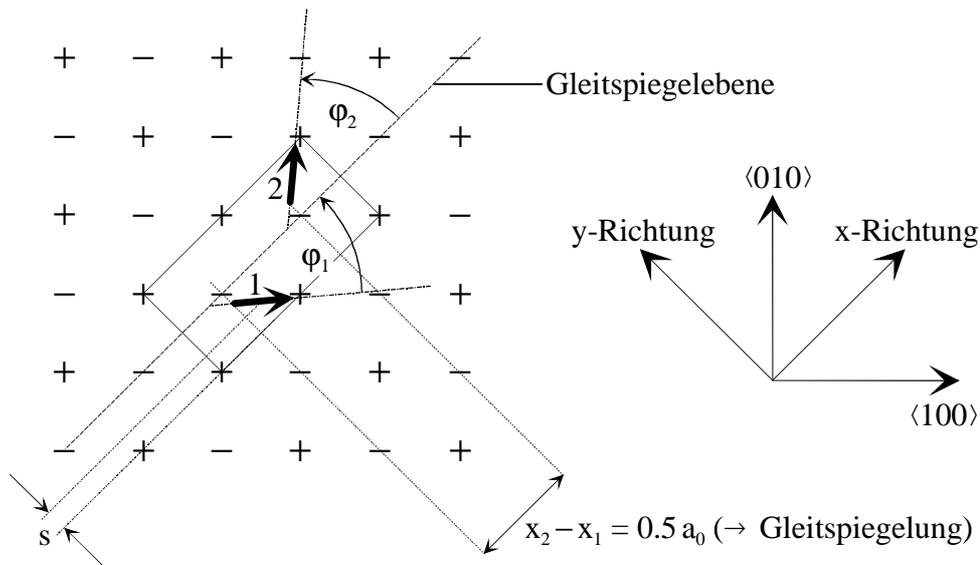


Abb. 7.1: Definition des Adsorbatkoordinatensystems  $(x/y)$ , des Azimutwinkels  $\varphi_0 = |\varphi_i|$  mit  $i = 1, 2$  und des Strukturparameters  $s$  für CO<sub>2</sub> auf NaCl(001) bei Monolagenbedeckung. Die Gitterkonstanten der  $p(2 \times 1)$ -Überstrukturelementarzelle sind  $a_0 = 7.913 \text{ \AA}$  ( $x$ -Richtung) und  $b_0 = 0.5 \cdot a_0 = 3.956 \text{ \AA}$  ( $y$ -Richtung).

### 7.1.1 Die ideale Monolage: Test des Optimierungsprogramms

Für die Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) wurden sowohl anhand der  $\nu_3$ - als auch anhand der  $\nu_2$ -Spektren mit  $\alpha = 50^\circ$  Anpassungen und Parameteroptimierungen durchgeführt. Dabei war das Ziel der Rechnungen in erster Linie der Test der entwickelten Simulationsprogramme im Hinblick auf die Eignung für die Untersuchung anderer Adsorptionssysteme sowie die Reproduktion der von *Kampshoff* [29] abgeleiteten Parameter, welche ebenfalls anhand von Spektrensimulationen auf Basis der klassisch betrachteten dynamischen Dipol/Dipol-Kopplung im Rahmen des Zwei-Schichten-Modells gewonnen wurden. Als Vergleichsgrundlage dienten jeweils bei einer Proben temperatur im Bereich von flüssigem Stickstoff gemessene  $s$ - und  $p$ -polarisierte Adsorbatspektren, wie sie z.B. in Abb. 5.1 dargestellt sind. Zusätzlich wurde für die  $\nu_3$  ein Fit an ein bei etwa 12 K gemessenes Spektrenpaar (s. Abb. 3.7 Mitte) vorgenommen. Die Optimierung erfolgte für die relevanten Struktur- und Molekülparameter, deren Anzahl stets kleiner als die Zahl der berücksichtigten Vergleichsgrößen gehalten wurde, in einem einzelnen Programmablauf. Um für alle Parameter gleichzeitig einen möglichst großen Wertebereich bei vertretbarer Rechenzeit zu erfassen, wurde zunächst ein grobes Raster durchgerechnet, wobei

ein Rasterpunkt einem bestimmten Parametersatz entsprach. Zur Beurteilung der Güte der zu einem Rasterpunkt gehörenden Spektrenanpassung wurden die Differenzen der aus den gemessenen und den berechneten Spektren ermittelten Peakpositionen sowie die Differenzen der entsprechenden integralen Intensitäten gebildet und nach Quadrierung gewichtet zu einem Gütekriterium  $K$  aufsummiert. I.d.R. erwies es sich als zweckmäßig, anstatt der integralen die maximalen Intensitäten für die Ermittlung von  $K$  zu verwenden. Dafür mußten die gemessenen Maximalintensitäten lediglich unter Berücksichtigung der tatsächlichen Halbwertsbreiten korrigiert werden, denn für eine bestimmte Schwingungsmode  $v$  von energetisch äquivalenten Molekülen geht nur *ein* Halbwertsbreitenparameter  $\Delta\tilde{\nu}_{0,v}$  in das in Abschnitt 4.1 vorgestellte Modell ein. Die Gewichtungsfaktoren waren willkürlich so gewählt, daß den Frequenzen und den Intensitäten nicht zu stark unterschiedliche Bedeutungen zukamen. Darüberhinaus wurden die Differenzen durch die jeweiligen Meßwerte dividiert, um relative Abweichungen zu erhalten. Ein derartiges Vorgehen beeinflußt insbesondere die Gewichtung der integralen Intensitäten, da Abweichungen auf diese Weise bei schwachen Banden stärker in der Summe berücksichtigt werden als bei intensiven. In einem kompletten Zyklus wurde der mit dem kleinsten  $K$ -Wert verbundene Parametersatz eines Rasters bestimmt. Um den entsprechenden Rasterpunkt herum wurde sodann ein feineres Raster gelegt und in einem neuen Programmzyklus zur Minimierung von  $K$  durchgerechnet. Das Computerprogramm wiederholte diese Prozedur, bis eine voreingestellte, als sinnvoll erachtete Grenzschriftweite (bezogen auf einen der Parameter) erreicht war. Der gesamte Programmlauf wurde ausgehend von unterschiedlichen Startwerten für die Parameter und mit modifizierten Gewichtungsfaktoren mehrfach gestartet, um den anfänglich gefundenen „optimierten“ Parametersatz zu verifizieren bzw. zu verbessern.

Der limitierende Faktor bei den Spektrenanpassungen war stets die Rechenzeit. Geht man von einer mittleren Dauer  $t_0$  für die Berechnung eines einzelnen Spektrenpaares (s- und p-Polarisation) aus, so erhält man für die Gesamtdauer  $t_{\text{ges}}$  eines Programmlaufs:

$$t_{\text{ges}} \approx t_0 \cdot z \cdot \prod_{i=1}^k n_i = t_0 \cdot z \cdot n^k \quad \text{mit } n_i = \text{const.} \equiv n \quad (7.1)$$

In dieser Gleichung ist  $k$  die Zahl der variierten Parameter und  $n$  die Zahl der Variationschritte.  $z$  gibt die Zahl der Zyklen an, in denen jeweils ein Raster durchgerechnet wird. Theoretisch kann für jeden der  $k$  Parameter ein eigenes  $n$  gewählt werden. In der Praxis wurde  $n$  jedoch für alle Parameter entweder gleich 3 oder gleich 4 gesetzt. Die Schrittweite  $\Delta x$  kann im Anschluß an einen Zyklus umso stärker verringert werden, je größer die Zahl  $n$  der Variationschritte pro Parameter ist. Als geeignet hat sich eine Verringerung um  $f = 1.5 \cdot (n - 1)^{-1}$  erwiesen. Gibt man bei einer Startschrittweite  $\Delta x_0$  eine Grenzschriftweite  $\Delta x_z$  vor, so folgt für  $z$ :

$$\Delta x_z \geq \Delta x_0 \cdot f^{z-1} \quad \text{mit } f = 1.5 \cdot (n-1)^{-1}$$

$$\Rightarrow z \geq \frac{\ln \Delta x_z - \ln \Delta x_0}{\ln f} + 1 = \frac{\ln \Delta x_z - \ln \Delta x_0}{\ln 1.5 - \ln(n-1)} + 1 \quad (7.2)$$

Mit  $n = 3$  und  $\Delta x_z/\Delta x_0 = 0.05$  erhält man  $f = 0.75$  und  $z = 12$ . Setzt man dieses Ergebnis zusammen mit  $k = 5$  in Glg. (7.1) ein und nimmt außerdem  $t_0 = 5$  s (typisch für einen *Intel Pentium* PC) an, so berechnet man die Gesamtdauer  $t_{\text{ges}}$  eines Programmlaufs zu ca. 4 h. Setzt man dagegen  $n = 4$ , so ergibt sich  $f = 0.5$ ,  $z = 6$  und  $t_{\text{ges}} \approx 8\frac{1}{2}$  h.  $t_{\text{ges}}$  hängt demnach sehr stark von der Zahl der Variationsschritte pro Parameter ab. Je enger das gewählte Raster ist, desto eher wird man dem gefundenen „optimierten“ Parametersatz vertrauen können, desto größer wird bei diesem einfachen Optimierungsverfahren aber auch die Gesamtrechenzeit sein.

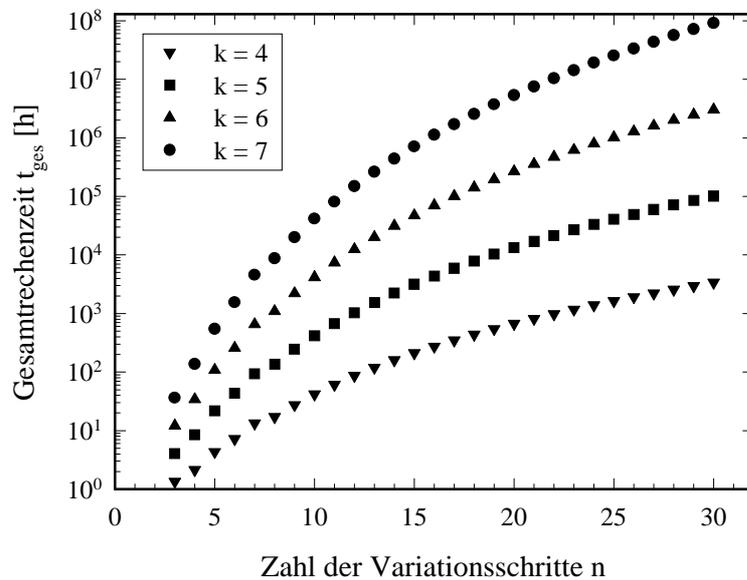


Abb. 7.2: Vorausgesagte Rechenzeit  $t_{\text{ges}}$  als Fkt. der Zahl der Variationsschritte  $n$  nach den Glgn. (7.1) und (7.2) für 4 verschiedene  $k$ -Werte mit  $\Delta x_z/\Delta x_0 = 0.05$  und  $t_0 = 5$  s.

Das Spektrensimulationsprogramm wurde auf dem Vektorrechner des RRZN (vgl. Abschnitt 4.2) in der Programmiersprache *Fortran* und zusätzlich auf einem handelsüblichen Personalcomputer in der Programmiersprache *Pascal* (Betriebssystem *Microsoft DOS*) realisiert.

Im Fall der asymmetrischen  $v_3$ -Streckschwingung wurden  $\vartheta$ ,  $\varphi$ ,  $\alpha_{\text{vib},x}$ ,  $\tilde{v}_{0,x}$  und  $s$  variiert. Vorgegeben wurden dagegen die Komponenten der elektronischen Polarisierbarkeit  $\tilde{\alpha}_{\text{el}}$  parallel und senkrecht zur CO<sub>2</sub>-Molekülachse (s. Tab. 3.2) sowie der Halbwertsbreitenparameter  $\Delta\tilde{v}_{0,x} = 0.6 \text{ cm}^{-1}$ ; außerdem wurden die Komponenten der Schwingungspolarisierbarkeit senkrecht zur Molekülachse entsprechend einer Separation von  $v_3$  und  $v_2$  vernachlässigt. Letzteres scheint nach verschiedenen Tests gerechtfertigt, die gezeigt haben, daß Werte für  $\alpha_{\text{vib},y}$  und

$\alpha_{\text{vib},z}$  wie in der Gasphase (s. Tab. 3.2) mit den zugehörigen Singleton-Frequenzen  $\tilde{\nu}_{0,y}$  und  $\tilde{\nu}_{0,z}$  (Größenordnung  $660 \text{ cm}^{-1}$ ) bei den  $\nu_3$ -Dublettbanden Shifts von weniger als  $0.3 \text{ cm}^{-1}$  hervorrufen (vgl. Abschnitt 4.3). Die Verschiebung der Moleküle in der Elementarzelle relativ zueinander in x-Richtung ist durch die Gleitspiegelung zu  $0.5 a_0$  festgelegt (vgl. Abb. 7.1). Die in realen Adsorbaten existierenden Isotopenverunreinigungen ( $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  und  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ) wurden in den Rechnungen nicht berücksichtigt. Die folgenden mittleren Werte wurden in Anlehnung an die spektroskopischen Messungen von Kühnemuth [30] für die Anpassung vorgegeben:

- ◆ Peakfrequenzen (bei s- und p-Pol.):  $2339.8 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3^+$ ) und  $2349.0 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3^-$ )
- ◆ integrale Intensitäten bei s-Pol.:  $0.105 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3^+$ ) und  $0.079 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3^-$ )
- ◆ integrale Intensitäten bei p-Pol.:  $0.133 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3^+$ ) und  $0.046 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3^-$ )

Das Ergebnis der Optimierung ist in Abb. 7.3 im Vergleich zu dem in Transmissionsgeometrie gemessenen  $\nu_3$ -Spektrenpaar aus Abb. 5.1 zu sehen. Dabei sind die Berechnungsparameter  $\vartheta = 33.3^\circ$ ,  $\varphi_0 = 40.1^\circ$ ,  $\alpha_{\text{vib},x} = 0.424 \text{ \AA}^3$ ,  $\tilde{\nu}_{0,x} = 2350.1 \text{ cm}^{-1}$  und  $s = 0.249$ .

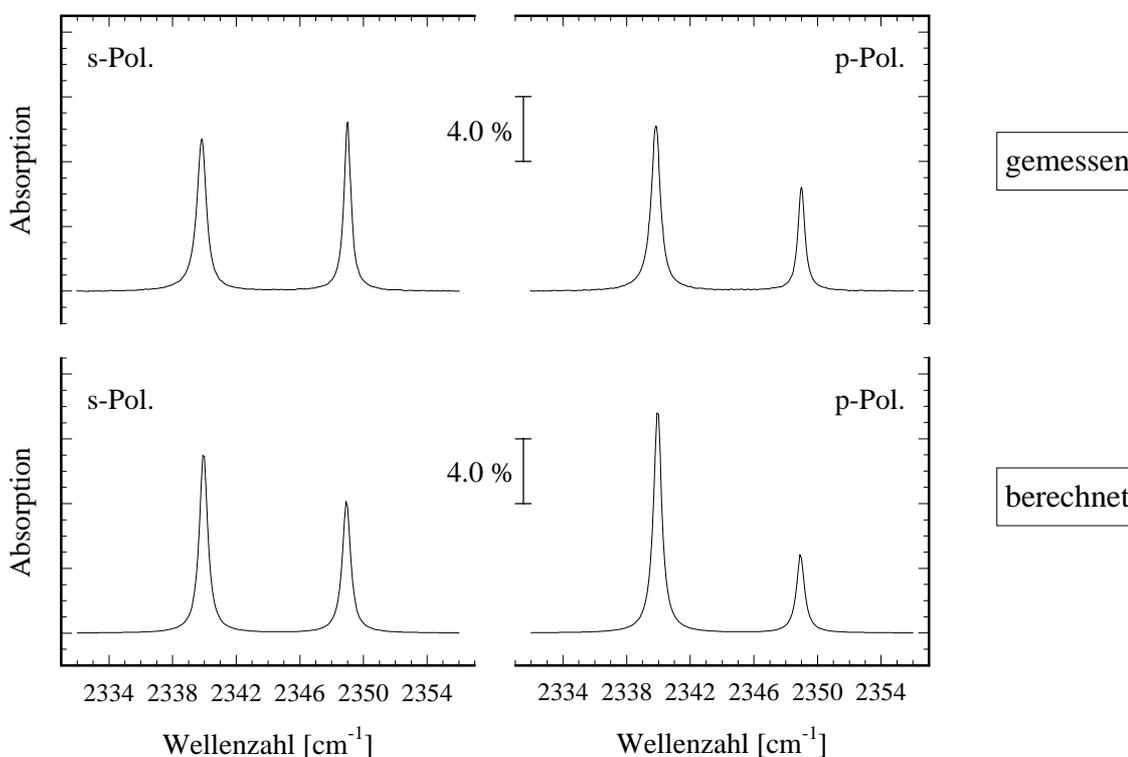


Abb. 7.3: Gegenüberstellung von gemessenen (oben, Abb. 5.1) und berechneten  $\nu_3$ -Spektren (unten) der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  bei s- (links) und p-Polarisation (rechts).

Messung:  $\alpha = 50^\circ \pm 2^\circ$ ,  $T = (81 \pm 2) \text{ K}$ ,  $\text{Res.} = 0.1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $p(\text{CO}_2) \approx 2 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ .

Rechnung:  $\vartheta = 33.3^\circ$ ,  $\varphi_0 = 40.1^\circ$ ,  $\alpha_{\text{vib},x} = 0.424 \text{ \AA}^3$ ,  $\tilde{\nu}_{0,x} = 2350.1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $s = 0.249$ .

Die Peakfrequenzen konnten bis auf eine Abweichung von 0.1 cm<sup>-1</sup> reproduziert werden. Weniger gut sind die Übereinstimmungen bei den Intensitäten. Das gilt wie erwartet insbesondere für die Maximalwerte: In den berechneten Spektren ist bei gleichen Halbwertsbreiten sowohl bei s- als auch bei p-Polarisation die niederfrequente Bande der In-Phase-Schwingung  $\nu_3^+$  die intensivere, während sich das Intensitätsverhältnis in den gemessenen Spektren infolge der unterschiedlichen Halbwertsbreiten der Dublettbanden beim Übergang von p zu s umkehrt. Die integralen Intensitäten betreffend sind die Abweichungen der aus den berechneten Spektren gewonnenen Ergebnisse  $A^{\text{int}}(\text{calc.})$  von den in den Experimenten erhaltenen Werten  $A^{\text{int}}(\text{meas.})$  mit einer Ausnahme kleiner als 10 %. Die Ausnahme stellt die  $\nu_3^+$ -Mode bei p-Polarisation dar, bei welcher die relative Differenz ca. 20 % beträgt. Das wird in erster Linie auf die in Abschnitt 5.1.1 bereits erwähnte Ungleichverteilung um 90° gegeneinander gedrehter Domänen in diesem speziellen Adsorbat und auf die daraus resultierende Abweichung des Integrals der  $\nu_3^+$ -Mode in p von dem oben angegebenen Mittelwert zurückgeführt.

In Tab. 7.1 sind zum Vergleich die von verschiedenen Arbeitsgruppen mittels experimenteller und theoretischer Methoden ermittelten Struktur- und Molekülparameter für die Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) aufgelistet. Besonders hingewiesen sei auf die Ergebnisse von *Kampshoff* [29], die in dieser Arbeit wie angestrebt weitestgehend reproduziert wurden. Darüberhinaus stimmen vor allem die erhaltenen Werte für  $\vartheta_0$  und s mit dem Gros der entsprechenden Literaturangaben gut überein. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, daß die Größe von s keinen signifikanten Einfluß auf das Aussehen der IR-Spektren hat, wie weiter unten gezeigt wird. Der Abstand  $d_0$  der Moleküle von der NaCl-Oberfläche geht aus den durchgeführten Spektrensimulationen nicht hervor, da die Unterlage nicht explizit in das benutzte Modell einfließt.

Quelle	[30]	[232]	[29]	[77,80]	[101]	[89,92]	[97,216]	[98]	[99]
$\vartheta$ [Grad]	25	26	34	22 / 28	29	17	23	31	33
$\varphi_0$ [Grad]	40.5	43	40	45	45 <sup>#</sup>	40	42.9	47.5 <sup>?</sup>	45
$\alpha_{\text{vib},x}$ [Å <sup>3</sup> ]	–	–	0.43	–	0.34	–	–	–	–
$\tilde{\nu}_{0,x}$ [cm <sup>-1</sup> ]	2349 <sup>*</sup>	2351.7	2349 <sup>*</sup>	–	2353.75	–	–	2349 <sup>#</sup>	–
s [b <sub>0</sub> ]	–	0.27	0.25	0.25 <sup>#</sup>	0.25 <sup>#</sup>	~ 0.25	–	~ 0.25	~ 0.25

Tab. 7.1: Literaturangaben für die Struktur- und Molekülparameter ( $\vartheta$ ,  $\varphi_0$ ,  $\alpha_{\text{vib},x}$ ,  $\tilde{\nu}_{0,x}$ , s) der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) („<sup>\*</sup>“: Resultat derselben Messung; „<sup>#</sup>“: Vorgabe aus der Literatur; „<sup>?</sup>“: unklare Definition des Parameters).

Im Gegensatz zu  $\varphi_0$  und  $s$  differieren die Literaturwerte für den molekularen Neigungswinkel  $\vartheta$  abhängig von der eingesetzten Methode relativ stark voneinander. Der kleinste Wert ist in den theoretischen Arbeiten von *Girardet et al.* zur potentiellen Energie des Adsorbats zu finden [89,92]. Nicht viel größer ist der von *Jug et al.* [97] mittels *SINDO 1* abgeleitete Neigungswinkel. Das Ergebnis für  $\vartheta$  aus den Spektrensimulationen in dieser Arbeit bzw. nach *Kampshoff* [29] liegt am oberen Ende der in Tab. 7.1 zum Ausdruck kommenden Variationsbreite. Gerade  $\vartheta$  stellt sich bei den Simulationen als kritischer Strukturparameter heraus; d.h. eine Variation des Neigungswinkels hat besonders deutliche Auswirkungen auf die Spektren, speziell auf die Peaklagen und weniger ausgeprägt auf die Intensitäten (vgl. Abb. 7.6). Bei der Beurteilung des Anpassungsergebnisses für  $\vartheta$  aus Abb. 7.3 ist jedoch zu bedenken, daß die Berechnung der Dipol/Dipol-Wechselwirkungen innerhalb des Zwei-Schichten-Modells mit den zugehörigen elektrischen Oberflächenfeldstärken nach den Glgn. (4.3) bis (4.5) eine wesentliche Vereinfachung darstellt, die vermutlich systematische Fehler im Zusammenhang mit der Optimierung von  $\vartheta$  bei der Anpassung an die in s- und p-Polarisation gemessenen (integralen) Intensitäten zur Folge hat. Ein ähnliches Problem ergibt sich aus dem Einfluß der elektronischen Polarisierbarkeit auf die Spektren. Die Komponenten von  $\tilde{\alpha}_{el}$  wurden für den Fit den Gasphasenwerten gleichgesetzt. Eine Veränderung von  $\tilde{\alpha}_{el}$ , welche durchaus infolge der Adsorption auftreten kann, führt jedoch evtl. zu modifizierten ( $A_s^{int}/A_p^{int}$  vs.  $\vartheta$ )-Beziehungen vor allem im Bereich mittlerer Winkel, wie z.B. Abb. 4.20 belegt.

Wie bei *Kampshoff* ist die mit Hilfe der Simulationen erhaltene Schwingungspolarisierbarkeit  $\alpha_{vib,x}$  um etwas mehr als 10 % kleiner als der Wert für die Gasphase. Veränderungen des Absorptionsquerschnittes bei Adsorption sind aus der Literatur bekannt, insbesondere im Fall der Beteiligung von Wasserstoffbrückenbindungen (erhebliche Vergrößerung des Absorptionsquerschnittes [48,306], vgl. auch [307,308]). Desweiteren ist die erhaltene Singleton-Frequenz  $\tilde{\nu}_{0,x}$  um ca.  $1 \text{ cm}^{-1}$  größer als der Wert  $2349 \text{ cm}^{-1}$ , der aus Isotopomerenmischungsexperimenten gewonnen wurde [29]. *Kampshoff* kommt unter Anwendung der CPA-Theorie ebenfalls zu dem Ergebnis, daß eine verbesserte Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung mit einem vergrößerten  $\tilde{\nu}_{0,x}$  zu erzielen ist, und gibt einen Wert von  $2351 \text{ cm}^{-1}$  an. Die Diskrepanz wird dabei auf eine bei einem tatsächlichen  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Anteil von 1 % noch nicht vollständige Schwingungsentkopplung zurückgeführt.

Um bei der Anpassung von berechneten an gemessene Spektren der  $\nu_2$ -Knickschwingung die Variation zu vieler Parameter und die damit verbundenen sehr großen Rechenzeiten zu vermeiden, wurde die Position der Moleküle in der EZ relativ zueinander, repräsentiert durch den Parameter  $s$ , in Anlehnung an die Ergebnisse für die  $\nu_3$  und die Literaturwerte konstant

gehalten ( $s = 0.25$ ). Anstatt von  $\alpha_{\text{vib},x}$  bzw.  $\tilde{\nu}_{0,x}$  wurden nun  $\alpha_{\text{vib},y}$  und  $\alpha_{\text{vib},z}$  bzw.  $\tilde{\nu}_{0,y}$  und  $\tilde{\nu}_{0,z}$  variiert. Hinzu kam die Optimierung von  $\vartheta$  und  $\varphi_0$  unabhängig von den Ergebnissen für die  $\nu_3$ . Für  $\Delta\tilde{\nu}_{0,y}$  und  $\Delta\tilde{\nu}_{0,z}$  wurde jeweils  $0.2 \text{ cm}^{-1}$  eingesetzt, die Komponenten von  $\tilde{\alpha}_{\text{el}}$  wurden aus Tab. 3.2 übernommen. Im Gegensatz zur Betrachtung der  $\nu_3$  wurden hier die spektralen Parameter des in Transmissionsgeometrie gemessenen  $\nu_2$ -Spektrenpaares der Abb. 5.1 als Vergleichsgrundlage für die Anpassung gewählt:

- ◆ Peakfrequenzen (bei s- und p-Pol.):  $652.78, 655.77, 659.26$  und  $663.26 \text{ cm}^{-1}$
- ◆ integrale Intensitäten bei s-Pol.:  $0.0062, 0.0038, 0.0055$  und  $0.0058 \text{ cm}^{-1}$
- ◆ integrale Intensitäten bei p-Pol.:  $0.0036, 0.0021, 0.0030$  und  $0.0105 \text{ cm}^{-1}$

Das Ergebnis der Optimierung ist in Abb. 7.4 im Vergleich zu dem in Transmissionsgeometrie gemessenen  $\nu_2$ -Spektrenpaar aus Abb. 5.1 zu sehen. Die Berechnungsparameter sind  $\vartheta = 24^\circ$ ,  $\varphi_0 = 35^\circ$ ,  $\alpha_{\text{vib},y} = 0.224 \text{ \AA}^3$ ,  $\alpha_{\text{vib},z} = 0.350 \text{ \AA}^3$ ,  $\tilde{\nu}_{0,y} = 661.8 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu}_{0,z} = 655.5 \text{ cm}^{-1}$ .

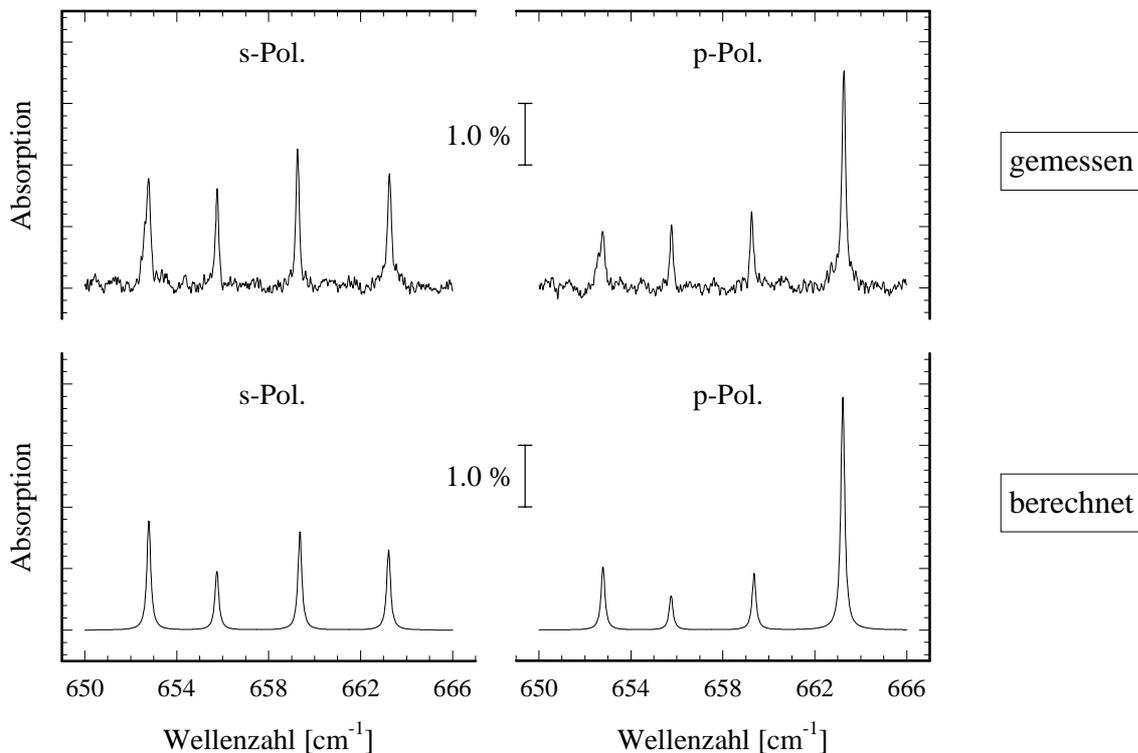


Abb. 7.4: Gegenüberstellung von gemessenen (oben, Abb. 5.1) und berechneten  $\nu_2$ -Spektren (unten) der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) bei s- (links) und p-Polarisation (rechts).

Mess.:  $\alpha = 50^\circ \pm 2^\circ$ ,  $T = (81 \pm 2) \text{ K}$ ,  $\text{Res.} = 0.03 \text{ cm}^{-1}$ ,  $p(\text{CO}_2) \approx 2 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ .

Rechn.:  $\vartheta = 24^\circ$ ,  $\varphi_0 = 35^\circ$ ,  $\alpha_{\text{vib},y} = 0.224 \text{ \AA}^3$ ,  $\alpha_{\text{vib},z} = 0.350 \text{ \AA}^3$ ,  $\tilde{\nu}_{0,y} = 661.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  
 $\tilde{\nu}_{0,z} = 655.5 \text{ cm}^{-1}$ .

Wie schon bei den Spektren der  $\nu_3$ -Schwingung konnten die gemessenen Peakfrequenzen mit einer Genauigkeit von etwa  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  reproduziert werden. Die Übereinstimmung bei den integralen Intensitäten ist deutlich schlechter. Die größte Abweichung vom gemessenen Wert tritt im Fall der Bande bei  $663.26 \text{ cm}^{-1}$  in s-Polarisation auf (ca.  $-30\%$ ). Qualitativ ist die Anpassung an die  $\nu_2$ -Spektren aber sehr gut.

Bei der Betrachtung der Simulationsparameter fällt sofort auf, daß sich das Ergebnis für den Neigungswinkel deutlich, d.h. um  $-9^\circ$ , von dem anhand der  $\nu_3$  gewonnenen  $\vartheta$  unterscheidet. Beim Azimutwinkel beträgt die Differenz immerhin noch  $-5^\circ$ . Die Singleton-Frequenz  $\tilde{\nu}_{0,z}$  stimmt recht genau mit dem von *Kampshoff* [29] aus Isotopomerenmischungsexperimenten abgeleiteten Wert überein, ist allerdings um etwa  $0.4 \text{ cm}^{-1}$  größer als der bei den ATR-Experimenten im Rahmen dieser Arbeit gefundene Wert (vgl. Abschnitt 5.1.3).  $\tilde{\nu}_{0,y}$  ist im Vergleich zu dem Resultat von *Kampshoff* um fast  $2 \text{ cm}^{-1}$  zu groß, was offenbar im Gegensatz zu den Ergebnissen für die  $\nu_3$  nicht mit der CPA-Theorie konsistent ist. Ungewöhnlich sind weiterhin die stark unterschiedlichen Änderungen der Polarisierbarkeitskomponenten gegenüber der Gasphase: Während  $\alpha_{\text{vib},y}$  infolge der Adsorption offenbar nur eine geringfügige Verkleinerung erfährt, scheint sich  $\alpha_{\text{vib},z}$  erheblich zu vergrößern. *Kampshoff* hat diesbezüglich ähnliche theoretische Ergebnisse erhalten und diskutiert als mögliche Ursachen dafür den *Schwingungs-Stark-Effekt* [309-311], d.h. den richtungsabhängigen Einfluß des inhomogenen elektrischen Feldes der NaCl-Oberfläche auf die Schwingungspolarisierbarkeit, sowie die Veränderung der Ladungsverteilung in den adsorbierten  $\text{CO}_2$ -Molekülen und die damit verbundene Modifikation von Geometrie und Normalschwingungen. Außerdem wird auf die im Gegensatz zur  $\nu_3$  evtl. signifikante Bedeutung der dynamischen Dipol/Quadrupol- und Quadrupol/Quadrupol-Wechselwirkungen hingewiesen. Nicht auszuschließen ist, daß im Fall der  $\text{CO}_2$ -Knickschwingung nicht zu vernachlässigende Wechselwirkungen mit den Oberflächen- bzw. Adsorbatphononen stattfinden, welche nicht erwartete Effekte in den IR-Spektren hervorrufen. Die im Vergleich zur  $\nu_3$  geringere energetische Entfernung zum Bereich der Phononen wurde bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der bei tiefen Temperaturen zu beobachtenden Feinaufspaltung der niederfrequenten  $\nu_2$ -Mode in Abschnitt 5.1.1 erwähnt. Insgesamt scheint das benutzte klassische Modell der dynamischen Dipol/Dipol-Kopplung im Zuge der Anwendung auf die  $\nu_2$ -Knickschwingung an seine Grenzen zu stoßen, so daß die quantitativen Ergebnisse nur unter Vorbehalt zu verwenden sind. Eine abschließende Erklärung für die beschriebenen ungewöhnlichen Ergebnisse kann auch in dieser Arbeit nicht gegeben werden.

Zum Abschluß dieses Abschnitts wird das Ergebnis der Anpassung an das bei 12 K gemessene  $\nu_3$ -Spektrenpaar der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) aus Abb. 3.7 Mitte vorgestellt. Der verwendete Kristall wurde im *in-situ* UHV bei 1-N<sub>2</sub>-Temperaturen gespalten. Hinsichtlich der Vergleichsgrößen für den Fit ist anzumerken, daß in diesem speziellen Fall die integralen Absorptionen sowohl in s- als auch besonders in p-Polarisation kleiner sind als die von Kühnemuth angegebenen mittleren Werte. Systematisch variiert wurden die gleichen Parameter wie bei der Anpassung für 1-N<sub>2</sub>-Temperaturen, dargestellt in Abb. 7.3. Lediglich s wurde in Anlehnung an die bisherigen Ergebnisse konstant gleich 0.25 gesetzt.

- ◆ Peakfrequenzen (bei s- und p-Pol.): 2337.65 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_3^+$ ) und 2349.16 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_3^-$ )
- ◆ integrale Intensitäten bei s-Pol.: 0.101 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_3^+$ ) und 0.073 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_3^-$ )
- ◆ integrale Intensitäten bei p-Pol.: 0.108 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_3^+$ ) und 0.048 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_3^-$ )

Das Ergebnis der Optimierung ist in Abb. 7.5 im Vergleich zu dem in Transmissionsgeometrie gemessenen  $\nu_3$ -Spektrenpaar aus Abb. 3.7 Mitte zu sehen. Dabei sind die Berechnungsparameter  $\vartheta = 31.0^\circ$ ,  $\varphi_0 = 40.5^\circ$ ,  $\alpha_{\text{vib},x} = 0.386 \text{ \AA}^3$ ,  $\tilde{\nu}_{0,x} = 2350.3 \text{ cm}^{-1}$  und  $s = 0.25$ .

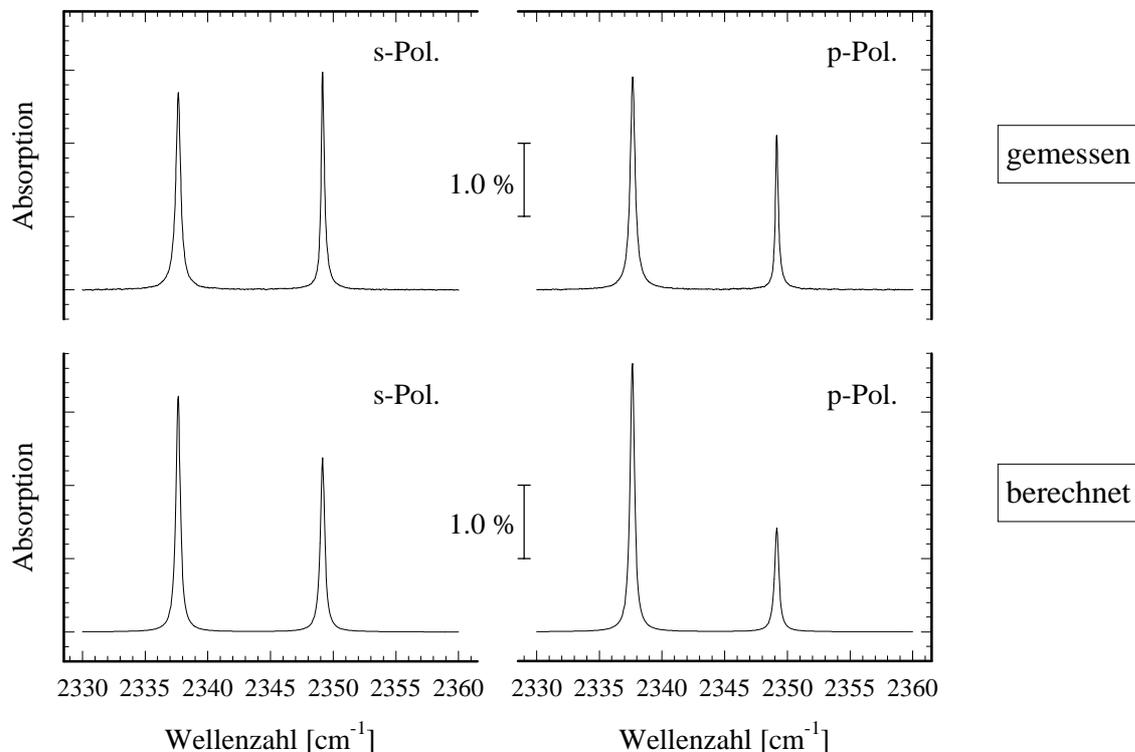


Abb. 7.5: Gegenüberstellung von gemessenen (oben, Abb. 3.7 Mitte) und berechneten  $\nu_3$ -Spektren (unten) der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) bei s- (links) und p-Pol. (rechts).

Messung:  $\alpha = 50^\circ \pm 2^\circ$ ,  $T = (12 \pm 2) \text{ K}$ ,  $\text{Res.} = 0.05 \text{ cm}^{-1}$ ,  $p_{\text{IM}} \leq 1 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ .

Rechnung:  $\vartheta = 31.0^\circ$ ,  $\varphi_0 = 40.5^\circ$ ,  $\alpha_{\text{vib},x} = 0.386 \text{ \AA}^3$ ,  $\tilde{\nu}_{0,x} = 2350.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $s = 0.25$ .

Die Anpassung ist alles in allem als sehr gut zu bezeichnen. Wie zuvor ist die Differenz zwischen berechneten und gemessenen Peakfrequenzen jeweils kleiner als  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ . Bei den Intensitäten bewegen sich die Abweichungen in einer Größenordnung von 5 %.

Hinsichtlich der Berechnungsparameter sind in erster Linie die Modifikationen von  $\vartheta$  und von  $\alpha_{\text{vib},x}$  gegenüber dem simulierten Spektrenpaar aus Abb. 7.3 auffällig. Die Verringerung der Größe von  $\alpha_{\text{vib},x}$  dürfte in erster Linie in den kleineren Werten für die vorgegebenen integralen Absorptionen begründet sein. Die Verkleinerung von  $\vartheta$  (und evtl. auch die kaum erwähnenswerte Vergrößerung von  $\varphi_0$ ) ist dagegen vermutlich wenigstens teilweise auf die temperaturabhängige Veränderung der Monolagenstruktur zurückzuführen, welche bereits in Abschnitt 5.2 in Anlehnung an die Arbeiten von *Heidberg* et al. [22] sowie *Ewing* et al. [80,83] diskutiert wurde (s. dazu auch den folgenden Abschnitt 7.1.2). Die Singleton-Frequenz  $\tilde{\nu}_{0,x}$  unterscheidet sich nur wenig von dem Ergebnis für 1-N<sub>2</sub>-Temperaturen und liegt innerhalb der Grenzen, die durch die Isotopomerenmischungsexperimente und die CPA-Rechnungen von *Kampshoff* [29] abgesteckt sind.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß das entwickelte Computerprogramm zur Anpassung von berechneten an gemessene polarisierte IR-Spektren trotz des sehr simplen und sicherlich verbesserungsfähigen Fitalgorithmus für das System CO<sub>2</sub>-NaCl(001) vernünftige Ergebnisse liefert. Quantitative Aussagen hinsichtlich der strukturellen und molekularen Parameter sollten jedoch besonders im Fall der  $\nu_2$ -Knickschwingung mit Vorsicht betrachtet werden, da sich hier verstärkte Diskrepanzen zu den Ergebnissen aus anderen experimentellen und theoretischen Arbeiten gezeigt haben.

### 7.1.2 Einfluß einzelner Simulationsparameter auf die $\nu_3$ -Spektren

Nachdem das Programm zur Parameteroptimierung am Beispiel der  $\nu_3$ - und  $\nu_2$ -Spektren der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) erfolgreich getestet wurde, soll nun die Bedeutung der variierten Parameter im Hinblick auf das Aussehen der berechneten Spektren im Vergleich zueinander eingehender betrachtet werden. Dazu wird jeweils die Größe eines Parameters systematisch verändert, während alle anderen Parameter konstant bleiben. Zugrunde gelegt wird im Fall der  $\nu_3$ -Schwingung das Ergebnis der Optimierung anhand der bei ca. 12 K gemessenen Spektren, dargestellt in Abb. 7.5. Die mit jeweils einer Ausnahme konstant gehaltenen Simulations-

parameter sind demnach  $\vartheta = 31.0^\circ$ ,  $\varphi_0 = 40.5^\circ$ ,  $\alpha_{\text{vib},x} = 0.386 \text{ \AA}^3$ ,  $\tilde{\nu}_{0,x} = 2350.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $s = 0.25$ ,  $\alpha_{\text{el},x} = 4.0 \text{ \AA}^3$ ,  $\alpha_{\text{el},y} = \alpha_{\text{el},z} = 2.0 \text{ \AA}^3$  und  $\Delta\tilde{\nu}_{0,x} = 0.4 \text{ cm}^{-1}$  (Halbwertsbreite nie variiert). Begonnen wird mit der Diskussion des Neigungswinkels  $\vartheta$ , dessen hervorstechender Einfluß besonders auf die Peakfrequenzen im vorangegangenen Abschnitt sowie in Abschnitt 4.3 bereits angedeutet wurde. Abb. 7.6 zeigt eine berechnete Spektrenserie bei s- und p-Polarisation für 11 verschiedene Neigungswinkel zwischen  $16^\circ$  und  $46^\circ$ .

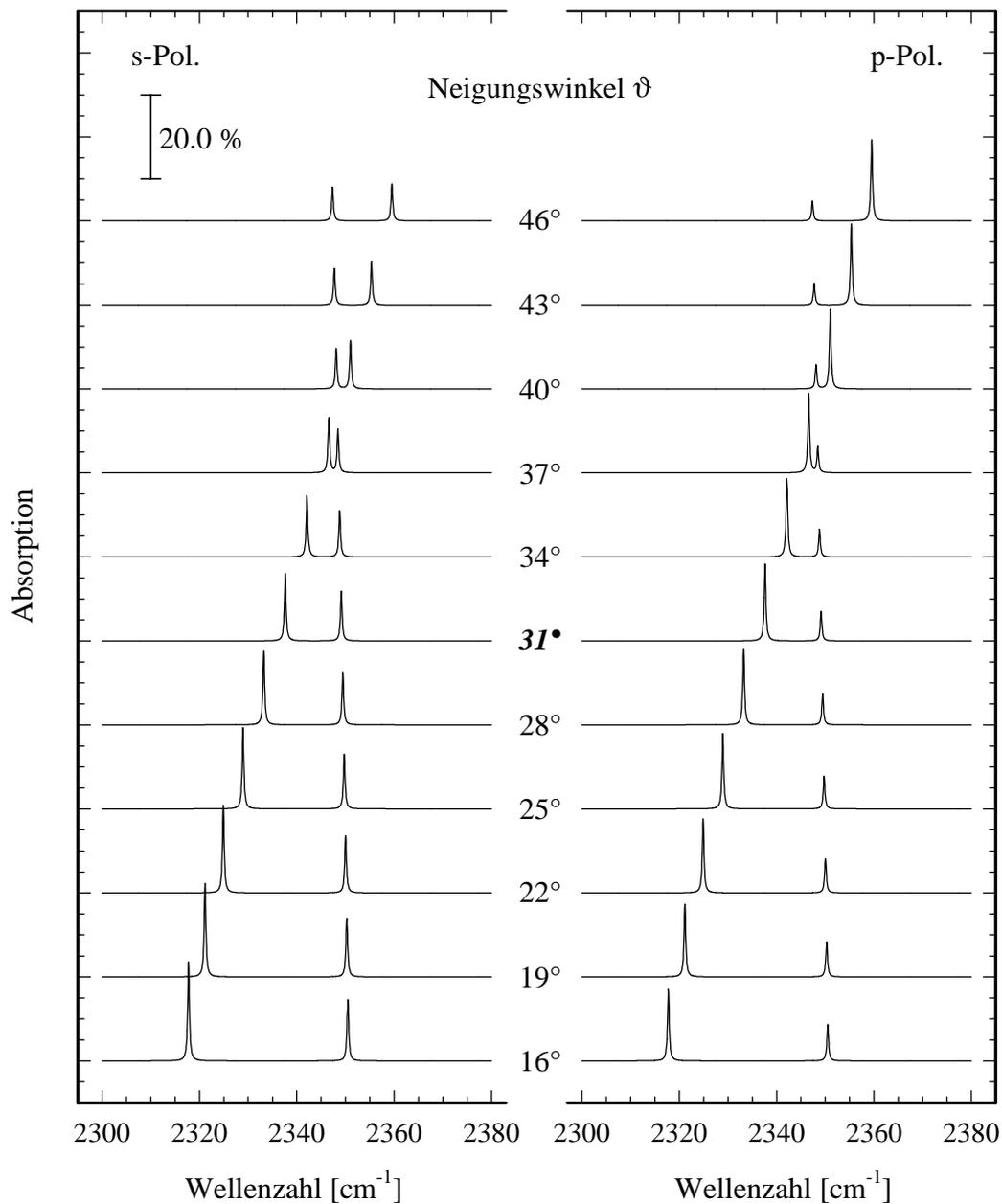


Abb. 7.6: Simulierte  $\nu_3$ -Spektren der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) für verschiedene Molekülneigungswinkel  $\vartheta$  relativ zur Substratoberfläche bei einem Azimutwinkel  $\varphi_0$  von  $40.5^\circ$  (s- und p-Pol.,  $\alpha = 50^\circ$ ). Die Simulationsparameter wurden anhand der bei ca. 12 K gemessenen IR-Spektren optimiert (s. Abb. 7.5).

Die Vergrößerung von  $\vartheta$  wirkt sich in qualitativer Übereinstimmung mit den in Abschnitt 4.3 vorgestellten Berechnungen stark unterschiedlich auf die beiden Banden des Korrelationsfelddoublets aus: Während die Absorption der In-Phase-Mode  $\nu_3^+$  im dargestellten  $\vartheta$ -Bereich einen Blaushift um  $47.6 \text{ cm}^{-1}$  erfährt, verschiebt sich die Bande der Außer-Phase-Mode  $\nu_3^-$  nur leicht um  $4.92 \text{ cm}^{-1}$  in Richtung geringerer Wellenzahlen. Im Mittel, d.h. unter Annahme linearer Zusammenhänge, beträgt der Blaushift der In-Phase-Mode ca.  $1.6 \text{ cm}^{-1}$  pro Grad, der entsprechende Rotshift der Außer-Phase-Mode ist kleiner als  $0.2 \text{ cm}^{-1}$  pro Grad. Gleichzeitig mit den Peakfrequenzen verändern sich die Intensitäten: Bei s-Polarisation werden beide Banden mit zunehmendem  $\vartheta$  schwächer. Dabei beträgt die mittlere Änderungsrate für die Integrale  $-0.0039 \text{ cm}^{-1}$  pro Grad ( $\nu_3^+$ ) bzw.  $-0.0015 \text{ cm}^{-1}$  pro Grad ( $\nu_3^-$ ). Bei p-Polarisation nimmt die Intensität der stärkeren In-Phase-Mode dagegen leicht zu (um  $+0.0005 \text{ cm}^{-1}$  pro Grad, d.h. wesentlich weniger als nach Abb. 4.6 zu erwarten), während die Intensität der schwächeren Außer-Phase-Mode deutlich abnimmt ( $-0.0009 \text{ cm}^{-1}$  pro Grad). Die Gesamtintensität nimmt bei Vergrößerung von  $\vartheta$  von  $16^\circ$  auf  $46^\circ$  um 60 % (s-Polarisation) bzw. 7 % (p-Polarisation) ab. Als Ursache für die Unterschiede zu den Ergebnissen aus Abschnitt 4.3 kommt ausschließlich die hier berücksichtigte elektronische Polarisierbarkeit in Frage.

Bei Betrachtung des Frequenzganges der Absorptionsbanden mit Variation von  $\vartheta$  drängt sich der Vergleich mit den als Funktion der Temperatur gemessenen IR-Spektren in Abschnitt 5.2 auf. Der Frequenzshift der  $\nu_3^+$ -Mode bei Temperaturerhöhung von 12 auf 81 K beträgt  $+2.2 \text{ cm}^{-1}$ . Eine derartige Veränderung ist zwanglos mit einer Vergrößerung von  $\vartheta$  um ca.  $1.4^\circ$  zu erklären, zumal der entsprechende Frequenzshift der  $\nu_3^-$ -Mode dabei nur knapp  $-0.3 \text{ cm}^{-1}$  betragen würde (ein Aufrichten der Moleküle beim Erwärmen ließe sich als thermische Ausdehnung der Adsorbatschicht veranschaulichen). Der Betrag des letzten Wertes ist zwar größer als die tatsächlich gemessene Verschiebung, jedoch ist eine zusätzliche Änderung des Azimutwinkels  $\varphi_0$  möglich, welche den Rotshift teilweise ausgleicht (vgl. Abb. 7.7). Außerdem sind die nach [22,29,30,80,91] im Adsorbat  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  insgesamt vergleichsweise geringen Auswirkungen von Dephasing-Prozessen auf die Peakfrequenzen im Fall kleiner strukturbedingter Shifts nicht vollständig zu vernachlässigen.

Schwieriger als die Deutung der Temperaturabhängigkeit der Peakfrequenzen ist das Verständnis der begleitenden Intensitätsänderungen. Nach Abb. 5.9 nimmt die Intensität der Dublettbanden sowohl in s- als auch in p-Polarisation mit steigender Temperatur zu. Insgesamt sind die Veränderungen klein, lediglich die  $\nu_3^+$ -Mode in p-Polarisation wird deutlich intensiver (um ca. 20 %). Qualitativ ist diese Polarisationsabhängigkeit verständlich, wenn man eine Vergrößerung des Neigungswinkels mit wachsendem T in die Überlegungen einbezieht;

gleichzeitig sollte jedoch nach Abb. 7.6 die Gesamtintensität im Gegensatz zum Experiment in beiden Polarisationen etwas abnehmen. Diese Diskrepanz ist bislang nicht zu erklären.

In Abb. 7.7 sind in Analogie zu Abb. 7.6 berechnete Absorptionsspektren in s- und p-Polarisation für 11 verschiedene Azimutwinkel  $\varphi_0$  zwischen  $11^\circ$  und  $71^\circ$  bei im übrigen konstanten Berechnungsparametern dargestellt. Auch hier sind mit den Ergebnissen aus Abb. 4.5 bzw. Abb. 4.6 qualitativ übereinstimmende Abhängigkeiten festzustellen.

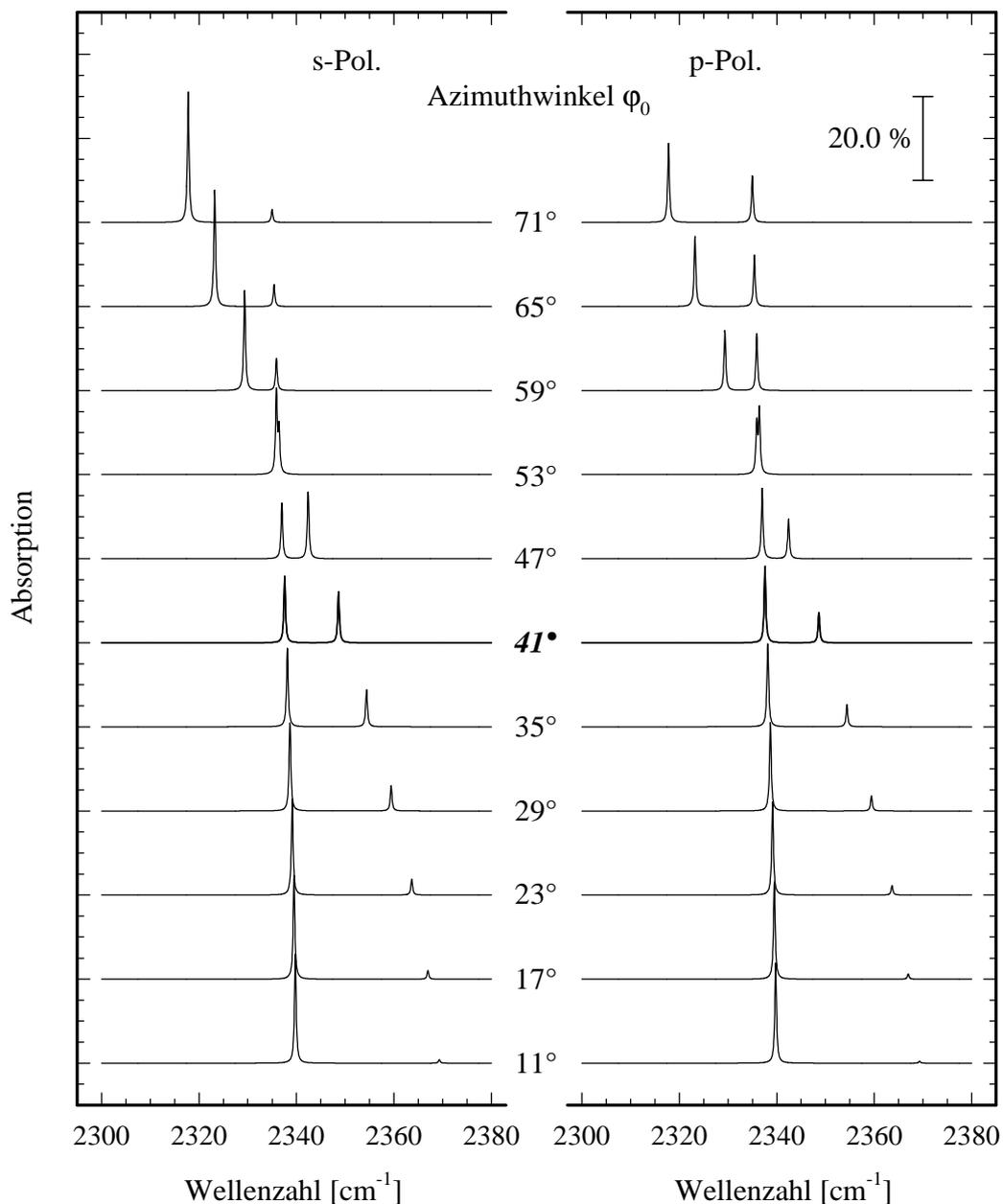


Abb. 7.7: Simulierte  $\nu_3$ -Spektren der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  für verschiedene Azimutwinkel  $\varphi_0$  bei einem Molekülneigungswinkel  $\vartheta$  relativ zur Substratoberfläche von  $31^\circ$  (s- und p-Pol.,  $\alpha = 50^\circ$ ). Die Simulationsparameter wurden anhand der bei ca. 12 K gemessenen IR-Spektren optimiert (s. Abb. 7.5).

Im Gegensatz zu Abb. 7.6 wird von  $\varphi_0$  in erster Linie die Frequenz der Außer-Phase-Mode beeinflusst. Die zugehörige Bande verschiebt sich im Mittel um  $-0.9 \text{ cm}^{-1}$  pro Grad (insgesamt  $-53.2 \text{ cm}^{-1}$ ) in Richtung kleinerer Wellenzahlen, während die Absorption der In-Phase-Schwingung nur einen Rotshift um  $-0.1 \text{ cm}^{-1}$  pro Grad (insgesamt  $-4.86 \text{ cm}^{-1}$ ) erfährt. Diese Werte sind ungefähr halb so groß wie bei der Variation von  $\vartheta$ , worin der geringere Einfluß von  $\varphi_0$  auf die Spektren im Vergleich zu  $\vartheta$  zum Ausdruck kommt. Das ist auch anhand von Abb. 7.8 zu erkennen, in welcher das beim Vergleich mit Meßwerten ermittelte Gütekriterium  $K$  für ein relativ feines Raster als Funktion von  $\varphi_0$  und  $\vartheta$  aufgetragen ist. Die integralen Absorptionen verhalten sich bei Vergrößerung von  $\varphi_0$  ebenfalls unterschiedlich. Während die Bande der  $\nu_3^+$ -Mode in beiden Polarisierungen schwächer wird ( $-0.0026 \text{ cm}^{-1}$  pro Grad in s-Polarisation,  $-0.0015 \text{ cm}^{-1}$  pro Grad in p-Polarisation), nimmt die Bande der  $\nu_3^-$ -Mode in beiden Polarisierungen deutlich zu ( $+0.0035 \text{ cm}^{-1}$  pro Grad in s-Polarisation,  $+0.0020 \text{ cm}^{-1}$  pro Grad in p-Polarisation). Für die Summe der integralen Intensitäten ergibt sich daraus bei Änderung des Azimutwinkels von  $11^\circ$  auf  $71^\circ$  eine Gesamtzunahme um 26 % (s-Pol.) bzw. 17 % (p-Pol.). Die gemessene Temperaturabhängigkeit der Intensitäten läßt sich mit den beschriebenen Abhängigkeiten nicht besser als zuvor erklären.  $\varphi_0$  sollte sich bei Temperaturerhöhung von 12 auf 81 K wegen des vergleichsweise starken Einflusses auf die Frequenz der  $\nu_3^-$ -Mode um höchstens  $1^\circ$  vergrößern, wenn man in Anlehnung an die Betrachtungen in Abschnitt 5.2 von einem zu kompensierenden Peakshift infolge von Dephasing von weniger als  $+1 \text{ cm}^{-1}$  (zuzüglich  $-0.3 \text{ cm}^{-1}$  aufgrund der Änderung von  $\vartheta$ ) ausgeht. Eine derartige Veränderung kann jedoch niemals die tatsächlich gemessenen Intensitätserhöhungen hervorrufen, zumal die Vergrößerung von  $\vartheta$  eine Intensitätsverminderung bewirken sollte. Näherungsweise stimmen die allein aufgrund der Frequenzshifts abgeleiteten temperaturbedingten Modifikationen von  $\vartheta$  und  $\varphi_0$  mit den von *Kampshoff* [29] bzw. *Heidberg* et al. [22] diskutierten Strukturänderungen überein (vgl. Abschnitt 5.2).

Bei der Betrachtung von Abb. 7.8 fällt auf, daß es offensichtlich zwei Minima des Gütekriteriums  $K$  in der dargestellten Ebene gibt: Minimum A steht für den Parametersatz der Abb. 7.5, bei Minimum B ist  $\vartheta \approx 41^\circ$  und  $\varphi_0 \approx 56^\circ$ . Die genauere Analyse zeigt, daß Minimum B nicht die Tiefe von Minimum A erreicht, also nur ein lokales Minimum darstellt. Der Grund dafür ist, daß mit den modifizierten Parametern von Punkt B zwar die Peakfrequenzen wiedergegeben werden, nicht aber die absoluten Intensitäten und die Intensitätsverhältnisse. Die Banden von In-Phase- und Außer-Phase-Mode haben ihre Positionen im Spektrum getauscht. In der Tatsache, daß am Punkt B ein Minimum zu finden ist, zeigt sich, daß mit den in den

Computerprogrammen verwendeten Gewichtungsfaktoren die Abweichungen der berechneten von den gemessenen Peakfrequenzen für die Größe von  $K$  wichtiger sind als die Unterschiede zwischen den Intensitäten. Das erscheint auch vernünftig, sind doch die Peakfrequenzen experimentell viel genauer zu reproduzieren als die von Messung zu Messung bzw. von Kristall zu Kristall mehr oder weniger stark variierenden Intensitäten.

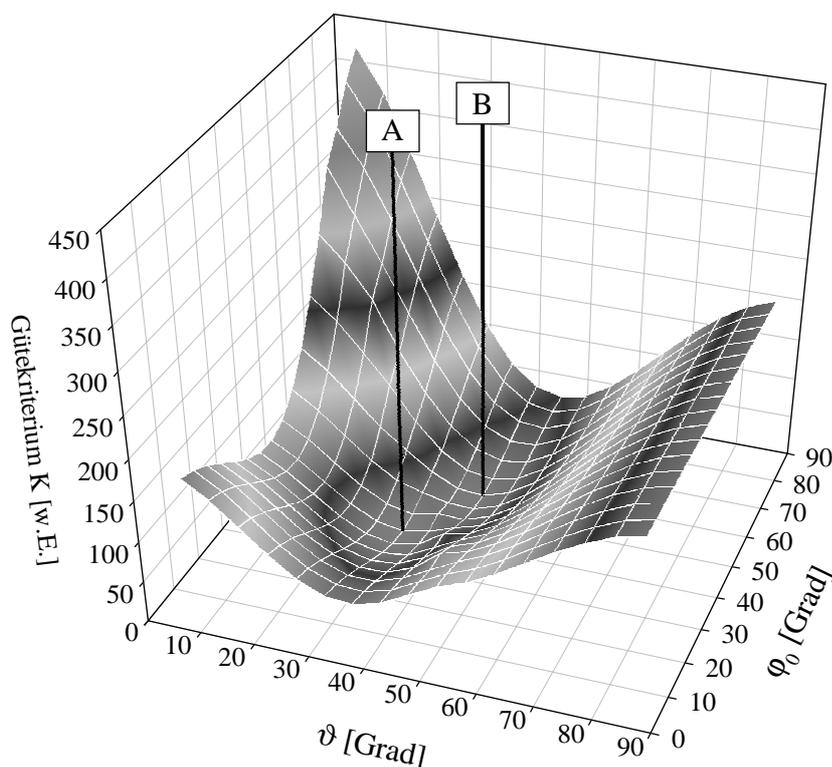


Abb. 7.8: Gütekriterium  $K$  für den Vergleich von berechneten mit den bei  $(12 \pm 2) K$  gemessenen Spektren der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) aus Abb. 3.7 Mitte als Funktion des Neigungswinkels  $\vartheta$  und des Azimutwinkels  $\varphi_0$  in Form eines 3D-Plots. A und B bezeichnen die Minima der dargestellten Fläche.

Im Anschluß wird die Abhängigkeit der IR-Spektren von der nicht durch die Symmetrie der Adsorbats festgelegten Größe des Strukturparameters  $s$  diskutiert. Eine entsprechende Spektrenserie ist für s- und p-Polarisation in Abb. 7.9 zu sehen. Dabei wird  $s$  zwischen 0.0 und 0.25 (bzw. zwischen 0.0 und  $1.0 \text{ \AA}$ ) variiert. Erhöht man  $s$  weiter von 0.25 auf 0.5, so kehrt sich die Richtung der Shifts und Intensitätsänderungen um, denn die Strukturen für  $s$  (mit  $0.0 < s < 0.25$ ) und für  $0.5 - s$  (mit  $0.25 < s < 0.5$ ) sind miteinander identisch.

Zunächst ist zu festzustellen, daß die Veränderungen in den Spektren bei einer Verschiebung der Moleküle senkrecht zur Gleitspiegelebene insgesamt erheblich geringer ausfallen als bei Variation von  $\vartheta$  oder  $\varphi_0$ . Die  $\nu_3^+$ -Mode erfährt einen Blaushift von  $5.2 \text{ cm}^{-1}$ , während die  $\nu_3^-$ -Mode sich um  $3.1 \text{ cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen verschiebt. Das bedeutet, daß sich die

Aufspaltung bei Vergrößerung von  $s$  von 0.0 auf 0.25 um  $8.3 \text{ cm}^{-1}$  verkleinert, also näherungsweise halbiert ( $s = 0.25$  entspricht dem besten Fit mit einer Aufspaltung von  $11.5 \text{ cm}^{-1}$ ). Die gleichzeitig erfolgenden Intensitätsänderungen sind allesamt kleiner als 10 %, wobei in beiden Polarisationen die Absorption der  $\nu_3^+$ -Mode schwächer und die Absorption der  $\nu_3^-$ -Mode stärker wird. Damit wird die Aussage aus dem vorigen Abschnitt belegt, daß  $s$  im Gegensatz zu  $\vartheta$  und  $\varphi_0$  kein kritischer Parameter bei den Spektrensimulationen ist.

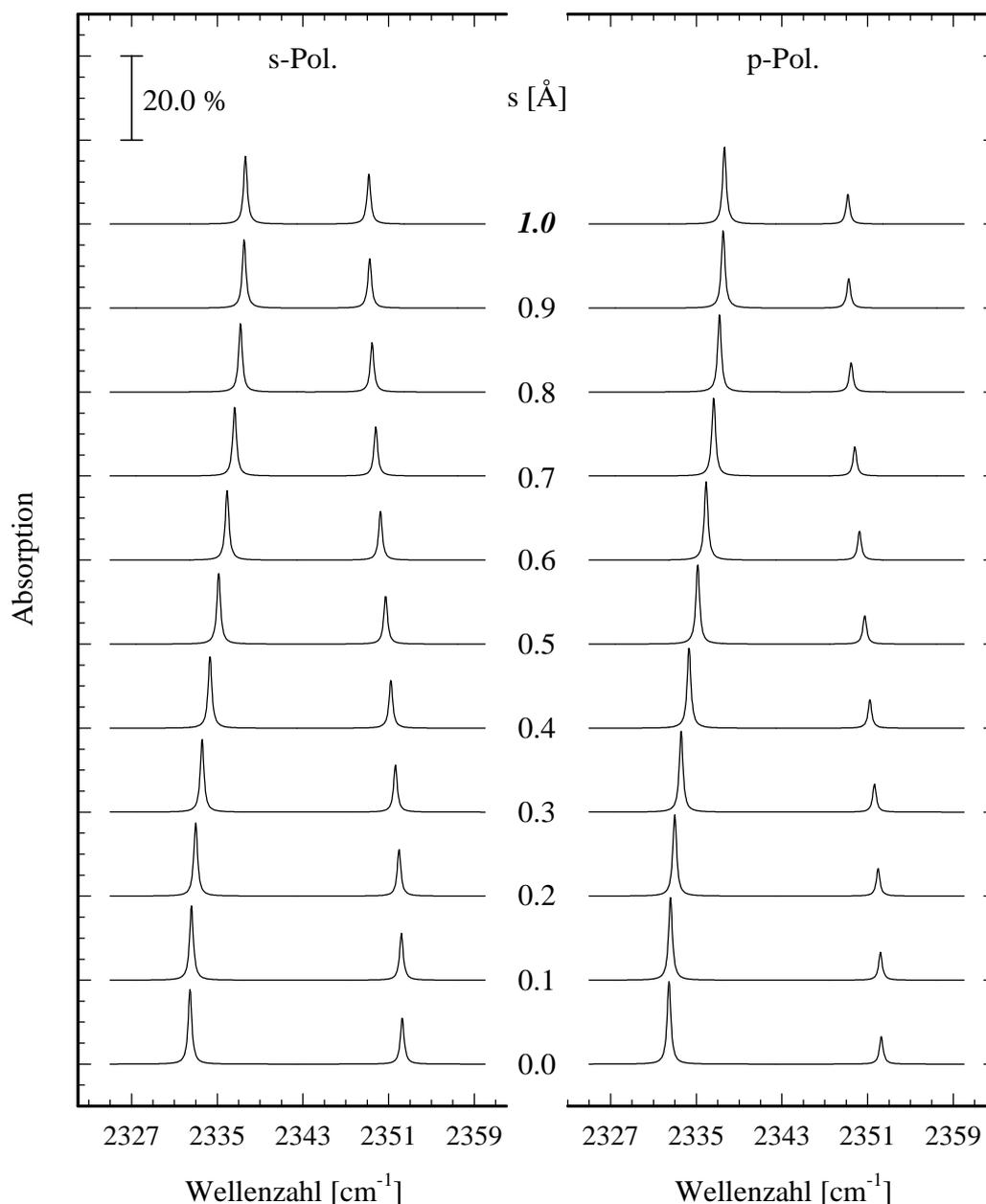


Abb. 7.9: Simulierte  $\nu_3$ -Spektren der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  für verschiedene Strukturparameter  $s$  bei einem Molekülneigungswinkel  $\vartheta$  relativ zur Substratoberfläche von  $31^\circ$  und einem Azimutwinkel  $\varphi_0$  von  $41^\circ$  ( $s$ - und  $p$ -Pol.,  $\alpha = 50^\circ$ ). Die Simulationsparameter wurden anhand der bei ca. 12 K gemessenen Spektren optimiert.

Die strukturelle Größe  $s$  geht bei den Rechnungen über die Definition der Molekülkoordinaten innerhalb der Elementarzelle in die Wechselwirkungsmatrix  $\tilde{U}(m,n)$  nach Glg. (4.15) ein. Ein Begründung für die nur leichten Änderungen in den Spektren bei Modifikation von  $s$  liefert daher die direkte Betrachtung von  $\tilde{U}(m,n)$ . Die in Abb. 7.10 als Funktion von  $s$  dargestellten Daten wurden für die Wechselwirkungen einer zentralen Elementarzelle mit den umgebenden Zellen mittels numerischer Summation über die bzgl. des betrachteten Moleküls translatorisch äquivalenten (a,a) bzw. translatorisch inäquivalenten Moleküle (a,b) im Koordinatensystem der Oberfläche erhalten. Dabei wurden sowohl in x- als auch in y-Richtung des quadratischen Adsorbatfeldes  $\pm 400$  NaCl-Oberflächenelementarzellen berücksichtigt, um dem theoretischen Grenzwert möglichst nahe zu kommen. Im Rahmen der Rechengenauigkeit ergibt sich erwartungsgemäß, daß es sich bei der Wechselwirkungsmatrix mit den Elementen  $U_{kl}(m,n)$  um eine Diagonalmatrix handelt, d.h. alle Elemente mit  $k \neq l$  sind gleich Null.

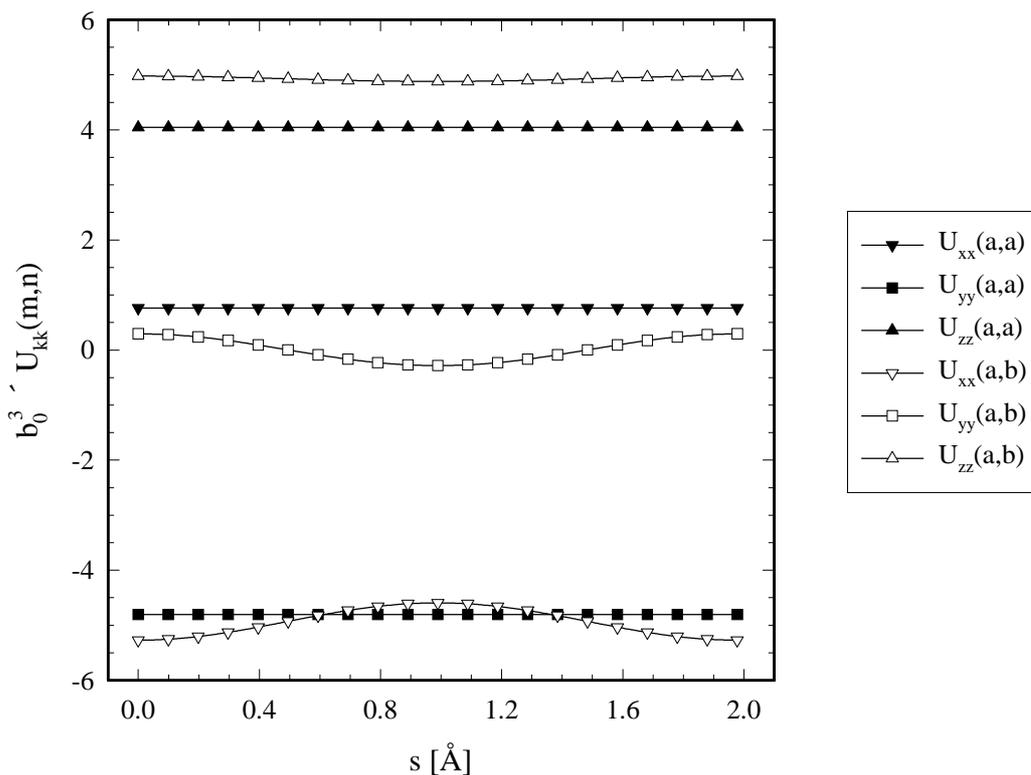


Abb. 7.10: Komponenten der Wechselwirkungsmatrix  $b_0^3 \times U_{kl}(mm')$ , die von Null verschieden sind, nach Glg. (4.15) für die Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) als Fkt. des Strukturparameters  $s$  ( $b_0$  ist die Gitterkonstante der NaCl-Oberflächenelementarzelle).

$s$  wurde hier zwischen 0.0 und 0.5 (bzw. zwischen 0.0 und 2.0 Å) variiert. Es ist daher die oben erwähnte Symmetrie der Kurven bezüglich  $s = 0.25$  (bzw.  $s = 1.0$  Å) zu erkennen. Für translatorisch äquivalente Moleküle ist  $U_{kk}(a,a)$  mit  $k = x,y,z$  konstant. Im einzelnen sind die

Werte, multipliziert mit  $b_0^3$ , + 0.762 (xx), - 4.804 (yy) und + 4.042 (zz). Die Wechselwirkungsmatrix für translatorisch inäquivalente Moleküle zeigt eine schwache Abhängigkeit von  $s$ . Die (xx)-Komponente variiert zwischen - 5.272 ( $s = 0.0$ ) und - 4.594 ( $s = 0.25$ ), die (yy)-Komponente zwischen + 0.295 und - 0.284 sowie die (zz)-Komponente zwischen + 4.977 und + 4.878. Das bedeutet, daß absolut die Änderungen der (xx)-Komponente am größten sind. Die Änderungen der (yy)-Komponente sind nur wenig kleiner, jedoch wechselt  $U_{yy}(a,b)$  bei  $s \approx 0.13$  (bzw.  $s \approx 0.50 \text{ \AA}$ ) das Vorzeichen. Demgegenüber sind die Änderungen der (zz)-Komponente praktisch vernachlässigbar.

Die elektronische Polarisierbarkeit  $\tilde{\alpha}_{el}$  des Kohlendioxids hat wie schon mehrfach in dieser Arbeit angedeutet einen nicht vernachlässigbaren Einfluß auf die Schwingungsspektren des Adsorbats. Ähnlich wie bei der Schwingungspolarisierbarkeit  $\tilde{\alpha}_{vib}$  ist infolge der Adsorption mit Änderungen der Komponenten von  $\tilde{\alpha}_{el}$  zu rechnen. Diese sollten jedoch relativ klein sein, da es sich bei der Wechselwirkung von  $\text{CO}_2$  mit der NaCl-Oberfläche nach bisheriger Kenntnis um eine praktisch reine Physisorption handelt. Um das Verständnis des Einflusses von  $\tilde{\alpha}_{el}$  auf die Spektren zu verbessern, werden hier ergänzend zu den Überlegungen in den Abschnitten 4.3 und 4.6 die Peakfrequenzen und integralen Intensitäten aus den Spektren besprochen, welche als Funktion einzelner Komponenten von  $\tilde{\alpha}_{el}$  bei ansonsten konstanten Struktur- und Molekülparametern berechnet wurden.

Abb. 7.11 zeigt zunächst die Frequenzen der  $\nu_3$ -Dublettbanden als Funktion jeweils einer der drei Diagonalkomponenten von  $\tilde{\alpha}_{el}$ . Durch vertikale unterbrochene Linien wird auf die bei den Spektrenanpassungen verwandte elektronische Polarisierbarkeit in der Gasphase und die sich damit ergebenden Peakfrequenzen im Adsorbat hingewiesen. Man erkennt, daß die Größe von  $\alpha_{el,x}$  im Vergleich zur Größe von  $\alpha_{el,y}$  bzw.  $\alpha_{el,z}$  nur eine untergeordnete Rolle spielt. Mit von 0.0 auf  $5.0 \text{ \AA}^3$  wachsendem  $\alpha_{el,x}$  verschiebt sich die Absorption der In-Phase-Schwingung um weniger als  $2 \text{ cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen, während die Position der Außer-Phase-Schwingung sich überhaupt nicht verändert. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Intensitäten, dargestellt in Abb. 7.12 (oben links) für s- und p-Polarisation. Die  $\nu_3^+$ -Mode erfährt in beiden Polarisationen eine Verstärkung um knapp 30 %, die Intensität der  $\nu_3^-$ -Mode nimmt dagegen nur um jeweils etwa 3 % zu. Die  $A_s^{int}/A_p^{int}$ -Verhältnisse (s. Abb. 7.12 oben rechts) bleiben konstant, wie schon aus den Berechnungen in Abschnitt 4.6 zu schließen ist. Unter Annahme von Physisorption im Adsorptionssystem  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  sollte demnach die Verwendung des Gasphasenwertes  $\alpha_{el,x} = 4.0 \text{ \AA}^3$  bei der Spektrenberechnung eine exzellente Näherung sein.

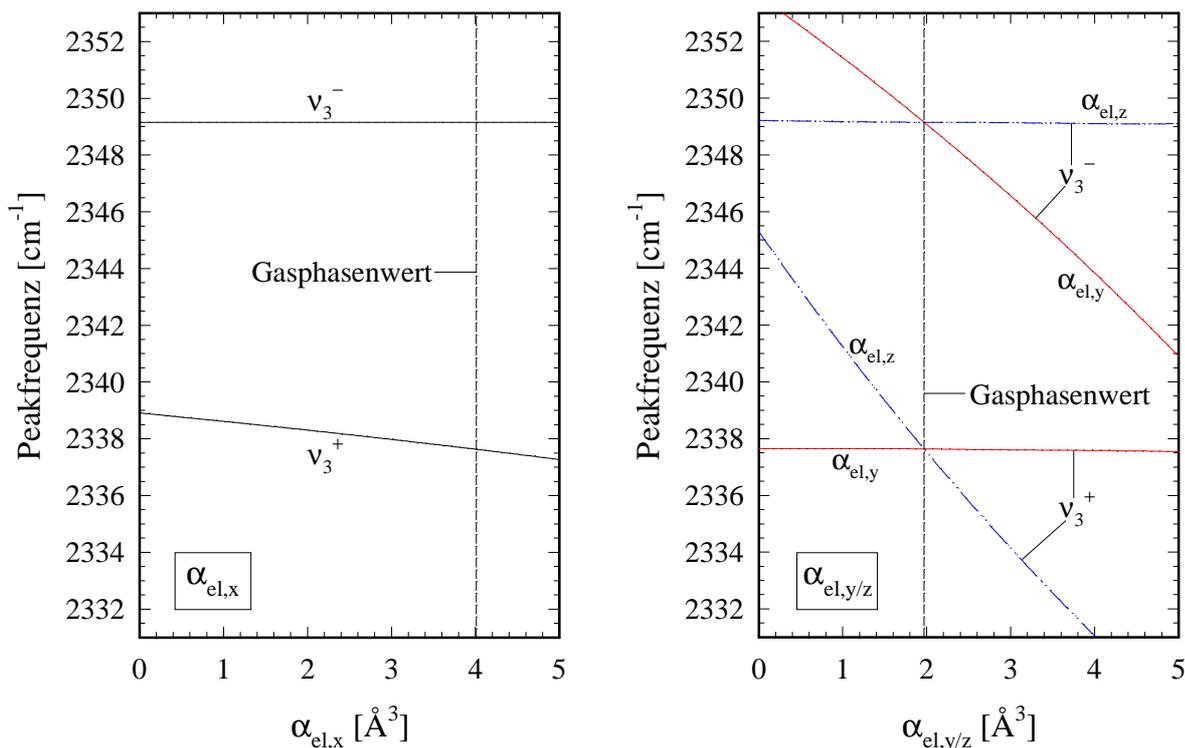


Abb. 7.11: Peakfrequenzen aus berechneten  $\nu_3$ -Spektren der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) als Funktion der drei verschiedenen Komponenten der elektronischen Polarisierbarkeit  $\tilde{\alpha}_{el}$  (s- und p-Pol.,  $\alpha = 50^\circ$ ). Gezeichnet sind jeweils an die Daten angepaßte Polynome 5. Grades. Die Simulationsparameter wurden anhand der bei ca. 12 K gemessenen Spektren optimiert (s. Abb. 7.5).

Die spektralen Veränderungen sind bei Variation von  $\alpha_{el,y}$  bzw.  $\alpha_{el,z}$  offensichtlich größer als bei Variation von  $\alpha_{el,x}$ . Das äußert sich sowohl in stärkeren Peakshifts als auch in teilweise erheblichen Intensitätsveränderungen. Jede Polarisierbarkeitskomponente beeinflusst in erster Linie jeweils eine der beiden Adsorbatschwingungsmoden. Dabei handelt es sich im Fall von  $\alpha_{el,y}$  um die Außer-Phase-Mode, im Fall von  $\alpha_{el,z}$  um die In-Phase-Mode. Genau dieses Verhalten ist zu erwarten, wenn man die Orientierung der zugehörigen Dipolmomente relativ zur Oberfläche bedenkt. Ähnliches gilt für den Vergleich der oben beschriebenen Auswirkungen von Modifikationen der Winkel  $\vartheta$  und  $\varphi_0$  auf die Spektren. Die Erhöhung von  $\alpha_{el,y}$  führt bei einer Verkleinerung der Aufspaltung zu einem Rotshift der  $\nu_3^-$ -Mode um im Mittel ca. 2.6 cm<sup>-1</sup> pro  $\text{\AA}^3$ , der mittlere Rotshift der  $\nu_3^+$ -Mode bei Erhöhung von  $\alpha_{el,z}$  beträgt ca. 3.4 cm<sup>-1</sup> pro  $\text{\AA}^3$ , was eine Vergrößerung der Aufspaltung bedeutet. Gleichzeitig verringert sich die Frequenz der jeweils anderen Bande im gesamten Variationsbereich von  $\alpha_{el,y}$  bzw.  $\alpha_{el,z}$  um etwa 0.1 cm<sup>-1</sup>. Der Verlauf der Intensitäten (s. Abb. 7.12 unten) ist insbesondere im Fall der Variation von  $\alpha_{el,z}$  etwas komplizierter.

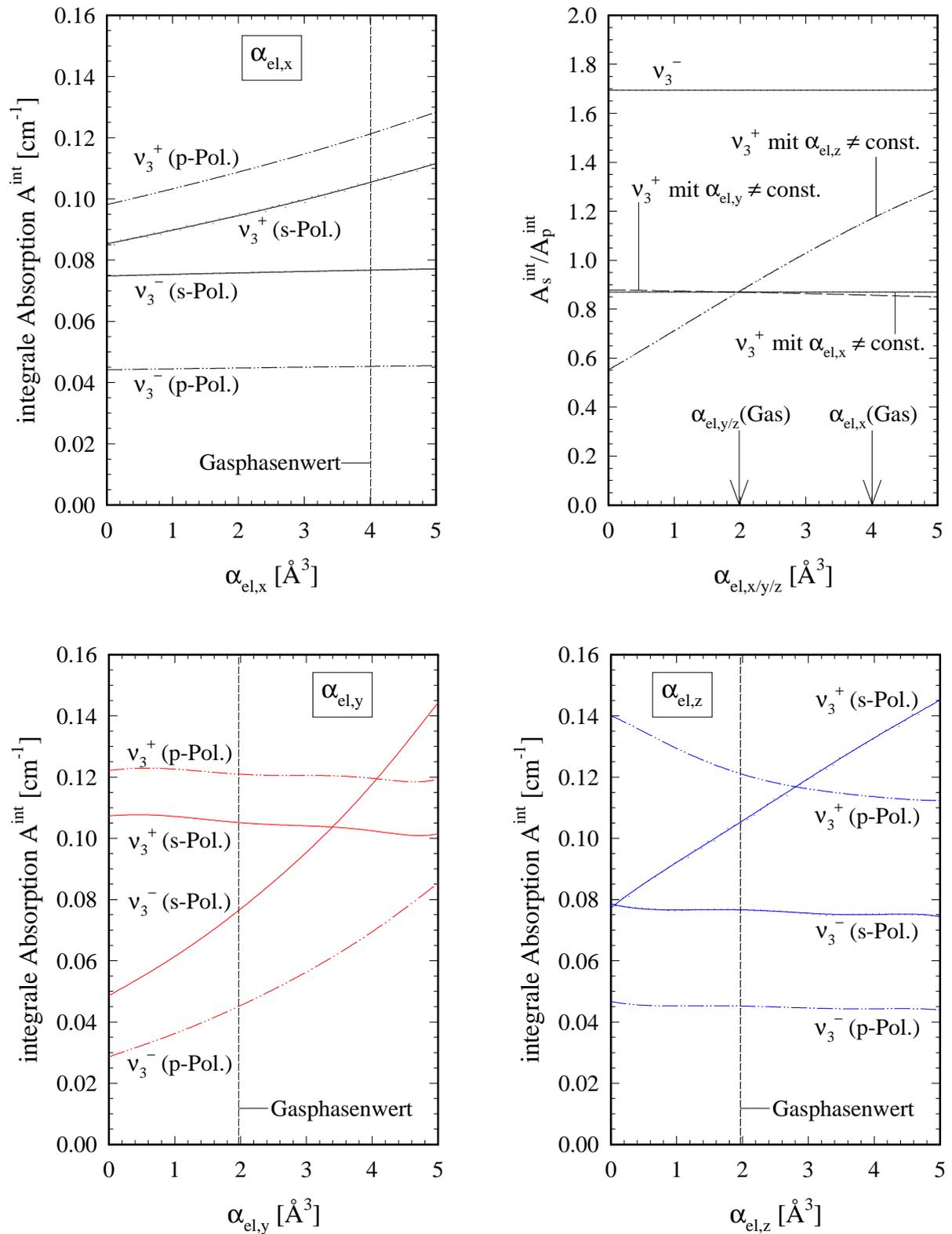


Abb. 7.12: Integrale Absorptionen (oben links und unten) und  $A_s^{int}/A_p^{int}$ -Verhältnisse (oben rechts) für die Dublettbanden aus berechneten  $v_3$ -Spektren der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  als Funktion der drei verschiedenen Diagonalkomponenten der elektronischen Polarisierbarkeit  $\tilde{\alpha}_{el}$  (s- und p-Pol.,  $\alpha = 50^\circ$ ). Gezeichnet sind jeweils an die Daten angepaßte Polynome 5. bzw. 6. Grades. Die Simulationsparameter wurden anhand der bei ca. 12 K gemessenen Spektren optimiert (s. Abb. 7.5).

Die Intensität der wenig beeinflussten Bande nimmt bei Steigerung der betrachteten Polarisierbarkeitskomponente  $\alpha_{el,y}$  bzw.  $\alpha_{el,z}$  von 0.0 auf  $5.0 \text{ \AA}^3$  in beiden Polarisationen um einen Wert in der Größenordnung von 5 % ab. Mit wachsendem  $\alpha_{el,y}$  nimmt die Intensität der  $\nu_3^-$ -Mode sowohl bei s- als auch bei p-Polarisation annähernd um den Faktor 3 zu. Im analogen Fall der Erhöhung von  $\alpha_{el,z}$  wächst die  $\nu_3^+$ -Mode in s-Polarisation um etwa 86 % an, dagegen sinkt die Intensität in p-Polarisation um knapp 20 %. Das entspricht einer deutlichen Vergrößerung des  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnisses von 0.56 auf 1.30. Ist die Kenntnis von  $\alpha_{el,z}$  im Adsorbat ungenau, so muß es letztlich zu mehr oder weniger gravierenden Fehlinterpretationen der gemessenen  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnisse im Hinblick auf den molekularen Neigungswinkel kommen (eine Rolle spielt in diesem Zusammenhang wie in Abschnitt 4.6 angedeutet auch die Wechselwirkungsmatrix  $\tilde{U}(m,n)$ ). Abb. 7.13 veranschaulicht, wie sich der Neigungswinkel  $\vartheta^+$  des Dipolmoments der In-Phase-Mode  $\nu_3^+$  mit wachsendem  $\alpha_{el,z}$  scheinbar verringert. Die Kurve läßt sich ableiten, indem man das numerisch aus Abb. 7.12 ermittelte  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis der  $\nu_3^+$ -Mode in Beziehung setzt zum  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis nach Glg. (4.57), welche im Rahmen der „einfachen“ geometrischen Auswertung von gemessenen Adsorbatspektren zu benutzen ist, unter Annahme von Domänengleichverteilung.

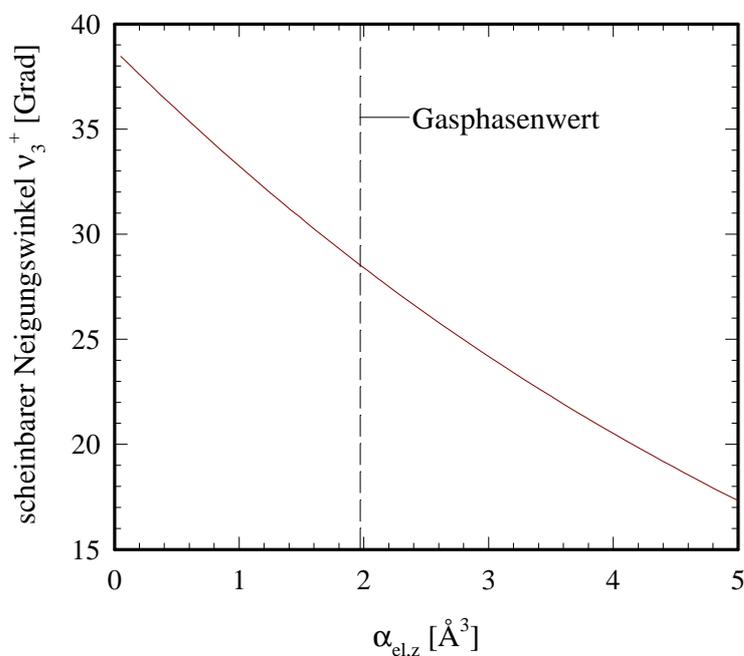


Abb. 7.13: Aus dem theoretischen  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis der Absorption der In-Phase-Mode  $\nu_3^+$  als Funktion der elektronischen Polarisierbarkeit  $\alpha_{el,z}$  (Abb. 7.12 oben rechts) ermittelter scheinbarer Neigungswinkel des zugehörigen Dipolmoments relativ zur Substratoberfläche. Die Berechnungsparameter wurden anhand der bei ca. 12 K gemessenen Spektren optimiert (s. Abb. 7.5).

Als Fazit bleibt festzuhalten, daß die Komponenten der elektronischen Polarisierbarkeit keine kritischen Parameter für die Anpassung von berechneten an gemessene IR-Spektren darstellen, weil die mit der Variation von  $\tilde{\alpha}_{el}$  verbundenen spektralen Veränderungen im Vergleich zu denjenigen bei Variation von  $\vartheta$  oder  $\varphi_0$  relativ gering sind. Das trifft insbesondere auf die Peakfrequenzen zu. Da es sich beim CO<sub>2</sub>-NaCl(001) offensichtlich um ein Physisorptionssystem handelt, in welchem die durch die Wechselwirkungen mit dem Substrat bedingten Abweichungen von der Gasphase nicht sehr groß sind, sollten die Gasphasenwerte in guter Näherung für das Adsorbat zu verwenden sein.  $\tilde{\alpha}_{el}$  darf im Rahmen einer detaillierten Auswertung gemessener Spektren jedoch keineswegs unberücksichtigt bleiben.

Noch nicht diskutiert worden ist der Einfluß der Singleton-Frequenz  $\tilde{\nu}_{0,x}$  auf die Spektren. Die durchgeführten Rechnungen zeigen jedoch, daß auch  $\tilde{\nu}_{0,x}$  kein kritischer Parameter für die Anpassungen ist. Eine Vergrößerung von  $\tilde{\nu}_{0,x}$  bewirkt vor allen Dingen eine simultane Blauverschiebung beider Banden um den gleichen Wert. Die Intensitäten verändern sich dabei praktisch nicht. Etwas anders liegt der Fall bei den zwei Singleton-Frequenzen der Moden der CO<sub>2</sub>-Knickschwingung im Adsorbat, denn aufgrund der geringen Differenz der Werte liegt hier keine völlige Schwingungsentkopplung vor, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird.

### 7.1.3 Einfluß einzelner Simulationsparameter auf die $\nu_2$ -Spektren

Zur Untersuchung des Einflusses der Berechnungsparameter auf die IR-Spektren der  $\nu_2$ -Knickschwingung von CO<sub>2</sub> adsorbiert auf NaCl(001) in der Monolage wird in Anlehnung an die Ergebnisse der Spektrenanpassungen für ca. 81 K (s. Abb. 7.4) der folgende Parametersatz zugrunde gelegt:  $\vartheta = 24.0^\circ$ ,  $\varphi_0 = 35.0^\circ$ ,  $\alpha_{vib,y} = 0.224 \text{ \AA}^3$ ,  $\alpha_{vib,z} = 0.350 \text{ \AA}^3$ ,  $\tilde{\nu}_{0,y} = 661.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_{0,z} = 655.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $s = 0.25$ ,  $\alpha_{el,x} = 4.0 \text{ \AA}^3$ ,  $\alpha_{el,y} = \alpha_{el,z} = 2.0 \text{ \AA}^3$  und  $\Delta\tilde{\nu}_{0,y} = \Delta\tilde{\nu}_{0,z} = 0.2 \text{ cm}^{-1}$  (Halbwertsbreiten nie variiert). Die x-Komponente der Schwingungspolarisierbarkeit  $\alpha_{vib,x}$  und die zugehörige Singleton-Frequenz  $\tilde{\nu}_{0,x}$  entsprechen den Ergebnissen für die  $\nu_3$ -Schwingung, wobei die Auswirkungen geringfügiger Änderungen dieser Werte völlig zu vernachlässigen sind. Wie schon in Abschnitt 7.1.2 wird zunächst der Einfluß des molekularen Neigungswinkels  $\vartheta$  auf das Aussehen der Spektren betrachtet. Abb. 7.14 zeigt eine Serie von berechneten Spektren in s- und p-Polarisation für 11 verschiedene Neigungswinkel zwischen  $9^\circ$  und  $39^\circ$ .

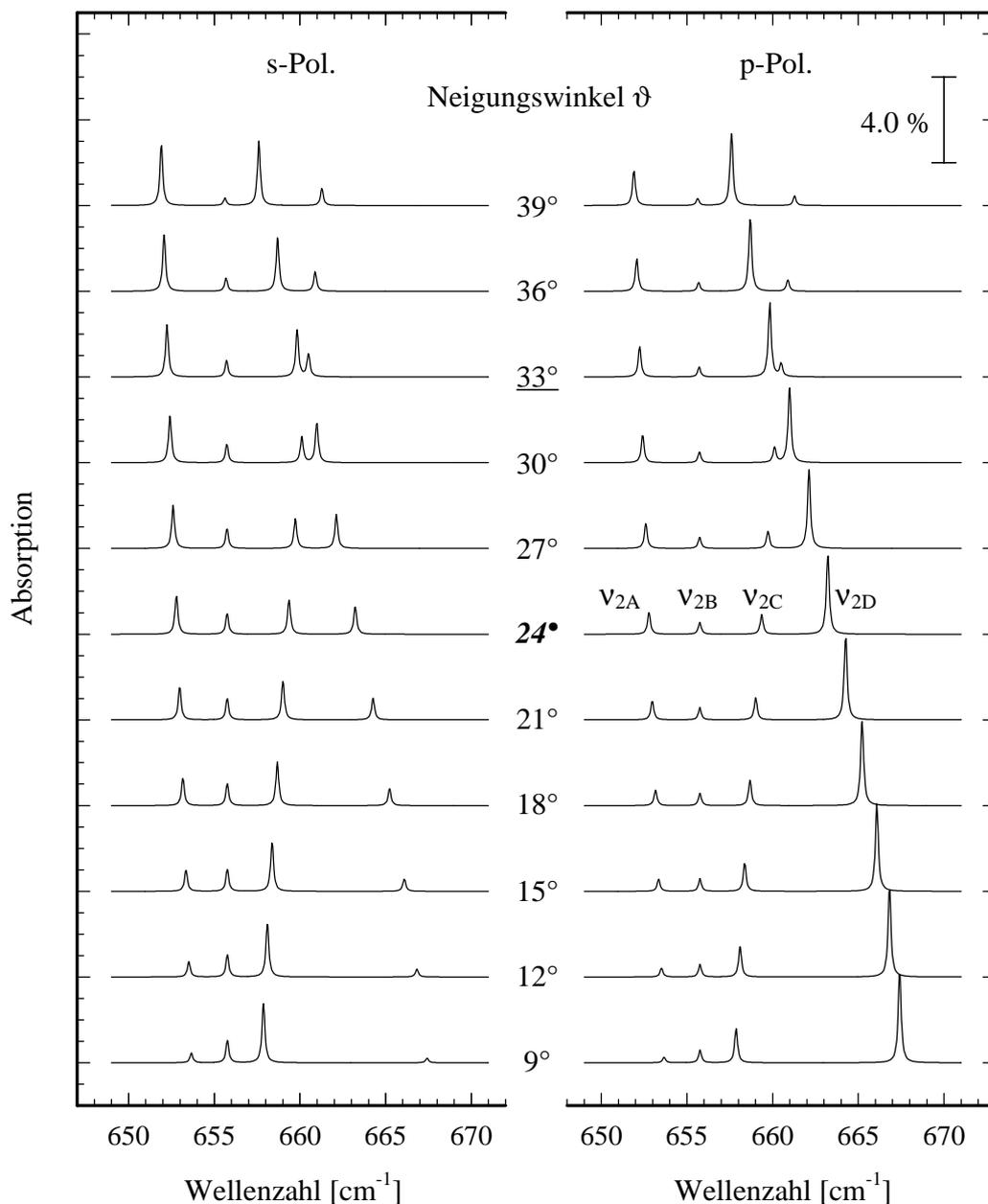


Abb. 7.14: Simulierte  $\nu_2$ -Spektren der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) für verschiedene Molekülneigungswinkel  $\vartheta$  relativ zur Substratoberfläche bei einem Azimutwinkel  $\varphi_0$  von 35° (s- und p-Pol.,  $\alpha = 50^\circ$ ). Die Simulationsparameter wurden anhand von bei etwa 81 K gemessenen IR-Spektren optimiert (s. Abb. 7.4).

Die Auswirkungen der Modifikation von  $\vartheta$  sind insgesamt deutlich geringer als bei den Spektren der  $\nu_3$ -Schwingung. Wie zu erwarten ist der Einfluß auf die In-Phase-Mode  $\nu_{2D}$  ( $\nu_z^+$ , vgl. Abschnitt 4.3 und [29]), deren Dipolmoment das einzig zur Oberfläche geneigte ist, am stärksten. Die Bande shiftet im dargestellten Bereich von  $\vartheta$  im Mittel um  $0.33 \text{ cm}^{-1}$  pro Grad zu kleineren Wellenzahlen, was nur etwa  $\frac{1}{5}$  des entsprechenden Wertes für die In-Phase-Mode der  $\nu_3$ -Schwingung ist. Der Shift der Absorption der zweiten In-Phase-Mode  $\nu_{2B}$  ( $\nu_y^+$ ) ist

dagegen vernachlässigbar. Merkliche Verschiebungen sind bei den Absorptionen der beiden Außer-Phase-Moden zu beobachten. Die Werte betragen  $-0.06 \text{ cm}^{-1}$  pro Grad für die Absorption der Mode  $\nu_{2A}$  ( $\nu_z^-$ ) und  $+0.11 \text{ cm}^{-1}$  pro Grad für die Absorption der Mode  $\nu_{2C}$  ( $\nu_y^-$ ). Das Verhalten stimmt qualitativ mit dem in Abschnitt 4.3 beschriebenen überein. Das gilt auch für die Intensitäten: In s-Polarisation nimmt Bande A mit von  $9^\circ$  auf  $39^\circ$  wachsendem  $\vartheta$  um mehr als den Faktor 6 und Bande D fast um den Faktor 14 zu, während Bande B um den Faktor 3 und Bande C um den Faktor 3.5 schwächer wird. In p-Polarisation wird nur die Bande A intensiver (wiederum um etwas mehr als den Faktor 6), die Banden B, C und D nehmen dagegen ab (um den Faktor 1.9, 3.5 bzw. 1.3). Das bedeutet, daß die  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnisse der Banden A und C konstant gleich 1.74 sind, während das  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis der Bande B von 1.74 auf 1.07 sinkt und das der Bande D von 0.05 auf 0.89 steigt. Im  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis der Bande B kommt bereits die Kopplung zwischen den im Adsorbat nicht mehr entarteten Schwingungsmoden  $\nu_y$  und  $\nu_z$  zum Ausdruck. Es zeigt sich eine deutliche Abweichung vom Wert, der für zur Oberfläche parallele Dipolmomente zu erwarten ist. Dabei ist anzumerken, daß die entsprechende Abweichung für  $\vartheta = 24^\circ$ , d.h. für das Ergebnis der Spektrenanpassung, mit 1.72 anstatt von 1.74 nur äußerst gering ist und innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen liegt, wie auch nach den Betrachtungen in Abschnitt 4.3 festzustellen ist.

Betrachtet man den Verlauf der Frequenzen der Banden C und D relativ zueinander, so kann allein unter Berücksichtigung der berechneten  $\nu_2$ -Spektren der Neigungswinkel  $\vartheta$  keinesfalls größer als etwa  $30^\circ$  sein. Bereits bei  $\vartheta = 33^\circ$ , was dem Ergebnis der Spektrenanpassung bzgl. der  $\nu_3$ -Schwingung bei ca. 81 K entspricht, vertauschen die Banden ihre Positionen, so daß die allgemeine Polarisationsabhängigkeit nicht mehr korrekt wiedergegeben wird. Bedenkt man allerdings das im Vergleich zur  $\nu_3$  geringere Ausmaß der spektralen Änderungen, so wird verständlich, daß nicht in das benutzte theoretische Modell eingehende Effekte, wie sie in Abschnitt 7.1.1 genannt wurden, hier eine relativ große Rolle spielen sollten. Das bedeutet, daß mit einer größeren Ungenauigkeit des im Rahmen der Spektrenanpassungen erhaltenen Parameters  $\vartheta$  als bei der  $\nu_3$ -Schwingung zu rechnen ist. Eine Veränderung des Neigungswinkel um  $1.4^\circ$  (vgl. Abschnitt 7.1.2) kann in diesem Fall auch nicht die tatsächlich beobachtete Temperaturabhängigkeit der  $\nu_2$ -Spektren zwischen 12 und 81 K erklären, denn im Experiment shiftet sowohl die Bande A als auch die Bande C bei Erwärmung zu größeren Wellenzahlen, während sich die Positionen der Banden B und D überhaupt nicht verändern. Ein Rotshift der Absorption der  $\nu_{2D}$ -Mode von  $0.46 \text{ cm}^{-1}$ , wie er nach Abb. 7.14 bei Vergrößerung von  $\vartheta$  um etwa  $1.4^\circ$  auftritt, könnte jedoch beispielsweise durch die Auswirkungen der mit steigender Temperatur stärker werdenden Phasenrelaxation kompensiert werden.

In Abb. 7.15 ist eine Serie von berechneten Spektrenpaaren für 11 verschiedene Azimutwinkel  $\varphi_0$  zwischen  $5^\circ$  und  $65^\circ$  bei im übrigen konstanten Parametern dargestellt. Man sieht, daß die Veränderungen bezogen auf einzelne Banden geringer sind als bei Variation von  $\vartheta$ . Die größte Verschiebung erfährt die Absorption der Mode  $\nu_{2C}$ . Der Shift beträgt  $+0.16 \text{ cm}^{-1}$  pro Grad bei wachsenden Azimutwinkeln. Einen leichten Rotshift erfährt außerdem die Absorption der Mode  $\nu_{2A}$  mit  $-0.04 \text{ cm}^{-1}$  pro Grad. Der Shift der Banden B und D ist mit  $+0.01$  bzw.  $-0.01 \text{ cm}^{-1}$  pro Grad praktisch zu vernachlässigen.

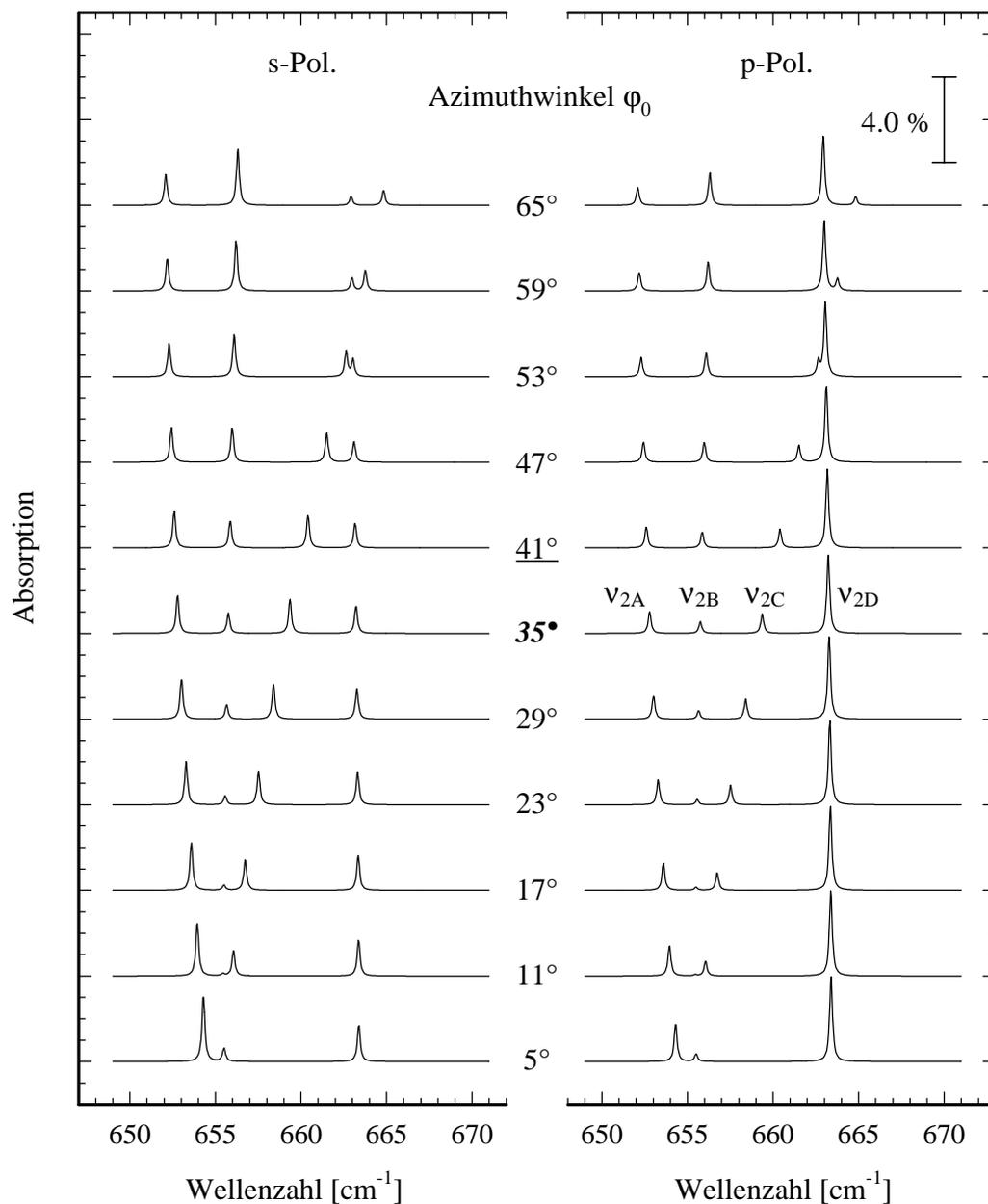


Abb. 7.15: Simulierte  $\nu_2$ -Spektren der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) für verschiedene Azimutwinkel  $\varphi_0$  bei einem Molekülneigungswinkel  $\vartheta$  relativ zur Substratoberfläche von  $24^\circ$  (s- und p-Pol.,  $\alpha = 50^\circ$ ). Die Simulationsparameter wurden anhand von bei etwa 81 K gemessenen IR-Spektren optimiert (s. Abb. 7.4).

Die Intensitäten der vier  $\nu_2$ -Banden ändern sich in beiden Polarisation gleichsinnig. Die Banden A, C und D werden mit wachsendem  $\varphi_0$  schwächer, lediglich Bande B nimmt zu. Die  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnisse der Moden  $\nu_{2A}$  und  $\nu_{2C}$  bleiben dabei wie erwartet konstant gleich 1.74, während die entsprechenden Verhältnisse der Moden  $\nu_{2B}$  und  $\nu_{2D}$  von 1.73 auf 1.71 bzw. von 0.43 auf 0.13 sinken.

Auch mit Hilfe von Abb. 7.15 kann man die experimentell beobachtete Temperaturabhängigkeit der Wellenzahlen der  $\nu_2$ -Absorptionen nicht näher erklären. Man sieht im übrigen, daß sich die Spektren mit  $\varphi_0 = 35^\circ$ , dem Ergebnis der Anpassungen anhand der  $\nu_2$ -Spektren aus Abschnitt 7.1.1, und mit  $\varphi_0 = 41^\circ$ , was dem Ergebnis der Anpassungen anhand der  $\nu_3$ -Spektren nahekommt, nicht sehr stark voneinander unterscheiden. Daraus ergibt sich, daß die Ungenauigkeit des bei den  $\nu_2$ -Fits bestimmten  $\varphi_0$ -Wertes relativ groß sein dürfte (mehr als  $\pm 5^\circ$ ). Azimutwinkel oberhalb von etwa  $53^\circ$  scheiden offensichtlich aus, da dann die Positionen der Banden C und D vertauscht sind und die gemessene Polarisationsabhängigkeit ähnlich wie bei den Spektren aus Abb. 7.14 mit  $\vartheta > 30^\circ$  nicht korrekt wiedergegeben wird.

Im Anschluß soll die Abhängigkeit der berechneten  $\nu_2$ -Spektren der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  von den Singleton-Frequenzen  $\tilde{\nu}_{0,y}$  und  $\tilde{\nu}_{0,z}$  diskutiert werden. Das Ziel ist u.a., das Ausmaß der Kopplung zwischen den Schwingungsmoden in den molekularen y- und z-Richtungen zu veranschaulichen. In den Abbn. 7.16 und 7.17 sind die aus simulierten  $\nu_2$ -Spektren (s- und p-Polarisation) numerisch ermittelten Peakfrequenzen und integralen Intensitäten als Funktion von  $\tilde{\nu}_{0,y}$  bzw.  $\tilde{\nu}_{0,z}$  dargestellt. Die vertikalen unterbrochenen Linien geben dabei die Werte für die Singleton-Frequenzen an, welche im Rahmen der Spektrenanpassungen in Abschnitt 7.1.1 erhalten wurden. Sowohl bei Variation von  $\tilde{\nu}_{0,y}$  als auch bei Variation von  $\tilde{\nu}_{0,z}$  werden nun nicht nur zwei, sondern alle vier Absorptionen beeinflusst. Hervorstechendes Merkmal der gezeigten Kurven in Abb. 7.16 ist, daß sich offensichtlich sowohl die Banden A und C als auch die Banden B und D nicht kreuzen. Stattdessen scheinen die Moden  $\nu_{2A}$  und  $\nu_{2C}$  bzw.  $\nu_{2B}$  und  $\nu_{2D}$  im Bereich bestimmter Singleton-Frequenzen ihre spektralen Eigenschaften gleichsam auszutauschen. Im Fall der Banden B und D geschieht das sehr abrupt unmittelbar vor dem jeweiligen Kreuzungspunkt, d.h. Bande D, deren Position bei kleinen Werten für  $\tilde{\nu}_{0,y}$  bzw.  $\tilde{\nu}_{0,z}$  konstant ist, shiftet fortan, während Bande B, die bei kleinen Werten für  $\tilde{\nu}_{0,y}$  bzw.  $\tilde{\nu}_{0,z}$  eine Verschiebung erfährt, ihre Position nicht mehr verändert. Die zugehörigen Intensitäten, zu sehen in Abb. 7.17, zeigen dort, wo es zur Vertauschung der Eigenschaften der Banden

B und D kommt, ebenfalls ein sehr auffälliges Verhalten. In s-Polarisation durchläuft die Intensität von Bande B jeweils ein Minimum, diejenige von Bande D ein Maximum. In p-Polarisation treten an den entsprechenden Stellen entgegengesetzt gerichtete Intensitätssprünge auf. Im Fall der Banden A und C erfolgt die Vertauschung der spektralen Eigenschaften allmählich und über einen sehr viel größeren Wellenzahlbereich. Die beiden Absorptionen kommen sich bei weitem nicht so nahe wie diejenigen der Moden  $\nu_{2B}$  und  $\nu_{2D}$ , was dazu führt, daß der Übergangseffekt in einer Serie berechneter  $\nu_2$ -Spektrenpaare leicht zu übersehen ist. Bzgl. des Verlaufs der Intensitäten der vier  $\nu_2$ -Absorptionen als Funktion von  $\tilde{\nu}_{0,y}$  bzw.  $\tilde{\nu}_{0,z}$  in der unmittelbaren Umgebung der jeweiligen Singleton-Frequenz aus den Spektrenanpassungen sei angemerkt, daß die Veränderungen besonders ausgeprägt sind bei den Außer-Phase-Moden  $\nu_{2A}$  und  $\nu_{2C}$ , wohingegen die Intensitäten der In-Phase-Moden  $\nu_{2B}$  und  $\nu_{2D}$  dort kaum beeinflusst werden. Das ist damit zu begründen, daß das Fitergebnis für  $\tilde{\nu}_{0,y}$  bzw.  $\tilde{\nu}_{0,z}$  in den breiten Übergangsbereich der Moden  $\nu_{2A}$  und  $\nu_{2C}$  hineinfällt, während es eindeutig neben dem erheblich schmalen Übergangsbereich der Moden  $\nu_{2B}$  und  $\nu_{2D}$  liegt.

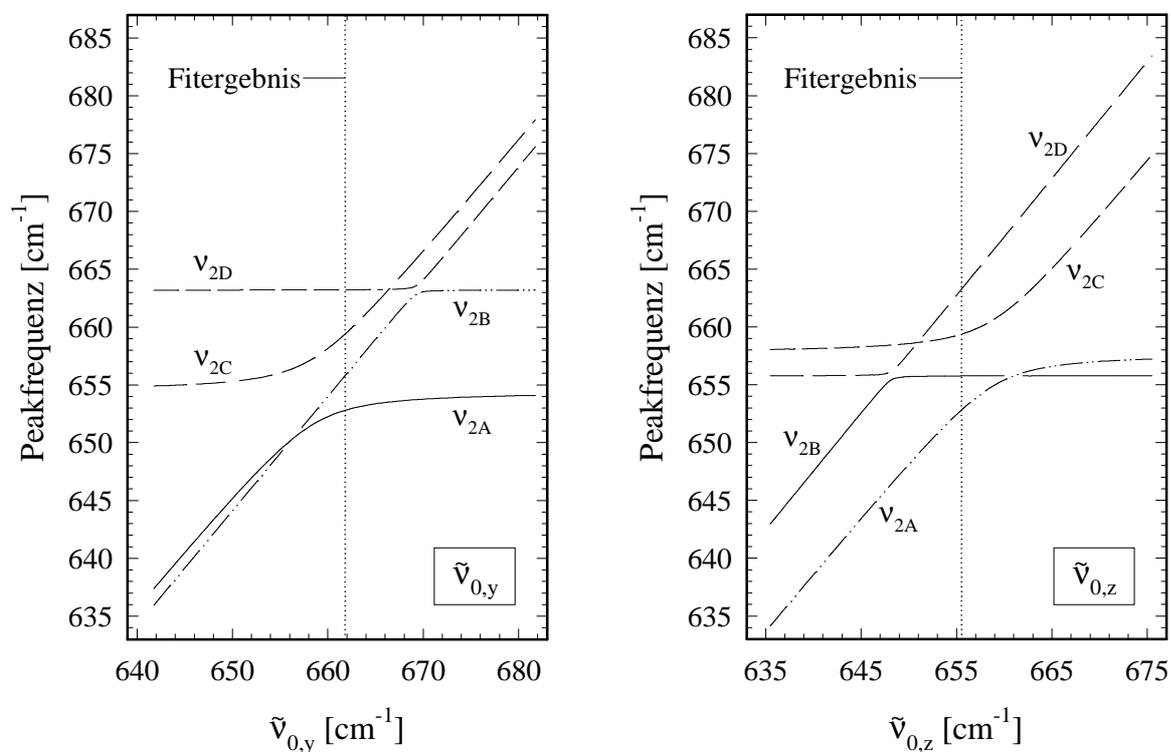


Abb. 7.16: Peakfrequenzen aus berechneten  $\nu_2$ -Spektren der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) bei s- und p-Polarisation ( $\alpha = 50^\circ$ ) als Funktion der Singleton-Frequenzen  $\tilde{\nu}_{0,y}$  (links) und  $\tilde{\nu}_{0,z}$  (rechts). Die Simulationsparameter wurden anhand der bei ca. 81 K gemessenen Spektren optimiert (s. Abb. 7.4).

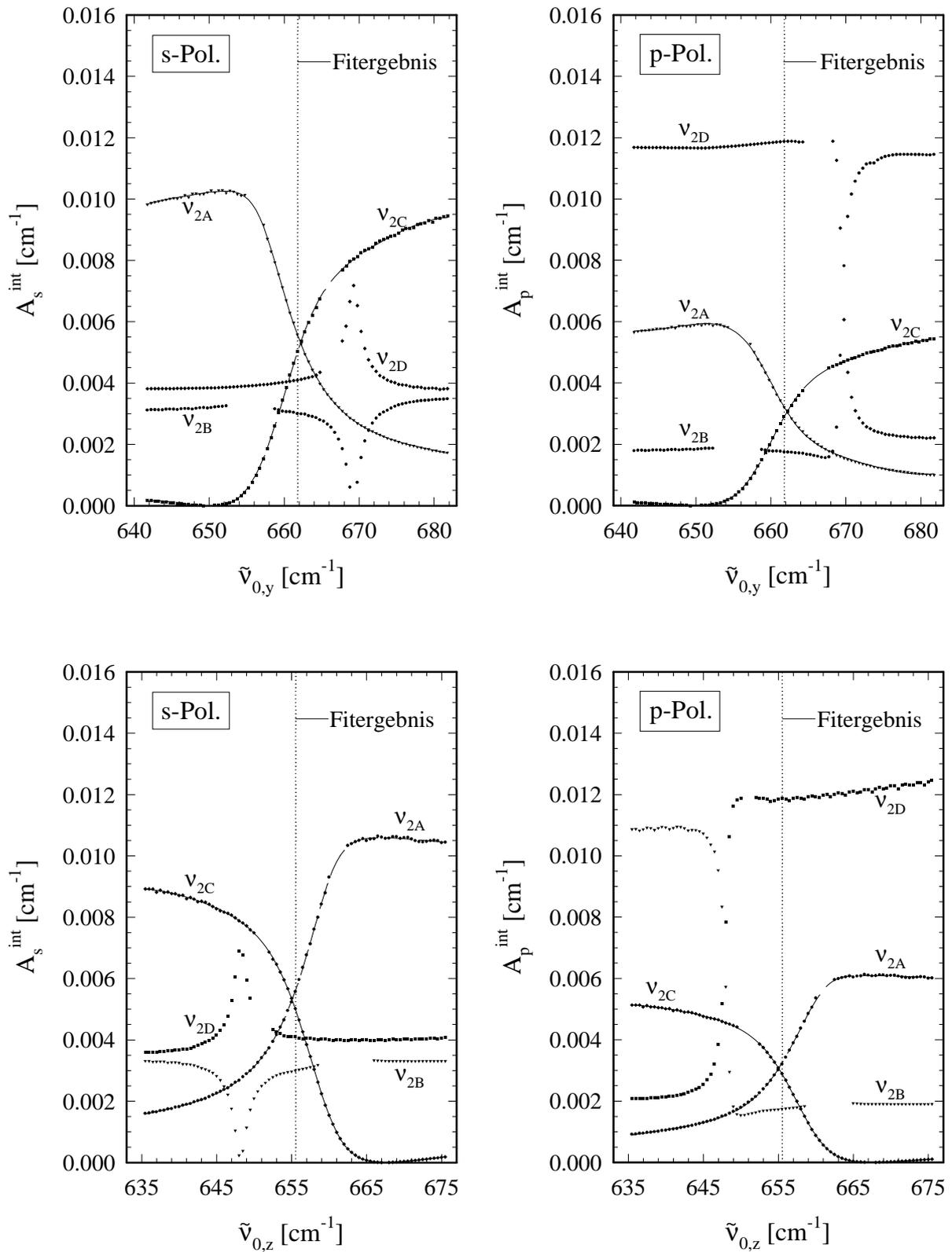


Abb. 7.17: Integrale Absorptionen der Quartettbanden aus berechneten  $\nu_2$ -Spektren der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  (s- und p-Polarisation,  $\alpha = 50^\circ$ , Simulationsparameter entsprechend Abb. 7.4) als Funktion der Singleton-Frequenzen  $\tilde{\nu}_{0,y}$  (oben) und  $\tilde{\nu}_{0,z}$  (unten). An die Werte für die Moden  $\nu_{2A}$  und  $\nu_{2C}$  wurden zur Verdeutlichung der Kurvenverläufe analytische Funktionen angepaßt.

Die beschriebenen Abhängigkeiten korrespondieren mit den Ergebnissen aus Abschnitt 4.3, speziell Abb. 4.7 links, in welcher die Abhängigkeit der  $\nu_2$ -Peakfrequenzen vom Molekülneigungswinkel  $\vartheta$  zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$  unter Vernachlässigung der elektronischen Polarisierbarkeit dargestellt ist. Dort kreuzen sich die mit  $\Omega_5$  und  $\Omega_6$  bezeichneten Moden, die den Absorptionen B und D entsprechen, ebenfalls nicht. Die hier angestellten Berechnungen zeigen deutlich die Kopplung zwischen den Vibrationsbewegungen in den molekularen y- und z-Richtungen an. Eine Ursache für diese Kopplung könnte in den Koinzidenzen bzgl. der Symmetrie der betreffenden Schwingungsmoden zu suchen sein, wie bereits in Abschnitt 4.3 angemerkt wurde: Die zu A und C gehörigen Dipolmomente sind beide parallel zur y-Achse des Oberflächenkoordinatensystems und somit senkrecht zur Gleitspiegelebene der 2D-Raumgruppe pg (xz-Ebene), die zu B und D gehörigen Dipolmomente sind dagegen beide parallel zur Gleitspiegelebene. Das ist aus Abb. 7.18 zu folgern, in welcher für das berechnete Spektrenpaar der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  aus Abb. 7.4 A( $\tilde{\nu}$ ) anhand der einzelnen Komponenten der molekularen Dipolmomente im Oberflächenkoordinatensystem separiert worden ist.

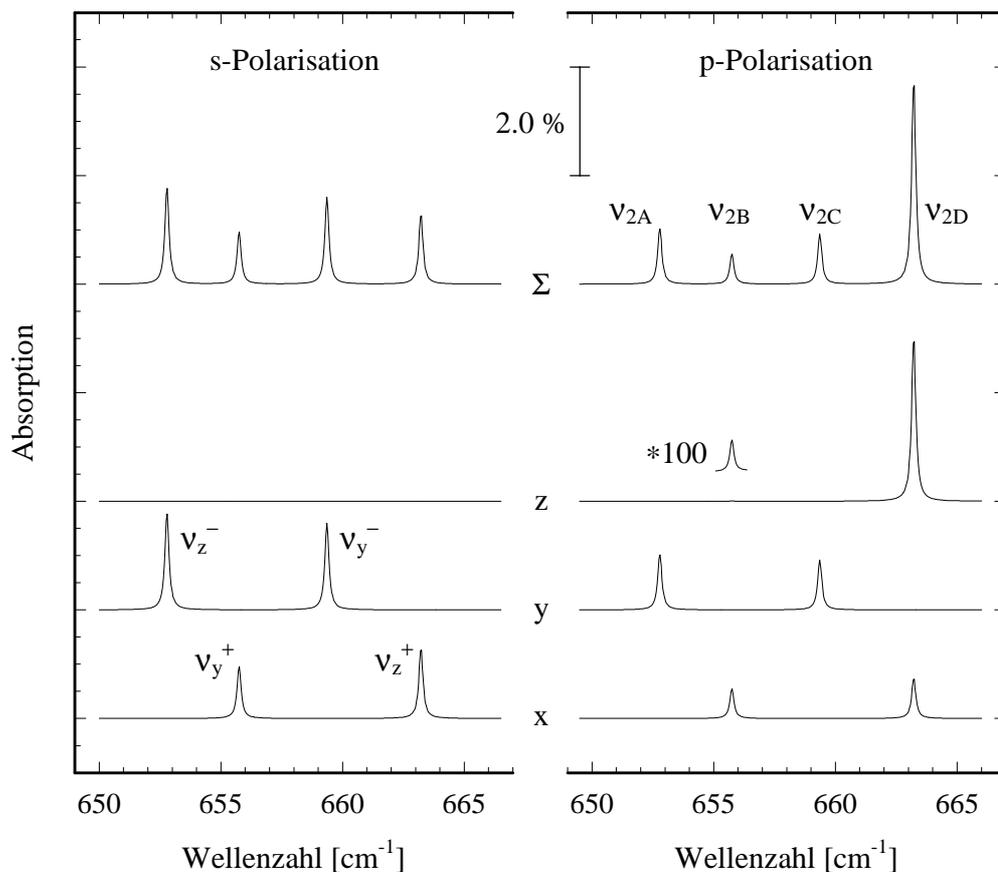


Abb. 7.18: Zerlegung der berechneten  $\nu_2$ -Spektren von  $^{12}\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  bei Monolagenbedeckung aus Abb. 7.4, hier bezeichnet mit  $\Sigma$ , anhand der Komponenten der molekularen Dipolmomente  $x$ ,  $y$  und  $z$  im Oberflächenkoordinatensystem.

Es sei darauf hingewiesen, daß die einem Rauschen ähnelnden relativ starken periodischen Schwankungen einiger Kurven in Abb. 7.17 auf die Ungenauigkeiten bei der numerischen Auswertung der berechneten Spektren zurückgeführt wird. Auf die Anpassung von analytischen Funktionen an die ermittelten Datenpunkte wurde im Fall der Moden  $\nu_{2B}$  und  $\nu_{2D}$  wegen des damit verbundenen vergleichsweise großen mathematischen Aufwands verzichtet.

Um die Betrachtungen zu komplettieren, wird nun die Abhängigkeit der berechneten  $\nu_2$ -Spektren der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  von der Größe der Komponenten  $\alpha_{\text{vib},y}$  und  $\alpha_{\text{vib},z}$  der Schwingungspolarisierbarkeit untersucht. Abb. 7.19 zeigt die numerisch aus berechneten  $\nu_2$ -Spektren ermittelten Peakfrequenzen, Abb. 7.20 die zugehörigen integralen Intensitäten in s- und p-Polarisation als Funktion von  $\alpha_{\text{vib},y}$  und  $\alpha_{\text{vib},z}$ . Gezeichnet sind jeweils Polynome 5. Grades, die an die Daten angepaßt wurden.

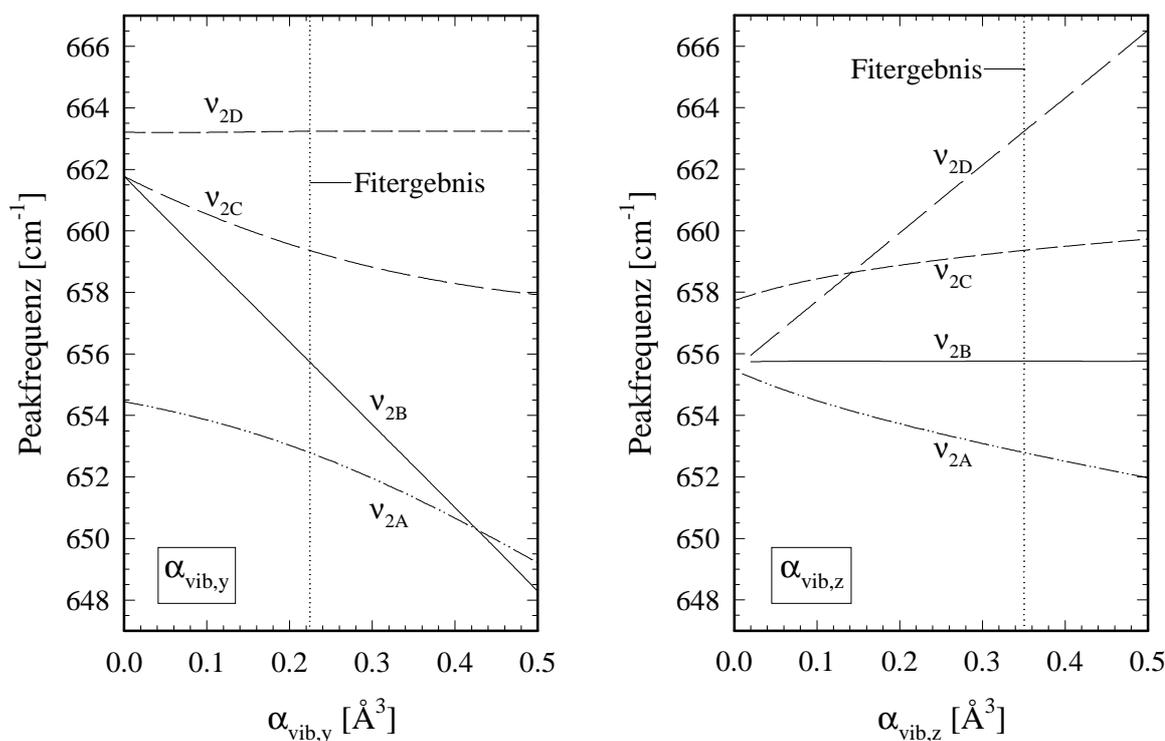


Abb. 7.19: Peakfrequenzen aus berechneten  $\nu_2$ -Spektren der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  als Funktion der Komponenten  $\alpha_{\text{vib},y}$  (links) und  $\alpha_{\text{vib},z}$  (rechts) der Schwingungspolarisierbarkeit (s- und p-Polarisation,  $\alpha = 50^\circ$ ). Gezeichnet sind jeweils an die Daten angepaßte Polynome 5. Grades. Die Simulationsparameter wurden anhand der bei ca. 81 K gemessenen Spektren optimiert (s. Abb. 7.4).

Aus der Darstellung der Peakfrequenzen als Funktion der Schwingungspolarisierbarkeit in Abb. 7.19 ist klar ersichtlich, daß jeweils zwei der vier Kurven für  $\alpha_{\text{vib},y/z} \rightarrow 0$  bei der jeweiligen Singleton-Frequenz  $\tilde{\nu}_{0,y/z}$  (661.8 bzw. 655.5  $\text{cm}^{-1}$ ) zusammenlaufen. Es handelt sich

dabei um die Banden B und C im Fall von  $\alpha_{\text{vib},y}$  bzw. (scheinbar) um die Banden A und D im Fall von  $\alpha_{\text{vib},z}$ . Das entspricht den Ergebnissen aus Abschnitt 4.3 und stimmt mit den experimentellen und theoretischen Untersuchungen der Schwingungsspektren von Isotopomerenmischungen im Adsorbat CO<sub>2</sub>-NaCl(001) von *Kampshoff* [29] überein. Gleichzeitig wird damit nochmals die bislang in dieser Arbeit benutzte Zuordnung der einzelnen Absorptionen zu den Schwingungsmoden der  $\nu_2$  bestätigt. Aus der Auswertung der als Funktion von  $\alpha_{\text{vib},z}$  ermittelten Daten geht nicht hervor, wie sich die Banden B und D zueinander verhalten. Zufällig ist die Peakfrequenz der von  $\alpha_{\text{vib},z}$  kaum beeinflussten Mode  $\nu_{2B}$  nur wenig größer als die Singleton-Frequenz  $\tilde{\nu}_{0,z}$ , was in den für die Abbn. 7.19 und 7.20 berechneten Spektren dadurch zum Ausdruck kommt, daß die Banden B und D in der Nähe von  $\alpha_{\text{vib},z} = 0.0 \text{ \AA}^3$  nicht mehr aufgelöst werden. Nach den bisherigen Ergebnissen dürfen sich die Banden B und D jedoch nicht kreuzen. Geht man wie oben von einem Austausch der spektralen Eigenschaften am Kreuzungspunkt aus, so ist es tatsächlich Bande B, die bei  $\tilde{\nu}_{0,z}$  mit Bande A zusammenläuft.

Die aus den Daten der Abb. 7.20 bestimmten  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnisse der vier  $\nu_2$ -Absorptionen bleiben zumindest bei größeren Werten für die betrachtete Komponente von  $\tilde{\alpha}_{\text{vib}}$  näherungsweise konstant. Für  $\alpha_{\text{vib},y/z} \rightarrow 0$  scheinen Veränderungen in erster Linie bei den Banden B und D der In-Phase-Moden zu erfolgen, allerdings sind die numerischen Ergebnisse zu ungenau, um eindeutige quantitative Aussagen treffen zu können.

Wie im Fall der Variation der zur  $\nu_2$ -Schwingung gehörigen Singleton-Frequenzen sind von der Modifikation einer der Komponenten von  $\tilde{\alpha}_{\text{vib}}$  nicht nur zwei, sondern alle Absorptionen mehr oder weniger stark betroffen. Die Kopplung zwischen den verschiedenen Schwingungsmoden äußert sich vor allem in den z.T. nicht linearen Kurvenverläufen. Die jeweils betrachtete Korrelationsfeldaufspaltung ist dementsprechend nicht genau proportional zu  $\alpha_{\text{vib},y}$  bzw.  $\alpha_{\text{vib},z}$ . Bemerkenswert ist das Verhalten der Intensitäten der Banden A und C. Bei Verkleinerung von  $\alpha_{\text{vib},y}$  ausgehend von  $0.5 \text{ \AA}^3$  wächst Bande C zunächst, während Bande A sehr stark abnimmt. Erst unterhalb von etwa  $0.3 \text{ \AA}^3$  kehrt sich die Steigung der Intensitätskurve der Mode  $\nu_{2C}$  um. Trotzdem wird die Absorption der Mode  $\nu_{2A}$  weiter kleiner, jedoch geht sie offenbar nicht auf Null zurück. Auch bei Verringerung von  $\alpha_{\text{vib},z}$  ist ein ungewöhnlicher Intensitätsverlauf der Moden  $\nu_{2A}$  und  $\nu_{2C}$  festzustellen. Betrachtet man die Summe der beiden Integrale, so findet man eine nur sehr schwache Abnahme mit sinkendem  $\alpha_{\text{vib},z}$ . Gleichzeitig mit der Abnahme der Intensität von Bande A, die geringer ausfällt als erwartet und für  $\alpha_{\text{vib},z} \rightarrow 0$  schneller wird, steigt die Intensität der Bande C deutlich an. Hier scheint ein gewisser Intensitätstransfer stattzufinden.

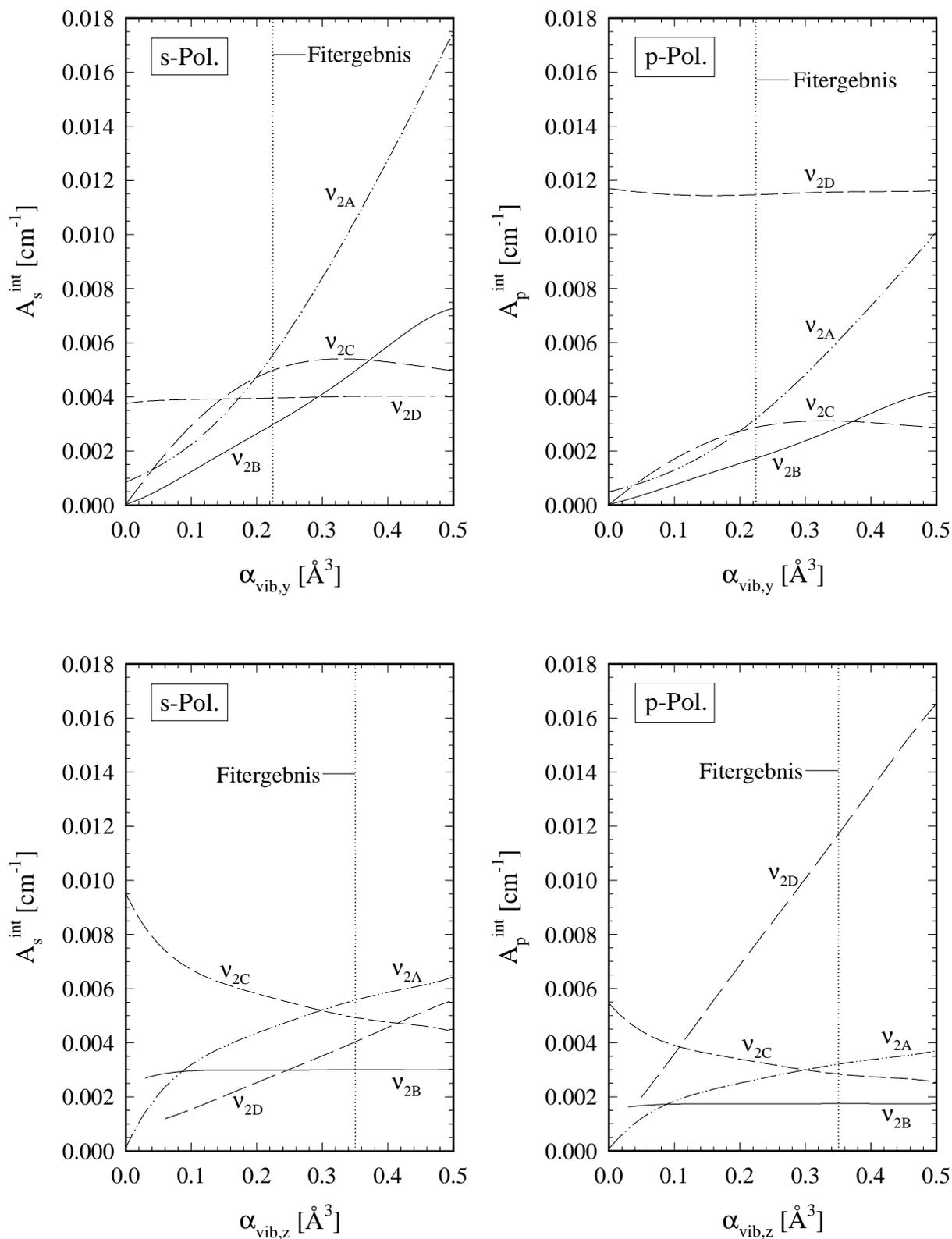


Abb. 7.20: Integrale Absorptionen für die Quartettbanden aus berechneten  $v_2$ -Spektren der Monolage  $\text{CO}_2$ - $\text{NaCl}(001)$  als Funktion der Komponenten  $\alpha_{\text{vib},y}$  (oben) und  $\alpha_{\text{vib},z}$  (unten) der Schwingungspolarisierbarkeit (s- und p-Pol.,  $\alpha = 50^\circ$ ). Gezeichnet sind jeweils an die Daten angepasste Polynome 5. Grades. Die Simulationsparameter wurden anhand der bei ca. 81 K gemessenen Spektren (Abb. 7.4) optimiert.

Die Auswirkungen von Veränderungen der Komponenten der elektronischen Polarisierbarkeit  $\tilde{\alpha}_{el}$  auf die  $\nu_2$ -Spektren der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) sind insgesamt von geringerem Ausmaß als die entsprechenden Auswirkungen auf die  $\nu_3$ -Spektren, sie sind jedoch wie dort keineswegs zu vernachlässigen. An dieser Stelle wird auf eine detaillierte Beschreibung des Verlaufs der Peakfrequenzen und integralen Intensitäten als Funktion von  $\alpha_{el,x/y/z}$  verzichtet. Den stärksten Einfluß übt im Gegensatz zu den Betrachtungen in Abschnitt 7.1.2 die Komponente  $\alpha_{el,x}$  aus. Hier ändert sich das  $A_s^{int}/A_p^{int}$ -Verhältnis der Mode  $\nu_{2D}$ , deren Dipolmoment erheblich zur Oberfläche geneigt ist, mit wachsender elektronischer Polarisierbarkeit beträchtlich. Analog zu der Kurve in Abb. 7.13 wurde das numerisch aus simulierten  $\nu_2$ -Spektren bestimmte  $A_s^{int}/A_p^{int}$ -Verhältnis der Mode  $\nu_{2D}$  in Beziehung gesetzt zum nach Glg. (4.57) berechneten  $A_s^{int}/A_p^{int}$ -Verhältnis für Domänengleichverteilung.

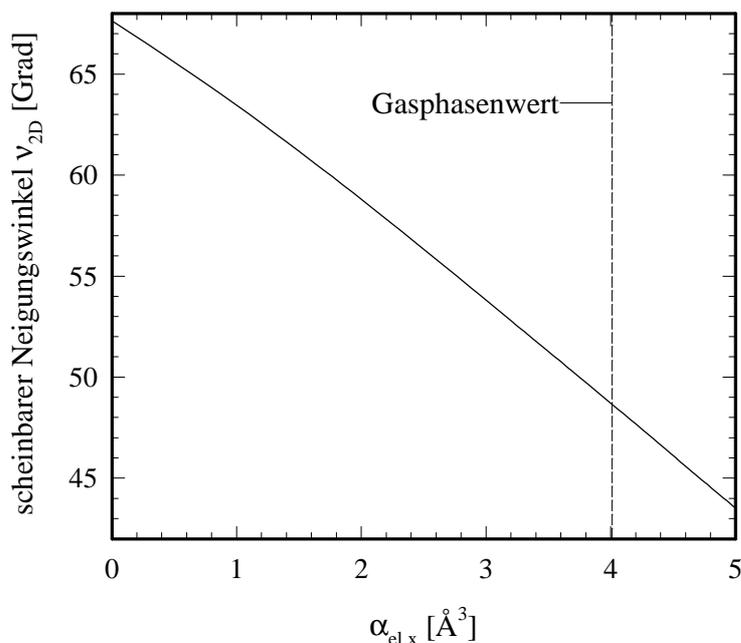


Abb. 7.21: Aus dem theoretischen  $A_s^{int}/A_p^{int}$ -Verhältnis der Absorption der In-Phase-Mode  $\nu_{2D}$  ( $\nu_z^+$ ) als Funktion der elektronischen Polarisierbarkeit  $\alpha_{el,x}$  ermittelter scheinbarer Neigungswinkel des zugehörigen Dipolmoments relativ zur Substratoberfläche (vgl. Abb. 7.13). Die Berechnungsparameter wurden anhand der bei ca. 81 K gemessenen  $\nu_2$ -Spektren optimiert (s. Abb. 7.4).

Man erkennt, daß der Neigungswinkel der Mode  $\nu_{2D}$  mit steigendem  $\alpha_{el,x}$  scheinbar sinkt. Dem entspricht nach Glg. (5.1) ein Ansteigen des molekularen Neigungswinkels  $\vartheta$ . Eine Veränderung der Komponenten  $\alpha_{el,x}$  und  $\alpha_{el,z}$  im Adsorbat gegenüber der Gasphase kann u.U. zur Erklärung der Diskrepanz zwischen den in Abschnitt 7.1.1 gefundenen Werten für den molekularen Neigungswinkel ( $\nu_3 \rightarrow 33^\circ$  bzw.  $31^\circ$ ,  $\nu_2 \rightarrow 24^\circ$ ) beitragen. Nimmt man an, daß  $\alpha_{el,z}$

gegenüber der Gasphase verkleinert ist, so könnte das resultierende zu kleine  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis der Mode  $\nu_3^+$  durch Verringerung des anhand der  $\nu_3$ -Spektren bestimmten  $\vartheta$ -Wertes kompensiert werden. Gleichzeitig würde eine Verkleinerung von  $\alpha_{\text{el},x}$  gegenüber der Gasphase zu einem zu kleinen  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis der Mode  $\nu_{2D}$  führen. Das ist mit einer Vergrößerung des anhand der  $\nu_2$ -Spektren bestimmten Neigungswinkels der adsorbierten  $\text{CO}_2$ -Moleküle (entspricht einer Verkleinerung des Neigungswinkels der In-Phase-Mode  $\nu_{2D}$ ) auszugleichen. Diese einfache Überlegung vernachlässigt natürlich u.a. die Auswirkungen der Parametermodifikationen auf die Peakfrequenzen.

### 7.1.4 Isotopomerenmischungen

Um die beobachteten Effekte bei der Untersuchung der Schwingungsspektren von Isotopomerenmischungen aus  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  und  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  (z.T. verunreinigt mit  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ) adsorbiert auf  $\text{NaCl}(001)$  (vgl. Abb.3.9) theoretisch zu beschreiben, wird i.allg. die in Abschnitt 4.2 vorgestellte CPA-Theorie benutzt, nach welcher eine mittlere dynamische Polarisierbarkeit als Funktion der Wellenzahl zwecks Wiederherstellung der bei den Spektrensimulationen bedeutenden Translationsinvarianz zu berechnen ist. Den Experimenten von *Kampshoff* [29] zufolge laufen die Absorptionen von In-Phase- und Außer-Phase-Mode einer Schwingung bei zunehmender Verdünnung des betrachteten  $\text{CO}_2$ -Isotopomers zusammen. Die Halbwertsbreiten durchlaufen dabei ein ausgeprägtes Maximum. Die Grenzwellenzahl für unendliche Verdünnung scheint nicht genau der Singleton-Frequenz der Schwingungsmode zu entsprechen, was bereits in Abschnitt 7.1.1 angedeutet wurde. So findet *Kampshoff* im Fall der  $\nu_3$ -Spektren die beste Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie für ein  $\tilde{\nu}_{0,x}$ , das um  $2\text{ cm}^{-1}$  über dem gemessenen Grenzwert für unendliche Verdünnung von  $2349.0\text{ cm}^{-1}$  liegt.

In Abb. 7.22 sind unter Anwendung der CPA-Theorie berechnete Spektren der Monolage  $\text{CO}_2$ - $\text{NaCl}(001)$  bei s- und p-Polarisation (Transmissionsgeometrie) für verschiedene Mischungen von  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  und  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  gezeigt. Als Berechnungsparameter wurden die Ergebnisse der Parameteroptimierung anhand der bei etwa 81 K gemessenen  $\nu_3$ -Spektren gewählt. Die in Abschnitt 7.1.1 nicht erhaltene Singleton-Wellenzahl des  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  wurde in Anlehnung an die Betrachtungen von *Kampshoff* gleich  $2282.1\text{ cm}^{-1}$  gesetzt. Bei der Anwendung von Glg. (4.23) wurde ein  $\text{CO}_2$ -Cluster aus  $15 \times 15 = 225$  Molekülen berücksichtigt. Eine Vergrößerung dieses

Clusters führt zu keiner nennenswerten Veränderung der Ergebnisse. Die Spektrenserie in Abb. 7.22 stellt im wesentlichen eine Reproduktion der theoretischen Ergebnisse von *Kampshoff* dar. Wie in Abschnitt 4.2 angedeutet gelang die Berechnung lückenloser Spektren infolge von fehlender Konvergenz der iterativ bestimmten mittleren Polarisierbarkeit nicht für alle vorgegebenen Zusammensetzungen. Unmittelbar zu erkennen ist das Zusammenlaufen der beiden Banden bei Isotopenverdünnung. Über den genauen Verlauf der Halbwertsbreiten mit der Isotopomerenkonzentration kann dagegen nur eine Anpassung analytischer Funktionen an die berechneten Spektren Auskunft geben. Ein evtl. auftretender Intensitätstransfer zwischen den verschiedenen CO<sub>2</sub>-Spezies ist anhand einer einfachen numerischen Integration festzustellen.

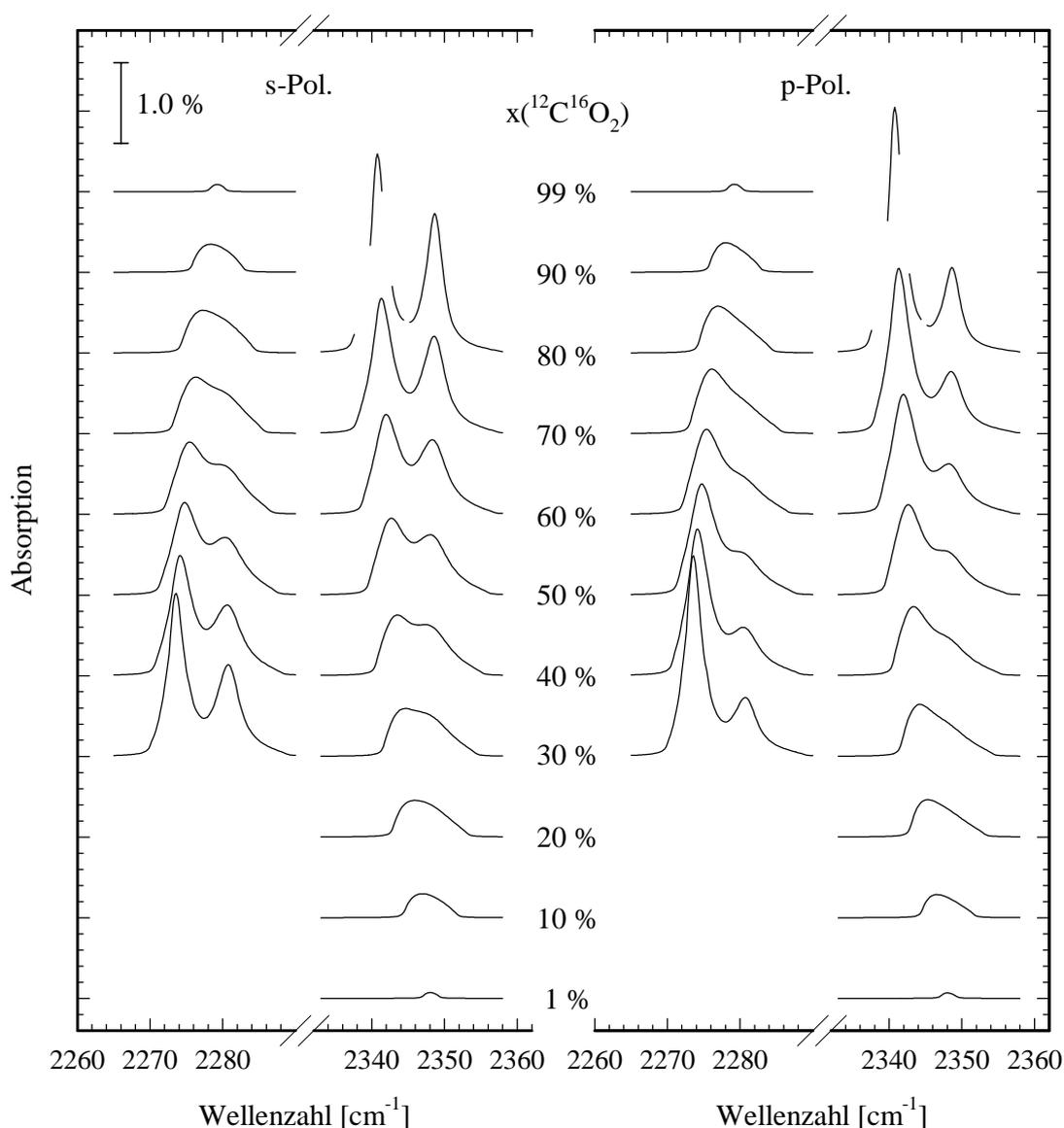


Abb. 7.22: Berechnete Spektren der  $\nu_3$ -Schwingung der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) für verschiedene Isotopomerenmischungen  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2 / ^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  unter Anwendung der CPA-Theorie (*s*- und *p*-Polarisation,  $\alpha = 50^\circ$ ). Die Berechnungsparameter wurden anhand der bei ca. 81 K gemessenen Spektren optimiert ( $\vartheta = 33.3^\circ$ ,  $\varphi_0 = 40.1^\circ$ ).

Die Anpassung von analytischen Funktionen wie *Lorentz*-, *Gauß*- oder *Voigt*-Kurven erwies sich als problematisch, da die einzelnen Banden z.T. nicht mehr aufgelöst und darüber hinaus asymmetrisch sind (die Gesamtabsorption eines Isotopomers ist auf der jeweiligen niederfrequenten Seite sehr steil, während sie auf der hochfrequenten Seite flach ausläuft). Neben den genannten symmetrischen wurden daher auch zwei gewöhnlich nicht in der Spektroskopie benutzte asymmetrische Funktionen getestet. In keinem Fall ergab sich jedoch ein quantitativ in beiden Polarisierungen konsistentes Bild. Offenbar durchlaufen die Halbwertsbreiten analog zum Experiment Maxima mit Werten von mehr als  $5 \text{ cm}^{-1}$  im Bereich mittlerer Isotopomerenkonzentrationen. Bei einem Mischungsanteil von 1 % sind die Schwingungen der Moleküle des verdünnten Isotopomers nach dem Modell noch nicht vollständig entkoppelt, was aus den im Vergleich zur Messung großen Halbwertsbreiten von ca.  $2 \text{ cm}^{-1}$  zu schließen ist. Desweiteren erfolgt ein Intensitätstransfer von höchstens 2.5 % der Gesamtintensität (bei mittleren Konzentrationen, vgl. Abb. 7.32) von der leichteren zur schwereren  $\text{CO}_2$ -Spezies, was mit den von *Kampshoff* gefundenen Diskrepanzen zwischen den massenspektroskopisch bestimmten Konzentrationen und den für die einzelnen Isotopomere gemessenen integralen Absorptionen im Verhältnis zur Summe vereinbar ist. Das bedeutet, daß die dynamischen Wechselwirkungen innerhalb der  $\text{CO}_2$ -Schicht als wahrscheinliche Ursache für den experimentell beobachteten Effekt anzusehen sind. In guter Übereinstimmung mit Resultaten von *Kampshoff* [29] ist die theoretische Grenzwellenzahl der Absorption von  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  für  $x(^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2) \rightarrow 0$  mit  $2348.0 \text{ cm}^{-1}$  um  $2.1 \text{ cm}^{-1}$  kleiner als  $\tilde{\nu}_{0,x} = 2350.1 \text{ cm}^{-1}$  bzw. um  $1.0 \text{ cm}^{-1}$  kleiner als der gemessene Wert  $2349.0 \text{ cm}^{-1}$ . Die theoretische Grenzwellenzahl der Absorption von  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  für  $x(^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2) \rightarrow 0$  beträgt mit  $\tilde{\nu}_{0,x} = 2282.1 \text{ cm}^{-1}$  etwa  $2279.2 \text{ cm}^{-1}$ , wohingegen man  $2281.8 \text{ cm}^{-1}$  mißt.

Abb. 7.23 zeigt ein unter Anwendung der CPA-Theorie berechnetes Spektrenpaar einer Mischung aus 50 %  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ , 45 %  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  und 5 %  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  adsorbiert auf  $\text{NaCl}(001)$ . Die Berechnungsparameter sind die gleichen wie bei Abb. 7.22. Um das in den experimentell untersuchten Mischungen der Abb. 3.9 enthaltene Isotopomer  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  zu berücksichtigen, nimmt man in Anlehnung an gemessene Spektren an, daß es zu gleichen Teilen aus zwei Spezies mit um  $1.5 \text{ cm}^{-1}$  voneinander verschiedenen Singleton-Wellenzahlen zusammengesetzt ist ( $2261.3$  und  $2262.8 \text{ cm}^{-1}$ , vgl. Abb. 5.2). Auf diese Weise trägt man dem geringfügigen Unterschied zwischen den Adsorptionspotentialen Rechnung, der bei Adsorption mit zur Oberfläche gerichtetem  $^{16}\text{O}$  einerseits und  $^{18}\text{O}$  andererseits auftreten sollte.

Auch hier ist ein Intensitätstransfer vom leichteren zum benachbarten schwereren Isotopomer festzustellen. Würde man die Zusammensetzung der Mischung direkt aus den integralen Intensitäten bestimmen, so machte man einen nicht übermäßig großen systematischen Fehler.

Man erhalte Konzentrationen (x) von etwa 48 %  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ , 46 %  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  und 6 %  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ . Bei genauer Betrachtung ergeben sich geringe Unterschiede bei der Auswertung der s- und p-polarisierten Spektren: In p-Polarisation scheint der Intensitätstransfer vom  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  weg um rund 1 % der Gesamtintensität größer als in s-Polarisation zu sein. Insgesamt fällt die Intensitätszunahme beim  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  etwas stärker aus als beim  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ , so daß ein merklicher Intensitätstransfer vom  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  zum  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  zu vermuten ist. Eine derartige Beobachtung läßt sich mit dem relativ kleinen Frequenzabstand der Absorptionen dieser beiden Isotopomere und der entsprechend deutlich stärkeren Schwingungskopplung erklären. Nicht wiedergegeben wird in den berechneten Spektren die tatsächlich für Isotopomerenmischungen gefundene Aufspaltung der Absorption des  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  (s. Abb. 3.9). Stattdessen ist eine mehrere Wellenzahlen breite, unstrukturierte Bande zu erkennen, die eine ähnliche Form wie die berechnete Absorption des zu 10 % in einer  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2/^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Mischung enthaltenen Isotopomers (s. Abb. 7.22) hat.

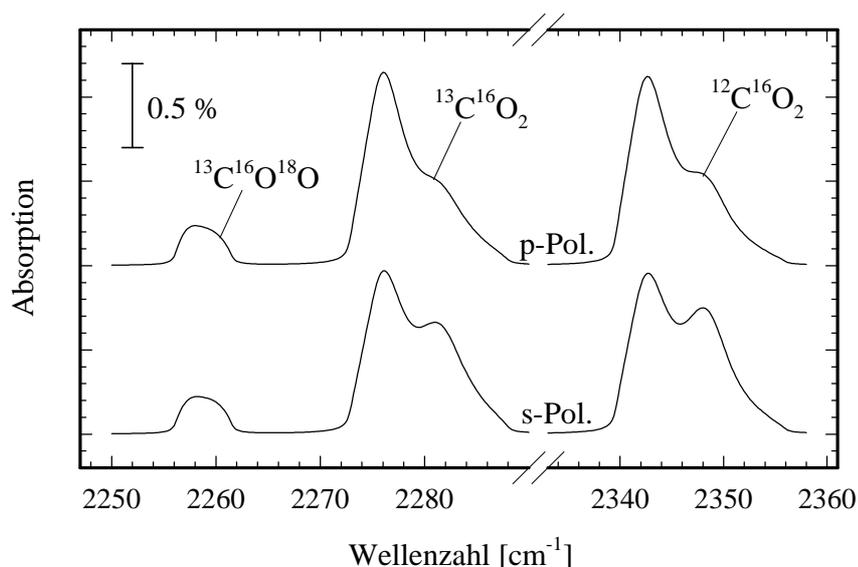


Abb. 7.23: Berechnete  $\nu_3$ -Spektren der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) für eine Mischung aus 50 %  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ , 45 %  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  und 5 %  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  unter Anwendung der CPA-Theorie (s- und p-Pol.,  $\alpha = 50^\circ$ , gleiche Berechnungsparameter wie in Abb. 7.22).

Selbstverständlich läßt sich die CPA-Theorie auch auf die  $\nu_2$ -Knickschwingung der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) anwenden, wie schon von *Kampshoff* [29] gezeigt wurde. Simulierte Spektren verschiedener Mischungen aus  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  und  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  für s- und p-polarisierte Strahlung sind in Abb. 7.24 zu sehen. Die Berechnungsparameter entsprechen dabei den Ergebnissen der Parameteroptimierung anhand der bei ca. 81 K gemessenen  $\nu_2$ -Spektren (Abschnitt 7.1.1). Lediglich die Singleton-Wellenzahlen für  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  ( $\tilde{\nu}_{0,y} = 661.8 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu}_{0,z} = 655.5 \text{ cm}^{-1}$ ) sind für  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  durch die Werte  $\tilde{\nu}_{0,y} = 642.7 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu}_{0,z} = 636.5 \text{ cm}^{-1}$  ersetzt.

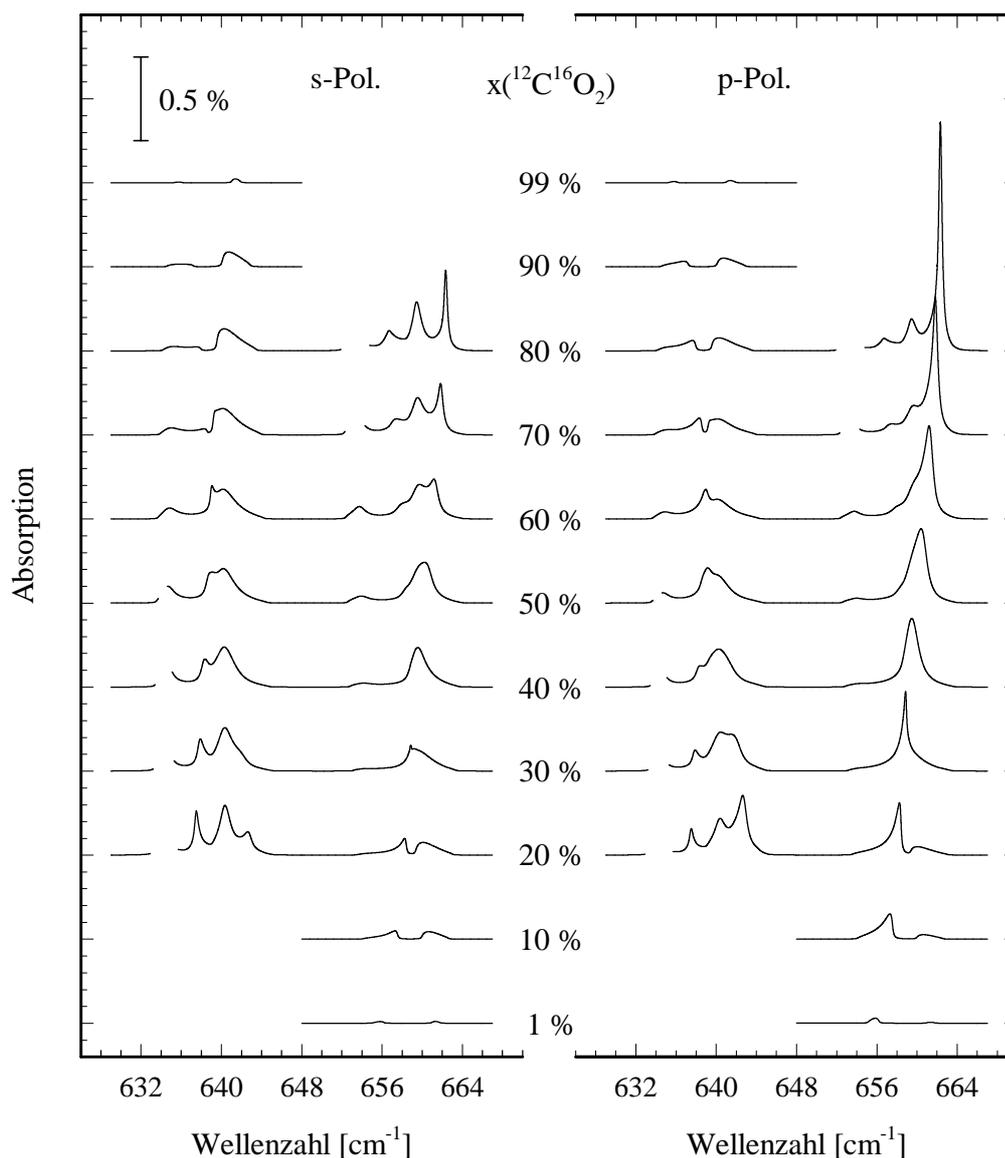


Abb. 7.24: Berechnete Spektren der  $\nu_2$ -Knickschwingung der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  für verschiedene Isotopomerenmischungen  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2/^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  unter Anwendung der CPA-Theorie (s- und p-Pol.,  $\alpha = 50^\circ$ ). Die Berechnungsparameter wurden anhand von bei ca. 81 K gemessenen Spektren optimiert ( $\vartheta = 24.0^\circ$ ,  $\varphi_0 = 35.0^\circ$ ).

Wie bei den berechneten  $\nu_3$ -Spektren von Isotopomerenmischungen ist die quantitative Auswertung der analog berechneten  $\nu_2$ -Spektren mittels Anpassung von analytischen Funktionen problematisch, da die Banden infolge ihrer Breite teilweise schlecht aufgelöst und außerdem asymmetrisch sind. Klar ist, daß die vier einem Isotopomer zuzuordnenden Banden bei Verdünnung dieses Isotopomers zu zwei Absorptionen in der Nähe der zugehörigen Singleton-Wellenzahlen zusammenlaufen. Nach *Kampshoff* sollten die Banden A und D sowie die Banden B und C Paare bilden und sich für  $x \rightarrow 0$  jeweils einer gemeinsamen Grenzwellenzahl annähern. Den Betrachtungen in den vorangegangenen Abschnitten zufolge schneiden sich die

Banden B und D jedoch nicht, sondern tauschen ihre spektralen Eigenschaften aus. Demnach sollten es die Banden A und B sowie die Banden C und D sein, die bei geringen Konzentrationen paarweise zusammenlaufen, was mit den berechneten Spektren durchaus vereinbar ist, sich aber nicht eindeutig belegen läßt. Zu deuten ist mit dem Austausch spektraler Eigenschaften bei  $x(^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2) \approx 40\%$  auch die geringfügige Zunahme der Spitzenintensität der Absorption von  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  in p-Polarisation bei weiterer Verringerung von  $x(^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2)$  auf 30 %.

Die Halbwertsbreiten nehmen bereits bei einem Isotopomerenanteil  $x = 80\%$  z.T. Werte von deutlich mehr als  $1\text{ cm}^{-1}$  an. Dabei scheint Bande D im Spektralbereich von  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  wenigstens bis hin zu mittleren Konzentrationen deutlich schärfer zu sein als die Banden B und C (s. besonders die Spektren mit  $x(^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2) = 80\%$ ). Ähnliches gilt im Spektralbereich von  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  für Bande B im Vergleich zu den Banden C und D. Über Bande A lassen sich wegen der Lücken in den Spektren bei Anteilen über 60 % ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ) bzw. 40 % ( $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ) keine zuverlässigen Aussagen treffen. Offensichtlich wirkt sich die Störung der Schwingungskopplung durch die Isotopomerenmischung im Hinblick auf die einzelnen dynamischen Dipolmomente der beiden CO<sub>2</sub>-Spezies unterschiedlich aus. Möglicherweise spielt hier auch der größere Frequenzabstand der schärferen Bande D (im Fall von  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ) bzw. B (im Fall von  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ) vom Absorptionsbereich der jeweils anderen Mischungskomponente eine Rolle.

Bei Betrachtung der Intensitäten der für die Mischungen berechneten  $\nu_2$ -Absorptionen fallen signifikante Unterschiede zwischen den beiden CO<sub>2</sub>-Spezies auf. Bestimmt man z.B. für die Spektren mit  $x(^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2) = 60\%$  den Intensitätstransfer zwischen den Isotopomeren, so erhält man für s- und p-Polarisation deutlich voneinander abweichende Werte: In s-Polarisation entfallen auf  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  nur 55.5 % der Gesamtintensität (Integrale  $0.0096$  und  $0.0077\text{ cm}^{-1}$ ), d.h. 4.5 % weniger als dem Anteil an der Mischung entspricht, während es in p-Polarisation 66.5 % sind (Integrale  $0.0128$  und  $0.0065\text{ cm}^{-1}$ ), d.h. 6.5 % mehr als nach dem Anteil zu erwarten wäre. Das ist ebenfalls mit im Hinblick auf die einzelnen dynamischen Dipolmomente unterschiedlichen mischungsbedingten Störungen der intermolekularen Kopplung zu begründen. Bande D, deren zugeordnetes Dipolmoment zur Oberfläche geneigt ist, erfährt im Fall von  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  eine merkliche Intensitätsverstärkung auf Kosten der entsprechenden Absorption im Bereich des  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  (Bande B oder D, je nachdem, ob der Austausch der spektralen Eigenschaften hier schon stattgefunden hat oder nicht). Gleichzeitig scheinen die restlichen Banden wenigstens teilweise abgeschwächt zu werden, was den Absorptionen im Bereich des  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  zugute kommt. Die einerseits für die Banden A, B und C und andererseits für Bande D unterschiedliche Polarisationsabhängigkeit führt schließlich zu dem beschriebenen Effekt. Eine analoge

Erklärung ist für die Intensitätsverhältnisse bei geringen Anteilen von z.B. 10 %  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  bzw.  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  anzuführen, bei welchen die zusammenlaufenden Bandenpaare hinsichtlich ihrer Frequenzlage voneinander getrennt sind. Beim  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  hat die niederfrequente Absorption in p-Polarisation eine erheblich größere Intensität als die hochfrequente (in s-Polarisation sind die Intensitäten annähernd gleich), beim  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  ist es besonders in s-Polarisation umgekehrt.

Die geschilderten Resultate bzgl. der  $\nu_2$ -Intensitäten und der Halbwertsbreiten sind vermutlich ein Ausdruck nicht zu vernachlässigender dynamischer Wechselwirkungen zwischen den Isotopomeren, welche infolge des im Vergleich zu den  $\nu_3$ -Spektren geringen Frequenzabstandes der jeweiligen Absorptionen auftreten. D.h. es ist keine vollständige Schwingungsentkopplung gegeben. Dazu paßt, daß die Positionen der  $\nu_2$ -Absorptionen von  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  für  $x(^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2) \rightarrow 0$  im Gegensatz zur  $\nu_3$ -Schwingung nur relativ wenig von den Singleton-Wellenzahlen  $\tilde{\nu}_{0,y}$  ( $-0.5 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\tilde{\nu}_{0,z}$  ( $+0.4 \text{ cm}^{-1}$ ) abweichen, während für  $x(^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2) \rightarrow 0$  die hochfrequente  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Absorption um  $1.3 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber  $\tilde{\nu}_{0,y}$  bzw. die niederfrequente  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Absorption um  $0.7 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber  $\tilde{\nu}_{0,z}$  rotverschoben ist. Die Abstände der Banden voneinander sind im Grenzfall idealer Verdünnung mit  $5.4 \text{ cm}^{-1}$  und  $5.6 \text{ cm}^{-1}$  fast gleich.

Die CPA-Theorie hat nach Betrachtung experimenteller Ergebnisse ein ganz entscheidendes Manko: Sie beschreibt sowohl bei der  $\nu_3$ - als auch bei der  $\nu_2$ -Schwingung nur unzureichend die Komplexität der Absorptionen in den gemessenen Spektren wie z.B. der Abb. 3.9. Dies soll beispielhaft anhand von Abb. 7.25 verdeutlicht werden. Dort ist eine Serie von gemessenen  $\nu_3$ -Spektren einer speziellen Mischung von  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  (Hauptkomponente) und  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  (verunreinigt mit  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ) adsorbiert auf NaCl(001) für vier verschiedene Temperaturen zu sehen (zwei weitere Beispiele für die Temperaturabhängigkeit der  $\nu_3$ -Spektren von Isotopomerenmischungen sind in Anhang A.3 zu finden, vgl. zu diesem Thema auch [29]). Die geprobenen (001)-Flächen des NaCl-Kristalls wurden durch Spaltung *in-situ* unter UHV-Bedingungen bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff präpariert.

Die Aufspaltung der Banden der Hauptkomponente ist wie erwartet kleiner als in der reinen Monolage. Mit sinkender Temperatur nimmt sie ähnlich wie in der reinen Monolage zu, indem die niederfrequente Bande (In-Phase-Mode) zu kleineren Wellenzahlen shiftet, während sich die Position der hochfrequenten Bande (Außer-Phase-Mode) kaum verändert (vgl. Abschnitt 5.2). Die Bandenform ist für beide Banden offensichtlich nahezu unabhängig von der Temperatur. Es fällt auf, daß die Absorption der Außer-Phase-Mode auf der hochfrequenten Seite eine ausgeprägte Schulter aufweist, was man mit der CPA-Theorie nicht erklären kann.

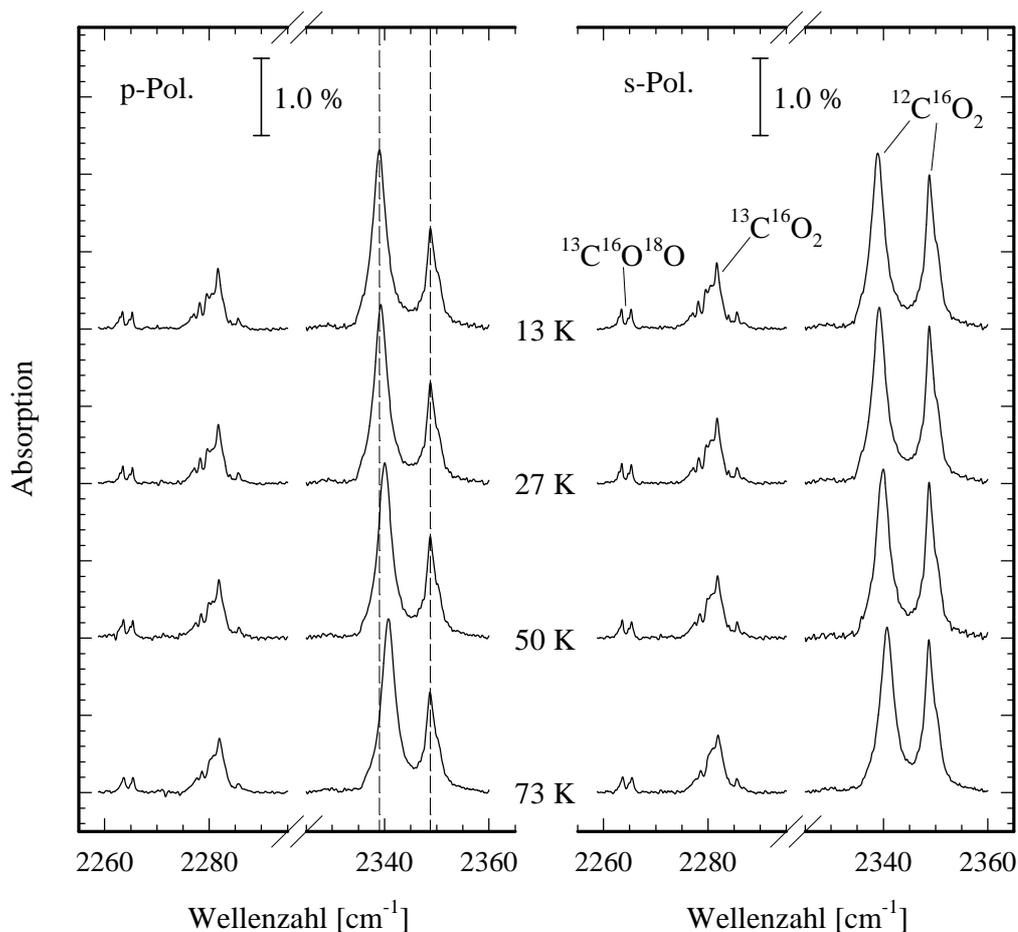


Abb. 7.25: In Transmissionsgeometrie mit dem Bruker IFS 113v gemessene  $\nu_3$ -Spektren einer Mischung aus  $(81 \pm 2)\%$   $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ,  $(16.5 \pm 1.0)\%$   $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  u.  $(2.5 \pm 1.0)\%$   $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  auf NaCl(001) für vier verschiedene Temperaturen. Präparation der Monolage mittels Kapillardosierung auf beiden Kristallseiten bei  $(80 \pm 3)$  K. UHV-Kristall, s- und p-Pol.,  $\alpha = 50^\circ \pm 2^\circ$ , instr. Auflösung  $0.22 \text{ cm}^{-1}$ , Zerofilling-Faktor 4.

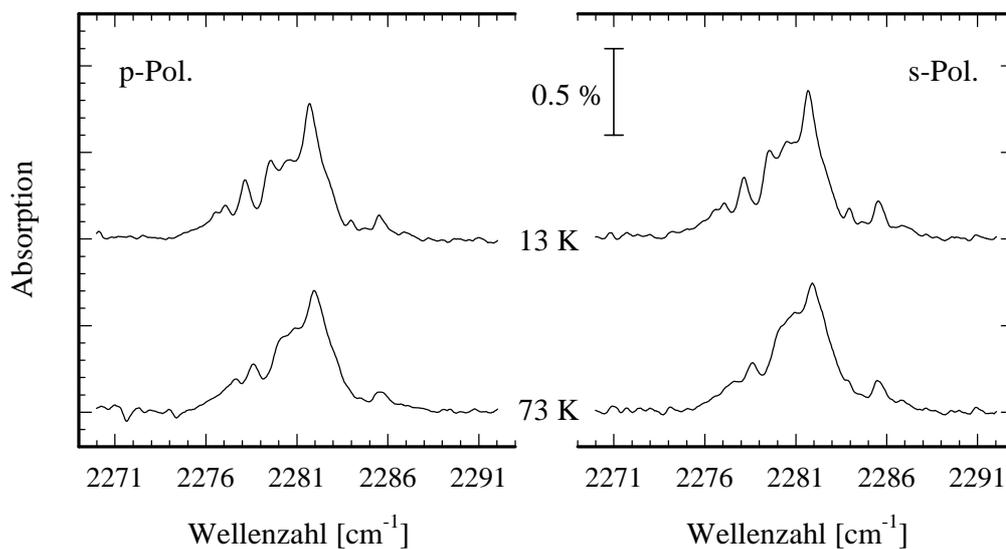


Abb. 7.26: Ausschnittsvergrößerung der bei 13 und 73 K gemessenen Spektren aus Abb. 7.25.

Die Absorption des verdünnten  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  ist kaum in verschiedene Banden zu separieren. Eine genauere Analyse scheint jedoch eine mit sinkender Temperatur stattfindende Strukturierung infolge von sich verringernden Peakbreiten zu bestätigen (s. die Ausschnittsvergrößerung in Abb. 7.26). Die Form der Absorption des  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  entsteht demnach durch die Überlagerung einer ganzen Reihe von Einzelpeaks, was ebenfalls nicht mit Hilfe der CPA-Theorie zu begründen ist. Auf die deutliche und nicht unter Anwendung der CPA-Theorie erhaltene Aufspaltung der Absorption des  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  wurde im Zusammenhang mit Abb. 7.23 bereits hingewiesen.

Um die beschriebenen zusätzlichen Absorptionen zu erklären, wird an dieser Stelle ein anderer theoretischer Ansatz gewählt. Anstatt nach Glg. (4.23) eine mittlere dynamische Polarisierbarkeit zu bestimmen und damit die in der idealen Monolage existierende Translationsinvarianz wiederherzustellen, werden in Anlehnung an die realen Verhältnisse die dynamischen Wechselwirkungen der adsorbierten Moleküle mit den statistisch auf die Adsorptionsplätze verteilten umgebenden Molekülen  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  und  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  direkt nach Glg. (4.9) berechnet. Dabei sei darauf hingewiesen, daß sich die beiden Isotopomere (näherungsweise) nur in ihren Singleton-Wellenzahlen  $\tilde{\nu}_{0,x}$ ,  $\tilde{\nu}_{0,y}$  und  $\tilde{\nu}_{0,z}$  unterscheiden. Das entscheidende Problem ist, daß zur Simulation realer Adsorbate, in denen praktisch alle nur erdenklichen Molekülanordnungen vorkommen, die Zahl der berücksichtigten Moleküle  $N$  möglichst groß sein muß. Das zieht besonders große Rechenzeiten  $t_{\text{ges}}$  nach sich, wobei erwartungsgemäß der Anstieg von  $t_{\text{ges}}$  mit  $N$  nicht linear ist (s. Abb. 7.27).

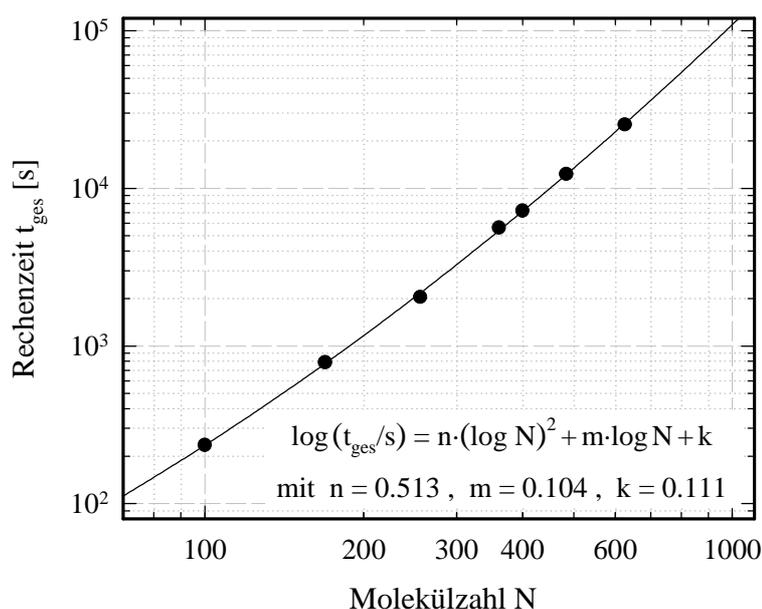


Abb. 7.27: Gesamtrechenzeit  $t_{\text{ges}}$  für die Simulation der  $\nu_3$ -Spektren von  $\text{CO}_2$ -Clustern auf  $\text{NaCl}(001)$  auf dem Vektorrechner VPP300 des RRZN als Fkt. der Molekülnzahl  $N$ .

Um die Rechenzeiten in einem vernünftigen Rahmen zu halten, wird die Clustergröße auf maximal ( $25 \times 25 = 625$ ) Moleküle begrenzt. Bedingt durch diese Vorgabe liefern unterschiedliche statistische Molekülverteilungen i.d.R. merklich voneinander verschiedene Spektren, da abweichende Molekülanordnungen in die Rechnung einfließen. Außerdem treten nicht völlig vernachlässigbare Randeffekte auf, wie in Abschnitt 7.1.5 noch gezeigt wird.

Eine typische, mit einer Prozedur aus der mathematischen Bibliothek des Vektorrechners VPP300 erzeugte statistische Verteilung einer Mischung aus 70 %  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  und 30 %  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  ist in Abb. 7.28 anschaulich dargestellt. Die hellen und dunklen Pfeile bezeichnen die beiden mit der Adsorptionsgeometrie der idealen Monolage auf der Oberfläche angeordneten Isotopomere. Insgesamt enthält der Cluster ( $24 \times 24 = 576$ ) Moleküle. Bereits an diesem einfachen Bild wird deutlich, daß aufgrund der Vielzahl von Anordnungen zahlreiche unterscheidbare Absorptionen hervorgerufen werden sollten, die sich alle zu einem Gesamtspektrum überlagern.

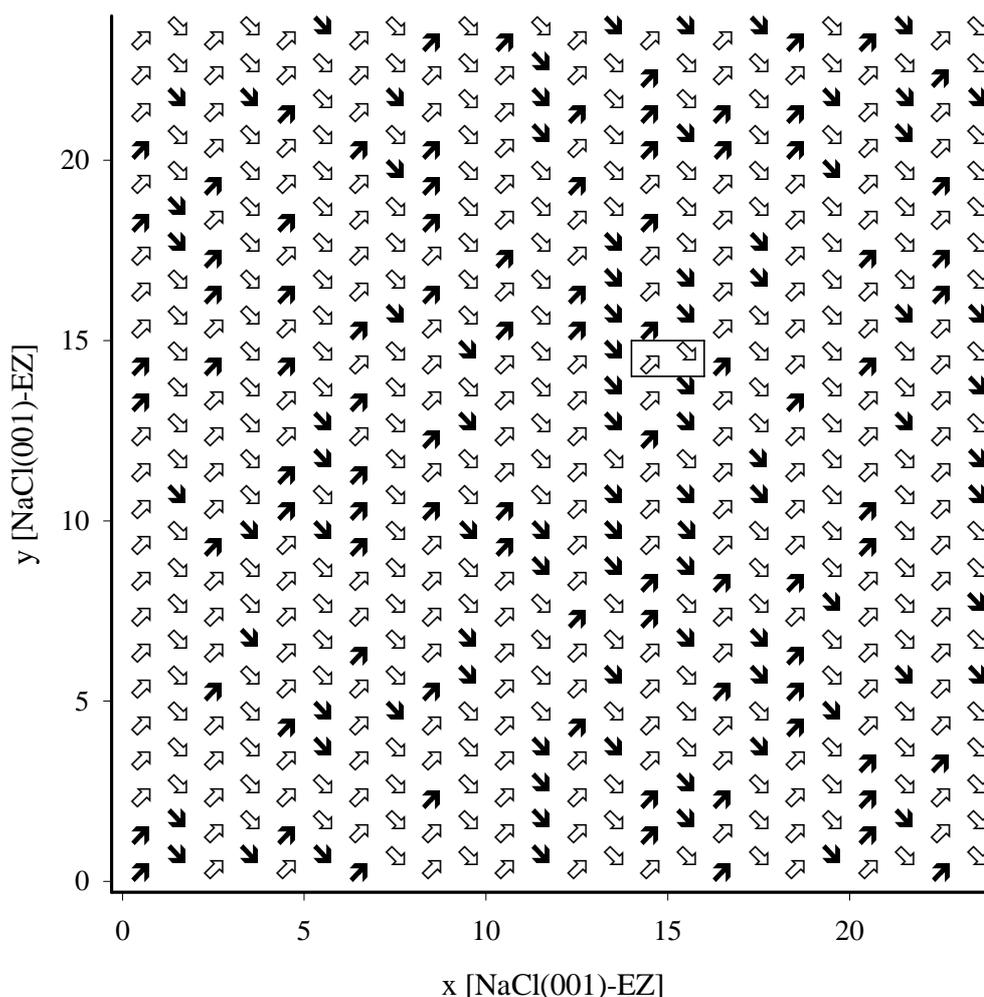


Abb. 7.28: Mit einem Programm der mathematischen Bibliothek des Vektorrechners VPP300 erzeugte Verteilung von zwei CO<sub>2</sub>-Isotopomeren auf die Plätze der NaCl(001)-Oberfläche. Verhältnis  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  (helle Pfeile) :  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  (dunkle Pfeile) ca. 70 : 30.

Jedes Teilchen hat in der Monolage sechs nächste Nachbarn, welche die dynamischen Wechselwirkungen entscheidend beeinflussen. Davon sind zwei Teilchen translatorisch äquivalent, während die anderen vier geringfügig weiter entfernt und translatorisch inäquivalent sind. In der Isotopomerenmischung erhält man damit unter Vernachlässigung der NaCl(001)-Oberfläche 15 verschiedene Nahanordnungen mit unterschiedlichen statistischen Gewichten. Betrachtet man die zweitnächsten Nachbarn eines bestimmten Moleküls, so muß man 12 Plätze berücksichtigen, von denen 8 translatorisch äquivalent und 4 translatorisch inäquivalent sind. Allein die Verteilung der Isotopomere auf diese äquivalenten und inäquivalenten Plätze führt zu 45 verschiedenen Anordnungen. Zusätzliche Unterschiede ergeben sich, da die Orientierung der auf den translatorisch äquivalenten Plätzen adsorbierten Moleküle relativ zum zentralen CO<sub>2</sub> i.allg. nicht gleich ist. So können das zentrale Molekül und ein translatorisch äquivalenter zweitnächster Nachbar näherungsweise wie in einer Kette hintereinander oder aber fast nebeneinander liegen. Außerdem weichen die intermolekularen Abstände teilweise leicht voneinander ab. Die hier angestellten Überlegungen lassen sich praktisch beliebig fortführen. In Abb. 7.29 werden mit dem beschriebenen Verfahren für drei verschiedene (70 : 30)-Verteilungen von 24×24 Clustermolekülen erhaltene s- und p-polarisierte Spektren von CO<sub>2</sub> auf NaCl(001) bei Monolagenbedeckung (Transmissionsgeometrie) den entsprechenden unter Anwendung der CPA-Theorie berechneten Spektren gegenübergestellt.

Deutlich sind die Unterschiede zwischen den drei Verteilungen zu erkennen. Die Absorptionen in den Spektren gehen tatsächlich aus der Überlagerung einer Fülle von einzelnen Banden hervor und weisen offenbar eine noch komplexere Struktur als in den Experimenten auf. Eine Ergebnisverbesserung bzw. eine weitere Annäherung an reale Verhältnisse läßt sich durch Mittelung der Spektren verschiedener Verteilungen erzielen (s. das obere Spektrenpaar in Abb. 7.29). Der Vergleich mit der CPA-Theorie belegt, daß die aus der gestörten Schwingungskopplung resultierende Verringerung der Korrelationsfeldaufspaltung der durch Superposition entstehenden Hauptbanden des Majoritätsisotopomers und die gleichzeitige Vergrößerung der Halbwertsbreiten qualitativ korrekt wiedergegeben werden; lediglich die absoluten Peakpositionen sind um etwa 1.0 bzw. 0.9 cm<sup>-1</sup> zu groß. Ursache für diesen Blaushift sind die oben angesprochenen Randeffekte. Faßt man den Cluster aus N CO<sub>2</sub>-Molekülen als große Elementarzelle einer noch größeren Struktur auf und berücksichtigt die dynamischen Wechselwirkungen mit den umgebenden, gleichartig aufgebauten Elementarzellen (ausreichend sind ± 5 Zellen sowohl in x- als auch in y-Richtung), so simuliert man etwas wie eine „zyklische Randbedingung“. Randeffekte können damit eliminiert werden, und wie in Abb. 7.30 festzustellen ist, korrespondieren die (mittleren) Peakpositionen sehr gut mit denen nach der CPA-Theorie.

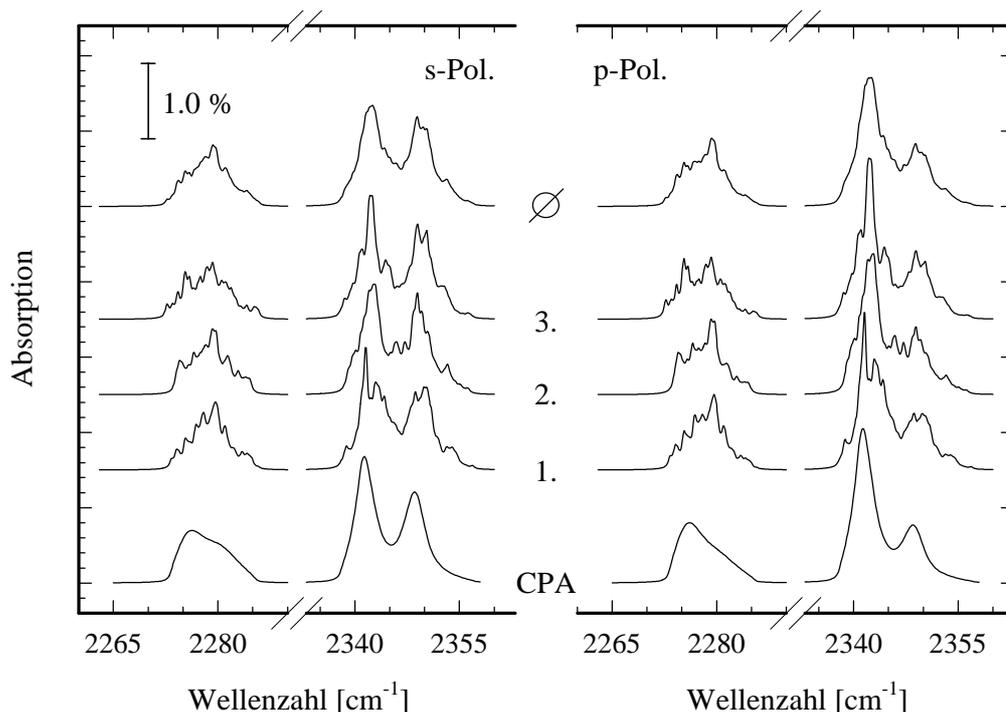


Abb. 7.29: Berechnete  $n_3$ -Spektren der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) für eine Mischung von 70 % <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> und 30 % <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> unter Anwendung der CPA-Theorie (unten) bzw. unter Vorgabe verschiedener statistischer Verteilungen (1. – 3.) der Moleküle auf die Adsorptionsplätze (s- und p-Pol.,  $\alpha = 50^\circ$ ,  $\vartheta = 33^\circ$ ,  $\varphi_0 = 40^\circ$ ). Das oberste Spektrenpaar ist eine Mittelung der 3 Spektrenpaare darunter.

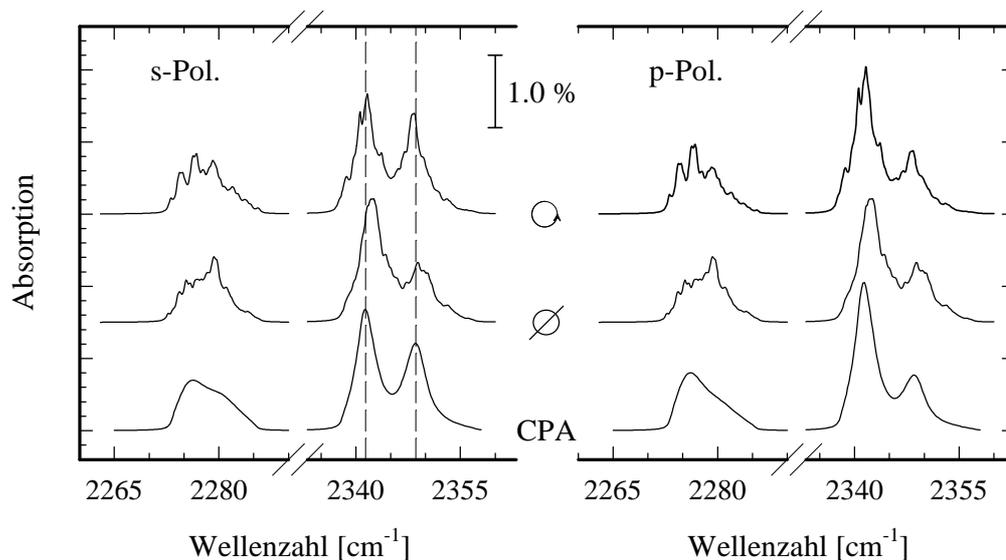


Abb. 7.30: Berechnete  $n_3$ -Spektren der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) für eine Mischung von 70 % <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> und 30 % <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> (s- und p-Pol.,  $\alpha = 50^\circ$ ,  $\vartheta = 33^\circ$ ,  $\varphi_0 = 40^\circ$ ).

Oben: Cluster aus 20×20 Molekülen (zwei Vert.), „zyklische Randbedingung“.

Mitte: Cluster aus 24×24 Molekülen (drei Vert.), vgl. Abb. 7.29 oben.

Unten: CPA-Theorie (Zugrundelegung von 15×15 Molekülen in Glg. (4.23)).

Analog zum oberen Spektrenpaar der Abb. 7.30 wurde eine Serie von s- und p-polarisierten  $\nu_3$ -Spektren der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  als Funktion der Isotopomerenzusammensetzung simuliert (Abb. 7.31). Hinsichtlich des Verlaufs der (mittleren) Peakfrequenzen und Halbwertsbreiten sowie des Intensitätstransfers (s. Abb. 7.32) ergibt sich das gleiche Bild wie unter Anwendung der CPA-Theorie, jedoch werden in qualitativer Übereinstimmung mit dem Experiment Inhomogenitäten in den Spektren reproduziert.

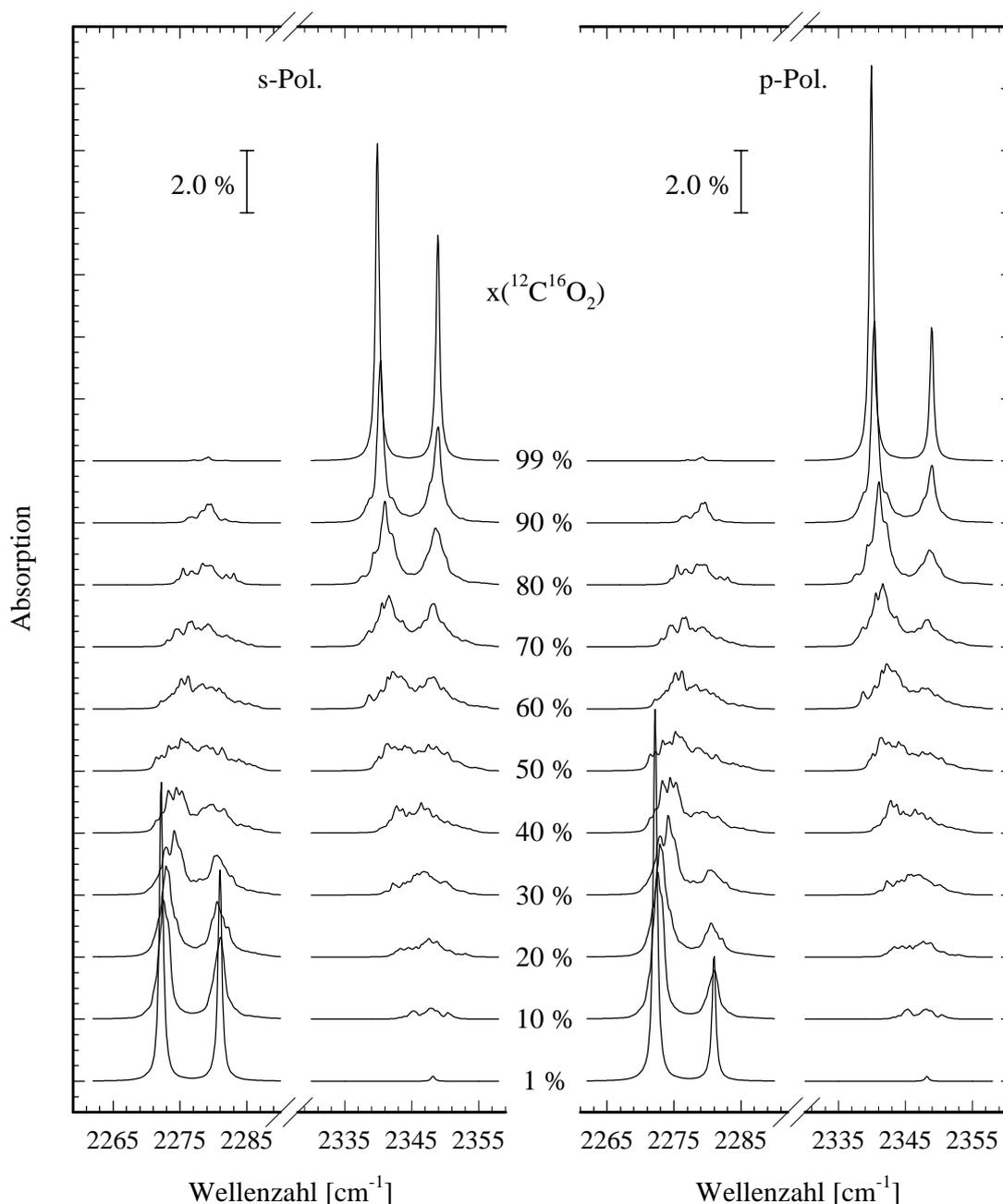


Abb. 7.31: Berechnete  $\nu_3$ -Spektren der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  als Funktion der Isotopomerenzusammensetzung ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  und  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ) unter Vorgabe statistischer Verteilungen der Moleküle auf die Adsorptionsplätze (s- und p-Pol.,  $\alpha = 50^\circ$ ,  $\vartheta = 33^\circ$ ,  $\varphi_0 = 40^\circ$ , Cluster aus  $20 \times 20$   $\text{CO}_2$ -Molekülen, „zyklische Randbedingung“).

Von großem Vorteil ist es, daß mit der Methode der statistischen Verteilungen vergleichsweise problemlos Spektren von Mischungen simuliert werden können, in denen der Anteil einer Komponente so groß ist, daß mit Glg. (4.23) keine Konvergenz der mittleren dynamischen Polarisierbarkeit zu erzielen ist. Das gilt z.B. für eine der natürlichen Zusammensetzung entsprechende Mischung aus 99 % <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> und 1 % <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>. Die Banden des Majoritätsisotopomers, die nach wie vor praktisch reine *Lorentz*-Form haben, sind gegenüber den berechneten Spektren der reinen Monolage jeweils um weniger als 0.1 cm<sup>-1</sup> aufeinander zu verschoben. Dabei erhält man für die Halbwertsbreiten um ca. 0.1 cm<sup>-1</sup> vergrößerte Werte bei verringerten Maximalintensitäten. Im Spektralbereich des verdünnten <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> sind bei genauer Betrachtung neben der Hauptbande bei 2279.3 cm<sup>-1</sup> einige Satelliten zu erkennen, die auf dynamische Schwingungskopplung von zufällig in nicht allzu großer Entfernung befindlichen Molekülen zurückgeführt werden. Die Hauptbande selbst ist durch Superposition von wenigstens zwei Einzelpeaks deutlich verbreitert. Es sei daran erinnert, daß in bei tiefen Temperaturen gemessenen ν<sub>3</sub>-Spektren von natürlichem CO<sub>2</sub> auf NaCl(001) tatsächlich Satelliten neben dem offenbar inhomogen verbreiterten Hauptpeak beobachtet wurden (vgl. Abb. 5.12), die wenigstens zum Teil eine Folge dynamischer Dipol/Dipol-Wechselwirkungen sein könnten.

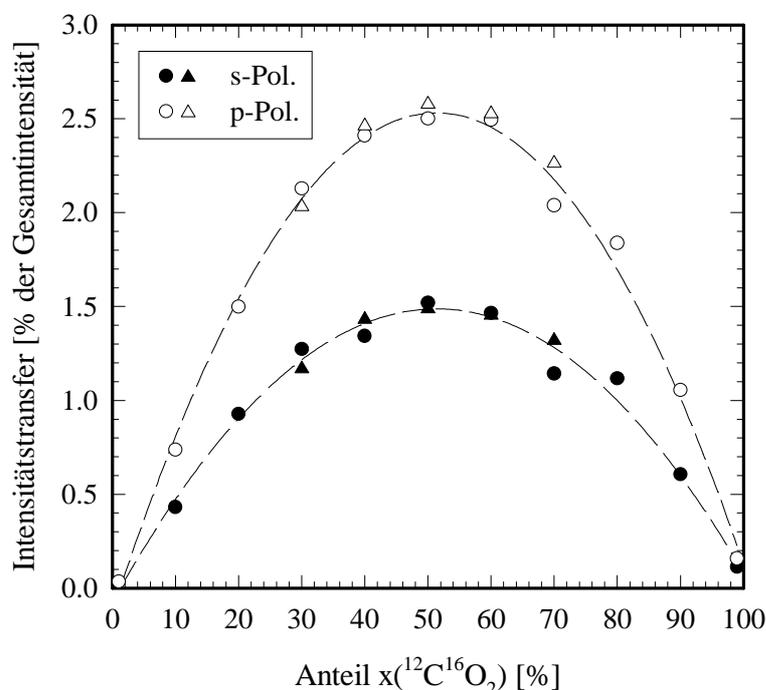


Abb. 7.32: Intensitätstransfer vom leichteren (<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>) zum schwereren Isotopomer (<sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>) aus berechneten ν<sub>3</sub>-Spektren der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) als Funktion des Anteils von <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> an der Mischung. Angefittet sind Polynome 2. Grades.

Dreiecke: CPA-Theorie (Abb. 7.22).

Kreise: statistische Verteilung auf die Adsorptionsplätze (Abb. 7.31).

Analysiert man die berechneten Spektren der „inversen“ Mischung aus 1 %  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  und 99 %  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  in Abb. 7.31, so findet man für die in diesem Fall eingesetzten statistischen Verteilungen nur eine nahezu reine *Lorentz*-Bande, die gegenüber dem eingesetzten Halbwertsbreitenparameter  $\Delta\tilde{\nu}_{0,x} = 0.6 \text{ cm}^{-1}$  um knapp  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  verbreitert ist. Die Absorption ist damit deutlich schmäler als nach der CPA-Theorie und gibt außerdem besser die entsprechende Absorption in den gemessenen Spektren wieder. Die Position der Bande ist ähnlich wie in den Spektren nach der CPA-Theorie um  $0.8 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber dem Meßwert rotverschoben.

	$\nu_3 (^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2)$	$\nu_3 (^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2)$	$\nu_2 (^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2)$	$\nu_2 (^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2)$
Messung [ $\text{cm}^{-1}$ ]	2349.0	2281.8	660.0, 655.5 [29]	641.5, 636.5 [29]
$\tilde{\nu}_{0,x}$ bzw. $\tilde{\nu}_{0,y}$ und $\tilde{\nu}_{0,z}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	2350.1	2282.1	661.8, 655.5	642.7, 636.5
CPA-Theorie [ $\text{cm}^{-1}$ ]	2348.0	2279.2	661.3, 655.9	641.4, 635.8
statistische Verteilung [ $\text{cm}^{-1}$ ]	2348.2	2279.3	661.4, 655.6	641.4, 635.7

Tab. 7.2: Gegenüberstellung von bei  $(81 \pm 3) \text{ K}$  gemessenen und von berechneten Absorptionsfrequenzen der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  für das zu 1 % in der jeweiligen Mischung enthaltene Isotopomer  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  bzw.  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  (Berechnungsparameter wie in den Abbn. 7.22 und 7.31 bzw. 7.24 und A.7).

Setzt man bei ansonsten identischen Parametern die Schwingungspolarisierbarkeit  $\alpha_{\text{vib},x}$  des zu 99 % in der Mischung enthaltenen Majoritätsisotopomers in der Rechnung gleich Null, so stellt man einen zusätzlichen Rotshift der  $\nu_3$ -Absorption des Minoritätsisotopomers um  $0.4 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber dem jeweiligen berechneten Wert aus Tab. 7.2 fest. Das bedeutet, daß die trotz des großen Frequenzabstandes der  $\nu_3$ -Absorptionen von  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  und  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  verbleibenden dynamischen Wechselwirkungen zwischen den Isotopomeren als Ursache für die offenbar existierende Differenz zwischen  $\tilde{\nu}_{0,x}$  und gemessener Peakposition auszuschließen sind.

Bei mittleren Konzentrationen ist die quantitative Interpretation der Spektren mittels Entfaltung der Absorptionen schwierig. Bereits ab einem Mischungsanteil des Minoritätsisotopomers von 10 % haben die Dublettbanden des Majoritätsisotopomers Halbwertsbreiten von mehr als  $1 \text{ cm}^{-1}$  und sind merklich inhomogen verbreitert. In Übereinstimmung mit den CPA-theoretisch erhaltenen Ergebnissen von *Kampshoff* [29] scheint sich die Verbreiterung stärker auf die Außer-Phase-Mode auszuwirken. Spätestens wenn die Konzentration einer Komponente unter 50 % sinkt, lassen sich in dem zugehörigen Spektralbereich keine zwei einem Korrelationsfelddublett entsprechende Hauptpeaks mehr zuordnen.

In Abb. 7.33 wird an einem Beispiel die Spektrensimulation nach der Methode der statistischen Verteilung der Isotopomere auf die Adsorptionsplätze mit dem Experiment verglichen. Das gemessene Spektrenpaar entstammt der Abb. 7.25 für eine Temperatur von 73 K, wobei der Anteil von  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  nur wenig größer als 80 % ist, während der Anteil von  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  zwischen 10 und 20 % liegt.  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  transferiert einen Teil seiner Intensität an das als Verunreinigung in der Mischung enthaltene  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ . Sicherlich kann man von einer qualitativen, jedoch nicht von einer quantitativen Übereinstimmung der Spektren ausgehen. Um zu prüfen, ob letztere tatsächlich zu erzielen ist, muß in zukünftigen Untersuchungen entweder der in der Rechnung betrachtete CO<sub>2</sub>-Cluster oder aber die Zahl der zu mittelnden statistischen Verteilungen erheblich vergrößert werden. Als Ergebnis der Betrachtungen in diesem Abschnitt bleibt festzuhalten, daß ein Ansatz zur Erklärung der Inhomogenitäten in den gemessenen Schwingungsspektren von Isotopomerenmischungen gefunden zu sein scheint, wobei die mit der vorgestellten Methode verbundene Beschreibung des Verlaufs von (mittleren) Peakpositionen und Halbwertsbreiten zur CPA-Theorie weitgehend äquivalent ist.

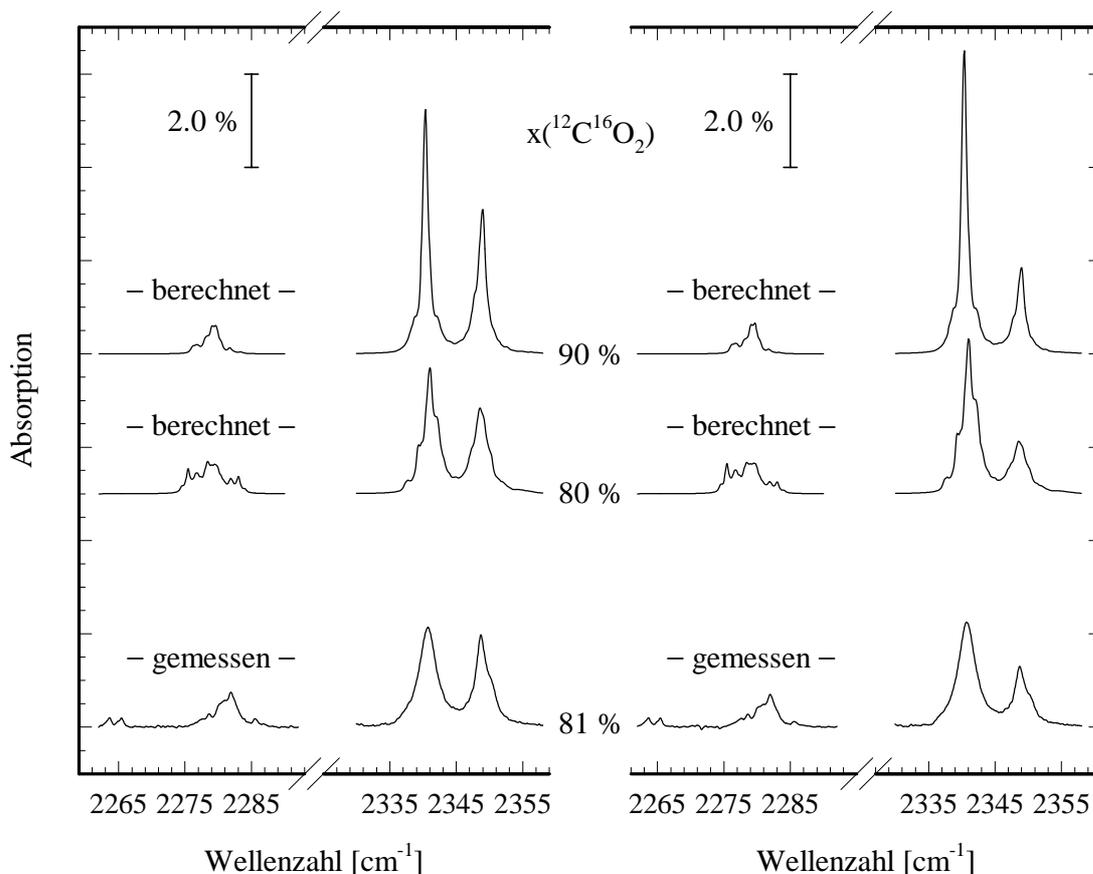


Abb. 7.33: Für eine spezielle Mischung aus  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  und  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  gemessene (unten, s. Abb. 7.25, 73 K) und nach der Methode der statistischen Verteilungen der Isotopomere auf die Adsorptionsplätze berechnete  $\nu_3$ -Spektren (oben, s. Abb. 7.31, Anteil an  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  80 % bzw. 90 %) der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) im Vergleich.

### 7.1.5 Berechnung der IR-Spektren von 2D-CO<sub>2</sub>-Clustern

Bei der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Berechnung der Spektren von Isotopomerenmischungen mit Hilfe von statistischen Verteilungen der CO<sub>2</sub>-Spezies auf die vorhandenen Adsorptionsplätze ist angeklungen, daß im Fall der Berücksichtigung von 2D-CO<sub>2</sub>-Clustern endlicher Größe mit Randeffekten zu rechnen ist. Diese sollen nun eingehender untersucht werden, um ihre Relevanz im Hinblick auf gemessene Spektren einschätzen zu können.

Begonnen wird mit der Diskussion der  $\nu_3$ -Spektren. Für die Simulationen, die anhand von Glg. (4.9) vorzunehmen sind, werden quadratische Cluster (bzw. Inseln) aus  $n \times n$  <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>-Molekülen auf NaCl(001) vorgegeben. Dabei entspricht die Adsorptionsgeometrie jedes einzelnen Moleküls derjenigen in der vollständigen Monolage ( $n \rightarrow \infty$ ), wie sie in Abschnitt 7.1.1 anhand von bei ca. 81 K gemessenen  $\nu_3$ -Spektren bestimmt wurde. Die von einem Cluster aus  $n \times n$  Teilchen bedeckte Fläche  $F$  beträgt  $n^2 \cdot a_0^2$  mit der Gitterkonstanten der NaCl(001)-Oberflächenelementarzelle  $a_0 = 3.96 \text{ \AA}$ . Um vergleichbare Intensitäten in den Spektren zu erhalten, wird jeweils auf Monolagenbedeckung ( $\theta = 1.0 \text{ ML}$ ) normiert. Der Unterschied zu vergleichbaren theoretischen Untersuchungen von *Kampshoff* [29] besteht im wesentlichen in der durchgehenden Berücksichtigung der dynamischen Polarisierbarkeit senkrecht zur Molekülachse.

Abb. 7.34 zeigt das Ergebnis der Spektrensimulationen in s- und p-Polarisation für unterschiedliche Clustergrößen bis hinauf zu ( $20 \times 20 = 400$ ) Molekülen im Vergleich zu den berechneten Spektren der vollständigen Monolage. Erwartungsgemäß wird mit wachsender Clustergröße die Form der Absorptionen derjenigen für  $n \rightarrow \infty$  immer ähnlicher. Es bilden sich zwei Hauptbanden heraus, die dem bekannten Korrelationsfelddublett  $\nu_3^+ / \nu_3^-$  entsprechen. Die Peakfrequenzen nähern sich einem unstetigen Verlauf folgend den Grenzwerten für  $n \rightarrow \infty$  an, doch selbst für einen Cluster aus 400 Molekülen sind noch signifikante Abweichungen festzustellen (s. Abb. 7.35). Neben den Hauptbanden existieren zahlreiche Satellitenpeaks, deren Intensität im Mittel mit wachsender Clustergröße rasch abnimmt. Die einzelnen Banden sind dabei anhand von Position und Intensität nur schwer separaten Moden zuzuordnen. Eine Ausnahme bildet offensichtlich oberhalb von  $n = 8$  die niederfrequente Satellitenbande zwischen  $2337$  und  $2338 \text{ cm}^{-1}$ , die mit wachsendem  $n$  geringfügig intensiver wird. Die zugehörige Kurve für den Frequenzshift weist ebenfalls Unstetigkeiten auf. Eine bemerkenswerte Beobachtung macht man im Spektralbereich der niederfrequenten Hauptabsorption. Bzgl.  $n$  scheint hier die Periodizität  $\Delta n = 3$  vorzuliegen, d.h. nach jeweils drei Spektren wiederholt sich die Form der

Absorption qualitativ. In den Spektren, für die  $n$  durch 3 zu dividieren ist ( $3\times 3$ ,  $6\times 6$ ,  $9\times 9$ ,  $12\times 12$  etc.), gibt es keine einzelne In-Phase-Bande, sondern zwei (nahezu) gleich intensive Peaks, die sich mit wachsendem  $n$  einander nähern und schließlich überlagern.

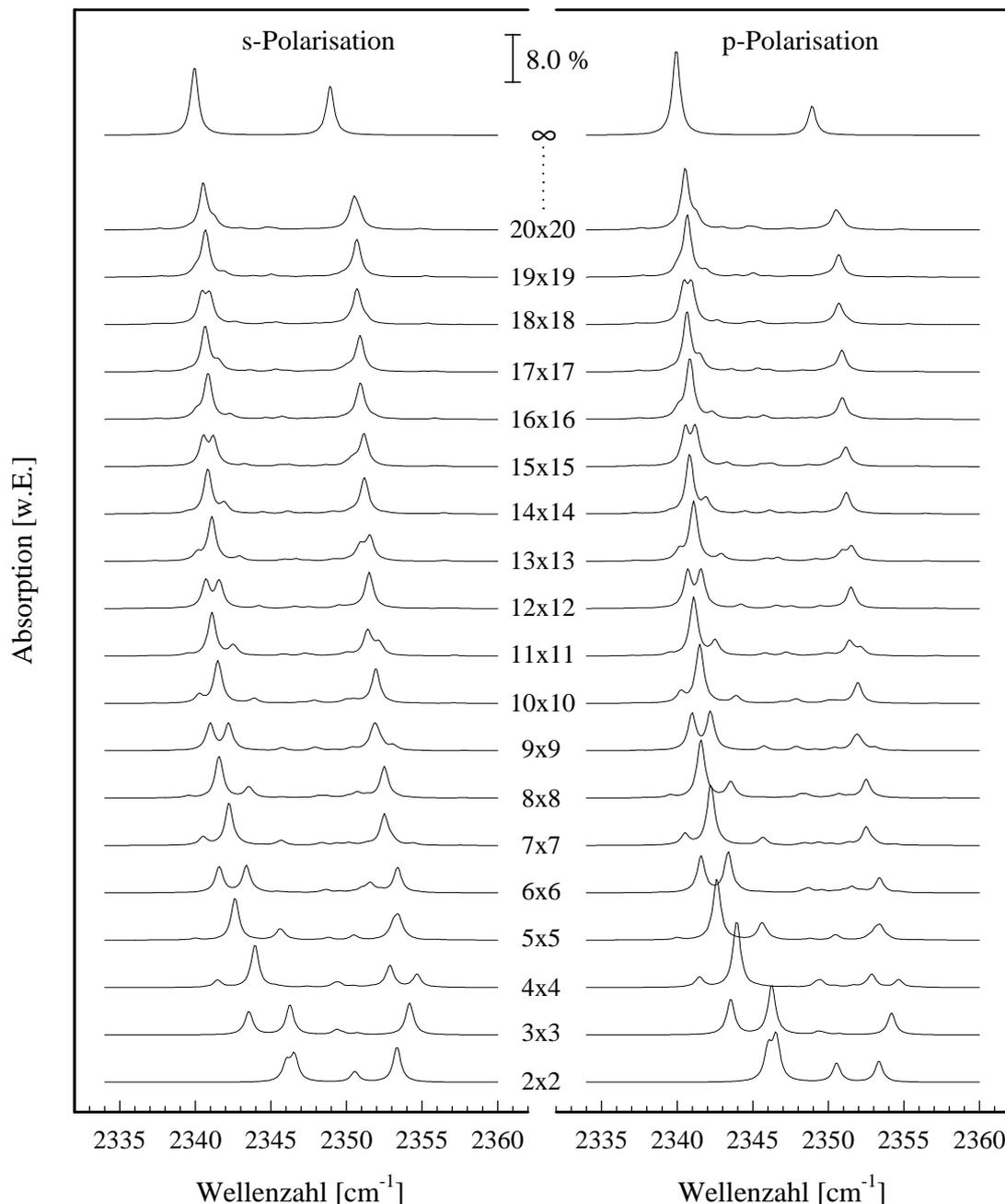


Abb. 7.34: Simulierte  $\nu_3$ -Spektren von quadratischen Clustern aus  $n\times n$  CO<sub>2</sub>-Molekülen adsorbiert auf NaCl(001) (Transmissionsgeometrie, s- und p-Polarisation,  $\alpha = 50^\circ$ ,  $\vartheta = 33.3^\circ$ ,  $\varphi_0 = 40.1^\circ$ ). Die Intensitäten wurden anhand der Teilchendichte in der vollständigen Monolage normiert (zugehöriges Spektrenpaar:  $\infty$ , s. Abb. 7.3).

Der Grund dafür ist Abb. 7.35 zu entnehmen. Anhand des Frequenzganges lassen sich in kleinen Intervallen von  $n$  mehrere Moden verfolgen, welche die durch Anpassung einer

Funktion vom Typ  $f(n) = y_0 + a/(n-b)^c$  bestimmte mittlere Position der niederfrequenten Hauptabsorption an jeweils einer Stelle kreuzen. Die Intensität jeder dieser Moden durchläuft in der Nähe des zugehörigen Schnittpunktes mit  $f(n)$  ein Maximum und repräsentiert dort die Hauptabsorption. Sind zwei benachbarte Moden ähnlich weit von der erwarteten Position der In-Phase-Bande entfernt, so sind ihre Intensitäten vergleichbar, und folglich ist nicht zu entscheiden, welches der Haupt- und welches der Satellitenpeak ist.

Im Bereich der hochfrequenten Hauptabsorption ist ebenfalls eine Periodizität bzgl.  $n$  zu erkennen, wenn auch nicht so ausgeprägt. Die Periode hat dabei offenbar den Wert  $\Delta n = 2$ , und bei  $n = 13$  erfolgt eine Art Phasensprung. Nach *Kampshoff* [29] ist eine Periode  $\Delta n = 2$  damit zu erklären, daß bei sukzessiver Vergrößerung des Clusters abwechselnd gerade und ungerade Teilchenzahlen berücksichtigt werden. Bei einer ungeraden Zahl von Molekülen sind die Anteile der zwei translatorisch inäquivalenten  $\text{CO}_2$ -Spezies im Cluster nämlich unterschiedlich groß, so daß die Spezies im Mittel nicht die gleiche dynamische Kopplung erfahren.

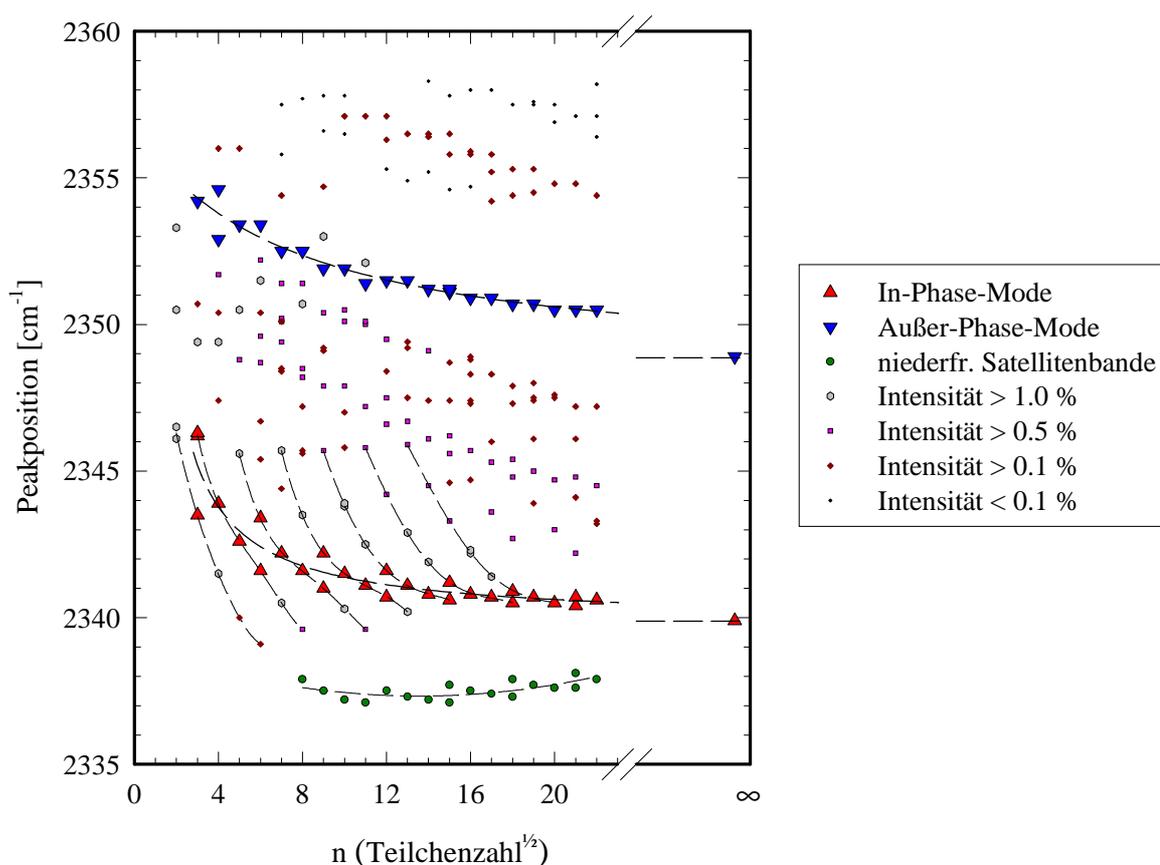


Abb. 7.35: Numerisch aus den berechneten  $\nu_3$ -Spektren von  $\text{CO}_2$ -Clustern auf  $\text{NaCl}(001)$  in Abb. 7.34 ermittelte Peakpositionen als Fkt. der Wurzel der Teilchenzahl  $n \times n$  im Cluster. An die den beiden Hauptabsorptionen zugeordneten Werte wurden Funktionen vom Typ  $f(n) = y_0 + a/(n-b)^c$  angepaßt, darüber hinaus wurde der offensichtliche Verlauf einiger Moden durch Polynome beschrieben.

Aus dem Vergleich der simulierten  $\nu_3$ -Spektren von CO<sub>2</sub>-Clustern auf NaCl(001) mit gemessenen  $\nu_3$ -Spektren sollten sich prinzipiell Rückschlüsse auf die Größe der Domänen im realen Adsorbat ziehen lassen. *Ewing* (am Beispiel von CO-NaCl(001) [245]) und *Kampshoff* [29] benutzen zu diesem Zweck einzelne Satellitenbanden, deren Abstand  $\Delta\tilde{\nu}_s$  vom benachbarten Hauptpeak sie mittels doppeltlogarithmischer Auftragung gegen  $n$  zu großen Clustern hin extrapolieren, um so Übereinstimmung mit dem Experiment zu erzielen. Dabei sind jedoch mehrere Punkte anzumerken. Tatsächlich gelingt es nicht, einzelne Satelliten in den gemessenen Spektren eindeutig und reproduzierbar zu identifizieren. Zwar wird an verschiedenen Kristallen eine Verbreiterung auf der niederfrequenten Seite der Dublettbanden gefunden, die mittels jeweils einer zusätzlichen Bande angepaßt werden kann (vgl. Abschnitt 8.1, Abb. 8.7), es erscheint allerdings in Anbetracht der durchgeführten Simulationen fragwürdig, diese Asymmetrien auf die in Abb. 7.35 bezeichnete einzelne Satellitenbande zurückzuführen. Das Fehlen von Asymmetrien in den Spektren von sehr guten Oberflächen ist in Einklang mit der (nahezu) ausschließlichen Existenz sehr großer Domänen im Adsorbat. Jedoch ist bei Existenz kleiner Domänen wegen der zu erwartenden Größenverteilung mit einer Überlagerung verschiedenster Einzelspektren zu rechnen. Nach *Girardet* [93] ist die Ausbildung der typischen „Fischgrätenstruktur“ von CO<sub>2</sub>-NaCl(001) erst ab einer Cluster- bzw. Domänengröße von ca. 60 Molekülen energetisch gegenüber der simplen Aneinanderlagerung von 2D-Gittergasmolekülen bevorzugt, so daß kleinere Cluster ( $n < 8$ ) nicht unbedingt in Betracht gezogen werden müssen. Völlig vernachlässigt werden bei den in dieser Arbeit vorgestellten Spektrensimulationen die vermutlich eintretenden Modifikationen von Adsorptionsgeometrie und Struktur und die damit verbundenen Veränderungen der dynamischen Wechselwirkungen an den Cluster- bzw. Domänenrändern. Über derartige Modifikationen liegen bis zum jetzigen Zeitpunkt nur wenige experimentelle und theoretische Ergebnisse vor (die Adsorption bzw. 2D-Kondensation von CO<sub>2</sub> an monoatomaren Stufen auf NaCl(001) und MgO(001) wurde z.B. von *Girardet* et al. [93] theoretisch untersucht, aneinandergrenzende Domänen wurden im Zusammenhang mit den molekulardynamischen Rechnungen von *Vigiani* et al. am CO<sub>2</sub>-NaCl(001) [98] sowie den Arbeiten von *Schimmelpfennig* [364] und *Grunwald* [37] am CO-NaCl(001) diskutiert). Auch über den Einfluß der Clusterform auf die Spektren gibt es nur unzureichende Erkenntnisse.

Um eine erste vorsichtige Abschätzung der Mindestgröße für die Inseln bzw. Domänen in einem realen Adsorbat durchzuführen, werden die Positionen der beiden Hauptpeaks in den Spektren betrachtet. Diese lassen sich anhand der an die Werte der Abb. 7.35 angepaßten Funktionen zu großen Clustern hin extrapolieren. Unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen beobachtet man an qualitativ guten Kristallen im Rahmen der Meßgenauigkeit von ca.

$0.05 \text{ cm}^{-1}$  stets die gleichen Absorptionsfrequenzen. Die dort auftretenden Domänen sollten demnach mindestens eine Größe haben, die derjenigen eines  $\text{CO}_2$ -Clusters auf  $\text{NaCl}(001)$  entspricht, für welchen sich die Peakpositionen in den berechneten Spektren um weniger als  $0.05 \text{ cm}^{-1}$  von den Grenzwerten für  $n \rightarrow \infty$  unterscheiden. Die Auswertung liefert infolge der Unstetigkeiten im Verlauf der Peakpositionen als Funktion von  $n$  sowie der unterschiedlich starken Krümmungen der angepaßten Kurven abweichende Ergebnisse für die beiden Hauptabsorptionen. Für die In-Phase-Mode kann als unterer Grenzwert  $n \approx 290$  ( $\rightarrow 0.8 \cdot 10^5$  Moleküle), für die Außer-Phase-Mode  $n \approx 380$  ( $\rightarrow 1.4 \cdot 10^5$  Moleküle) angenommen werden. Das entspricht Kantenlängen  $l_c$  der quadratischen Inseln von 115 bzw. 150 nm. Die Werte für  $n$  bzw.  $l_c$  liegen in der gleichen Größenordnung wie die Ergebnisse von *Kampshoff* [29] und *Ewing* [245] und sind konsistent mit den im Experiment beobachteten Terrassenausdehnungen auf  $\text{NaCl}(001)$ -Spaltflächen [45,217-219,312].

Untersucht man zwecks Abschätzung der Mindestdomänengröße trotz der genannten Bedenken den Abstand  $\Delta\tilde{\nu}_s$  der in Abb. 7.35 bezeichneten niederfrequenten Satellitenbande von der Absorption der In-Phase-Schwingung mittels doppeltlogarithmischer Auftragung von  $\Delta\tilde{\nu}_s$  gegen  $n$ , so erhält man den in Abb. 7.36 dargestellten annähernd linearen Zusammenhang:

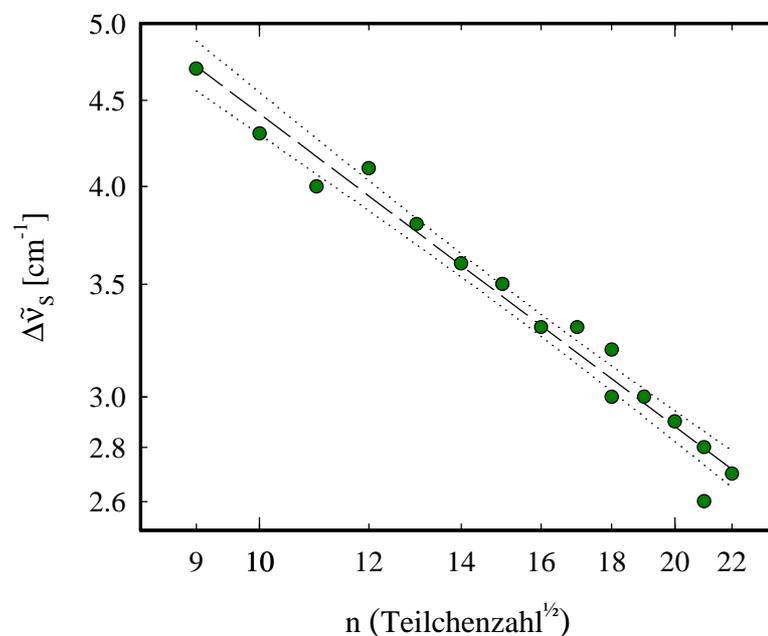


Abb. 7.36: Doppeltlogarithmische Auftragung des Abstandes  $\Delta\tilde{\nu}_s$  der niederfrequenten Satellitenbande von der Absorption der In-Phase-Schwingung in berechneten Spektren von quadratischen  $\text{CO}_2$ -Clustern auf  $\text{NaCl}(001)$  gegen die Wurzel aus der Teilchenzahl  $n \times n$  im Cluster, abgeleitet aus den Daten der Abb. 7.35.

Die Steigung  $m$  der Geraden ergibt sich zu  $(-0.64 \pm 0.05)$ , der Achsenabschnitt  $b$  zu  $(2.98 \pm 0.14)$ . Setzt man in Anlehnung an die Spektrenanpassung aus Abb. 8.7 einen experimentellen Abstand  $\Delta\tilde{\nu}_s$  von  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  voraus, so erhält man  $n = 10^{(2.5 \pm 0.3)}$ , was zwei- bis achtmal so groß ist wie der oben anhand des Abstandes der In-Phase-Schwingung vom Grenzwert für  $n \rightarrow \infty$  bestimmte Wert und einer Zahl der Teilchen im Cluster von  $10^{(5.0 \pm 0.6)}$  entspricht. Das Ergebnis stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Ergebnis von *Kampshoff* überein.

Es bleibt festzuhalten, daß die Cluster, die in den Spektrensimulationen mit den im Rahmen dieser Arbeit für den Vektorrechner des RRZN entwickelten Computerprogrammen bei hinreichender spektraler Auflösung erfaßt werden können, unabhängig von der Methode der Abschätzung deutlich kleiner sind als die Cluster bzw. Domänen in realen Adsorbaten auf qualitativ guten Einkristalloberflächen. Die Einführung von „zyklischen Randbedingungen“ bei der theoretischen Untersuchung statistischer Verteilungen wie in Abschnitt 7.1.4 für Isotopomerenmischungen ist demnach gerechtfertigt, auch wenn dadurch eine Periodizität der dynamischen Dipol/Dipol-Wechselwirkungen erzeugt wird, denn wegen der Proportionalität des elektrischen Dipolfeldes zu  $r^{-3}$  (s. Glg. (4.9)) sind die Wechselwirkungen mit dem äquivalenten Molekül der benachbarten Elementarzelle bei hinreichend großem  $n$  zu vernachlässigen.

Im Anschluß werden in der gleichen Weise wie bei der  $\nu_3$  simulierte  $\nu_2$ -Spektren von <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>-Clustern adsorbiert auf NaCl(001) diskutiert. Zunächst werden wieder quadratische Cluster aus  $n \times n$  Molekülen mit einer der idealen Monolage entsprechenden Adsorptionsgeometrie vorgegeben. Die Berechnungsparameter wurden anhand von bei 1-N<sub>2</sub>-Temperaturen gemessenen  $\nu_2$ -Spektren optimiert. Die Werte gehören zu einem älteren Parametersatz, der sich aber nicht wesentlich von dem Satz aus Abschnitt 7.1.1 unterscheidet:  $\vartheta = 23.4^\circ$ ,  $\varphi_0 = 37.4^\circ$ ,  $\alpha_{\text{vib},y} = 0.20 \text{ \AA}^3$ ,  $\alpha_{\text{vib},z} = 0.34 \text{ \AA}^3$ ,  $\tilde{\nu}_{0,y} = 661.0 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu}_{0,z} = 655.5 \text{ cm}^{-1}$  bei Berücksichtigung der Polarisierbarkeit in Richtung der Molekülachse. Wie oben wird die Intensität jeweils auf  $\theta = 1.0 \text{ ML}$  normiert. Die Ergebnisse der Simulationen sind in Abb. 7.37 für s- und p-Polarisation bis hinauf zu  $n = 18$  im Vergleich zum für die vollständige Monolage ( $n \rightarrow \infty$ ) berechneten Spektrenpaar dargestellt. Sehr gut ist die Ausbildung des wohlbekannten  $\nu_2$ -Quartetts (Banden A bis D) zu beobachten. Wie bei der  $\nu_3$  sind aber auch bei den größten hier berücksichtigten Clustern signifikante Abweichungen vom Grenzfall für  $n \rightarrow \infty$  festzustellen. Die Auftragung der numerisch aus den berechneten Spektren gewonnenen Peakpositionen gegen  $n$  (Abb. 7.38) zeigt, daß der Verlauf der Positionen der Hauptpeaks, wie oben veranschaulicht mittels Anpassung von Funktionen des Typs  $f(n) = y_0 + a/(n - b)^c$ , nicht so stark von Unstetigkeiten geprägt

ist wie in den  $\nu_3$ -Spektren. Auch eine ganze Reihe von Satellitenbanden läßt sich relativ einfach verfolgen, insbesondere in der Nachbarschaft zu den Absorptionen A und D.

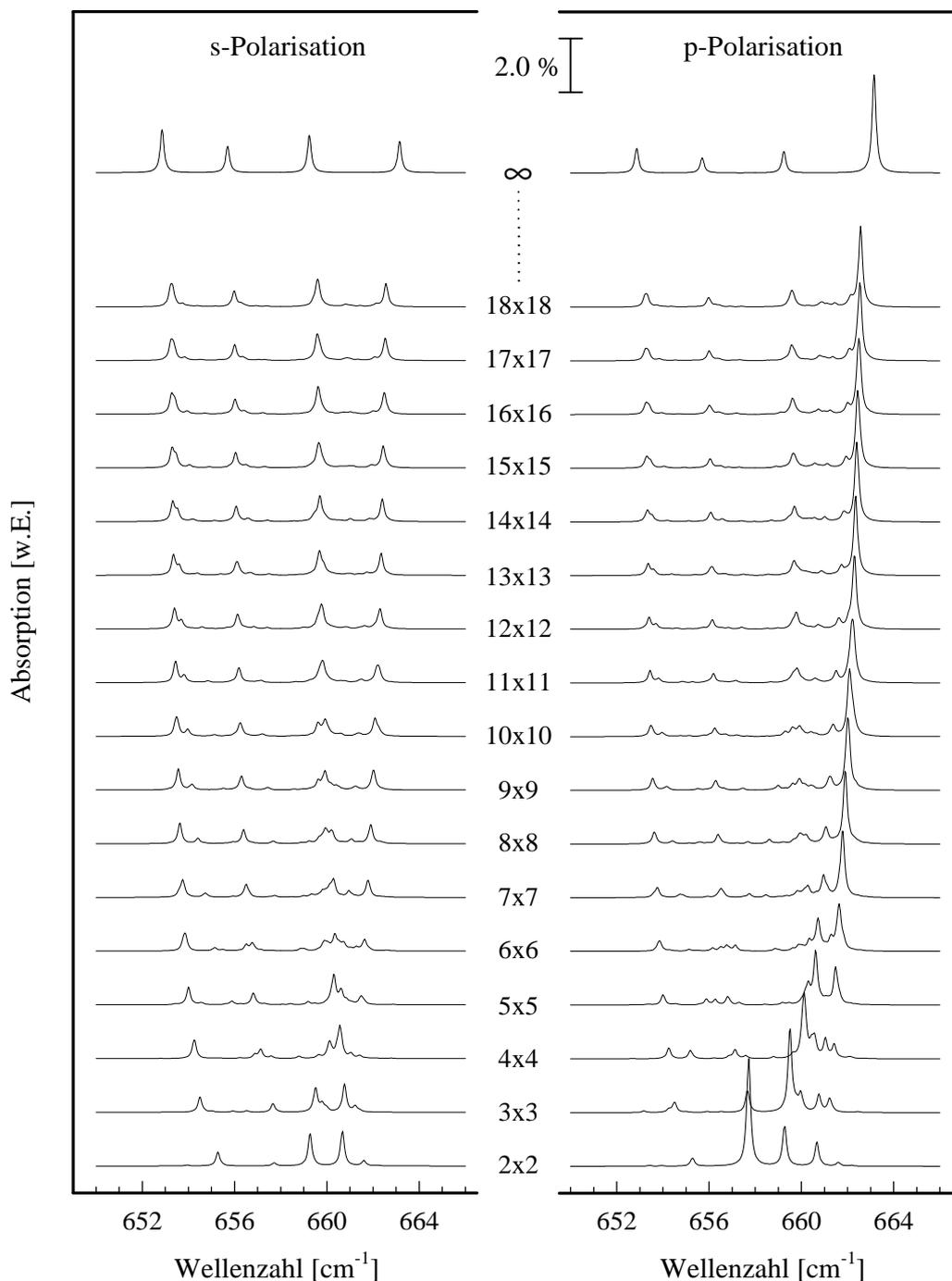


Abb. 7.37: Simulierte  $\nu_2$ -Spektren von quadratischen Clustern aus  $n \times n$   $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Molekülen adsorbiert auf  $\text{NaCl}(001)$  (Transmissionsgeometrie,  $s$ - und  $p$ -Pol.,  $\alpha = 50^\circ$ ). Die Optimierung der Simulationsparameter erfolgte anhand von bei etwa 80 K gemessenen  $\nu_2$ -Monolagenspektren (älterer Parametersatz mit  $\vartheta = 23.4^\circ$  u.  $\varphi_0 = 37.4^\circ$ ), die spektralen Intensitäten wurden anhand der Teilchendichte in der vollständigen Monolage normiert (zugehöriges Spektrenpaar:  $\infty$ ).

Insgesamt sind die Verschiebungen der vier Hauptabsorptionen relativ zu den Grenzwerten für  $n \rightarrow \infty$  mit bis zu  $2.5 \text{ cm}^{-1}$  merklich geringer als im Fall der  $\nu_3$ -Spektren (Verschiebungen bis zu  $6 \text{ cm}^{-1}$ ), was mit den schwächeren dynamischen Dipol/Dipol-Wechselwirkungen konsistent ist. Ein Kreuzen einzelner Moden mit den Hauptabsorptionen wie bei der  $\nu_3$  ist hier nicht zu erkennen. Dafür ist deutlich zu sehen, wie die Satellitenmoden für größere Werte von  $n$  den Hauptabsorptionen zustreben.

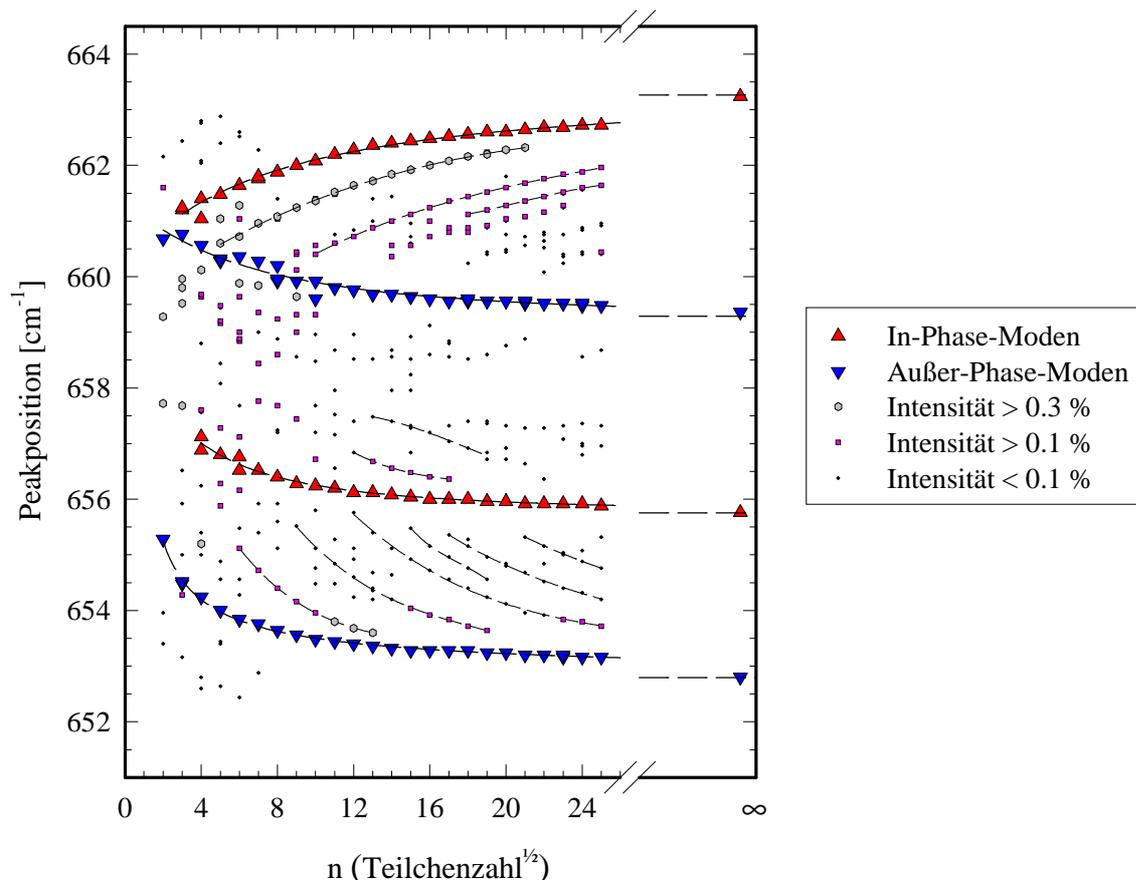


Abb. 7.38: Numerisch aus den berechneten  $\nu_2$ -Spektren von CO<sub>2</sub>-Clustern auf NaCl(001) (s. Abb. 7.37) ermittelte Peakpositionen als Funktion der Wurzel aus der Zahl  $n \times n$  der Teilchen im Cluster. An die Werte für die vier Hauptbanden wurden Funktionen vom Typ  $f(n) = y_0 + a/(n-b)^c$  angepaßt, der offensichtliche Verlauf einiger Satellitenbanden wurde durch Polynome 3. Grades beschrieben.

Auf die oben vorgestellte einfachste Abschätzung der Cluster- bzw. Domänengröße in realen Adsorbaten mittels Extrapolation der berechneten Peakpositionen zu großen Clustern hin wird im Fall der  $\nu_2$ -Spektren verzichtet, da man (bei einer Reproduzierbarkeit gemessener Peakpositionen von  $0.03 \text{ cm}^{-1}$ ) infolge der unterschiedlichen Krümmungen der an die Daten der Abb. 7.38 angepaßten Funktionen für die vier Hauptabsorptionen sehr stark voneinander ab-

weichende Minimalwerte für  $n$  erhält (900, 64, 65 bzw. 230). Desweiteren ist in den Abbn. 7.37 und 7.38 keine Satellitenbande zu identifizieren, deren Abstand zur benachbarten Hauptabsorption mittels doppeltlogarithmischer Auftragung gegen  $n$  entsprechend Abb. 7.36 über einen linearen Zusammenhang zu großen Werten für  $n$  hin extrapoliert werden kann.

An dieser Stelle soll qualitativ demonstriert werden, welche Effekte bei der Überlagerung der  $\nu_2$ -Spektren von quadratischen  $\text{CO}_2$ -Clustern als Konsequenz einer Größenverteilung auf der  $\text{NaCl}(001)$ -Oberfläche auftreten. Da es sich bei Randeffekten infolge der endlichen Ausdehnung von Clustern bzw. Domänen um inhomogene Effekte handelt, wird zunächst eine *Gauß*-Größenverteilung mit der Varianz  $\sigma^2$  zugrunde gelegt. Der *Gauß*-Term stellt den Faktor dar, mit dessen Hilfe die berechneten  $\nu_2$ -Clusterspektren ( $A_n(\tilde{\nu})$ ) gewichtet aufsummiert werden. Die Spektren wurden nur bis zu einer maximalen Clustergröße von  $n_{\max} = 25$  simuliert. Da von überwiegend großen Domänen auszugehen ist, wird angenommen, daß das größte statistische Gewicht dem Spektrenpaar für  $n_{\max}$  zukommt. Spektren für  $n > 25$  können in dieser einfachen Betrachtung nicht berücksichtigt werden, sie sollten sich von den für  $n_{\max}$  simulierten Spektren allerdings vergleichsweise wenig unterscheiden, denn die Peakpositionen nähern sich mit wachsendem  $n$  wie gezeigt rasch den Grenzwerten für  $n \rightarrow \infty$  an. Vereinfachend wird das Spektrenpaar für  $n_{\max}$  an das Maximum der *Gauß*-Verteilung gesetzt, was die Summation über eine Hälfte der *Gauß*-Verteilung erlaubt. Um eine auf Monolagenbedeckung normierte Intensität zu erhalten, ist die Summe außer mit dem üblichen Normierungsfaktor noch mit 2 zu multiplizieren, zusätzlich muß aus Symmetriegründen im Zähler des Exponentialterms der Summand 0.5 eingeführt werden. Die Vorgehensweise ist in Glg. (7.3) zusammengefaßt.

$$\overline{A(\tilde{\nu})} = \frac{2}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot \sum_n^{n_{\max}} \exp\left(-\frac{(n_{\max} - n + 0.5)^2}{2\sigma^2}\right) \cdot A_n(\tilde{\nu}) \cdot \Delta n \quad \text{mit } \Delta n = 1 \quad (7.3)$$

Abb. 7.39 zeigt eine Serie von mittels Glg. (7.3) erzeugten  $\nu_2$ -Spektren in s- und p-Polarisation als Funktion der Standardabweichung  $\sigma$  im Vergleich zu den berechneten Spektren des Clusters aus  $25 \times 25$  Molekülen. Darin ist deutlich die Verbreiterung der Hauptpeaks mit wachsendem  $\sigma$  bei gleichzeitiger Abnahme der Maximalintensität zu erkennen. Entsprechend dem Verlauf der Peakpositionen mit  $n$  (s. Abb. 7.38) ist diese Verbreiterung i.allg. nicht symmetrisch, sondern auf eine Seite der betrachteten Bande beschränkt. Besonders auffällig ist dies bei den Banden A und D, welche übrigens auch im Experiment die stärksten Asymmetrien aufweisen (vgl. Abschnitt 6.2), während Bande C offenbar eine eher symmetrische Form hat. Die Positionen der Peakmaxima verändern sich mit wachsendem  $\sigma$  nur marginal.

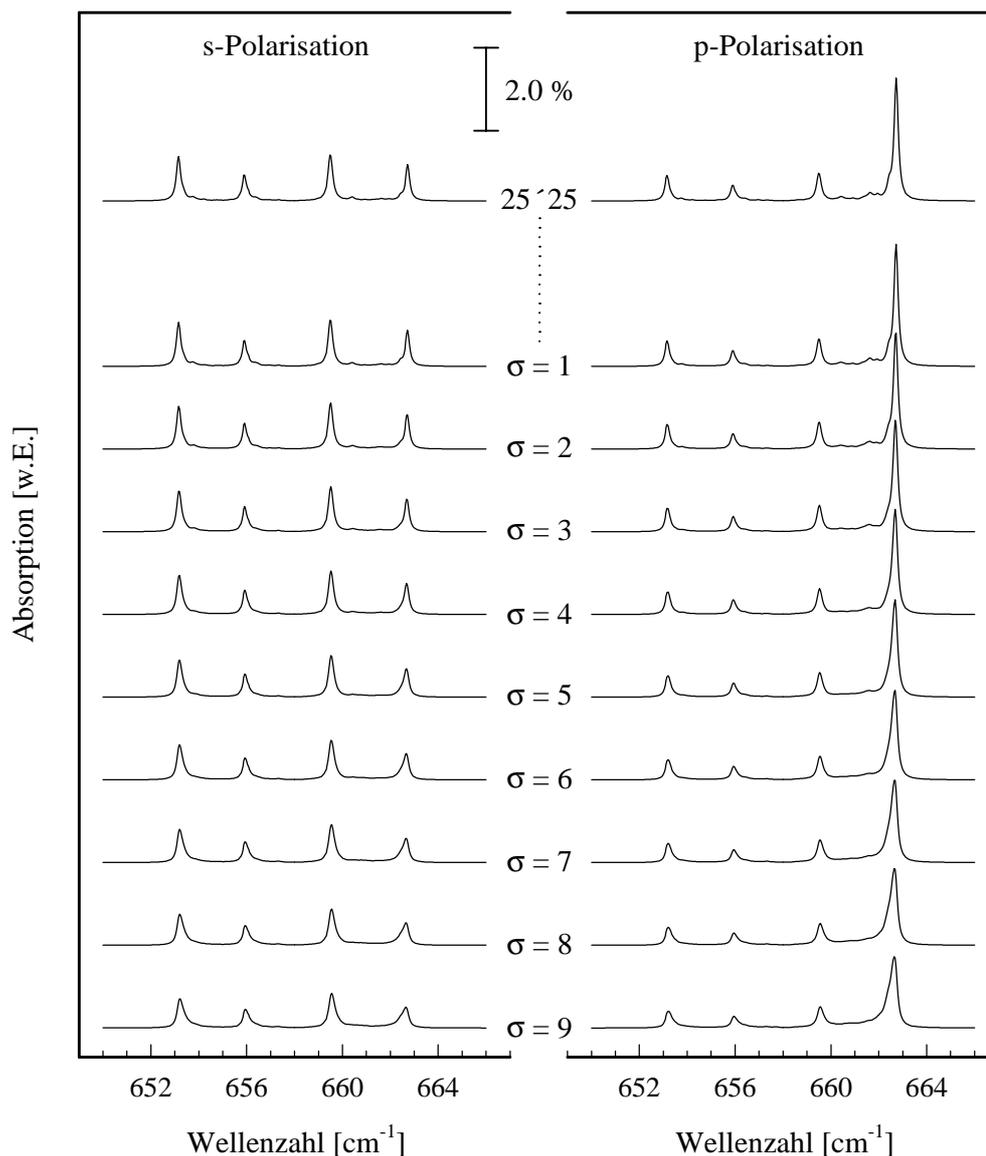


Abb. 7.39: Superposition berechneter  $\nu_2$ -Spektren von quadratischen  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Clustern auf NaCl(001) aus Abb. 7.37 gemäß Glg. (7.3) als Funktion der Standardabweichung  $\sigma$  der Gauß-Größenverteilung zwecks qualitativer Simulation der in realen Systemen erwarteten Größenverteilungen von Domänen.

Die beschriebenen Linienformen sollten sich qualitativ, d.h. auf einer kleineren Wellenzahlsskala, auch bei der Superposition der nur geringfügig voneinander verschiedenen  $\nu_2$ -Spektren von in den Simulationen nicht zu erfassenden großen Clustern ergeben, denn der Betrag der Steigung der (Peakposition vs. Clusterausdehnung)-Kurven nimmt mit wachsendem  $n$  in jedem Fall ab. In der Realität sind die Domänen wie oben gezeigt im Mittel vermutlich wesentlich größer als die Cluster, die in den Simulationen zu erfassen sind. Im Hinblick auf die qualitative Übereinstimmung der nach Glg. (7.3) erhaltenen Linienformen mit dem Experiment ist demnach nicht auszuschließen, daß die tatsächliche Existenz einer Größenverteilung von Do-

mänen für die bei tiefen Temperaturen gemessenen Asymmetrien verantwortlich ist. Warum analog entstehende Asymmetrien in den Spektren der  $\nu_3$ -Schwingung nicht zu finden sind, ist bislang nicht verstanden. Zwecks einer detaillierteren Untersuchung der Problematik wird die zur Zeit noch nicht durchführbare Simulation der Spektren von größeren Clustern angestrebt.

Erwartungsgemäß hat die Form der Domänen einen deutlichen Einfluß auf die Schwingungsspektren, wie Abb. 7.40 zu entnehmen ist. Dort sind berechnete  $\nu_2$ -Spektren von rechteckigen  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Clustern auf NaCl(001) dargestellt, wobei die Zahl der Teilchen im Cluster in allen Fällen  $n_x \times n_y = 400$  beträgt. Die Berechnungsparameter entsprechen im übrigen denen für Abb. 7.37. Offensichtlich sind die Auswirkungen von Veränderungen der Clusterausdehnung in x- und y-Richtung des Adsorbatkoordinatensystems nicht äquivalent.

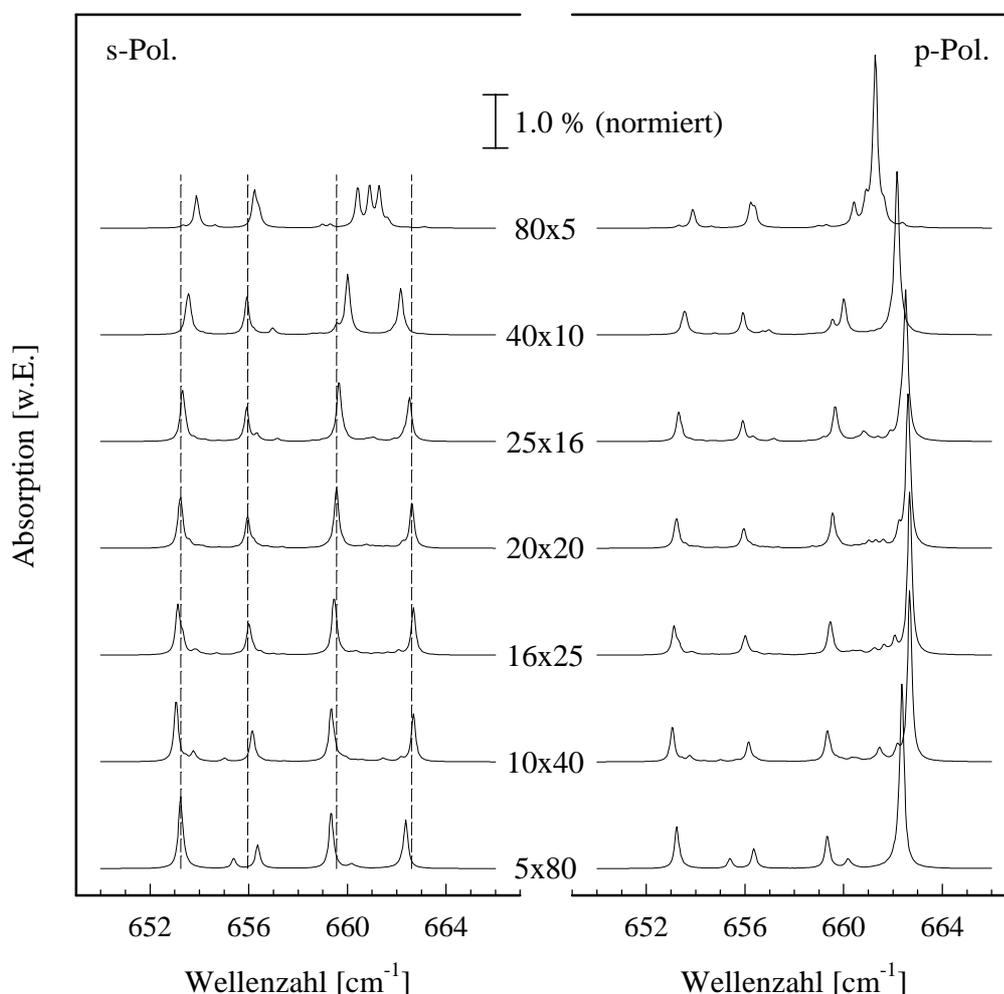


Abb. 7.40:  $\nu_2$ -Spektren von Clustern aus  $(n_x \times n_y = 400)$   $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Molekülen auf NaCl(001) für verschiedene Clusterformen bei rechteckiger Grundfläche (Transmissionsgeometrie, s- und p-Polarisation,  $\alpha = 50^\circ$ , älterer Parametersatz mit  $\vartheta = 23.4^\circ$  und  $\varphi_0 = 37.4^\circ$ ). Die spektralen Intensitäten wurden anhand der Teilchendichte in der vollständigen Monolage normiert.

In den Spektren der Cluster, deren Ausdehnung in  $x$ -Richtung, d.h. in Richtung der Gleitspiegelebene, die Ausdehnung in  $y$ -Richtung überwiegt ( $n_x > n_y$ ), ist die Aufspaltung des Korrelationsfelddoublets der Banden A und D gegenüber derjenigen in den Spektren für  $n_x = n_y$  verkleinert, während die Aufspaltung des Korrelationsfelddoublets der Banden B und C leicht vergrößert ist. In den Spektren für  $n_x < n_y$  ist es genau umgekehrt, wobei die Unterschiede zu den Spektren der quadratischen Cluster insgesamt etwas geringer ausfallen. Selbstverständlich werden in der Realität die verschiedensten Cluster- bzw. Domänenformen vorkommen, nicht nur rechteckige. Domänen sollten spätestens durch die auf der Oberfläche existierenden ein-dimensionalen Defekte (Stufen) begrenzt sein. AFM-Messungen von *Wiesner* [217] zeigen in Übereinstimmung mit den mittels Golddekoration gewonnenen Ergebnissen von *Bethge et al.* [218,219] blitzartige Stufenmuster auf NaCl(001)-UHV-Spaltflächen an (vgl. Abschnitt 3.2). Um eine Korrelation zwischen Experiment und Theorie herbeizuführen, müssen zunächst systematisch die Spektren von Clustern simuliert werden, welche mit den beobachteten Terrassen vergleichbare Formen haben. Möglicherweise kann eine solche Untersuchung zur Klärung der Ursache der nicht verstandenen Aufspaltung von Bande A (s. Abschnitt 5.1) beitragen. Die bei den Messungen mitunter beobachtete reproduzierbare Abweichung von der Domänengleichverteilung wird auf eine bevorzugte Ausrichtung der Domänen an den 1D-Oberflächendefekten zurückgeführt (vgl. Abschnitt 8). In welcher Weise diese Ausrichtung geschieht, ist bislang nicht geklärt. Läßt sich die tatsächliche Beziehung zwischen Terrassenform und bevorzugter Domänenausrichtung anhand der Korrelation der AFM-Bilder mit den IR-Ergebnissen bei senkrechtem Strahlungseinfall ermitteln, so kann man mit Hilfe berechneter Clusterspektren evtl. Voraussagen über die Abweichung gemessener Spektren vom Idealfall machen.

### 7.1.6 Nicht konstante Molekülwinkel: Verteilungen von $\vartheta$ und $\varphi_0$

In den bisher vorgestellten Spektrensimulationen wurde angenommen, daß alle berücksichtigten CO<sub>2</sub>-Moleküle durch die gleichen Molekül- und Strukturparameter gekennzeichnet sind. Abweichungen von dieser Gleichförmigkeit sind wie angedeutet z.B. an den durch Stufen bedingten Rändern von Inseln oder Domänen zu erwarten. Andere mögliche Stellen für Veränderungen der Parameter relativ zum Idealfall sind die Bereiche in der Nähe von Punktdefekten (fremde Admoleküle, NaCl-Oberflächenfehlstellen). Selbst ohne den Einfluß von Defekten sollte es zu mehr oder weniger breiten orts- und zeitabhängigen statistischen Verteilungen der

Parameter um bestimmte Mittelwerte kommen, wenn eine unkorrelierte thermische Anregung externer Schwingungsmoden erfolgt, wie sie prinzipiell auch für Dephasingprozesse verantwortlich gemacht wird. Symmetrische Verteilungen entsprechen dabei harmonischen, asymmetrische Verteilungen anharmonischen Potentialkurven. Die Diskussion von statistischen Parameterverteilungen kann somit u.U. zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit der Spektren beitragen. Vergleichbare Ansätze wurden von *Persson* [280] und *Ewing et al.* [80] gewählt.

Besonders vielversprechend erscheint mit Blick auf die zuvor präsentierten Ergebnisse die Betrachtung von Fluktuationen des molekularen Neigungswinkels  $\vartheta$ , entsprechend einer frustrierten Rotation um eine Achse parallel zur Oberfläche. Als Diskussionsgrundlage wird wie bei der Untersuchung von Clustergrößenverteilungen eine *Gauß*-Funktion mit der Varianz  $\sigma_{\vartheta}^2$  gewählt. In den durchgeführten Rechnungen wurde anhand einer solchen Funktion jedem adsorbierten Teilchen in einem vorgegebenen Feld ein bestimmtes  $\vartheta$  zugeordnet (Mittelwert  $\bar{\vartheta}$ ). Die einzelnen Verteilungen wurden mit Hilfe eines Programms der mathematischen Bibliothek des RRZN-Vektorrechners VPP300 für einen Cluster aus  $24 \times 24$  Admolekülen erzeugt, wobei zunächst auf eine zyklische Randbedingung verzichtet wurde. Die durch Mittelung von drei verschiedenen Verteilungen bei Vorgabe von  $\bar{\vartheta} = 33^\circ$  und  $\sigma_{\vartheta} = 1.0^\circ$  erhaltene normierte Wahrscheinlichkeitsdichte  $f(\vartheta)$  ist in Abb. 7.41 graphisch dargestellt.

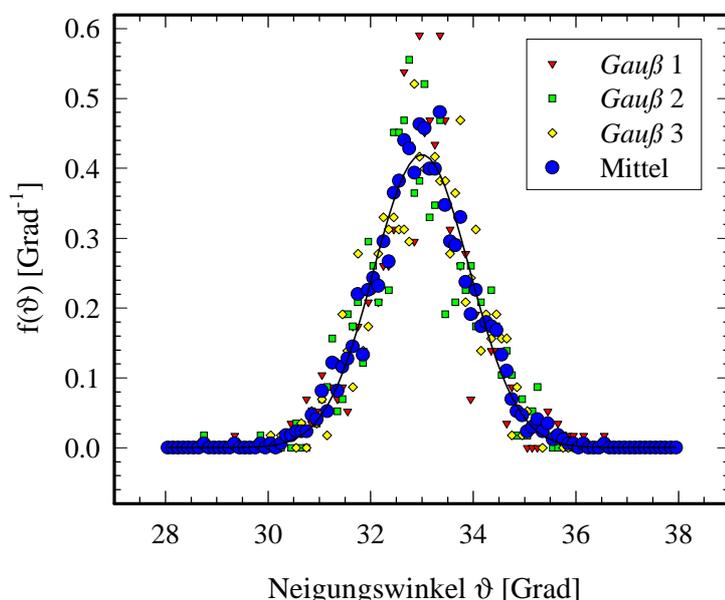


Abb. 7.41: Numerisch abgeleitete normierte Wahrscheinlichkeitsdichte  $f(\vartheta)$ , erhalten durch Mittelung von drei verschiedenen mit einem Programm der mathematischen Bibliothek des RRZN-Vektorrechners VPP300 erzeugten Gauß-Verteilungen für  $24 \times 24$  Moleküle bei Vorgabe von  $\bar{\vartheta} = 33^\circ$  und  $\sigma_{\vartheta} = 1.0^\circ$ . Die Parameter der angepassten Kurve sind:  $\bar{\vartheta} = 33.0^\circ$ ,  $\sigma_{\vartheta} = 0.94^\circ$ ,  $f(\bar{\vartheta}) = 0.42 \text{ Grad}^{-1}$ .

Abgesehen von  $\vartheta$  wurden alle Parameter bei den für die  $\nu_3$ -Schwingung durchgeführten Spektrensimulationen konstant gehalten, und zwar in Anlehnung an die Ergebnisse der Parameteroptimierung anhand der bei ca. 81 K gemessenen  $\nu_3$ -Spektren (vgl. Abschnitt 7.1.1). In Abb. 7.42 sind die Ergebnisse für 8 verschiedene  $\sigma_\vartheta$ -Werte bei Berücksichtigung von jeweils einer Gauß-Verteilung gezeigt.

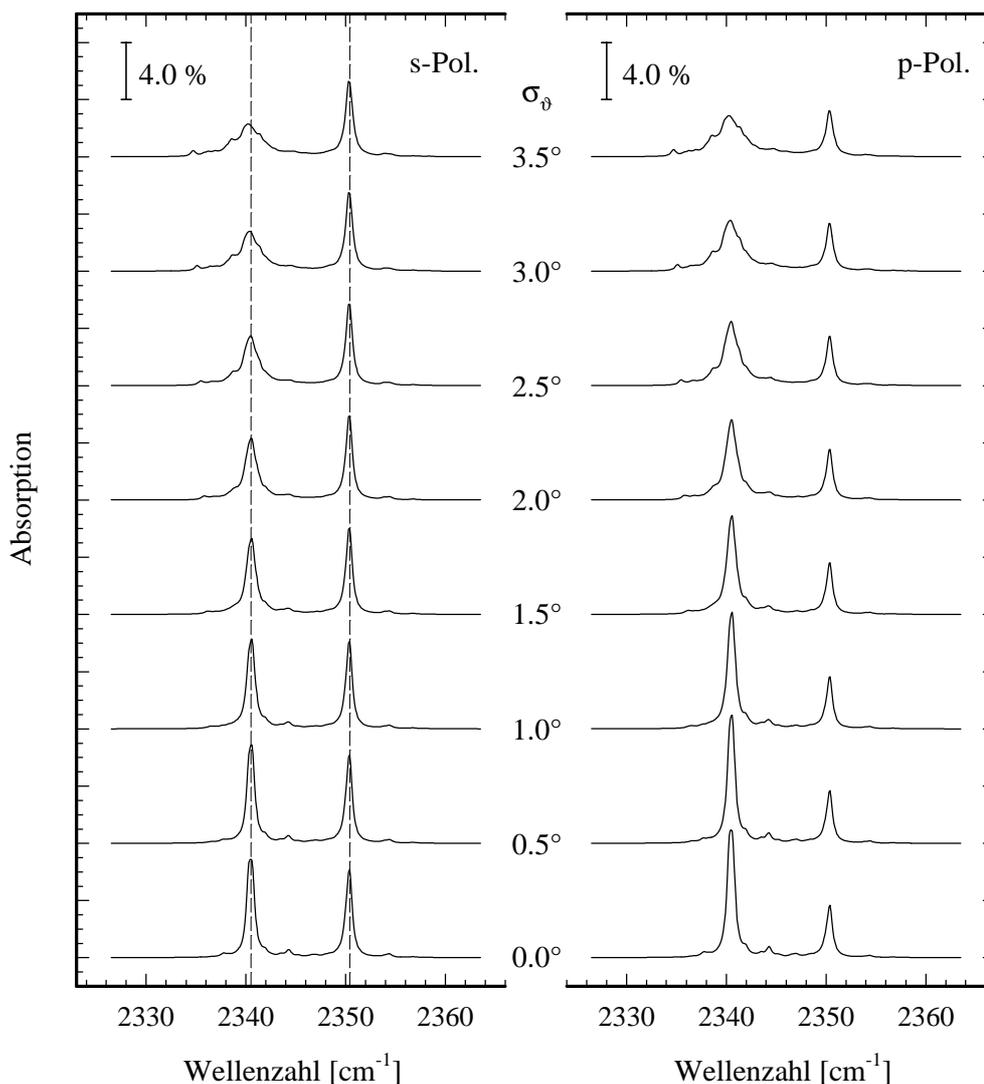


Abb. 7.42: Simulierte  $\nu_3$ -Spektren von Clustern aus  $24 \times 24$   $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Molekülen auf NaCl(001) für unterschiedlich breite Verteilungen des Molekülneigungswinkels  $\vartheta$  (s- und p-Pol.,  $\alpha = 50^\circ$ ). Als Verteilungsfunktion wurde eine Gauß-Verteilung mit dem mittleren Neigungswinkel  $\bar{\vartheta} = 33.3^\circ$  und der Streuung  $\sigma_\vartheta$  gewählt. Die Simulationsparameter wurden anhand der bei ca. 81 K gemessenen Spektren optimiert.

Die Vergrößerung von  $\sigma_\vartheta$  wirkt sich offensichtlich im wesentlichen auf die Absorption der In-Phase-Schwingung aus, indem dort eine signifikante Verbreiterung erfolgt, während die Linienbreite der Absorption der Außer-Phase-Schwingung nahezu konstant bleibt. Die beiden

Absorptionsfrequenzen verändern sich praktisch nicht. Die quantitative Auswertung der berechneten Spektren (Abb.7.43) belegt das unterschiedliche Verhalten der Dublettbanden. U. a. stellt man fest, daß sich in s-Polarisation bei  $\sigma_{\vartheta} \approx 1.0^\circ$  die maximalen Intensitäten von In-Phase- und Außer-Phase-Mode umkehren, genau wie es im Experiment wenigstens bei höheren Temperaturen tatsächlich der Fall ist. Daß die Halbwertsbreiten bereits für  $\sigma_{\vartheta} = 0.0^\circ$  voneinander verschieden sind, ist ebenso wie die (bei beiden Banden feststellbare) merkliche Vergrößerung der FWHM-Werte gegenüber dem in die Rechnung eingesetzten  $\Delta\tilde{\nu}_{0,x}$  von  $0.6 \text{ cm}^{-1}$  mit den bei Clusterspektren nicht zu vernachlässigenden Randeffekten zu begründen (die niederfrequente Hauptabsorption in den  $\nu_3$ -Spektren eines Clusters aus  $24 \times 24$  Molekülen sollte wie in den berechneten Clusterspektren der Abb. 7.34, für die n durch 3 teilbar ist, das Resultat einer Überlagerung von zwei Peaks mit annähernd gleicher Intensität sein).

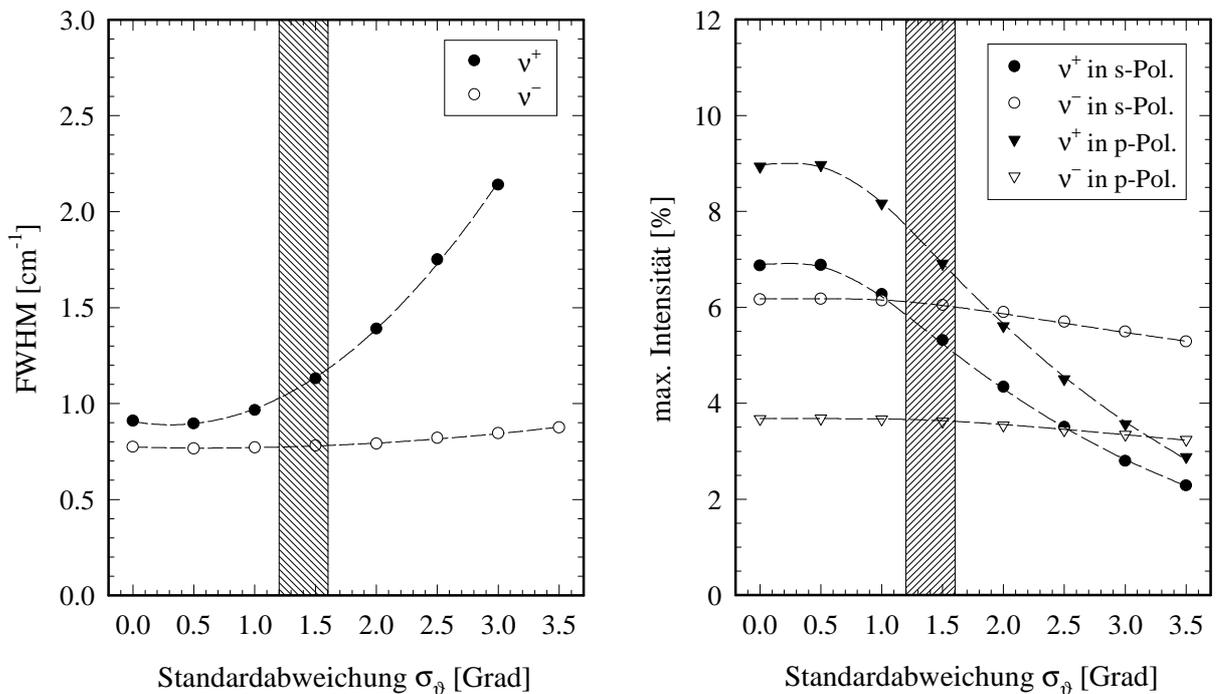


Abb. 7.43: Halbwertsbreiten und maximale Intensitäten aus den berechneten  $\nu_3$ -Spektren der Abb. 7.42, aufgetragen als Fkt. der Standardabweichung  $\sigma_{\vartheta}$  der Gauß-Verteilung des Molekülneigungswinkels  $\vartheta$  für In-Phase- und Außer-Phase-Schwingung sowie für s- und p-Pol. (im Fall der max. Intensitäten). Die schraffierten Bereiche bezeichnen die ungefähren  $\sigma_{\vartheta}$ -Werte in Anlehnung an gemessene  $\nu_3$ -Spektren.

Nimmt man an, daß die Ursache für die Differenz zwischen den Halbwertsbreiten der  $\nu_3$ -Dublettbanden in den bei 81 K gemessenen Spektren allein in der fehlenden Konstanz von  $\vartheta$ , zum Ausdruck kommend in einer Gauß-Verteilung, zu suchen ist, so erhält man aus Abb. 7.43 für das Experiment eine Streuung  $\sigma_{\vartheta}$  von  $1.4^\circ \pm 0.2^\circ$  (die Halbwertsbreite der Gauß-Verteilung

beträgt demnach  $2(2\ln 2)^{1/2} \cdot \sigma_{\vartheta} = 3.3^\circ \pm 0.5^\circ$ ). Eine Verkleinerung von  $\vartheta$  um  $1.4^\circ$  in der idealen Monolage bewirkt nach den Ausführungen in Abschnitt 7.1.2 einen Rotshift der Absorption der In-Phase-Mode von  $2.2 \text{ cm}^{-1}$ . Die anhand von Abb. 7.43 abgeschätzte Halbwertsbreite für  $\sigma_{\vartheta} = 1.4^\circ$  beträgt demgegenüber  $1.1 \text{ cm}^{-1}$ , was nur um  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  über dem Wert für die ideale Monolage liegt. In diesem vergleichsweise kleinen Wert manifestiert sich das von *Persson et al.* für den Fall starker lateraler dynamischer Schwingungskopplung postulierte sog. „*Motional Narrowing*“, durch welches inhomogene Linienverbreiterungen teilweise unterdrückt werden [147,280,290]. Ein weiteres Beispiel für dieses Phänomen wird weiter unten diskutiert.

Führt man bei der Berechnung der  $\nu_3$ -Spektren für um einen Mittelwert  $\bar{\vartheta}$  verteilte Neigungswinkel eine „zyklische Randbedingung“ wie in Abschnitt 7.1.4 bei der Berechnung der Spektren von Isotopomerenmischungen ein, so erreicht man zumindest für kleine  $\sigma_{\vartheta}$ -Werte eine deutliche Verringerung der in den Spektren der Abb. 7.42 erkennbaren Satellitenbanden. Die Intensität der Satelliten findet sich nun in den beiden Hauptabsorptionen wieder, wobei die In-Phase-Mode keine Erhöhung der Maximalintensität, sondern eine zusätzliche Verbreiterung um knapp  $0.3 \text{ cm}^{-1}$  erfährt (s. Abb. 7.44). Die Linienbreite ist damit immer noch geringer als der Rotverschiebung bei Verringerung eines für alle Admoleküle gleichen  $\vartheta$  um  $1.4^\circ$  entspricht. Einem Peakfit zufolge ist der *Lorentz*-Anteil der niederfrequenten Hauptabsorption trotz der im Vergleich zu  $\Delta\tilde{\nu}_{0,x}$  um mehr als zweimal größeren Linienbreite etwa doppelt so groß wie der *Gauß*-Anteil. Die Absorption der Außer-Phase-Schwingung unterscheidet sich nur marginal vom Idealfall. Um eine bessere Übereinstimmung der berechneten  $\nu_3$ -Spektren mit dem Experiment bei 81 K zu erzielen, muß man eine veränderte Streuung  $\sigma_{\vartheta}$  von schätzungsweise  $1.0^\circ$  einsetzen (s. Abb. 7.44). Für die Halbwertsbreiten ergeben sich damit die Werte  $0.89$  und  $0.61 \text{ cm}^{-1}$ , wobei der *Gauß*-Anteil der In-Phase-Absorption nur etwa 11 % beträgt.

Es bleibt festzuhalten, daß sich die Halbwertsbreiten der Absorptionsbanden durch statistische Fluktuationen von  $\vartheta$  verändern, die Peakpositionen (und damit auch die Größe der Korrelationsfeldaufspaltung) konstant bleiben. *Ewing et al.* kommen in [80] zum gleichen Ergebnis. Das bedeutet, daß wesentliche Eigenschaften des Adsorptionssystems durch den Mittelwert  $\bar{\vartheta}$  der Parameterverteilung beschrieben werden. Gleichzeitig ist zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit der Spektren eine Veränderung des Mittelwertes anzunehmen. *Ewing et al.* postulieren für nicht zu starke Anregung externer Moden, d.h. für nur leicht vom Erwartungswert  $\vartheta_{T \rightarrow 0}$  für  $T \rightarrow 0$  abweichende mittlere Molekülneigungswinkel, ein *Morse*-Potential:

$$V(\vartheta) = D_m \cdot \left[ 1 - \exp\left(-a \cdot (\vartheta - \vartheta_m)\right) \right]^2 \quad (7.4)$$

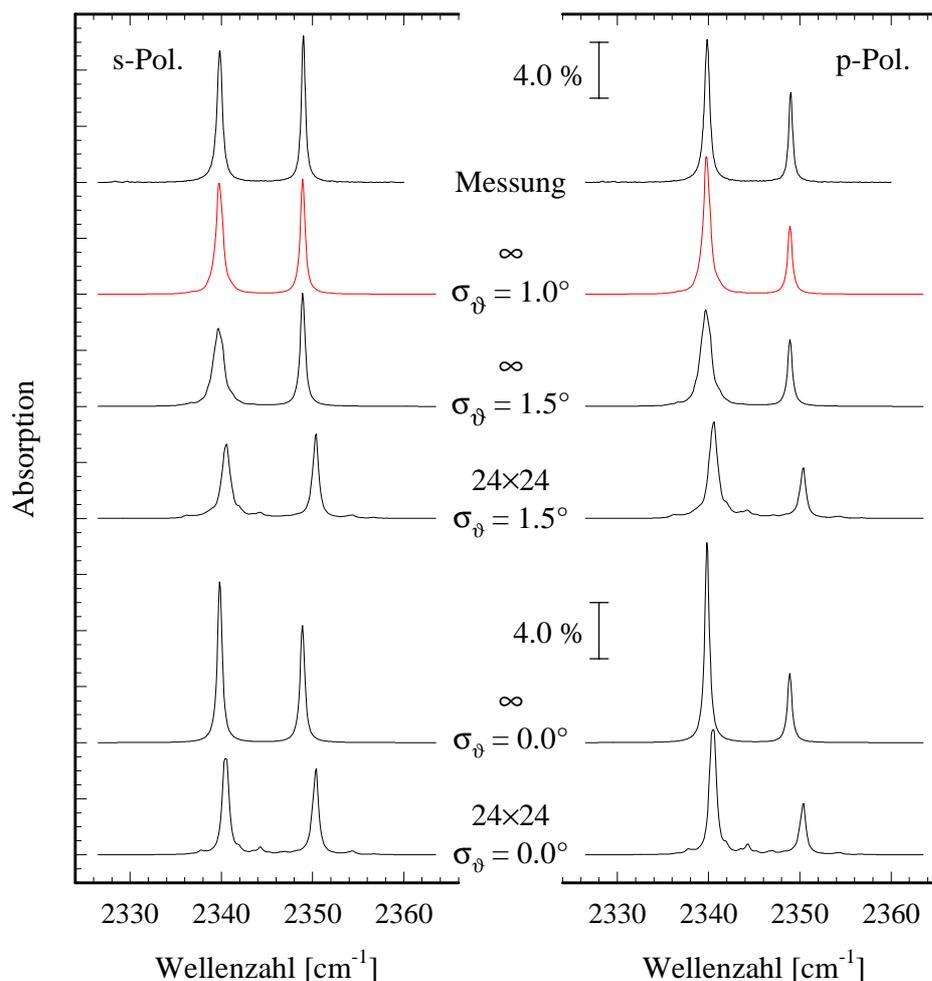


Abb. 7.44: Berechnete  $n_3$ -Spektren der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  für einen konstanten Molekülneigungswinkel ( $\vartheta = 33^\circ$ , unten) bzw. eine Gauß-Verteilung dieses Winkels ( $\bar{\vartheta} = 33^\circ$ ,  $\sigma_\vartheta = 1.5^\circ$  bzw.  $\sigma_\vartheta = 1.0^\circ$ , oben). s- und p-Pol.,  $\alpha = 50^\circ$ ,  $\varphi_0 = 40^\circ$ ,  $\Delta\tilde{\nu}_{0,x} = 0.6 \text{ cm}^{-1}$ . Verglichen werden die Ergebnisse für einen 2D-Cluster aus  $24 \times 24$   $\text{CO}_2$ -Molekülen mit denen für die quasi-unendliche  $\text{CO}_2$ -Schicht. Das oberste Spektrenpaar repräsentiert die Messung bei  $(81 \pm 2) \text{ K}$  (vgl. z.B. Abb. 5.1).

Anhand der Korrelation zwischen gemessenem Peakshift der In-Phase-Mode und  $\bar{\vartheta}$  leiten die Autoren die Form der Potentialkurve in der Nähe des Minimums ab und bestimmen die Anharmonizitätskonstante  $x_e$  und die Morse-Wellenzahl  $\tilde{\nu}_e$  sowie die Lage der untersten Energieniveaus. Sie erhalten für die Parameter  $\vartheta_m = 24^\circ$ ,  $a = 1.53 \text{ rad}^{-1}$ ,  $D_m = 631 \text{ cm}^{-1}$  (in diesem Zusammenhang ohne physikalische Bedeutung),  $x_e = 0.018$  und  $\tilde{\nu}_e = 48 \text{ cm}^{-1}$ . Als Erwartungswerte für  $\vartheta$  bei 10 bzw. 100 K ergeben sich  $\vartheta_{T=10\text{K}} = 25.9^\circ$  (ca.  $6^\circ$  weniger als nach den Ergebnissen in Abschnitt 7.1.1) bzw.  $\vartheta_{T=100\text{K}} = 28.8^\circ$ . Die Differenz zwischen beiden Winkeln beträgt  $2.9^\circ$  und ist damit etwa doppelt so groß wie die in Abschnitt 7.1.2 abgeschätzte Vergrößerung von  $\vartheta$  bei Temperaturerhöhung von 12 auf 81 K.

Über die Anwendung von nicht-symmetrischen Verteilungsfunktionen sollte sich generell die ortsabhängige Fluktuation des betrachteten Strukturparameters ( $\vartheta$ ) mit der Variation des Mittelwertes kombinieren lassen. Eine geeignete Verteilungsfunktion könnte beispielsweise die *logarithmische Normalverteilung*, Glg. (7.5), darstellen:

$$f(\vartheta) = \frac{1}{\vartheta \cdot \sigma_L \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left[-\frac{(\ln \vartheta - \mu_L)^2}{2\sigma_L^2}\right] \quad \text{mit} \quad \bar{\vartheta} = \exp(\mu_L + 0.5 \cdot \sigma_L^2) \quad (7.5)$$

Entsprechende Überlegungen wurden aus Zeitgründen bislang nicht weiterverfolgt, zumal dabei keine grundlegend neuen Erkenntnisse zu erwarten sind. Stattdessen wurde die statistische Fluktuation des Azimuthwinkels  $\varphi_0$  untersucht. Abb. 7.45 zeigt berechnete s- und p-polarisierte  $\nu_3$ -Spektren eines Clusters aus  $24 \times 24$   $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Molekülen auf NaCl(001) unter Berücksichtigung einer „zyklischen Randbedingung“, wobei die Berechnungsparameter den Ergebnissen der Parameteroptimierung anhand der bei etwa 81 K gemessenen Spektren entsprechen. In Analogie zu Abb. 7.42 streuen die Azimuthwinkel auf Basis einer in diesem Fall bimodalen *Gauß*-Verteilung mit der Varianz  $\sigma_\varphi^2$  um die Mittelwerte  $\bar{\varphi} = \pm 40^\circ$  ( $\rightarrow \bar{\varphi}_0 = 40^\circ$ ).

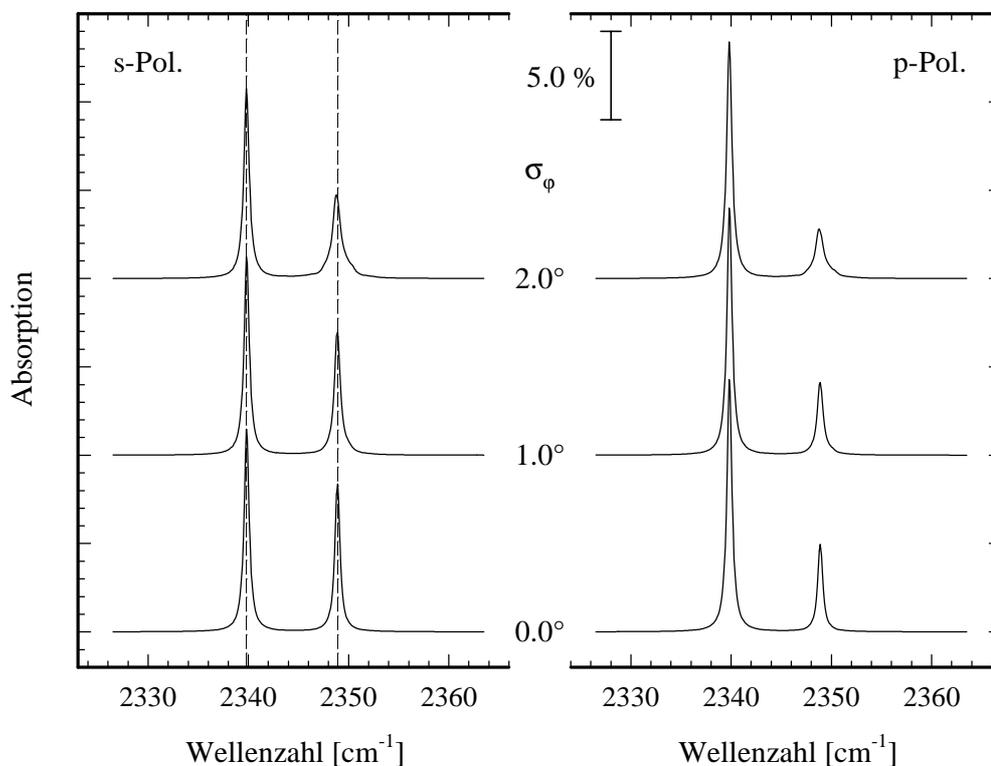


Abb. 7.45: Berechnete  $\nu_3$ -Spektren der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) für unterschiedlich breite Verteilungen des molekularen Azimuthwinkels  $\varphi$ . Als Verteilungsfunktion wurde eine bimodale *Gauß*-Verteilung mit den mittleren Azimuthwinkeln  $\bar{\varphi} = \pm 40^\circ$  und der Streuung  $\sigma_\varphi$  gewählt. s- und p-Pol.,  $\alpha = 50^\circ$ ,  $\vartheta = 33^\circ$ ,  $\Delta\tilde{\nu}_{0,x} = 0.6 \text{ cm}^{-1}$ .

Im Gegensatz zu den Betrachtungen bzgl. der Variation von  $\vartheta$  verbreitert sich hier die Absorption der Außer-Phase-Mode, während die In-Phase-Mode nahezu unverändert bleibt. Beide Peakfrequenzen sind wie oben praktisch unabhängig von  $\sigma_\varphi$ . Die Veränderungen der hochfrequenten Absorption bei nicht konstantem  $\varphi_0$  fallen geringer aus als die Veränderungen der niederfrequenten Absorption bei nicht konstantem  $\vartheta$  für eine vergleichbare Streuung, was mit den Ergebnissen aus Abschnitt 7.1.2 konsistent ist. Alles spricht dafür, daß Fluktuation von  $\varphi_0$  in der Adsorbatschicht, die einer frustrierten Rotation um eine Achse senkrecht zur Oberfläche entsprechen, nicht die dominierende Ursache für die Temperaturabhängigkeit der Spektren darstellen. Falls derartige Fluktuation überhaupt einen signifikanten Beitrag zur Veränderung der Linienform liefern, sollte wenigstens das Adsorptionspotential als Funktion von  $\varphi_0$  weitgehend harmonisch sein, so daß der Mittelwert  $\bar{\varphi}_0$  bei thermischer Anregung der externen Bewegung nur leicht verändert wird, denn die Absorption der Außer-Phase-Mode verschiebt sich zwischen 12 und 81 K um weniger als  $0.2 \text{ cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen.

### 7.1.7 Statistische Verteilung der Singleton-Wellenzahl $\tilde{\nu}_{0,x}$

Prinzipiell kann man für alle in die Rechnung eingehenden Struktur- und Molekülparameter eine statistische Verteilung annehmen. In diesem Abschnitt werden berechnete  $\nu_3$ -Spektren der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  bei räumlicher Variation der Singleton-Wellenzahl  $\tilde{\nu}_{0,x}$  diskutiert; auf die Besprechung weiterer Beispiele wird verzichtet. Wiederum dient eine Gauß-Funktion mit der Varianz  $\sigma_{\tilde{\nu}}^2$  als Grundlage der statistischen Verteilung von  $\tilde{\nu}_{0,x}$ , womit direkt eine inhomogene Linienverbreiterung simuliert wird.  $\tilde{\nu}_{0,x}$  streut in Anlehnung an die Parameteroptimierung in Abschnitt 7.1.1 um den Mittelwert  $\overline{\tilde{\nu}_{0,x}} = 2350.1 \text{ cm}^{-1}$ . In Abb. 7.46 ist eine Serie von in Analogie zu Abb. 7.45 simulierten  $\nu_3$ -Spektren eines Clusters aus  $20 \times 20$   $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Molekülen (unter Berücksichtigung einer „zyklischen Randbedingung“) auf  $\text{NaCl}(001)$  für acht verschiedene Streuungen  $\sigma_{\tilde{\nu}}$  dargestellt. Man beobachtet mit wachsendem  $\sigma_{\tilde{\nu}}$  nicht einfach eine Verbreiterung der Dublettbanden gegenüber  $\Delta\tilde{\nu}_{0,x} = 0.6 \text{ cm}^{-1}$ , sondern das Auftreten von Asymmetrien und insbesondere im Fall der In-Phase-Mode  $\nu_3^+$  oberhalb von  $\sigma_{\tilde{\nu}} = 1.5 \text{ cm}^{-1}$  eine zusätzliche Aufspaltung, wobei sich der Schwerpunkt der gesamten Absorption offenbar geringfügig zu kleineren Wellenzahlen verschiebt. Der Grund dafür ist bislang nicht zweifelsfrei

bekannt. Zu vermuten ist, daß die Mittelung der  $\nu_3$ -Spektren von mehreren Verteilungen wie in Abschnitt 7.1.4, auf die hier aus Zeitgründen verzichtet wurde, eine signifikante Vereinfachung der Linienformen bzw. eine Verringerung der Zahl der im Spektralbereich um  $2340\text{ cm}^{-1}$  unterscheidbaren Absorptionen bewirkt. Die zusätzliche Aufspaltung erschwert die quantitative Bestimmung der Halbwertsbreite der  $\nu_3^+$ -Mode. Vereinfachend wird daher die Breite der aus mehreren Peaks bestehenden GesamtabSORPTION verwendet.

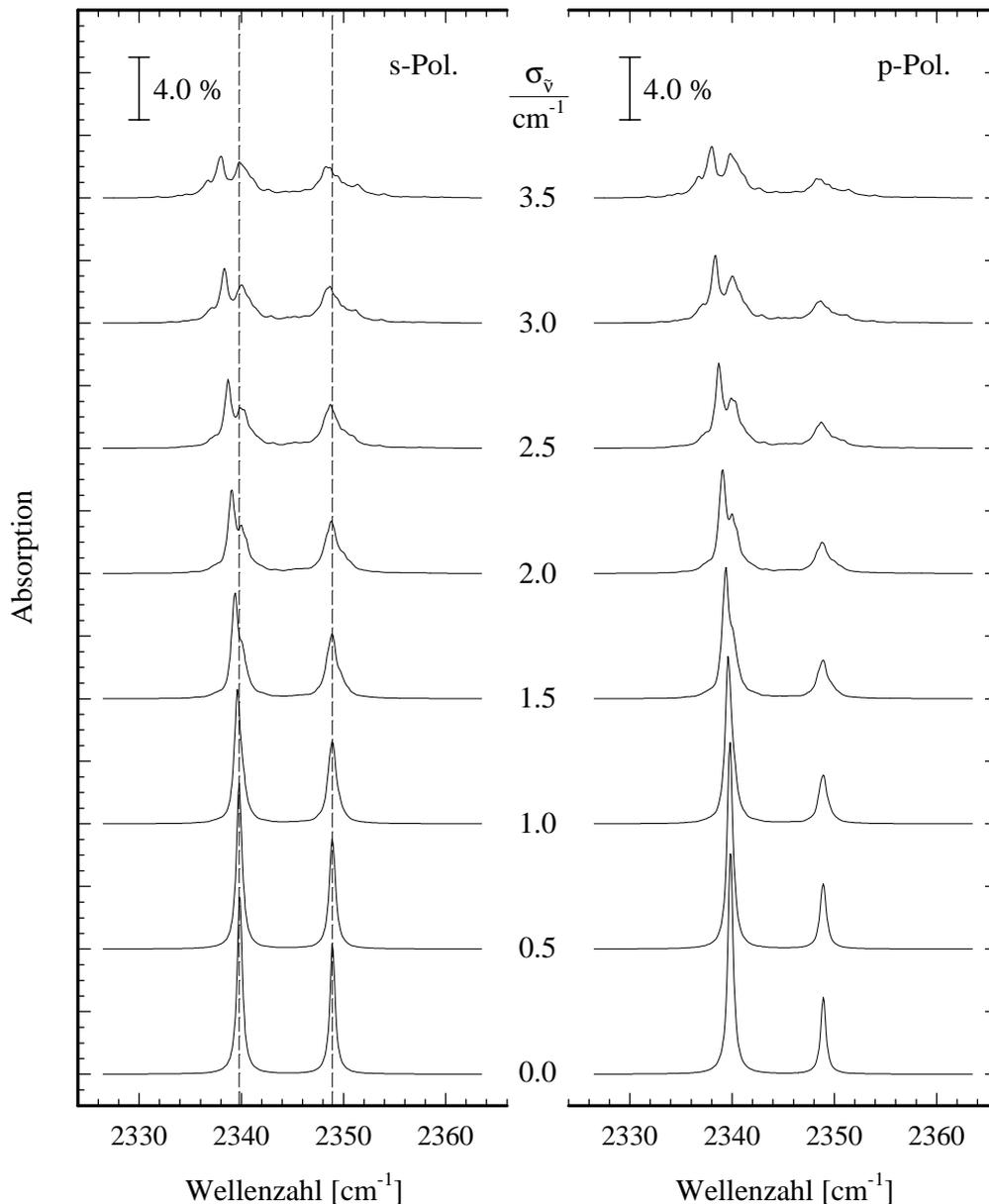


Abb. 7.46: Berechnete  $\nu_3$ -Spektren der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) für unterschiedlich breite Verteilungen der Singleton-Wellenzahl  $\tilde{\nu}_{0,x}$  (*s*- und *p*-Pol.,  $\alpha = 50^\circ$ ). Als Verteilungsfunktion wurde eine Gauß-Verteilung mit einer mittleren Wellenzahl  $\overline{\tilde{\nu}_{0,x}}$  von  $2350.1\text{ cm}^{-1}$  gewählt,  $\sigma_{\tilde{\nu}}$  gibt die Standardabweichung an. Die Simulationsparameter wurden anhand der bei ca. 81 K gemessenen Spektren optimiert.

Vergleicht man die Breiten der Absorptionen aus Abb. 7.46 mit den Breiten, die man durch nachträgliche Faltung der für die ideale Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  mit  $\Delta\tilde{\nu}_{0,x} = 0.6 \text{ cm}^{-1}$  berechneten  $\nu_3$ -Spektren mit Gauß-Funktionen der Varianz  $\sigma_{\tilde{\nu}}^2$  erhält, so stellt man erhebliche Abweichungen nach unten fest (s. Abb. 7.47). Dies ist ein Ausdruck der durch starke dynamische Schwingungskopplung verursachten Linienverengung („*Motional Narrowing*“) bei erwarteter inhomogener Verbreiterung, welche im vorigen Abschnitt erwähnt wurde. Nach Persson et al. [147,280,281] ist die Exzitonbandbreite  $\Delta\Omega$  ein Maß für die Stärke der dynamischen Kopplung.  $\Delta\Omega$  ist für die In-Phase-Mode  $\nu_3^+$  deutlich größer als für die Außer-Phase-Mode  $\nu_3^-$ . Demnach sollte sich die Linienverengung an der Absorption der  $\nu_3^+$ -Mode stärker bemerkbar machen als an derjenigen der  $\nu_3^-$ -Mode, was im Bereich kleiner Varianzen auch der Fall ist. Oberhalb von  $\sigma_{\tilde{\nu}} = 1.5 \text{ cm}^{-1}$  kehren sich die Verhältnisse jedoch um, was bisher nicht erklärt werden kann. Hier spielt möglicherweise die Unsicherheit bei der Bestimmung der  $\nu_3^+$ -Halbwertsbreite infolge der zusätzlichen Aufspaltung eine Rolle. Evtl. lassen sich die Aussagen von Persson et al., die nach [280] z.B. auf die Absorptionen in den Spektren der  $c(4\times 2)$ -Struktur von  $\text{CO-Pt}(111)$  zutreffen, nicht ohne weiteres auf das System  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  übertragen.

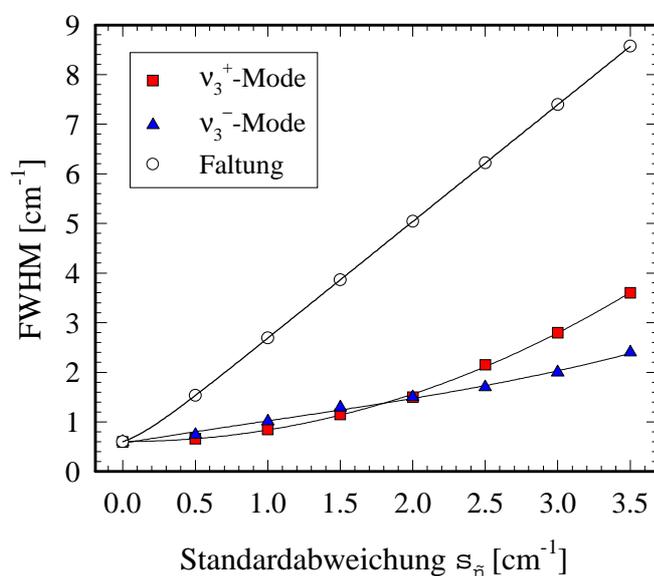


Abb. 7.47: Halbwertsbreiten der Hauptabsorptionen in den berechneten  $\nu_3$ -Spektren der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  aus Abb. 7.46 als Fkt. der Standardabweichung  $\sigma_{\tilde{\nu}}$  der Gauß-Verteilung von  $\tilde{\nu}_{0,x}$ . Die Werte für die In-Phase-Mode  $\nu_3^+$  entsprechen der Breite des gesamten niederfrequenten Absorptionskomplexes. Die durch die leeren Kreise repräsentierten Halbwertsbreiten wurden durch nachträgliche Faltung der Monolagenspektren für  $\sigma_{\tilde{\nu}} = 0.0 \text{ cm}^{-1}$  mit Gauß-Funktionen der Standardabweichung  $\sigma_{\tilde{\nu}}$  berechnet.

### 7.1.8 Berechnung der Spektren von Multischichten

Die Schwingungsspektren von CO<sub>2</sub>-Multischichten auf NaCl(001) zeichnen sich, wie bereits in Abschnitt 3.3.3 gezeigt wurde, gegenüber den Spektren der Monolage durch zusätzliche polarisationsabhängige Absorptionen aus. In diesem Abschnitt wird versucht, die Ursache für die Zusatzabsorptionen mit Hilfe von Spektrensimulationen zu finden.

Abb. 7.48 zeigt ein  $\nu_3$ -Spektrenpaar von CO<sub>2</sub>-NaCl(001) bei Multischichtbedeckung, gemessen mit dem *Bruker IFS 113v* bei einer Temperatur von  $(81 \pm 3)$  K. Das Adsorbat wurde mittels Kapillardosierung auf der Vorderseite eines im UHV gespaltenen NaCl-Einkristalls präpariert. Nach dem Vergleich mit den  $\nu_3$ -Spektren der vollen Monolage entspricht die integrale Extinktion einer (einseitigen) Bedeckung  $\theta$  von ca. 50 ML. Zwei der zusätzlich beobachteten Absorptionen mit ihren Maxima bei 2343.6 (nahe der Position der  $\nu_3$ -Festkörperabsorption) und 2381.9 cm<sup>-1</sup> stellen unter den gewählten experimentellen Bedingungen die alle anderen Peaks überragenden Hauptabsorptionen dar. Sie sind offenbar inhomogen und asymmetrisch verbreitert. Die gemessene Polarisationsabhängigkeit deutet auf ein zur Oberfläche paralleles (2343.6 cm<sup>-1</sup>) und ein zur Oberfläche senkrecht dynamisches Dipolmoment (2381.9 cm<sup>-1</sup>) hin. Darüber hinaus sind einige Satellitenbanden erkennbar, wovon vor allen Dingen die Bande bei 2353.6 cm<sup>-1</sup> zu erwähnen ist (die Peaks bei 2339.9 und 2349.1 cm<sup>-1</sup> sind die der Monolage entsprechenden Absorptionen, der Peak bei 2282.6 cm<sup>-1</sup> ist auf das in der Gasmischung zu ungefähr 1 % enthaltene Isotopomer <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> zurückzuführen).

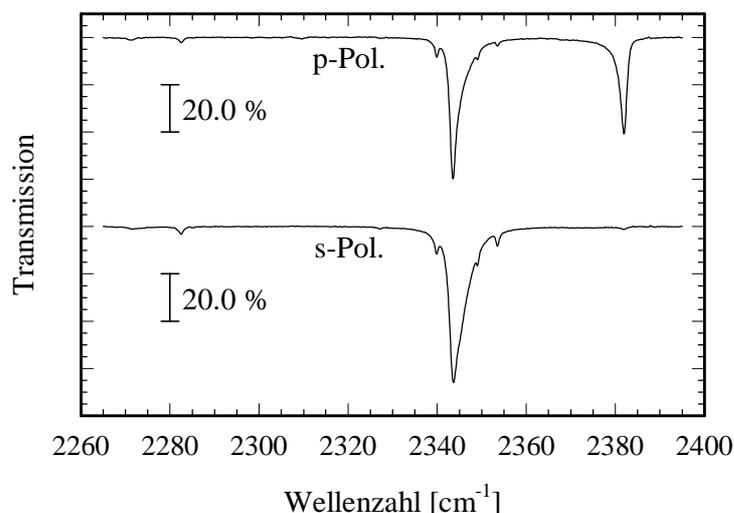


Abb. 7.48: *p*- und *s*-pol. Transmissionsspektren der asymm.  $\nu_3$ -Streckschwingung von CO<sub>2</sub>-NaCl(001) bei Multischichtbedeckung ( $\theta \approx 50$  ML). Kapillardosierung (einseitige Kristallbedeckung),  $T = (81 \pm 3)$  K,  $\alpha = 50^\circ \pm 2^\circ$ , exp. Auflösung 0.22 cm<sup>-1</sup>.

Das spektrale Verhalten der  $\nu_2$ -Schwingung bei Multischichtbedeckung ist dem der  $\nu_3$ -Schwingung ähnlich. Die bei 81 K gemessenen Spektren in Abb. 7.49 werden dominiert von drei deutlich inhomogen verbreiterten, polarisationsabhängigen Absorptionen mit Maxima bei  $655.1$  und  $660.4$   $\text{cm}^{-1}$  (s-Polarisation) bzw.  $654.6$ ,  $659.6$  und  $677.3$   $\text{cm}^{-1}$  (p-Polarisation). Im Fall der Absorption bei  $660.4$  bzw.  $659.6$   $\text{cm}^{-1}$  kann eindeutig auf zwei verschiedene, sich überlagernde Peaks mit gegensinniger Polarisationsabhängigkeit geschlossen werden. Offenbar entsprechen die beiden niederfrequenten Hauptabsorptionen im Mittel dynamischen Dipolmomenten, die parallel oder zumindest nahezu parallel zur Oberfläche orientiert sind. Das Fehlen der hochfrequenten Hauptabsorption in p-Polarisation deutet auf ein zur Oberfläche senkrechtes dynamisches Dipolmoment hin. Die schwächeren Absorptionen bei  $652.8$  und  $663.2$   $\text{cm}^{-1}$  befinden sich an den gleichen Positionen wie zwei aus den Monolagenspektren bekannte Banden.

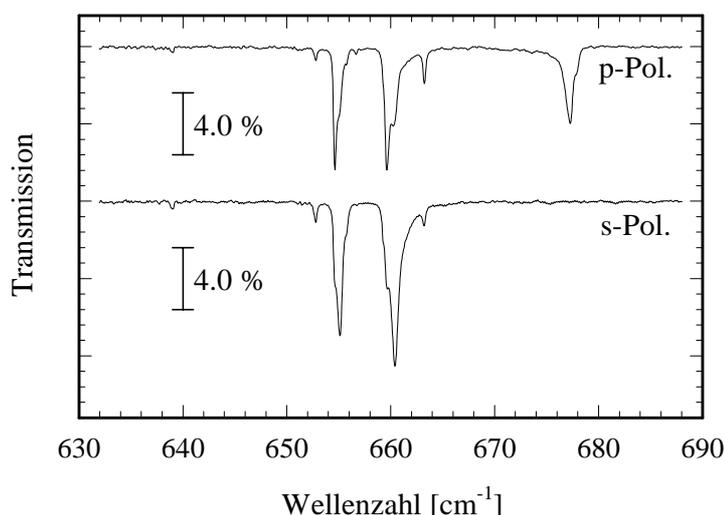


Abb. 7.49: *p*- und *s*-pol. Transmissionsspektren der  $\nu_2$ -Knickschwingung von  $\text{CO}_2$ - $\text{NaCl}(001)$  bei Multischichtbedeckung ( $\theta \approx 26$  ML). Kapillardosierung (einseitige Kristallbedeckung),  $T = (81 \pm 3)$  K,  $\alpha = 50^\circ \pm 2^\circ$ , exp. Auflösung  $0.1$   $\text{cm}^{-1}$ .

Aus der Literatur ist bekannt, daß der  $\text{CO}_2$ -Festkörper mit der in Abb. 3.2 dargestellten Struktur im Bereich der  $\nu_3$ -Schwingung eine Absorption bei  $2344.8$   $\text{cm}^{-1}$  verursacht (vgl. jedoch die Arbeit von *Osberg* und *Hornig* [313], die eine Seitenbande bei  $2379$   $\text{cm}^{-1}$  beobachten), während im Bereich der  $\nu_2$ -Schwingung als Folge einer Korrelationsfeldaufspaltung zwei Banden bei  $654.9$  und  $660.1$   $\text{cm}^{-1}$  zu finden sind [203,314]. Die Simulation der Festkörperspektren mit den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Computerprogrammen bestätigt die Beobachtungen qualitativ (s. Abb. 7.50). Als Singleton-Wellenzahlen wurden in Anlehnung an die IR-Spektren von  $\text{CO}_2$ -Gas  $\tilde{\nu}_{0,x} = 2349.1$   $\text{cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu}_{0,y} = \tilde{\nu}_{0,z} = 667.4$   $\text{cm}^{-1}$  gewählt, für die Schwingungspolarisierbarkeiten wurden die Werte  $\alpha_{\text{vib},x} = 0.48$   $\text{\AA}^3$  und  $\alpha_{\text{vib},y} = \alpha_{\text{vib},z} = 0.25$   $\text{\AA}^3$

eingesetzt. Um den in den Computerprogrammen berücksichtigten Einfluß des NaCl-Substrates auszuschalten, wurde der Brechungsindex  $n = 1$  verwendet. Mit diesem Wert verschwinden die Reflexionskoeffizienten  $r_{12}^s$  und  $r_{12}^p$  (vgl. Abschnitt 4.1), und die elektrische Feldstärke wird unabhängig von der Polarisationsrichtung der Strahlung, was anhand von im Rahmen der Fehlergrenzen identischen simulierten Spektren für s- und p-Polarisation zum Ausdruck kommt.

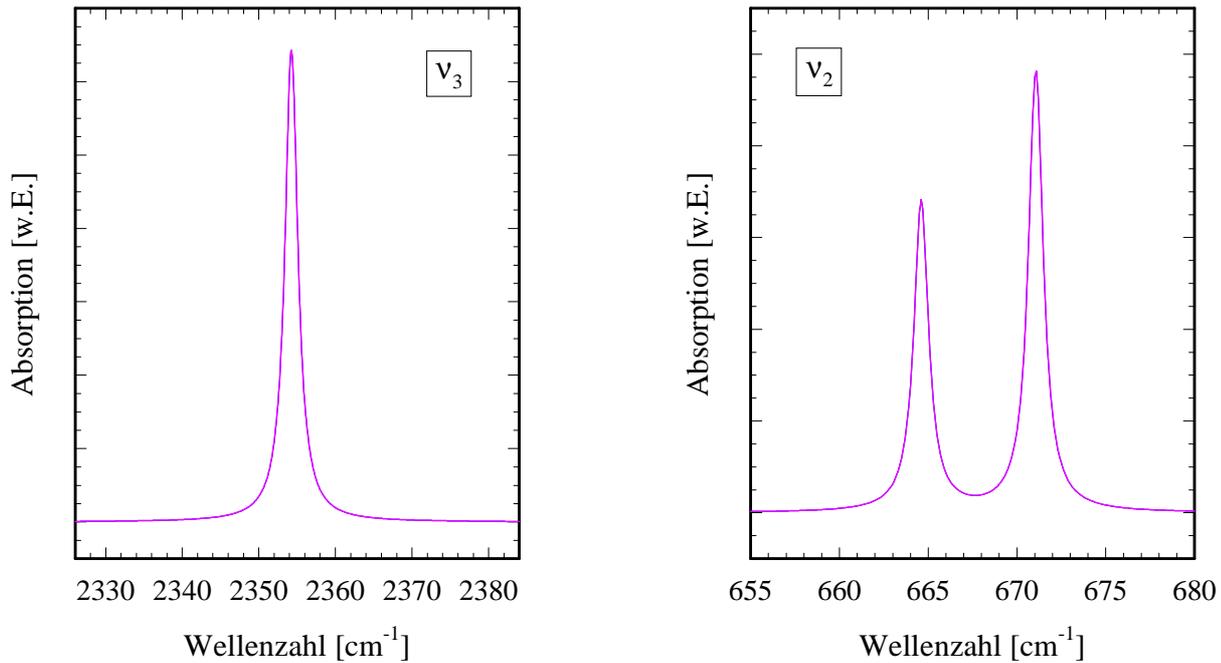


Abb. 7.50: Simulierte Spektren des  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Festkörpers im Bereich der  $\nu_3$ - (links) und der  $\nu_2$ -Schwingung (rechts).  $\tilde{\nu}_{0,x} = 2349.1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_{0,y} = \tilde{\nu}_{0,z} = 667.4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{vib},x} = 0.48 \text{ \AA}^3$ ,  $\alpha_{\text{vib},y} = \alpha_{\text{vib},z} = 0.25 \text{ \AA}^3$ ,  $\Delta\tilde{\nu}_{0,x} = 2.0 \text{ cm}^{-1}$  und  $\Delta\tilde{\nu}_{0,y} = \Delta\tilde{\nu}_{0,z} = 1.0 \text{ cm}^{-1}$ , Neigungswinkel  $\vartheta_F = 35.26^\circ$ , Azimutwinkel  $\varphi_F$  gleich  $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  bzw.  $270^\circ$ .

Die  $\nu_3$ -Absorption erscheint in den simulierten Spektren um  $5.2 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber  $\tilde{\nu}_{0,x}$  und um  $9.5 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber der in der Literatur angegebenen Absorptionswellenzahl blauverschoben. Um die experimentellen Ergebnisse korrekt wiederzugeben, muß demnach bei konstantem  $\alpha_{\text{vib},x}$  die Singleton-Wellenzahl etwa gleich  $2339.6 \text{ cm}^{-1}$  gesetzt werden. Von den  $\nu_2$ -Absorptionen ist die eine um  $2.8 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber der Singleton-Wellenzahl rotverschoben, während die andere um  $3.7 \text{ cm}^{-1}$  blauverschoben ist. Der Abstand zwischen den beiden Banden ist mit  $6.5 \text{ cm}^{-1}$  um etwas mehr als  $1 \text{ cm}^{-1}$  größer als nach der Literatur zu erwarten. Um Übereinstimmung mit den Literaturdaten zu erzielen, muß die Singleton-Wellenzahl um ca.  $10 \text{ cm}^{-1}$  verkleinert und gleichzeitig zur Anpassung der Dublettaufspaltung die Schwingungspolarisierbarkeit geringfügig erniedrigt werden.

Für die Simulation der Spektren von CO<sub>2</sub>-Multischichten auf NaCl(001) muß zunächst ein sinnvoller Vorschlag für die Struktur gemacht werden. Auf die Ähnlichkeiten zwischen den Strukturen der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) und des CO<sub>2</sub>-Festkörpers wurde bereits in Abschnitt 3.3.3 hingewiesen. Nach Beugungsexperimenten von *Henzler* et al. [84] und *Weiss* et al. [32] bilden CO<sub>2</sub>-Multischichten auf NaCl(001) eine kommensurable c(2×2)-Struktur aus. Dabei sind die von der Monolage herrührenden Beugungsreflexe auch noch bei einer sehr großen Bedeckung zu erkennen, so daß durch die Überlagerung das Beugungsbild einer p(2×2)-Struktur resultiert. Eine mögliche Ursache für diese Beobachtung ist ein Wachstum nach dem *Stranski-Krastanov*-Mechanismus [243], d.h. auf Teilen der mit einer Monolage bedeckten Oberfläche entstehen CO<sub>2</sub>-Cluster mit Festkörperstruktur, während die übrigen Bereiche zunächst frei bleiben. Eine andere mögliche Erklärung ist, daß die Monolage den ersten der darauf befindlichen Multischichten ihre Struktur aufzwingt. Das steht allerdings im Gegensatz zu theoretischen Untersuchungen von *Jack* et al. [99], nach welchen höchstens eine Doppellage mit (2×1)-Struktur stabil ist. Eine c(2×2)-Struktur erhält man, wenn man einen Schnitt durch den CO<sub>2</sub>-Festkörper parallel zur (001)-Ebene macht und entsprechend der Höhe einer Volumenelementarzelle zwei aufeinanderfolgende Lagen von CO<sub>2</sub>-Molekülen herausgreift. Um zusätzliche Annahmen für die durchzuführenden Simulationen so weit wie möglich zu vermeiden, werden einfach einzelne CO<sub>2</sub>-Lagen über die ursprüngliche Monolage gelegt, so daß eine Schichtabfolge wie im Festkörper entsteht. Als Simulationsparameter für die unterste Schicht werden die Ergebnisse der Parameteroptimierung anhand der bei ca. 81 K gemessenen Monolagenspektren gewählt. Der Neigungswinkel der Moleküle in den darüberliegenden Schichten ist gleich dem Neigungswinkel im CO<sub>2</sub>-Festkörper bezogen auf dessen (001)-Ebene ( $\vartheta_F = 35.26^\circ$ ), der Azimutwinkel  $\varphi_F$  (bezogen auf die  $\langle 110 \rangle$ -Richtung des Substrates) beträgt  $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  bzw.  $270^\circ$ . Die in Bezug auf die relativen Positionen über der Monolage willkürlich angenommenen Molekülkoordinaten sind der Abb. 7.51 zu entnehmen. Vereinfachend wird die Schwingungspolarisierbarkeit  $\alpha_{\text{vib},x}$  wie in der untersten Lage gleich  $0.424 \text{ \AA}^3$  gesetzt,  $\Delta\tilde{\nu}_{0,x}$  erhält den gegenüber den Monolagenspektren vergrößerten Wert  $2.0 \text{ cm}^{-1}$ . Die Rechnungen zeigen, daß die Singleton-Frequenz  $\tilde{\nu}_{0,x}$  der Moleküle in den Multischichten im Vergleich zu den bislang in dieser Arbeit vorgestellten Simulationen deutlich vergrößert werden muß, um eine Annäherung an gemessene Spektren zu erzielen, was noch nicht vollständig verstanden ist. Als geeignet hat sich  $\tilde{\nu}_{0,x} = 2358.3 \text{ cm}^{-1}$  erwiesen. Abb. 7.52 zeigt berechnete  $\nu_3$ -Spektren von CO<sub>2</sub>-Multischichten auf NaCl(001) in s- und p-Polarisation für eine (beidseitige) Bedeckung  $\theta = 17 \text{ ML}$  (Monolage + 16 zusätzliche Schichten). Die hervorstechenden Absorptionen sind diejenigen bei

2343.6 und 2382.1 cm<sup>-1</sup>, was sehr gut mit den Positionen der Hauptpeaks in den gemessenen Spektren der Abb. 7.48 übereinstimmt. Darüber hinaus ist eine Reihe von Satellitenbanden zu finden. Die Absorption bei 2340.0 cm<sup>-1</sup> entspricht offenbar der  $\nu_3$ -In-Phase-Mode der CO<sub>2</sub>-Monolage, die zugehörige Außer-Phase-Mode ist hingegen nicht zu identifizieren. Die genauere Analyse ergibt, daß die Doppelbande bei 2320.4 / 2321.6 cm<sup>-1</sup> und die Bande bei 2332.5 cm<sup>-1</sup> auf die unterste Schicht mit Monolagenstruktur bzw. auf die Kopplung zwischen der untersten Schicht und den unteren Lagen mit Festkörperstruktur zurückzuführen sind.

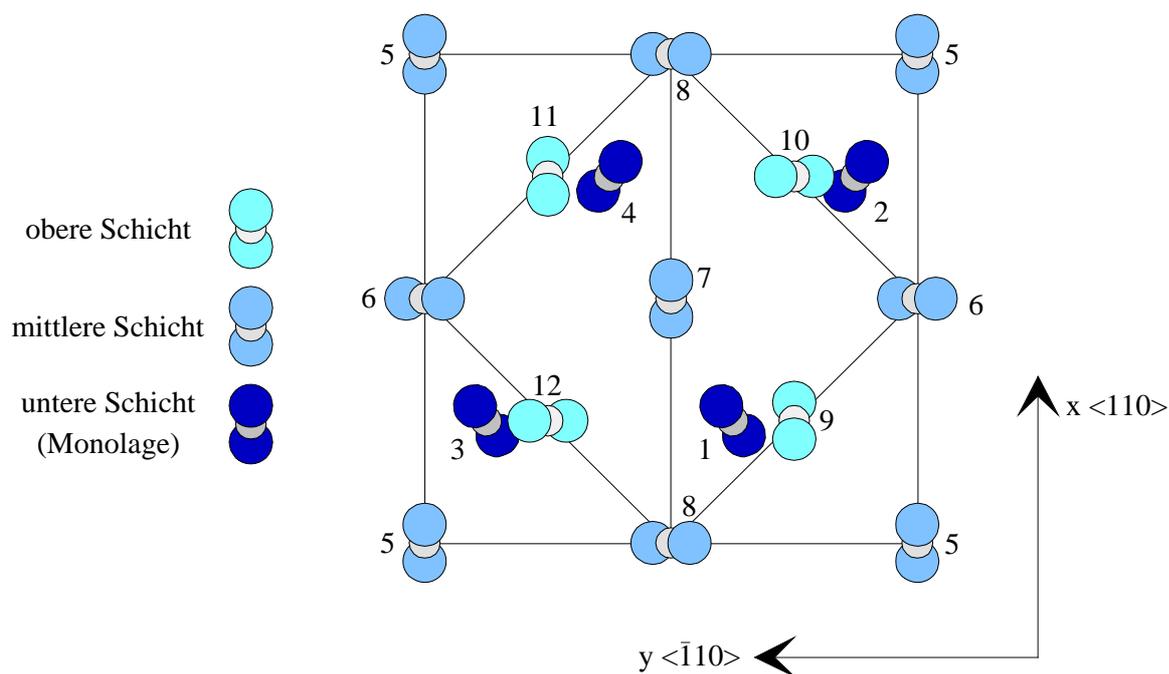


Abb. 7.51: Schematische Darstellung der unteren drei CO<sub>2</sub>-Lagen in der Elementarzelle der für die Spektrensimulation von CO<sub>2</sub>-NaCl(001)-Multischichten angenommenen Struktur. Die untere Schicht entspricht der Monolage (zwei Elementarzellen der  $p(2 \times 1)$ -Struktur), die beiden Schichten darüber entsprechen zwei aufeinanderfolgenden Lagen des Festkörpers (eine Elementarzelle der  $c(2 \times 2)$ -Struktur). Insgesamt ergibt sich eine  $p(2 \times 2)$ -Struktur mit einer Gitterkonstanten von 7.956 Å.

Entscheidend ist, daß die Polarisationsabhängigkeit der Hauptabsorptionen mit den Meßergebnissen nach Abb. 7.48 konsistent ist. Das dynamische Dipolmoment der niederfrequenten Hauptbande ist wie im Experiment parallel zur Oberfläche orientiert. Die hochfrequente Hauptbande ist dagegen nur in p-Polarisation zu sehen, was mit einem zur Oberfläche senkrechten dynamischen Dipolmoment zu erklären ist. Eine hochfrequente Seitenbande wurde an CO<sub>2</sub>-Multischichten auf NaCl(001) auch von Ewing et al. [77,80,83] gefunden und theoretisch begründet. Die Autoren führen als einleuchtende Erklärung den Bruch der kubischen CO<sub>2</sub>-Festkörpersymmetrie in den adsorbierten Multischichten senkrecht zur Oberfläche an. Demnach

spaltet die im Festkörper dreifach entartete IR-aktive kollektive  $\nu_3$ -Schwingung (Rasse T) in sehr dünnen Schichten bzw. Filmen in eine zweifach entartete IR-aktive Schwingung (Rasse E) parallel zur Oberfläche („transversale optische Moden“) und eine nicht entartete IR-aktive Schwingung (Rasse A) senkrecht zur Oberfläche („longitudinale optische Mode“) auf. Die Erklärung für die Absorption bei  $677.3\text{ cm}^{-1}$  in den  $\nu_2$ -Multischichtenspektren ist analog. Eine ähnliche Aufspaltung einer im Festkörper entarteten Normalschwingung wird nach *Ewing et al.* [285] bzw. *Heidberg et al.* [40] in den Spektren der Streckschwingung von CO-Multischichten auf NaCl(001) (vgl. Abschnitt 7.2.1) sowie nach *Schönekas* [33,232] in den Spektren der  $\nu_4$ -Deformationsschwingung von CH<sub>4</sub>-Multischichten auf NaCl(001) beobachtet.

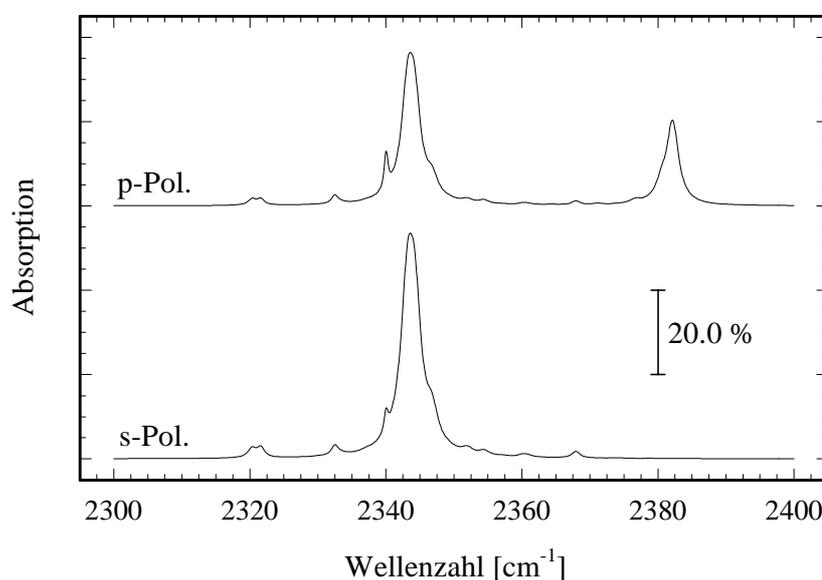


Abb. 7.52: Simulierte Spektren der  $\nu_3$ -Schwingung von  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Multischichten auf NaCl(001) bei einer (beidseitigen) Bedeckung von  $\theta = 17\text{ ML}$  (Monolage + 16 zusätzliche Schichten mit dem Festkörper entsprechender Struktur). Transmissionsgeometrie,  $s$ - und  $p$ -Polarisation,  $\alpha = 50^\circ$ , weitere Simulationsparameter im Text.

Sicherlich ist das für die  $\nu_3$ -Spektrensimulation von CO<sub>2</sub>-Multischichten auf NaCl(001) gewählte Strukturmodell zu einfach, um alle im Experiment beobachteten spektralen Details hinreichend zu beschreiben. Die Asymmetrien der Hauptabsorptionen sind evtl. zu deuten über die Superposition der Spektren unterschiedlich mächtiger Multischichten. Erste im Rahmen dieser Arbeit auf der Grundlage der in Abb. 7.51 veranschaulichten Struktur simulierte Multischichtenspektren der  $\nu_2$ -Schwingung (s. Abb. 7.53) haben kaum Ähnlichkeit mit den Meßergebnissen, auch wenn die hochfrequente Hauptabsorption bei  $676.3\text{ cm}^{-1}$  nach der Rechnung die Polarisationsabhängigkeit zeigt, die für senkrecht zur Oberfläche orientierte Dipolmomente erwartet wird. Die zwei niederfrequenten Hauptabsorptionen bei  $660.0$  und  $668.8\text{ cm}^{-1}$ , deren

dynamische Dipolmomente zur Oberfläche parallel sind, haben im Vergleich zum Experiment einen zu großen Abstand voneinander. Außerdem ist die Absorption bei 660.0 cm<sup>-1</sup> erheblich intensiver als diejenige bei 668.8 cm<sup>-1</sup>. In zukünftigen Untersuchungen ist zu prüfen, ob für die beiden  $\nu_2$ -Moden von CO<sub>2</sub>-Molekülen in Multischichten im Gegensatz zu den Verhältnissen in Festkörpern unterschiedliche Singleton-Frequenzen und Schwingungspolarisierbarkeiten einzusetzen sind. Bislang ist nicht bekannt, wie die Struktur der Multischichten in der Nähe der Substratoberfläche tatsächlich aussieht. Es ist nicht davon auszugehen, daß die Moleküle in der untersten Schicht von der darüber erfolgenden Adsorption weiterer Schichten völlig unbeeinflusst bleiben. Hierzu sind systematische experimentelle und theoretische Untersuchungen, insbesondere bei geringen Multischichtbedeckungen, erforderlich.

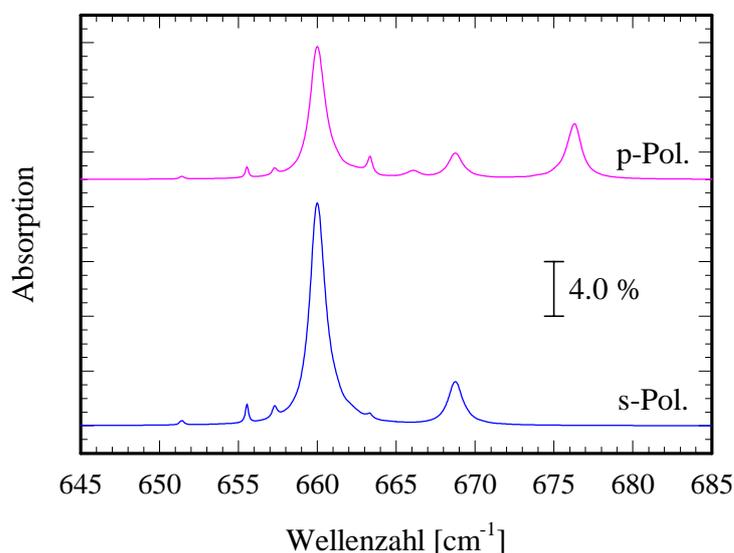


Abb. 7.53: Simulierte  $\nu_2$ -Spektren von  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Multischichten auf NaCl(001) bei einer (beidseitigen) Bedeckung von  $\theta = 17$  ML (Monolage + 16 Schichten mit Festkörperstruktur). Transmissionsgeometrie, s- und p-Pol.,  $\alpha = 50^\circ$ , Monolagenparameter wie in Abb. 7.37, Multischichtenparameter  $\vartheta_F = 35.25^\circ$ ,  $\varphi_F = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ$ ,  $\tilde{\nu}_{0,y} = \tilde{\nu}_{0,z} = 667.4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{vib},y} = \alpha_{\text{vib},z} = 0.25 \text{ \AA}^3$ ,  $\Delta\tilde{\nu}_{0,y} = \Delta\tilde{\nu}_{0,z} = 1.0 \text{ cm}^{-1}$ .

### 7.1.9 Berechnung der $\nu_3$ -Spektren der Monolage $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ -NaCl(001)

Zum Abschluß der Spektrensimulationen am CO<sub>2</sub>-NaCl(001) wird der bereits angesprochene Fall der Isotopomere  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  und  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  mit der Symmetrie C<sub>∞v</sub> diskutiert. Wie

erwähnt wurde aufgrund der hohen Herstellungs- bzw. Anschaffungskosten auf Adsorptionsexperimente mit diesen Isotopomeren in reiner Form verzichtet. Unter Berücksichtigung der bislang in Abschnitt 7.1 vorgestellten Ergebnisse und der bekannten Adsorptionsgeometrie von  $\text{CO}_2$  auf  $\text{NaCl}(001)$  ergibt sich jedoch die Möglichkeit, die Absorptionsspektren der reinen Monolagen vorauszusagen. Dies soll am Beispiel von  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  demonstriert werden.

Für die durchzuführenden Spektrensimulationen wird angenommen, daß die Adsorption des Isotopomers mit praktisch gleicher Wahrscheinlichkeit und unkorreliert mit dem  $^{18}\text{O}$ -Atom zur Oberfläche und von der Oberfläche weg gerichtet erfolgt. Die unterschiedliche Krümmung der sich ergebenden Adsorptionspotentiale führt zu zwei unterschiedlichen Schwingungsfrequenzen, die als Singleton-Frequenzen zu interpretieren sind ( $2328.3\text{ cm}^{-1}$  und  $2329.7\text{ cm}^{-1}$ ). Somit kann das Adsorbat  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ - $\text{NaCl}(001)$  behandelt werden wie das einer binären Isotopomerenmischung mit gleich großen Mischungsanteilen. Das Ergebnis einer derartigen Rechnung ist in Abb. 7.54 für die asymmetrische  $\nu_3$ -Streckschwingung zu sehen. Die übrigen Simulationsparameter entsprechen den Ergebnissen der Parameteroptimierung anhand der bei 81 K gemessenen  $\nu_3$ -Spektren von  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ - $\text{NaCl}(001)$  (s. Abschnitt 7.1.1).

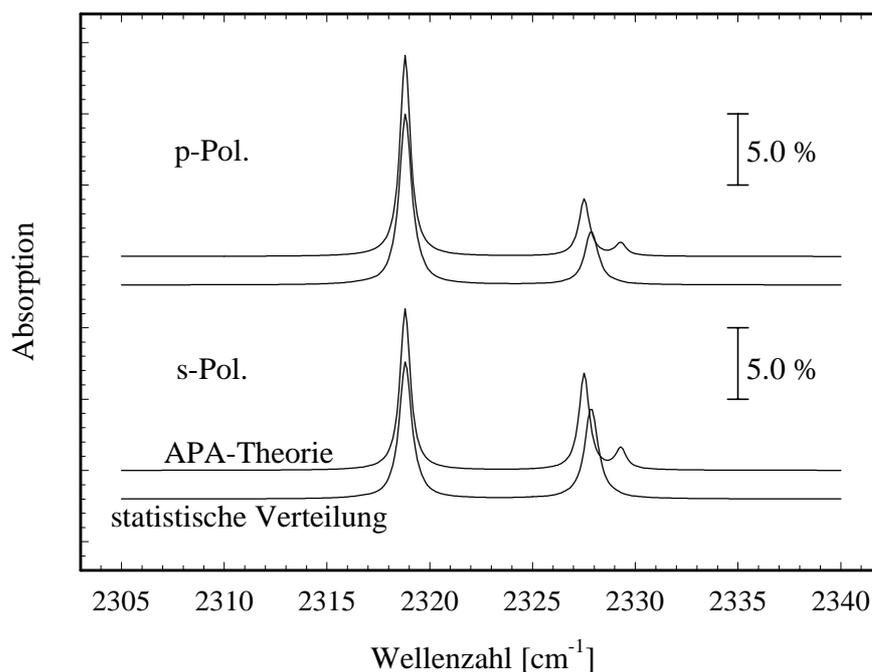


Abb. 7.54: Auswirkungen der energetisch nicht äquivalenten Molekülorientierungen in der Monolage  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ - $\text{NaCl}(001)$  auf die  $\nu_3$ -Spektren, berechnet mittels APA-Theorie bzw. unter Annahme einer statistischen Verteilung der unterschiedlich ausgerichteten Moleküle auf die Adsorptionsplätze (s- und p-Pol.,  $\alpha = 50^\circ$ , „zyklische Randbedingung“). Das Adsorbat wird behandelt wie eine 50:50-Mischung aus zwei Isotopomeren mit den Singleton-Frequenzen  $2328.3\text{ cm}^{-1}$  und  $2329.7\text{ cm}^{-1}$ .

Zum Vergleich sind die nach der APA-Theorie (vgl. Abschnitt 4.2, Glg. (4.17)) berechneten Spektren dargestellt. Die Anwendung der CPA-Theorie führt hier nicht zum Erfolg, da mittels Glg. (4.23) in großen Wellenzahlintervallen keine Konvergenz der zu berechnenden mittleren dynamischen Polarisierbarkeit zu erzielen ist.

Nach der APA-Theorie erhält man drei Peaks bei 2318.8, 2327.5 und 2329.3 cm<sup>-1</sup>. Ihre Halbwertsbreiten sind erwartungsgemäß gleich dem in die Rechnung eingesetzten Parameter  $\Delta\tilde{\nu}_{0,x} = 0.6 \text{ cm}^{-1}$ . Die niederfrequente Bande bei 2318.8 cm<sup>-1</sup> entspricht in ihrer Intensität sehr gut der Absorption der In-Phase-Mode  $\nu_3^+$  der idealen Monolage <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>-NaCl(001), die Intensität der Außer-Phase-Mode  $\nu_3^-$  scheint dagegen auf die beiden hochfrequenten Banden bei 2327.5 und 2329.3 cm<sup>-1</sup> aufgeteilt zu sein. Mit der Methode der statistischen Verteilung auf die Adsorptionsplätze ergibt sich keine zusätzliche Absorption in den  $\nu_3$ -Spektren der Monolage <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O-NaCl(001), sondern ein Korrelationsfelddublett ähnlich wie in den  $\nu_3$ -Spektren der Monolage <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>-NaCl(001). Die Dublettbanden bei 2318.8 und 2327.9 cm<sup>-1</sup> sind geringfügig gegenüber  $\Delta\tilde{\nu}_{0,x}$  verbreitert (FWHM = 0.72 cm<sup>-1</sup> für  $\nu_3^+$  und FWHM = 0.79 cm<sup>-1</sup> für  $\nu_3^-$ ), die integralen Intensitäten sind im Vergleich zum  $\nu_3$ -Dublett der Monolage <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>-NaCl(001) praktisch unverändert. Die Position der  $\nu_3^+$ -Mode ist konsistent mit den nach der APA-Theorie berechneten Spektren. Bildet man den Schwerpunkt der beiden hochfrequenten Absorptionen in den APA-Spektren, so erhält man 2327.9 cm<sup>-1</sup>, was genau der Position der  $\nu_3^-$ -Mode bei statistischer Verteilung der Moleküle auf die Adsorptionsplätze entspricht. Diese Position ist mit 1.1 cm<sup>-1</sup> genauso weit vom Mittelwert der beiden Singleton-Wellenzahlen entfernt wie die  $\nu_3^-$ -Mode in den Spektren der idealen Monolage <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>-NaCl(001) von der Singleton-Wellenzahl  $\tilde{\nu}_{0,x} = 2350.1 \text{ cm}^{-1}$ .

Um eine noch realistischere Vorstellung von den zu erwartenden  $\nu_3$ -Spektren der Monolage <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O-NaCl(001) im Bereich der Temperatur des flüssigen Stickstoffs zu bekommen, könnte man der Verteilung der unterschiedlich orientierten Moleküle auf die Adsorptionsplätze nach den Betrachtungen in Abschnitt 7.1.6 eine Verteilung der molekularen Neigungswinkel mit der Standardabweichung  $\sigma_\vartheta = 1.0^\circ$  überlagern. Eine solche Rechnung steht wie die experimentelle Überprüfung der hier erhaltenen theoretischen Ergebnisse noch aus.

## 7.2 IR-Spektren verschiedener geordneter Adsorptionssysteme

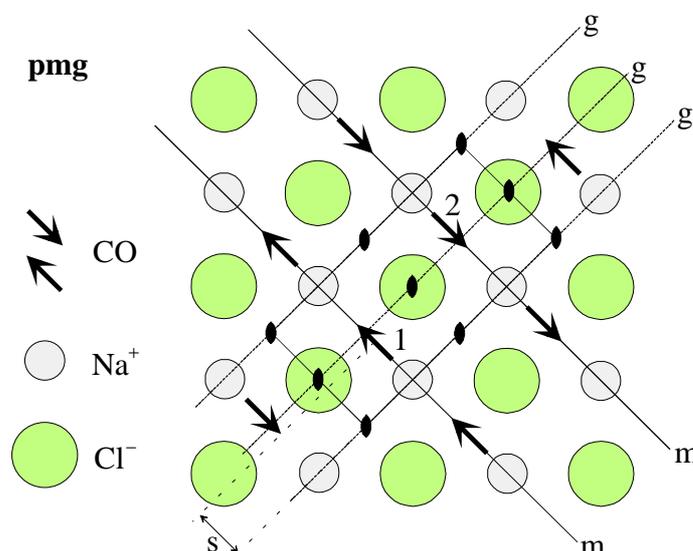
Mit den Monolagenspektren von CO und  $\text{HN}_3$  auf  $\text{NaCl}(001)$  wird in diesem Abschnitt u.a. demonstriert, wie sich das vorgestellte Modell der Spektrensimulationen unter Berücksichtigung zuvor erhaltener experimenteller und theoretischer Ergebnisse auf andere geordnete Adsorptionssysteme übertragen läßt.

### 7.2.1 Das System CO-NaCl(001)

CO-NaCl(001) ist neben  $\text{CO}_2$ -NaCl(001) das am besten untersuchte Adsorbat auf Isolatoreinkristalloberflächen und ist in vielerlei Hinsicht ebenfalls als Modellsystem anzusehen. Experimentelle und theoretische Arbeiten an diesem System wurden außer in der Gruppe *Heidberg* [18,34-37,40-43,315-317] von *Ewing* et al. [81,245,255,282,285,318,319], *Chen* et al. [256], *Girardet* et al. [320,321], *Brivio* et al. [322], *Meredith* et al. [323], *Jack* et al. [324], *Weiss* et al. [39,45], *Jug* et al. [95,97,216], *Schimmelpfennig* [364] und anderen durchgeführt. Die gesättigte Monolage bildet wie  $\text{CO}_2$ -NaCl(001) bei tiefen Temperaturen eine kommensurable  $p(2\times 1)$ -Struktur mit einer Gleitspiegelebene  $g$  parallel zur langen Kante der EZ. Zusätzliche Symmetrieelemente sind Potentialrechnungen zufolge [321] eine zweizählige Drehachse  $C_2$  und eine Spiegelebene  $m$ . Damit folgt die 2D-Raumgruppe  $pmg$ . In der EZ sind zwei energetisch äquivalente, aber translatorisch inäquivalente CO-Moleküle enthalten.

Abb. 7.55:

Elementarzelle der  $p(2\times 1)$ -Monolagenstruktur von CO-NaCl(001) bei tiefer Temperatur nach [321]. Die 2D-Raumgruppe ist  $pmg$ , die Lagesymmetrie der CO-Moleküle ist  $C_s$ .  $s$  beschreibt die Verschiebung der Moleküle senkrecht zur Gleitspiegelebene  $g$ .



Als lineares zweiatomiges Molekül der Symmetrie  $C_{\infty v}$  (permanentes Dipolmoment von  $(0.112 \pm 0.005)$  D mit dem positiven Pol am Sauerstoff-Atom [199]) hat Kohlenmonoxid in der Gasphase nur eine Normalschwingung (Streckschwingung) mit der Absorptionswellenzahl  $2143.274 \text{ cm}^{-1}$  im Fall des Isotopomers  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  [325]. Die IR-Monolagenspektren der Streckschwingung von isotonenangereichertem  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  adsorbiert auf NaCl(001)-Einkristalloberflächen bei einer Substrattemperatur im Bereich von 10 K, d.h. ohne thermische Anregung äußerer Moden (Dephasing), sind charakterisiert durch zwei polarisationsabhängige, extrem scharfe Absorptionen bei  $2154.93$  und  $2148.57 \text{ cm}^{-1}$  [37]. Die Halbwertsbreiten betragen jeweils  $(0.03 \pm 0.01) \text{ cm}^{-1}$  und gehören zu den kleinsten je an Adsorbaten gemessenen. Die hochfrequente Absorption entspricht einem zur Oberfläche senkrechten dynamischen Dipolmoment und ist daher nur in p-Polarisation zu beobachten, während das  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis der niederfrequenten Absorption mit ca. 1.7 auf ein zur Oberfläche paralleles Dipolmoment hindeutet. Bei den Banden handelt es sich nach Isotopomerenmischungsexperimenten von *Suhren* [41] um die Komponenten eines Korrelationsfelddubletts mit einer hochfrequenten kollektiven In-Phase-Mode  $\nu^+$  und einer niederfrequenten kollektiven Außer-Phase-Mode  $\nu^-$ , so daß für die Moleküle in der Elementarzelle eine antiparallele Orientierung folgt, d.h. der Winkel  $2\varphi_0$  zwischen den Projektionen der Molekülachsen auf die NaCl(001)-Oberfläche beträgt  $180^\circ$  (sog. *antiferroelektrische Struktur*). Die Extrapolation der Peakpositionen auf einen verschwindenden Isotopomerenanteil ( $x(^{12}\text{C}^{16}\text{O}) \rightarrow 0$ ) ergab die Singleton-Wellenzahl  $\tilde{\nu}_{0,x} = 2150.3 \text{ cm}^{-1}$  ( $\tilde{\nu}_{0,x} = 2102.7 \text{ cm}^{-1}$  für  $x(^{13}\text{C}^{16}\text{O}) \rightarrow 0$ ). Damit ist  $\nu^+$  – anders als in der Monolage von  $\text{CO}_2$  auf NaCl(001) – gegenüber  $\tilde{\nu}_{0,x}$  um ca.  $4.6 \text{ cm}^{-1}$  blauverschoben, während  $\nu^-$  um ca.  $1.7 \text{ cm}^{-1}$  rotverschoben ist. Der analog zu  $\text{CO}_2$ -NaCl(001) definierte Strukturparameter  $s$  (vgl. Abb. 7.55) wurde von *Girardet* et al. anhand von Potentialrechnungen zu  $0.4 \cdot b_0$  (mit der 2D-Gitterkonstanten  $b_0 = 3.956 \text{ \AA}$ ) bestimmt [321]. Mit der Schwingungspolarisierbarkeit ( $\alpha_{\text{vib},x} = 0.053 \text{ \AA}^3$  [326]) sowie den Komponenten der elektronischen Polarisierbarkeit von gasförmigem CO parallel ( $\alpha_{\text{el},x} = 2.70 \text{ \AA}^3$  [327]) und senkrecht zur Molekülachse ( $\alpha_{\text{el},y} = \alpha_{\text{el},z} = 1.6 \text{ \AA}^3$  [327]) sind alle notwendigen Informationen vorhanden, um Spektrensimulationen durchzuführen. Entsprechende Absorptionsspektren für verschiedene molekulare Neigungswinkel  $\vartheta$  sowie für s- und p-Polarisation sind in Abb. 7.56 im Vergleich zu gemessenen Spektren der Monolage von isotonenangereichertem  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  auf NaCl(001) bei  $T = (11 \pm 2) \text{ K}$  dargestellt. Man beobachtet eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment für  $\vartheta = 65^\circ$ .

Eine systematische Variation der in die Berechnungen eingehenden Parameter wurde von *Kampshoff* [29] durchgeführt. Demnach erhält man eine optimale Spektrenanpassung für den

Neigungswinkel  $\vartheta = 65^\circ \pm 5^\circ$  (gleicher Wert wie in Abb. 7.56) und die Schwingungspolarisierbarkeit  $\alpha_{\text{vib},x} = 0.048 \text{ \AA}^3$ , was 10 % unter dem Gasphasenwert, jedoch noch innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen liegt. Für die Singleton-Wellenzahl  $\tilde{\nu}_{0,x}$  wurde von *Kampshoff* ein Wert von  $2150.7 \text{ cm}^{-1}$  angegeben. Die Variation von  $s$  führt nicht zu signifikanten Veränderungen der spektralen Gestalt, d.h. anhand von Spektrensimulationen läßt sich keine Aussage über die Verschiebung der CO-Moleküle relativ zur Gleitspiegelebene machen.

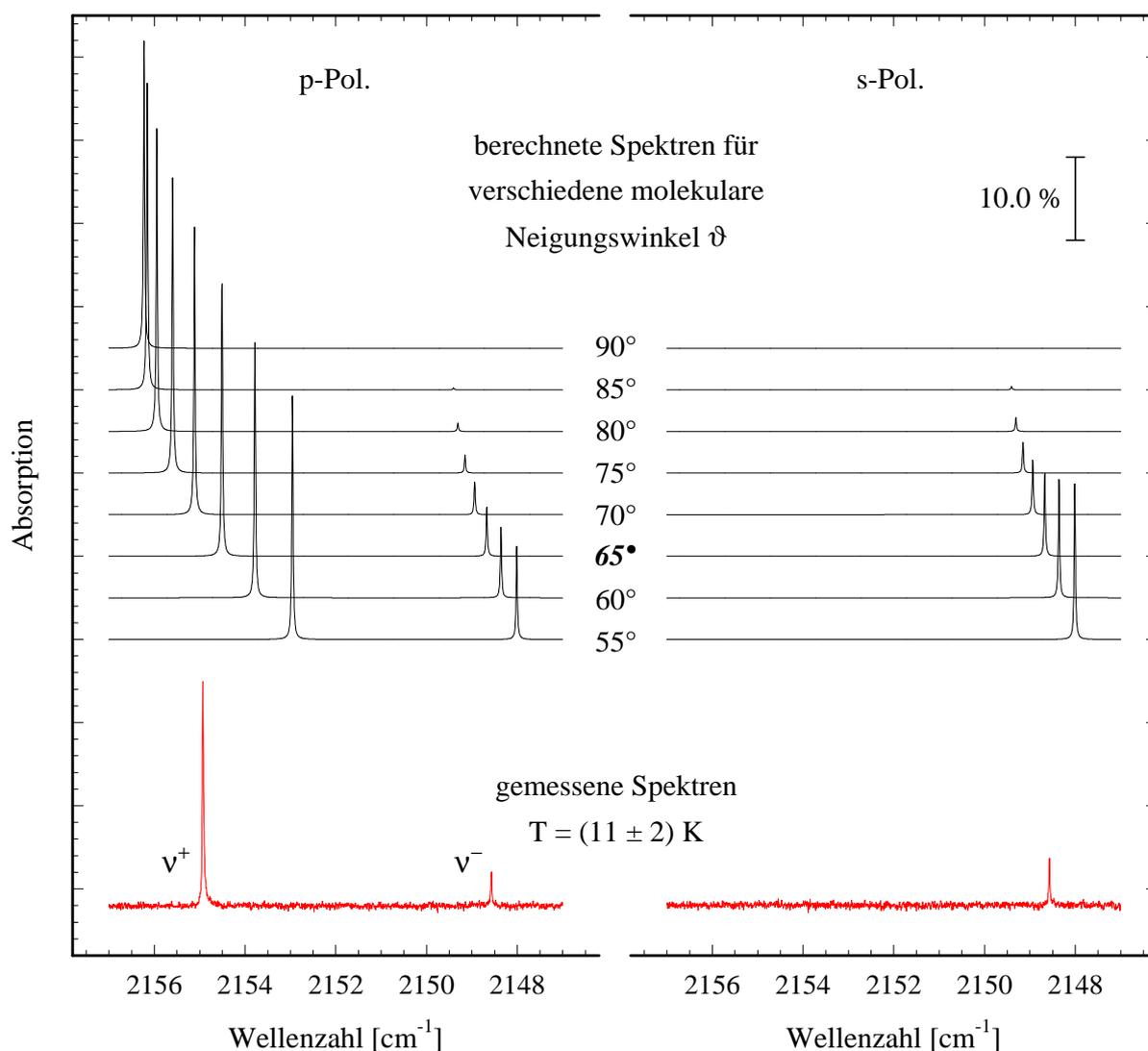


Abb. 7.56: Simulierte und gemessene Spektren der Streckschwingung von reinem  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  auf  $\text{NaCl}(001)$  bei Monolagenbedeckung als Funktion des Neigungswinkels  $\vartheta$ .

Simulation:  $\alpha = 50^\circ$ ,  $2\varphi_0 = 180^\circ$ ,  $\alpha_{\text{vib},x} = 0.053 \text{ \AA}^3$ ,  $\tilde{\nu}_{0,x} = 2150.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $s = 0.4 \cdot b_0$  ( $b_0 = 3.956 \text{ \AA}$ ),  $\alpha_{\text{el},x} = 2.7 \text{ \AA}^3$ ,  $\alpha_{\text{el},y} = \alpha_{\text{el},z} = 1.6 \text{ \AA}^3$ .

Messung:  $\alpha = 50^\circ \pm 2^\circ$ , instr. Auflösung  $0.005 \text{ cm}^{-1}$  (4-Term-Blackman-Harris),  $T = (11 \pm 2) \text{ K}$  (irrev. Adsorption, Präparation bei ca. 40 K [37]).

Je größer der molekulare Neigungswinkel ist, desto stärker werden die beiden Banden zu höheren Wellenzahlen verschoben. Gleichzeitig wird die Korrelationsfeldaufspaltung größer. Erwartungsgemäß verschwindet  $\nu^-$  bei  $\vartheta = 90^\circ$ . Es zeigt sich, daß in diesem System  $\alpha_{\text{el},x}$  eine starke Abschirmung bzw. Abschwächung des dynamischen elektrischen Feldes in Bezug auf die In-Phase-Mode bewirkt, denn bei Berücksichtigung von  $\alpha_{\text{el},x}$  nimmt die Intensität der  $\nu^+$ -Mode um etwa ein Drittel ab. Ohne generelle Modifikationen lassen sich bei Vernachlässigung von  $\alpha_{\text{el},y}$  und  $\alpha_{\text{el},z}$  die Gln. (4.34) und (4.35) auf das Adsorbat anwenden (daß man mit der Näherung  $\alpha_{\text{el},y} = \alpha_{\text{el},z} = 0$  keinen allzu großen Fehler macht, belegt Abb. 7.57).

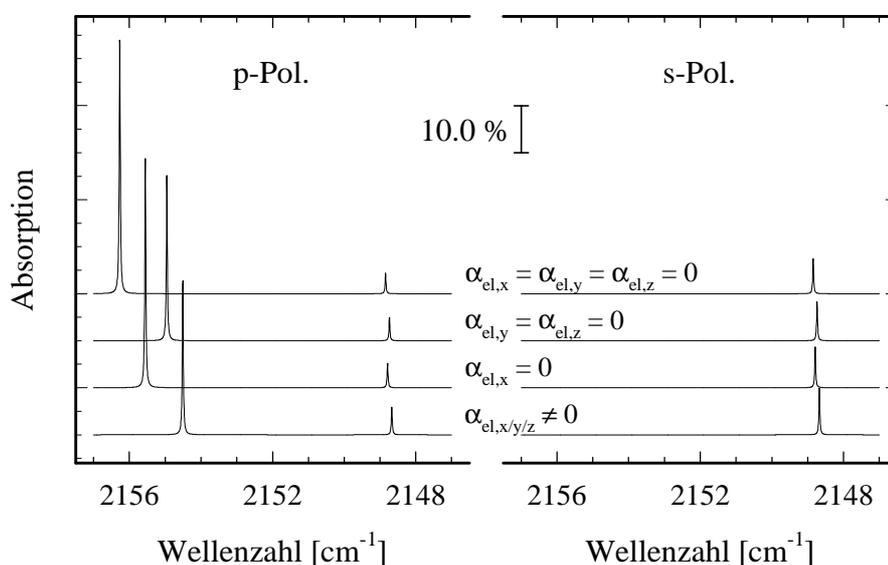


Abb. 7.57: Einfluß der elektronischen Polarisierbarkeit von CO auf die Spektren der Monolage CO-NaCl(001). Das untere Spektrenpaar entspricht den Spektren für  $\vartheta = 65^\circ$  aus Abb. 7.56, für die Berechnung der übrigen Spektren wurden verschiedene Komponenten von  $\tilde{\alpha}_{\text{el}}$  bei ansonsten gleichen Parametern gleich Null gesetzt.

Es folgt, daß hier die Wechselwirkungsmatrix  $(U_{\text{xx}}^{\text{aa}} + U_{\text{xx}}^{\text{ab}})$  für die In-Phase-Mode mit  $0.097 \text{ \AA}^{-3}$  besonders groß ist. Die Wechselwirkungsmatrix  $(U_{\text{xx}}^{\text{aa}} - U_{\text{xx}}^{\text{ab}})$  für die Außer-Phase-Mode beträgt  $-0.024 \text{ \AA}^{-3}$ . Zum Vergleich seien die Wechselwirkungsmatrizen für die ideale Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) mit den Parametern entsprechend den bei ca. 12 K gemessenen Spektren (vgl. Abschnitt 7.1.1) angeführt:  $(U_{\text{xx}}^{\text{aa}} + U_{\text{xx}}^{\text{ab}}) = -0.010 \text{ \AA}^{-3}$ ,  $(U_{\text{xx}}^{\text{aa}} - U_{\text{xx}}^{\text{ab}}) = 0.008 \text{ \AA}^{-3}$ .

Wie für die Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) wurde zur Simulation der Spektren von Isotopmischungen  $^{12}\text{C}^{16}\text{O} / ^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  in der Monolage auf NaCl(001) die CPA-Theorie angewendet. Als Berechnungsparameter dienten die von *Kampshoff* [29] ermittelten Werte. Auch hier konvergierte die iterativ berechnete mittlere Polarisierbarkeit für hohe Konzentrationen des

betrachteten Isotopomers in bestimmten Wellenzahlintervallen nicht. In Abb. 7.58 ist daher eine Serie von mittels CPA-Theorie berechneten Spektren der Streckschwingung von CO auf NaCl(001) für s- und p-Polarisation im Bereich mittlerer Konzentrationen dargestellt. Sehr gut ist das im Experiment [36,41] beobachtete Zusammenlaufen der Dublettbanden in der Nähe von  $\tilde{\nu}_{0,x} = 2150.7 \text{ cm}^{-1}$  mit kleiner werdendem Mischungsanteil  $x(^{12}\text{C}^{16}\text{O})$  nachzuvollziehen. Bemerkenswert ist, daß die Komponenten des Dubletts bis hin zu sehr geringen Konzentrationen voneinander zu unterscheiden sind. In der Mischung findet zwar eine Linienverbreiterung statt, diese fällt jedoch, absolut betrachtet, bei weitem nicht so stark aus wie in der Mischung  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2 / ^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  auf NaCl(001). Auffällig ist dagegen die Asymmetrie der Banden.

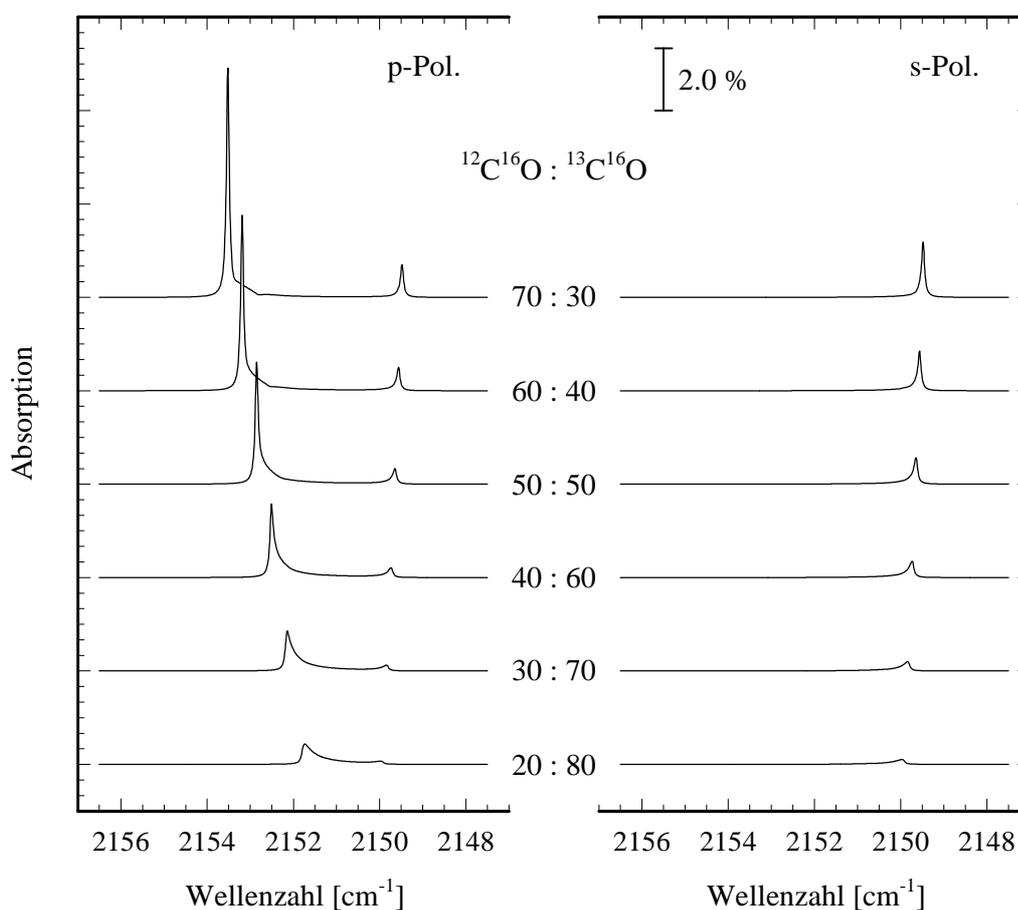


Abb. 7.58: Berechnete Spektren der Streckschwingung der Monolage CO-NaCl(001) für verschiedene Isotopomerenmischungen  $^{12}\text{C}^{16}\text{O} / ^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  unter Anwendung der CPA-Theorie (Transmissionsgeometrie, s- und p-Pol.,  $\alpha = 50^\circ$ ,  $\vartheta = 65^\circ$ ,  $2\phi_0 = 180^\circ$ , d.h. „antiferroelektrische“ Struktur,  $\alpha_{\text{vib},x} = 0.048 \text{ \AA}^3$ ,  $\tilde{\nu}_{0,x} = 2150.7 \text{ cm}^{-1}$ ).

Im Experiment trifft die Aussage hinsichtlich der geringen Halbwertsbreiten lediglich auf die bei tiefsten Temperaturen gemessenen Spektren zu, bei Temperaturerhöhung üben offenbar andere Prozesse wie Dephasing oder die in dem System beobachtete kontinuierliche 2D-

Phasenumwandlung einen erheblichen Einfluß auf die Linienformen aus [29,34,36,41,320,324]. Die mit steigender Temperatur stattfindende kontinuierliche 2D-Phasenumwandlung äußert sich in den LEED-Bildern des Adsorbats in einer allmählichen Verringerung der Spitzenintensität der zusätzlichen Beugungsreflexe der kommensurablen  $p(2\times 1)$ -Überstruktur bei gleichzeitiger Vergrößerung der Halbwertsbreite, so daß schließlich scheinbar das Beugungsbild einer  $(1\times 1)$ -Struktur übrigbleibt [37,364]. Dieser Befund wird von *Schimmelpfennig* [364] als „Umklappen“ von Domänenwänden und die damit verbundene Verkleinerung der mittleren Domänengröße gedeutet. In den IR-Spektren verschwindet bei Temperaturerhöhung die Absorption der Außer-Phase-Mode  $\nu^-$  [34,36], was als ein Aufrichten der Moleküle interpretiert werden kann. Da jedoch die integrale Intensität der  $\nu^+$ -Absorption nahezu konstant bleibt und außerdem der tatsächliche Peakshift nicht mit dem für eine Vergrößerung von  $\vartheta$  berechneten Shift nach Abb. 7.56 korrespondiert, ist eine andere Erklärung wahrscheinlich. *Grunwald* [37] und *Wildt* [328] diskutieren die thermische Anregung äußerer Moden, speziell einer frustrierten Rotation um eine Achse senkrecht zur Oberfläche. Auf Basis der Vierfachsymmetrie der NaCl(001)-Oberfläche und unter Berücksichtigung des prinzipiellen Verlaufs der lateralen statischen Wechselwirkungen mit  $\varphi_0$  wird von den Autoren für die adsorbierten CO-Moleküle ein einfaches Adsorptionspotential als Funktion von  $\varphi_0$  mit vier lokalen Minima entwickelt, dessen Energieniveaus anhand einer *Boltzmann*-Statistik besetzt werden. Die Verteilung wird auf die Moleküle in einem adsorbierten CO-Cluster übertragen, anschließend werden die Spektren des Clusters berechnet. Der beschriebenen Vorgehensweise entsprechen in vereinfachter Form die in Abschnitt 7.1.6 vorgestellten Rechnungen, bei denen die Parameter  $\vartheta$  und  $\varphi_0$  mit unterschiedlich breiten *Gauß*-Verteilungen belegt wurden. Abb. 7.59 zeigt analog eine Serie von simulierten Spektren der Monolage CO-NaCl(001) in s- und p-Pol. als Funktion der Streuung  $\sigma_\varphi$  einer bimodalen *Gauß*-Verteilung des Azimuthwinkels  $\varphi$  um die Mittelwerte  $\bar{\varphi} = \pm 90^\circ$ .

Um signifikante Veränderungen gegenüber den für  $\sigma_\varphi = 0^\circ$  berechneten Spektren der CO-Monolage hervorzurufen, muß man sehr viel größere Standardabweichungen einsetzen als im System CO<sub>2</sub>-NaCl(001) (für  $f(\varphi)$  s. Abb. A.12). Ab dem Spektrenpaar für  $\sigma_\varphi = 20^\circ$  beobachtet man eine Verbreiterung der  $\nu^-$ -Absorption, während anders als in den experimentellen Spektren bei Temperaturerhöhung die Breite der  $\nu^+$ -Absorption praktisch konstant bleibt (Abb. 7.60, links). Beide Absorptionen shiften zu höheren Wellenzahlen. Im Gegensatz zur Messung in Abhängigkeit von der Temperatur ist der Shift von  $\nu^+$  bei der Simulation in Abhängigkeit von  $\sigma_\varphi$  etwas größer als derjenige von  $\nu^-$  (Abb. 7.60, rechts). Die Befunde lassen vermuten, daß für eine realistische Anpassung an gemessene Spektren auch eine statistische Variation von  $\vartheta$  zu berücksichtigen ist.

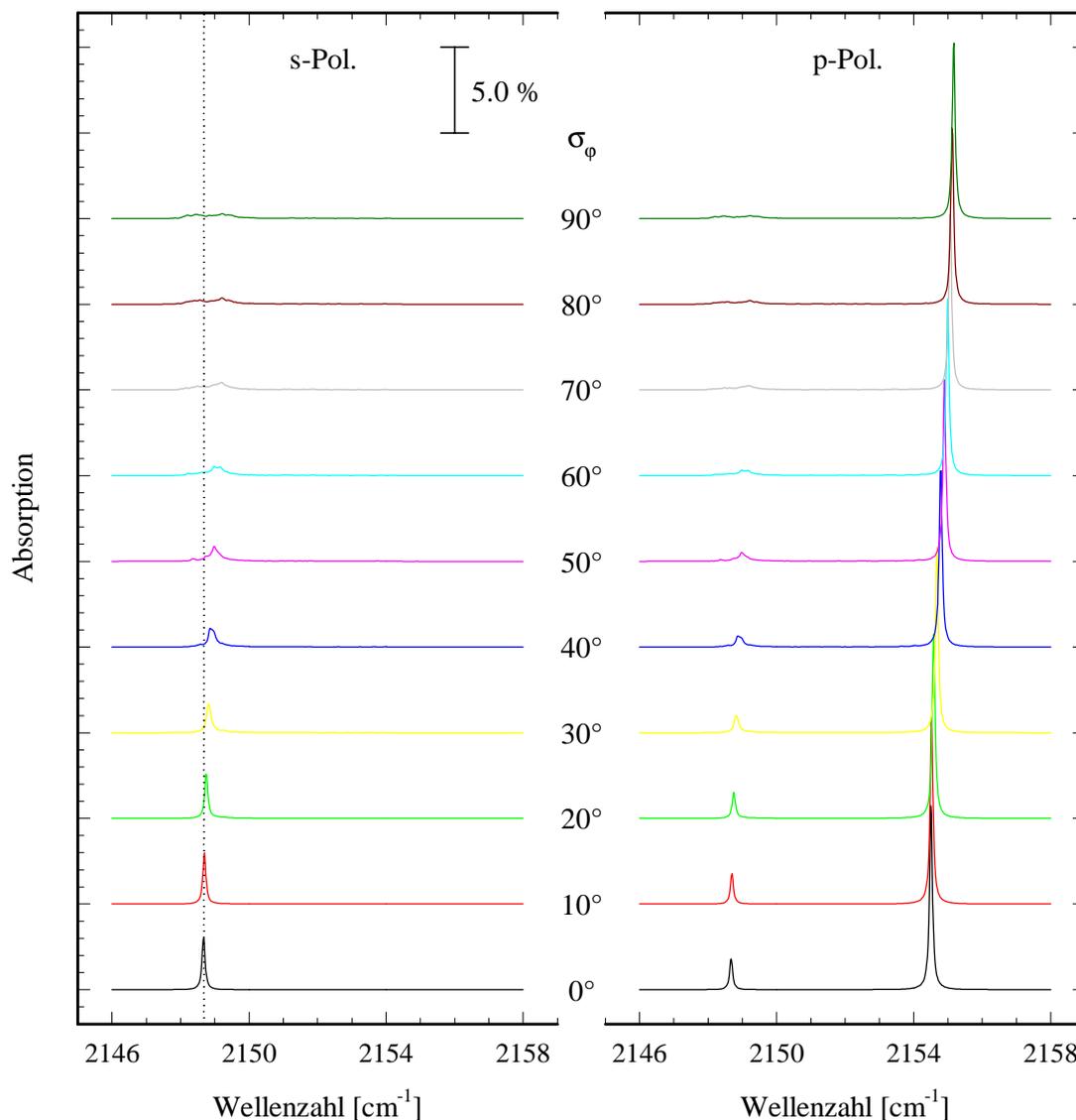


Abb. 7.59: Simulierte Spektren der Streckschwingung der Monolage  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ -NaCl(001) als Funktion der Standardabweichung  $\sigma_\varphi$  der Gauß-Verteilung des Azimutwinkels  $\varphi_0$  der adsorbierten Moleküle (Transmissionsgeometrie,  $\alpha = 50^\circ$ , s- und p-Pol.). Zugrunde gelegt wurde ein CO-Cluster aus  $20 \times 20$  Molekülen („zyklische Randbedingung“,  $\vartheta = 65^\circ$ , übrige Berechnungsparameter entsprechend Abb. 7.56).

Das Auftreten von Peakshifts trotz der Konstanz des Mittelwertes  $\bar{\varphi}_0$  stellt einen qualitativen Unterschied zu den Ergebnissen der theoretischen Untersuchungen an der Monolage  $\text{CO}_2$ -NaCl(001) dar. Der Effekt wird jedoch verständlich, wenn man bedenkt, daß bei der gegebenen Adsorbatsymmetrie der Winkel  $2\varphi_0$  zwischen den Projektionen der Moleküle in der Elementarzelle auf die Oberfläche mit  $\varphi_0 = 90^\circ$  den größtmöglichen effektiven Wert annimmt (ein Wert  $2\varphi_0 > 180^\circ$  ist äquivalent zu dem Wert  $360^\circ - 2\varphi_0$ ). Ist  $\varphi_0$  statistisch um den Mittelwert  $\bar{\varphi}_0 = 90^\circ$  verteilt, so entspricht das effektiv einer Verkleinerung des mittleren Wertes von  $2\varphi_0$ . Trotzdem kommt es nicht zu einer Absorption der In-Phase-Mode  $\nu^+$  in s-Polarisation.

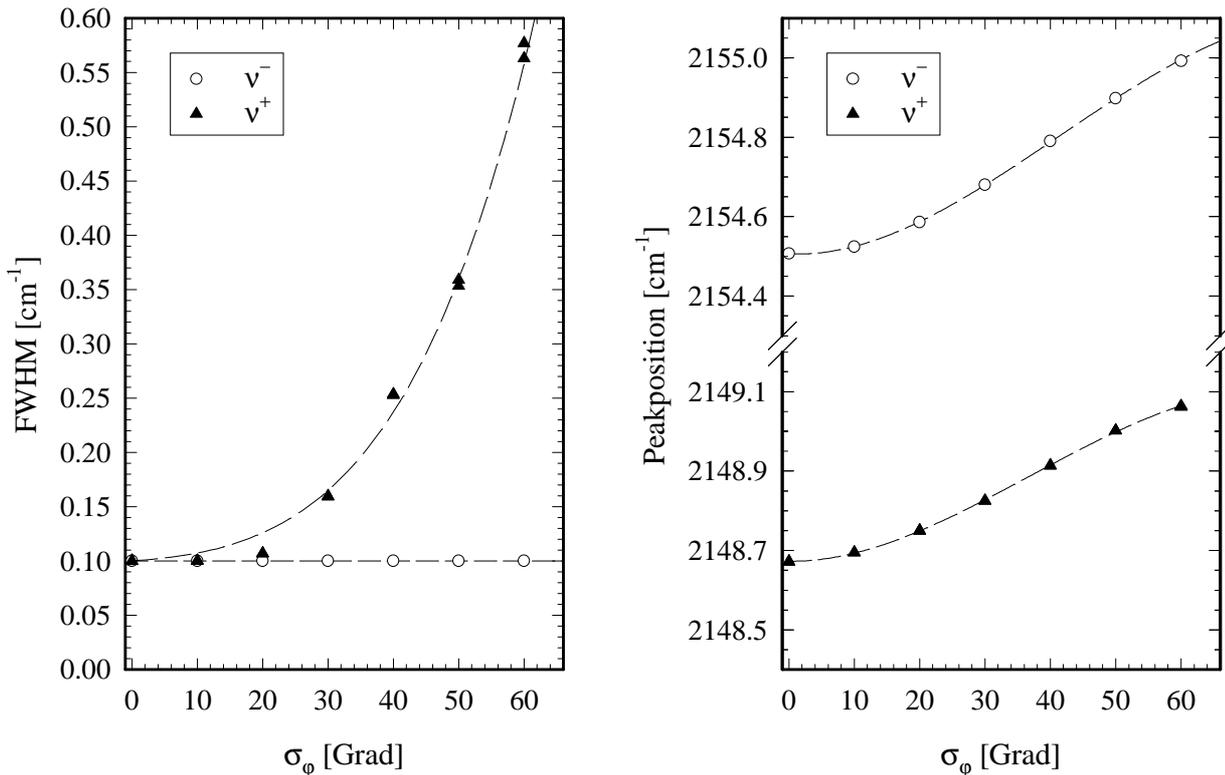


Abb. 7.60: Halbwertsbreiten (links) und Peakpositionen (rechts) aus den berechneten Spektren der Streckschwingung der Monolage  $^{12}\text{C}^{16}\text{O-NaCl}(001)$  in Abb. 7.59 als Funktion der Standardabweichung  $\sigma_\varphi$  der Gauß-Verteilung des Azimutwinkels  $\varphi_0$  der adsorbierten Moleküle (Transmissionsgeometrie,  $\alpha = 50^\circ$ , s- und p-Pol.).

Der CO-Festkörper tritt in zwei verschiedenen Modifikationen auf. Unterhalb einer Temperatur von 61.55 K ist das sog.  $\alpha$ -CO thermodynamisch stabil. Die Raumgruppe der Struktur ist  $\text{P2}_1\text{3-T}^4$  [329,330]. Die Elementarzelle enthält vier CO-Moleküle auf den Positionen einer kubisch flächenzentrierten Packung. Die Gitterkonstante bei 20 K beträgt nach [331]  $a_0 = 5.64 \text{ \AA}$  entsprechend einer Dichte von  $1.04 \text{ g/cm}^3$  und weicht damit um weniger als 1 % von derjenigen des NaCl bzw. um weniger als 2 % von derjenigen des festen  $\text{CO}_2$  bei der gleichen Temperatur ab. Die Anordnung der Molekülachsen innerhalb der kubischen Elementarzelle ist analog derjenigen von festem  $\text{CO}_2$ , d.h. jedes CO-Molekül ist entlang einer der vier Raumdiagonalen des ihm zugeordneten Teilwürfels innerhalb der EZ ausgerichtet, wobei die Kopf/Schwanz-Orientierung nach [332-334] statistisch ist. Daher sollten die Spektren der Streckschwingung von  $\alpha$ -CO mit denen der  $\nu_3$ -Schwingung von festem  $\text{CO}_2$  qualitativ vergleichbar sein. Tatsächlich beobachtet man am dreidimensional quasi unendlich ausgedehnten CO-Festkörper eine einzelne Absorption bei  $2138.44 \text{ cm}^{-1}$  ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  [335]). Bei  $T = 61.55 \text{ K}$  geht das kubische  $\alpha$ -CO in hexagonal dichtest gepacktes  $\beta$ -CO über, in welchem die Moleküle keine feste räumliche Orientierung haben (Gitterkonstanten  $a_0 = 4.12 \text{ \AA}$  und  $c_0 = 6.80 \text{ \AA}$  [331]).

Die Spektren von CO-Multischichten auf NaCl(001) bei  $T = 13$  K werden nach [40,41] für  $\theta \geq 3.5$  ML von zwei polarisationsabhängigen Absorptionen bei  $2138.9$  und  $2142.6$   $\text{cm}^{-1}$  dominiert. Die Polarisationsabhängigkeit der niederfrequenten Bande deutet auf ein zur Oberfläche paralleles, die Polarisationsabhängigkeit der hochfrequenten Bande auf ein zur Oberfläche senkrechtes dynamisches Dipolmoment hin. Diese spektrale Gestalt ist analog zu der in Abschnitt 7.1.9 beschriebenen von  $\text{CO}_2$ -Multischichten auf NaCl(001). Nach *Ewing et al.* [285,336] handelt es sich bei dem Dublett um das Resultat der Aufspaltung der kollektiven im idealen  $\alpha$ -CO-Festkörper dreifach entarteten Streckschwingung (Rasse T) in eine zweifach entartete „transversale“ (Rasse E) und eine nicht entartete „longitudinale optische Mode“ (Rasse A) aufgrund des Symmetriebruchs senkrecht zur Adsorbensoberfläche. Die Aufspaltung wurde von *Fox* und *Hexter* [337] vorausgesagt und von *Zumofen* [338] in guter Übereinstimmung zum Experiment zu  $4.6$   $\text{cm}^{-1}$  berechnet. Mit wachsender Belegung werden die ursprünglichen Absorptionen der CO-Monolage bei ca.  $2155$  und  $2149$   $\text{cm}^{-1}$  langsam schwächer. Gleichzeitig wächst eine Absorption bei  $2153.6$   $\text{cm}^{-1}$  und geht allmählich in die Sättigung. Die Bande, die der unteren Adsorbatschicht zugeschrieben wird, ist sowohl in p- als auch in s-Polarisation zu erkennen, das  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis entspricht dem Neigungswinkel  $\vartheta = 58^\circ \pm 2^\circ$  relativ zur Oberfläche [41]. *Suhren* führt zwei mögliche Ursachen für das Verschwinden der Monolagenbanden und die Ausbildung der Bande bei  $2153.6$   $\text{cm}^{-1}$  an: Entweder es verändert sich die Struktur innerhalb der unteren Schicht durch Adsorption von zusätzlichem CO, oder die dynamische Schwingungskopplung wird entscheidend modifiziert. In jedem Fall ist die Ausbildung der CO-Multischichten auf NaCl(001) konsistent mit einem *Stranski-Krastanov*-Wachstum.

Um die Spektren von CO-Multischichten zu simulieren, wurde wie bei  $\text{CO}_2$ -NaCl(001) vereinfachend angenommen, daß die untere Schicht die Struktur der Monolage nach Abb. 7.55 hat, während die Schichten darüber den Lagen des  $\alpha$ -CO-Festkörpers parallel zur (001)-Ebene entsprechen, so daß eine  $p(2 \times 2)$ -Struktur wie in Abb. 7.51 resultiert. Der Neigungswinkel der Moleküle in der unteren Schicht ist somit gleich  $65^\circ$ , der Neigungswinkel der Moleküle in den Festkörperschichten gleich  $35.26^\circ$ . Als weitere Berechnungsparameter für die untere Adsorbatschicht wurden die von *Kampshoff* [29] ermittelten Werte ( $\alpha_{\text{vib},x} = 0.048 \text{ \AA}^3$ ,  $\tilde{\nu}_{0,x} = 2150.7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\tilde{\nu}_{0,x} = 0.1 \text{ cm}^{-1}$ ) eingesetzt, für die darüber liegenden Festkörperschichten wurden die Parameter  $\alpha_{\text{vib},x} = 0.048 \text{ \AA}^3$ ,  $\tilde{\nu}_{0,x} = 2138.2 \text{ cm}^{-1}$  und  $\Delta\tilde{\nu}_{0,x} = 1.0 \text{ cm}^{-1}$  gewählt. Die Ergebnisse der Simulationen sind in Abb. 7.61 für acht verschiedene Bedeckungen dargestellt.

Wie die experimentellen Spektren enthalten die berechneten CO-Multschichtenspektren ab einer Bedeckung  $\theta = 5$  ML zwei Multischichtenabsorptionen, deren Polarisationsabhängig-

keiten ein zur Oberfläche paralleles und ein zur Oberfläche senkrechtes dynamisches Dipolmoment anzeigen. Die Peakpositionen sind (bei großen Bedeckungen) 2137.0 und 2140.9  $\text{cm}^{-1}$ , d.h. die Aufspaltung ist nur um 0.2  $\text{cm}^{-1}$  größer als die der Multischichtenabsorptionen im Experiment. Um eine bessere Übereinstimmung mit den absolut gemessenen Peakpositionen zu erzielen, muß für die CO-Moleküle in den oberen Schichten offenbar eine um etwa 1.8  $\text{cm}^{-1}$  größere Singleton-Wellenzahl eingesetzt werden.

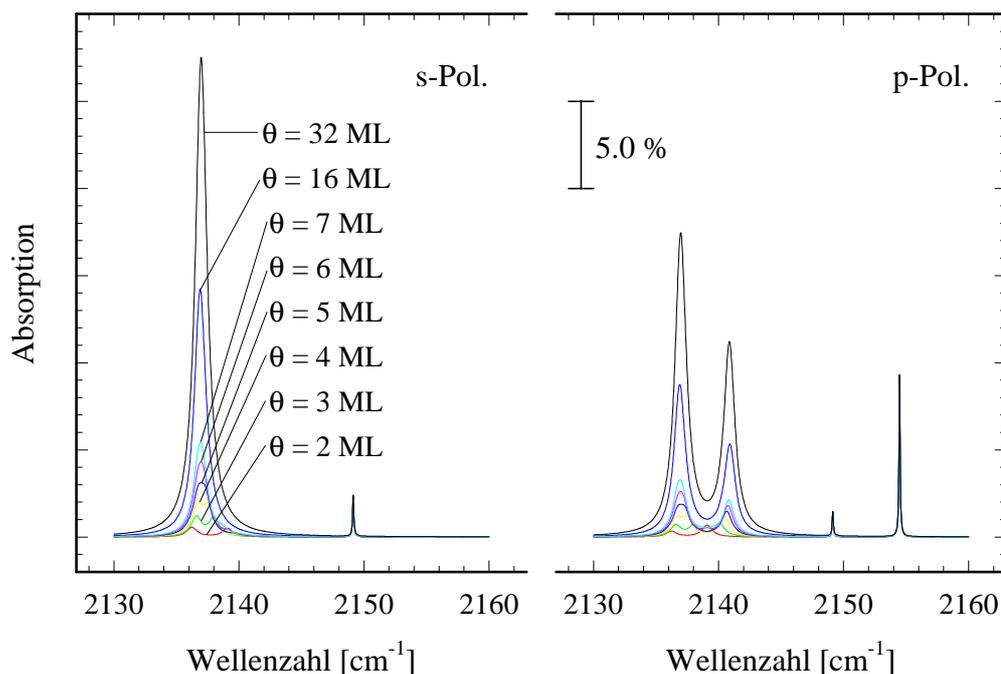


Abb. 7.61: Simulierte Spektren der Streckschwingung von CO-Multischichten auf NaCl(001) für verschiedene Bedeckungen (Transmissionsgeometrie,  $\alpha = 50^\circ$ , s- und p-Pol.). Die untere Schicht entspricht der  $p(2 \times 1)$ -Monolage in Abb. 7.55, die Schichten darüber entsprechen den Lagen des  $\alpha$ -CO-Festkörpers parallel zur (001)-Ebene, so daß eine  $p(2 \times 2)$ -Struktur resultiert (übrige Berechnungsparameter im Text).

Das Dublett der ursprünglichen Monolage verändert sich durch das zusätzlich adsorbierte CO nicht. Das ist ein Indiz dafür, daß nicht eine Veränderung der dynamischen Dipolkopplung, sondern eine Veränderung der Struktur innerhalb der unteren Adsorbatschicht für das Auftreten der Einzelabsorption bei 2153.6  $\text{cm}^{-1}$  verantwortlich ist. Eine einzelne Absorption wird genau dann zu beobachten sein, wenn alle dazu beitragenden CO-Moleküle den gleichen Neigungswinkel  $\vartheta$  und den gleichen Azimutwinkel  $\varphi$  haben [40]. Um die Struktur der CO-Multischichten auf NaCl(001) genauer zu bestimmen, sind weitere systematische theoretische Untersuchungen erforderlich.

## 7.2.2 Das System $\text{HN}_3\text{-NaCl}(001)$

Das System  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(001)$  ist das komplizierteste der in diesem Abschnitt behandelten Adsorbate. Die wenigen bislang durchgeführten Untersuchungen von *Paszkiwicz* und *Oppermann* [47,48,167,339] deuten darauf hin, daß es sich wie bei  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  und  $\text{CO-NaCl}(001)$  um ein Physisorbat mit vergleichsweise hochgeordneter Struktur handelt, deren Elementarzellen zwei energetisch inäquivalente Paare von energetisch äquivalenten, jedoch translatorisch inäquivalenten  $\text{HN}_3$ -Molekülen pro Adsorbatelementarzelle enthalten, so daß eine ausgeprägte langreichweitige Schwingungskopplung erfolgen kann. Hier soll abermals nur kurz auf die wichtigsten experimentellen Ergebnisse sowie auf die zur Strukturoptimierung und zu einigen speziellen Aspekten durchgeführten Spektrensimulationen eingegangen werden.

$\text{HN}_3$  ist ein vieratomiges planares, nichtlineares Molekül (Punktgruppe  $C_s$ ). Es hat folglich sechs Normalschwingungen, die alle infrarotaktiv sind [340]. Die im IR-Spektrum intensivste bzw. am besten zu beobachtende Schwingung ist die  $\nu_2$  (entspricht der asymmetrischen Streckschwingung der näherungsweise linearen N-N-N-Kette, vgl. Abb. 7.63, Absorptionswellenzahl in der Gasphase  $2140.3\text{ cm}^{-1}$ ). Von entscheidender Bedeutung für die entstehende Adsorbatstruktur dürfte das Bestreben des Moleküls sein, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Die Absorptionen der H-N-Valenzschwingung ( $\nu_1$ ) sind in den Spektren des Adsorbates dementsprechend (bei höheren Temperaturen) stark verbreitert. Aufgrund seiner starken Reaktivität ist  $\text{HN}_3$  chemisch relevant. Im Adsorbat ist mit der photochemisch induzierten Dissoziation in  $\text{N}_2$  und  $\text{HN}^{\bullet}$  zu rechnen. Letzteres reagiert mit nicht dissoziiertem  $\text{HN}_3$  weiter und bildet schließlich  $\text{NH}_4^+\text{N}_3^-$ .

Jüngste LEED-Messungen von *Oppermann* zeigen bei  $T \approx 120\text{ K}$  für die Sättigungsphase des  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(001)$ , die auch als Monolage bezeichnet wird und offenbar in großen Inseln aufwächst, eine kommensurable  $p(2 \times 2)$ -Überstruktur an [48,167]. Die quadratischen Elementarzellen haben somit nach den Angaben aus Tab. 3.3 bei  $80\text{ K}$  eine Kantenlänge von  $7.913\text{ \AA}$  und sind in  $\langle 110 \rangle$ - bzw.  $\langle \bar{1} 10 \rangle$ -Richtung des Kristalls orientiert. Die Fläche einer Elementarzelle ist doppelt so groß wie in der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$ . Es konnte bisher nicht abschließend geklärt werden, ob eine Gleitspiegelebene oder ein anderes Symmetrieelement vorhanden ist, da in diesem Fall wegen des Vorliegens der  $p(2 \times 2)$ -Struktur mit quadratischen Elementarzellen die bei einer Domänensorte fehlenden LEED-Spots von der anderen Domänensorte erzeugt würden. Die für die Auswertung der LEED-Experimente angenommene Domänengleichverteilung wurde im IR-Experiment mit  $\alpha = 0^\circ$  in erster Näherung bestätigt [48].

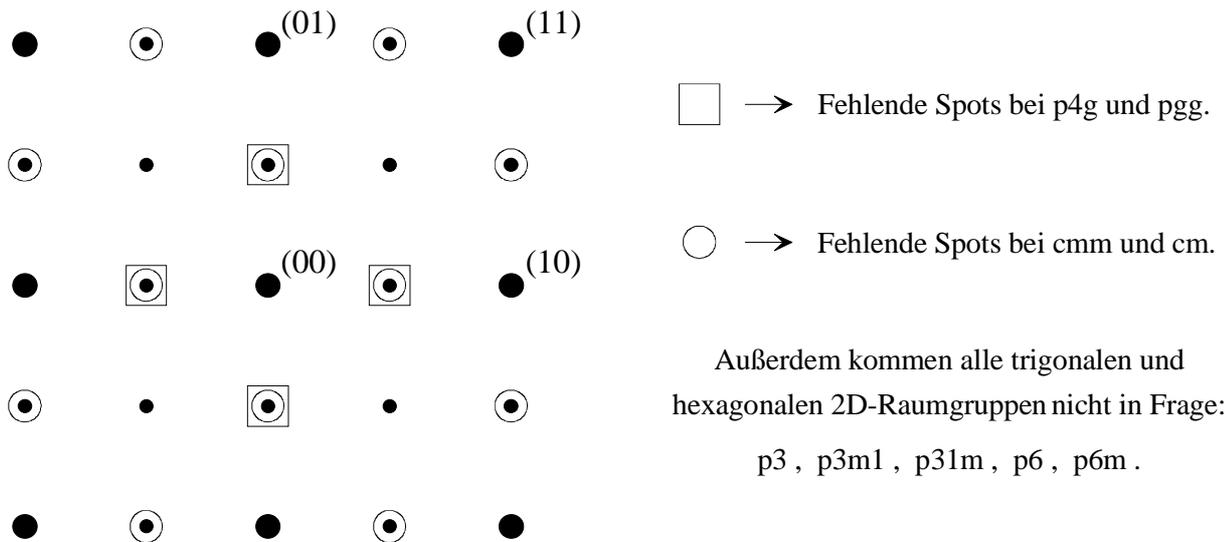


Abb. 7.62: Schematisches Beugungsbild des Adsorbates  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(001)$  bei Sättigungsbelegung, abgeleitet aus mit einem SPA-LEED-Gerät bei ca. 120 K durchgeführten LEED-Experimenten (nach [48]). Die großen gefüllten Kreise entsprechen den Beugungsreflexen der unbedeckten  $\text{NaCl}(001)$ -Oberfläche, die kleinen gefüllten Kreise stellen die zusätzlichen halbzahligen Spots der  $p(2 \times 2)$ -Überstruktur dar. Die leeren Kreise und Quadrate bezeichnen Reflexe, die bei bestimmten Symmetrien fehlen würden.

In den IR-Spektren der  $\nu_2$ -Schwingung der Monolage  $\text{H}^{14}\text{N}_3\text{-NaCl}(001)$  (s. Abb. 7.63) findet man ein gut ausgeprägtes, polarisationsabhängiges Quartett [47,48]. Es müssen also mindestens vier Moleküle in der Elementarzelle enthalten sein. Bei Isotopomerenmischungsexperimenten beobachtet man, daß bei Isotopenverdünnung jeweils zwei der Quartettbanden (A und B sowie C und D) zusammenlaufen, so daß zwei unterschiedliche Singleton-Wellenzahlen ( $\tilde{\nu}_{0a} \approx 2156.9 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu}_{0b} \approx 2149.7 \text{ cm}^{-1}$ , vgl. [47]) folgen. Damit gibt es in der Elementarzelle zwei energetisch inäquivalente Gruppen mit mindestens zwei Molekülen auf energetisch äquivalenten, aber translatorisch inäquivalenten Plätzen. Die vier Banden entsprechen stark vereinfacht zwei verschiedenen Korrelationsfelddoublets. Da die Singleton-Wellenzahlen der beiden Molekülgruppen nur um  $7.5 \text{ cm}^{-1}$  voneinander abweichen, ist allerdings eine relativ starke dynamische Dipol/Dipol-Kopplung zwischen den beiden  $\text{HN}_3$ -Spezies zu erwarten. Die Dichte von kondensiertem  $\text{HN}_3$  ist mit  $1.127 \text{ g/cm}^3$  [340] etwas kleiner als die Dichte von festem  $\text{CO}_2$  ( $1.69 \text{ g/cm}^3$  bei 80 K, vgl. Tab. 3.2). Die Molmassen der beiden Substanzen sind fast identisch ( $43 \text{ g/mol}$  für  $\text{HN}_3$  gegenüber  $44 \text{ g/mol}$  für  $\text{CO}_2$ ). Folglich sollten die  $\text{HN}_3$ -Moleküle im Adsorbat auf  $\text{NaCl}(001)$  einen vergleichbaren oder größeren Platzbedarf als die  $\text{CO}_2$ -Moleküle haben, weshalb es vernünftigerweise erscheint, genau vier  $\text{HN}_3$ -Moleküle pro Adsorbatelementarzelle anzunehmen. Diese Annahme ist konsistent mit den Ergebnissen der von Paszkiewicz durchgeführten Dosierungsexperimente [47].

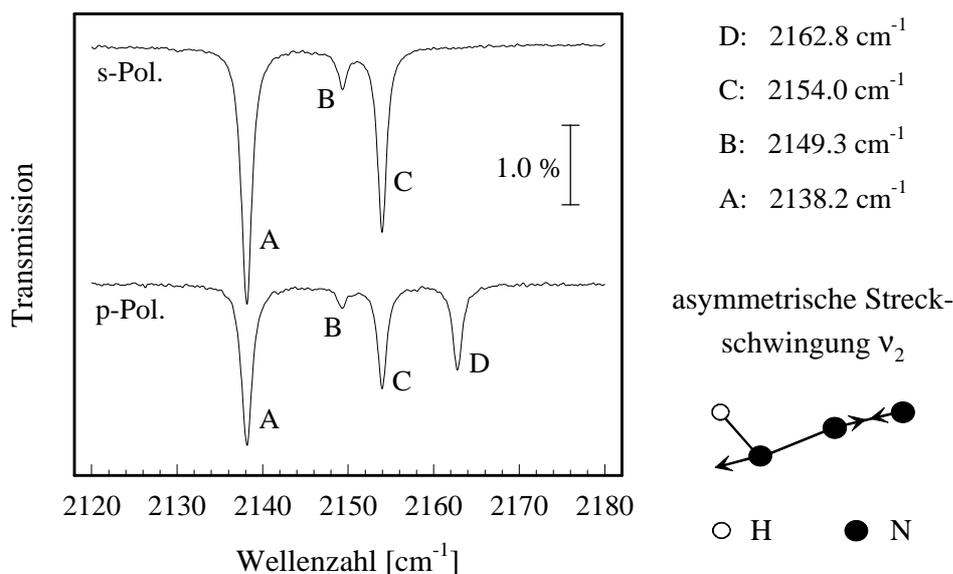


Abb. 7.63: IR-Spektren der asymmetrischen  $\nu_2$ -Streckschwingung von  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(001)$  bei Sättigungsbedeckung und  $T = (120 \pm 3) \text{ K}$  (Transmissionsgeometrie, s- und p-Polarisation,  $\alpha = 50^\circ \pm 2^\circ$ , instr. Auflösung  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ , Präparation mittels Kapillardosierung auf beiden Seiten eines im UHV bei ca. 80 K gespaltenen NaCl-Einkristalls (nach [48])).

Anhand der Polarisationsabhängigkeit der Banden in den  $\nu_2$ -Spektren der Abb. 7.63 kann man unter Berücksichtigung der in Abschnitt 4.4 vorgestellten Überlegungen ungefähre Aussagen bzgl. der Orientierung der Übergangsdipolmomente bzw. der Moleküle selbst machen (als Molekülrichtung wird hier die Richtung des  $\nu_2$ -Übergangsdipolmomentes eines isolierten  $\text{HN}_3$ -Moleküls bezeichnet, welche näherungsweise gleich der Richtung der N-N-N-Kette ist). Die Quartettbande bei  $2162.8 \text{ cm}^{-1}$  (Bande D) ist nur mit s-polarisierter Strahlung zu sehen bzw. hat bei p-Polarisation eine äußerst geringe Intensität. Das Übergangsdipolmoment ist folglich (nahezu) senkrecht zur Oberfläche orientiert. Zum gleichen Korrelationsfelddublett wie Bande D gehört nach den Isotopomerenmischungsexperimenten die Bande C bei  $2154.2 \text{ cm}^{-1}$ . Für das Dipolmoment ergibt sich aus dem  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis ein Neigungswinkel  $\vartheta_C \approx 0^\circ$ . Die Situation entspricht derjenigen im System  $\text{CO-NaCl}(001)$  (s. Abschnitt 7.2.1 [34-36,39]). Die Absorptionen werden (in erster Linie) hervorgerufen von zwei Molekülen (3 und 4) der Spezies I, die mit einem Winkel  $\vartheta$  zur Oberfläche geneigt und antiparallel orientiert sind (Bande D repräsentiert die In-Phase- und Bande C die Außer-Phase-Schwingung, wobei  $2\varphi_0 = 180^\circ$  ist). Für  $\vartheta$  hat Paszkiewicz über eine einfache geometrische Betrachtung unter Vernachlässigung der dynamischen Wechselwirkungen zwischen den  $\text{HN}_3$ -Spezies den Wert  $26^\circ \pm 5^\circ$  bestimmt [47]. Bei Untersuchung der  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnisse der Banden A und B bei  $2138.3$  und  $2149.4 \text{ cm}^{-1}$  findet man, daß die zugehörigen Dipolmomente annähernd parallel zur Kristalloberfläche orientiert sind. Demnach liegen die Moleküle der Spezies II (1 und 2) flach auf der Oberfläche (das betrifft nur die N-N-N-Kette, nicht das daran gebundene H-Atom). Dem

einfachen Modell der Vektor-Addition bzw. -Subtraktion der dynamischen Dipolmomente zufolge sollten sie dabei einen Winkel  $2\varphi_0$  ungleich  $0^\circ$ ,  $90^\circ$  oder  $180^\circ$  einschließen (bei  $2\varphi_0 \approx 90^\circ$  müßten die beiden Absorptionen vergleichbare Intensitäten aufweisen). Nach [47] ist  $2\varphi_0 = 53^\circ \pm 5^\circ$ .

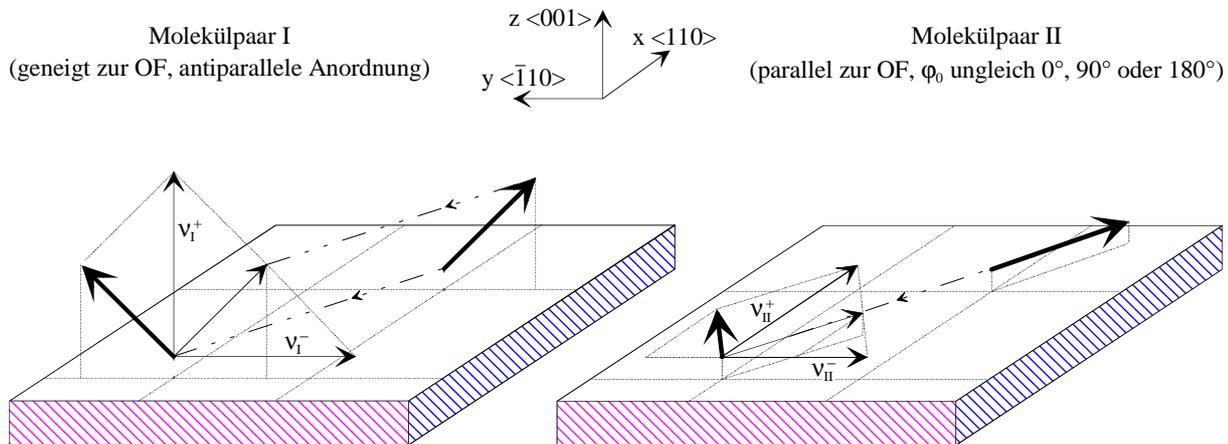


Abb. 7.64: In-Phase- ( $v_I^+$ ,  $v_{II}^+$ ) und Außer-Phase-Moden ( $v_I^-$ ,  $v_{II}^-$ ) der kollektiv schwingenden  $\text{HN}_3$ -Spezies I und II auf der  $\text{NaCl}(001)$ -Oberfläche (OF) bei Sättigungsbedeckung, erhalten durch einfache Vektor-Addition bzw. -Subtraktion der zu den molekularen  $v_2$ -Schwingungen gehörigen induzierten dynamischen Dipolmomente (dicke Pfeile).

Die Zuordnung der Banden zu den auftretenden dynamischen Dipolmomenten wird durch die Ergebnisse von IR-Experimenten bei senkrechtem Strahlungseinfall gestützt [48].

Mit Hilfe der aufgeführten Ergebnisse lassen sich die IR-Spektren der Monolage  $\text{HN}_3$ - $\text{NaCl}(001)$  simulieren, wenn man eine vernünftige Annahme für die Symmetrie der Struktur macht. In Frage kommen nach Berücksichtigung aller experimentellen Befunde (Elektronenbeugung und IR-Spektroskopie) die 2D-Raumgruppen  $pg$ ,  $pm$  und  $pmg$  (Abb. 7.65, s. [191]). Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst wie bei der Monolage  $\text{CO}_2$ - $\text{NaCl}(001)$  die 2D-Raumgruppe  $pg$  (mit einer Gleitspiegelebene als Symmetrieelement) zugrunde gelegt. Um die optimale Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten  $v_2$ -Spektren zu finden, wurden insgesamt 8 Parameter variiert:

- der Neigungswinkel  $\vartheta$  der Moleküle 3 und 4 zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$ ,
- der Azimutwinkel  $\varphi_0$  der Moleküle 1 und 2 zwischen  $0^\circ$  und  $180^\circ$ ,
- die Schwingungspolarisierbarkeiten  $\alpha_{\text{vib},x_a}$  und  $\alpha_{\text{vib},x_b}$  der beiden Molekülpaaire jeweils zwischen  $0.1 \text{ \AA}^3$  und  $0.6 \text{ \AA}^3$  (die y- und z-Komponenten wurden gleich Null gesetzt),
- 4 Strukturparameter zur Beschreibung der Molekülpositionen in der Elementarzelle: a,  $b_1$  und  $b_2$  in der xy-Ebene, s. Abb. 7.66, sowie d als Schwerpunktsabstand der Moleküle verschiedener Spezies voneinander in z-Richtung, d.h. senkrecht zur Oberfläche.

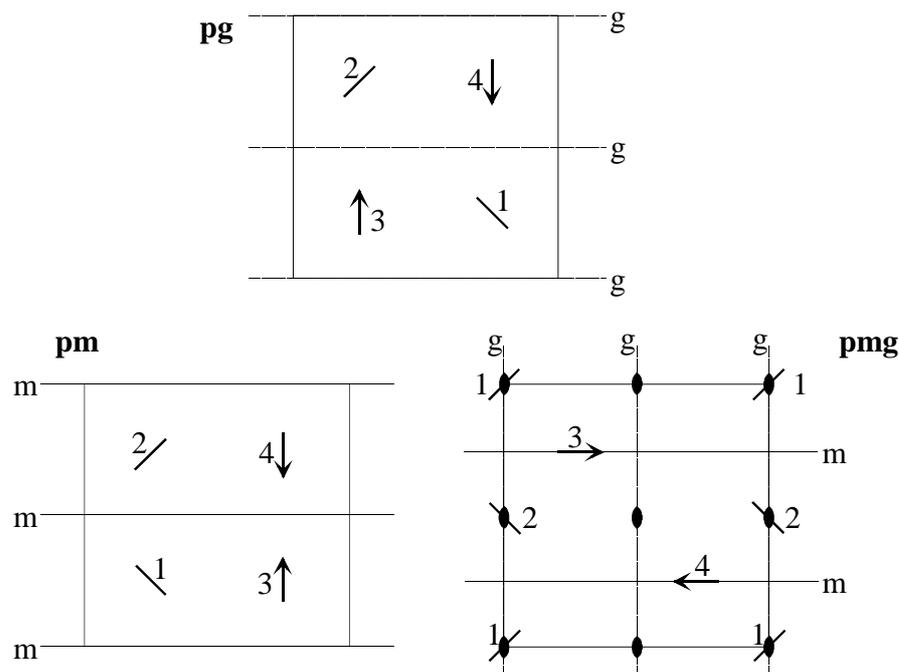


Abb. 7.65: Mögliche Strukturen für die Sättigungsphase (Monolage) im Adsorbat  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(001)$  unter Berücksichtigung der SPA-LEED- und der FTIR-Ergebnisse von Oppermann [48,167] und Paszkiewicz [47,339]. Die vorkommenden Symmetrieelemente sind  $g$  (Gleitspiegelebene),  $m$  (Spiegelebene) und  $C_2$  (zweizählige Drehachse, Symbol  $\blacklozenge$ ).

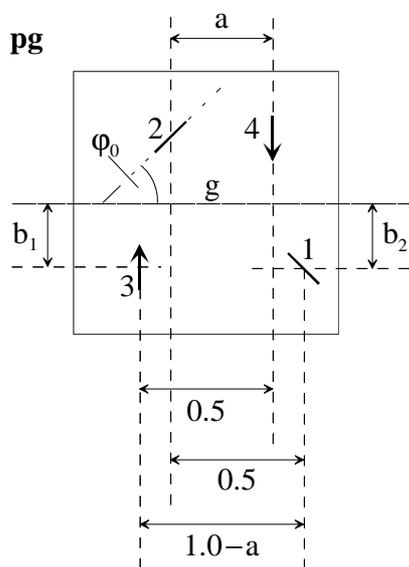


Abb. 7.66:

Definition der für die Spektrensimulationen benötigten Strukturparameter  $a$ ,  $b_1$  und  $b_2$  in Einheiten der Gitterkonstanten  $a_0$  der  $p(2 \times 2)$ -Überstrukturelementarzelle mit  $pg$ -Symmetrie.  $\varphi_0$  beschreibt den Azimutwinkel für das Molekülpaar II. Der vierte, hier nicht veranschaulichte Strukturparameter  $d$  gibt den Schwerpunktsabstand der Moleküle verschiedener Spezies voneinander in  $z$ -Richtung, d.h. senkrecht zur  $\text{NaCl}(001)$ -Oberfläche an.

Da für die Komponenten der elektronischen Polarisierbarkeit  $\tilde{\alpha}_{el}$  keine Literaturwerte zur Verfügung standen, wurden die Werte vom  $\text{CO}_2$  übernommen (vgl. Abschnitt 3.1, Tab. 3.2), worin sicherlich eine bedeutende Fehlerquelle liegt. Für die beiden Singleton-Wellenzahlen wurden die oben genannten Meßwerte eingesetzt. Weiter wurden in Anlehnung an die Messungen die Halbwertsbreitenparameter  $\Delta\tilde{\nu}_{0,xa} = 1.3 \text{ cm}^{-1}$  für die Moleküle 3 und 4 sowie  $\Delta\tilde{\nu}_{0,xb} = 1.5 \text{ cm}^{-1}$  für die Moleküle 1 und 2 gewählt. Angepaßt wurde anhand der Wellenzahlen der Peakmaxima

$\tilde{\nu}_A$  bis  $\tilde{\nu}_D$  und anhand der maximalen Intensitäten  $A_A^{\max}$  bis  $A_D^{\max}$ , denn wie aus Abb. 7.63 hervorgeht, sind insbesondere die Banden B und C des Quartetts nicht vollständig aufgelöst (auf sehr guten NaCl(001)-Oberflächen lassen sich nach [48] bei verbesserter instr. Auflösung noch schärfere Banden detektieren). Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Abb. 7.67 den Meßdaten gegenübergestellt. Die gezeigten Spektren wurden erhalten für die folgenden Parameter ( $a_0 = 7.91 \text{ \AA}$  ist die Gitterkonstante der quadratischen Überstrukturelementarzelle):

- Neigungswinkel der Moleküle 3 und 4 (Spezies 1):  $\vartheta = 45^\circ$ ,
- Winkel zwischen den Molekülen 1 und 2 (Spezies 2):  $2\varphi_0 = 72^\circ$ ,
- Schwingungspolarisierbarkeit der Moleküle 3 und 4:  $\alpha_{\text{vib,xa}} = 0.20 \text{ \AA}^3$ ,
- Schwingungspolarisierbarkeit der Moleküle 1 und 2:  $\alpha_{\text{vib,xb}} = 0.44 \text{ \AA}^3$ ,
- relative Molekülkoordinaten in der Oberflächenebene:
  - Molekül 1:  $x_1 = 0.91 a_0, y_1 = 0.18 a_0$ ,
  - Molekül 2:  $x_2 = 0.41 a_0, y_2 = 0.82 a_0$ ,
  - Molekül 3:  $x_3 = 0.25 a_0, y_3 = 0.36 a_0$ ,
  - Molekül 4:  $x_4 = 0.75 a_0, y_4 = 0.64 a_0$ ,
- Abstand der Spezies voneinander senkrecht zur Oberfläche:  $d = 3.0 \text{ \AA}$ .

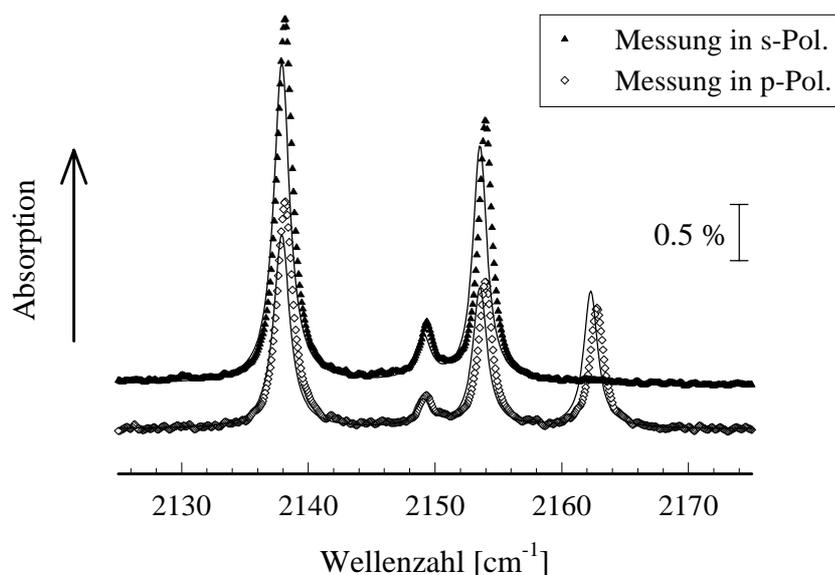


Abb. 7.67: Vergleich von gemessenen (gefüllte und leere Symbole) und berechneten Absorptionsspektren (durchgezogene Linien) der Sättigungsphase  $\text{HN}_3\text{-NaCl(001)}$  für  $\alpha = 50^\circ$  sowie  $s$ - und  $p$ -Polarisation. Die bei  $(120 \pm 3) \text{ K}$  gemessenen Spektren entstammen der Abb. 7.63, die Parameter der berechneten Spektren sind im Text gegeben.

Es fällt die gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Spektren auf. Bei s-Polarisation ist Bande D zu erkennen, obwohl für die Moleküle 3 und 4 ein intermolekularer Winkel  $2\varphi_0$  von  $180^\circ$  vorgegeben wurde. Darin kommt die dynamische Dipol/Dipol-Kopplung zwischen den verschiedenen Molekülspesies zum Ausdruck (s. auch Abb. 7.70).

Es sei auf einige Punkte hingewiesen, die aufzeigen, daß weitere Berechnungen vorzunehmen sind. So scheint der Parameter  $d$  mit etwa  $3 \text{ \AA}$  erheblich zu groß zu sein. Eine Struktur mit großem  $d$  entspräche einer echten  $\text{HN}_3$ -Doppelschicht und müßte anhand von IR-spektroskopisch kontrollierten Adsorptions- bzw. Desorptionsexperimenten nachzuweisen sein, was jedoch nicht der Fall ist. Die Desorptionsenergie von  $43.2 \text{ kJ/mol}$  [47] deutet auf relativ starke Wechselwirkungen zur Unterlage bzw. zu den der Oberfläche nächsten Admolekülen hin und könnte demnach eine Konsequenz von Wasserstoffbrückenbindungen zur Unterlage bzw. zwischen den Admolekülen sein. Intermolekulare Wasserstoffbrücken setzen allerdings vergleichsweise geringe Molekülabstände voraus und sprechen gegen einen zu großen Wert für  $d$ . Die Spektrensimulationen haben gezeigt, daß  $d$  ein entscheidender Parameter im Hinblick auf das Ausmaß der dynamischen Wechselwirkungen zwischen den Molekülpaaren ist. Bei einem Abstand von mehr als  $10 \text{ \AA}$  kann man das simulierte Spektrum als Addition der Spektren von zwei getrennten Molekülpaaren betrachten. Für  $d \approx 0 \text{ \AA}$  kommt es demgegenüber zu Peakverschiebungen von bis zu  $19 \text{ cm}^{-1}$  (vgl. Abb. 7.69). Bemerkenswert ist der signifikante Unterschied zwischen den bei der Spektralanpassung bestimmten Schwingungspolarisierbarkeiten  $\alpha_{\text{vib},xa}$  und  $\alpha_{\text{vib},xb}$ . Besonders der Wert für die Molekülspesies II ist sehr groß im Vergleich zum von *Paszkiwicz* abgeleiteten Gasphasenwert ( $\alpha_{\text{vib},x} = 0.201 \text{ \AA}^3$  [47]), was auf starke Wechselwirkungen mit den Ionen der Oberfläche hinweist; die Moleküle 1 und 2 sollten sich demnach dichter an der Oberfläche befinden als die Moleküle 3 und 4. Diese Vermutung wird gestützt durch die Ergebnisse der von *Oppermann* ausgeführten Experimente zur Koadsorption von CO auf der vollen  $\text{HN}_3$ -Schicht auf  $\text{NaCl}(001)$ . Danach werden die Banden C und D infolge von Wechselwirkungen mit anwesenden CO-Molekülen, die offenbar senkrecht zur Oberfläche oberhalb der  $\text{HN}_3$ -Schicht angeordnet sind, deutlich stärker beeinflusst als die Banden A und B [48].  $\alpha_{\text{vib},xa}$  und  $\alpha_{\text{vib},xb}$  dürften jeweils mit einem Fehler von  $\pm 0.1 \text{ \AA}^3$  behaftet sein.

Unter Einbeziehung aller erwähnten Erkenntnisse wurde ein Strukturvorschlag entwickelt, der in Abb. 7.68 als Oberflächenprojektion der molekularen dynamischen Dipolmomente mehrerer Elementarzellen einer Domäne dargestellt ist. In dem Strukturvorschlag bilden die  $\text{HN}_3$ -Moleküle gewundene Ketten (in der Abbildung sind diese Ketten senkrecht angeordnet), wobei die Bindungen innerhalb einer Kette durch Wasserstoffbrücken erfolgen könnten. Theoretische Untersuchungen von *Paszkiwicz* [47] und *Oppermann* [48] zeigen jedoch in Übereinstimmung mit früheren

Arbeiten [341,342], daß wasserstoffverbrückten  $\text{HN}_3$ -Dimeren eine besondere Stabilität zukommt. Die bevorzugte Konfiguration eines  $\text{HN}_3$ -Dimers ist offenbar diejenige, bei der das H-Atom am  $\text{N}_\alpha$  der einen Komponente eine Wasserstoffbrücke zum  $\text{N}_\alpha$  der zweiten Komponente ausbildet (sog. „Kopf-Kopf-Anordnung“, der Winkel zwischen den beiden N-N-N-Achsen sollte im Idealfall nach [47] etwa  $26^\circ$  betragen), zumal am  $\text{N}_\alpha$  nach [343,344] die höchste Elektronendichte im  $\text{HN}_3$ -Molekül zu finden ist. Das H-Atom der zweiten Komponente steht für eine Wasserstoffbrückenbindung mit einem  $\text{Cl}^-$ -Ion der  $\text{NaCl}$ -Unterlage zur Verfügung. Freie NH-Gruppen sind nach den IR-Experimenten nicht zu erwarten. In Abb. 7.68 entspricht die Anordnung aus den Molekülen 1 und 4 innerhalb der markierten Elementarzelle ungefähr der beschriebenen Konfiguration, d.h. das H-Atom des zur Oberfläche geneigten Moleküls 4 sollte die intermolekulare Wasserstoffbrücke und das H-Atom des zur Oberfläche parallelen Moleküls 1 die Wasserstoffbrücke zum benachbarten  $\text{Cl}^-$ -Ion bilden. Die von *Oppermann* [48] vorgeschlagene Struktur ist der hier gezeigten prinzipiell ähnlich, im Detail gibt es jedoch einige Unterschiede (beispielsweise ist der dort angegebene Winkel zwischen den N-N-N-Achsen der Dimerkomponenten größer als  $90^\circ$ ).

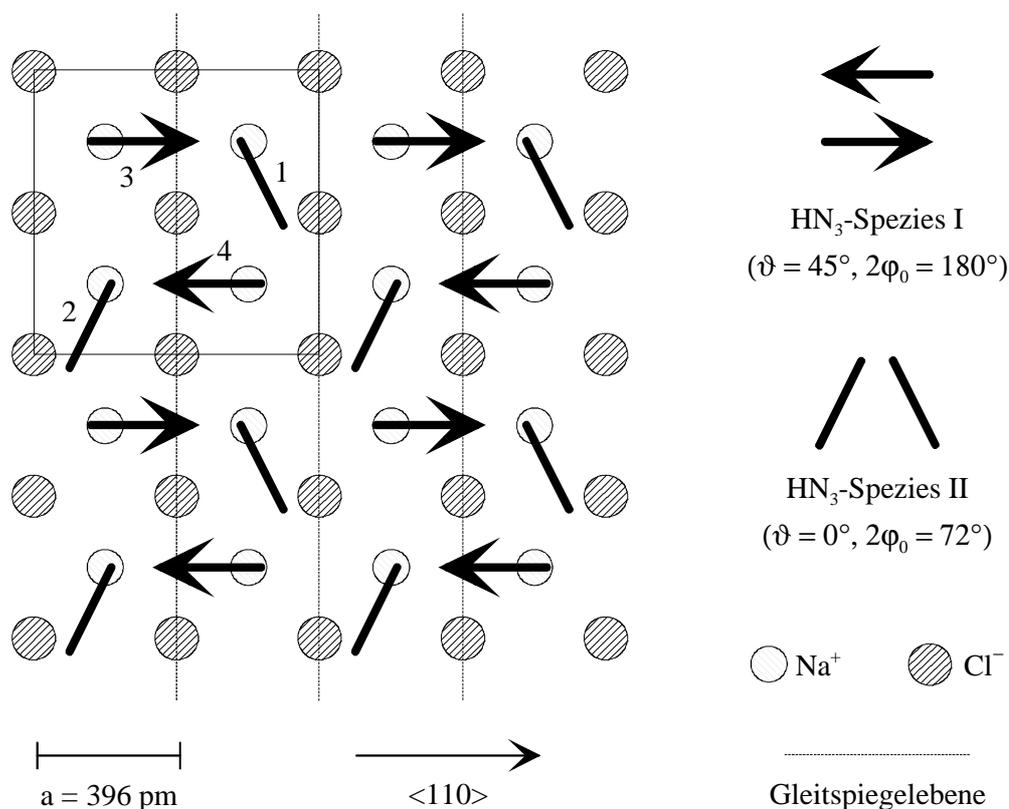


Abb. 7.68: Vorschlag für die  $p(2 \times 2)$ -Struktur der Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(001)$ . 2D-Raumgruppe:  $pg$  (mit einer Gleitspiegelebene), Lagesymmetrie der vier Moleküle in der EZ:  $C_1$ . Es wird angenommen, daß die Moleküle 1 und 2 (dicke Linien) H-Brücken zu den benachbarten  $\text{Cl}^-$ -Ionen des Substrates und die Moleküle 3 und 4 H-Brücken (Pfeile) zu den benachbarten  $\text{HN}_3$ -Molekülen ausbilden.).

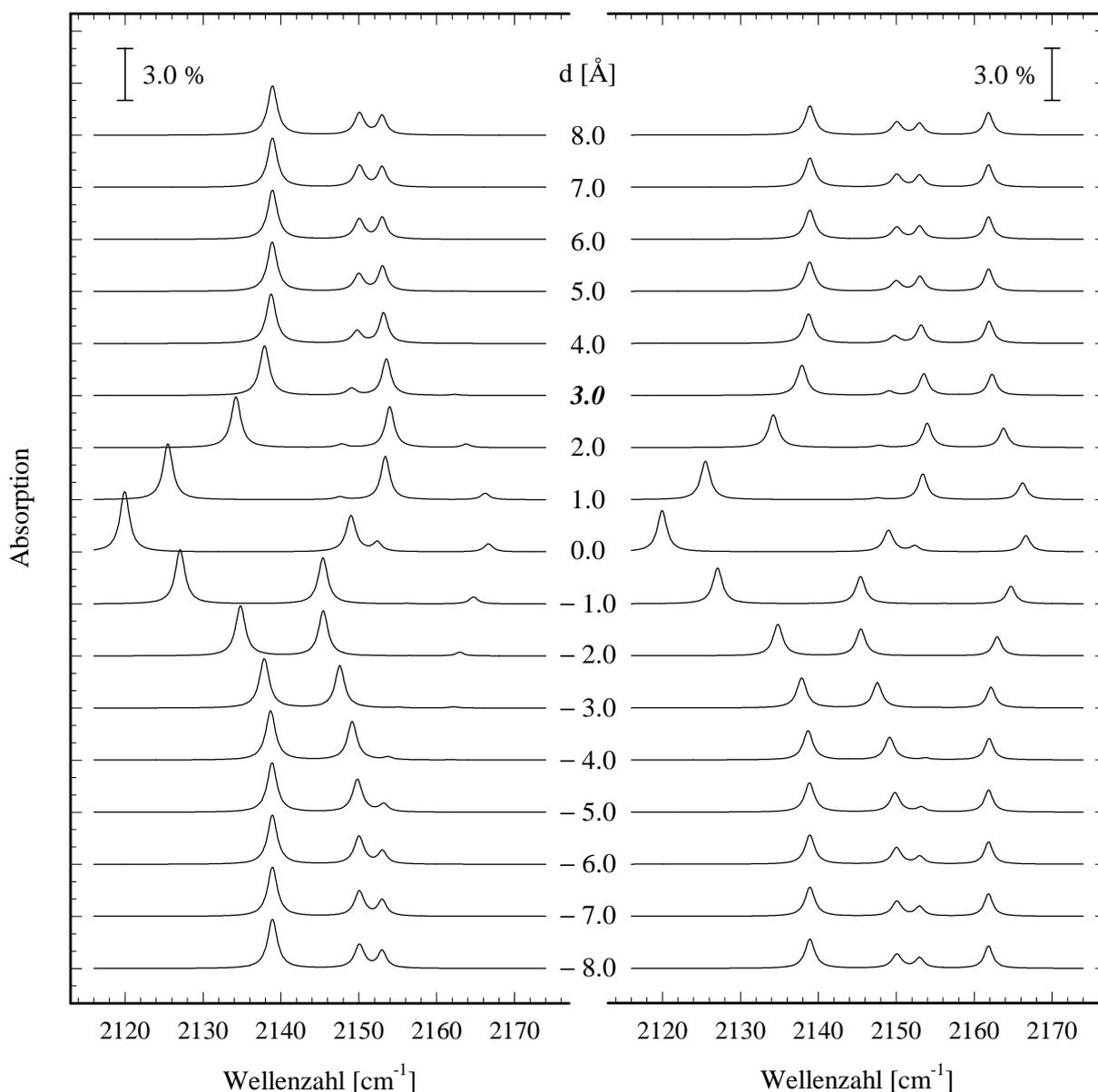


Abb. 7.69: Simulierte  $\nu_2$ -Spektren der Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(001)$  als Funktion des Abstandes  $d$  der zwei  $\text{HN}_3$ -Spezies voneinander senkrecht zur Oberfläche (Transmissionsgeometrie,  $\alpha = 50^\circ$ ,  $s$ - und  $p$ -Pol., übrige Berechnungsparameter entsprechend Abb. 7.67).

Ein tieferes Verständnis der dynamischen Schwingungskopplung zwischen den zwei energetisch inäquivalenten  $\text{HN}_3$ -Spezies erlangt man, wenn man die von ihnen hervorgerufenen  $\nu_2$ -Absorptionen einzeln berechnet, und zwar einmal mit und einmal ohne Beeinflussung durch die jeweils andere Spezies. Dabei kann man die Schwingungskopplung unterbinden, indem man  $d$  gegen unendlich streben läßt. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Abb. 7.70 graphisch dargestellt.

Das obere Spektrenpaar in Teil A der Abb. 7.70 entspricht dem simulierten Spektrenpaar aus Abb. 7.67 und damit der vorgeschlagenen  $pg$ -Struktur mit  $d = 3.0 \text{ \AA}$ . An den direkt darunter gezeigten Spektrenpaaren für die Molekülpaare I und II, deren Addition die oberen Spektren ergibt,

läßt sich die Kopplung zwischen den Spezies ablesen. Paar I verursacht demnach neben den entscheidenden Beiträgen zu den Banden bei  $2153.5\text{ cm}^{-1}$  (C) und  $2162.3\text{ cm}^{-1}$  (D) eine Verstärkung der Bande bei  $2137.9\text{ cm}^{-1}$  (A) und eine Schwächung der Bande bei  $2149.1\text{ cm}^{-1}$  (B). Die beiden letztgenannten Absorptionen werden nach dem einfachen Kopplungsmodell (vgl. Abb. 7.64) ausschließlich der Spezies II zugeordnet. Im s-polarisierten Spektrum der Spezies I ist bei  $2162.3\text{ cm}^{-1}$  erwartungsgemäß keine Bande zu finden. In den Spektren der Spezies II erkennt man außer den beiden Hauptbanden eine Verstärkung der Bande C. Bei s-Polarisation fällt zusätzlich die schwache Absorption bei  $2162.3\text{ cm}^{-1}$  auf, die mit dem einfachen Kopplungsmodell wegen der antiparallelen Orientierung der Moleküle der Spezies I nicht zu erklären ist. Das aus den Summenspektren mittels eines Peakfits bestimmte  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis der Bande A ist mit 1.65 (Messung: 1.6) kleiner als für zur Oberfläche parallele Dipolmomente erwartet (Rechnung: 1.7, Messung: 1.8 bei den Banden B und C), das  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis der Bande D beträgt 0.04 (Messung: 0.0). Darüber hinaus ist die Halbwertsbreite der Bande B etwas kleiner als der für die Spezies II vorgegebene Wert  $1.5\text{ cm}^{-1}$  und die Halbwertsbreite der Bande C etwas größer als der für die Spezies I vorgegebene Wert  $1.3\text{ cm}^{-1}$ .

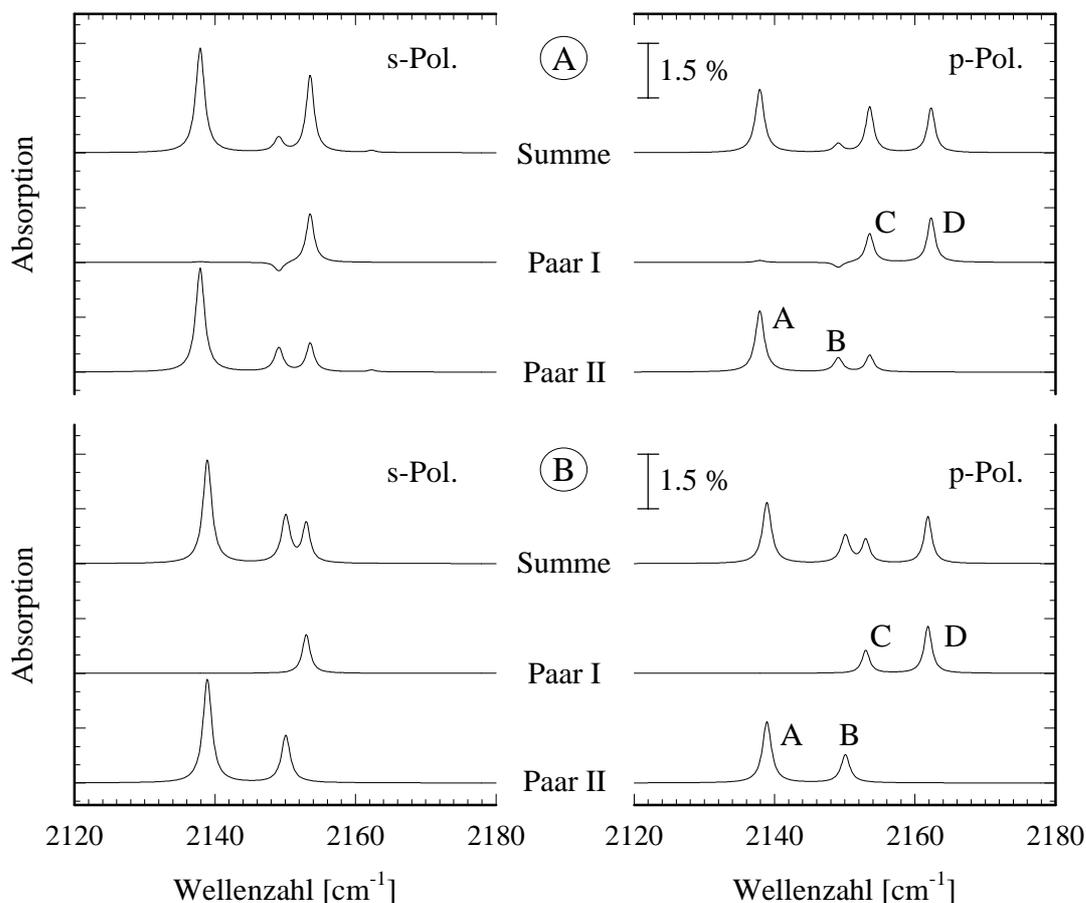


Abb. 7.70: Analyse der dynamischen Wechselwirkungen zwischen den Molekülspezies I und II in der Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(001)$ . Die Berechnungsparameter entsprechen den simulierten Spektren der Abb. 7.67. A: Spektren für  $d = 3.0\text{ \AA}$ , B: Spektren für  $d \rightarrow \infty$ .

Die Spektren in Teil B der Abb. 7.70, erhalten für  $d \rightarrow \infty$ , veranschaulichen den nach dem einfachen Kopplungsmodell erwarteten Fall der Addition zweier von energetisch inäquivalenten Molekülspezies hervorgerufenen Korrelationsfelddoublets. Alle übrigen Berechnungsparameter entsprechen wiederum dem simulierten Spektrenpaar aus Abb. 7.67. Die vier Banden erfahren gegenüber den Spektren in Teil A Shifts zwischen  $0.5$  und  $1.0 \text{ cm}^{-1}$ . Für s-polarisierte Strahlung fehlt die Bande bei  $2161.8 \text{ cm}^{-1}$  (D) völlig, da das induzierte Dipolmoment der In-Phase-Schwingung der Moleküle der Spezies I senkrecht auf der Oberfläche steht. Im  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis der Absorption bei  $2153.0 \text{ cm}^{-1}$  (C) von  $1.7$  kommt die zur Oberfläche parallele Orientierung des Dipolmoments der zugehörigen Außer-Phase-Schwingung zum Ausdruck. Die den kollektiven Schwingungen der Moleküle der Spezies II entsprechenden Dipolmomente liegen entsprechend den  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnissen von  $1.7$  beide parallel zur Oberfläche. Von den Absorptionsbanden ist diejenige bei  $2138.9 \text{ cm}^{-1}$  (A) die intensivere. Sie repräsentiert demnach die In-Phase-Schwingung (d.h. das Dipolmoment liegt in der Gleitspiegelebene), die Bande bei  $2150.1 \text{ cm}^{-1}$  (B) dagegen die Außer-Phase-Schwingung, denn der intermolekulare Winkel  $2\phi_0$  der Spezies II ist kleiner als  $90^\circ$ .

Das  $\nu_2$ -Multipllett der Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  mit den zugehörigen Peakfrequenzen, Halbwertsbreiten und relativen Intensitäten und somit die langreichweitige dynamische Schwingungskopplung ist nach [167] schon bei kleinen Belegungen gut ausgebildet. Daraus kann man wie oben angedeutet schließen, daß  $\text{HN}_3$  auf der  $\text{NaCl}(001)$ -Oberfläche analog zu  $\text{CO}_2$  in Inseln aufwächst. Um eine Vorstellung von der Mindestgröße dieser Inseln zu gewinnen, wurden auf Basis der pg-Struktur in Abb. 7.68 die  $\nu_2$ -Spektren von quadratischen  $\text{HN}_3$ -Clustern aus  $n \times n$  Molekülen simuliert (Abb. 7.71) und die numerisch bestimmten Peakfrequenzen gegen  $n$  aufgetragen (Abb. 7.72).

In den Clusterspektren sind fünf Hauptbanden zu erkennen, von welchen diejenige bei etwa  $2146 \text{ cm}^{-1}$  mit zunehmender Inselgröße langsam schwächer wird. Diese im Experiment bislang nicht identifizierte Absorption sollte schließlich verschwinden bzw. mit einer der anderen Hauptbanden zusammenlaufen, deren Wellenzahlen für große Cluster offenbar gegen die entsprechenden Werte aus den Monolagenspektren gehen. An die gegen  $n$  aufgetragenen Peakpositionen wurden analog zu den Betrachtungen in Abschnitt 7.1.5 Funktionen des Typs  $f(n) = y_0 + a/(n - b)^c$  angepaßt, welche in Abb. 7.72 als unterbrochene Linien dargestellt sind und mit deren Hilfe sich die Peakpositionen zu großen Clustern hin extrapolieren lassen. Die Reproduzierbarkeit der experimentell bestimmten Wellenzahlen der Banden A bis D in Abb. 7.63 beträgt an qualitativ guten  $\text{NaCl}$ -Spaltflächen etwa  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ , außerdem sind die Peakpositionen schon von kleinen  $\text{HN}_3$ -Belegungen an (10 bis 20 % der Monolage [48]) im Rahmen der Fehlergrenzen konstant. Anhand der Abweichung der extrapolierten Wellenzahlen von den Grenzwerten für die Monolage kann man wie beim  $\text{CO}_2$  auf  $\text{NaCl}(001)$  grob eine mittlere Mindestteilchenzahl  $n^2$  für reale Inseln bzw. Domänen abschätzen.

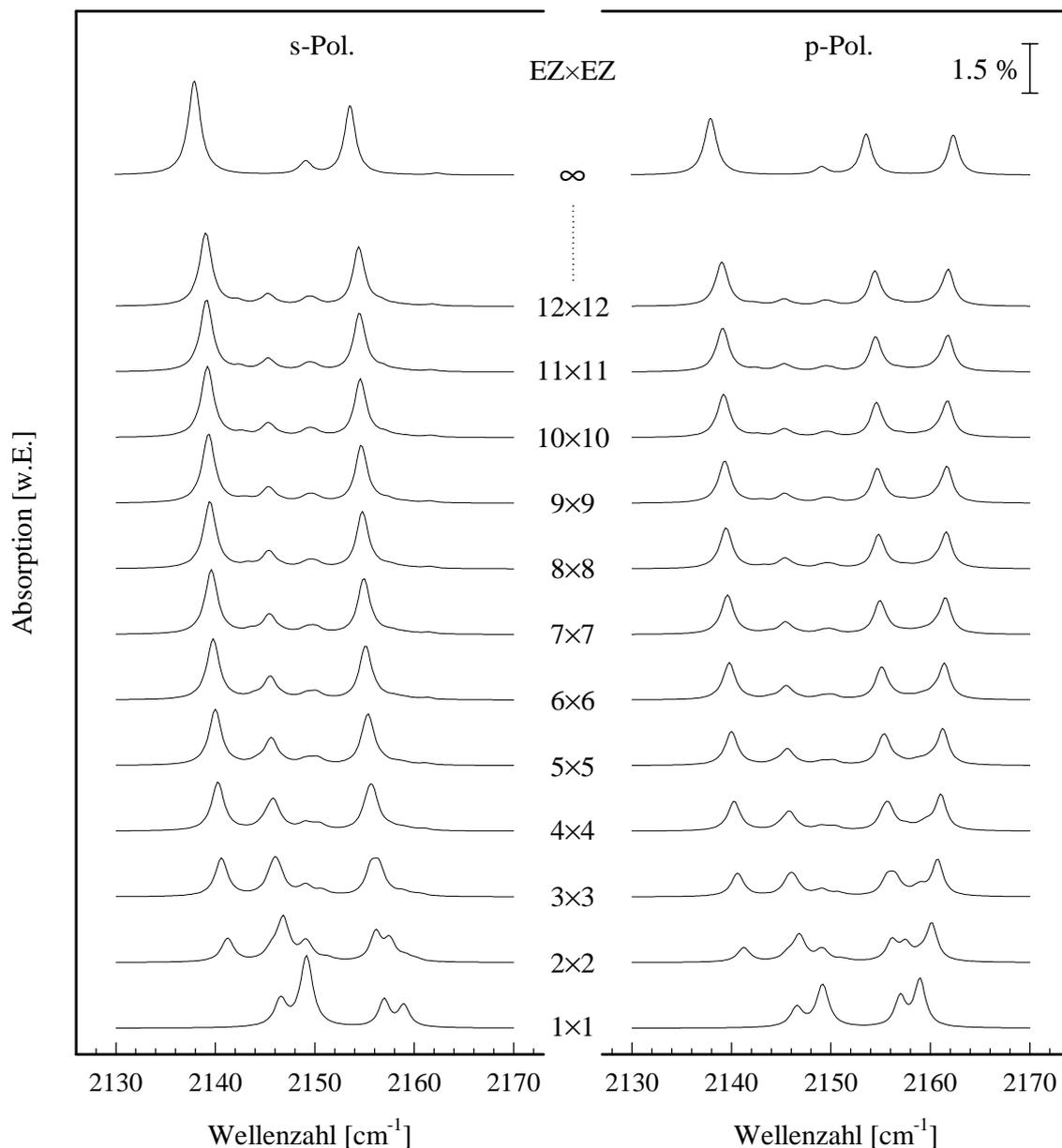


Abb. 7.71:  $\nu_2$ -Spektren von quadratischen  $\text{HN}_3$ -Clustern auf  $\text{NaCl}(100)$  für verschiedene Clustergrößen (Transmissionsgeometrie,  $\alpha = 50^\circ$ , s- und p-Pol., Simulationsparameter entsprechend den berechneten Spektren aus Abb. 7.67, Intensität normiert auf Monolagenbedeckung). Angegeben ist jeweils die Zahl  $n \times n$  der Überstrukturelementarzellen.

Abhängig von der Krümmung der betrachteten Kurve ergeben sich für die einzelnen Quartettbanden unterschiedliche Werte für die minimale Domänengröße. Dabei sollte das Ergebnis für die Bande B wegen der insgesamt sehr geringen Änderungen der Wellenzahl mit  $n$  nicht berücksichtigt werden. Für die übrigen Banden erhält man als untere Grenzwerte  $n \approx 610$  (A),  $n \approx 220$  (C) und  $n \approx 100$  (D). Das entspricht minimalen Teilchenzahlen von  $3.7 \cdot 10^5$  (A),  $0.5 \cdot 10^5$  (C) und  $0.1 \cdot 10^5$  bzw. bedeckten Flächen von  $240 \times 240 \text{ nm}^2$  (A),  $87 \times 87 \text{ nm}^2$  (C) und  $40 \times 40 \text{ nm}^2$  (D). Wie beim  $\text{CO}_2$ - $\text{NaCl}(001)$  sollten demnach beim  $\text{HN}_3$ - $\text{NaCl}(001)$  sehr große Inseln bzw. Domänen existieren.

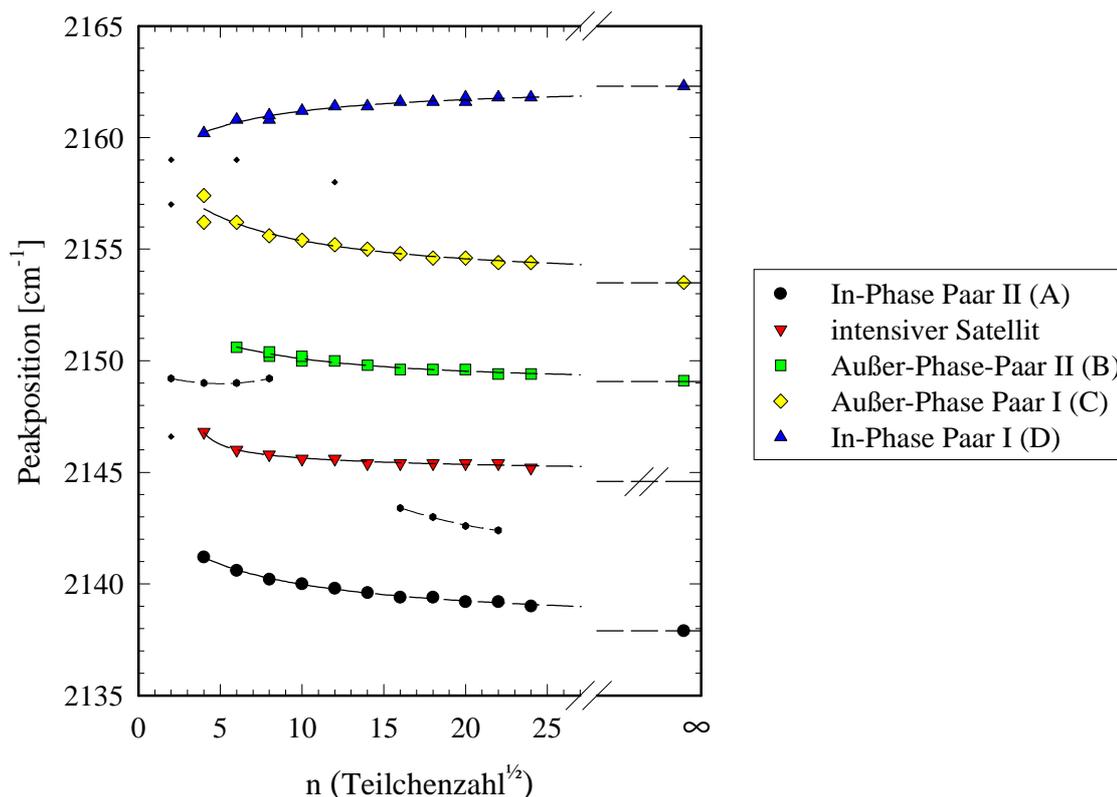


Abb. 7.72: Numerisch aus den  $\nu_2$ -Spektren von quadratischen  $\text{HN}_3$ -Clustern auf  $\text{NaCl}(100)$  in Abb. 7.71 ermittelte Peakpositionen als Fkt. der Wurzel aus der Teilchenzahl  $n \times n$  im Cluster. An die Daten wurden Funktionen des Typs  $f(n) = y_0 + a/(n - b)^c$  angefitet.

Unter Anwendung der CPA-Theorie (vgl. Abschnitt 4.2) wurden die  $\nu_2$ -Spektren von Isotopomerenmischungen aus  $\text{H}^{14}\text{N}_3$  und  $\text{H}^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{14}\text{N}$  adsorbiert auf  $\text{NaCl}(001)$  bei Monolagenbedeckung berechnet. Entsprechende Messungen bei einer Substrattemperatur von etwa 100 K wurden von Paszkiewicz [47] durchgeführt, wobei anzumerken ist, daß nach Experimenten von Oppermann [48] die Unterschiede zwischen den  $\nu_2$ -Spektren bei 100 und 120 K praktisch vernachlässigbar sind. Für die Rechnungen wurde abermals die pg-Struktur der Abb. 7.68 zugrunde gelegt. Die Ergebnisse im Spektralbereich des leichteren Isotopomers  $\text{H}^{14}\text{N}_3$  sind in Abb. 7.73 für s- und p-Polarisation dargestellt. Deutlich erkennbar ist das im Experiment zu beobachtende Zusammenlaufen der Banden A und B sowie der Banden C und D. Die Halbwertsbreite von Bande B durchläuft offenbar ein ausgeprägtes Maximum bei mittleren  $x(\text{H}^{14}\text{N}_3)$ -Werten ( $\text{FWHM} > 5 \text{ cm}^{-1}$ ), während die Verbreiterung bei Bande A und vor allem bei den Banden C und D weniger stark ausfällt. Quantitative Angaben sind wegen der mangelnden Auflösung der Peaks und der offensichtlichen Asymmetrien schwierig. Nicht durch die Rechnung wiedergegeben wird der relativ intensive Untergrund in den gemessenen Spektren, der sein Maximum scheinbar zwischen den beiden Dubletts hat (vgl. [47]). Stattdessen sind die der Spezies I zuzuordnenden Absorptionen in Abb. 7.73 bereits bei kleinem  $x(\text{H}^{14}\text{N}_3)$  von den der Spezies II zuzuordnenden Absorptionen abgesetzt.

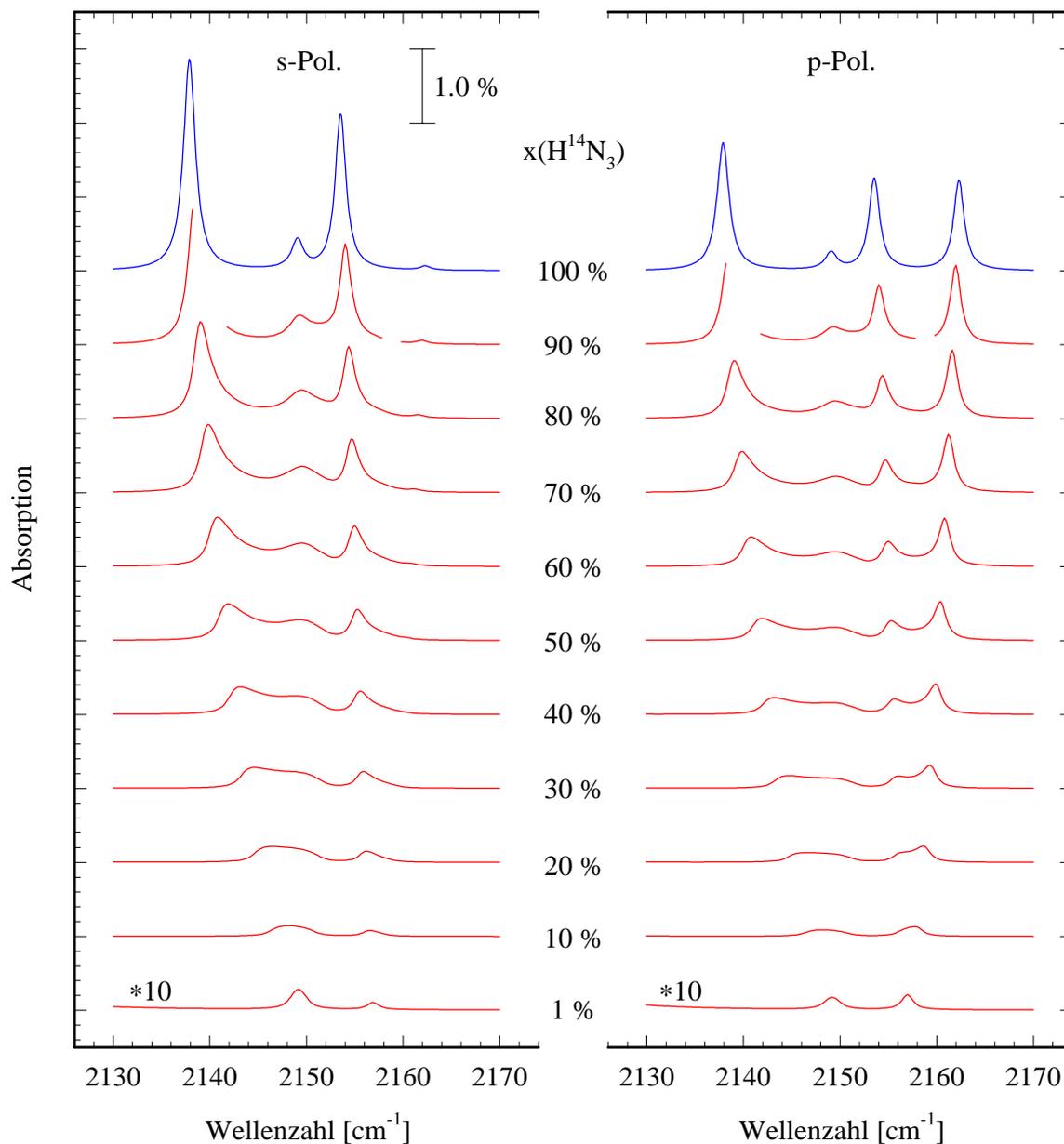


Abb. 7.73: Unter Anwendung der CPA-Theorie simulierte  $v_2$ -Spektren verschiedener Mischungen von  $H^{14}N_3$  und  $H^{14}N^{15}N^{14}N$  auf  $NaCl(001)$  bei Monolagenbedeckung (Transmissionsgeometrie,  $\alpha = 50^\circ$ ,  $s$ - und  $p$ -Pol.). Die Simulationsparameter entsprechen den berechneten Spektren der Abb. 7.67, für die Singleton-Wellenzahlen von  $H^{14}N^{15}N^{14}N$  wurden nach [47] die Werte  $2114.6$  und  $2107.8 \text{ cm}^{-1}$  eingesetzt.

Die vier Absorptionen sind bis hinab zu einem Mischungsanteil von etwa 30 % zu identifizieren. Damit ist es einfacher als z.B. bei den Spektren der gemischten Monolage  $CO_2$  auf  $NaCl(001)$ , die Peakpositionen numerisch zu bestimmen, gegen den Mischungsanteil aufzutragen und quantitativ mit experimentellen Ergebnissen, adaptiert aus [47], zu vergleichen (Abb. 7.74). Trotz der optischen Unterschiede zwischen gemessenen und berechneten Spektren erhält man insgesamt eine gute Übereinstimmung der Werte. Das gilt besonders für die der  $HN_3$ -Spezies I zugeordneten Banden.

Die für die In-Phase-Mode der  $\text{HN}_3$ -Spezies II beobachtete Abweichung der theoretischen von der experimentellen Peakposition bei mittleren Isotopomerenkonzentrationen dürfte auf die erheblichen Unsicherheiten bei der numerischen Auswertung der Spektren zurückzuführen sein. Sowohl in der Rechnung als auch in der Messung sind die Absorptionen der Spezies II infolge der größeren Halbwertsbreiten schlechter aufgelöst als die Absorptionen der Spezies I.

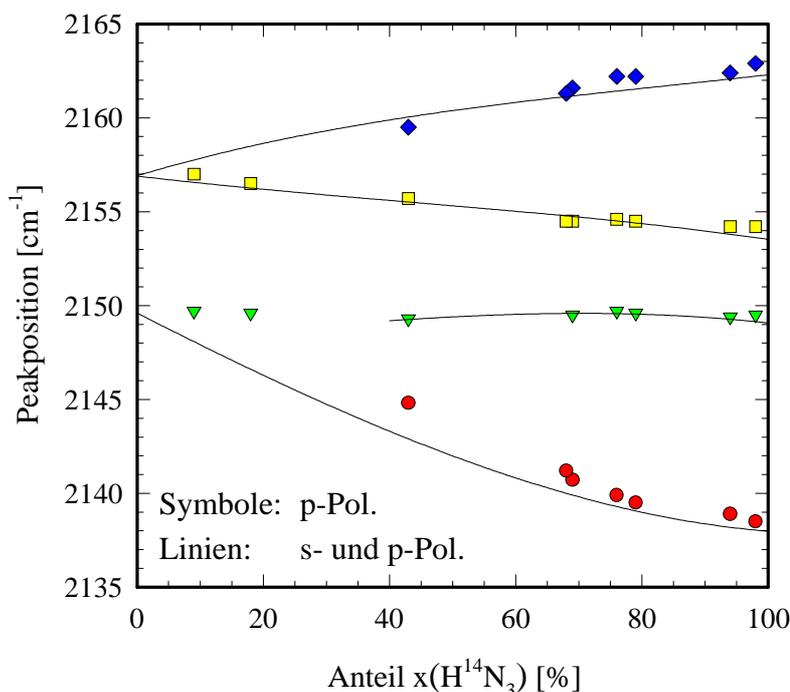


Abb. 7.74: Numerisch bestimmte Peakpositionen aus  $\nu_2$ -Monolagenspektren von Mischungen aus  $\text{H}^{14}\text{N}_3$  und  $\text{H}^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{14}\text{N}$  adsorbiert auf  $\text{NaCl}(001)$  (Transmissionsgeometrie,  $\alpha = 50^\circ$ ).

Symbole: Werte aus bei ca. 100 K gemessenen Spektren, p-Pol., nach [47].

Linien: Wellenzahlen aus den s- und p-polarisierten CPA-Spektren der Abb. 7.73.

Bislang nicht erfolgt ist die Simulation der Spektren von  $\text{HN}_3$ -Isotopomerenmischungen auf  $\text{NaCl}(001)$  mit Hilfe von statistischen Verteilungen der Moleküle auf die Adsorptionsplätze (vgl. Abschnitt 7.1.4), denn eine fehlende Konvergenz der nach Glg. (4.23) berechneten mittleren dynamischen Polarisierbarkeit in bestimmten Wellenzahlintervallen wurde für dieses Adsorbat nur bei sehr großen Mischungsanteilen ( $x(\text{H}^{14}\text{N}_3) \geq 90\%$ ) festgestellt.

Ergänzend zu den theoretischen Untersuchungen an der Monolage  $\text{HN}_3$ - $\text{NaCl}(001)$  auf Basis der 2D-Raumgruppe  $\text{pg}$  wurde eine Spektrenanpassung auf Basis der ebenfalls mit den experimentellen Ergebnissen vereinbaren 2D-Raumgruppen  $\text{pm}$  und  $\text{pmg}$  (vgl. Abb. 7.65) durchgeführt. Bei  $\text{pm}$  wurden im Prinzip die gleichen acht Parameter wie bei  $\text{pg}$  variiert, nämlich der Neigungswinkel  $\vartheta$  der Spezies I, der Azimuthwinkel  $\varphi_0$  der Spezies II, die Schwingungspolarisierbarkeiten  $\alpha_{\text{vib,xa}}$  und

$\alpha_{\text{vib},\text{xb}}$  sowie vier Parameter zur Beschreibung der relativen Positionen der Moleküle in der Elementarzelle ( $a$ ,  $b_1$  und  $b_2$  parallel zur  $xy$ -Ebene und der Schwerpunktsabstand  $d$  der Moleküle der beiden Spezies voneinander senkrecht zur Oberfläche). Bei pmg befinden sich die Moleküle auf speziellen Positionen, nämlich auf den Spiegelebenen im Fall von Spezies I bzw. auf den Positionen von zwei der vier zweizähligen Drehachsen im Fall von Spezies II (die Lage der Wasserstoffatome wird bei der Symmetriebetrachtung nicht berücksichtigt). Durch die vorgegebene Symmetrie waren bei den entsprechenden Rechnungen die Parameter  $a$  und  $b_2$  festgelegt, d.h. es mußten nur sechs Parameter variiert werden. Die bislang für pm und pmg erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 7.75 den experimentellen Spektren und den Ergebnissen der Anpassung für pg (vgl. Abb. 7.67) gegenübergestellt. Zusätzlich ist das Resultat einer Spektrenanpassung für pg unter Vorgabe von  $d = 0 \text{ \AA}$  dargestellt.

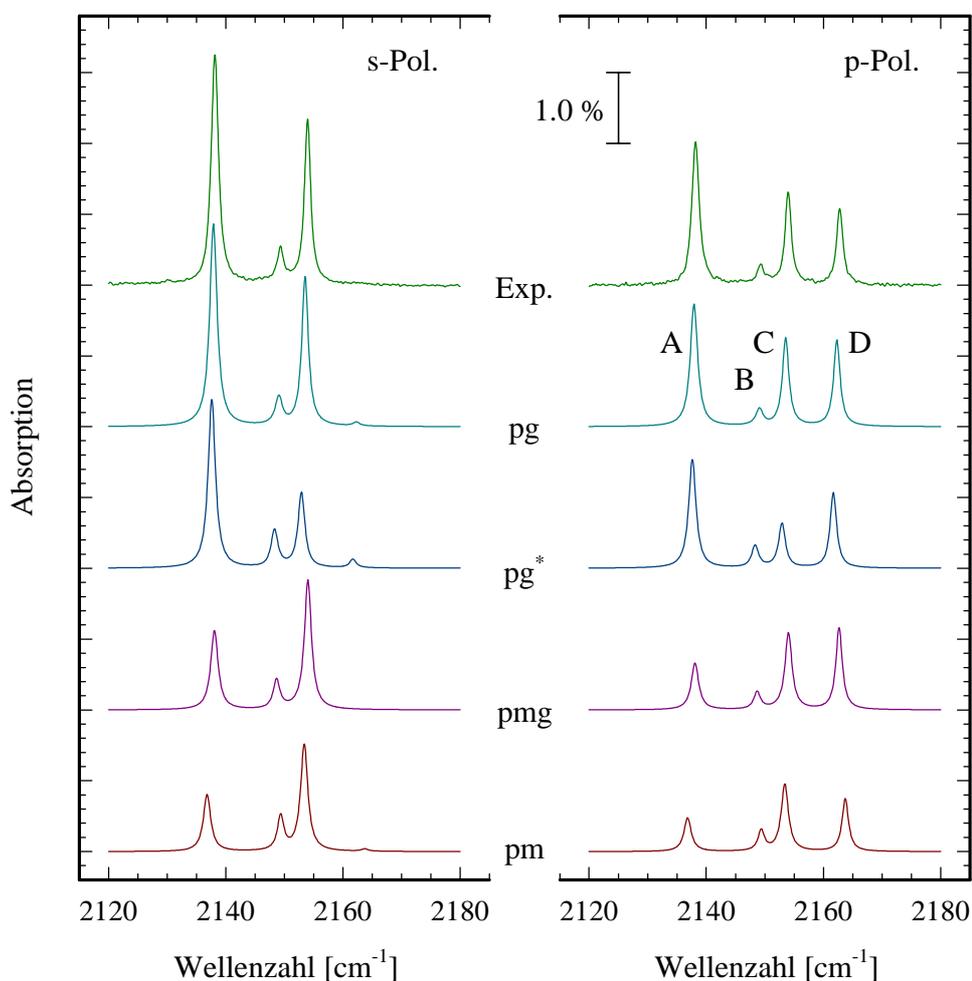


Abb. 7.75: Gegenüberstellung von gemessenen und für versch. Strukturen berechneten  $\nu_2$ -Spektren der Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(001)$  (Transmissionsgeometrie,  $s$ - und  $p$ -Pol.,  $\alpha = 50^\circ$ ).  
 Exp.: bei  $T = (120 \pm 3) \text{ K}$  gemessene Spektren, instr. Auflösung  $0.2 \text{ cm}^{-1}$  (Abb. 7.63).  
 pg, pg\*, pmg, pm: Ergebnisse von Spektrenanpassungen für pg (Abb. 7.67), pg unter Vorgabe von  $d = 0 \text{ \AA}$ , pmg sowie pm.

An dieser Stelle soll nicht auf die im einzelnen erhaltenen Simulationsparameter (s. Tab. 7.3) eingegangen werden. Es ist keineswegs gesichert, daß die gezeigten Spektren bereits die besten möglichen Anpassungen darstellen, was mit der großen Zahl der Variablen und der resultierenden, den Rahmen der Untersuchungen sprengenden Rechenzeit zu begründen ist. Daher sind zur abschließenden Behandlung des Strukturproblems weitere Rechnungen erforderlich. Offensichtlich sind die Peakpositionen für alle betrachteten Strukturen gut zu reproduzieren. Gleiches gilt für die Polarisationsabhängigkeiten der vier Banden, nicht jedoch für die absoluten und relativen Intensitäten. Sowohl für pm als auch für pmg ist die niederfrequente Quartettbande (A) erheblich schwächer als nach dem Experiment zu erwarten. Eine Besonderheit der für pmg erhaltenen Spektren ist, daß die hochfrequente Bande in s-Polarisation (D) wie nach dem einfachen Kopplungsmodell vorausgesagt vollständig fehlt. Dies ist mit dem Experiment durchaus zu vereinen, wenn man das Signal/Rausch-Verhältnis in den gemessenen Spektren in Betracht zieht. Wenn es allerdings nicht gelingt, durch Modifikation der Berechnungsparameter die Intensität von Bande A relativ zu den anderen Banden zu erhöhen, kann die 2D-Raumgruppe pmg ausgeschlossen werden. Im Fall der pm-Spektren in Abb. 7.75 zeigt die Analyse der Peakfrequenzen mittels systematischer Variation der Schwingungspolarisierbarkeiten  $\alpha_{\text{vib},x/a/b}$ , daß die Banden A und C bzw. die Banden B und D ein Korrelationsfelddublett bilden, da sie für  $\alpha_{\text{vib},x/a/b} \rightarrow 0$  gegen einen gemeinsamen Grenzwert gehen. Das widerspricht den Ergebnissen der Isotopomerenmischungsexperimente von Paszkiewicz [47]. Nach dem derzeitigen Stand der Untersuchung ist pg tatsächlich die wahrscheinlichste 2D-Raumgruppe für die real existierende Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(001)$  im Temperaturbereich um 120 K.

	$\vartheta$ [Grad]	$\varphi_0$ [Grad]	$\alpha_{\text{vib},x,a}$ [ $\text{\AA}^3$ ]	$\alpha_{\text{vib},x,b}$ [ $\text{\AA}^3$ ]	a [ $a_0$ ]	$b_1$ [ $a_0$ ]	$b_2$ [ $a_0$ ]	d [ $\text{\AA}$ ]
pg	45	36	0.20	0.44	0.34	0.14	0.32	3.0
pg*	44	-9.5	0.24	0.19	0.62	0.16	0.33	0.0
pmg	40.6	50.5	0.28	0.16	-	-0.24	-	2.1
pm	51	23.2	0.12	0.24	0.69	0.25	0.25	3.0

Tab. 7.3: Simulationsparameter für die in Abb. 7.75 dargestellten  $\nu_2$ -Spektren der Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(001)$  mit der 2D-Raumgruppe pg, pg\* (pg mit  $d = 0 \text{ \AA}$ ), pmg bzw. pm ( $a_0 = 7.913 \text{ \AA}$  ist die Gitterkonstante der  $p(2 \times 2)$ -Überstrukturelementarzelle).

Die Spektren für die 2D-Raumgruppe pg mit  $d = 0 \text{ \AA}$  (pg\*) sind den berechneten Spektren für pg mit  $d = 3.0 \text{ \AA}$  prinzipiell ähnlich. Auffällig ist die relativ große Intensität von Bande D in

s-Polarisation. Eine solche Absorption sollte im Experiment deutlich aus dem Abb. 7.63 entsprechenden Rauschen herausragen, wenn man davon ausgeht, daß keine Verbreiterung aufgrund von nicht berücksichtigten Effekten erfolgt. Desweiteren ist die Intensität von Bande C zu gering im Vergleich zu derjenigen von Bande A (in beiden Polarisationen) bzw. von Bande D (in p-Polarisation). Das Gesamtintegral ist ebenfalls zu klein. Die Befunde sprechen dagegen, daß im realen Adsorbat die 2D-Raumgruppe  $pg$  mit  $d = 0 \text{ \AA}$  vorliegt. Mit den weiter oben genannten Gründen für einen nicht zu großen Abstand der Molekülspezies voneinander senkrecht zur Oberfläche ist für  $d$  ein Wert zwischen 1 und 2  $\text{\AA}$  anzunehmen.

Zur Beurteilung der Aussagekraft der Einzelergebnisse, die sich im Rahmen der Spektrenanpassung auf Basis der 2D-Raumgruppe  $pg$  mit variablem Schwerpunktsabstand  $d$  ergaben, wurden wie beim  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  Spektrenserien unter Variation einzelner Parameter und Konstanthaltung der übrigen relevanten Größen berechnet. An dieser Stelle wird nur ein Beispiel ausführlicher diskutiert. Der Parameter, der neben  $d$  die Spektren am stärksten beeinflusst, ist offenbar die Verschiebung  $b_2$  der Moleküle der Spezies II senkrecht zur Gleitspiegelebene (s. Abb. 7.76). Die Variation von  $b_2$  führt im Fall von Bande A zu einem Peakshift von bis zu ca.  $30 \text{ cm}^{-1}$ , während Bande D sich praktisch nicht verändert. Bei genauerer Betrachtung der Spektren erfolgen die Veränderungen weder mit der Periodizität  $\Delta b_2 = 0.5 \cdot a_0$ , noch sind sie bzgl.  $b_2 = 0.0 \text{ \AA}$  symmetrisch. Gleichwohl sind die Spektren für  $\Delta b_2 = 0.5 \cdot a_0$  einander ähnlich. Verständnis für dieses Verhalten erlangt man anhand der Auftragung der von Null verschiedenen Elemente  $U_{kl}^{mn}$  der Wechselwirkungsmatrizen für energetisch äquivalente und nicht äquivalente  $\text{HN}_3$ -Moleküle (Abb. 7.77). Bei den Wechselwirkungsmatrizen für energetisch äquivalente Moleküle handelt es sich um Diagonalmatrizen, in denen insgesamt acht unterschiedliche Elemente vorkommen. Von diesen Elementen verändern sich die drei, die die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen 1 und 2 repräsentieren, mit der Periodizität  $\Delta b_2 = 0.5 \cdot a_0$ , während die anderen Elemente unabhängig von  $b_2$  sind. Die Kurven sind bzgl.  $b_2 = 0.0 \text{ \AA}$  symmetrisch. Die symmetrischen Wechselwirkungsmatrizen für die energetisch inäquivalenten Moleküle enthalten (außer für spezielle  $b_2$ -Werte) ausschließlich von Null verschiedene Elemente. Insgesamt kommen sechzehn verschiedene Elemente vor, von denen acht paarweise gleiche Beträge haben. Die gezeigten Kurven weisen lediglich die Periodizität  $\Delta b_2 = a_0$  auf und sind nicht bzgl.  $b_2 = 0.0 \text{ \AA}$  symmetrisch. Aus dem Gesagten folgt, daß der starke Shift von Bande A als Funktion von  $b_2$  im wesentlichen von der Variation der Wechselwirkungen zwischen den energetisch äquivalenten Molekülen bestimmt wird, während die Unterschiede zwischen den Spektren für die  $(0.5 \cdot a_0 - b_2)$ -Werte 1.58  $\text{\AA}$ , 2.37  $\text{\AA}$ , 5.54  $\text{\AA}$  und 6.33  $\text{\AA}$  auf die Veränderung der Wechselwirkungen zwischen den energetisch inäquivalenten Molekülen mit  $b_2$  zurückzuführen sind.

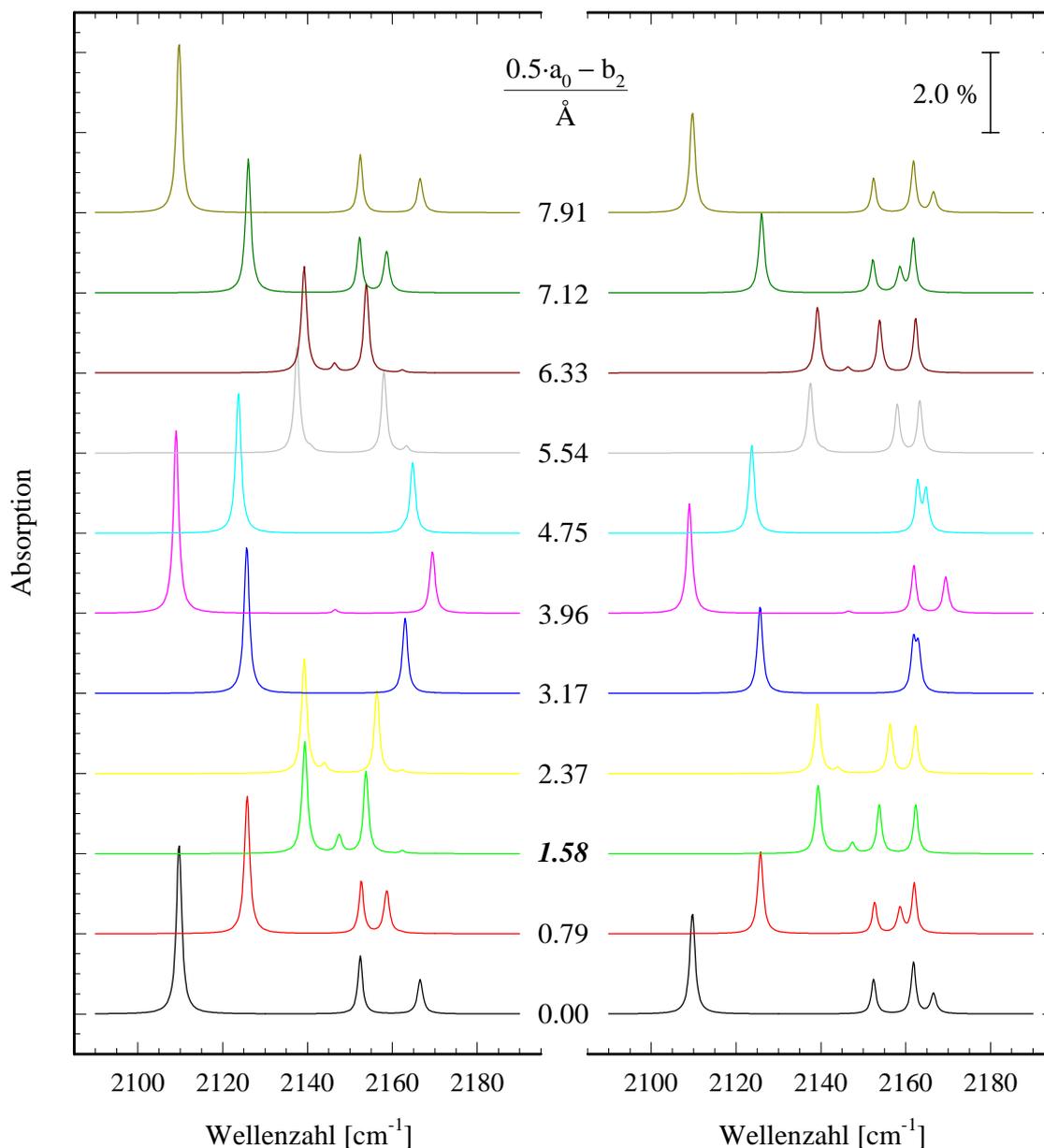


Abb. 7.76: Simulierte  $\nu_2$ -Spektren der Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(001)$  als Funktion der Verschiebung  $b_2$  der Moleküle der Spezies II senkrecht zur Gleitspiegelebene (Transmissionsgeometrie,  $\alpha = 50^\circ$ ,  $s$ - und  $p$ -Pol., übrige Berechnungsparameter entsprechend Abb. 7.67).

Entsprechend der kleineren Schwingungspolarisierbarkeit der  $\text{HN}_3$ -Spezies I im Vergleich zur  $\text{HN}_3$ -Spezies II werden die  $\nu_2$ -Spektren bei Variation des Parameters  $b_1$  weniger stark verändert als bei Variation von  $b_2$ . Aus dem gleichen Grund übt eine Modifikation des Neigungswinkels  $\vartheta$  der Spezies I einen geringeren Einfluß auf die Peakfrequenzen und Intensitäten aus als eine Modifikation des Azimuthwinkels  $\varphi_0$  der Spezies II. Von vergleichsweise geringer Bedeutung für die spektrale Gestalt ist die Verschiebung  $a$  der Molekülpaare relativ zueinander in  $x$ -Richtung (parallel zur Gleitspiegelebene). Praktisch keine Aussage kann hinsichtlich der Signifikanz der eingesetzten elektronischen Polarisierbarkeit  $\tilde{\alpha}_{\text{el}}$  getroffen werden.

Auf die Angabe quantitativer Fehlergrenzen wird verzichtet, da sich die Einzelergebnisse der Spektrenanpassung in komplizierter Weise gegenseitig bedingen und zur Auffindung des absoluten Minimums des Anpassungskriteriums  $K$  weitere Rechnungen durchgeführt werden müssen. Wegen der großen Zahl der zu variierenden Parameter ist die Einführung eines verbesserten Fitalgorithmus (z.B. auf Basis eines „Genetischen Algorithmus“ [345] oder des sog. „Simulated Annealings“ [346]) zwecks Verminderung der Rechenzeit und Erhöhung der Wahrscheinlichkeit, das absolute Minimum von  $K$  zu treffen, anzustreben. Es ist zu prüfen, ob bei Abweichung des Azimutwinkels der Spezies I von  $\varphi_0 = 90^\circ$  bzw. des Neigungswinkels der Spezies II von  $\vartheta = 0^\circ$  die Anpassung zu verbessern ist (vgl. dazu [48]).

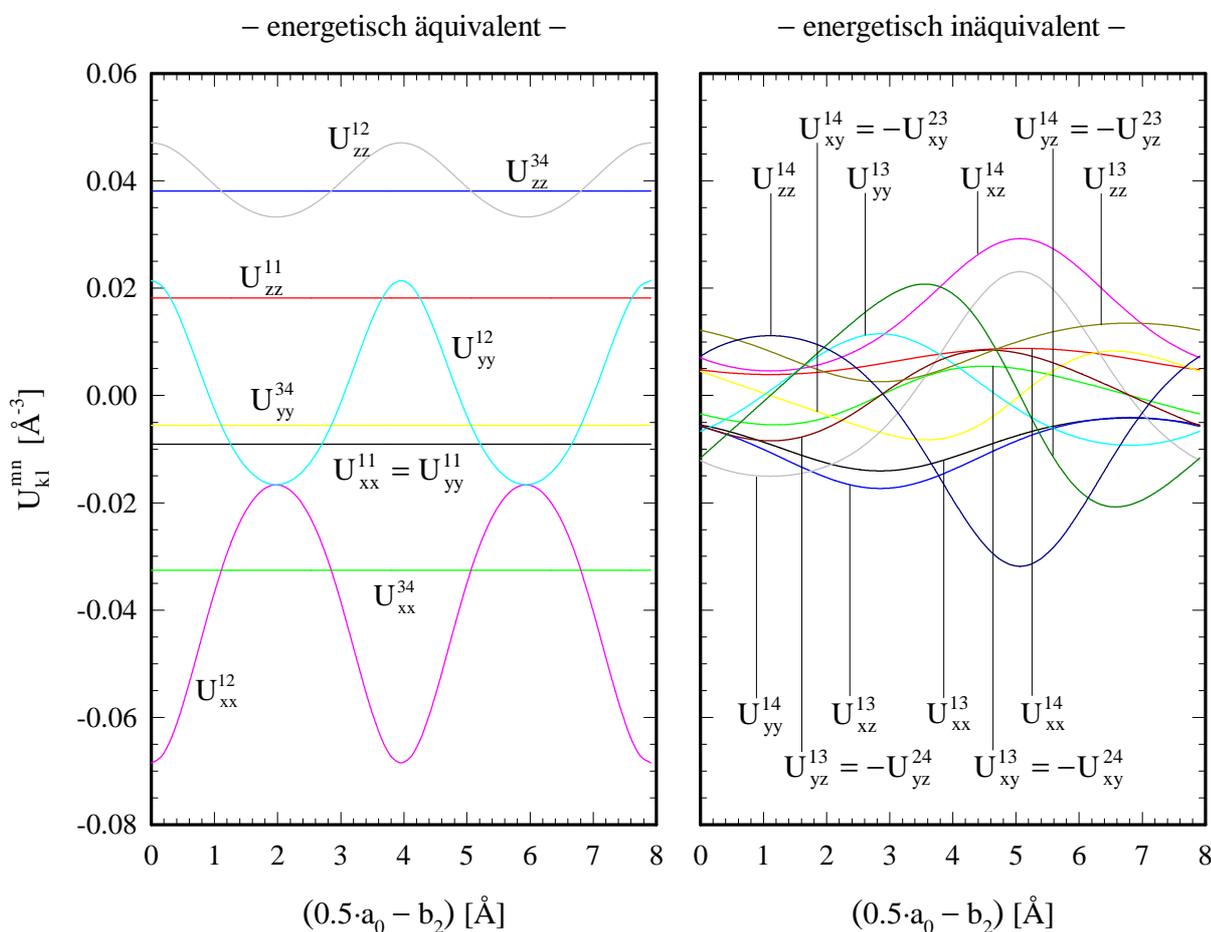


Abb. 7.77: Von Null verschiedene Elemente  $U_{kl}^{mn}$  der Wechselwirkungsmatrizen für die energetisch äquivalenten (links) und die energetisch inäquivalenten Moleküle (rechts) in der Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(001)$  als Funktion des Strukturparameters  $b_2$ . Die acht Diagonalmatrizen für die energetisch äquivalenten Moleküle enthalten insgesamt acht, die übrigen acht symmetrischen Matrizen für die energetisch inäquivalenten Moleküle insgesamt sechzehn unterschiedliche Elemente.

## 8. Experimentelle Erfassung von Domänenverteilungen

Die spezifische Domänenverteilung im Adsorbat  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  wurde erstmals in [151] anhand der polarisationsabhängigen IR-Spektroskopie quantitativ beschrieben. Zuvor wurden Abweichungen von der im Idealfall zu erwartenden Domänengleichverteilung, welche als Bruch der durch das NaCl-Substrat vorgegebenen  $C_{4v}$ -Symmetrie interpretiert werden können, bereits von Kühnemuth als Ursache für des öfteren beobachtete ungewöhnliche Peakintensitäten vermutet [30]. Von anderen Autoren wurde in verschiedenen Systemen die Domänenverteilung mit linear polarisierter IR-Strahlung untersucht, und in einigen Fällen waren auch dort mehr oder weniger stark ausgeprägte „Domänenasymmetrien“ zu finden [37,48,61,62,64]. Auf die Monolage  $\text{CO}_2\text{-MgO}(001)$ , in welcher eine Domänenasymmetrie offenbar die Regel ist, wurde in diesem Zusammenhang in Abschnitt 4.4 hingewiesen. An dieser Stelle sollen die in [151] für die Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  präsentierten Ergebnisse ergänzt werden. Wie in Abschnitt 4.4 wird die Spektroskopie sowohl bei senkrechtem Strahlungseinfall als auch bei von  $0^\circ$  verschiedenen Einfallswinkeln unter Beschränkung auf s- und p-Polarisation diskutiert.

### 8.1 Polarisations-IR-Spektroskopie bei senkrechtem Strahlungseinfall

Die polarisationsabhängige IR-Spektroskopie bei senkrechtem Strahlungseinfall stellt vielleicht das direkteste Instrument zur experimentellen Erfassung von Domänenverteilungen auf Isolatoreinkristallen dar. In Abb. 8.1 ist eine schematische Darstellung der 4 Adsorbatdomänen (I–IV) in der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  zu sehen. Um die Orientierung der dynamischen Dipolmomente der In-Phase-Schwingungen relativ zu den Kristallrichtungen zu verdeutlichen, wurden Pfeile in die Elementarzellen eingezeichnet; mit der Verwendung von Pfeilen wird gleichzeitig dem Umstand Rechnung getragen, daß die In-Phase-Schwingungen ähnlich wie die Molekülachsen selbst zur Oberfläche geneigt sind. Es sei daran erinnert, daß die Dipolmomente der Außer-Phase-Schwingungen senkrecht zu denjenigen der zugehörigen In-Phase-Schwingungen und parallel zur Oberfläche sind. Wie bereits in Abschnitt 4.1 diskutiert wurde, weist der Vektor des elektrischen Feldes bei senkrechtem Strahlungseinfall ( $\alpha = 0^\circ$ ) stets eine zur Oberfläche parallele Orientierung auf, so daß alle spektralen Informationen über die Neigungswinkel verlorengehen. Daraus folgt sofort, daß unter diesen Bedingungen die Domänen I

und III sowie die Domänen II und IV spektroskopisch nicht voneinander zu unterscheiden sind, denn die Oberflächenprojektionen der korrespondierenden Dipolmomente sind identisch. Die Spektroskopie bei  $\alpha = 0^\circ$  läßt demnach lediglich Aussagen hinsichtlich der Verteilung der im 2D-Kondensat adsorbierten Moleküle auf zwei Domänensorten zu, welche in Anlehnung an die Betrachtungen in Abschnitt 4.4 als A (I + III) bzw. B (II + IV) bezeichnet werden. Eine eindeutige Differenzierung für die beiden Oberflächen des Kristalls (Vorder- und Rückseite), die aufgrund der theoretisch unterschiedlichen Oberflächenfeldstärken (vgl. die Glgn. (4.3) bis (4.5) sowie Abb. 4.14) prinzipiell möglich sein sollte, ist im Rahmen dieser Arbeit wie schon bei Kühnemuth [30] nicht gelungen, worin nicht zuletzt eine Grenze des verwendeten Zwei-Schichten-Modells zum Ausdruck kommt (s. auch Anhang A.9).

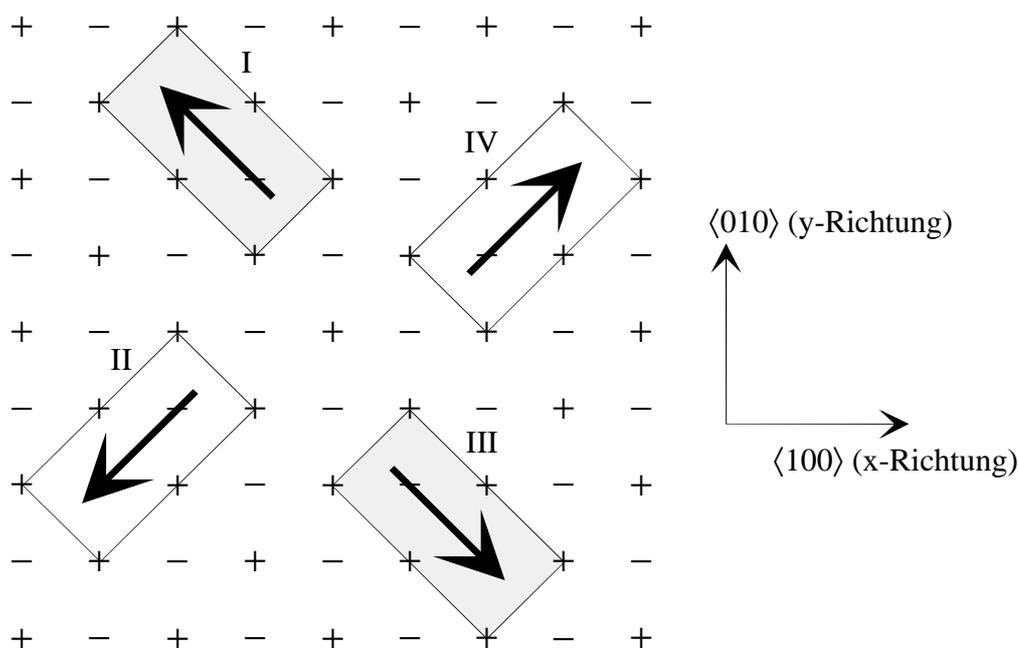


Abb. 8.1: Orientierung der 4 infolge der  $C_{4v}$ -Symmetrie der  $\text{NaCl}(001)$ -Fläche existierenden Domänen (I–IV) im 2D-Kondensat  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$ . Gezeigt sind 4  $p(2 \times 1)$ -Elementarzellen, wobei die Pfeile die Oberflächenprojektion der jeweiligen Richtung der In-Phase-Schwingung unter Berücksichtigung der Neigungswinkel angeben.

Abb. 8.2 zeigt eine bei senkrechtem Strahlungseinfall als Funktion der Polarisationsrichtung aufgezeichnete Serie von  $\nu_3$ -Absorptionsspektren einer Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$ , welche auf dem Kristall präpariert wurde, der auch für die in Abschnitt 5 diskutierten ATR-Experimente Verwendung fand. Die unterbrochenen Linien sollen die Abhängigkeit der Absorptionen des Korrelationsfelddubletts verdeutlichen. Wie für die senkrecht aufeinander stehenden Dipolmomente von In-Phase- und Außer-Phase-Mode erwartet sind die Intensitätsveränderungen gegenläufig. Die gezeigten Spektren waren, wenn man die Genauigkeit der Auswertung

berücksichtigt, zeitlich stabil und konnten an einem anderen Meßtag nach erneuter Adsorbatpräparation reproduziert werden. Diese Beobachtung, die im Einklang mit zahlreichen analogen Experimenten am System  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  steht, ist ein entscheidender Hinweis dafür, daß die Domänenverteilung an einer bestimmten Oberfläche nicht zufällig entsteht, sondern das Resultat einer spezifischen Oberflächen- bzw. Defektstruktur ist. Da Flächendichte und Vorzugsausrichtung der Stufen, welche in erster Linie orientierend auf die Domänen wirken (Punktdefekte sollten in diesem Zusammenhang keine Rolle spielen), von Kristall zu Kristall abhängig von der Präparation der Spaltflächen in bislang nicht vorhersagbarer Weise variieren, ist für verschiedene Kristalle mit unterschiedlichen Domänenverteilungen zu rechnen (s.u.).

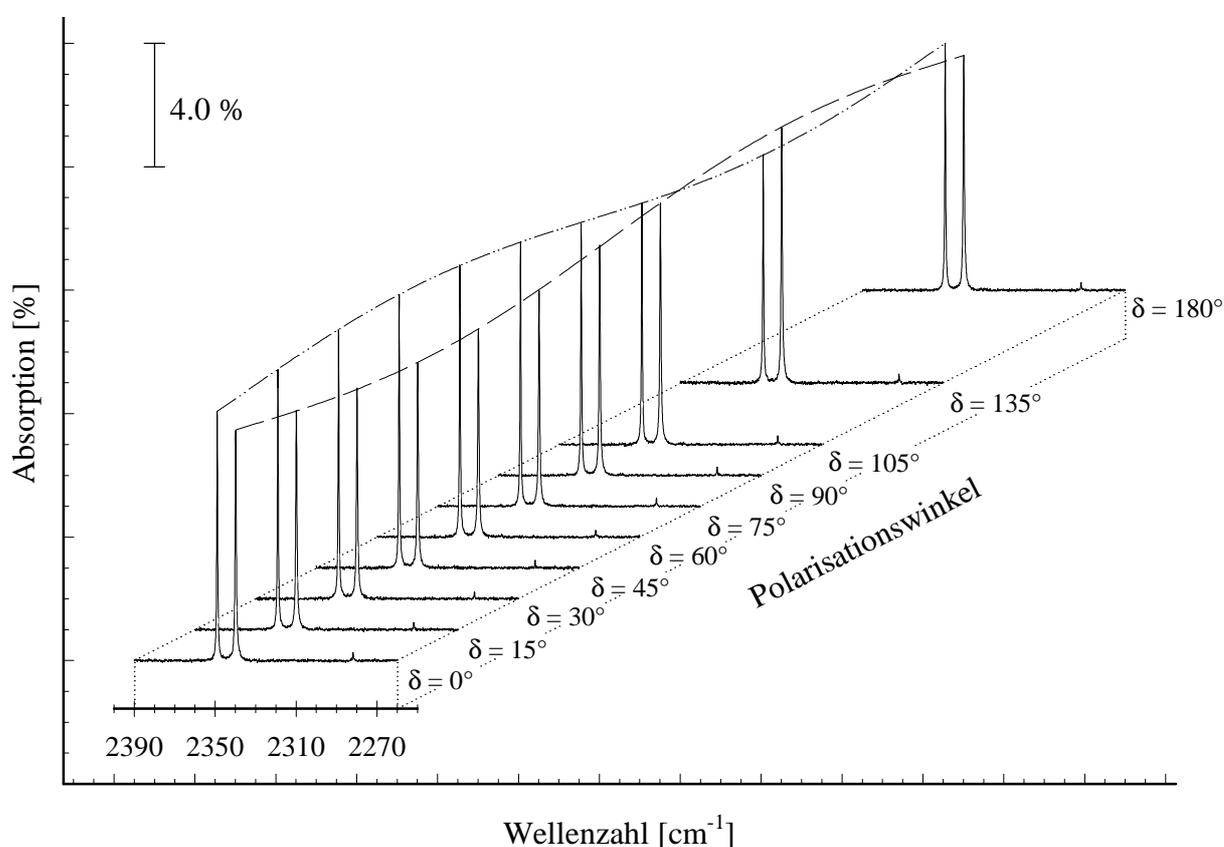


Abb. 8.2: *Polarisationsabhängigkeit der  $\nu_3$ -Transmissionsspektren einer mittels integraler Dosierung präparierten Monolage  $\text{CO}_2$  (natürliche Isotopenzusammensetzung) auf  $\text{NaCl}(001)$  bei senkrechtem Strahlungseinfall. Substrattemperatur  $(86 \pm 3)$  K, IM-Druck ca.  $1.5 \cdot 10^{-8}$  mbar. Es handelt sich um den gleichen  $\text{NaCl}$ -Einkristall, der auch für die in Abschnitt 5 beschriebenen ATR-Experimente verwendet wurde.*

Die quantitative Auswertung der Peakintensitäten in den Spektren aus Abb. 8.2 führt zu Abb. 8.3. Gemäß den Betrachtungen in Abschnitt 4.4 wurden an die Meßwerte mit Hilfe eines speziellen Computerprogramms Sinusquadrat-Funktionen angefitet.

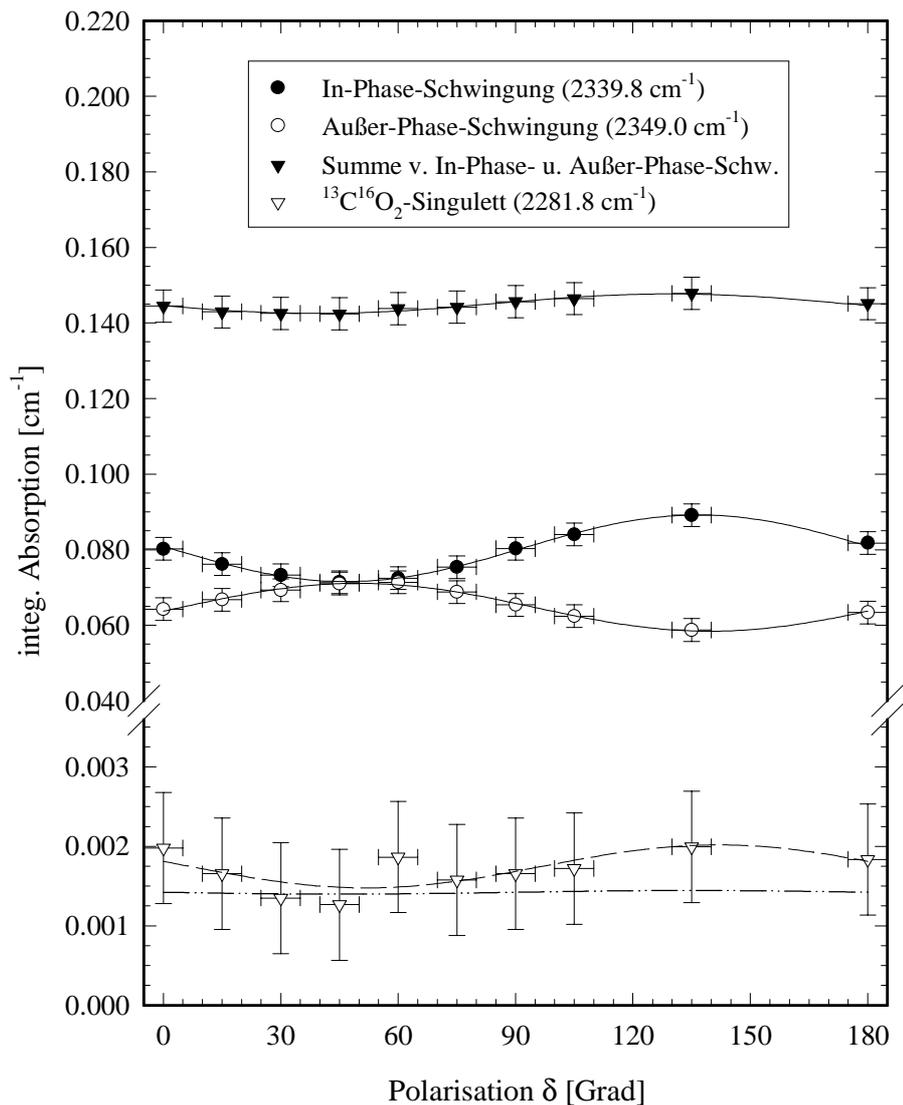


Abb. 8.3: Integrale Absorptionen der verschiedenen  $\nu_3$ -Banden aus den Transmissionsspektren der Abb. 8.2 als Funktion des Polarisationswinkels  $\delta$ . Die eingezeichneten Sinusquadrat-Kurven wurden mit einem Computerprogramm gemäß den in Abschnitt 4.4 gemachten Betrachtungen an die Meßpunkte angepaßt. Der Fehler von  $\delta$  entspricht einer experimentellen Ungenauigkeit der Polarisation von  $\pm 5^\circ$ , der Fehler der integralen Absorption wurde vereinfachend anhand der maximalen Abweichungen von den angepaßten Kurven abgeschätzt.

Da die Dipolmomente von In-Phase- und Außer-Phase-Schwingung in  $\langle 110 \rangle$ - bzw.  $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ -Richtung des Kristalls orientiert sind, sollten die Extrema der Kurven genau bei  $45^\circ$  und  $135^\circ$  zu finden sein (im Gegensatz z.B. zum System  $\text{CO}_2\text{-MgO}(001)$  mit Extrema bei  $0^\circ$  und  $90^\circ$  [61,62,64]). In erster Näherung ist das auch der Fall. Kleine Abweichungen von den erwarteten Werten lassen sich einerseits mit einer leicht fehlerhaften Ausrichtung des Wiregrid-Polarisators, andererseits mit dem Einfluß der Dreispiegel-Anordnung unmittelbar vor dem Polarisator auf die Polarisationsrichtung erklären. Die Anordnung ist mit der Polarisationsdrehungsvor-

richtung des Diodenlaserspektrometers vergleichbar (s. Abschnitt 2.3). Der Vektor des IR-Lichtes, das den Wiregrid-Polarisator passiert, wird in erster Näherung durch die drei Reflexionen zuvor an der Ebene gespiegelt (z.B.  $\delta = -30^\circ \rightarrow \delta = +30^\circ$ ), die von der Einfallrichtung und der Normalen des die Spiegel tragenden Tisches aufgespannt wird. Die Spiegelanordnung ist jedoch infolge der durchgeführten Justierung evtl. nicht völlig symmetrisch, so daß die erwarteten ( $A^{\text{int}}$  vs.  $\delta$ )-Kurven ein wenig verzerrt werden und es zu leicht verschobenen Extrema kommt. Aus dem Verhältnis der integralen Absorptionen an Minimum und Maximum der betrachteten Kurve läßt sich gemäß Glg. (4.46) die Domänenverteilung berechnen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit erhält man für beide Kurven übereinstimmend  $x_A = 0.45$  und  $x_B = 1 - x_A = 0.55$  (Fehler jeweils  $\pm 0.02$ ), was einer vergleichsweise geringen Asymmetrie der Domänensorten von  $9 : 11$  entspricht. Die Abhängigkeit des  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Singulettts von  $\delta$  ist nach der Anpassung infolge der in diesem Fall großen relativen Fehler der Meßwerte nicht eindeutig zu beschreiben. Daher wurde neben dem besten Fit (einfach unterbrochene Linie) auch die Kurve eingezeichnet, welche sich für die anhand der Dublettabsorptionen abgeleitete Domänenverteilung nach den Gln. (4.47) und (4.48) mit  $\alpha_{\text{vib}} = 0.48 \text{ \AA}^3$ ,  $\vartheta = 25^\circ$ ,  $\varphi_0 = 40.5^\circ$  und  $x(^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2) = 0.011$  ergibt (mehrfach unterbrochene Linie). Die gemessenen Integrale scheinen demnach im Mittel um etwa 20 % größer als die theoretisch erwarteten zu sein.

In den Abbn. 8.4 und 8.5 werden bei  $\alpha = 0^\circ$  gemessene  $\nu_3$ -Transmissionsspektren von  $\text{CO}_2$  natürlicher Isotopenzusammensetzung adsorbiert auf  $\text{NaCl}(001)$  bei einer in erster Näherung konstanten Submonolagenbedeckung von  $\theta_{\text{ges}} \approx 0.27 \text{ ML}$  mit den entsprechen Monolagenspektren verglichen. Die Aufzeichnung der beiden Spektrenserien erfolgte an demselben im UHV gespaltenen  $\text{NaCl}$ -Einkristall. Während zur Präparation der vollen Monolage die Einstellung eines konstanten  $\text{CO}_2$ -Druckes von etwa  $1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$  bei einer Substrattemperatur von  $(83 \pm 3) \text{ K}$  völlig ausreichend war, wurde die Submonolage bei  $(73 \pm 3) \text{ K}$  mittels quasi-irreversibler Adsorption nach mehrfacher integraler Dosierung kleinerer  $\text{CO}_2$ -Portionen hergestellt. Um eine konstante Bedeckung zu erzielen, mußte nach der letzten Dosierung mindestens eine halbe Stunde lang bei konstanter Temperatur abgewartet werden. Hier zeigt sich besonders deutlich, daß evtl. auftretende Domänenasymmetrien das Resultat einer spezifischen Oberflächendefektstruktur sein müssen. Qualitativ entsprechen die in Abb. 8.4 vorgestellten Spektren sowohl für Submono- als auch für Monolagenbedeckung denen aus Abb. 8.2. Die Extrema der einzelnen ( $A^{\text{int}}$  vs.  $\delta$ )-Kurven in Abb. 8.5 sind an den gleichen Stellen wie in Abb. 8.3 zu finden (lediglich für die Summenkurve bei Submonolagenbedeckung wird infolge der größeren relativen Fehler der bestimmten Integrale eine merkliche Diskrepanz beobachtet); offensichtlich ist die Domänenasymmetrie auf dem UHV-Kristall etwas stärker ausgeprägt.

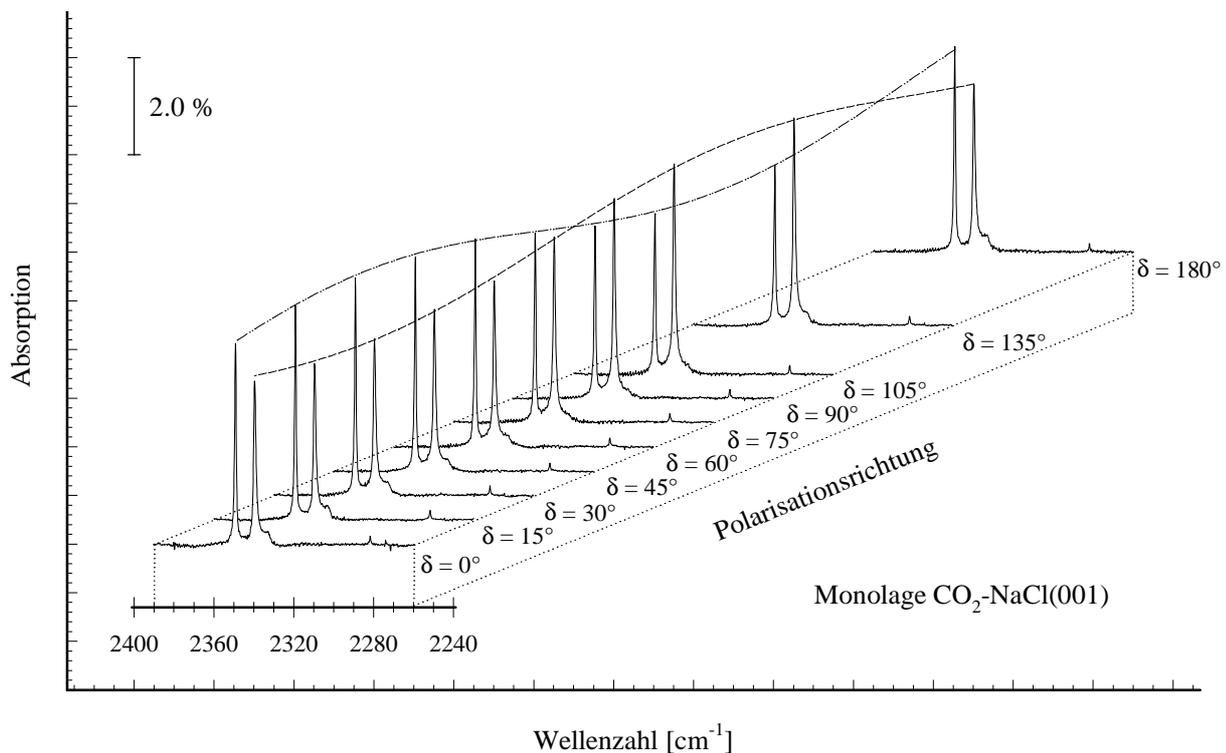
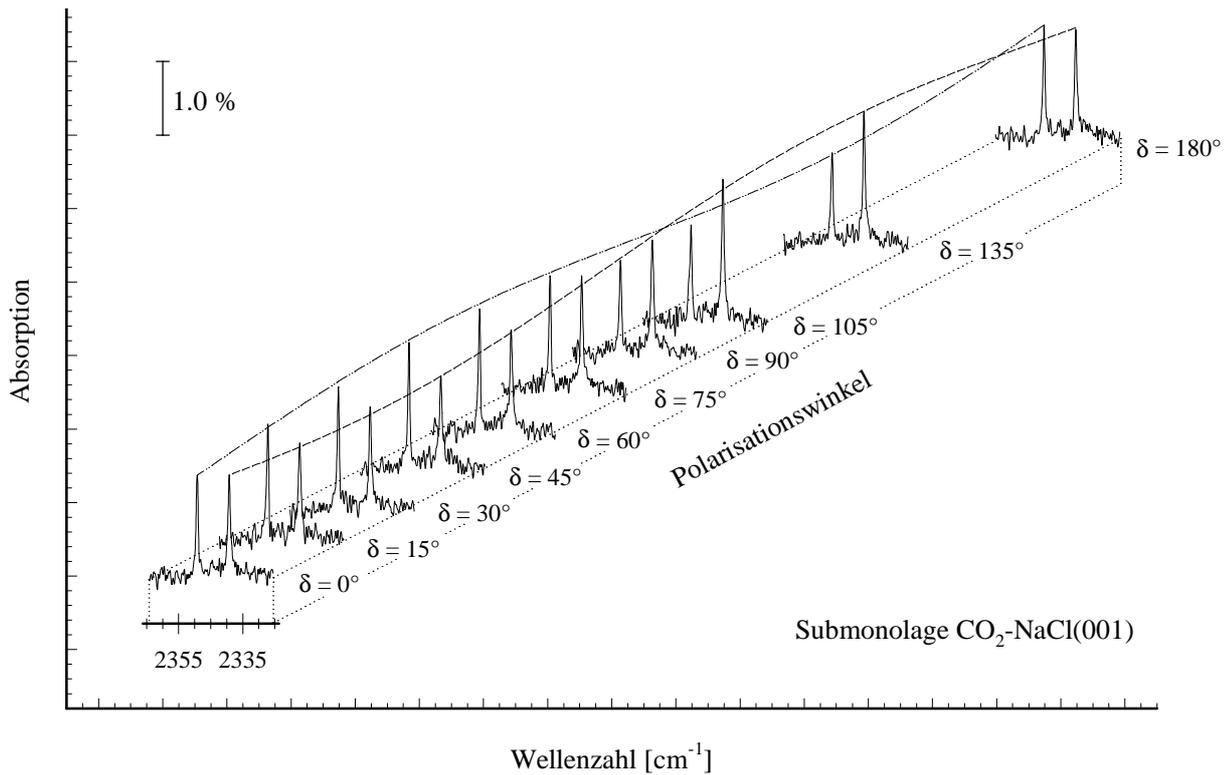


Abb. 8.4: Vergleich der Polarisationsabhängigkeit der  $\nu_3$ -Transmissionsspektren von CO<sub>2</sub> (natürliche Isotopenzusammensetzung) auf NaCl(001) bei konst. Submonolagenbedeckung (oben,  $\theta_{ges} \approx 0.27$ ,  $T = (73 \pm 3)$  K,  $p_{IM} \approx 2 \cdot 10^{-10}$  mbar) mit derjenigen bei Monolagenbedeckung (unten,  $T = (83 \pm 3)$  K,  $p_{IM} \approx 1 \cdot 10^{-8}$  mbar). Senkrechter Strahlungseinfall, instrumentelle Auflösung  $0.22 \text{ cm}^{-1}$ . Beide Spektrenserien wurden an demselben im UHV gespaltenen NaCl-Einkristall aufgezeichnet.

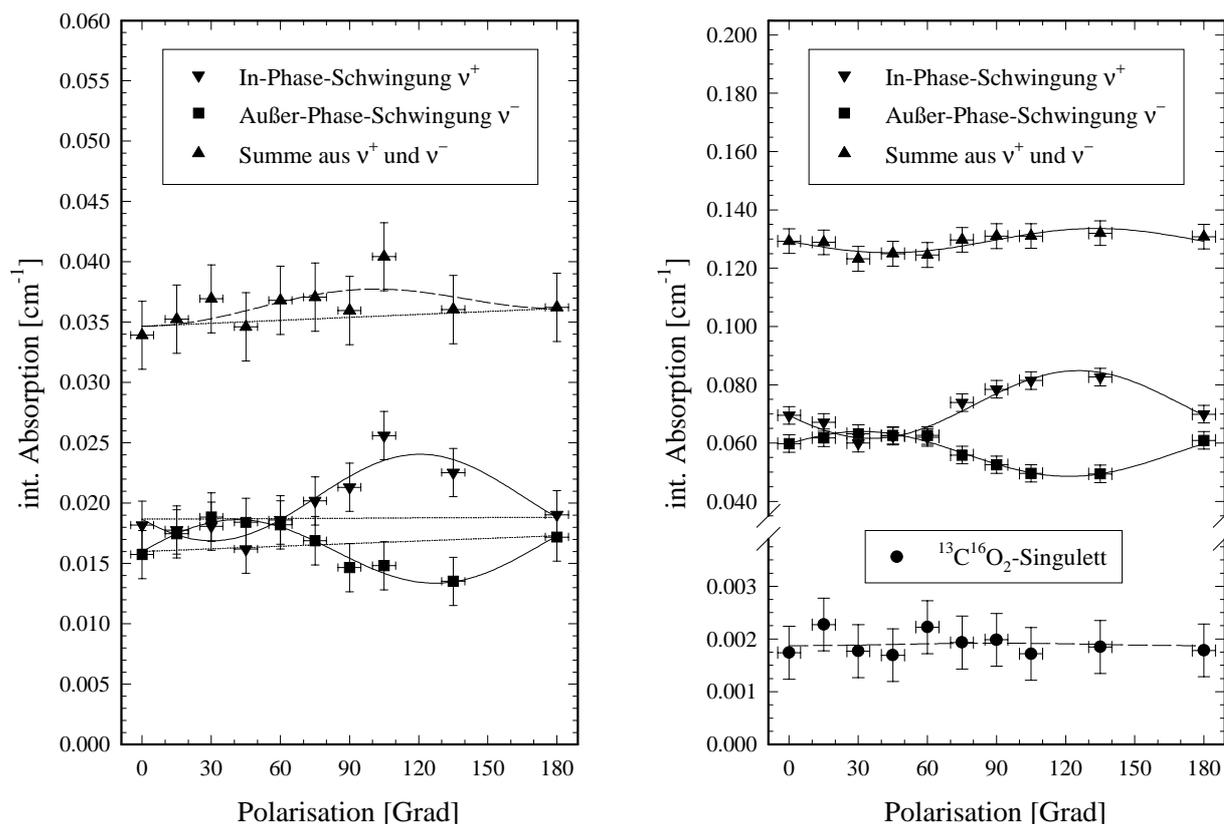


Abb. 8.5: *Integrale Absorptionen  $A^{int}$  der Banden aus den Transmissionsspektren der Abb. 8.4 (links Submonolage, rechts Monolage) als Fkt. des Polarisationswinkels  $\delta$ . Die Sinusquadrat-Kurven wurden mit einem Computerprogramm gemäß den Betrachtungen in Abschnitt 4.4 an die Meßpunkte angepaßt. Der Fehler von  $\delta$  entspricht einer exp. Ungenauigkeit der Polarisation von  $\pm 5^\circ$ , der Fehler von  $A^{int}$  wurde anhand der max. Abweichungen von den angepaßten Kurven abgeschätzt.*

Entscheidend ist nun, daß die Anteile der Domänensorten an der Gesamtbedeckung in Submono- und Monolage im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch sind. In beiden Fällen ist  $x_A = 0.42$  und  $x_B = 1 - x_A = 0.58$  (Fehler jeweils  $\pm 0.04$ ), entsprechend einem Verhältnis der Domänensorten ( $x_A : x_B$ ) von etwa 3 : 4. Diese Beobachtung deutet erneut darauf hin, daß das Wachstum der 2D-Kondensat-Inseln an den auf der NaCl(001)-Oberfläche existierenden Ecken und Kanten beginnt und das anfänglich aufgetretene Verhältnis der Domänensorten bis zur Monolagenbedeckung beibehalten wird. Weitgehend unklar ist bisher, in welcher Weise die Oberflächendefektstruktur das Wachstum der 2D-CO<sub>2</sub>-Cluster beeinflusst. Man kann sich leicht überlegen, daß im Fall von Stufen in  $\langle 100 \rangle$ - bzw.  $\langle 010 \rangle$ -Richtung des Kristalls aus Symmetriegründen keine von zwei um  $90^\circ$  gegeneinander rotierten Domänen bevorzugt sein sollte. Es ist daher anzunehmen, daß die auf der Oberfläche ebenfalls existierenden Stufen, welche mit den  $\langle 100 \rangle$ - und  $\langle 010 \rangle$ -Stufen einen mehr oder weniger spitzen Winkel einschließen (vgl. Abb. 3.6 in

Abschnitt 3.2), eine entscheidende Rolle für die Domänenverteilung spielen. Da der im Mittel eingeschlossene Winkel nach Experimenten von *Wiesner* [226] in Übereinstimmung mit älteren Arbeiten von *Bethge et al.* [218] mit der Position auf einem bestimmten Kristall und analog auch von Kristall zu Kristall variiert, ist durchaus eine sich mit den Ortskoordinaten verändernde Verteilung denkbar, wenn nicht sogar wahrscheinlich. Die im Rahmen dieser Arbeit ausgeführten Messungen scheinen diese Überlegung zu bestätigen. *Girardet et al.* postulieren in einer theoretischen Arbeit [93], in welcher sie mittels Berechnung des Adsorptionspotentials die Wechselwirkung von CO<sub>2</sub>-Molekülen mit Stufen in  $\langle 100 \rangle$ - bzw.  $\langle 010 \rangle$ -Richtung auf der NaCl(001)- sowie auf der MgO(001)-Oberfläche untersuchen, im Widerspruch zu den oben getroffenen Schlußfolgerungen sowie im Gegensatz zum System CO<sub>2</sub>-MgO(001) eine vorwiegend auf den idealen NaCl(001)-Terrassen beginnende 2D-Kondensation. Nach den dort vorgestellten Ergebnissen ist für ein isoliertes CO<sub>2</sub>-Molekül ein Adsorptionsplatz an einer Stufe erheblich stabiler als auf einer Terrasse, so daß die Adsorption an den Stufen beginnt. Die Adsorptionsgeometrie der Stufenmoleküle ähnelt derjenigen im 2D-Kondensat, wobei die Molekülachsen in Richtung der Stufe orientiert sind. Anschaulich führt diese Geometrie zur Bildung von CO<sub>2</sub>-Ketten. Wenn jedoch die Stufenplätze komplett belegt sind, adsorbieren auf die Oberfläche treffende CO<sub>2</sub>-Moleküle auf beiden Seiten der Stufe als 2D-Gittergas, welches in Abschnitt 3.3.2 beschrieben wurde. Erst oberhalb einer hinsichtlich der mittleren Energie kritischen Größe von etwa 60 Molekülen in einem zunächst kaum durch intermolekulare Wechselwirkungen dominierten Aggregat bildet sich das 2D-Kondensat mit der Struktur der Monolage aus, wobei nach Aussage der Autoren der orientierende Einfluß der Stufe nur eine untergeordnete Rolle spielt. Unter den in [93] beschriebenen Bedingungen gibt es jedoch offensichtlich keinen Grund für die immer wiederkehrende und bereits in der Submonolage beobachtbare Bevorzugung einer bestimmten Domänensorte. In einer anderen Arbeit, in welcher *Girardet et al.* die  $\nu_3$ - und  $\nu_2$ -Spektren der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) berechnen [92], wird die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen von *Heidberg et al.* [21,27] bzw. *Ewing et al.* [80] für  $x_A : x_B \approx 1 : 3$  erzielt, was nur schwer mit den Aussagen in [93] in Einklang zu bringen ist. Zu einem ähnlichen Ergebnis für die Domänenverteilung ( $x_A : x_B \approx 1 : 4$ ) kommen *Girardet et al.* in [90] bei ihrer theoretischen Modellierung der Dynamik der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) ( $\rightarrow$  Adsorbatphononen) anhand der von *Weiss et al.* mittels inelastischer Helium-Streuung ausgeführten Untersuchungen am gleichen System [31,32]. Tatsächlich wurde in einer einzelnen spektroskopischen Messung mit  $\alpha = 0^\circ$  annähernd ein derartiges Domänenverhältnis gefunden [151]. Es handelt sich dabei jedoch keinesfalls um einen normalen  $x_A : x_B$ -Wert, sondern um die stärkste bislang beobachtete Domänenasymmetrie. Zu bedenken ist in diesem Zusammenhang,

daß bei den in diesem Abschnitt vorgestellten Spektrenserien stets eine Mittelung über Vorder- und Rückseite des NaCl-Einkristalls erfolgte. Daher ist nicht auszuschließen, daß sich in vielen Fällen die Effekte der beiden Kristallseiten gegenseitig aufheben, obwohl einzelne Messungen diese Vermutung zu widerlegen scheinen. Für eine systematische Analyse der Problemstellung bzw. für die Erstellung einer aussagekräftigen Statistik liegen zum jetzigen Zeitpunkt zu wenig Daten vor. Insbesondere sind Messungen durchzuführen, bei denen eine zeitlich konstante einseitige Belegung gewährleistet ist, z.B. mittels Molekularstrahldosierung unter Temperaturbedingungen, die eine Desorption verhindern, jedoch eine Diffusion erlauben. Detailliert zu untersuchen ist vor allem der Einfluß der Geometrie während des Spaltvorgangs auf die Domänenverteilung. Eine explizite Temperaturabhängigkeit existierender Domänenverteilungen bei Mono- und Submonolagenbedeckung konnte bisher nicht nachgewiesen werden, was als zusätzliches Indiz für den orientierenden Einfluß der Defektstruktur zu werten ist. Hier stehen jedoch ebenfalls zu wenig Daten zur Verfügung. Um die geschilderten Widersprüche auszuräumen, bedarf es darüberhinaus weiterer theoretischer Betrachtungen.

Die in [93] angesprochene, spektroskopisch beobachtbare Koexistenz von 2D-Gittergas,  $\text{CO}_2$  an NaCl-Defekten, kleineren Aggregaten aus dem Gittergas ähnlichen  $\text{CO}_2$ -Molekülen unterhalb einer kritischen Größe und 2D-Kondensat sei in Abb. 8.6 noch einmal anhand eines typischen  $\nu_3$ -Transmissionsspektrums bei Submonolagenbedeckung verdeutlicht.

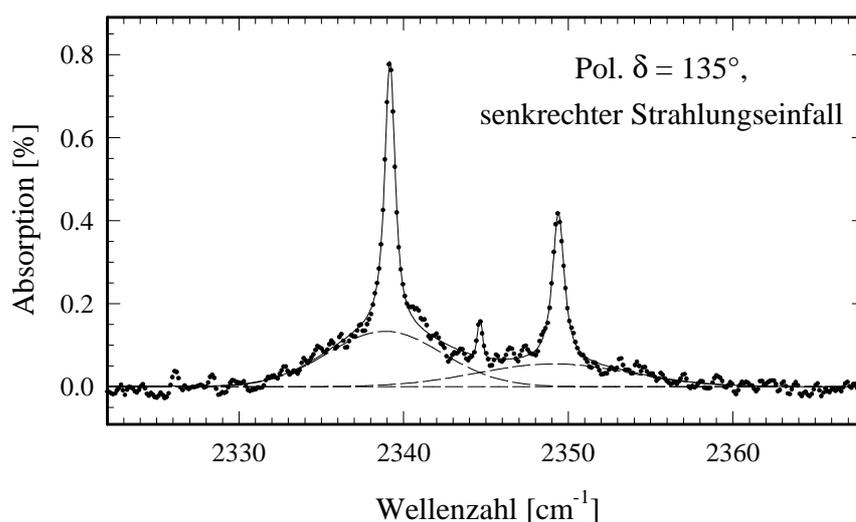


Abb. 8.6: Typisches  $\nu_3$ -Transmissionsspektrum einer Submonolage  $\text{CO}_2$  (natürliche Isotopenzusammensetzung) auf NaCl(001) bei senkrechtem Strahlungseinfall. UHV-Kristall, Gesamtbedeckung  $\theta_{\text{ges}} \approx 0.12 \text{ ML}$  (davon laut computergestütztem Fit ca. 60 % auf Defektplätzen), Verhältnis der Domänensorten ca. 3 : 4, IM-Druck ca.  $4 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ , Substrattemperatur  $(73 \pm 3) \text{ K}$ , instrumentelle Auflösung  $0.22 \text{ cm}^{-1}$ .

Zu erkennen ist neben dem charakteristischen Korrelationsfelddublett und dem 2D-Gittergassingulett ein breiter, unstrukturierter Untergrund, dessen Polarisationsabhängigkeit in der Mehrheit zur Oberfläche parallele Moleküle vermuten läßt. Das zugehörige Integral scheint von Kristall zu Kristall zu variieren, was offensichtlich eine Folge unterschiedlicher Defektkonzentrationen ist. Gleichzeitig scheint das Integral in der Monolage kleiner als in der Submonolage zu sein, wobei die quantitative Auswertung sich als sehr schwierig erwiesen hat und bislang nicht zu eindeutigen Ergebnissen geschweige denn zu charakteristischen Werten geführt hat. Qualitativ ist eine solche Beobachtung vereinbar mit der Existenz von 2D-Aggregaten unterschiedlicher Größe, die bei Erreichen der Monolagenbedeckung verschwinden.

Wie bereits angedeutet wurde, haben sich die  $\nu_3$ -Spektren der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  bei zahlreichen Gelegenheiten als geeignet erwiesen, um die Qualität der Spaltflächen im Hinblick auf die IR-spektroskopische Untersuchung der Adsorption verschiedener Gase zu beurteilen. Die Domänenverteilung spielt dabei lediglich eine sekundäre Rolle, denn ein prinzipieller Zusammenhang zwischen dem Ausmaß der Domänenasymmetrie und der „Spektrqualität“ scheint nicht zu bestehen. Entscheidend sind vielmehr die Formen und die integralen Intensitäten der Banden des Korrelationsfelddubletts. Letztere geben primär anhand des Vergleichs mit den in der Literatur dokumentierten Werten Aufschluß darüber, wieviele der theoretisch vorhandenen Plätze für eine Physisorption zur Verfügung stehen und wie groß der Anteil der Defektplätze ist, die u.U. irreversibel durch i.allg. nicht genauere identifizierende Substanzen blockiert sind ( $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle desorbieren von Defektplätzen oberhalb von RT, vgl. Abschnitt 3.2). Man sollte bei der Untersuchung der Oberflächenqualität in erster Linie eine Polarisationsrichtung wählen, für welche die Spektren von der tatsächlichen Domänenverteilung unabhängig sind. Bei senkrechtem Strahlungseinfall kommen demnach die Werte  $\delta = 0^\circ$  und  $\delta = 90^\circ$  in Frage. Die Bandenformanalyse beinhaltet die Betrachtung der Halbwertsbreiten sowie der Asymmetrien der Peaks. Eine Vergrößerung der Halbwertsbreite gegenüber den Literaturwerten kann zunächst einmal als eine Störung der dynamischen Schwingungskopplung innerhalb der Schicht durch eine erhöhte Punktdefektkonzentration (*nulldimensionale* Defekte) interpretiert werden. Der Effekt ist mit den Auswirkungen der Wechselwirkungen in den Spektren von Isotopomerenmischungen vergleichbar (s. Abschnitt 7.1.4), wo es infolge der statistischen Verteilung der Isotopomere auf die Adsorptionsplätze zu einer Verkleinerung der Dublettaufspaltung und zu einer erheblichen Vergrößerung der Halbwertsbreiten kommt. Gleichzeitig werden die Banden aufgrund elektronischer Abschirmungseffekte evtl. asymmetrisch [145,262]. Eine näherliegende Erklärung für asymmetrische Bandenformen ist allerdings die Existenz ein- oder zweidimensionaler Oberflächendefekte (Stufen, kleine geschlossene Bereiche, die praktisch

irreversibel blockiert sind, etc.) in größerer Konzentration, wodurch in der Nähe adsorbierte Moleküle ein mehr oder weniger stark modifiziertes Adsorptionspotential erfahren und es zu unterschiedlichen Schwingungsfrequenzen kommt. Abb. 8.7 zeigt zwei an verschiedenen in trockener  $N_2$ -Atmosphäre gespaltenen Einkristallen, aber ansonsten unter den gleichen experimentellen Bedingungen gemessene  $\nu_3$ -Spektren von  $CO_2$ -NaCl(001) bei Monolagenbedeckung. Das erste der beiden Spektren (Kristall I) entstammt dabei der Abb. 8.2. Um gleichzeitig die Domänenverteilungen anzudeuten, wurde ein Polarisationswinkel von  $45^\circ$  gewählt. Für eine quantitative Auswertung wurde an jedes Spektrum ein Satz von *Voigt*-Funktionen angefitet. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tab. 8.1 zusammengestellt.

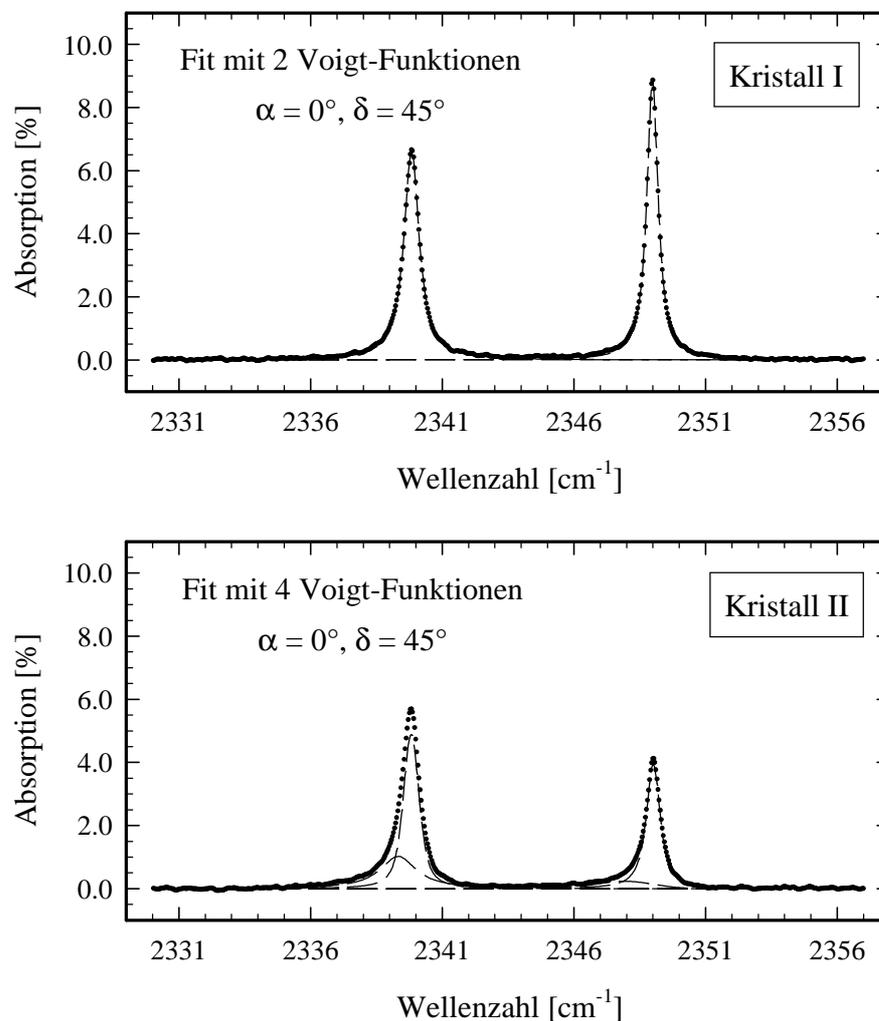


Abb. 8.7: Anpassung von *Voigt*-Funktionen an  $\nu_3$ -Spektren von  $CO_2$ -NaCl(001) bei Monolagenbedeckung, gemessen jeweils bei  $T = (86 \pm 3) K$  und  $p_{IM} \approx 1.5 \cdot 10^{-8} mbar$  an zwei verschiedenen in trockener  $N_2$ -Atmosphäre gespaltenen NaCl-Einkristallen ( $\alpha = 0^\circ$ ,  $\delta = 45^\circ$ ). Bei Kristall I handelt es sich um die NaCl-Probe, die für die in Abschnitt 5 beschriebenen ATR-Experimente verwendet wurde ( $x_A : x_B \approx 9 : 11$ ). Im Fall von Kristall II beträgt das Verhältnis der Domänensorten  $x_A : x_B \approx 9 : 7$ .

Peak-Nr.	Frequenz [cm <sup>-1</sup> ]	Amplitude [%]	FWHM [cm <sup>-1</sup> ]	A <sup>int</sup> [cm <sup>-1</sup> ]
1 / I	2339.8	6.64	0.70	0.071
2 / I	2349.0	8.88	0.52	0.071
Summe / I				0.142
1 / II	2339.3	1.06	1.67	0.027
2 / II	2339.8	4.86	0.71	0.046
3 / II	2347.9	0.24	2.54	0.006
4 / II	2349.0	3.95	0.63	0.037
Summe / II				0.116

Tab. 8.1: Numerische Ergebnisse der Anpassung von Voigt-Funktionen an die  $\nu_3$ -Monolagenspektren von  $\text{CO}_2$ -NaCl(001) bei  $\theta_{\text{ges}} = 1$  in Abb. 8.7 ( $\alpha = 0^\circ$ ,  $\delta = 45^\circ$ ).

An den Spektren fällt eine Reihe von Unterschieden auf. Zunächst ist die Verteilung der Domänensorten auf die beiden Hauptrichtungen im Adsorbat, für deren Existenz oben Erklärungsansätze geliefert wurden, offenbar umgekehrt. Außerdem ist die Gesamtintensität auf Kristall I größer als auf Kristall II. Das gilt nicht nur für die hier gezeigte Polarisationsrichtung, sondern auch für die von der Domänenverteilung unabhängigen  $\delta$ -Werte: Das Verhältnis der integralen Intensitäten, die an den Kristallen I und II in den Spektren für  $\delta = 0^\circ$  bzw. für  $\delta = 90^\circ$  bestimmt wurden, ist für beide Peaks nahezu gleich. Im Mittel hat das Gesamtintegral auf Kristall II einen um etwa 20 % niedrigeren Wert als auf Kristall I. Entsprechend weniger Terrassenplätze stehen für die Physisorption in Form von 2D-Inseln mit Monolagenstruktur zur Verfügung. Die Verkleinerung von  $A^{\text{int}}$  korrespondiert mit Ergebnissen für die Monolage  $\text{CO-NaCl}(001)$ , präpariert auf denselben Kristallen [299]. Eine Konzentration an statistisch auf der Oberfläche verteilten Punktdefekten von 20 % der theoretischen Maximalbedeckung müßte nach den Ausführungen in Kapitel 7.1.4 Halbwertsbreiten in einer Größenordnung von  $3 \text{ cm}^{-1}$  verursachen. Derartige Werte werden hier nicht annähernd erreicht, und ebensowenig beobachtet man eine Verringerung der *Davydov*-Aufspaltung gegenüber Kristall I, so daß weitere Erklärungen für die kleinen  $A^{\text{int}}$ -Werte in Betracht zu ziehen sind. Tatsächlich erkennt man eine (reproduzierbare) Asymmetrie der einzelnen Peaks in den Spektren von Kristall II, was für eine erhöhte Dichte an 1D- bzw. 2D-Defekten spricht. Während für eine gute Anpassung im Fall von Kristall I zwei Banden hinreichend sind, müssen bei Kristall II vier Banden angesetzt werden. Die Summe der integralen Intensitäten der zusätzlich angepaßten Kurven macht im dargestellten Spektrum 28 % des Gesamtintegrals aus. Im Gegensatz zu den mittels CPA-Theorie für  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2/^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Mischungen berechneten Spektren der Abb. 7.22 sind hier die Intensitäten an

der niederfrequenten Flanke beider Dublettabsorptionen vergrößert (entsprechend einer stärkeren Rotverschiebung der Absorptionen der zugehörigen  $\text{CO}_2$ -Moleküle relativ zur Singleton-Frequenz der  $\nu_3$ ), so daß elektronische Abschirmungseffekte im Einklang mit den bisherigen Aussagen offenbar nicht als Grund für die beobachteten Asymmetrien in Frage kommen.

Die Qualität der IR-Spektren von  $\text{CO}_2$ -NaCl(001) läßt nicht unbedingt Rückschlüsse auf das Aussehen von unter vergleichbaren Adsorptionsbedingungen gemessenen LEED-Bildern, die durch die Spotbreiten und die absoluten Elektronenzählraten charakterisiert werden, zu. *Rugullies* hat in einer Reihe von Experimenten NaCl(001)-Spaltflächen der Wechselwirkung mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausgesetzt [57,347]. Nach extensivem Tempern der Proben bei ca.  $300^\circ\text{C}$ , d.h. oberhalb der in Kapitel 3.2 angegebenen Grenztemperatur für irreversible Oberflächenveränderungen, zur vollständigen  $\text{H}_2\text{O}$ -Entfernung und zum Ausheilen entstandener Punktdefekte wurde  $\text{CO}_2$  adsorbiert. Während in den Spektren eine Vergrößerung der maximalen Peakintensitäten gegenüber dem Zustand vor dem Tempern bei gleichzeitiger Verringerung der Halbwertsbreiten beobachtbar war, nahmen bei der Elektronenbeugung die Zählraten ab und die Spotbreiten zu. Das ist nur über eine Erhöhung der Dichte von 1D- und 2D-Defekten, verbunden mit einer Verkleinerung der mittleren Terrassenausdehnung, während des Temporns zu erklären. Damit es zu ausgeprägter konstruktiver Interferenz bzw. zu Spotbreiten in der Größenordnung der Transferweite kommt, müssen atomar flache Bereiche mit einer Breite von einigen hundert und mehr Å vorhanden sein. Für eine weitgehend unbeeinflusste dynamische Schwingungskopplung sind dagegen mit  $\text{CO}_2$  bedeckte Flächen von  $200 \times 200$  bis  $300 \times 300 \text{ \AA}^2$  ( $50 \times 50$  bis  $75 \times 75$   $\text{CO}_2$ -Moleküle) ausreichend, sofern die Zahl der enthaltenen Punktdefekte gering ist (vgl. die Abschnitte 7.1.4 und 7.1.5).

An den Ausführungen in diesem Abschnitt wird deutlich, daß für ein grundlegendes Verständnis weitere systematische Untersuchungen zum Einfluß von Defektkonzentration und Defektstruktur auf die Spektren von  $\text{CO}_2$  und anderen Gasen auf NaCl(001) durchzuführen sind. Als Beispiele für Anstrengungen in dieser Richtung seien Arbeiten von *Rugullies* zur Co-adsorption von Wasser und  $\text{CO}_2$  auf NaCl(001) [57], von *Dohrmann* zur Adsorption bzw. Chemisorption von Alkalimetallen und  $\text{CO}_2$  auf NaCl(001) [51] sowie von *Höche* et al. zur gezielten Modifikation von NaCl(001)-Flächen durch schichtweise Abtragung von NaCl mittels UV-Bestrahlung [348,349] genannt. Die Verwendung von NaCl-Substraten, deren Oberflächen zur Erzeugung definierter Stufenkonzentrationen durch Sägen in Richtung verschiedener hochindizierter Netzebenen und anschließendes Polieren präpariert werden, erscheint mit Blick auf die Oberflächenbeanspruchung während des Präparationsvorganges und die Wechselwirkung mit der dabei anwesenden Kühlflüssigkeit wenig erfolgversprechend.

## 8.2 Domänenverteilungen und ihr Einfluß auf die $\nu_2$ -Knickschwingung

Die experimentelle Untersuchung, insbesondere die quantitative Analyse, von Domänenasymmetrien anhand der  $\nu_2$ -Knickschwingung der in der Monolage auf NaCl(001) adsorbierten CO<sub>2</sub>-Moleküle erweist sich als vergleichsweise schwierig, da im entsprechenden Spektralbereich das Signal/Rausch-Verhältnis erheblich schlechter als im Bereich der  $\nu_3$ -Schwingung ist: Die IR-Signale haben eine geringere Intensität bei kleinerer Halbwertsbreite, die Transmittivität des Substrats ist bereits merklich vermindert, und die zur Verfügung stehenden Detektoren haben eine geringere Empfindlichkeit. Hinzu kommt, daß bei senkrechtem Strahlungseinfall ( $\alpha = 0^\circ$ ) störende Interferenzen am NaCl-Kristall auftreten, die sich erfahrungsgemäß vor allem im Fall der  $\nu_2$ -Spektren bemerkbar machen und nur schlecht durch nachträgliche Bearbeitung der Interferogramme korrigiert werden können. Bevor der experimentelle Nachweis einer Domänenungleichverteilung anhand der  $\nu_2$ -Schwingung erbracht wird, soll deshalb das theoretisch erwartete spektroskopische Verhalten verdeutlicht werden.

Abb. 8.8 zeigt eine Serie von  $\nu_2$ -Spektren, die als Funktion des Polarisationswinkels  $\delta$  der Strahlung für einen Domänenanteil  $x_A = 0.1$  berechnet wurden. Die Simulationsparameter entsprechen im übrigen denen der berechneten Spektren in Abb. 7.37. In Korrespondenz mit der Zuordnung der Komponenten des  $\nu_2$ -Quartetts zu den In-Phase- und Außer-Phase-Moden gemäß Abb. 7.18 ist bei  $\delta = 45^\circ$  die Intensität der Banden A und C maximal und gleichzeitig die der Banden B und D minimal. Bei  $\delta = 135^\circ$  ist es genau umgekehrt.

Das in Abb. 8.9 präsentierte Experiment bestätigt die erwartete spektrale Abhängigkeit qualitativ. Dargestellt sind  $\nu_3$ - und  $\nu_2$ -Spektren für korrespondierende Polarisationswinkel, gemessen an derselben Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001). Die Einkristallspaltflächen wurden *in-situ* im UHV präpariert. Polarisationswinkel, bei denen in den  $\nu_2$ -Spektren stark störende Interferenzen auftraten, sind nicht berücksichtigt. Das Intensitätsminimum der drei in Abb. 8.9 mit  $\nu_x^+$ ,  $\nu_y^+$  und  $\nu_z^+$  bezeichneten In-Phase-Moden ist eindeutig zwischen  $\delta = 30^\circ$  und  $\delta = 60^\circ$  zu finden, im gleichen Intervall ist die Intensität der drei Außer-Phase-Moden  $\nu_x^-$ ,  $\nu_y^-$  und  $\nu_z^-$  maximal. Aus den Extremwerten der nicht dargestellten ( $A^{\text{int}}$  vs.  $\delta$ )-Kurven der  $\nu_3$ -Absorptionen ergeben sich die Anteile der Domänensorten A und B an der Gesamtbedeckung zu  $x_A = 0.40 \pm 0.02$  und  $x_B = 0.60 \pm 0.02$ . Führt man die Auswertung analog für die  $\nu_2$ -Absorptionen durch, so erhält man  $x_A$ -Werte zwischen 0.29 und 0.42, was angesichts des schlechten SNR's und der Auswertbarkeit von nur je fünf Integralen eine sehr gute Übereinstimmung ist.

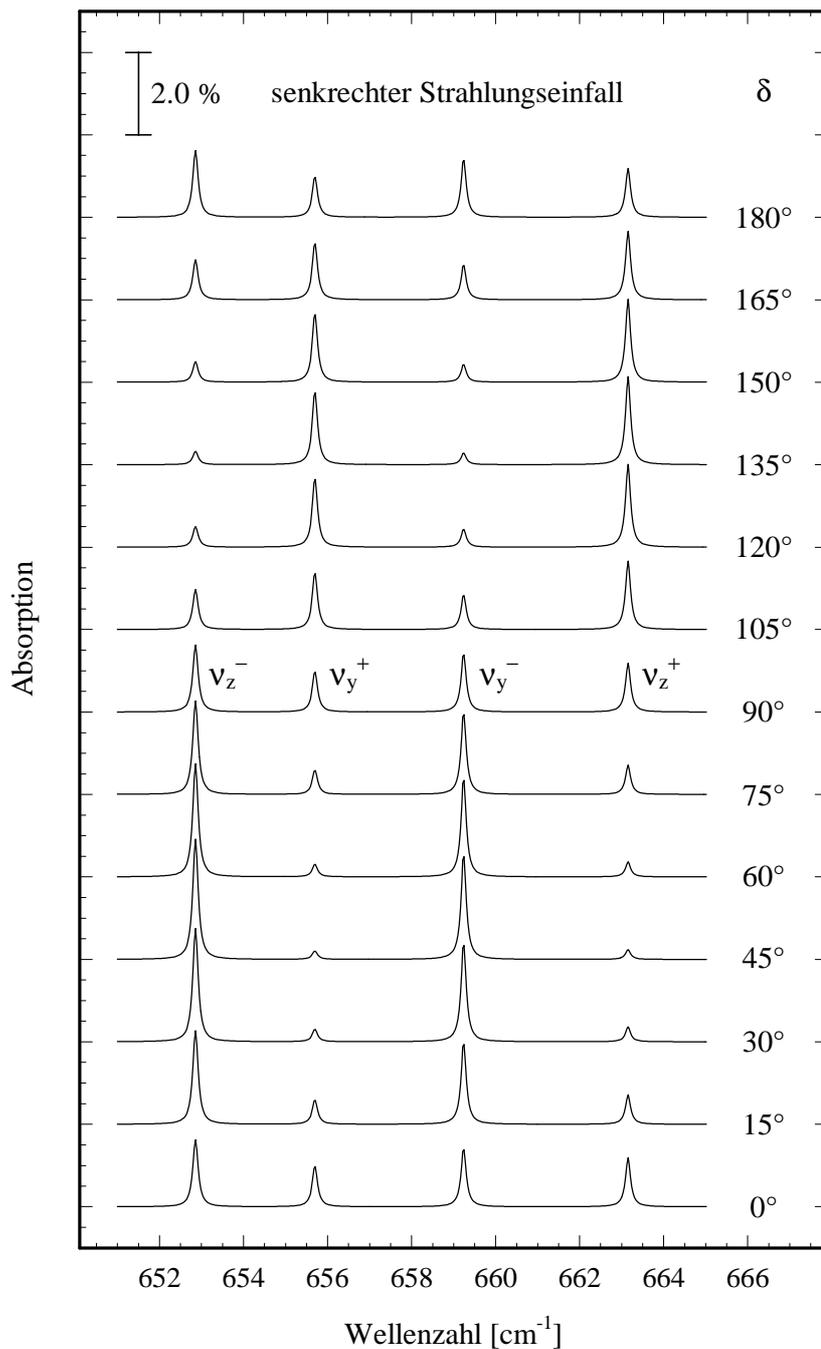


Abb. 8.8: Simulierte  $v_2$ -Spektren der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  bei senkrechtem Strahlungseinfall als Funktion von  $\delta$  für ein Verhältnis der Domänensorten A und B von 1 : 9. Die Berechnungsparameter entsprechen den  $v_2$ -Spektren aus Abb. 7.37.

Andeutungsweise ist in einigen der gemessenen  $v_2$ -Spektren wiederum die nicht verstandene Aufspaltung der Quartettkomponente  $v_z^-$  in Form einer Absorption mit einer niederfrequenten Schulter zu erkennen (s. z.B. das  $v_2$ -Spektrum für  $\delta = 90^\circ$ ). Für eine quantitative Auswertung der Polarisationsabhängigkeit der zusätzlichen Bande, deren Integral mittels einer Spektrenentfaltung zu bestimmen ist, reicht das Signal/Rausch-Verhältnis jedoch bei weitem nicht aus, weshalb hier weiterführende Untersuchungen notwendig sind. Die Analyse der Pola-

risationsabhängigkeit bei  $\alpha = 0^\circ$  erlaubt nach den Ausführungen in Abschnitt 4.4.1 u.U. eine Aussage hinsichtlich der Richtung des betrachteten Dipolmoments relativ zu den Kristallachsen. Sollte sich z.B. herausstellen, daß das Dipolmoment der zusätzlichen Absorption anders als die den übrigen Banden in den Monolagenspektren zugeordneten Dipolmomente parallel zur  $\langle 100 \rangle$ - bzw.  $\langle 010 \rangle$ -Achse ist, so kann die Absorption kein Teil des durch Kombination von Lagesymmetrie- und Korrelationsfeldaufspaltung hervorgerufenen  $\nu_2$ -Multipletts sein.

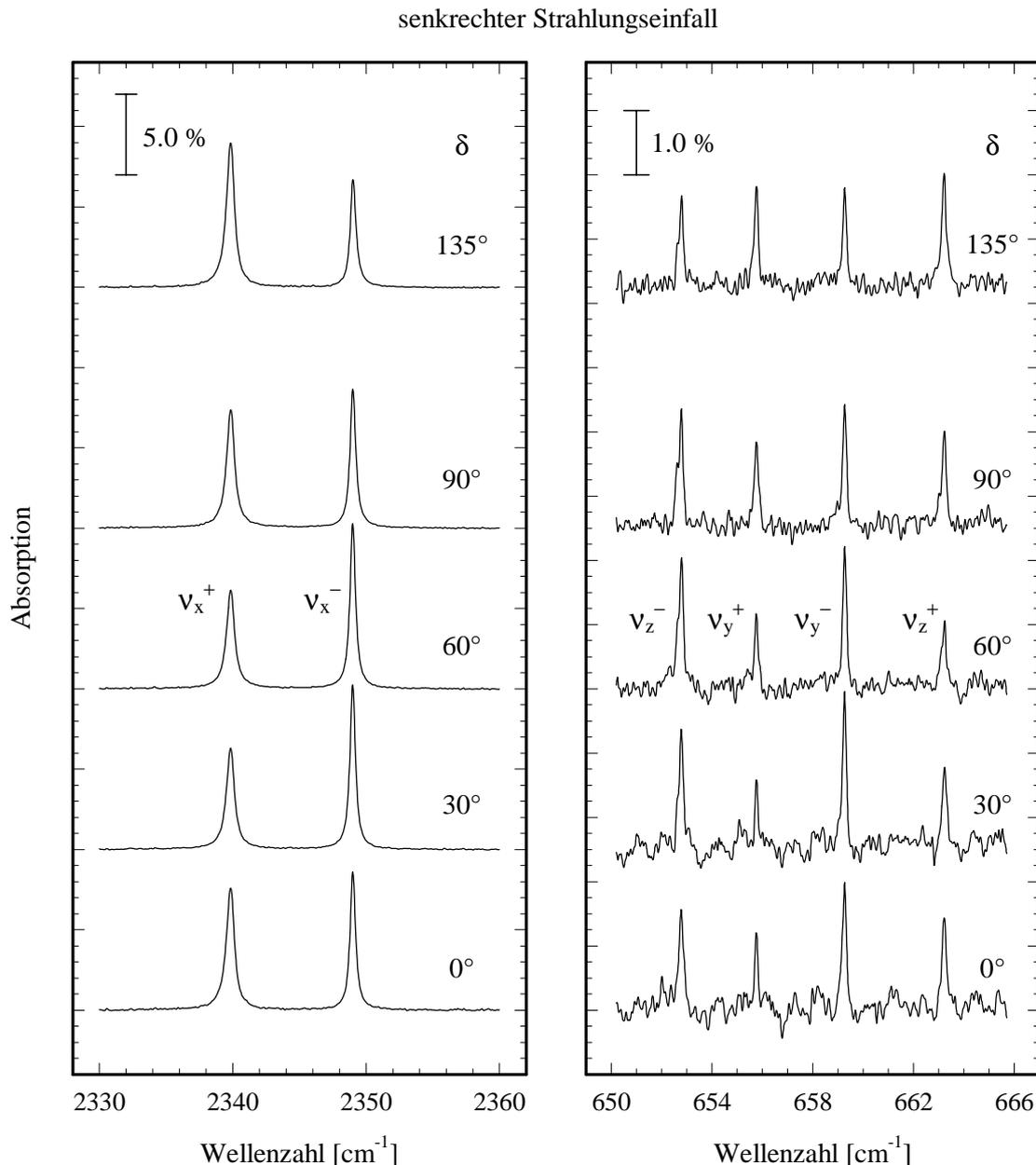


Abb. 8.9: Gemessene  $\nu_3$ - und  $\nu_2$ -Spektren einer Monolage  $\text{CO}_2$ - $\text{NaCl}(001)$  bei senkrechtem Strahlungseinfall für fünf verschiedene Polarisationswinkel  $\delta$ . Der Kristall wurde in-situ im UHV gespalten. Integrale Dosierung,  $p(\text{CO}_2) \approx 1.4 \cdot 10^{-8}$  mbar, Substrattemperatur  $(83 \pm 3)$  K. Bruker IFS 120 HR, instr. Auflösung  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ , InSb-Detektor) bzw.  $0.05 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ , MCT-Element eines Sandwich-Detektors).

### 8.3 Einfluß von Domänenverteilungen auf die Spektroskopie bei nicht-senkrechttem Strahlungseinfall

Per Definition ist der Vektor des elektrischen Feldes von s-polarisiertem Licht unabhängig vom Einfallswinkel  $\alpha$  parallel zur y-Achse bzw. zur  $\langle 010 \rangle$ -Richtung des Kristalls orientiert. Daher sind für diese Polarisation alle 4 Domänen der hier betrachteten Adsorbatstruktur mit kollektiven dynamischen Dipolmomenten, deren Oberflächenprojektionen allesamt parallel zur  $\langle 110 \rangle$ - bzw. zur  $\langle \bar{1}10 \rangle$ -Richtung sind, spektroskopisch äquivalent (vgl. Abb. 8.1). Das gilt jedoch nicht für p-Polarisation. Der E-Feld-Vektor liegt in diesem Fall in der von der x-Achse bzw. der  $\langle 100 \rangle$ -Richtung und der Oberflächennormalen aufgespannten Ebene. Folglich sind einerseits die Domänen I und II, andererseits die Domänen III und IV spektroskopisch äquivalent. Eine Ungleichverteilung zwischen diesen beiden Gruppen von Domänen sollte sich darüber hinaus bei konstantem Einfallswinkel nur auf die integrale Absorption  $A_h^{\text{int}}$  von dynamischen Dipolmomenten auswirken, die zur Oberfläche geneigt sind, wie auch aus den Glgn. (4.55) und (4.56) hervorgeht. Das Gesagte wird am Beispiel der  $\nu_3$ -Schwingung der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  theoretisch demonstriert. Abb. 8.10 zeigt die integralen Absorptionen der beiden Banden des Korrelationsfelddoublets, welche als Funktion der Domänenverteilung aus mit Parametern entsprechend Abb. 7.3 simulierten  $\nu_3$ -Spektren ermittelt wurden. Die Integrale der Banden in s-Polarisation sowie das Integral der Bande der Außer-Phase-Mode  $\nu_3^-$  in p-Polarisation sind offensichtlich konstant, lediglich das Integral der In-Phase-Mode  $\nu_3^+$  wächst näherungsweise linear mit dem Anteil  $x_R$  der Domänen III und IV an der Gesamtbedeckung. Für  $x_R = 0$  ist das  $\nu_3^+$ -Integral mit  $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  verschwindend gering, denn der Vektor des zugehörigen dynamischen Dipolmoments in den Domänen I und II ( $x_L = 1$ ) ist für  $\alpha = 50^\circ$  nahezu senkrecht zum E-Feld-Vektor.

In der Praxis ergibt sich kein einheitliches Bild bzgl. der Auswirkungen von Domänenungleichverteilungen auf die IR-Spektren der  $\nu_3$ -Schwingung. Ein eindeutiger spektroskopischer Nachweis von vom Wert 0.5 abweichenden Anteilen  $x_L$  und  $x_R$  der Domänen ist bislang nicht gelungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden an einer Reihe unterschiedlicher Kristalle bei jeweils etwa 80 K und Monolagenbedeckung gemessene  $\nu_3$ -Spektren hinsichtlich der Polarisationsabhängigkeit der Doubletbanden bei senkrechttem und nicht-senkrechttem Strahlungseinfall untersucht. Dabei wurde in einigen Fällen eindeutig eine Ungleichverteilung der Domänensorten A (I und III) und B (II und IV) festgestellt. Eine Schwierigkeit bei der Auswertung war

das auch in s-Polarisation von Kristall zu Kristall variierende Gesamtintegral, was auf jeweils unterschiedliche Anteile idealer Terrassenplätze an der Gesamtfläche hindeutete. Daher wurde im wesentlichen das Verhältnis der Integrale der beiden Peaks bei s- und p-Polarisation und einem Einfallswinkel  $\alpha = 50^\circ \pm 2^\circ$  betrachtet. In allen Fällen betrug das  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis der  $\nu_3^+$ -Absorption  $0.92 \pm 0.04$ , das der  $\nu_3^-$ -Absorption  $1.66 \pm 0.12$ . Die Schwankungsbreite war demnach entgegen der Erwartung bei der  $\nu_3^-$ -Mode signifikant größer als bei der  $\nu_3^+$ -Mode.

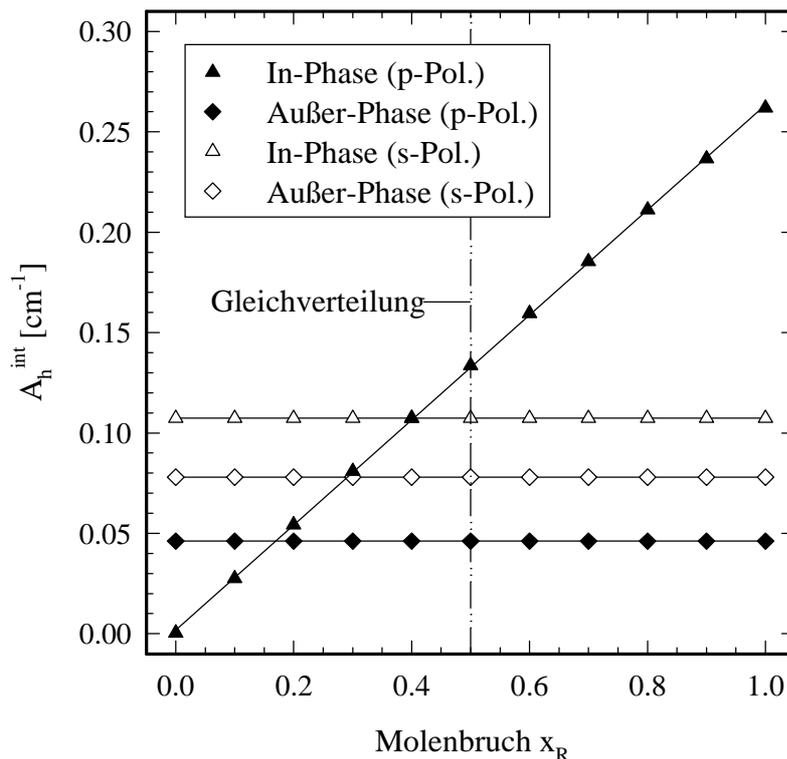


Abb. 8.10: Integrale Peakintensitäten  $A_h^{\text{int}}$  aus berechneten  $\nu_3$ -Spektren der Monolage  $\text{CO}_2$ - $\text{NaCl}(001)$  bei  $\alpha = 50^\circ$  sowie s- und p-Polarisation als Funktion des Anteils  $x_R$  der Domänen III und IV an der Gesamtbedeckung. Die Simulationsparameter entsprechen denen der berechneten Spektren in Abb. 7.3.

Eine kleine Auswahl von an verschiedenen Kristallen unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen aufgezeichneten  $\nu_3$ -Spektren von  $\text{CO}_2$ - $\text{NaCl}(001)$  bei Monolagenbedeckung ist in Abb. 8.11 dargestellt. Zwei Spektrenpaare [30,57] wurden von anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe *Heidelberg* gemessen. Offenbar handelte es sich in allen Fällen um qualitativ gute  $\langle 001 \rangle$ -Oberflächen, denn die Monolagenabsorptionen weisen ähnliche Halbwertsbreiten und Spitzenintensitäten auf. Lediglich das mit UHV I bezeichnete Spektrenpaar zeigt diesbezüglich geringe Abweichungen, was jedoch mit der kleineren effektiven spektralen Auflösung zu erklären ist. Die Peakfrequenzen sind im Rahmen der Meßgenauigkeit in allen Spektren identisch.

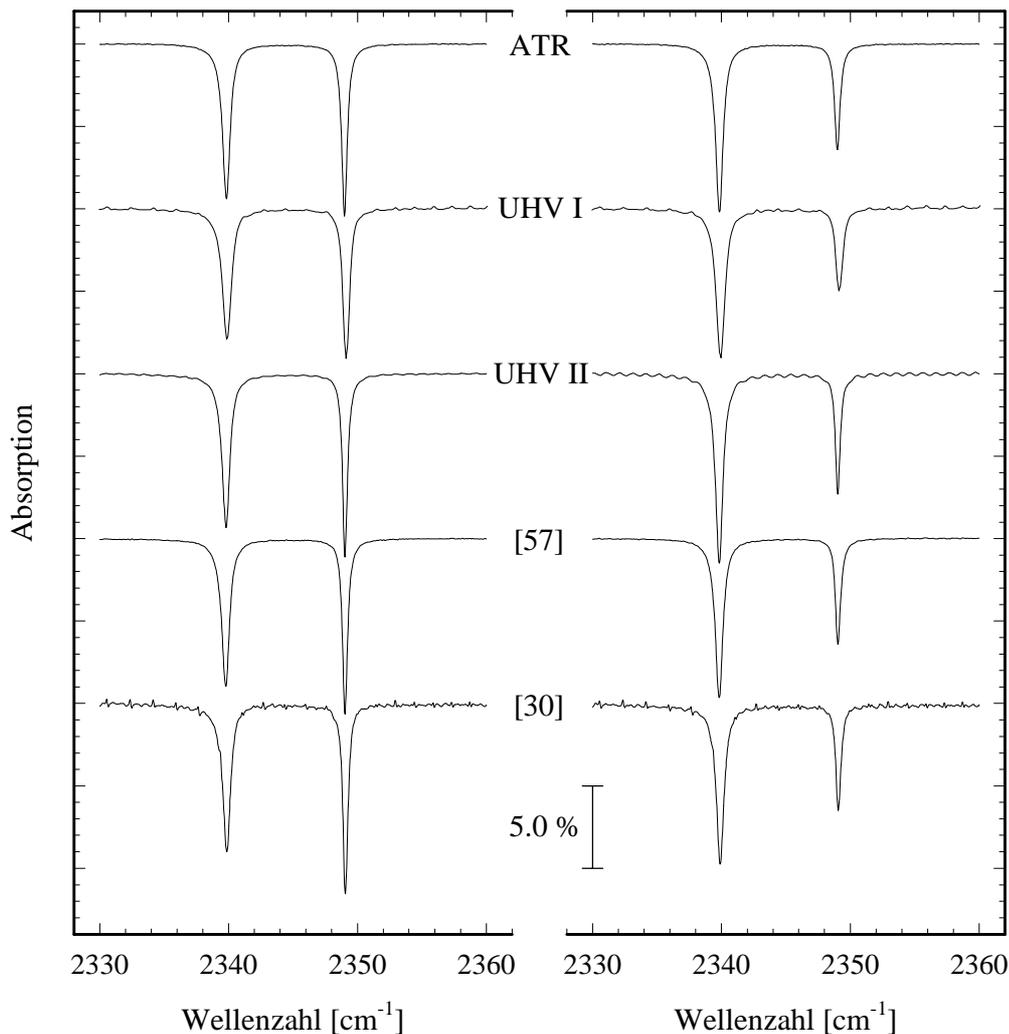


Abb. 8.11: Gemessene  $\nu_3$ -Spektren von  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  bei Monolagenbedeckung auf fünf verschiedenen Einkristallen im Bereich der Temperatur von flüssigem Stickstoff. Transmissionsgeometrie,  $\alpha = 50^\circ \pm 2^\circ$ , s- und p-Polarisation.

ATR: Kristall aus Abschnitt 5, Bruker IFS 120 HR, instr. Auflösung  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ .

UHV I: UHV-gespaltener Kristall, Bruker IFS 113v, instr. Auflösung  $0.22 \text{ cm}^{-1}$ .

UHV II: UHV-gespaltener Kristall, Bruker IFS 120 HR, instr. Auflösung  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ .

[57]: ATR-Kristall, Bruker IFS 120 HR, instr. Auflösung  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ .

[30]: UHV-Kristall, Bruker IFS 113v, instr. Auflösung  $0.22 \text{ cm}^{-1}$  (Boxcar).

Nach den präsentierten experimentellen Ergebnissen sind starke Abweichungen von der Domänengleichverteilung zwischen den Gruppen (I + II) und (III + IV) für qualitativ gute Einkristallobersflächen praktisch auszuschließen. Für eine detaillierte systematische Analyse reichen die zur Verfügung stehenden Meßdaten allerdings noch nicht aus. Insbesondere ist auch bei  $\alpha \neq 0^\circ$  zu prüfen, ob sich das Domänenverhältnis  $x_R : x_L$  auf qualitativ schlechteren Kristallen verschieben kann und wie sich spezifische Bedingungen bei der Präparation der Spaltflächen bzw. des Adsorbates auf die Domänenverteilung auswirken.



## 9. CO<sub>2</sub>-KCl(001) – erste Untersuchungen an einem dem CO<sub>2</sub>-NaCl(001) verwandten System

Zusätzlich zur Adsorption von CO<sub>2</sub> wurde in der jüngsten Vergangenheit im Arbeitskreis *Heidberg* und in der Gruppe *Weiss* die Adsorption zahlreicher einfacher Gase auf NaCl(001) IR-spektroskopisch und mit verschiedenen Beugungsmethoden untersucht. Dazu gehörten CO, CH<sub>4</sub>, COS, CS<sub>2</sub>, HN<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub> (Referenzen s. Abschnitt 1). Besonders erwähnt werden soll in diesem Zusammenhang das lineare, zum CO<sub>2</sub> isoelektronische N<sub>2</sub>O, da es auf NaCl(001) offenbar die gleiche Struktur wie CO<sub>2</sub> ausbildet und bei geeigneter Präparation auf der Oberfläche vollständig mit CO<sub>2</sub> mischbar ist [45,46]. N<sub>2</sub>O unterscheidet sich von CO<sub>2</sub> u.a. dadurch, daß es ein merkliches Dipolmoment ( $-0.166$  D [159]) besitzt; die Quadrupolmomente der beiden Moleküle sind dagegen nahezu gleich groß. CO<sub>2</sub> auf anderen Isolatoreinkristalloberflächen war ebenfalls Gegenstand intensiver Forschung. Zu nennen sind vor allem MgO(001) [60-65], KBr(001) [73] und CsF(001) [75,76], wobei sich insbesondere die Flächen der Überstrukturelementarzellen von CO<sub>2</sub>-MgO(001) und CO<sub>2</sub>-NaCl(001) nur um etwa 12 % voneinander unterscheiden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Palette der Isolatoreinkristallsubstrate in ersten Experimenten durch KCl(001) ergänzt.

### 9.1 Das Substrat KCl

KCl ( $M = 74.56$  g/mol [227]) hat die gleiche kubisch-flächenzentrierte Struktur wie NaCl mit der Raumgruppe  $Fm\bar{3}m-O_h^5$ . Es handelt sich ebenfalls um einen praktisch idealen Ionenkristall mit Ionenladungen von  $\pm e$  in erster Näherung [350]; im Vergleich zu NaCl hat die kubische EZ von KCl, bedingt durch den größeren Ionenradius von K<sup>+</sup>, eine um ca. 12 % größere Gitterkonstante ( $6.276$  Å bei 295 K [350]). Die Dichte von KCl beträgt  $\rho = 1.99$  g/cm<sup>3</sup> bei 293 K und  $\rho = 2.03$  g/cm<sup>3</sup> bei 89 K [350]. Wie NaCl ist KCl parallel zur (001)-Ebene vollkommen spaltbar, so daß für die Präparation der Spaltflächen die gleichen Methoden in Frage kommen (s. Abschnitt 2.1.4). Während der hier vorgestellten Experimente wurden zwei verschiedene in trockener N<sub>2</sub>-Atmosphäre gespaltene Kristalle (Fa. *Korth*, wichtigste kationische Verunreinigung Na<sup>+</sup>, weniger als 200 ppm [210]) benutzt. Nachteilig wirkte sich bei der Spaltung die geringere Härte von KCl aus (1.99 nach *Mohs* [159]): Es waren jeweils

mehrere Versuche nötig, um die Kristallenden ohne Bruch, d.h. in einem Stück, abzutrennen. Nach [226,350] ist KCl weniger hygroskopisch als NaCl, so daß der Einbau der Probe in den Rezipienten im Anschluß an die Spaltung weitgehend unproblematisch ist. Die Defektstruktur der (001)-Spaltflächen bei Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ist nach jüngsten Messungen von *Wiesner* [226] der charakteristischen blitzartigen Anordnung monoatomarer Stufen von unter vergleichbaren Bedingungen präparierten NaCl(001)-Spaltflächen (s. Abb. 3.6 links) ähnlich. Die durchschnittlichen Terrassenbreiten sind bei KCl(001) offenbar noch größer als bei NaCl(001), die von den Stufen eingeschlossenen Winkel sind im Mittel stumpfer.

Die Wärmeleitfähigkeit  $\chi$  von KCl nimmt wie die von NaCl mit sinkender Temperatur deutlich zu. Bei 86 K beträgt sie nach [350]  $\chi = 0.21 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$  und ist demnach etwas kleiner als der entsprechende Wert von NaCl. Damit sind die Wartezeiten bis zum Temperatenausgleich mit dem auf Temperaturen im Bereich von flüssigem Stickstoff herabgekühlten Probenhalter nicht wesentlich größer als bei NaCl. Schmelz- (1045 K) und Siedepunkt (1686 K) von KCl [227] sind nur geringfügig kleiner als bei NaCl. Für den Dampfdruck von KCl sind in [350] lediglich Werte für sehr hohe Temperaturen (ab etwa 700°C) angegeben. Geht man von einem ähnlichen Verhalten wie bei NaCl aus, dessen Dampfdruck bei 180°C sich durch Extrapolation von Glg. (3.2) zu  $2.35 \cdot 10^{-16}$  mbar ergibt, so sollte der Dampfdruck von KCl bei der gleichen Temperatur entsprechend des um ca. 30 K kleineren Schmelzpunktes zwar um schätzungsweise zwei Größenordnungen größer, aber immer noch vernachlässigbar im Vergleich zum erreichbaren Basisdruck im Rezipienten sein.

Mit der Probenhalterheizung wurden die verwendeten KCl-Kristalle zwischen den einzelnen Experimenten etwas vorsichtiger als die NaCl-Proben 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. In den Massenspektren konnte während des Temprens tatsächlich keine Erhöhung der  $\text{K}^+$ - ( $M/e = 39$  und  $M/e = 41$ ) und  $\text{Cl}^+$ -Signale ( $M/e = 35$  und  $M/e = 37$ ) festgestellt werden.

KCl hat hinsichtlich der IR-Transmissionsspektroskopie ähnlich gute oder sogar bessere Eigenschaften als NaCl. Eine 5 mm dicke KCl-Schicht hat bei  $450 \text{ cm}^{-1}$  einen Transmissionsgrad von 50 %, d.h. KCl ist bis zu längeren Wellenlängen transparent als NaCl [351]. Die Untersuchung der  $\nu_2$ -Knickschwingung von  $\text{CO}_2$  adsorbiert auf KCl(001) sollte demnach weniger problematisch sein als bei NaCl. Aus instrumentellen Gründen ist der erste Test mit dem FTIR-Spektrometer in diesem Spektralbereich jedoch nicht erfolgreich verlaufen.

Realteil  $n$  und Imaginärteil  $k$  des Brechungsindex von KCl sind in Abb. 9.1 im Vergleich zu den entsprechenden Größen von NaCl als Funktion der Wellenzahl dargestellt [207].

n beträgt im Spektralbereich der  $\nu_3$ -Schwingung von CO<sub>2</sub> 1.472, k ist in diesem Bereich um etwa drei Größenordnungen kleiner als im Fall von CO<sub>2</sub> und somit völlig vernachlässigbar. Gemäß Glg. (4.57) wurde für KCl das  $A_s^{int}/A_p^{int}$ -Verhältnis als Funktion des Neigungswinkels des dynamischen Dipolmoments der betrachteten Absorption bei Domänengleichverteilung berechnet (s. Abb. 9.2). Der Unterschied zu NaCl ist äußerst gering (vgl. die Kurven für  $\alpha = 50^\circ$ ).

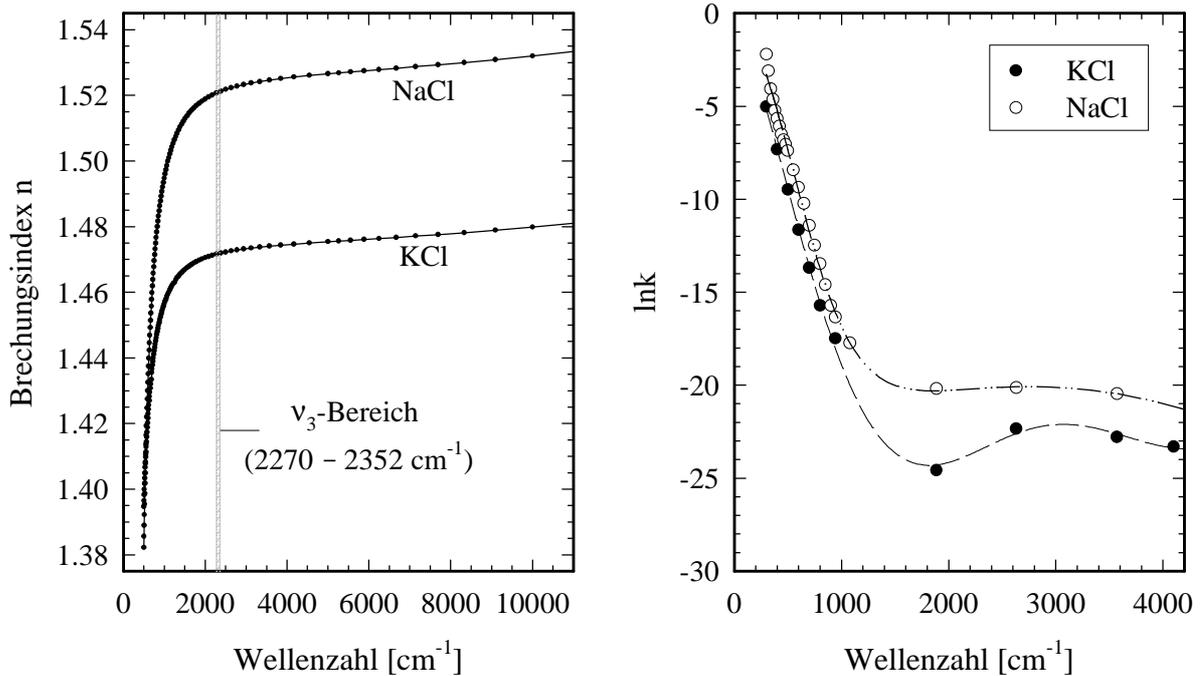


Abb. 9.1: Realteil  $n$  und Imaginärteil  $k$  der Brechungsindizes von NaCl und KCl bei 20°C als Funktion der Wellenzahl nach [207].

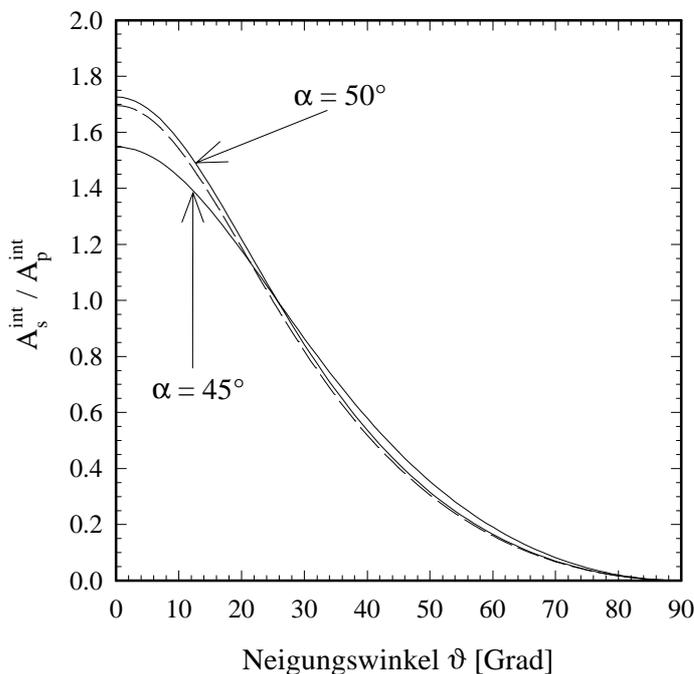


Abb. 9.2:

Theoretisches  $A_s^{int}/A_p^{int}$ -Verhältnis in Transmissionsgeometrie nach Glg. (4.57) als Funktion des Neigungswinkels  $\vartheta$  des betrachteten Dipolmoments für KCl (Brechungsindex  $n = 1.472$  im Bereich der  $\nu_3$ -Schwingung von CO<sub>2</sub>) bei  $\alpha = 45^\circ$  und  $\alpha = 50^\circ$  (Domänengleichverteilung). Die unterbrochene Linie gibt zum Vergleich das  $A_s^{int}/A_p^{int}$ -Verhältnis für NaCl ( $n = 1.52$ ) bei  $\alpha = 50^\circ$  an.

## 9.2 Polarisations-IR-Spektroskopie bei verschiedenen Bedeckungen

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen am System  $\text{CO}_2\text{-KCl}(001)$  wurden mit dem FTIR-Spektrometer *Bruker IFS 113v* (s. Abb. 2.5) am UHV-Pumpstand II (s. Abb. 2.17) durchgeführt. Vordringliche Ziele waren die Abgrenzung verschiedener *Adsorbatphasen* voneinander sowie die Vorbereitung der LEED-Experimente durch Festlegung geeigneter Präparationsbedingungen für das Adsorbat. Aufgrund experimenteller Unwägbarkeiten, insbesondere der mangelhaften Temperaturkonstanz während der Messungen, ist es im Rahmen dieser Arbeit noch nicht gelungen, thermodynamische Größen wie isostere Adsorptionswärmen abzuleiten. Wie sich gezeigt hat, erfolgt die Adsorption von  $\text{CO}_2$  auf der  $\text{KCl}(001)$ -Spaltfläche unter ähnlichen Temperatur- und Druckbedingungen wie auf  $\text{NaCl}(001)$ , so daß die isosteren Adsorptionswärmen von vergleichbarer Größenordnung sein dürften. Die Proben Temperaturen wurden durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff im Bereich oberhalb von 80 K eingestellt. Die  $\text{CO}_2$ -Dosierung erfolgte integral; ein Kühlschild war während der Experimente nicht eingebaut, so daß kein wesentlicher Druckgradient zwischen der Probe und dem Ort der Gesamtdruckmessung (IM) zu erwarten war.

Abb. 9.3 zeigt eine Auswahl von charakteristischen p- und s-polarisierten Spektren der  $\nu_3$ -Schwingung des Adsorbats  $\text{CO}_2\text{-KCl}(001)$  bei  $(88 \pm 3)$  K unter Gleichgewichtsbedingungen (sofern man die erwähnten Temperaturschwankungen vernachlässigt), erhalten in Transmissionsgeometrie bei einem Einfallswinkel  $\alpha = 45^\circ \pm 2^\circ$ . Bei geringen  $\text{CO}_2$ -Drücken (oberes Spektrenpaar mit  $p(\text{CO}_2) \approx 2 \cdot 10^{-10}$  mbar) werden die Spektren dominiert von einer einzelnen scharfen Absorption bei  $2348.3 \text{ cm}^{-1}$  auf einem breiten, sehr intensitätsschwachen Untergrund. Die Halbwertsbreite der Singulett-Absorption, die vermutlich einer 2D-Gasphase zugeordnet werden kann, ist mit  $0.42 \text{ cm}^{-1}$  nur wenig größer als die effektive spektrale Auflösung ( $0.35 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Polarisationsabhängigkeit ( $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}} = 1.4 \pm 0.2$ ) deutet auf ein schwach zur Oberfläche geneigtes dynamisches Dipolmoment hin ( $\vartheta \approx 12^\circ$ ). Darüber hinaus ist eine 4 bis  $5 \text{ cm}^{-1}$  breite Absorption bei  $2340.3 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, auf die unten noch kurz eingegangen wird. Bei Drucksteigerung verschwindet das scharfe Singulett; dafür bilden sich zwei neue Absorptionen heraus (zweites Spektrenpaar von oben mit  $p(\text{CO}_2) \approx 2 \cdot 10^{-9}$  mbar): eine breite, asymmetrische Bande mit ihrem Maximum bei ca.  $2345.9 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{FWHM} \approx 4.6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}} = 1.4 \pm 0.1$ ) und eine scharfe Bande bei ca.  $2352.9 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{FWHM} \approx 0.72 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}} = 1.9 \pm 0.2$ ). Letztere hat ein  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis, das deutlich größer ist als nach der entsprechenden Kurve in Abb. 9.2 möglich wäre. Bei weiterer Drucksteigerung wachsen Intensität und Halbwertsbreite der breiten Absorption an, wobei sich das Maximum zu kleineren Wellenzahlen verschiebt.

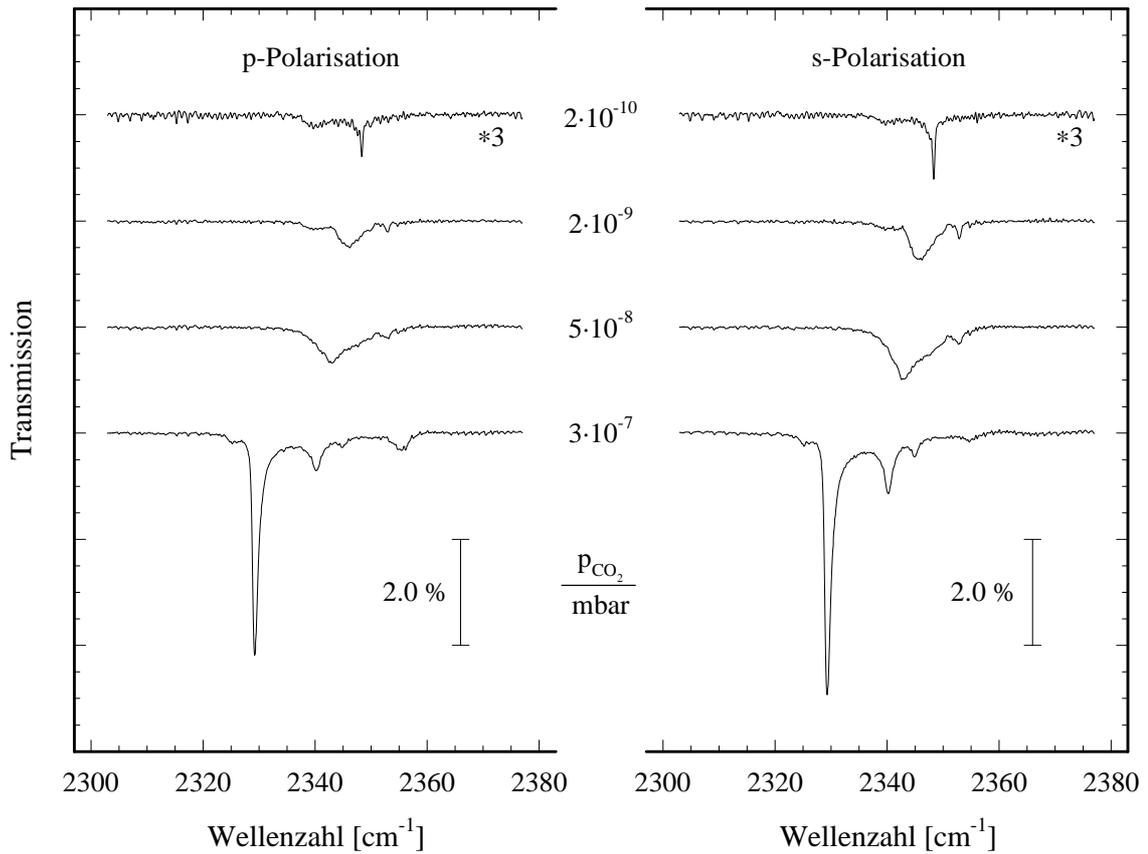


Abb. 9.3:  $\nu_3$ -Transmissionsspektren des Adsorbats CO<sub>2</sub>-KCl(001) (Spaltfläche präpariert in trockener N<sub>2</sub>-Atmosphäre) unter Gleichgewichtsbedingungen bei verschiedenen CO<sub>2</sub>-Partialdrücken und  $T = (88 \pm 3) \text{ K}$  (KCl-Kristall I, Transmissionsgeometrie,  $p$ - und  $s$ -Polarisation,  $\alpha = 45^\circ \pm 2^\circ$ , instr. Auflösung  $0.22 \text{ cm}^{-1}$ ).

Die schärfere hochfrequente Absorption wird ebenfalls breiter, jedoch bleibt ihre Spitzenintensität in etwa konstant bzw. nimmt leicht ab. Das dritte Spektrenpaar von oben in Abb. 9.3 ist das letzte Spektrenpaar, das vor der durch weitere Drucksteigerung hervorgerufenen Ausbildung einer offenbar neuen Adsorbatphase aufgezeichnet wurde (s.u.). Die Absorptionsmaxima sind jetzt bei  $2343.0$  und  $2352.9 \text{ cm}^{-1}$  zu finden, d.h. die Position der hochfrequenten Absorption verändert sich offenbar nicht mit wachsender Bedeckung. Das Gesamtintegral beträgt in  $p$ -Polarisation ca.  $0.068 \text{ cm}^{-1}$  und in  $s$ -Polarisation ca.  $0.093 \text{ cm}^{-1}$ , was einem  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis von  $1.4 \pm 0.1$  und einem mittleren Neigungswinkel  $\vartheta = 12^\circ \pm 5^\circ$  entspricht. Benutzt man  $\vartheta$ , um mit Hilfe von Glg. (4.55) bzw. (4.56) unter Annahme von Domänengleichverteilung und unter Vernachlässigung der elektronischen Polarisierbarkeit  $\tilde{\alpha}_{\text{el}}$  der CO<sub>2</sub>-Moleküle den Bedeckungsgrad der KCl(001)-Oberfläche zu bestimmen (vgl. dazu jedoch Abb. 7.57), so erhält man mit  $\alpha_{\text{vib},x} = 0.48 \text{ \AA}^3$  und  $\tilde{\nu}_{0,x} = 2343.0 \text{ cm}^{-1}$  den Wert  $\theta = (0.59 \pm 0.04) \text{ ML}$ , wobei  $\theta = 1.0 \text{ ML}$  per Definition eine Bedeckung von einem CO<sub>2</sub>-Molekül pro K<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Ionenpaar bezeichnet. In dem Fehler von  $\theta$  ist dabei nur der Fehler des Neigungswinkels berücksichtigt.

Bei Erhöhung des Druckes über einen bestimmten temperaturabhängigen Wert beobachtet man völlig veränderte Spektren (unteres Spektrenpaar bei  $p(\text{CO}_2) \approx 3 \cdot 10^{-7}$  mbar). Die breite Absorption bei  $2343 \text{ cm}^{-1}$  verschwindet praktisch vollständig, stattdessen entstehen wenigstens fünf neue, schärfere Banden auf einem breiten Untergrund (Maximum bei etwa  $2335 \text{ cm}^{-1}$ ), von denen diejenige bei etwa  $2329.3 \text{ cm}^{-1}$  die anderen erheblich überragt. Diese Bande ist deutlich asymmetrisch; die Halbwertsbreite beträgt in den gezeigten Spektren  $1.4 \text{ cm}^{-1}$  bei einer Spitzenintensität von 4.2 % in p- und 4.9 % in s-Polarisation. Eine relativ große Intensität hat außerdem die Bande bei  $2340.2 \text{ cm}^{-1}$  (0.7 % in p- und 1.1 % in s-Polarisation, Halbwertsbreite etwa  $2.3 \text{ cm}^{-1}$ ). Die übrigen Banden bei  $2325.1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2344.9 \text{ cm}^{-1}$  und  $2354.1 \text{ cm}^{-1}$  (s) bzw.  $2355.0 \text{ cm}^{-1}$  (p) weisen Spitzenintensitäten von weniger als 0.5 % in beiden Polarisationen auf. Dabei fällt auf, daß die hochfrequente Absorption ein  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis hat, das signifikant kleiner als Eins ist, weshalb das zugehörige Dipolmoment stark zur Oberfläche geneigt sein sollte. Das Gesamtintegral beträgt in p-Polarisation  $0.152 \text{ cm}^{-1}$ , in s-Polarisation  $0.184 \text{ cm}^{-1}$ , entsprechend einem  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis von  $1.2 \pm 0.1$  bzw. einem mittleren Neigungswinkel von  $19^\circ \pm 5^\circ$ . Nach Glg. (4.55) bzw. (4.56) beträgt die Bedeckung  $\theta = (1.23 \pm 0.09)$  ML, was im Rahmen der Meßgenauigkeit gerade das doppelte der Bedeckung vor der beschriebenen Veränderung der Spektren ist. Die Veränderung erfolgt bei der eingestellten Temperatur praktisch sprunghaft in einem kleinen Druckbereich zwischen  $1 \cdot 10^{-7}$  und  $3 \cdot 10^{-7}$  mbar und ist nach den während dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen reversibel. Aus den zur Verfügung stehenden Meßdaten läßt sich noch nicht mit Sicherheit folgern, daß es sich dabei um eine 2D-Phasenumwandlung 1. Ordnung handelt, wie sie z.B. im System  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  stattfindet, es ist jedoch wahrscheinlich. Die prinzipielle Gestalt der unteren Spektren in Abb. 9.3 verändert sich über ein bis zwei Größenordnungen des  $\text{CO}_2$ -Druckes nicht mehr, bevor schließlich das Wachstum von  $\text{CO}_2$ -Multischichten auf der  $\text{KCl}(001)$ -Oberfläche beginnt. Die gezeigten Spektren werden daher mit einer Sättigungsphase bzw. geordneten Monolage assoziiert. Die Dichte der  $\text{CO}_2$ -Moleküle pro Oberflächeneinheit innerhalb dieser Phase ist im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich derjenigen in der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$ .

Die Umwandlung zwischen den beschriebenen Phasen scheint zwar reversibel zu sein, jedoch beobachtet man eine merkliche „Alterung“ des Adsorbats im Verlauf des Experiments. Je weniger Zeit nach Beginn der Gasdosierung bis zum Erreichen der Sättigungsphase vergeht, desto schärfer sind die auftretenden Absorptionen. Die Alterung des Adsorbats  $\text{CO}_2\text{-KCl}(001)$ , die anhand der Spektren in Abb. 9.4 demonstriert wird, ist merklich stärker ausgeprägt als die des Adsorbats  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$ , was bislang nicht verstanden ist. Möglicherweise ist die Ursache in einer besonders empfindlich auf Störungen von außen reagierenden Struktur zu suchen.

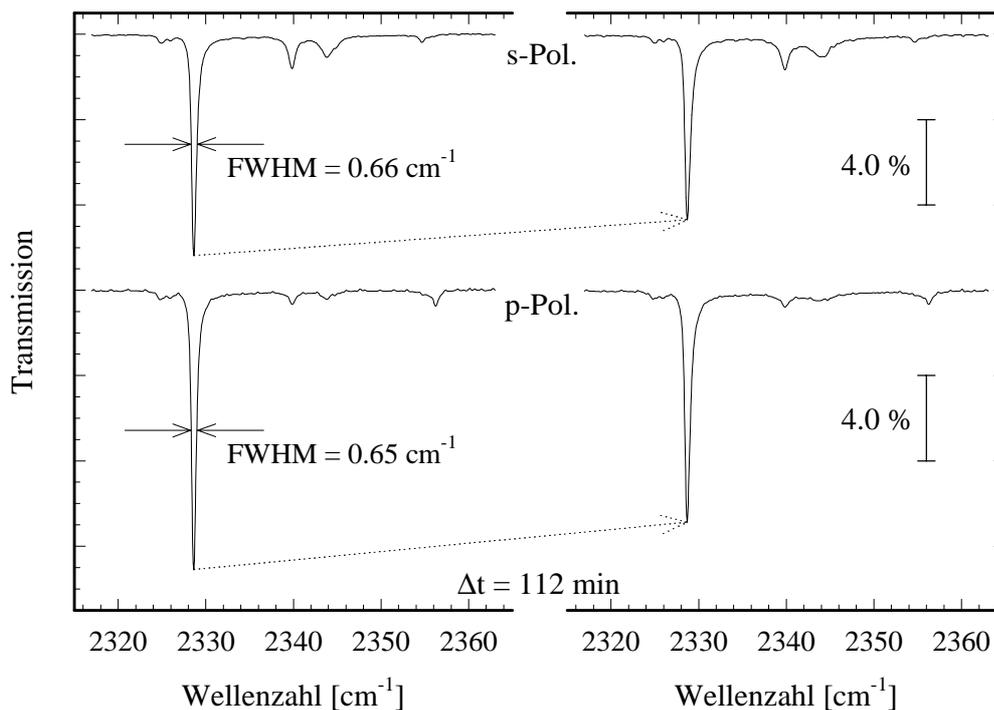


Abb. 9.4: Alterung der Sättigungsphase CO<sub>2</sub>-KCl(001), demonstriert anhand der Veränderung der *s*- und *p*-pol.  $\nu_3$ -Spektren mit der Zeit (KCl-Kristall II,  $\alpha = 45^\circ \pm 2^\circ$ , instr. Auflösung  $0.22 \text{ cm}^{-1}$ ), gemessen bei  $T = (84 \pm 3) \text{ K}$  und einem IM-Druck von ca.  $4 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$  (links) bzw.  $2 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$  (rechts). Die Abnahme der Spitzenintensitäten ist nach dem Vergleich der Integrale nicht auf Desorption zurückzuführen.

Die Spektren in Abb. 9.4 wurden am zweiten der verwendeten KCl-Kristalle erhalten. Die Banden, insbesondere die Hauptbande bei nunmehr  $2328.7 \text{ cm}^{-1}$  ( $\rightarrow$  Rotshift von  $0.6 \text{ cm}^{-1}$ ), sind hier wesentlich intensiver und schärfer als in den Spektren der Sättigungsphase in Abb. 9.3, was nur teilweise auf eine evtl. „schlechtere“ Oberflächenqualität von Kristall I zurückgeführt wird. Ein entscheidender Grund für die vergleichsweise geringen Intensitäten in Abb. 9.3 ist die Tatsache, daß die Spektren am Ende einer längeren Meßreihe von über acht Stunden Dauer aufgezeichnet wurden, d.h. hier macht sich der Alterungsprozeß bemerkbar. An einem anderen Meßtag erfolgten Präparation (gleiche Druck- und Temperaturbedingungen) und Spektroskopie der Sättigungsphase auf Kristall I unmittelbar im Anschluß an die Aufzeichnung der Referenzspektren. Die dabei beobachtete Spitzenintensität in *s*-Polarisation betrug deutlich mehr als 9 % im Vergleich zu knapp 5 % in Abb. 9.3. Als Konsequenz der geringeren Halbwertsbreiten wird in den Spektren der Abb. 9.4 im Fall der schwachen Absorptionen, die in Abb. 9.3 bei  $2325.1 \text{ cm}^{-1}$  und  $2354.1 \text{ cm}^{-1}$  (*s*) bzw.  $2355.0 \text{ cm}^{-1}$  (*p*) zu finden sind, eine Feinstruktur aufgelöst, so daß statt von fünf wenigstens von sieben Absorptionen auszugehen ist. Ein weiterer Unterschied zwischen den Spektren der Sättigungsphase in den Abbn. 9.3 und 9.4 besteht in der Polarisationsabhängigkeit: An Kristall I war die Spitzenintensität der Hauptbande

in s- größer als in p-Polarisation, an Kristall II war es umgekehrt. Entsprechend betrug das Gesamtintegral an Kristall II in s-Polarisation nur  $0.161 \text{ cm}^{-1}$ , in p-Polarisation war es dagegen mit  $0.155 \text{ cm}^{-1}$  fast unverändert. Um zu prüfen, ob eine Ungleichverteilung von Adsorbatdomänen vorlag, mit welcher die variierenden relativen Peakintensitäten erklärt werden könnten, wurde für beide Kristalle die Polarisationsabhängigkeit der  $\nu_3$ -Spektren von  $\text{CO}_2$ -KCl(001) bei senkrechtem Strahlungseinfall ( $\alpha = 0^\circ \pm 2^\circ$ ) untersucht. Abb. 9.5 zeigt eine in Analogie zu den Experimenten in Abschnitt 8.1 aufgezeichnete Spektrenserie als Funktion von  $\delta$  für Kristall II. Aus der Auftragung ergibt sich unmittelbar, daß in der Sättigungsphase Domänen existieren und daß eine der unterscheidbaren Domänensorten gegenüber der anderen bevorzugt ist.

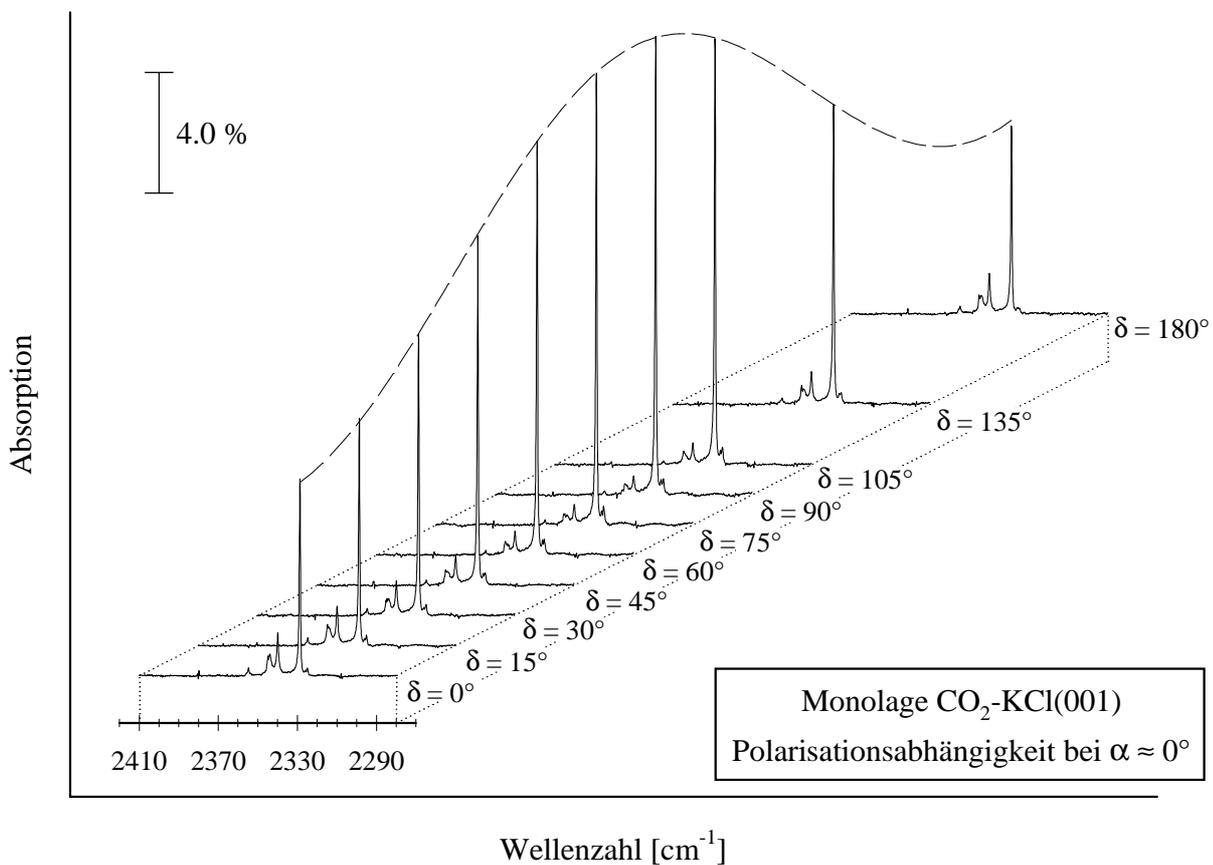


Abb. 9.5: Polarisationsabhängigkeit der  $\nu_3$ -Spektren einer mittels integraler Dosierung präparierten gesättigten Lage  $\text{CO}_2$  (natürliche Isotopomerenzusammensetzung) auf  $\text{KCl}(001)$  bei  $\alpha = 0^\circ \pm 2^\circ$ .  $\text{KCl}$ -Kristall II,  $T = (82 \pm 3) \text{ K}$ ,  $p_{\text{IM}} \approx 8 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ .

Die Intensitätsextrema der Hauptbande bei  $2328.7 \text{ cm}^{-1}$  sowie der zwei Seitenbanden bei  $2324.9$  und  $2325.9 \text{ cm}^{-1}$  sind anders als in den  $\nu_3$ -Spektren der Monolage  $\text{CO}_2$ -NaCl(001) bei  $\delta \approx 0^\circ$  (Minimum) und  $\delta \approx 90^\circ$  (Maximum) festzustellen. Die Bande bei  $2339.9 \text{ cm}^{-1}$  zeigt gerade die inverse Abhängigkeit, wie auch die breitere Absorption bei  $2343.8 \text{ cm}^{-1}$  sowie die Absorption bei  $2354.7 \text{ cm}^{-1}$ . Die hochfrequente Bande bei  $2356.3 \text{ cm}^{-1}$  in Abb. 9.4 (p-Polarisation)

ist bei senkrechtem Strahlungseinfall nicht zu identifizieren. Die quantitative Auswertung mittels Anpassung von *Voigt*-Funktionen an die Spektren wurde aufgrund des mäßigen SNR's auf die beiden intensivsten Banden beschränkt (s. Abb. 9.6). Dabei wurde versucht, die Asymmetrie der Hauptbande durch die Überlagerung von zwei Funktionen wiederzugeben.

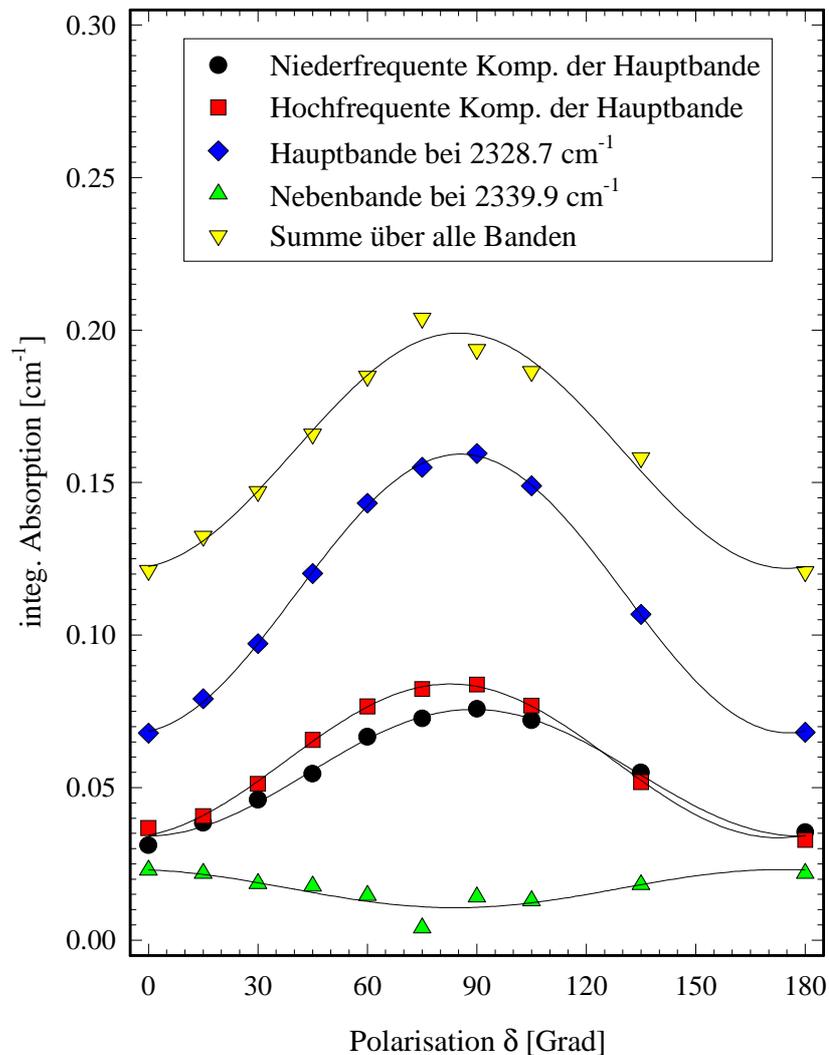


Abb. 9.6: Integrale Absorptionen aus den bei senkrechtem Strahlungseinfall gemessenen  $\nu_3$ -Spektren der Sättigungsphase CO<sub>2</sub>-KCl(001) in Abb. 9.5 als Funktion des Polarisationswinkels  $\delta$ . Substrattemperatur ( $82 \pm 3$ ) K, CO<sub>2</sub>-Druck ca.  $8 \cdot 10^{-9}$  mbar.

Wegen der C<sub>4v</sub>-Symmetrie der idealen KCl(001)-Oberfläche sind wie beim NaCl(001) im Fall geneigter Dipolmomente vier verschiedene Domänen möglich. Bei senkrechtem Strahlungseinfall sind um 180° gegeneinander gedrehte Domänen spektroskopisch nicht zu unterscheiden und werden entsprechend zusammengefaßt ( $x_A = x_1 + x_3$  bzw.  $x_B = x_2 + x_4$ , s. Abb. 9.7). Die Domänenverteilung anhand von Bande h ergibt sich bei Annahme gleicher Verteilungen auf der Vorder- und auf der Rückseite des Kristalls in Analogie zu Glg. (4.46) gemäß

$$x_A = \frac{A_h^{\text{int}}(0^\circ)}{A_h^{\text{int}}(0^\circ) + A_h^{\text{int}}(90^\circ)} \quad \text{mit} \quad x_A = 1 - x_B \quad (9.1)$$

Man erhält für die Bande bei  $2328.7 \text{ cm}^{-1}$  eine Domänenverteilung von  $x_A : x_B = 7 : 3$ , für die Bande bei  $2339.9 \text{ cm}^{-1}$  recht genau den inversen Wert  $x_A : x_B = 3 : 7$  (die an Kristall I bestimmten Verhältnisse wichen mit etwa  $3 : 2$  und  $2 : 3$  weniger von der Gleichverteilung ab). Das Verhalten der beiden ausgewerteten Absorptionen ist konsistent mit einem Korrelationsfelddoublett, der direkte Beweis der Zusammengehörigkeit der Banden anhand von Isotopomenmischungsexperimenten steht allerdings noch aus.

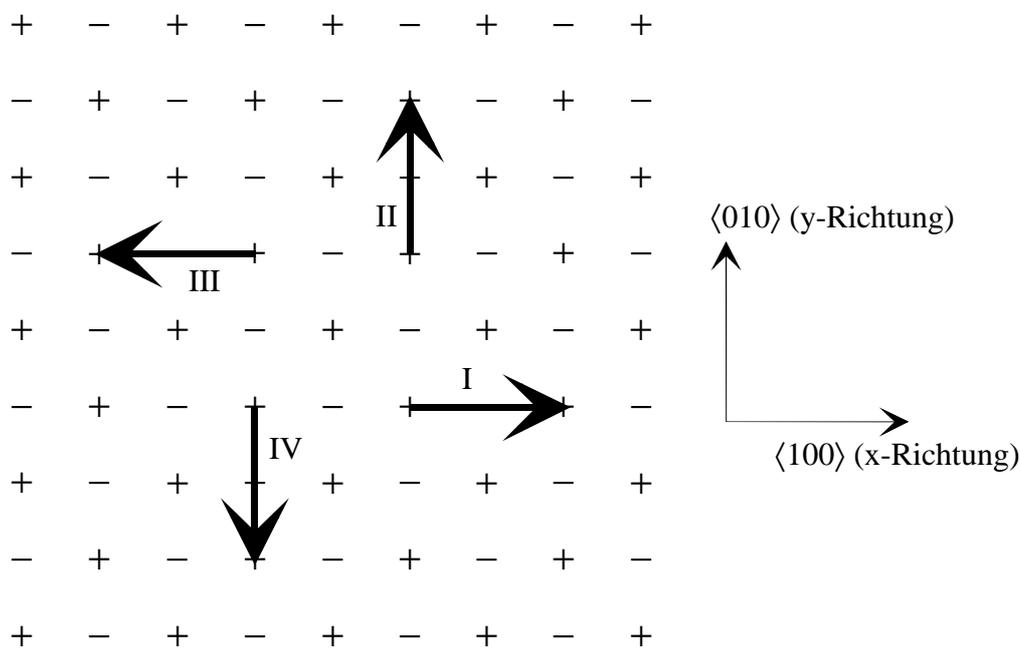


Abb. 9.7: Vorzugsrichtungen der vier infolge der  $C_{4v}$ -Symmetrie der  $\text{KCl}(001)$ -Oberfläche existierenden Domänen (I–IV) in der Sättigungsphase  $\text{CO}_2\text{-KCl}(001)$ . Die Pfeile stellen die Oberflächenprojektionen der dynamischen Dipolmomente unter Berücksichtigung der Neigungswinkel dar.

Daß die Domänen – anders als im 2D-Kondensat von  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$ , aber vergleichbar mit der Monolage  $\text{CO}_2\text{-MgO}(001)$  [61,62] – entlang der  $\langle 100 \rangle$ - bzw.  $\langle 010 \rangle$ -Kristallachse orientiert sind, erklärt die Unterschiede zwischen den an verschiedenen  $\text{KCl}$ -Kristallen beobachteten  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnissen bei  $\alpha \neq 0^\circ$ . Infolge der unterschiedlichen geometrischen Beziehungen des E-Feld-Vektors zu den dynamischen Dipolmomenten in den Domänensorten A und B sind diese Sorten auch bei  $\alpha \neq 0^\circ$  sowohl in s- als auch in p-Polarisation voneinander zu unterscheiden. Darüber hinaus sind die zur Sorte A gehörigen Domänen I und III in p-Polarisation spektroskopisch nicht äquivalent. Analog zu Glg. (4.57) für die  $\nu_3^+$ -Mode in der Monolage

CO<sub>2</sub>-NaCl(001) läßt sich zur Bestimmung des Neigungswinkels  $\vartheta$  eines dynamischen Dipolmoments in der Sättigungsphase CO<sub>2</sub>-KCl(001) mit Glg. (4.64) für  $\varphi$  der folgende Ausdruck für das Verhältnis der integralen Absorptionen in s- und p-Polarisation ableiten (Glg. (9.2)):

$$\frac{A_s^{\text{int}}}{A_p^{\text{int}}} = \frac{(f_y^2(\text{V}) + f_y^2(\text{R})) x_B \cos^2 \vartheta}{(f_x^2(\text{V}) + f_x^2(\text{R})) x_A \cos^2 \vartheta \cos^2 \alpha + (f_z^2(\text{V}) + f_z^2(\text{R})) \sin^2 \vartheta \sin^2 \alpha + C_{\text{VR}}}$$

mit  $C_{\text{VR}} = f_x^2(\text{R}) (x_1 - x_3) \sin 2 \vartheta \sin 2 \alpha$

Die Auftragung von  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$  als Funktion von  $\vartheta$  und  $x_A$  unter Annahme von  $x_1 = x_3$  ergibt Abb. 9.8. Es ist davon auszugehen, daß die Domänenverteilung wie in der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) allein eine Konsequenz der spezifischen Defektstruktur der Oberfläche ist, denn die Polarisationsabhängigkeit bei  $\alpha \approx 45^\circ$  wurde mehrfach reproduziert. Daher läßt sich die bei senkrechtem Strahlungseinfall ermittelte Domänenverteilung auf die Experimente bei  $\alpha \approx 45^\circ$  übertragen, sofern man vernachlässigt, daß bei den beiden Experimenten nicht exakt die gleichen Bereiche der Oberfläche durchstrahlt wurden.

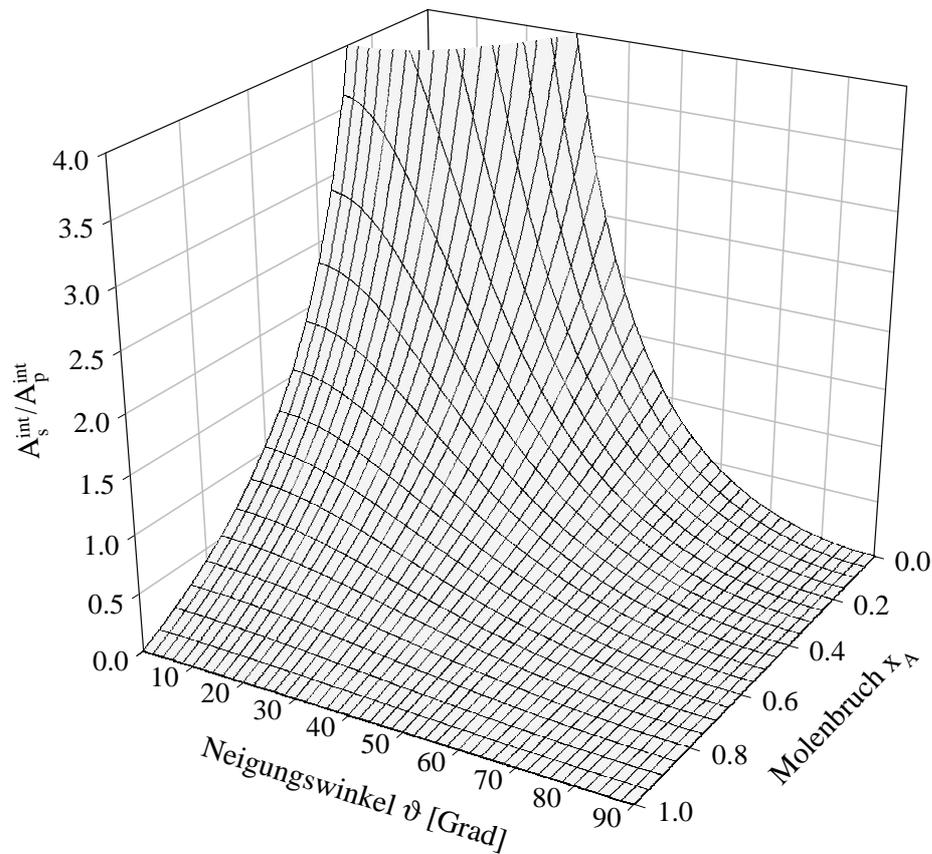


Abb. 9.8: Berechnetes  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis gemäß Glg. (9.2) für die Sättigungsphase von CO<sub>2</sub> auf KCl(001) ( $n = 1.472$ ) für  $\alpha = 45^\circ$  als Funktion des Neigungswinkels  $\vartheta$  des betrachteten Dipolmoments und des Anteils  $x_A$  der Domänensorte A an der Gesamtbedeckung unter Annahme von  $x_1 = x_3$  ( $\Rightarrow C_{\text{VR}} = 0$ ).

Aus Abb. 9.8 lassen sich für die an den beiden KCl-Kristallen gemessenen Domänenverteilungen die folgenden Grenzwerte des  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnisses für  $\vartheta \rightarrow 0^\circ$  ablesen:

Hauptbande bei  $2328.7 \text{ cm}^{-1}$ : 1.032 (Kristall I,  $x_A \approx 0.6$ ), 0.663 (Kristall II,  $x_A \approx 0.7$ );

Nebenbande bei  $2339.9 \text{ cm}^{-1}$ : 2.322 (Kristall I,  $x_A \approx 0.4$ ), 3.611 (Kristall II,  $x_A \approx 0.3$ ).

Mit den bei  $\alpha \approx 45^\circ$  gemessenen  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnissen (vgl. Tab. 9.1) ergibt sich sofort, daß das der Hauptbande zuzuordnende dynamische Dipolmoment parallel zur KCl-Oberfläche orientiert ist. Das der Nebenbande zuzuordnende dynamische Dipolmoment weist dagegen offenbar einen von Null verschiedenen Neigungswinkel auf. Bemerkenswert ist, daß das Dipolmoment der hochfrequenten Bande bei  $2356.3 \text{ cm}^{-1}$  im Rahmen der Meßgenauigkeit senkrecht auf der Oberfläche steht, denn diese Bande ist in s-Polarisation nicht zu erkennen.

Bande bei	Kristall I (3 : 2 / 2 : 3)		Kristall II (7 : 3 / 3 : 7)	
	$A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$	$\vartheta$	$A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$	$\vartheta$
$2324.9 \text{ cm}^{-1}$ ( $\Rightarrow$ )	$1.1 \pm 0.2$	$0^\circ \pm 15^\circ$	$0.9 \pm 0.2$	$0^\circ \pm 15^\circ$
$2325.9 \text{ cm}^{-1*}$ ( $\Rightarrow$ )	–	–	$0.6 \pm 0.3$	$14^\circ \pm 20^\circ$
$2328.7 \text{ cm}^{-1}$ ( $\Rightarrow$ )	$1.3 \pm 0.1$	$0^\circ \pm 10^\circ$	$0.8 \pm 0.1$	$0^\circ \pm 10^\circ$
$2339.9 \text{ cm}^{-1}$ ( $\sphericalangle$ )	$1.4 \pm 0.1$	$25^\circ \pm 10^\circ$	$2.4 \pm 0.1$	$20^\circ \pm 10^\circ$
$2343.8 \text{ cm}^{-1*}$ ( $\sphericalangle$ )	$1.2 \pm 0.3$	$29^\circ \pm 20^\circ$	$3.4 \pm 0.3$	$7^\circ \pm 20^\circ$
$2354.7 \text{ cm}^{-1*}$ ( $\sphericalangle$ )	$0.6 \pm 0.5$	$44^\circ \pm 30^\circ$	$1.1 \pm 0.5$	$37^\circ \pm 30^\circ$
$2356.3 \text{ cm}^{-1}$ ( $\perp$ )	–	–	$0.0 \pm 0.2$	$90^\circ \pm 15^\circ$

Tab. 9.1: Bei  $\alpha \approx 45^\circ$  bestimmte  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnisse der Banden in den  $\nu_3$ -Spektren der Sättigungsphase  $\text{CO}_2\text{-KCl}(001)$  aus den Abbn. 9.3 und 9.4 (Kristalle I und II) sowie die mit Abb. 9.8 und den gemessenen Domänenverteilungen abgeleiteten Neigungswinkel  $\vartheta$  („\*“: große Ungenauigkeit von  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$  infolge stark unterschiedlicher Breiten der angepaßten Voigt-Funktionen bei geringer Spitzenintensität).

Aus den Gesamtintegralen in s- und p-Polarisation bei nicht-senkrechtem Strahlungseinfall läßt sich ein mittlerer Neigungswinkel nur abschätzen, wenn man die „scheinbare“ Domänenverteilung, die aus der Polarisationsabhängigkeit der Gesamtabsorption bei  $\alpha \approx 0^\circ$  bestimmt wird, berücksichtigt. Der *scheinbare* Anteil der Domänensorte A an der Gesamtbedeckung beträgt nach Abb. 9.6 gerade  $(62 \pm 5) \%$ . Daraus folgt mit dem Verhältnis der Gesamtintegrale bei s- und p-Polarisation von  $1.04 \pm 0.10$  aus Abb. 9.8 ein Neigungswinkel von  $0^\circ \pm 10^\circ$ . Mit

diesem Wert muß die CO<sub>2</sub>-Bedeckung  $\theta$  der Oberfläche neu abgeschätzt werden, was am einfachsten anhand des von der Domänenverteilung unabhängigen Gesamtintegrals bei  $\alpha \approx 0^\circ$  und  $\delta \approx 45^\circ$  ( $0.161 \text{ cm}^{-1}$ , s. Abb. 9.6) gelingt. Das Ergebnis ( $\theta = 1.21 \pm 0.10$ ) ändert sich jedoch innerhalb der Fehlergrenzen nicht gegenüber dem aus Abb. 9.3 abgeschätzten Wert.

Abschließend sei auf einige weitere Punkte hingewiesen: Die Submonolage mit einer aus den integralen Absorptionen abgeleiteten CO<sub>2</sub>-Bedeckung von knapp 50 % der Sättigungsphase wurde an beiden verwendeten KCl-Kristallen ausschließlich bei  $\alpha = 45^\circ \pm 2^\circ$  in s- und p-Polarisation untersucht. Die an diesen Kristallen erhaltenen  $\nu_3$ -Spektren, dargestellt in Abb. 9.9, sind absolut miteinander vergleichbar, eine Veränderung der  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnisse analog zur denen bei der Sättigungsphase konnte nicht festgestellt werden. Bei genauerer Betrachtung erkennt man, daß die breite Hauptabsorption mit ihrem Maximum oberhalb von  $2342 \text{ cm}^{-1}$  eine ausgeprägte Schulter an der hochfrequenten Flanke hat. Hinzu kommt eine kleine Schulter an der niederfrequenten Flanke. Ob innerhalb der Adsorbatschicht bei Submonolagenbedeckung verschiedene Domänen existieren und inwieweit eine langreichweitige Ordnung mit entsprechenden dynamischen Dipol/Dipol-Wechselwirkungen das Aussehen der Schwingungsspektren bestimmt, läßt sich aus den vorhandenen experimentellen Daten nicht erschließen.

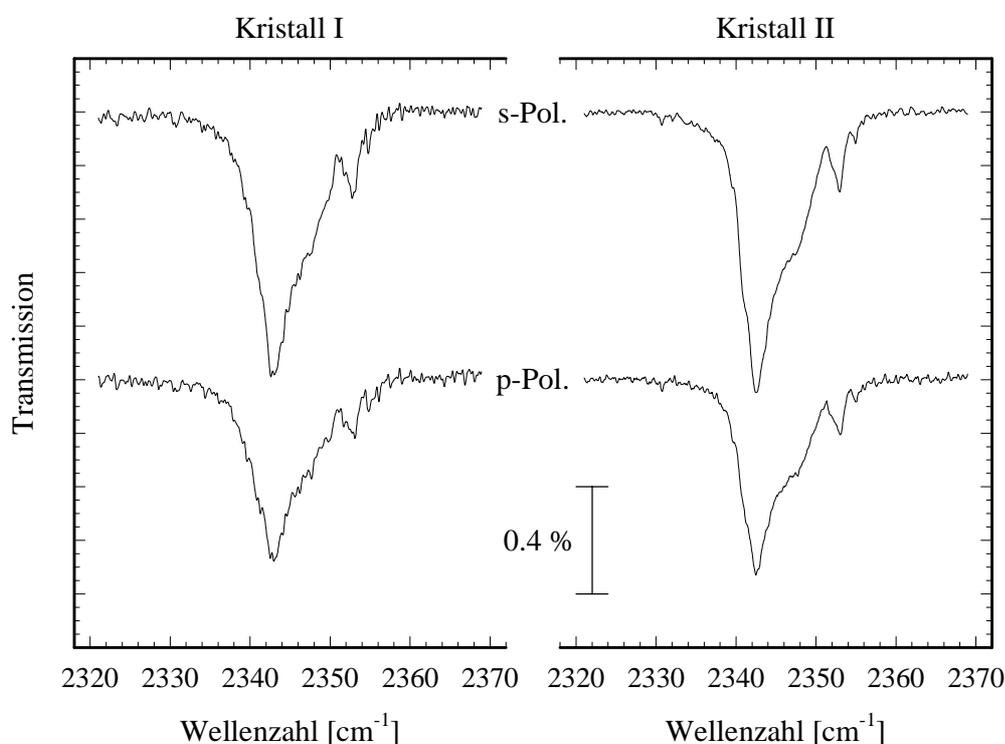


Abb. 9.9:  $\nu_3$ -Spektren von CO<sub>2</sub>-KCl(001) bei Submonolagenbedeckung (jeweils knapp 50 % der Sättigungsphase). Kristall I (links):  $T = (88 \pm 3) \text{ K}$  und  $p(\text{CO}_2) \approx 5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ ; Kristall II (rechts):  $T = (82 \pm 3) \text{ K}$  und  $p(\text{CO}_2) \approx 2 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ . Transmissionsgeometrie,  $\alpha = 45^\circ \pm 2^\circ$ , s- und p-Polarisation, instr. Auflösung  $0.22 \text{ cm}^{-1}$ .

Wichtige Informationen bzgl. der Zuordnung der Absorptionen zu bestimmten Schwingungsmoden liefert i.allg. die Betrachtung der  $\nu_3$ -Spektren im Bereich des in natürlicher Verdünnung im Adsorptiv enthaltenen Isotomers  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ . Aus der Zahl der dort beobachtbaren Absorptionsbanden läßt sich aufgrund der fehlenden Schwingungskopplung die Zahl der energetisch inäquivalenten Molekülspezies in der Adsorbatschicht ableiten (vgl. Abschnitt 3.3.1), die Polarisationsabhängigkeit der Banden liefert außerdem direkt die Neigungswinkel dieser Molekülspezies zur Oberfläche. Genaue Aussagen zu diesen Punkten sind unter Berücksichtigung der zur Verfügung stehenden Meßdaten jedoch nicht möglich, was am Beispiel von Abb. 9.10 demonstriert sei. Dort ist je ein s/p-Spektrenpaar für die Sättigungsphase (links) und für die Submonolage (rechts) entsprechend Abb. 9.9 gezeigt, aufgezeichnet am gleichen Meßtag im Abstand von etwa 1 h. Neben den Absorptionssignalen des  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  ist eine Reihe von vermutlich durch die Elektronik des FTIR-Spektrometers hervorgerufenen Störungen zu erkennen, welche in den meisten anderen Spektren noch intensiver waren und sich nicht eliminieren ließen. Die Absorptionssignale haben eine Spitzenintensität von nicht einmal 0.1 %, d.h. sie ragen kaum aus dem Rauschen heraus. In der Sättigungsphase scheinen mindestens zwei Banden (Maxima bei  $2378.5$  und  $2279.7\text{ cm}^{-1}$ ) zu existieren, die nicht vollständig aufgelöst sind.

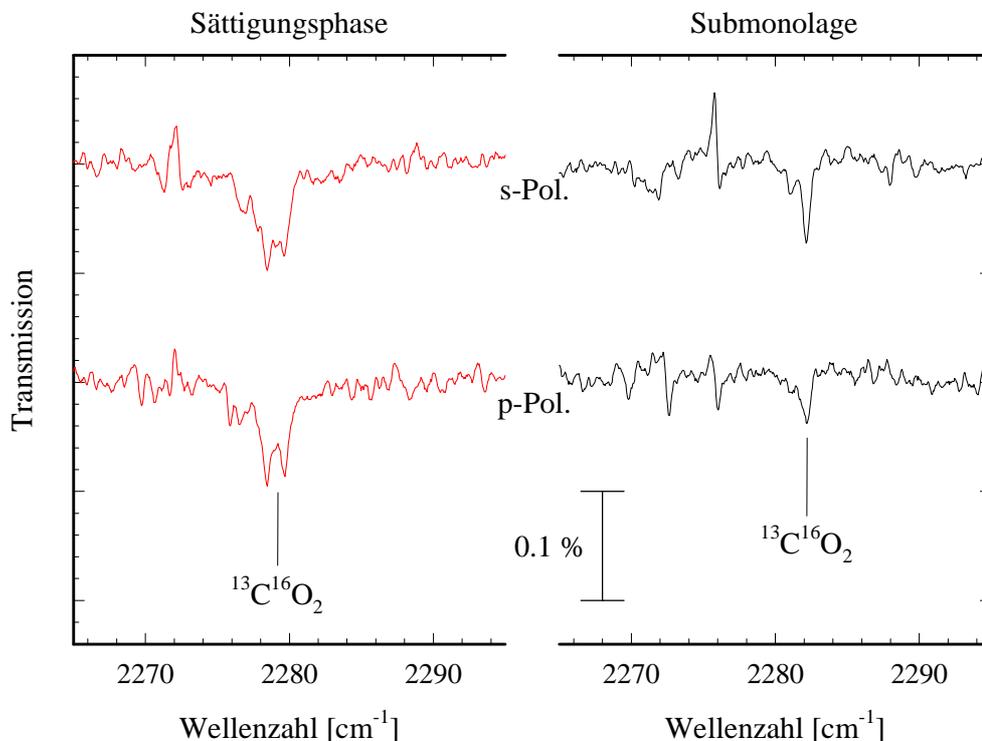


Abb. 9.10:  $\nu_3$ -Spektren von  $\text{CO}_2$ -KCl(001) im Bereich des in natürlicher Verdünnung im Gas enthaltenen  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ . KCl-Kristall II, Transmissionsgeometrie,  $\alpha = 45^\circ \pm 2^\circ$ , s- und p-Polarisation, instr. Auflösung  $0.22\text{ cm}^{-1}$ ,  $T = (82 \pm 3)\text{ K}$ . Links: Sättigungsphase,  $p(\text{CO}_2) \approx 5 \cdot 10^{-9}\text{ mbar}$ ; rechts: Submonolage,  $p(\text{CO}_2) \approx 2 \cdot 10^{-9}\text{ mbar}$  (vgl. Abb. 9.9).

Die Absorption der Submonolage ist demgegenüber in qualitativer Übereinstimmung mit den Beobachtungen im Spektralbereich des Majoritätsisotopomers <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> blauverschoben: Deutlich zu erkennen ist eine relativ intensive Bande bei 2282.2 cm<sup>-1</sup>, die evtl. eine schwache Seitenbande bei 2281.0 cm<sup>-1</sup> hat. Die A<sub>s</sub><sup>int</sup>/A<sub>p</sub><sup>int</sup>-Verhältnisse sind für beide Phasen größer als Eins, was auf kleine Neigungswinkel der Molekülachsen relativ zur Oberfläche hindeutet.

In den bei sehr geringen CO<sub>2</sub>-Drücken gemessenen Spektren der Abb. 9.3 wurde neben dem scharfen Singulett bei 2348.3 cm<sup>-1</sup> eine zwischen 4 und 5 cm<sup>-1</sup> breite Bande bei 2340.3 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Diese Absorption wurde mehrfach an beiden untersuchten KCl-Kristallen reproduziert. Die Besonderheit daran ist, daß die Absorption, die im Spektralbereich von physisorbiertem CO<sub>2</sub> auftrat, erst nach längerem Tempern des Kristalls bei über 150°C im Anschluß an das jeweilige Adsorptionsexperiment verschwand (s. Abb. 9.11, integrale Absorption in diesem Fall 0.017 cm<sup>-1</sup> in s- und 0.015 cm<sup>-1</sup> in p-Polarisation), während die zuvor in diesem Abschnitt beschriebenen Adsorbatphasen bei für Physisorption typischen Temperaturen desorbierten. Die Herkunft der Absorption in Abb. 9.11 ist bislang nicht bekannt, weshalb weiterführende Experimente durchzuführen sind. Möglicherweise handelt es sich um CO<sub>2</sub>, das im Verlauf eines Adsorptionsexperiments bei tiefen Temperaturen an Oberflächendefekten (Stufen o.ä.) in die obersten Schichten des Festkörpers hineindiffundiert.

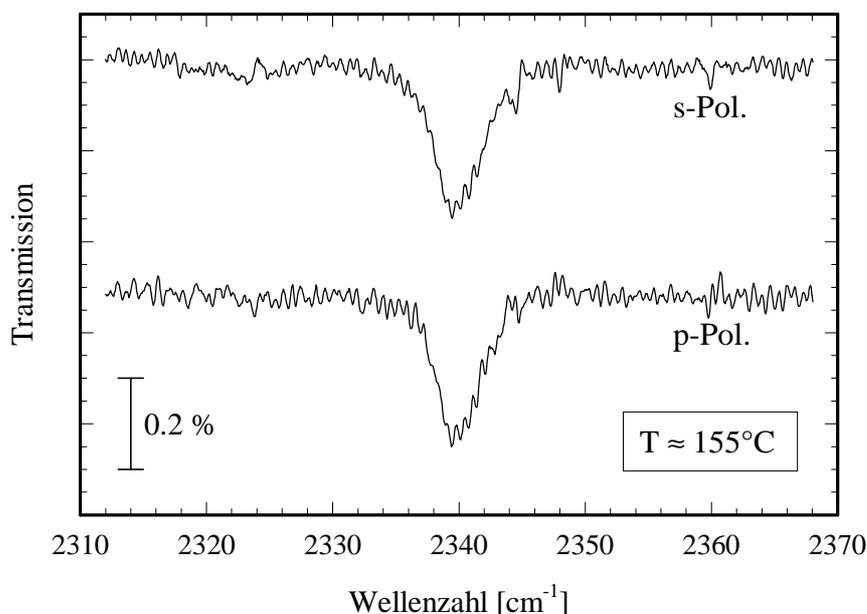


Abb. 9.11: Transmissionsspektren im Bereich der asymmetrischen  $\nu_3$ -Streckschwingung von CO<sub>2</sub>, gemessen bei ca. 155°C an KCl-Kristall II im Anschluß an ein Adsorptionsexperiment bei l-N<sub>2</sub>-Temperaturen. Der Grund für die Absorption ist noch unklar.

### 9.3 SPA-LEED-Messungen an der Sättigungsphase

Die SPA-LEED-Experimente am System  $\text{CO}_2\text{-KCl}(001)$  wurden ausschließlich an KCl-Kristall II durchgeführt. Die Charakterisierung der unbedeckten  $\text{KCl}(001)$ -Oberfläche wurde in Zusammenarbeit mit *Dohrmann* [51] vorgenommen. *Dohrmann* stellte die Ergebnisse denen von *Marklund* und *Andersson* [197] sowie *Tokutaka et al.* [198,352,353] aus den sechziger und siebziger Jahren gegenüber. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Reflexprofile nicht näher untersucht.

Abgesehen von einigen Messungen bei Raumtemperatur wurde für die Aufzeichnung der Beugungsbilder die Probe auf eine Temperatur etwas oberhalb von 80 K gekühlt. Der Restgasdruck konnte dabei in einem Bereich knapp oberhalb von  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar gehalten werden. Bei guter Justierung des Elektronenstrahls und einer geeigneten Elektronenenergie ergaben sich für den spekularen Beugungsreflex hohe maximale Zählraten von bis zu  $4 \cdot 10^5$  cps (engl. *counts per second*). Die Beugungsbilder wurden als Funktion der Elektronenenergie  $eU$  bei einem Filamentstrom von 2.25 A gemessen. Eine durchgehende Sequenz ist in Anhang A.10 (Abb. A.15) zu finden. Abb. 9.12 zeigt exemplarisch ein Bild für  $eU = 86$  eV; bei dieser Elektronenenergie ist die Intensität des spekularen Beugungsreflexes maximal. In dem dargestellten Ausschnitt sind alle Reflexe zu erkennen, die für eine  $\text{KCl}(001)$ -Oberfläche erwartet werden. Bedingt durch das Oktopolfeld kommt es an den Rändern zur Verzerrung der Reflexabstände und zu scheinbaren Abweichungen von der vierzähligen Symmetrie. Stabile LEED-Bilder ohne negative Aufladung des Kristalls wurden in dieser Arbeit im Energiebereich zwischen 38 und 180 eV erhalten, womit entsprechende Ergebnisse aus [197,198] weitgehend bestätigt werden.

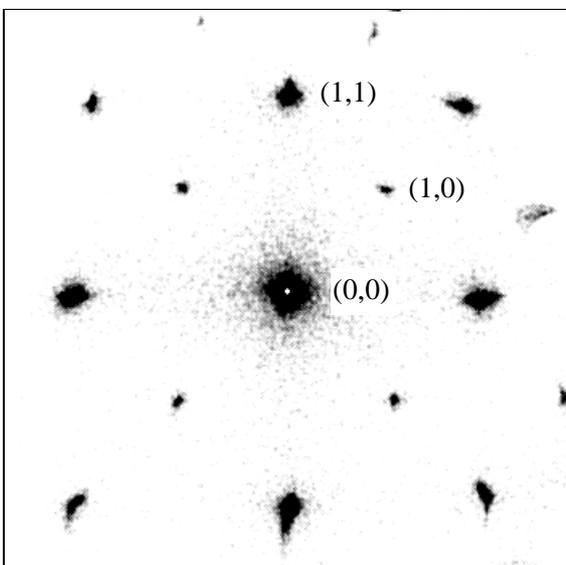


Abb. 9.12:

SPA-LEED-Bild von unbedecktem  $\text{KCl}(001)$  bei ca. 84 K (Kristall II,  $p_{\text{IM}} \approx 1.2 \cdot 10^{-10}$  mbar, in Zusammenarbeit mit *Dohrmann* [51]).

$eU = 86$  eV,  $350 \times 350$  Punkte,  $\Delta U_A = 90$  V, Gatetime 7.5 ms, Gesamtmeßzeit 15 min, 1x geglättet, dargestellt im Bereich der Elektronenzählrate zwischen 200 und 1000 cps.

Abgesehen von dem Intensitätsmaximum des (0,0)-Reflexes bei 86 eV wurden weitere Maxima bei 53 und 126 eV beobachtet; Intensitätsminima waren bei 63 und 102 eV zu finden (oberhalb von  $eU = 144$  eV wurde die Reflexintensität nicht systematisch als Funktion der Elektronenenergie gemessen). Der Intensitätsverlauf der (1,1)-Reflexe ist mit dem des (0,0)-Reflexes vergleichbar. Außerdem korrespondieren die Intensitätsmaxima der (1,0)-Reflexe ungefähr mit den Intensitätsminima des (0,0)-Reflexes. *Dohrmann* [51] hat aus der Temperaturabhängigkeit der (0,0)-Reflexintensität die *Debye*-Temperatur  $\Theta_D$  der Oberfläche zu  $(130 \pm 20)$  K abgeschätzt (Oberflächen-*Debye*-Temperatur nach [354] 159 K, Volumen-*Debye*-Temperatur nach [354] 235 K). Eine signifikante permanente Verschlechterung der Oberflächenqualität von Kristall II durch den Elektronenbeschuss im Verlauf einer SPA-LEED-Gesamtmeßzeit in der Größenordnung von 100 h, mehrfach unterbrochen von längerem Tempern oberhalb von 150°C, wurde weder anhand von SPA-LEED noch anhand von FTIR-Spektroskopie nach Adsorption von CO<sub>2</sub> festgestellt.

Die Beugungsmessungen am Adsorbat CO<sub>2</sub>-KCl(001) beschränkten sich in dieser Arbeit auf die im vorigen Abschnitt beschriebene Sättigungsphase. Die Ausbildung dieser Phase wurde i.d.R. durch zeitliche Verfolgung der integralen Intensität des spekularen Reflexes überwacht (s. Abb. 9.13, vgl. z.B. [355]); in Ausnahmefällen wurde das Adsorbat stattdessen in der IR-Ebene der Meßapparatur (s. Abschnitt 2.4) präpariert und vor dem Absenken in die LEED-Ebene, welches unter Konstanthaltung von CO<sub>2</sub>-Druck und Proben temperatur erfolgte, in s- und p-Polarisation anhand der  $\nu_3$ -Schwingung spektroskopiert.

Ausgehend von einer konstanten Zählrate an der unbedeckten Oberfläche wurde zu einem bestimmten Zeitpunkt ( $t \approx 240$  s) mit der CO<sub>2</sub>-Dosierung ( $p(\text{CO}_2) \approx 8 \cdot 10^{-9}$  mbar) begonnen. Unmittelbar danach kam es zu einer steilen Intensitätsabnahme auf etwa  $\frac{1}{4}$  des Ausgangswertes. Die Veränderung war  $(173 \pm 16)$  s nach Beginn der Dosierung abgeschlossen; die erreichte Intensität blieb bei fortgesetzter CO<sub>2</sub>-Exposition über einen längeren Zeitraum konstant. Auffällig an der gemessenen Kurve ist der Knick nach etwa der Hälfte des angegebenen Zeitintervalls. Dieser Knick wurde mehrfach reproduziert und bezeichnet möglicherweise den Beginn des Wachstums der Sättigungsphase ausgehend von der „Zwischenphase“ entsprechend Abb. 9.9, welche wie beschrieben bis hinauf zu einer Bedeckung von etwa 50 % der Sättigungsbedeckung existiert, sofern man eine näherungsweise konstante Adsorptionsrate voraussetzt. Der qualitativ bei unterschiedlichen Elektronenenergien beobachtete Intensitätsverlauf bis hin zum endgültigen Wert ohne Durchlaufen eines ausgeprägten Minimums spricht für ein Inselwachstum. Insbesondere zu diesem Punkt sollten allerdings ergänzende Messungen in Abhängigkeit von Dosierungsdruck und Temperatur erfolgen.

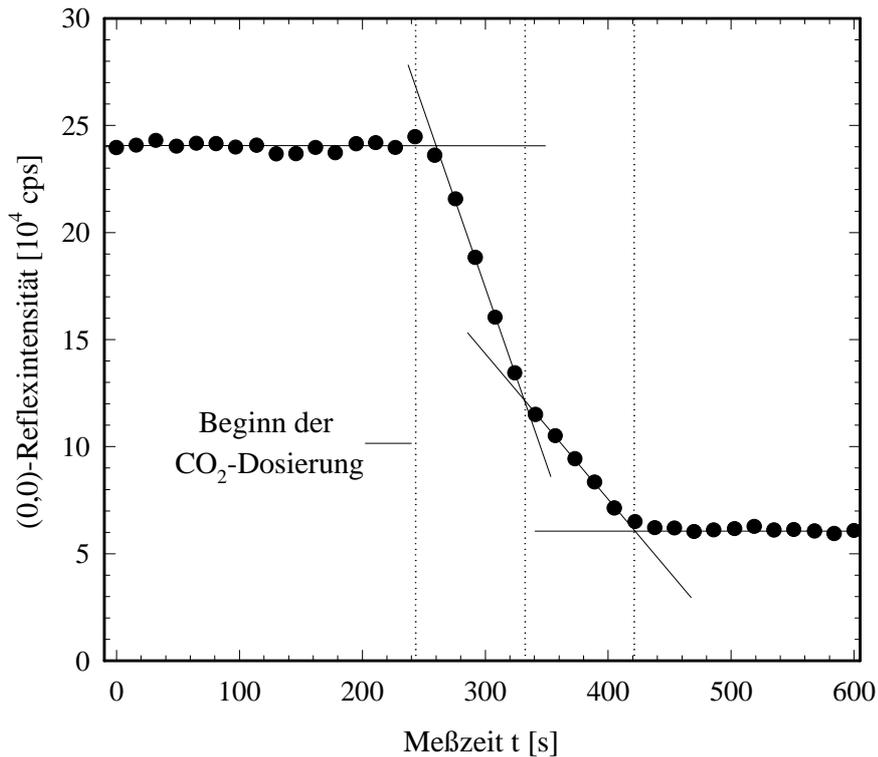


Abb. 9.13: Adsorption von  $\text{CO}_2$  auf  $\text{KCl}(001)$  bei  $T = (81 \pm 3) \text{ K}$  und  $p(\text{CO}_2) \approx 8 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ , verfolgt mit dem SPA-LEED-Gerät mittels Integration des spekularen Beugungsreflexes ( $eU = 86 \text{ eV}$ , Integration über 1566 Bildpunkte entsprechend einem Integrationsradius von 7 V, Integrationszeit pro Punkt 10 ms  $\rightarrow$  Meßdauer 15.7 s).

Im Anschluß an die in Abb. 9.13 gezeigte Adsorptionskurve wurde das Beugungsbild in Abb. 9.14 aufgezeichnet (vgl. auch Anhang A.10, Abb. A.16). Trotz des vergleichsweise intensiven Untergrunds infolge der geringen Meßzeit sind zusätzlich zu den Reflexen an den Positionen des KCl-Substrates deutlich einige schwache Überstruktureflecke zu erkennen.

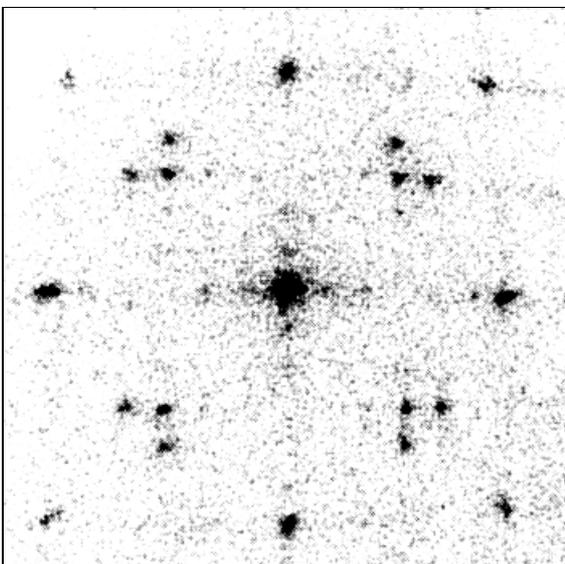


Abb. 9.14:

SPA-LEED-Bild der Sättigungsphase  $\text{CO}_2$ - $\text{KCl}(001)$  bei  $T = (81 \pm 3) \text{ K}$  und einem  $\text{CO}_2$ -Druck von etwa  $8 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ .

$eU = 86 \text{ eV}$ ,  $350 \times 350$  Punkte,  $\Delta U_A = 80 \text{ V}$ , Gatetime 7.5 ms, Gesamtmeßzeit 15 min, 2x geglättet, dargestellt im Bereich der Elektronenzählrate zwischen 100 bis 400 cps.

Aus dem Beugungsbildern der Abb. 9.14 und A.16 läßt sich nicht ohne weiteres wie z.B. aus den Bildern der Abb. 3.11, welche für die Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) unter ähnlichen instrumentellen Bedingungen (Zeit pro Meßpunkt bzw. *Gatetime*, Auflösung etc.) gemessen wurden, die Elementarzelle der Überstruktur im reziproken Raum ableiten. Um den Untergrund zu reduzieren, wurden in weiteren Experimenten für ausgewählte Elektronenenergien erheblich längere Meßzeiten sowie unterschiedliche Bereiche der Ablenkspannung  $U_A$  eingestellt. Abb. 9.15 zeigt im direkten Vergleich Bilder des unbedeckten Substrates (A) und der Sättigungsphase CO<sub>2</sub>-KCl(001) (B) jeweils bei  $eU = 86$  eV sowie ein weiteres Bild der Sättigungsphase bei  $eU = 140$  eV (C), wobei die *Gatetime* für die Bilder B und C um den Faktor 4 bzw. 8 gegenüber dem Bild in Abb. 9.14 vergrößert wurde. Alle zusätzlichen Überstrukturereflexe sind im Vergleich zu den Reflexen an den Positionen des unbedeckten KCl(001) sehr schwach.

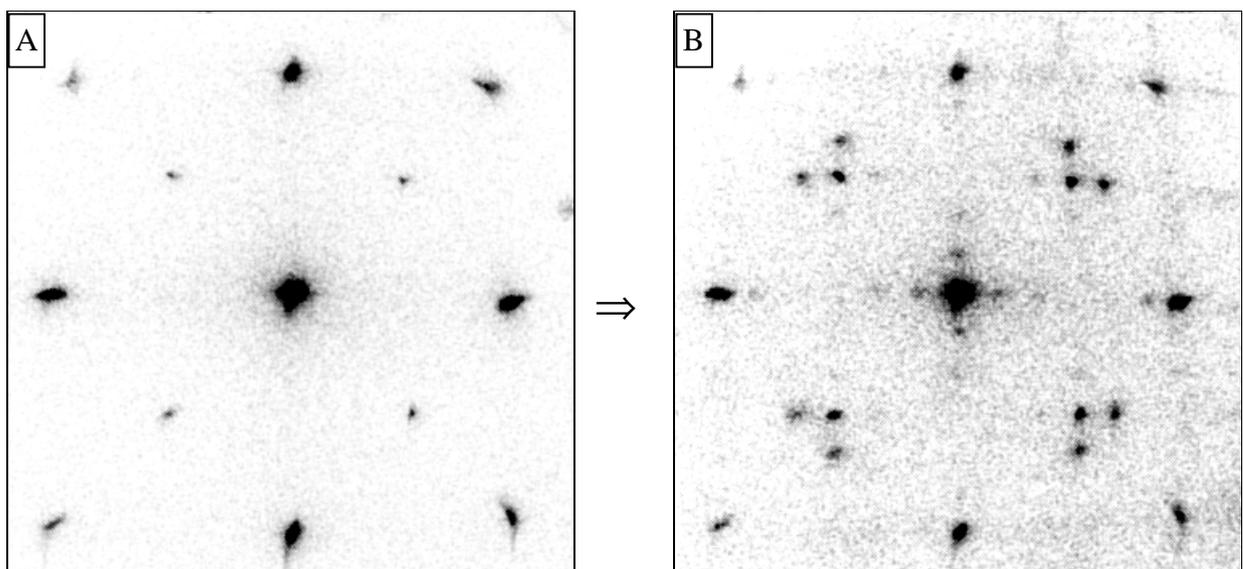


Abb. 9.15:

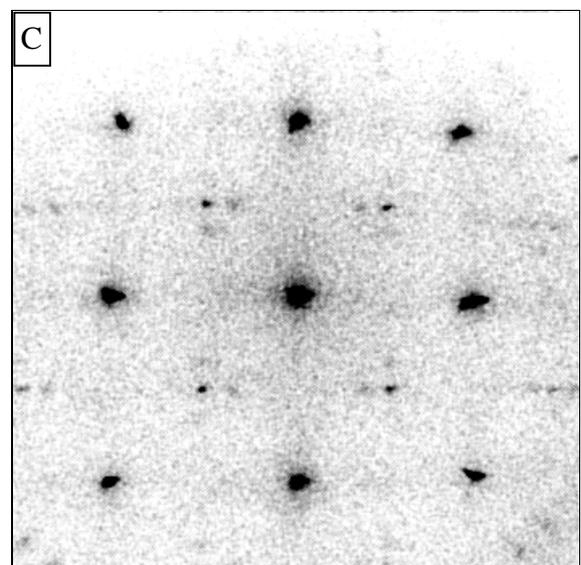
Beugungsbilder der unbedeckten KCl(001)-Fläche (A) und der Sättigungsphase CO<sub>2</sub>-KCl(001) (B u. C,  $p(\text{CO}_2) \approx 1.5 \cdot 10^{-8}$  mbar).

350×350 Punkte, 1x geglättet.

A:  $T = (81 \pm 3)$  K,  $eU = 86$  eV,  $\Delta U_A = 80$  V,  
Meßzeit 15 min, 50 – 2000 cps;

B:  $T = (81 \pm 3)$  K,  $eU = 86$  eV,  $\Delta U_A = 80$  V,  
Meßzeit 61 min, 50 – 400 cps;

C:  $T = (84 \pm 3)$  K,  $eU = 140$  eV,  $\Delta U_A = 130$  V,  
Meßzeit 123 min, 50 – 300 cps.



In Abb. 9.16 sind Ausschnitte aus Beugungsbildern der Sättigungsphase  $\text{CO}_2\text{-KCl}(001)$  im Bereich einer einzelnen reziproken Elementarzelle der unbedeckten  $\text{KCl}(001)$ -Oberfläche für zwei verschiedene Elektronenenergien dargestellt. Die Intensitäten der Reflexe in der Umgebung der Reflexe an den Positionen  $(\bar{1},0)$  und  $(0,\bar{1})$ , deren Koeffizienten gemäß Glg. (2.18) mit  $(-\frac{5}{6},\pm\frac{1}{6})$  und  $(-\frac{7}{6},\pm\frac{1}{6})$  bzw.  $(\pm\frac{1}{6},-\frac{5}{6})$  und  $(\pm\frac{1}{6},-\frac{7}{6})$  anzugeben sind, offenbar gegenläufige Abhängigkeiten von der Elektronenenergie  $eU$  zeigen. Es sind im übrigen keine Reflexe zu erkennen, die nicht auch in Abb. 9.15 zu identifizieren sind.

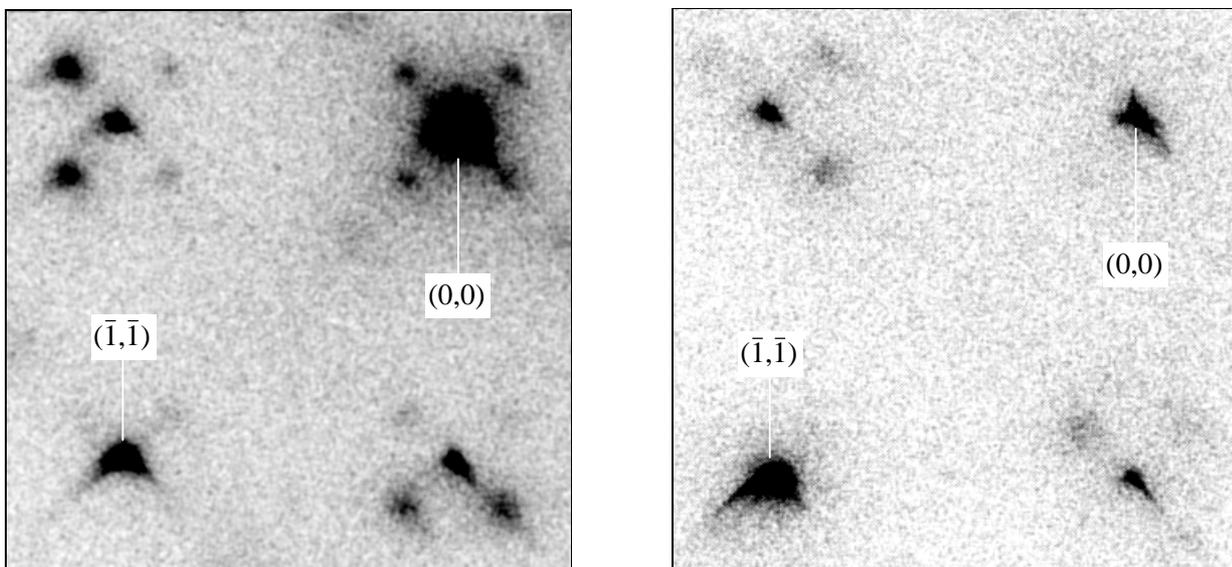


Abb. 9.16: SPA-LEED-Bilder der Sättigungsphase  $\text{CO}_2\text{-KCl}(001)$  bei  $T=(84\pm 3)\text{K}$ .  $350\times 350$  Punkte,  $\Delta U_A = 40\text{V}$ , Bilder um  $45^\circ$  gedreht, Gatetime 45 ms (Meßzeit jeweils 92 min), 50 bis 300 cps. Links:  $p(\text{CO}_2) \approx 1.8\cdot 10^{-8}\text{mbar}$ ,  $eU = 86\text{eV}$ , 2x geglättet; rechts:  $p(\text{CO}_2) \approx 1.3\cdot 10^{-8}\text{mbar}$ ,  $eU = 97\text{eV}$ , 1x geglättet.

Ergänzend zu den zweidimensionalen Beugungsbildern wurden einige eindimensionale Scans aufgenommen (Zählrate vs. Ablenkspannung, s. Abb. 9.17). Wiederum sind keine gegenüber den Abbn. 9.14 bis 9.16 neuen Reflexe festzustellen. An den Ergebnissen zeigt sich, daß die „Sechstel-Reflexe“  $(\pm\frac{7}{6},\pm\frac{1}{6})$  und  $(\pm\frac{1}{6},\pm\frac{7}{6})$  sowie  $(\pm\frac{5}{6},\pm\frac{1}{6})$  und  $(\pm\frac{1}{6},\pm\frac{5}{6})$  bei bestimmten Elektronenenergien Intensitäten haben, die denen der  $(0,\pm 1)$ - und  $(\pm 1,0)$ -Reflexe vergleichbar sind. In Anbetracht der bei den verschiedenen Messungen beobachteten Reflexintensitäten ist es unwahrscheinlich, daß eine der beiden Gruppen von Reflexen in der Umgebung der  $(0,\pm 1)$ - und  $(\pm 1,0)$ -Reflexe auf Vielfachstreuung zurückzuführen ist [356].

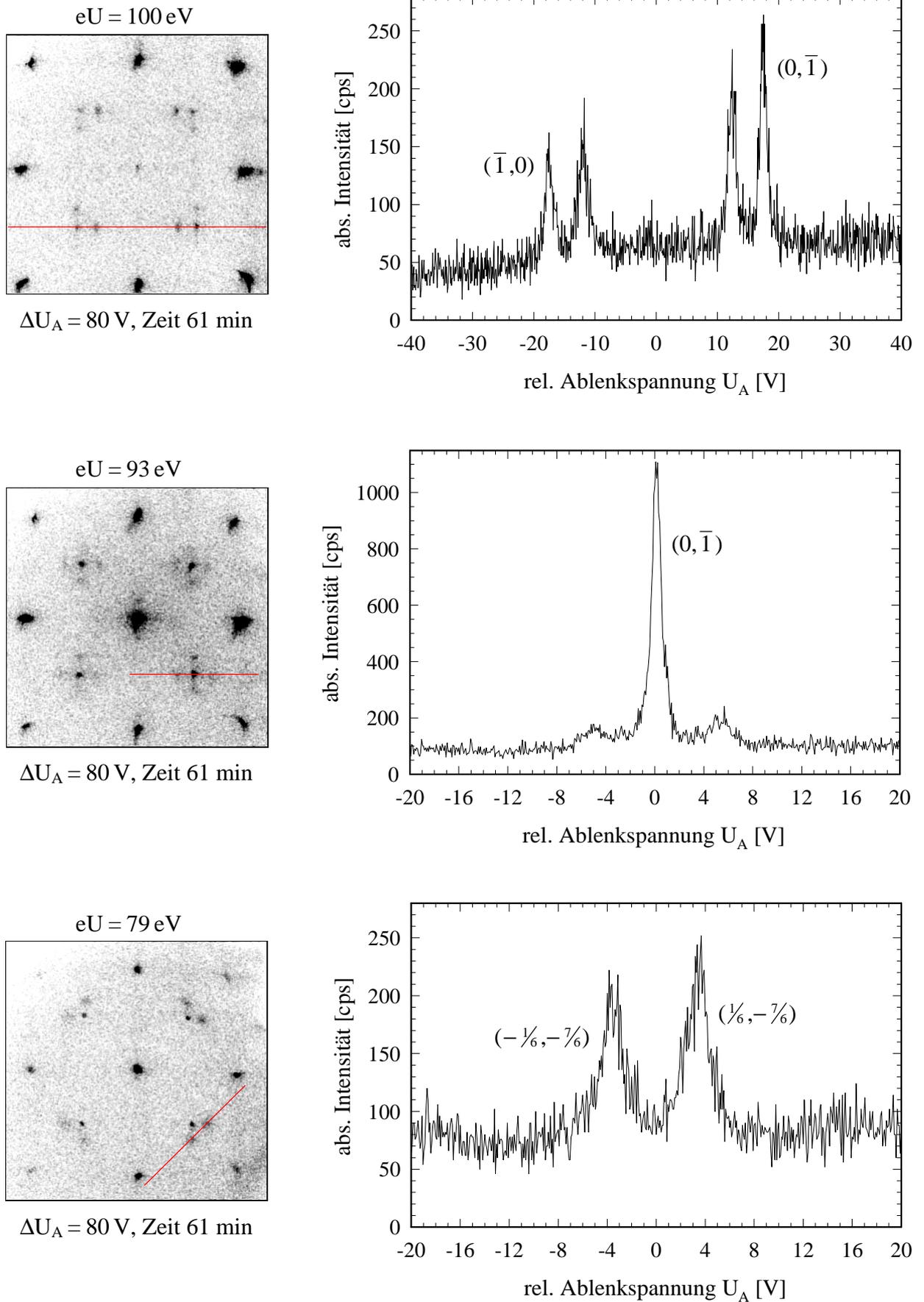


Abb. 9.17: Sättigungsphase CO<sub>2</sub>-KCl(001) bei  $T = (84 \pm 3) \text{ K}$  und  $p(\text{CO}_2) \approx 2 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ : 1D-Scan (rechts) entlang der links eingezeichneten Richtung (1001 Punkte).

Auch während der verschiedenen SPA-LEED-Experimente an der Sättigungsphase  $\text{CO}_2\text{-KCl}(001)$  wurde ein Alterungsprozeß beobachtet. Die Alterung des Adsorbats machte sich durch eine Abnahme der Intensitäten insbesondere der Sechstel-Reflexe in aufeinanderfolgenden Beugungsbildern bemerkbar; bei hinreichend großer Gatetime war die Intensitätsabnahme sogar innerhalb eines einzelnen Bildes festzustellen. Die Aufnahme eines Beugungsbildes mit dem benutzten SPA-LEED-Gerät erfolgt zeilenweise von oben nach unten, d.h. die in den Abbildungen oben zu erkennenden Reflexe wurden jeweils zuerst gemessen. In Abb. 9.16 z.B. lag zwischen der Detektion äquivalenter Überstruktureflexe in der Umgebung von  $(\bar{1},0)$  und  $(0,\bar{1})$  eine Zeit in der Größenordnung von 1 h, und die Intensität der später gemessenen Reflexe war gegenüber derjenigen der zuerst gemessenen Reflexe merklich verringert.

Im Anschluß an ein SPA-LEED-Experiment aufgezeichnete  $\nu_3$ -Spektren der Sättigungsphase  $\text{CO}_2\text{-KCl}(001)$  sind in Abb. 9.18 dargestellt. Die Spektren im linken Teil der Abbildung zeigen den Zustand des Adsorbats unmittelbar nach dem Anheben der  $\text{CO}_2$ -bedeckten Probe in die IR-Meßebeine, rechts wurde nach thermisch induzierter Desorption (hinreichend lange Erwärmung der Probe auf ca. 94 K bei abgestellter  $\text{CO}_2$ -Dosierung, kontrolliert mittels Aufnahme von IR-Spektren) und anschließender  $\text{CO}_2$ -Readsorption unter den gleichen experimentellen Bedingungen gemessen. Es sei angemerkt, daß der Elektronenbeschuß nur auf einer Kristallseite erfolgte, während mit der IR-Strahlung beide Kristallseiten geprobt wurden. Das bedeutet, auf einer Seite überlagerten sich die Auswirkungen des Elektronenbeschusses und diejenigen der in Abschnitt 9.2 angesprochenen „gewöhnlichen“ Alterung des Adsorbats, auf der anderen Seite fand dagegen ausschließlich letztere statt. Man erkennt in allen Spektren eine starke Untergrundabsorption, die von der hochfrequenten Flanke der asymmetrischen Hauptabsorption bis etwa zu den Nebenabsorptionen bei  $2339.9$  und  $2343.8\text{ cm}^{-1}$  reicht; gleichzeitig ist bei konstant gebliebenem Gesamtintegral die Spitzenintensität der Hauptabsorption entscheidend gegenüber den Werten aus Abb. 9.4 vermindert. In den Spektren nach der  $\text{CO}_2$ -Readsorption sind die Spitzenintensitäten noch geringer als direkt nach dem Anheben der Probe in die IR-Ebene, was auf eine im untersuchten Temperaturbereich irreversible Oberflächenveränderung hindeutet. Möglicherweise wurden durch den Elektronenbeschuß in verstärktem Ausmaß adsorbierte  $\text{CO}_2$ -Moleküle chemisch verändert (z.B. Bildung von Carbonat oder Oxalat), wobei die entstandenen Spezies erst bei sehr viel höheren Temperaturen desorbierten, denn nach längerem Tempern des KCl-Kristalls oberhalb von  $150^\circ\text{C}$  an einem neu präparierten  $\text{CO}_2$ -Adsorbat gemessene Spektren wiesen wieder annähernd so scharfe Absorptionen wie in Abb. 9.4 auf. Mit  $\text{CO}_2$  bedeckte KCl-Proben wurden bislang nicht im Spektralbereich unterhalb von

1800 cm<sup>-1</sup> untersucht. Daher sind weiterführende Experimente notwendig, um veränderte CO<sub>2</sub>-Spezies auf der Oberfläche nachzuweisen und die sowohl mit als auch ohne Elektronenbeschuß beobachteten Alterungsprozesse deuten zu können.

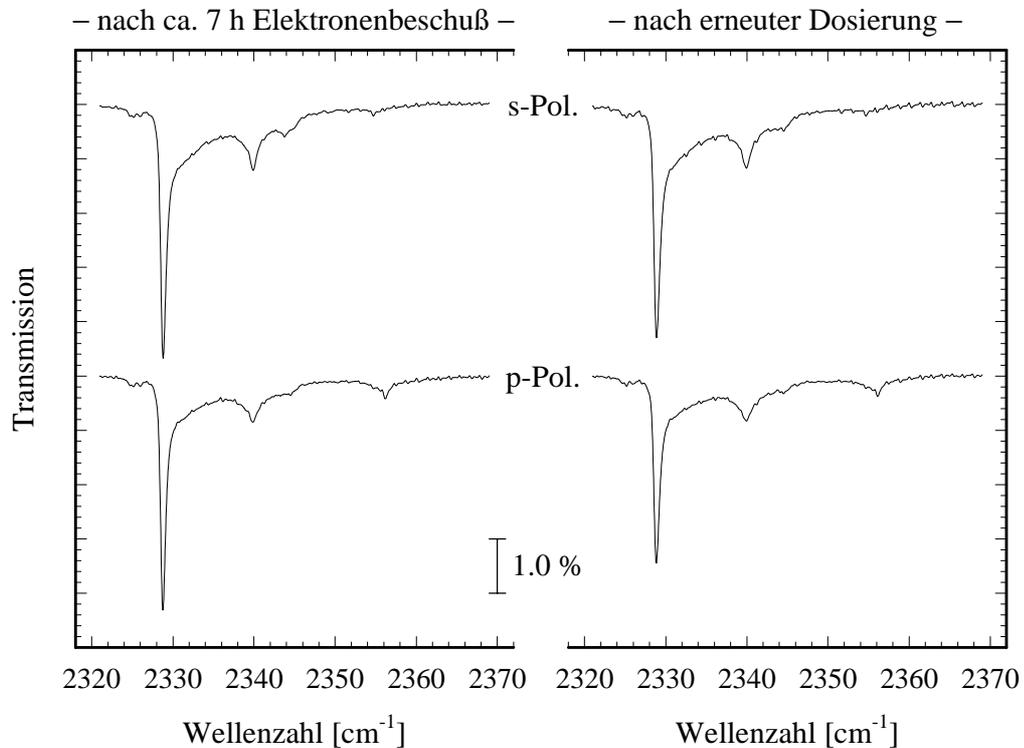


Abb. 9.18:  $\nu_3$ -Spektren der Sättigungsphase CO<sub>2</sub>-KCl(001) nach ca. 7 h Elektronenbeschuß der Probe bei einem Heizstrom von ca. 2.25 A, gemessen bei jeweils  $T = (82 \pm 3) \text{ K}$  und  $p(\text{CO}_2) \approx 1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$  ( $\alpha = 45^\circ \pm 2^\circ$ , s- und p-Pol., instr. Auflösung  $0.22 \text{ cm}^{-1}$ ). Links: Aufzeichnung nach dem Anheben der CO<sub>2</sub>-bedeckten KCl-Probe in die IR-Meßebeine; rechts: Aufzeichnung nach Desorption und CO<sub>2</sub>-Readsorption.

## 9.4 Diskussion

Wie in Abschnitt 9.3 beschrieben läßt sich aus den gezeigten Beugungsbildern nicht eindeutig die Struktur der Sättigungsphase  $\text{CO}_2\text{-KCl}(001)$  im reziproken Raum ableiten. In Betracht gezogen werden zunächst zwei Koinzidenzstrukturen mit zentrierten Elementarzellen. In Anlehnung an die Nomenklatur von *Wood* [357] lassen sich diese Strukturen ohne Berücksichtigung der Koinzidenz mit dem Substrat mit  $c(\sqrt{2} \times \frac{3}{4}\sqrt{2})R45^\circ$  und  $c(\sqrt{2} \times \frac{3}{2}\sqrt{2})R45^\circ$  bezeichnen, wobei die Fläche der EZ der ersten Struktur ( $29.5 \text{ \AA}^2$ ) halb so groß wie die Fläche der EZ der zweiten Struktur ( $59.1 \text{ \AA}^2$ ) ist. Vergleicht man diese Werte mit der Fläche der EZ der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  ( $31.3 \text{ \AA}^2$ ), so sollten in der EZ auf  $\text{KCl}(001)$  zwei bzw. vier Moleküle Platz finden. Die für die beiden Strukturen erwarteten LEED-Bilder sind schematisch in Abb. 9.19 dargestellt. Dabei wird zwischen den Gruppen von Reflexen unterschieden, die durch Einfachstreuung und die zusätzlich evtl. durch Vielfachstreuung hervorgerufen werden. Die in Frage kommenden 2D-Raumgruppen wären  $cm$  und  $pgg$ . Wenn man eine der genannten Strukturen zugrunde legt, muß man eine Hälfte der Sechstel-Reflexe in der Umgebung der  $(0, \pm 1)$ - und  $(\pm 1, 0)$ -Reflexe allein durch Vielfachstreuung erklären. Das ist jedoch wie erwähnt bei Berücksichtigung der gemessenen Reflexintensitäten unwahrscheinlich. Jüngste HAS-Messungen von *Traeger* [358] am System  $\text{CO}_2\text{-KCl}(001)$  führen zu einem anderen Ergebnis.

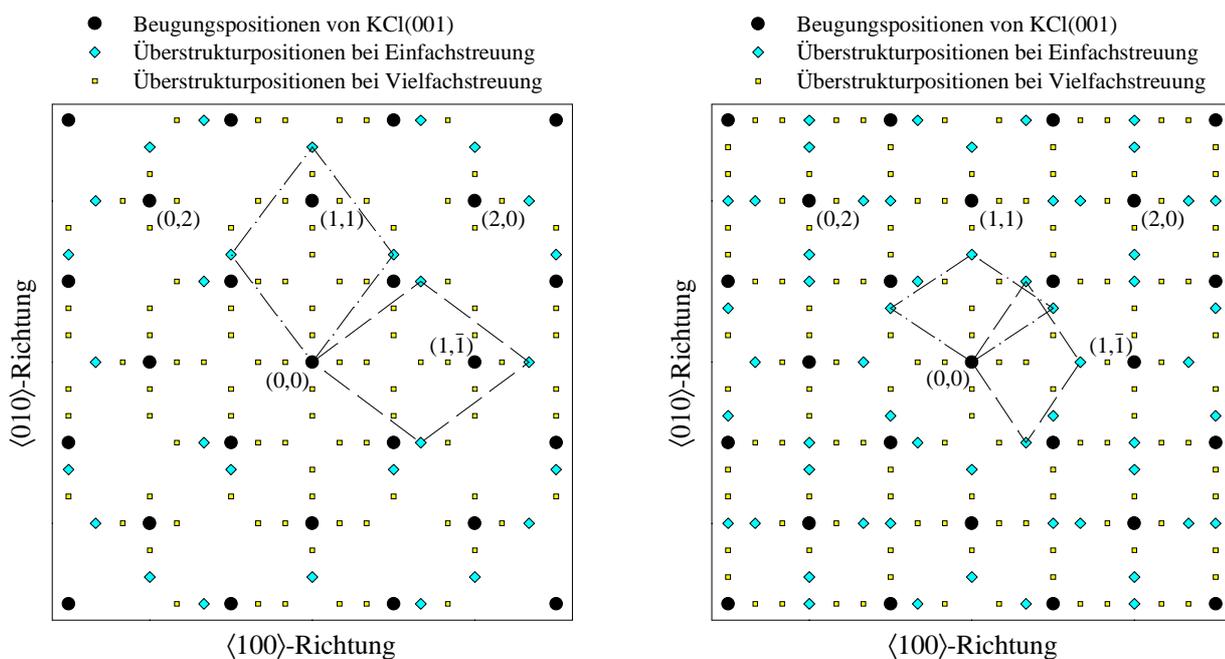


Abb. 9.19: Erwartete LEED-Bilder für die Koinzidenzstrukturen  $c(\sqrt{2} \times \frac{3}{4}\sqrt{2})R45^\circ$  (links) und  $c(\sqrt{2} \times \frac{3}{2}\sqrt{2})R45^\circ$  (rechts) unter Einbeziehung von Vielfachstreuung. Man beachte die Ähnlichkeit der Bilder hinsichtlich der möglichen Reflexpositionen.

In HAS-Experimenten tritt Vielfachstreuung aufgrund der Tatsache, daß der klassische Umkehrpunkt der He-Atome ca. 3 Å vor der Oberfläche liegt, nicht auf. Bei den HAS-Messungen von *Traeger* am System CO<sub>2</sub>-KCl(001) [358] wurden wie auch bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten zwei verschiedene Adsorbatphasen gefunden. Beide Phasen lieferten Überstruktureflecke zusätzlich zu den Reflexen an den Positionen der Substratreflexe. Ob die von *Traeger* bei höheren Temperaturen bzw. geringeren CO<sub>2</sub>-Drücken beobachtete Phase mit der in Abschnitt 9.2 beschriebenen Phase vor Erreichen der Sättigung (s. z.B. Abb. 9.9) übereinstimmt, muß in weiteren Experimenten erst noch geklärt werden. Für diese Phase wurde eine  $p(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur mit einer Gleitspiegelebene parallel zur langen Kante der EZ abgeleitet. Bei Adsorption bei tieferen Temperaturen bzw. bei Erhöhung des CO<sub>2</sub>-Drucks über einen bestimmten Wert kam es zur Ausbildung einer zweiten Phase, die unter Berücksichtigung der vergleichbaren Präparationsbedingungen vermutlich identisch war mit der in den Abschnitten 9.2 und 9.3 untersuchten Sättigungsphase. Trägt man die Reflexe, die in den SPA-LEED-Messungen dieser Arbeit an der Sättigungsphase detektiert wurden, und die zusätzlich von *Traeger* in den HAS-Experimenten an der „Tieftemperaturphase“ beobachteten Reflexe in ein gemeinsames schematisches Beugungsbild ein, so erhält man Abb. 9.20.

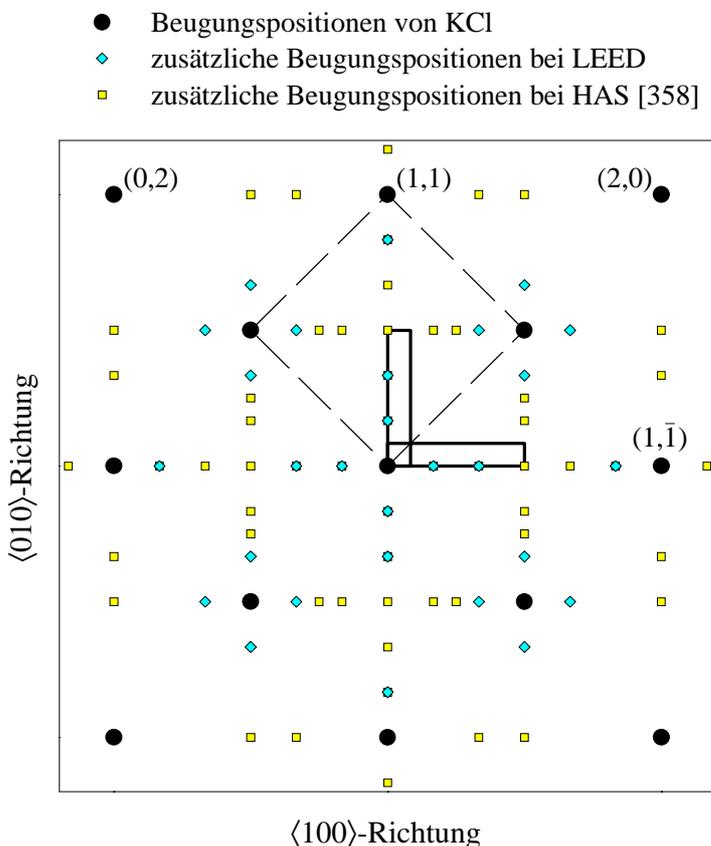


Abb. 9.20:

*Schematisches Beugungsbild der Sättigungsphase CO<sub>2</sub>-KCl(001) unter Berücksichtigung der in dieser Arbeit erhaltenen LEED-Ergebnisse sowie erster HAS-Ergebnisse von Traeger [358] (eingezeichnet sind lediglich die Positionen der tatsächlich gemessenen Reflexe). Neben einer KCl(001)-Oberflächenelementarzelle (unterbrochene Linie) sind Elementarzellen der Domänen einer  $p(\sqrt{2} \times 6\sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur (durchgezogene Linien) markiert.*

*Traeger* untersuchte lediglich die Kristallrichtungen  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 310 \rangle$  und  $\langle 210 \rangle$ . Dabei wurden in  $\langle 100 \rangle$ -Richtung lückenlos alle Reflexe an den Oberflächenpositionen  $(\frac{n}{6}, \frac{n}{6})$  und  $(-\frac{n}{6}, -\frac{n}{6})$  gefunden, wobei  $n$  eine beliebige ganze Zahl ist. Außerdem wurden in  $\langle 210 \rangle$ -Richtung Reflexe an den Positionen  $(\pm \frac{3}{4}, \pm \frac{1}{4})$  und  $(\pm \frac{1}{4}, \pm \frac{3}{4})$  beobachtet. Die Ergebnisse legen den Schluß nahe, daß es sich um eine  $p(\sqrt{2} \times 6\sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur mit einer Gleitspiegelebene parallel zur langen Kante der EZ handelt. Eine derartige EZ könnte nach den obigen Überlegungen 14 bis 16  $\text{CO}_2$ -Moleküle enthalten, entsprechend einer Bedeckung von 1.17 ML bis 1.33 ML. Die EZ im reziproken Raum ist in Abb. 9.20 für die beiden möglichen Domänen eingezeichnet. Zu erwähnen ist, daß nach *Traeger* im Fall der  $\langle 100 \rangle$ -Kristallrichtung die Intensität der Beugungsreflexe in der unmittelbaren Umgebung der Substratpositionen für alle Einfallenergien der Helium-Atome deutlich größer war als in der Mitte zwischen zwei Substratpositionen, was charakteristisch für *Buckling* [359] ist. Eine vergleichbare Intensitätsmodulation wurde von *Zielaseck* [360] und *Taylor et al.* [361] im System  $\text{H}_2\text{O-NaCl}(001)$  sowie von *Toennies et al.* [362] im System  $\text{C}_2\text{H}_2\text{-NaCl}(001)$  nachgewiesen. *Buckling* entsteht, wenn die Korrugation der Substratoberfläche von einer Adsorbatkorrugation mit größerer Wellenlänge überlagert wird. LEED ist unempfindlicher für die Korrugation als HAS, was die geringe Intensität der beobachteten Überstrukturreflexe bzw. das Fehlen zahlreicher im Fall einer  $p(\sqrt{2} \times 6\sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur erwarteter Reflexe in den SPA-LEED-Bildern erklären könnte (bei genauerer Betrachtung kann man in den Beugungsbildern der Abb. 9.15 sehr schwache Streifen parallel zur  $\langle 100 \rangle$ -Kristallrichtung durch die Substratreflexe erkennen, die evtl. eine verbliebene Intensität auf den ersten Blick fehlender, eng benachbarter Reflexe anzeigen).

Die präsentierten Ergebnisse belegen, daß trotz der chemischen Ähnlichkeit der Systeme  $\text{CO}_2\text{-KCl}(001)$  und  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  offenbar infolge der unterschiedlichen Gitterkonstanten der Substratoberflächen signifikant voneinander verschiedene Strukturen ausgebildet werden. Die Frage, wie die Struktur der Sättigungsphase  $\text{CO}_2\text{-KCl}(001)$  im Detail aussieht, läßt sich nur in weiterführenden Experimenten unter Zuhilfenahme theoretischer Methoden, z.B. Spektrensimulationen auf Basis der klassischen Elektrodynamik und Berechnungen der potentiellen Energie der adsorbierten Moleküle, beantworten. Daher wird an dieser Stelle auf die Entwicklung eines konkreten Strukturmodells verzichtet.

## 10. Zusammenfassung und Ausblick

Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung des Adsorbates  $\text{CO}_2$ -NaCl(001) als Modellsystem für die Physisorption einfacher Gase an Isolatoreinkristalloberflächen. Ein Modellsystem sollte sowohl experimentell gut charakterisiert als auch theoretisch gut verstanden sein. Beides ist bei den unterhalb von etwa 100 K beobachteten  $\text{CO}_2$ -Phasen auf praktisch perfekten NaCl(001)-Terrassen (2D-Gittergas und 2D-Kondensat bzw. Monolage) der Fall. Dabei existiert eine breite Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen verschiedener Arbeitsgruppen. Die in den ersten beiden der folgenden Unterabschnitte zusammengefaßten Resultate entstammen zum großen Teil der entsprechenden Literatur.

### Das Adsorptionssystem $\text{CO}_2$ -NaCl(001): 2D-Gittergas und 2D-Kondensat.

Bei sehr geringer Konzentration auf der Oberfläche adsorbieren die  $\text{CO}_2$ -Moleküle auf den NaCl(001)-Terrassen in der Mitte oberhalb der Verbindungslinie zwischen zwei benachbarten  $\text{Na}^+$ -Ionen. Die Molekülachsen sind dabei parallel zur Oberfläche orientiert, so daß sich die partiell negativ geladenen O-Atome in geringem Abstand zu den  $\text{Na}^+$ -Ionen befinden. Die Tiefe des Adsorptionspotentials ist nach Berechnungen auf Basis der klassischen Elektrostatik mit  $-28.3$  kJ/mol typisch für Physisorption. Die Größenordnung dieser Energie wurde in thermodynamischen Messungen bestätigt [23,28,30]. Die Adsorption ist demnach bereits im Fall isolierter Moleküle lokalisiert. Eine Diffusion kann bei nicht zu niedriger Temperatur stattfinden, indem die Moleküle unter Aufbringung einer geringen Aktivierungsenergie von 4.7 kJ/mol (nach Potentialrechnungen) von einem Potentialminimum in ein benachbartes „springen“.

Bei einem charakteristischen Druck kommt es zu einer zweidimensionalen Phasenumwandlung 1. Ordnung, welche in gemessenen Gleichgewichtsadsorptionsisothermen durch eine senkrechte Stufe charakterisiert ist, und zur Ausbildung der hochgeordneten 2D-Kondensatphase bzw. des 2D-Festkörpers. Voraussetzung für eine derartige Phasenumwandlung ist die Existenz einer attraktiven lateralen Wechselwirkung zwischen den  $\text{CO}_2$ -Molekülen. Nach Potentialrechnungen ist die 2D-Kondensatphase um 4.3 kJ/mol stabiler als das 2D-Gittergas, wobei der attraktive laterale Anteil mit  $-9.0$  kJ/mol den verkleinerten Molekül-Substrat-Anteil mehr als ausgleicht.  $\text{CO}_2$  bildet eine sog. Fischgräten-Struktur mit zwei energetisch äquivalenten, aber translatorisch inäquivalenten Molekülen pro  $p(2\times 1)$ -Elementarzelle aus (2D-Raumgruppe  $pg$  mit einer Gleitspiegelebene parallel zur langen Kante der EZ). Der Molekülneigungswinkel zur Oberfläche beträgt etwa  $30^\circ$ , die Oberflächenprojektionen der Moleküle in

der EZ schließen einen Winkel von etwa  $80^\circ$  ein. In der Sättigung bzw. Monolage ist pro  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ -Ionenpaar ein  $\text{CO}_2$ -Molekül adsorbiert.

### **IR-Spektren der asymmetrischen $\nu_3$ -Streck- und der $\nu_2$ -Knickschwingung.**

Die in dieser Arbeit eingesetzte experimentelle Methode zum Studium des Systems  $\text{CO}_2$ - $\text{NaCl}(001)$  war die oberflächensensitive Polarisations-IR-Spektroskopie (PIRSS). Bei den Untersuchungen nahm neben der asymmetrischen  $\nu_3$ -Streckschwingung auch die  $\nu_2$ -Knickschwingung breiten Raum ein. Die IR-Spektren der Monolage sind dominiert von den zwischen den adsorbierten Molekülen herrschenden dynamischen Dipol/Dipol-Wechselwirkungen. Diese führen im Fall der kollektiven  $\nu_3$ -Schwingung infolge einer Korrelationsfeld- oder *Davydov*-Aufspaltung zu einer Dublettabsorption (In-Phase-Mode bzw. symmetrisches Exziton  $\nu_3^+$ , zur Oberfläche geneigt, bei  $2339.8\text{ cm}^{-1}$  und Außer-Phase-Mode bzw. antisymmetrisches Exziton  $\nu_3^-$ , zur Oberfläche parallel, bei  $2349.0\text{ cm}^{-1}$ ,  $T \approx 80\text{ K}$ ). Für die kollektive  $\nu_2$ -Schwingung ergibt sich infolge der Kombination von Korrelationsfeld- und Lagesymmetrieaufspaltung eine Quartettabsorption (Absorptionen  $\nu_{2A}$  bis  $\nu_{2D}$  bei  $652.78$ ,  $655.77$ ,  $659.26$  und  $663.26\text{ cm}^{-1}$ ,  $T \approx 80\text{ K}$ ). Die Gleichungen für die Simulation der Spektren von isotopenreinen und von isotopengemischten Adsorbaten auf Basis der klassischen Elektrodynamik, in welchen die dynamischen Wechselwirkungen quantitativ erfaßt sind (Abschnitte 4.1 und 4.2), wurden in dieser Arbeit in Computerprogramme zur Berechnung von IR-Spektren umgesetzt. Dabei konnten energetisch inäquivalente Moleküle sowie Domänenasymmetrien berücksichtigt werden. Erstmals wurden unter Anwendung bestimmter Vereinfachungen analytische Ausdrücke zur Berechnung der Peakfrequenzen und integralen Absorptionen nicht nur der kollektiven  $\nu_3^-$ , sondern auch der kollektiven  $\nu_2$ -Moden innerhalb der Monolage vorgestellt und angewendet (Abschnitt 4.3). In Übereinstimmung mit Ergebnissen von *Kampshoff* [29] ist zur quantitativen Reproduktion der experimentellen Ergebnisse offenbar die Einbeziehung der elektronischen Polarisierbarkeit  $\tilde{\alpha}_{el}$  von  $\text{CO}_2$  erforderlich. Trotz unterschiedlicher Singleton-Wellenzahlen im Adsorbat beeinflussen sich die senkrecht zueinander orientierten  $\nu_2$ -Schwingungsmoden der einzelnen  $\text{CO}_2$ -Moleküle durch die intermolekulare Kopplung gegenseitig.

### **Isotherme $\text{CO}_2$ -Desorption von der $\text{NaCl}(001)$ -Oberfläche.**

Die isotherme  $\text{CO}_2$ -Desorption von der  $\text{NaCl}(001)$ -Oberfläche wurde durch die Aufzeichnung von  $\nu_3$ -Spektren des sich verändernden Adsorbates verfolgt (Abschnitt 3.3.6). Die Desorptionsrate ist im Koexistenzbereich von 2D-Gittergas und 2D-Kondensat nahezu unabhängig von der Gesamtbedeckung  $\theta_{\text{ges}}$  und nur eine Funktion der Temperatur. Das bedeutet, daß die

Desorption effektiv nach einem Mechanismus nullter Ordnung erfolgt. Aus der Temperaturabhängigkeit der effektiven Ratenkonstante  $k_{\text{eff}}$  wurde die Desorptionsenergie in guter Übereinstimmung mit der auf die experimentellen Bedingungen umgerechneten isosteren Adsorptionswärme des 2D-Kondensats [23,28,30] zu  $E_{\text{Des}} = (29.1 \pm 1.9) \text{ kJ/mol}$  bestimmt. Der Frequenzfaktor ergab sich zu  $k_0 = 5.7 \cdot 10^{13 \pm 1.1} \text{ s}^{-1}$ , einem für Physisorption typischen Wert. Die Ordnung der Desorptionsreaktion wird verständlich, wenn man sowohl die Desorption von 2D-Gittergasmolekülen als auch die Desorption direkt aus dem 2D-Kondensat heraus berücksichtigt und gleichzeitig annimmt, daß sich die beiden adsorbierten 2D-Phasen miteinander in einem sich schnell einstellenden Gleichgewicht befinden (vgl. auch [253,254]).

### **ATR-Spektroskopie an der Monolage $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$ .**

Die gute IR-spektroskopische Charakterisierung der Phasen des Systems  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  erlaubte die Überprüfung der Anwendbarkeit einer speziellen experimentellen Methode, nämlich der IR-Spektroskopie in Totalreflexionsgeometrie (ATR-Spektroskopie). Die für Transmissionsgeometrie entwickelten Ausdrücke für die Polarisationsabhängigkeit der Absorptionen als Funktion des Dipolmomentneigungswinkels  $\vartheta$  wurden mit Hilfe bekannter Gleichungen für das evaneszierende elektrische Feld an der Oberfläche bei Totalreflexion modifiziert und zur Berechnung von  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnissen und Verstärkungsfaktoren  $V$  relativ zu Transmissionsgeometrie als Funktion von  $\vartheta$  eingesetzt (Abschnitte 4.4 und 4.6). Das Potential der ATR-Spektroskopie konnte am System  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  sowohl im Bereich des 2D-Gittergases als auch im Bereich des 2D-Kondensats demonstriert werden (Abschnitt 5). Die gemessenen ATR-Spektren enthielten erwartungsgemäß die gleichen Informationen wie die Transmissionspektren bei signifikant verbesserter Empfindlichkeit. Im Tieftemperaturlimit wurden bei Monolagenbedeckung z.T. Signale von fast 100 % Absorption bei insgesamt 8 inneren Reflexionen beobachtet (die  $\nu_3^+$ -Mode in s- und p-Polarisation, die  $\nu_{2D}$ -Mode in p-Polarisation). Die Polarisationsabhängigkeiten und Verstärkungsfaktoren von  $\nu_3$  und  $\nu_2$  waren nach der wegen der großen Signalintensität notwendigen Umrechnung der Spektren (Glg. (4.85)) in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Voraussagen.

Dank der großen Empfindlichkeit der ATR-Spektroskopie gelang im Tieftemperaturlimit in den  $\nu_3$ -Spektren des nahezu reinen  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Isotopomers auf  $\text{NaCl}(001)$  der Nachweis zweier Absorptionen des verdünnten  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ -Isotopomers bei 2261.31 und 2262.82  $\text{cm}^{-1}$ , wobei die Konzentration in der Monolage anhand der integralen Absorption zu 0.5 % abgeschätzt wurde. Die für dieses Isotopomer wie auch für  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  beobachtete Aufspaltung wird auf die Existenz zweier nicht identischer Adsorptionsgeometrien innerhalb der geordneten Monolage

zurückgeführt („Kopf/Schwanz-Orientierung“). Es wurde eine Linienbreite von höchstens  $0.05 \text{ cm}^{-1}$  gemessen, entsprechend einer Untergrenze der transversalen Relaxationszeit von 212 ps. Die Halbwertsbreiten der Banden des  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Korrelationsfelddubletts wurden im Tieftemperaturlimit zu jeweils  $0.22 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt, d.h. der bei höheren Temperaturen i.d.R. festgestellte Unterschied zwischen den beiden Peaks verschwand bei Abkühlung.

Im Fall der Komponente  $\nu_{2A}$  der  $\text{CO}_2$ -Knickschwingung wurde unerwartet eine geringe Aufspaltung in vier Peaks festgestellt. Eine Aufspaltung wurde prinzipiell mittels Diodenlaserspektroskopie bestätigt, wobei dort nur zwei Peaks eindeutig zu identifizieren waren. Sie ist bislang nicht verstanden. Unwahrscheinlich ist, daß die zusätzlichen Peaks durch geringfügige  $\text{CO}_2$ -Adsorption auf der vollen Monolage hervorgerufen werden, da die Aufspaltung einerseits auch bei Submonolagenbedeckung (in der Größenordnung von 50 % ML) und andererseits auch bei etwa 80 K in Form einer einzelnen Schulter detektiert wurde. Um eine Erklärung zu finden, sind systematische weiterführende Messungen unter Variation von Bedeckung und Temperatur sowie eingehende theoretische Betrachtungen (Diskussion einer evtl. stattfindenden Kopplung an energetisch nicht allzu weit entfernte Substratphononen etc.) erforderlich.

Mittels ATR-Spektroskopie gelang die Aufzeichnung der Absorptionen der  $\text{CO}_2$ -Kombinationsschwingungen  $\nu_3+\nu_1$  und  $\nu_3+2\nu_2^0$  bei einem relativ hohen SNR, so daß die Linienformen analysiert werden konnten. Im untersuchten Spektralbereich wurden zwei Banden bei  $3597.9$  und  $3705.4 \text{ cm}^{-1}$  detektiert, deren Halbwertsbreiten  $1.4$  und  $1.3 \text{ cm}^{-1}$  betragen. Aufgrund der kleinen Absorptionsquerschnitte der Komponenten des *Fermi*-Dubletts (integrale Absorptionen von  $0.013$  und  $0.034 \text{ cm}^{-1}$  in s- sowie  $0.012$  und  $0.028 \text{ cm}^{-1}$  in p-Polarisation) wurden vorausgesagte Korrelationsfeldaufspaltungen nicht aufgelöst. Der direkte Nachweis des *Fermi*-Dubletts  $\nu_1/2\nu_2^0$ , das bei  $\text{CO}_2$ -Adsorption in der Monolage auf  $\text{NaCl}(001)$  infolge eines permanenten induzierten Dipolmoments und der damit verbundenen geringen IR-Aktivität prinzipiell detektierbar sein sollte, muß in zukünftigen Untersuchungen erfolgen.

### **Temperaturabhängigkeit der $\nu_3$ -Absorptionen der Monolage.**

Die gemessene Temperaturabhängigkeit der  $\nu_3$ -Spektren der Monolage  $\text{CO}_2$ - $\text{NaCl}(001)$  war in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen aus [22,30,80]. Eine Anpassung der Daten auf Basis der einfachsten Form des Dephasing-Modells nach [281] ergab wie schon in [22,29,30] kein befriedigendes Bild. Offenbar muß zur Deutung der T-Abhängigkeit zum einen die gleichzeitige Kopplung der internen an mehrere externe Moden (frustrierte Translationen oder Rotationen) angesetzt werden, zum anderen müssen Veränderungen der Adsorbatstruktur, die zu statischen und dynamischen Peakshifts führen, berücksichtigt werden. Die Anwendung eines

neuen theoretischen Ansatzes unter Einbeziehung von lateralen Wechselwirkungen externer Moden [102,241] lieferte ebenfalls keine konsistenten Resultate. Eine umfassende Analyse der T-Abhängigkeit der IR-Spektren muß einer komplexen theoretischen Diskussion vorbehalten bleiben. Ergänzend wurden erstmals die zwei Banden des verdünnten Isotopomers  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  als Funktion der Temperatur vermessen. Die Peaks shiften mit wachsendem T nahezu parallel zu größeren Wellenzahlen, und zwar mit jeweils ca.  $0.8\text{ cm}^{-1}$  zwischen 10 und 80 K mehr als doppelt so stark wie die Singulett-Absorption des ebenfalls verdünnten  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ . Der Unterschied wird hauptsächlich damit begründet, daß das  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  im Gegensatz zum  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  nicht als völlig schwingungsentkoppelt anzusehen ist, da der Frequenzabstand zum Majoritätsisotopomer  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  deutlich kleiner ist.

### **ATR-Spektroskopie am 2D-Gittergas $\text{CO}_2$ -NaCl(001).**

Die Leistungsfähigkeit der ATR-Spektroskopie wird anhand der Experimente an der mittels Kapillardosierung unterhalb der Diffusionsschwelle präparierten 2D-Gittergasphase von  $\text{CO}_2$  auf NaCl(001) besonders deutlich (Abschnitt 5.3). Korrespondierend mit im 2D-Gleichgewicht bei etwa 80 K gemessenen Spektren wurden bei einer Gesamtbedeckung von weniger als 2 % ML neben dem Hauptpeak bei  $2344.46\text{ cm}^{-1}$  ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ) bzw.  $2278.68\text{ cm}^{-1}$  ( $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ), der eine Spitzenintensität von mehr als 14 % aufwies, zahlreiche schwache und scharfe Peaks detektiert. Als Ursache für die zusätzlichen Peaks wurden in erster Linie dynamische Dipol/Dipol-Wechselwirkungen vermutet, die einen entscheidenden Beitrag leisten, wenn zufällig zwei oder mehr Moleküle in geringer Entfernung voneinander adsorbieren, wofür die Wahrscheinlichkeit mit wachsender Bedeckung steigt. Die Vermutung wurde durch Simulation der  $\nu_3$ -Spektren von mit idealer 2D-Gittergasgeometrie adsorbierten  $\text{CO}_2$ -Dimeren bestätigt.

In weiteren Messungen wurde das 2D-Gittergas erstmals anhand von Spektren der  $\nu_2$ -Knickschwingung nachgewiesen. Abgesehen von einer breiten Untergrundabsorption, die bei der im Tieftemperaturlimit hergestellten Bedeckung von knapp 3 % ML bereits deutlich sichtbar war, wurden zwei scharfe Banden bei  $650.05$  und  $662.11\text{ cm}^{-1}$  identifiziert. Die Aufspaltung ist merklich größer als theoretisch vorausgesagt [12,14,91,100], so daß die Modelle offenbar noch zu verbessern sind. Die gemessene Polarisationsabhängigkeit korrespondiert wie für zur Oberfläche parallele  $\text{CO}_2$ -Moleküle erwartet im Rahmen der Meßgenauigkeit mit einem zur Oberfläche parallelen und einem zur Oberfläche senkrechten dynamischen Dipolmoment.

Das bei tiefsten Temperaturen präparierte 2D-Gittergas geht bei  $(30 \pm 2)$  K irreversibel in das 2D-Kondensat über. Im Koexistenzbereich der beiden Phasen bei ca. 70 K war die niederfrequente  $\nu_2$ -Absorption des 2D-Gittergases nicht zu detektieren, was evtl. die Konsequenz

einer starken Verbreiterung in diesem Temperaturbereich war. In jedem Fall sollen hierzu weitere ATR-Experimente bei einer vergrößerten Zahl von inneren Reflexionen stattfinden.

In einem zusätzlichen ATR-Experiment wurde die direkte Bestimmung von Enthalpie und Entropie der 2D-Phasenumwandlung 1. Ordnung (2D-Kondensat  $\rightarrow$  2D-Gittergas) von *Kühnemuth* [30] bzw. *Heidberg* et al. [23,28] reproduziert. Die 2D-Phasenumwandlungsenthalpie ergab sich aus der Geradensteigung in einer *2D-Clausius-Clapeyron-Auftragung* zu  $\Delta H_{2D-Sub.} = (3.0 \pm 0.1)$  kJ/mol, die 2D-Phasenumwandlungsentropie beim Standardspreitungsdruck  $\pi_0$  wurde aus dem Ordinatenabschnitt zu  $\Delta S_{2D-Sub.} = (23.7 \pm 1.3)$  JK<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> bestimmt.

### **Diodenlaserspektroskopie am CO<sub>2</sub>-NaCl(001).**

Die hochauflösende Diodenlaserspektroskopie wurde im Rahmen dieser Arbeit hinsichtlich ihrer Eignung als Ergänzung zur FTIR-Spektroskopie überprüft. Wiederum dienten Spektren der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) als Bezug. So wurden mit großer Genauigkeit die  $\nu_2$ -Spektren einer mittels Kapillardosierung präparierten Monolage als Funktion der Temperatur gemessen (Abschnitt 6.2). In Übereinstimmung mit in dieser Arbeit erhaltenen FTIR-Ergebnissen und mit Ergebnissen von *Kühnemuth* [30] wurden für die Moden  $\nu_{2A}$  und  $\nu_{2C}$  zwischen 80 und 10 K Rotshifts von etwa 0.4 und 0.25 cm<sup>-1</sup> beobachtet, während die Positionen der Moden  $\nu_{2B}$  und  $\nu_{2D}$  praktisch unverändert blieben. Die Halbwertsbreiten nahmen dabei von Werten in der Größenordnung von 0.2 cm<sup>-1</sup> auf 0.04 bis 0.06 cm<sup>-1</sup> ab. Die nicht verstandene Feinaufspaltung der Komponente  $\nu_{2A}$  veränderte sich in diesem Temperaturbereich nur wenig.

Die Leistungsfähigkeit der Methode, speziell die geringe Meßzeit pro Spektrum bei gleichbleibend großer spektraler Auflösung von etwa 0.005 cm<sup>-1</sup> im Bereich der  $\nu_2$ -Schwingung, wurde relativiert durch die enge Begrenzung der kontinuierlich durchstimmbaren Spektralbereiche, durch die instrumentell bedingte Notwendigkeit, bei fester Polarisierung zu messen, sowie durch den Aufwand bei der Vorbereitung der Experimente (Justierung, Modenkarten, Vermessung der Polarisierung, evtl. Strahlprofile, Detektorcharakteristiken etc.) und bei der Nachbearbeitung der Spektren (i.d.R. sehr schwierige Basislinienkorrektur, Wellenzahlkalibrierung etc.). Hier sind instrumentelle und programmtechnische Verbesserungen anzustreben.

Dank einer vergleichsweise großen Strahlungsleistung einer speziellen Laserdiode gelangen an  $\nu_3$ -Spektren des im Tieftemperaturlimit präparierten 2D-Gittergases CO<sub>2</sub>-NaCl(001) erste Hole-Burning-Experimente. Durch resonante Einstrahlung wurde eine Abnahme des CO<sub>2</sub>-Absorptionssignals an der der Laseremissionsfrequenz entsprechenden Stelle im anschließend bei geringer Leistung aufgezeichneten Spektrum erzeugt, was die inhomogene Natur der

Linienverbreiterung belegt. Aus der Breite der entstandenen spektralen „Löcher“ wurde die minimale transversale Relaxationszeit  $T_2$  zu 700 bis 900 ps abgeschätzt, wobei das Experiment infolge der nicht hinreichend konstanten Emissionsfrequenz auflösungslimitiert war.

Die Beobachtungen wurden als resonante Anregung einer Oberflächendiffusion interpretiert. Nach einer einfachen Rechnung kann ein  $\text{CO}_2$ -Molekül pro Anregungsvorgang eine Strecke von wenigstens  $9 \text{ \AA}$  zurücklegen. Gelangt es in den Bereich der Wechselwirkung mit anderen Molekülen, so verändert es seine Absorptionsfrequenz und läßt sich nicht mehr resonant anregen. In den Spektren der  $\nu_3^-$ -Mode der Monolage konnte weder Hole-Burning noch partielle spektrale Sättigung nachgewiesen werden.

Aus den anfänglichen Erfolgen bei der Durchführung der Hole-Burning-Experimente ergeben sich Ansätze für weiterführende Untersuchungen. Wichtige Voraussetzungen dafür sind die Verbesserung der Konstanz der Laseremissionsfrequenz, zu erreichen mittels einer Stabilisierung von Diodentemperatur und Injektionsstrom, und die Bereitstellung von Laserdioden für verschiedene Spektralbereiche bei möglichst noch größerer Strahlungsleistung. Das Hole-Burning sollte nicht nur am 2D-Gittergas  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$ , sondern auch an anderen Adsorbaten unter systematischer Variation von Bestrahlungsdauer und -leistung erfolgen, um eine Extrapolation für  $t_L \rightarrow 0$  und  $|K|^2 \rightarrow 0$  durchführen zu können (s. Abschnitt 4.7). Desweiteren werden Doppelresonanzexperimente unter Verwendung von geeigneten Laserdioden zur resonanten Anregung von Schwingungsübergängen zwischen Grund- und erstem angeregten Niveau sowie des höchstauflösenden FTIR-Spektrometers zur simultanen Aufzeichnung eintretender Effekte angestrebt. Dabei sollen nicht nur spektrale „Löcher“, sondern auch evtl. infolge einer signifikanten Population des ersten angeregten Niveaus verstärkt stattfindende „heiße Übergänge“ (z.B.  $\nu = 2 \leftarrow 1$  in den  $\nu_3$ -Spektren der Monolage  $\text{CO}_2$  auf  $\text{NaCl}(001)$ ) untersucht werden.

### **Spektrensimulationen am $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$ .**

Es wurde ein Computerprogramm entwickelt, mit welchem unter Vorgabe der generellen Adsorbatstruktur bzw. -symmetrie und systematischer Variation struktureller und molekularer Parameter berechnete Spektren weitgehend automatisch an gemessene angepaßt wurden. Die Spektrenanpassung wurde sowohl anhand von  $\nu_3$ - als auch anhand von  $\nu_2$ -Spektren der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  getestet. Dabei unterschieden sich, korrespondierend mit Studien von *Kampshoff* [29], die Ergebnisse hinsichtlich einzelner Parameter, insbesondere des molekularen Neigungswinkels  $\vartheta$ , deutlich voneinander ( $\nu_3$ :  $\vartheta = 33^\circ$ ,  $\nu_2$ :  $\vartheta = 24^\circ$ , erhalten bei Anpassung an bei jeweils 81 K gemessene Spektren). Das ist bislang nicht völlig verstanden und erfordert

weitere theoretische Untersuchungen, z.B. hinsichtlich des Einflusses einer adsorptionsbedingten Modifikation der elektronischen Polarisierbarkeit von CO<sub>2</sub>. Die Simulationen zeigen, daß mit einer Vergrößerung des molekularen Neigungswinkels um nur 1.4° die bei Temperaturerhöhung erfolgenden Frequenzshifts der  $\nu_3$ -Dublettbanden größtenteils erklärt werden können und daß derartige Effekte bei einer umfassenden Beschreibung der Dynamik des Systems keinesfalls zu vernachlässigen sind.

Die Simulation der Spektren von CO<sub>2</sub>-Isotopomerenmischungen auf NaCl(001) wurde außer mit der CPA-Theorie auch mittels statistischer Verteilung der Isotopomerenmoleküle auf die vorhandenen Adsorptionsplätze durchgeführt. Die besonders für mittlere Konzentrationen experimentell beobachtete Feinstrukturierung bzw. Komplexität der Absorptionen konnte mit der zweiten Methode qualitativ reproduziert werden, wobei die mittleren Peakfrequenzen und Halbwertsbreiten nach beiden theoretischen Ansätzen vergleichbare Abhängigkeiten von der Zusammensetzung zeigten. In Übereinstimmung mit Ergebnissen von *Kampshoff* [29] wurden sowohl für die  $\nu_3$ - als auch für die  $\nu_2$ -Spektren von den eingesetzten Singleton-Wellenzahlen mehr oder weniger stark abweichende Peakpositionen für die Grenzfälle unendlicher Verdünnung gefunden, was in zukünftigen theoretischen Untersuchungen noch erklärt werden muß.

Bei der Simulation der Spektren von 2D-CO<sub>2</sub>-Clustern auf NaCl(001) in Abschnitt 7.1.5 wurden in erster Linie Ergebnisse von *Kampshoff* [29] reproduziert. Darüber hinaus wurde versucht, anhand einer Größenverteilung von 2D-Clustern auf der Oberfläche die in gemessenen  $\nu_2$ -Spektren (vgl. Abschnitt 6.2) beobachtete Asymmetrie einiger Quartettbanden qualitativ zu erklären. Es erscheint angebracht, in weiterführenden Untersuchungen die Spektren deutlich größerer 2D-Clustern zu simulieren, um eine Annäherung an realistische Cluster- und Inselausdehnungen zu erzielen und die durchgeführten Extrapolationen abzusichern.

Aus der Anwendbarkeit statistischer Verteilungen im Bereich der Spektrensimulationen ergaben sich neue einfache Ansätze, einzelne Effekte in den gemessenen Spektren zu erklären. So wurden die Strukturparameter  $\vartheta$  und  $\varphi_0$  der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) mittels *Gauß*-Verteilungen der Streuung  $\sigma$  statistischen räumlichen Variationen unterzogen, wie sie in realen Systemen infolge von Temperatureffekten oder von Defekten innerhalb der geordneten Schicht durchaus auftreten können (Abschnitt 7.1.6). Über die Variation von  $\vartheta$  mit einer Gauß-Verteilung der Streuung  $\sigma_\vartheta \approx 1.0^\circ$  gelang dabei die quantitative Reproduktion des bei höheren Temperaturen festgestellten Unterschiedes zwischen den Halbwertsbreiten der  $\nu_3$ -Dublettbanden von 0.2 bis 0.3 cm<sup>-1</sup>. Die statistische Variation von  $\varphi_0$  führte – anders als im Experiment – vor

allem zur Verbreiterung der  $\nu_3^-$ -Absorption. Als sinnvoll erwies sich die bereits bei der Berechnung der Spektren von Isotopomerenmischungen erprobte Einführung einer „zyklischen Randbedingung“ zur Unterdrückung störender Randeffekte von nicht realistischem Ausmaß.

Qualitativ wurden in den Spektrensimulationen die aus der Literatur [77,17,30] bekannten  $\nu_3$ -Hauptabsorptionen von  $\text{CO}_2$ -Multischichten auf  $\text{NaCl}(001)$  korrekt beschrieben. Für die unterste Schicht wurde die  $p(2\times 1)$ -Struktur der Monolage vorgegeben, darüber wurden einzelne Schichten aus dem kubischen  $\text{CO}_2$ -Festkörper parallel zu dessen (001)-Ebene gelegt, welche einer  $c(2\times 2)$ -Struktur entsprechen. Die Polarisationsabhängigkeiten der beiden erhaltenen  $\nu_3$ -Hauptabsorptionen sind konsistent mit je einem dynamischen Dipolmoment parallel und senkrecht zur Oberfläche. Die Details der tatsächlichen Struktur besonders im Bereich der untersten  $\text{CO}_2$ -Lagen sind jedoch keineswegs bekannt, zumal die verschiedenen Satellitenbanden in den berechneten  $\nu_3$ -Multischichtenspektren wie auch die intensiveren Absorptionen in den berechneten  $\nu_2$ -Multischichtenspektren noch nicht mit den Messungen in Einklang zu bringen waren. Hierüber können zukünftige theoretische Untersuchungen, z.B. Potentialrechnungen sowie ergänzende Spektrensimulationen unter Annahme modifizierter Strukturen, Auskunft geben.

In Anlehnung an die Simulationen der Spektren von Isotopomerenmischungen wurden erstmals die noch nicht gemessenen Spektren der Monolage  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  auf  $\text{NaCl}(001)$  berechnet. Dabei wurde angenommen, daß  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  auf  $\text{NaCl}(001)$  prinzipiell die gleiche Struktur ausbildet wie die anderen Isotopomere mit dem Unterschied, daß die beiden möglichen Orientierungen innerhalb der Schicht energetisch nicht äquivalent sind. Folglich wurde die  $\text{CO}_2$ -Lage als eine 50:50-Mischung von zwei Spezies mit um  $1.4\text{ cm}^{-1}$  differierenden Singleton-Wellenzahlen behandelt. Mittels CPA-Theorie gelang keine lückenlose Spektrenberechnung, jedoch wurde ein zufriedenstellendes Ergebnis mit der Methode der statistischen Verteilung auf die Adsorptionsplätze erhalten. Die Spektren zeigen wie die Monolage  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2\text{-NaCl}(001)$  zwei polarisationsabhängige Banden, wobei die Halbwertsbreiten um  $0.12\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3^+$ ) bzw.  $0.19\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3^-$ ) gegenüber dem vorgegebenen Parameter vergrößert sind.

### **Spektrensimulationen an anderen Systemen.**

Einige der im Rahmen der Spektrensimulationen an der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  gewonnenen Erfahrungen wurden auf die Systeme  $\text{CO-NaCl}(001)$  und  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(001)$  übertragen. So wurden für die Monolage  $\text{CO-NaCl}(001)$ , deren Struktur ( $p(2\times 1)$  mit zwei Molekülen pro EZ, 2D-Raumgruppe  $\text{pmg}$ ) ähnlich gut erforscht ist wie die der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$ , u.a. die Spektren der Streckschwingung bei statistischer Variation des Azimutwinkels der

Moleküle berechnet, um die gemessene Temperaturabhängigkeit der Spektren auf einfache Weise zu simulieren. Darüber hinaus konnten Spektren von CO-Multischichten auf NaCl(001) berechnet werden, in welchen ähnlich wie in den  $\nu_3$ -Multischichtenspektren von CO<sub>2</sub> auf NaCl(001) zwei Hauptbanden entsprechend einem zur Oberfläche parallelen und einem zur Oberfläche senkrechten dynamischen Dipolmoment auftreten. Für die in [47,48] experimentell untersuchte Monolage HN<sub>3</sub>-NaCl(001) wurden Simulationen der  $\nu_2$ -Spektren durchgeführt, die die Bestimmung der Einzelheiten der Adsorbatstruktur unterstützen sollten. Die nach den Experimenten vermutete Struktur (p(2×2) mit vier Molekülen pro EZ, wovon jeweils zwei energetisch, aber nicht translatorisch äquivalent sind, 2D-Raumgruppe pg) wurde in den Spektrensimulationen weitgehend bestätigt.

Für die eine HN<sub>3</sub>-Spezies wurde bei Vorgabe eines Winkels von 180° zwischen den Oberflächenprojektionen der Moleküle in der EZ ein Neigungswinkel von 45° bestimmt, der Winkel zwischen den Oberflächenprojektionen der Moleküle der zweiten, zur Oberfläche parallelen HN<sub>3</sub>-Spezies ergab sich zu 72°. Die optimale Spektrenanpassung wurde für signifikant unterschiedliche Schwingungspolarisierbarkeiten  $\alpha_{\text{vib}}$  (0.20 bzw. 0.44 Å) erhalten, was noch nicht zu erklären ist (vgl. allerdings die für die Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) ermittelte Differenz zwischen  $\alpha_{\text{vib,y}}$  und  $\alpha_{\text{vib,z}}$ ). Außerdem nehmen die beiden HN<sub>3</sub>-Spezies offenbar merklich unterschiedliche Abstände zur Substratoberfläche ein, wobei die angepaßte Differenz mit etwa 3.0 Å viel größer ist, als aus physikalischen Gründen zu erwarten wäre. In ergänzenden Simulationen wurden einzelne Parameter systematisch variiert, die  $\nu_2$ -Spektren von HN<sub>3</sub>-Isotopomerenmischungen in guter Übereinstimmung mit dem Experiment [47] berechnet und erste Strukturuntersuchungen unter Annahme der 2D-Raumgruppen *pm* und *pmg* vorgenommen.

Als limitierender Faktor hat sich besonders bei den Spektrensimulationen an der Monolage HN<sub>3</sub>-NaCl(001) aufgrund der großen Zahl der zu variierenden Parameter die zur Verfügung stehende Rechenzeit erwiesen. Für zukünftige Spektrenanpassungen, die erforderlich sind, um eine endgültige Entscheidung zwischen den mit den experimentellen Ergebnissen konsistenten 2D-Raumgruppen zu treffen, sollte daher der Anpassungsalgorithmus entscheidend optimiert werden, z.B. mittels Implementierung eines „*Genetischen Algorithmus*“ [345] oder des sog. „*Simulated Annealings*“ [346].

CO-NaCl(001) und HN<sub>3</sub>-NaCl(001) sind neben CO<sub>2</sub>-NaCl(001) zwei ausgezeichnete Beispiele für geordnete Adsorbate, die für ein Studium mit Hilfe von Spektrensimulationen geeignet sind. Andere Systeme, an denen die während dieser Arbeit entwickelten Simulationsprogramme erfolgreich, aber z.T. noch nicht abschließend angewendet wurden, sind CO-KBr(001) [73], CO<sub>2</sub>-MgO(001) [63] und CO<sub>2</sub>-CsF(001) [75], potentielle Kandidaten für zukünftige

theoretische Untersuchungen sind die Monolagen von COS auf NaCl(001) [51] und nicht zuletzt CO<sub>2</sub> auf KCl(001), dessen IR-Spektren hier erstmals präsentiert wurden.

### **Domänenverteilungen im System CO<sub>2</sub>-NaCl(001).**

Die erstmals in [151] mittels IR-Spektroskopie bei senkrechtem Strahlungseinfall erfolgte experimentelle Erfassung von Domänenverteilungen im Adsorbat CO<sub>2</sub>-NaCl(001) wurde in dieser Arbeit fortgeführt. Die beobachteten Domänenasymmetrien entstehen nicht zufällig, sondern sind vermutlich eine direkte Folge der spezifischen Defektstruktur der NaCl(001)-Oberfläche, also der Verteilung von 1D-Defekten bzw. Stufen. Eine einmal an einem speziellen Einkristall bestimmte Verteilung kann an unterschiedlichen Meßtagen nach jeweils erneuter Adsorbatpräparation im Rahmen der Meßgenauigkeit reproduziert werden, und zwar nicht nur für die volle Monolage, sondern auch für die 2D-Kondensatinseln bei Submonolagenbedeckung, wobei nach ersten Tests die Substrattemperatur keine entscheidende Rolle zu spielen scheint.

Der Nachweis einer speziellen Domänenasymmetrie gelang außer in den  $\nu_3$ - auch in den  $\nu_2$ -Spektren. In diesem Zusammenhang wurde die zunächst theoretisch begründete Zuordnung der einzelnen  $\nu_2$ -Banden zu In-Phase- und Außer-Phase-Moden experimentell untermauert. Spektroskopisch sind bei senkrechtem Strahlungseinfall um 180° gegeneinander gedrehte Domänen nicht voneinander zu unterscheiden, so daß man die Domänen in zwei Sorten einteilen kann. Analog sollten bei schrägem Strahlungseinfall sowie s- und p-Polarisation zwei Paare von um jeweils 90° gegeneinander gedrehten Domänen voneinander zu trennen sein. Das ist experimentell bislang nicht gelungen. In weiterführenden Experimenten ist zu prüfen, ob eine derartige Domänenungleichverteilung tatsächlich vorkommt. Entscheidend ist jedoch die Frage, in welcher Weise spezifische Defektstrukturen zur Ausbildung von Domänenasymmetrien führen. Dazu müssen systematische IR-Messungen in Abhängigkeit von der bei der Präparation der Spaltflächen eingesetzten Methode und den dabei herrschenden experimentellen Bedingungen wie Temperatur und Luftfeuchtigkeit erfolgen. Außerdem sollte untersucht werden, inwieweit sich die Behandlung einer Spaltfläche z.B. mit geringen Mengen Wasser oder Alkali-metallen oder die extensive Temperung oberhalb von 200°C auf eine existierende Domänenverteilung auswirkt. Dabei ist eine Korrelation mit mikroskopischen Untersuchungsmethoden wie z.B. AFM anzustreben. Fernziel ist die Präparation definierter Defektstrukturen, die dann mittels CO<sub>2</sub>-Dekoration und AFM zu studieren sind. Eine sinnvolle instrumentelle Ergänzung für die hier vorgeschlagenen Experimente stellt eine Probenschleuse in Kombination mit einem speziellen Probenhalter dar, so daß die zu untersuchenden Oberflächen schnell und unkompliziert ausgetauscht werden können.

### Das System CO<sub>2</sub>-KCl(001).

Das Adsorptionssystem CO<sub>2</sub>-KCl(001) wurde erstmals mittels PIRSS und SPA-LEED untersucht. Die polarisationsabhängige IR-Spektroskopie der CO<sub>2</sub>-ν<sub>3</sub>-Schwingung führte zur Identifikation von wenigstens drei verschiedenen Adsorbatphasen. Bei geringen CO<sub>2</sub>-Drücken zeigten die ν<sub>3</sub>-Spektren im wesentlichen eine scharfe Absorption bei 2348.3 cm<sup>-1</sup>, die möglicherweise einem 2D-Gittergas mit schwach geneigten oder parallel zur Oberfläche orientierten Molekülen ähnlich wie beim 2D-Gittergas CO<sub>2</sub>-NaCl(001) zuzuordnen ist. Bei Drucksteigerung verschwindet das scharfe Singulett, stattdessen bildet sich eine breite Absorption, deren Maximum sich mit zunehmender Bedeckung allmählich zu kleineren Wellenzahlen verschiebt und die auf der hochfrequenten Seite eine Schulter hat, und zusätzlich eine schärfere Bande bei 2353 cm<sup>-1</sup>. Die dritte Adsorbatphase entsteht nach Überschreitung eines offenbar temperaturabhängigen Umwandlungsdruckes, indem abgesehen von mindestens fünf schwachen Absorptionen eine intensive Bande (Spitzenintensität z.T. größer als 12 %) bei 2329 cm<sup>-1</sup> sowie eine kleinere Bande bei 2340 cm<sup>-1</sup> (Spitzenintensität z.T. größer als 1 %) herauswächst.

Die Spektren veränderten sich vor Beginn des Multischichtenwachstums über mehr als eine Größenordnung des Druckes praktisch nicht mehr, weshalb sie mit einer Sättigungsphase bzw. geordneten Monolage assoziiert wurden. Den integralen Absorptionen nach zu urteilen ist die maximale Bedeckung in der Zwischenphase halb so groß wie die Bedeckung in der Sättigungsphase. An letzterer wurde bei senkrechtem Strahlungseinfall eine Domänenasymmetrie (4:6 bzw. 3:7) nachgewiesen, die anders als in der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) eine Ausrichtung der beobachteten dynamischen Dipolmomente in <100>- bzw. <010>-Kristallrichtung anzeigte. Für die beiden intensivsten Absorptionen wurde eine komplementäre Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung beobachtet, was mit dem Verhalten eines *Davydov*-Dubletts konsistent ist. Unter Berücksichtigung der gemessenen Domänenverteilung wurden die Neigungswinkel der Dipolmomente abgeschätzt, wobei sich für die Hauptbande bei 2329 cm<sup>-1</sup> im Rahmen der Meßgenauigkeit eine parallele Orientierung und für die Bande bei 2340 cm<sup>-1</sup> eine leichte Neigung zur Oberfläche ergab. An den Spektren der Sättigungsphase CO<sub>2</sub>-KCl(001) wurde eine im Vergleich zu CO<sub>2</sub>-NaCl(001) schnelle Alterung des Adsorbats festgestellt.

Die SPA-LEED-Bilder der Sättigungsphase zeigten neben den Beugungsreflexen an den Substratpositionen zahlreiche sehr schwache Überstruktureflecke (die intensivsten zusätzlichen Reflexe waren bei  $(\pm \frac{7}{6}, \pm \frac{1}{6})$  und  $(\pm \frac{1}{6}, \pm \frac{7}{6})$  sowie  $(\pm \frac{5}{6}, \pm \frac{1}{6})$  und  $(\pm \frac{1}{6}, \pm \frac{5}{6})$  zu finden), eine Elementarzelle der Adsorbatstruktur im reziproken Raum ließ sich daraus jedoch nicht ableiten. In den Beugungsbildern wurde wie in den IR-Spektren eine Adsorbatalterung nachgewiesen.

Unter Berücksichtigung der ersten HAS-Experimente von *Traeger* [358] ist für die Sättigungsphase eine  $p(6\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur mit einer Gleitspiegelebene parallel zur langen Kante der EZ zu vermuten, wobei das Fehlen bestimmter Reflexe in den SPA-LEED-Bildern mit einem sog. *Buckling* zu erklären ist, bei welchem der Korrugation der Substratoberfläche eine Adsorbatkorrugation mit veränderter Periodizität überlagert ist. Die Elementarzelle einer derartigen Struktur könnte 14 bis 16 CO<sub>2</sub>-Moleküle enthalten.

Die durchgeführten Experimente zeigten, daß CO<sub>2</sub> trotz der chemischen Ähnlichkeit von NaCl und KCl auf den (001)-Oberflächen offenbar völlig unterschiedliche Strukturen bildet. Um die Details der Strukturen von CO<sub>2</sub> auf KCl(001) zu klären und Strukturvorschläge entwickeln zu können, sind weiterführende Experimente unumgänglich. Fortschritte sind durch Messung von Gleichgewichtsadsorptionsisothermen sowie Desorptionsisothermen zu erwarten, wobei u.a. zu klären ist, ob es sich bei der Umwandlung zwischen den beiden Phasen bei höherer Bedeckung um eine Phasenumwandlung 1. Ordnung ähnlich wie im System CO<sub>2</sub>-NaCl(001) handelt. Die experimentellen Untersuchungen müssen durch theoretische, z.B. Potentialrechnungen und Spektrensimulationen, ergänzt werden.



## Anhang

### A.1 ATR-Spektroskopie bei beginnendem Multischichtenwachstum

Abb. A.1 zeigt ATR-Spektren der  $\nu_3$ -Schwingung von  $\text{CO}_2$  adsorbiert auf  $\text{NaCl}(001)$  bei beginnendem Multischichtenwachstum. Die Spektren wurden während des Aufwärmens der Probe am Ende eines Experiments aufgezeichnet, in welchem die  $\nu_3$ - und  $\nu_2$ -Spektren einer Monolage  $\text{CO}_2$ - $\text{NaCl}(001)$  als Funktion der Temperatur gemessen wurden (vgl. Abschnitt 5.2, Abb. 5.12, mit Spektren im Bereich des verdünnten  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ). Die  $\text{CO}_2$ -Dosierung erfolgte integral bei etwa 80 K. Bei Erreichen einer Temperatur von etwa 75 K wurde die Gaszufuhr gestoppt. Trotz einer längeren Wartezeit vor der weiteren Abkühlung wurde das restliche  $\text{CO}_2$  nicht vollständig aus dem Rezipienten entfernt, so daß es später in geringem Ausmaß zu zusätzlicher Adsorption auf der vollen Monolage kam. Von größter Bedeutung war dabei das beim Abkühlen auf Probenhalter und Kryostat festgehaltene  $\text{CO}_2$ , welches beim Wiederaufwärmen freigesetzt und dann teilweise auf der gleichzeitig kälteren Probe adsorbiert wurde.

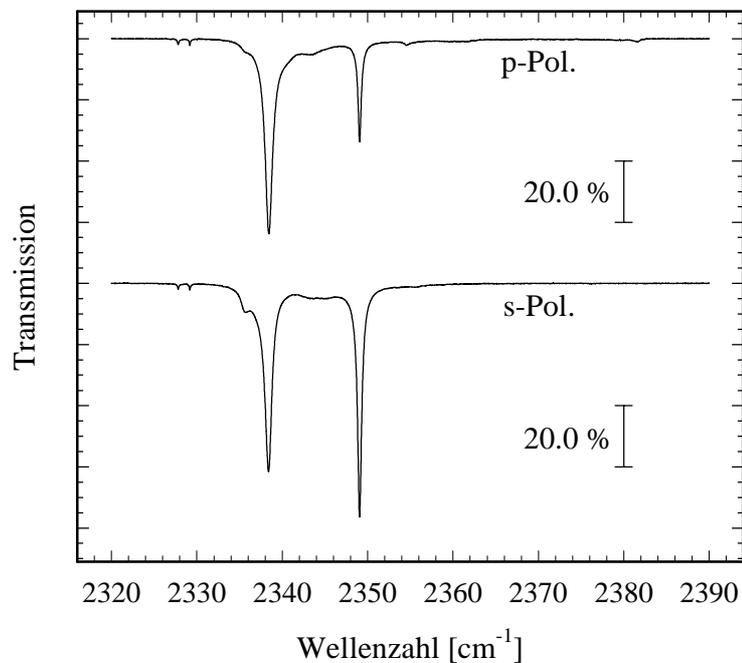


Abb. A.1: ATR-Spektren der asymmetrischen  $\nu_3$ -Streckschwingung von  $\text{CO}_2$ - $\text{NaCl}(001)$  bei beginnendem Multischichtenwachstum durch Adsorption von  $\text{CO}_2$ -Restgas aus dem Rezipienten auf dem 2D-Kondensat.  $p_{\text{IM}} \approx 2.5 \cdot 10^{-9}$  mbar,  $T = (42 \pm 2)$  K,  $\alpha^* = 45^\circ \pm 2^\circ$ , instr. Auflösung  $0.03 \text{ cm}^{-1}$ .

Besonders hingewiesen sei auf die schwache Absorption bzw. Schulter ( $2335.6 \text{ cm}^{-1}$ ) an der niederfrequenten Flanke der In-Phase-Absorption  $\nu_3^+$ . Eine entsprechende Bande, die einem zur Oberfläche parallelen Dipolmoment zuzuordnen ist und mit sinkender Temperatur einen Rotshift von weniger als  $1 \text{ cm}^{-1}$  erfährt, wurde von *Kühnemuth* [66] bzw. *Heidberg* et al. [39] unterhalb von 40 K bei geringer zusätzlicher  $\text{CO}_2$ -Adsorption auf der vollen Monolage beobachtet. Aufgrund der gleichzeitig mit dem Auftreten der zusätzlichen Bande erfolgenden Intensitätsabnahme der  $\nu_3^+$ -Absorption (auch festzustellen in Abb. A.1) bei Erhaltung der Gesamtintensität führte *Kühnemuth* die Zusatzbande auf Wechselwirkungen der zusätzlichen Moleküle mit den Molekülen innerhalb der Monolage zurück.

Abb. A.2 zeigt Ausschnitte aus  $\nu_2$ -Spektren von  $\text{CO}_2$  auf  $\text{NaCl}(001)$  bei beginnendem Multischichtenwachstum, erhalten während des gleichen Experiments wie die Spektren in Abb. A.1 bei der tiefsten dort erreichten Temperatur. Die Existenz von jeweils mindestens vier bzw. drei Peaks im Bereich der Komponente  $\nu_{2A}$  bzw.  $\nu_{2D}$  des  $\nu_2$ -Multipletts ist sehr gut zu erkennen, wobei die Spitzenintensitäten erheblich geringer sind als z.B. in den  $\nu_2$ -Spektren der weitestgehend ungestörten Monolage  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2\text{-NaCl}(001)$  in Abb. 5.4. Außerdem ist eine schwache zusätzliche Absorption bei  $651.36 \text{ cm}^{-1}$  zu finden. Eine Zuordnung der Banden zu bestimmten Schwingungsmoden ist wegen des Fehlens schlüssiger Meßergebnisse bislang nicht erfolgt.

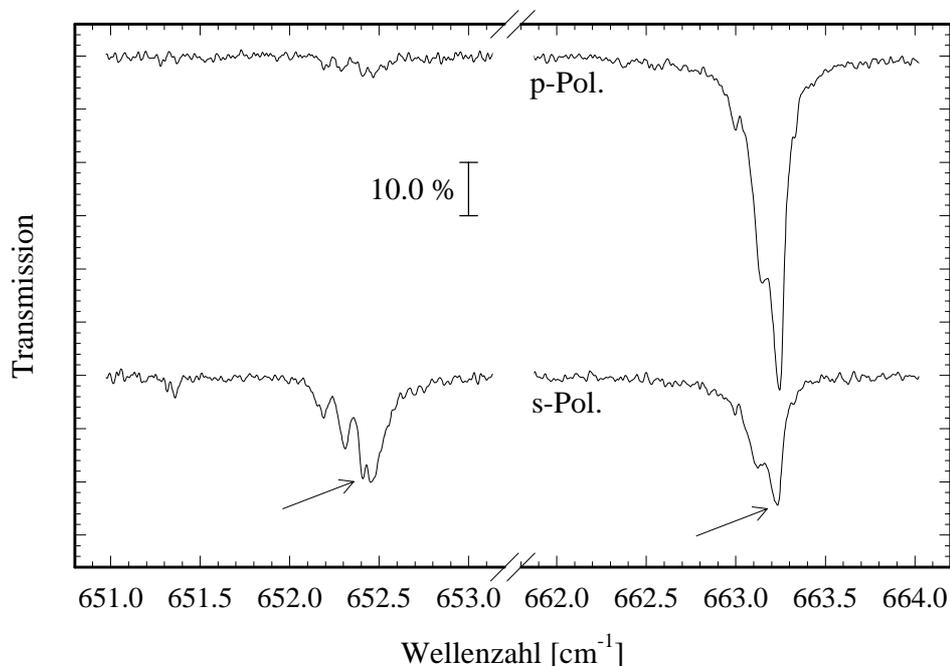


Abb. A.2: Ausschnitte aus  $\nu_2$ -ATR-Spektren von  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  bei beginnendem Multischichtenwachstum durch  $\text{CO}_2$ -Restgasadsorption aus dem Rezipienten auf dem 2D-Kondensat.  $p_{\text{IM}} \approx 3.1 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ ,  $T = (13 \pm 2) \text{ K}$ ,  $\alpha^* = 45^\circ \pm 2^\circ$ , instr. Auflösung  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ . Die Pfeile geben die Peakpositionen in der ungestörten Monolage an.

## A.2 $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnisse und Verstärkungsfaktoren für ATR-Geometrie im Spektralbereich der $\nu_2$ -Knickschwingung von $\text{CO}_2$

Ergänzend zu den theoretischen Betrachtungen zur IR-Spektroskopie in Totalreflexionsgeometrie in Abschnitt 4.6 wurden analog zu den Abbn. 4.16 und 4.18 die  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnisse und Verstärkungsfaktoren  $V$  für 8 innere Reflexionen im Spektralbereich der  $\nu_2$ -Knickschwingung von  $\text{CO}_2$  auf  $\text{NaCl}(001)$  als Funktion des Neigungswinkels  $\vartheta$  des betrachteten dynamischen Dipolmoments für verschiedene innere Einfallswinkel  $\alpha^*$  berechnet. Dabei wurde Domänengleichverteilung angenommen, die elektronische Polarisierbarkeit  $\tilde{\alpha}_{\text{el}}$  von  $\text{CO}_2$  wurde vernachlässigt. Der Brechungsindex von  $\text{NaCl}$  im Bereich der  $\nu_2$  beträgt  $n = 1.45$  [152]. Der kritische Winkel  $\alpha_c^*$  der Totalreflexion ergibt sich damit zu  $43.6^\circ$ . In Abb. A.3 ist zum Vergleich das  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis für Transmissionsgeometrie bei  $\alpha = 50^\circ$  eingezeichnet.

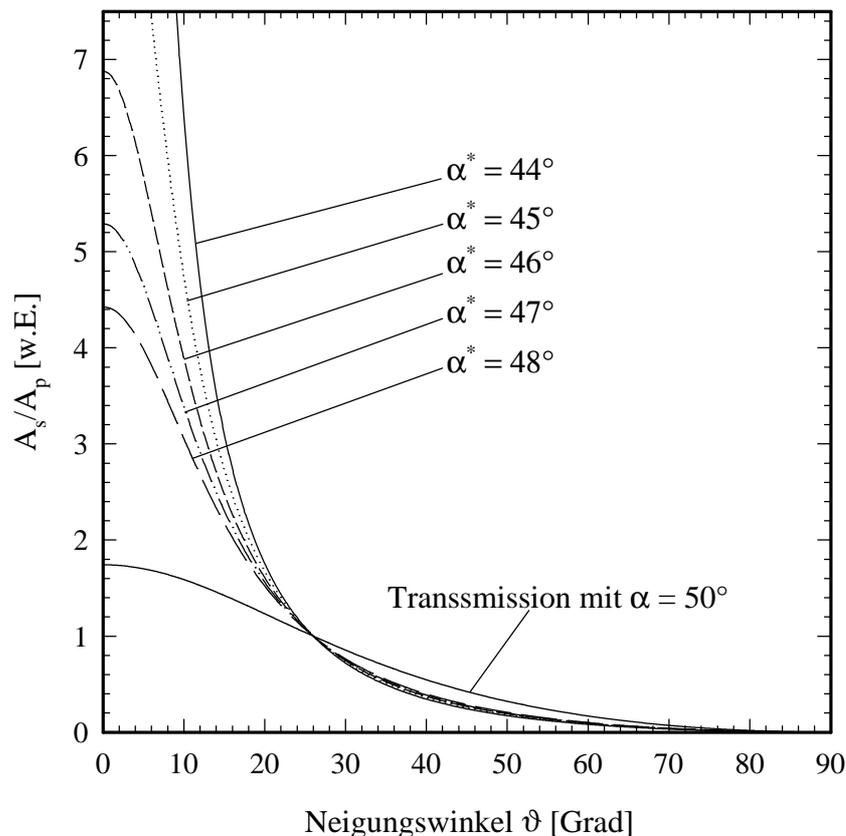


Abb. A.3: Theoretisches  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis bei Totalreflexion unter Vernachlässigung von  $\tilde{\alpha}_{\text{el}}$  als Funktion des Neigungswinkels  $\vartheta$  des betrachteten Dipolmoments für 5 verschiedene Einfallswinkel  $\alpha^*$  in der Nähe von  $\alpha_c^*$  (Brechungsindex:  $n = 1.45$ ). Zum Vergleich ist das  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis für Transmissionsgeometrie (Mittelung über Vorder- und Rückseite des Kristalls) mit  $\alpha = 50^\circ$  eingezeichnet.

Für kleine  $\vartheta$  sind die  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnisse bei  $n = 1.45$  größer als bei  $n = 1.52$ , gleiches  $\alpha^*$  vorausgesetzt (vgl. Abb. 4.16). Gleichzeitig sind die Verstärkungsfaktoren  $V$  in p-Polarisation kleiner und in s-Polarisation größer. Der Minimalwert von  $V$  in p-Polarisation bei  $\alpha^* = 44^\circ$  beträgt nur etwa 0.7, entsprechend einer Abschwächung der Signale von zur Oberfläche parallelen Dipolmomenten, der Maximalwert von  $V$  für senkrecht auf der Oberfläche stehende Dipolmomente ist dagegen größer als 32. Der Verstärkungsfaktor in s-Polarisation bei  $\alpha^* = 44^\circ$  ist konstant etwa gleich 14.2. Unter Berücksichtigung von Abb. A.4 wird sofort verständlich, warum die Absorptionen  $\nu_{2A}$ ,  $\nu_{2B}$  und  $\nu_{2C}$  des  $\nu_2$ -Multipletts von  $\text{CO}_2$  adsorbiert auf  $\text{NaCl}(001)$ , die alle parallel zur Oberfläche orientierten Dipolmomenten zuzuordnen sind, in s-Polarisation so intensitätsschwach sind wie z.B. in den Abbn. 5.1 oder 5.4.

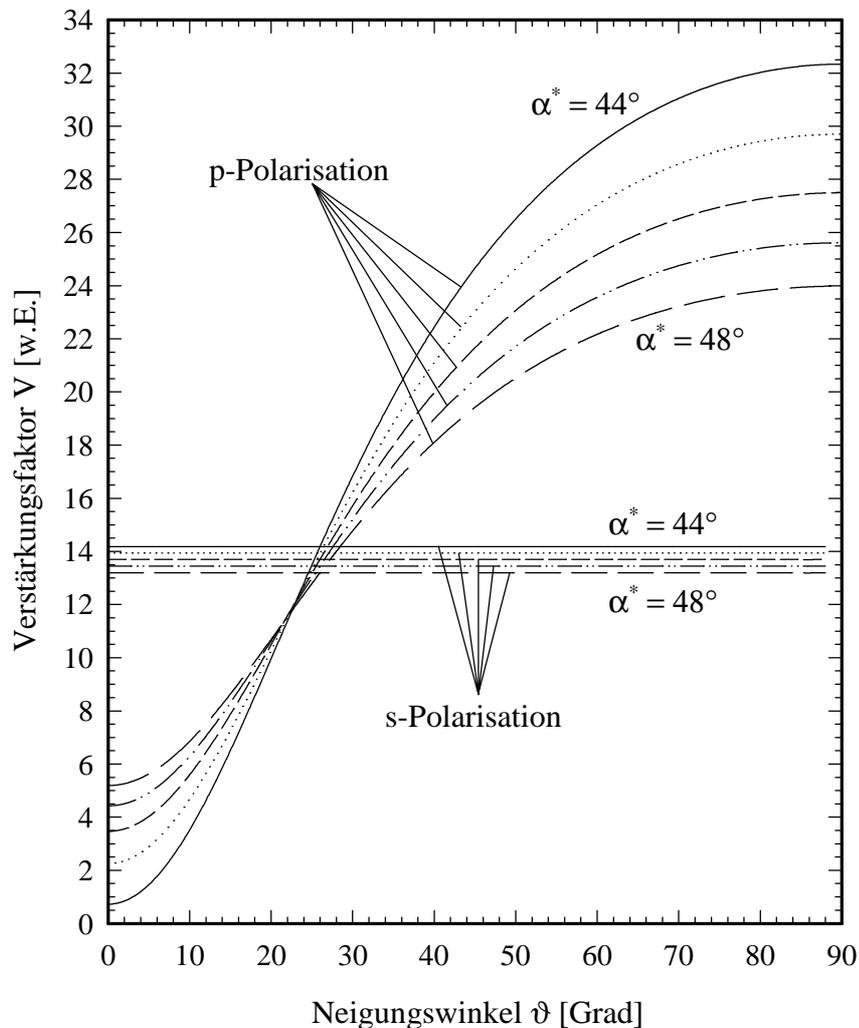


Abb. A.4: Theoretischer Verstärkungsfaktor für Totalreflexion (8 Reflexionen, 5 versch. Einfallswinkel  $\alpha^*$  in der Nähe von  $\alpha_c^*$ ) im Vergleich zu Transmission ( $\alpha = 50^\circ$ ) für  $\alpha_{\text{vib}} \rightarrow 0$  unter Vernachlässigung von  $\alpha_{\text{el}}$  als Funktion des Neigungswinkels  $\vartheta$  des betrachteten Dipolmoments (s- bzw. p-Polarisation, Brechungsindex:  $n = 1.45$ ).

### A.3 Dynamische Peakshifts in den Spektren der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) infolge von Änderungen der Molekülwinkel $\vartheta$ und $\varphi_0$

Die folgende Tabelle Tab. A.1 enthält eine Zusammenstellung der dynamischen Peakshifts, die in den simulierten  $\nu_3$ - und  $\nu_2$ -Spektren der Monolage CO<sub>2</sub>-NaCl(001) bei Variation des Neigungswinkels  $\vartheta$  (s. die Abbn. 7.6 und 7.14) und des Azimuthwinkels  $\varphi_0$  (s. die Abbn. 7.7 und 7.15) der adsorbierten Moleküle in der Umgebung der Werte auftreten, welche bei den Spektrenanpassungen anhand gemessener  $\nu_3$ - (s. Abb. 7.5,  $T = (12 \pm 2)$  K) und  $\nu_2$ -Spektren (s. Abb. 7.4,  $T = (81 \pm 2)$  K) erhalten wurden. Die optimalen Berechnungsparameter sind  $\vartheta = 31.0^\circ$ ,  $\varphi_0 = 40.5^\circ$ ,  $\alpha_{\text{vib},x} = 0.386 \text{ \AA}^3$ ,  $\tilde{\nu}_{0,x} = 2350.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $s = 0.25$  im Fall der  $\nu_3$  und  $\vartheta = 24^\circ$ ,  $\varphi_0 = 35^\circ$ ,  $\alpha_{\text{vib},y} = 0.224 \text{ \AA}^3$ ,  $\alpha_{\text{vib},z} = 0.350 \text{ \AA}^3$ ,  $\tilde{\nu}_{0,y} = 661.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_{0,z} = 655.5 \text{ cm}^{-1}$  im Fall der  $\nu_2$ .

$\nu_2$ -Schwingung	$\nu_{2A}$	$\nu_{2B}$	$\nu_{2C}$	$\nu_{2D}$
$\Delta\tilde{\nu}_{\text{dyn}}/\Delta\vartheta \text{ [cm}^{-1} \text{ Grad}^{-1}]$	-0.063	-0.002	+0.120	-0.357
$\Delta\tilde{\nu}_{\text{dyn}}/\Delta\varphi_0 \text{ [cm}^{-1} \text{ Grad}^{-1}]$	-0.036	+0.017	+0.168	-0.009
$\nu_3$ -Schwingung	$\nu_3^+$		$\nu_3^-$	
$\Delta\tilde{\nu}_{\text{dyn}}/\Delta\vartheta \text{ [cm}^{-1} \text{ Grad}^{-1}]$	+1.481		-0.108	
$\Delta\tilde{\nu}_{\text{dyn}}/\Delta\varphi_0 \text{ [cm}^{-1} \text{ Grad}^{-1}]$	-0.096		-0.999	

Tab. A.1: Zusammenstellung der dynamischen Peakshifts der  $\nu_2$ - bzw.  $\nu_3$ -Absorptionen bei kleinen Änderungen des Neigungswinkels  $\vartheta$  bzw. des Azimuthwinkels  $\varphi_0$  der CO<sub>2</sub>-Moleküle in der Monolage auf NaCl(001) im Bereich der Ergebnisse der Spektrenanpassungen für  $\vartheta$  und  $\varphi_0$  nach Abb. 7.4 ( $\nu_2$ , 81 K) bzw. Abb. 7.5 ( $\nu_3$ , 12 K).

Die Ergebnisse für die  $\nu_3$  stehen in guter Übereinstimmung mit Werten von *Kampshoff* [59] bzw. *Heidberg et al.* [39] (vgl. Abschnitt 5.2, Glg. 5.3), wobei zu beachten ist, daß die Autoren im Fall der Variation des Azimuthwinkels den dynamischen Peakshift auf die Änderung des Winkels zwischen den Oberflächenprojektionen der Moleküle in der Elementarzelle beziehen, welcher nach der Definition in dieser Arbeit gerade gleich  $2\varphi_0$  ist. Zusätzlich zu den dynamischen Shifts geben die Autoren einen statischen Shift (Veränderung der Singleton-Wellenzahl  $\tilde{\nu}_{0,x}$  als Funktion von  $\vartheta$  und  $2\varphi_0$ , vgl. Abschnitt 5.2, Glg. 5.2) an.

## A.4 Isotopomerenmischungen bei verschiedenen Temperaturen

In Abschnitt 7.1.4 wurden die  $\nu_3$ -Spektren von Mischungen aus  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  und  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  auf NaCl(001) auf Basis statistischer Verteilungen der Isotopomerenmoleküle auf die vorhandenen Adsorptionsplätze berechnet. Ausgangspunkt der Untersuchungen waren Unzulänglichkeiten der CPA-Theorie, mit welcher die im Experiment insbesondere bei tieferen Temperaturen beobachtete Feinstrukturierung der Absorptionen (vgl. Abb. 7.25) offenbar nicht zu erklären ist. Weitere Beispiele für als Funktion von T gemessene  $\nu_3$ -Spektren von Mischungen aus  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  und  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  (mit einem geringen Anteil  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ) sind in den Abbn. A.5 und A.6 zu sehen.

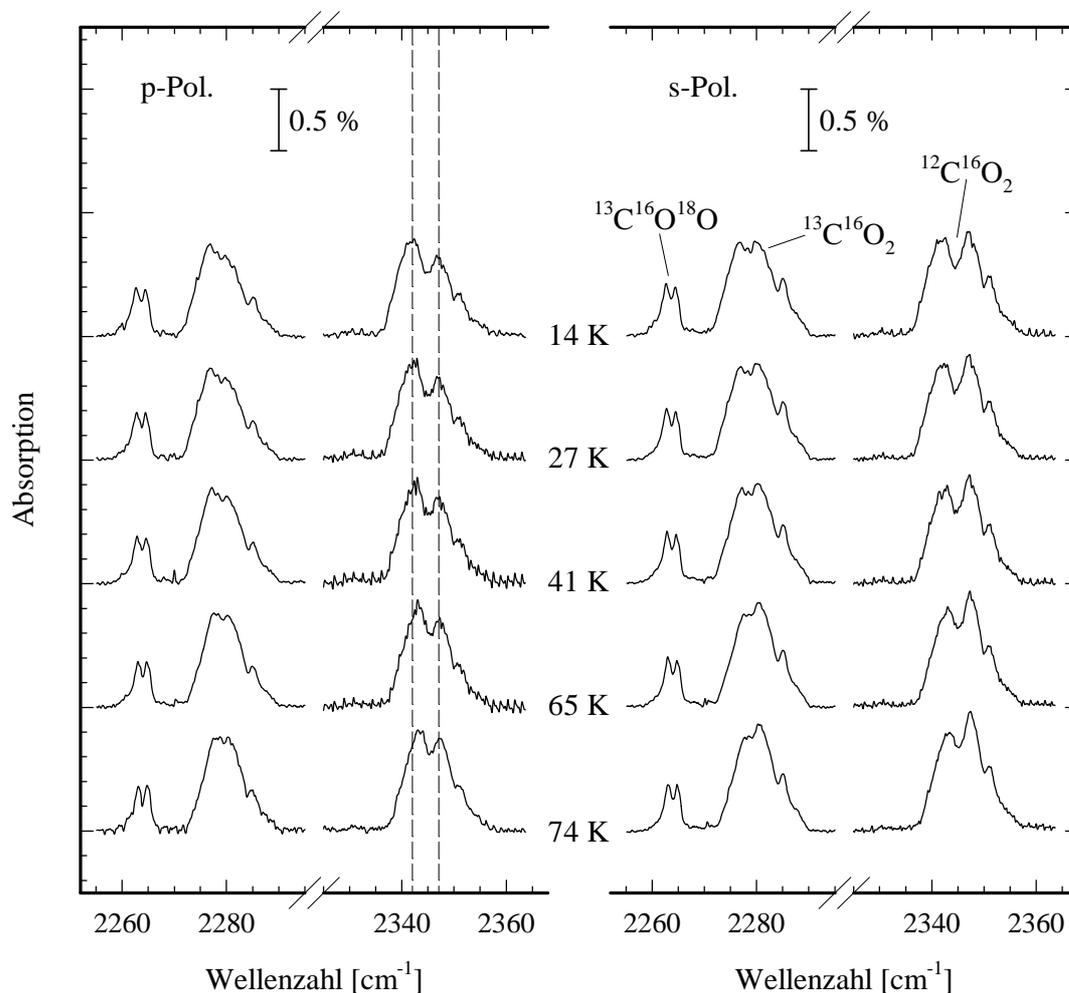


Abb. A.5: In Transmissionsgeometrie mit dem Bruker IFS 113v gemessene  $\nu_3$ -Spektren einer Mischung aus  $(50 \pm 1)\%$   $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ,  $(42 \pm 1)\%$   $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  und  $(7 \pm 1)\%$   $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  (sowie weniger als  $0.5\%$   $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ ) auf NaCl(001) für fünf verschiedene Temperaturen. Präparation der Monolage mittels Kapillardosierung bei  $(80 \pm 3)$  K. s- und p-Pol.,  $\alpha = 50^\circ \pm 2^\circ$ , instr. Auflösung  $0.22 \text{ cm}^{-1}$ , Zerofilling-Faktor 4. Der Kristall wurde in-situ im UHV und bei der Temperatur von l-N<sub>2</sub> gespalten.

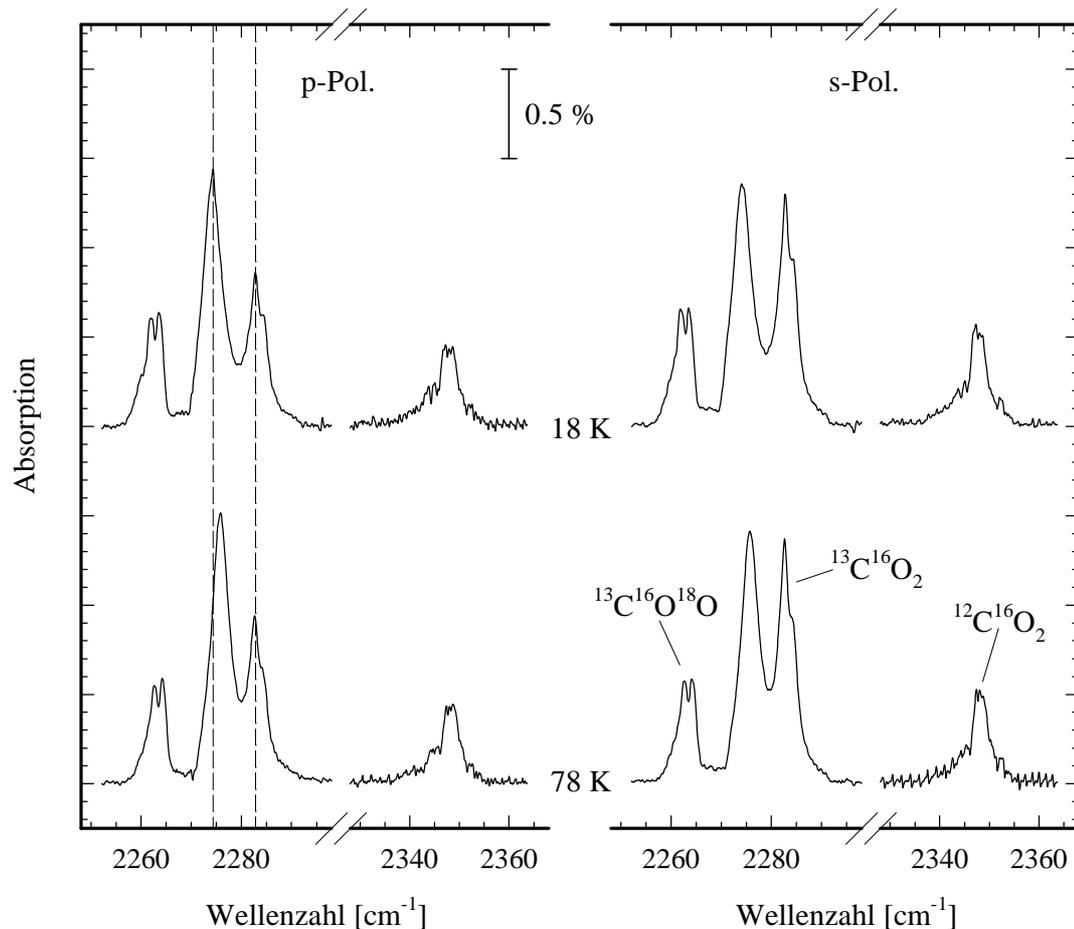


Abb. A.6: In Transmissionsgeometrie mit dem Bruker IFS 113v gemessene  $\nu_3$ -Spektren einer Mischung aus  $(16 \pm 1) \% \text{ }^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ,  $(71 \pm 2) \% \text{ }^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  und  $(12 \pm 2) \% \text{ }^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  (sowie etwa  $0.5 \% \text{ }^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ ) adsorbiert auf NaCl(001) für zwei verschiedene Temperaturen. Präparation der Monolage mittels Kapillardosierung bei  $(80 \pm 3) \text{ K}$ . *s*- und *p*-Pol.,  $\alpha = 50^\circ \pm 2^\circ$ , instr. Auflösung  $0.22 \text{ cm}^{-1}$ , Zerofilling-Faktor 4. Der Kristall wurde *in-situ* im UHV und bei der Temperatur von *l*-N<sub>2</sub> gespalten.

Die Aufzeichnung der  $\nu_2$ -Spektren von CO<sub>2</sub>-Isotopomerenmischungen auf NaCl(001) als Funktion der Temperatur wurde ebenfalls mit dem Spektrometer *Bruker IFS 113v* versucht, die Auswertung der Daten scheiterte jedoch aufgrund von in diesem Fall außergewöhnlich starken störenden Interferenzen, die letztlich eine Konsequenz der starken temperaturabhängigen Absorption der verwendeten NaCl-Substrate bei  $630 \text{ cm}^{-1}$  waren (vgl. Abschnitt 3.2, Abb. 3.4) und sich nachträglich nicht hinreichend korrigieren ließen. Bei der temperaturabhängigen Untersuchung der  $\nu_2$ -Spektren ist es offenbar notwendig, für jede Temperatur ein Referenzspektrum der unbedeckten NaCl-Probe zu messen, um störende Interferenzen von vornherein weitgehend auszuschließen, was bei der erforderlichen hohen spektralen Auflösung und dem gewünschten SNR sehr zeitaufwendig und kostspielig ist. Zur Verbesserung der Ergebnisse kann die Verwendung des höchstauflösenden Spektrometers *Bruker IFS 120 HR* beitragen.

## A.5 Berechnete $\nu_2$ -Spektren von Isotopomerenmischungen

Mit der Methode der statistischen Verteilung der Moleküle auf die vorhandenen Adsorptionsplätze wurden analog zu Abb. 7.31 die  $\nu_2$ -Spektren von  $\text{CO}_2$ -Isotopomerenmischungen adsorbiert auf  $\text{NaCl}(001)$  als Funktion der Zusammensetzung berechnet (s. Abb. A.7).

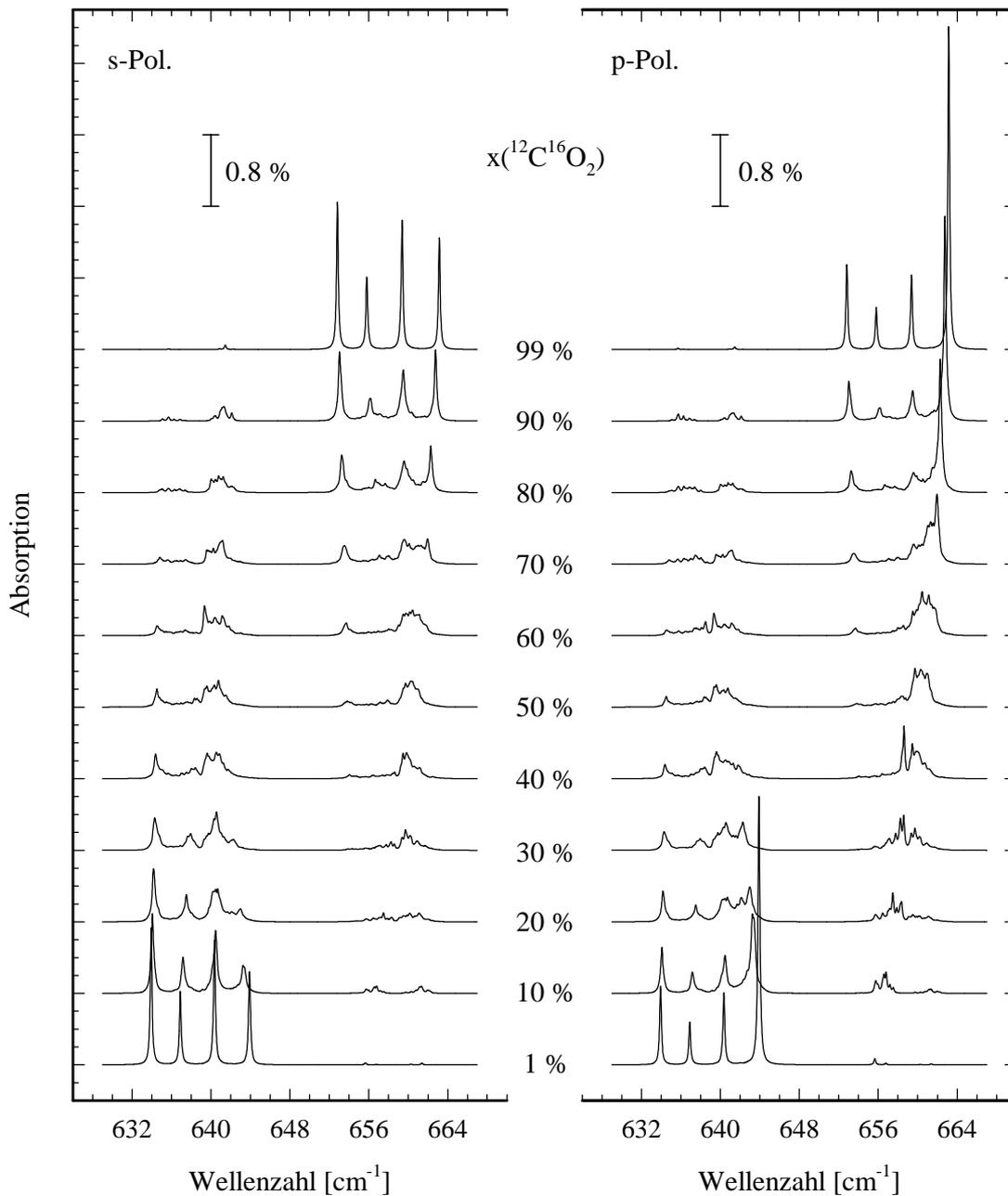


Abb. A.7: Berechnete  $\nu_2$ -Spektren der Monolage  $\text{CO}_2$ - $\text{NaCl}(001)$  als Funktion der Isotopomerenzusammensetzung ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  und  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ) unter Vorgabe statistischer Verteilungen der Moleküle auf die Adsorptionsplätze (s- und p-Pol.,  $\alpha = 50^\circ$ ,  $\vartheta = 24^\circ$ ,  $\varphi_0 = 35^\circ$ , Cluster aus  $20 \times 20$   $\text{CO}_2$ -Molekülen, „zyklische Randbedingung“).

Wie bei der Berechnung der Spektren in Abb. 7.31 wurde hier eine „zyklische Randbedingung“ angewendet, wobei der zugrunde gelegte  $\text{CO}_2$ -Cluster aus  $20 \times 20$  Molekülen bestand. Für die Singleton-Wellenzahlen  $\tilde{\nu}_{0,y}$  und  $\tilde{\nu}_{0,z}$  wurden die Werte aus Tab. 7.2 eingesetzt. Deutlich sind die Unterschiede zwischen den beiden Isotopomeren hinsichtlich der Veränderung der Intensitäten mit der Zusammensetzung zu erkennen, welche durch einen relativ starken polarisationsabhängigen Intensitätstransfer bedingt sind (s. Abb. A.8 für die integrale Gesamtintensität in s- und p-Polarisation) und sich bereits bei der Berechnung der  $\nu_2$ -Spektren von Isotopomerenmischungen mit Hilfe der CPA-Theorie (s. Abb. 7.24) angedeutet haben. Besonders auffällig ist die schnelle Intensitätsabnahme der Bande  $\nu_{2D}$  von  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  mit wachsender Konzentration von  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ . Darüber hinaus bemerkt man unterschiedliche Intensitätsverhältnisse in den Spektren für die beiden Grenzfälle unendlicher Verdünnung. Hinsichtlich des Verlaufs der (mittleren) Peakfrequenzen und Halbwertsbreiten ergibt sich mit der Methode der statistischen Verteilung auf die Adsorptionsplätze das gleiche Bild wie unter Anwendung der CPA-Theorie, jedoch werden nun in den berechneten Spektren in qualitativer Übereinstimmung mit dem Experiment (vgl. *Kampshoff* [59]) und anders als bei der CPA-Theorie Inhomogenitäten und zusätzliche Peaks reproduziert.

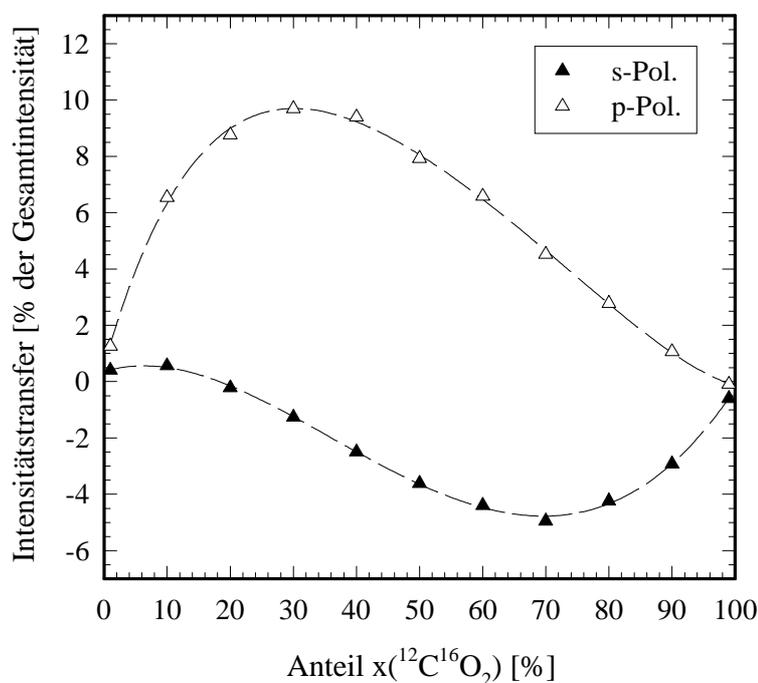


Abb. A.8: Intensitätstransfer vom schwereren ( $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ) zum leichteren Isotopomer ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ) aus den berechneten  $\nu_2$ -Spektren der Monolage  $\text{CO}_2$ -NaCl(001) in Abb. A.7 als Funktion des Anteils von  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  an der Mischung. An die Daten für s- und p-Polarisation wurden jeweils Polynome 5. Grades angefitet.

## A.6 Berechnete $\nu_3$ -Multischichtenspektren

Die Berechnung der Schwingungsspektren von  $\text{CO}_2$ -Multischichten auf  $\text{NaCl}(001)$  wurde in Abschnitt 7.1.8 präsentiert (vgl. die Abbn. 7.52 und 7.53). Als Struktur wurde eine  $p(2 \times 2)$ -Struktur angenommen, wobei die unterste  $\text{CO}_2$ -Schicht der  $p(2 \times 1)$ -Monolage gemäß Abb. 7.3 entsprach, während die darüberliegenden Schichten einzelne  $c(2 \times 2)$ -Lagen des  $\text{CO}_2$ -Festkörpers parallel zur (001)-Ebene darstellten (vgl. Abb. 7.51). Ergänzend zu den Ergebnissen aus Abschnitt 7.1.8 werden an dieser Stelle die  $\nu_3$ -Spektren von Multischichten als Funktion der Bedeckung  $\theta$  (ganzzahlige Vielfache von  $\theta_0 = 1$  ML bis hinauf zu 17 ML) gezeigt. Die Berechnungsparameter entsprechen dabei vollständig denen für Abb. 7.52. Man erkennt, daß die Hauptabsorption im Spektrum für  $\theta = 17$  ML bei  $2343.6 \text{ cm}^{-1}$  aus der Superposition zweier Peaks von annähernd gleicher Intensität, welche mit wachsender Zahl von  $\text{CO}_2$ -Schichten aufeinander zu shiften, hervorgeht. Eine Zuordnung dieser Peaks zu einzelnen Schwingungsmoden ist bislang nicht erfolgt. Die hochfrequente nur in p-Polarisation sichtbare Absorption erfährt mit wachsender Bedeckung einen Blaushift, was auch im Experiment beobachtet wird.

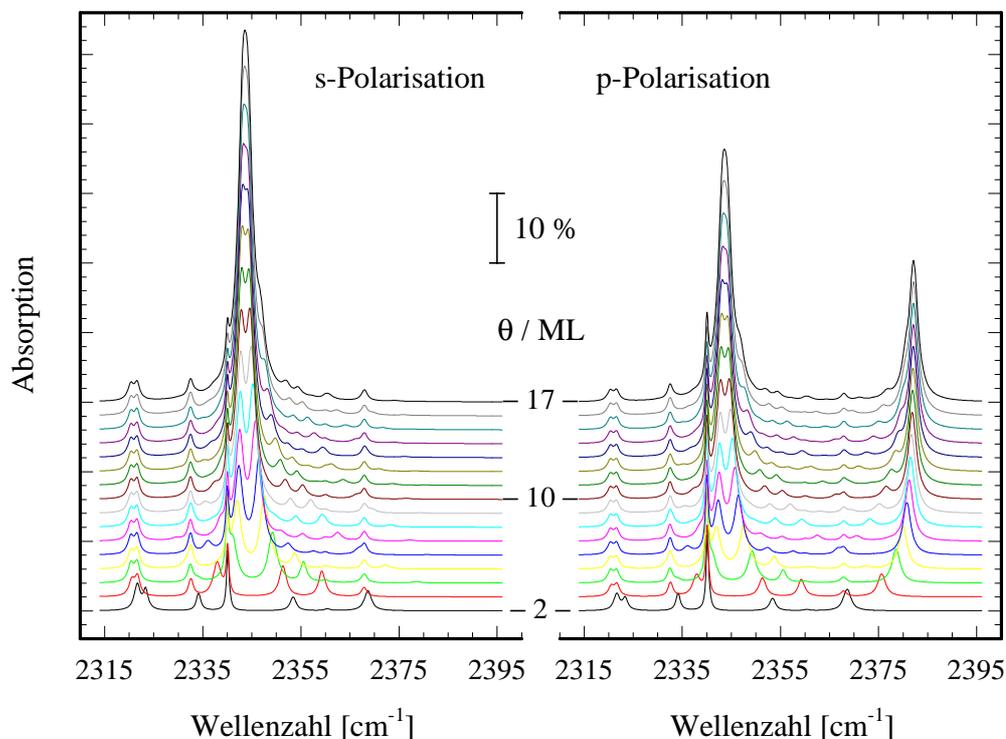


Abb. A.9: Simulierte Spektren der  $\nu_3$ -Schwingung von  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Multischichten auf  $\text{NaCl}(001)$  für (beidseitige) Bedeckungen von  $\theta = 2$  ML bis  $\theta = 17$  ML (Monolage + 1 bis 16 zusätzliche Schichten mit dem Festkörper entsprechender Struktur). Transmissionsgeometrie, s- und p-Pol.,  $\alpha = 50^\circ$ , Simulationsparameter wie in Abb. 7.52.

## A.7 Simulation von $\nu_2$ -Spektren bei statistischer Verteilung von $\vartheta$

In Abschnitt 7.1.6 wurden  $\nu_3$ -Spektren von  $\text{CO}_2$ -NaCl(001) bei Monolagenbedeckung berechnet, indem die adsorbatspezifischen Winkel  $\vartheta$  und  $\varphi_0$  mit *Gauß*-Verteilungen unterschiedlicher Varianz  $\sigma^2$  belegt wurden, um eine Annäherung an die Verhältnisse in realen Adsorbaten zu erreichen. Zugrunde gelegt wurden dabei quadratische Cluster von  $\text{CO}_2$ -Molekülen, außerdem wurde in einer Weiterentwicklung der Methode eine „zyklische Randbedingung“ angewandt. Hier werden auf die gleiche Weise mittels Variation von  $\vartheta$  berechnete  $\nu_2$ -Spektren des Adsorbats gezeigt (s. Abb. A.10). Die Berechnungsparameter entsprechen denen der Abb. 7.37, abgesehen von den Halbwertsbreiten, die zwecks einer besseren Auflösung der zu erwartenden Effekte reduziert wurden ( $\Delta\tilde{\nu}_{0,y} = \Delta\tilde{\nu}_{0,z} = 0.1 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Streuung  $\sigma_\vartheta$  der *Gauß*-Funktionen wurde in der gleichen Größenordnung wie für die Spektren in Abb. 7.42 gewählt. Man erkennt sofort, daß der Einfluß eines nicht konstanten molekularen Neigungswinkels  $\vartheta$  auf die  $\nu_2$ -Absorptionen äußerst gering im Vergleich zur Wirkung auf die  $\nu_3$ -Spektren ist.

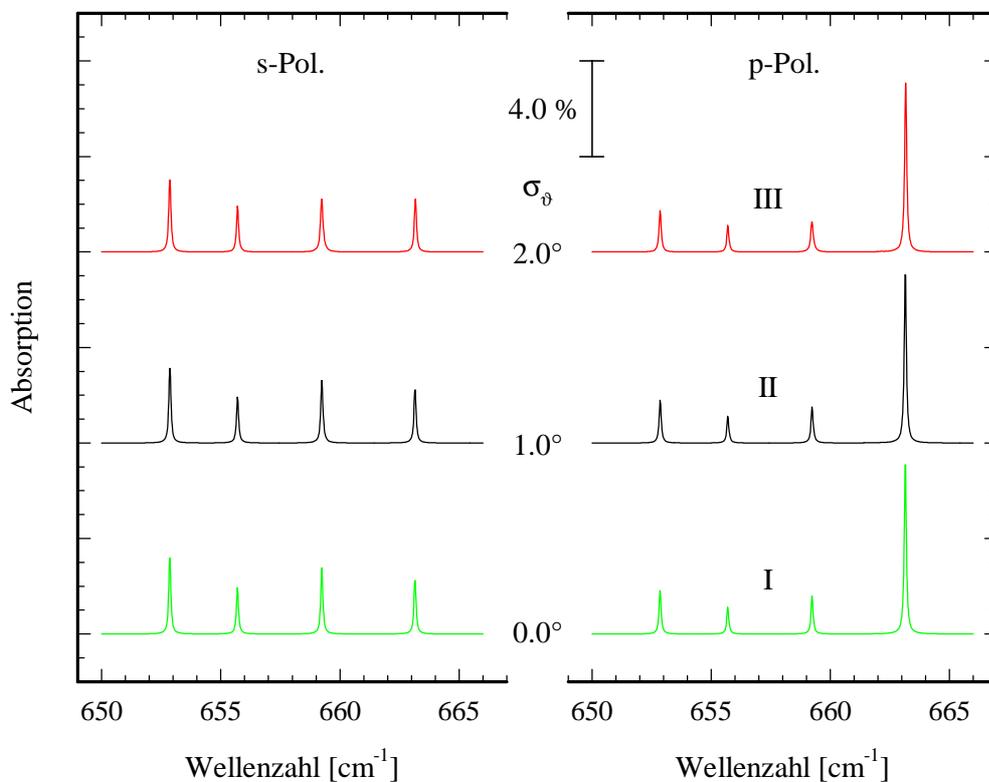


Abb. A.10: Berechnete  $\nu_2$ -Spektren der Monolage  $\text{CO}_2$ -NaCl(001) für unterschiedlich breite Verteilungen des molekularen Neigungswinkels  $\vartheta$ . Als Verteilungsfunktion wurde eine *Gauß*-Verteilung (Mittelwert  $\bar{\vartheta} = 23.4^\circ$ , Streuung  $\sigma_\vartheta$ ) gewählt. Transmissionsgeometrie,  $\alpha = 50^\circ$ , *s*- und *p*-Pol.,  $\varphi_0 = 37.4^\circ$ ,  $\Delta\tilde{\nu}_{0,y} = \Delta\tilde{\nu}_{0,z} = 0.1 \text{ cm}^{-1}$ .

Zur Verdeutlichung wurden die Differenzen der Spektren II und I sowie III und I berechnet (s. Abb. A.11). Daraus geht hervor, daß der stärkste Einfluß bei einer Streuung  $\sigma_{\vartheta} = 2^\circ$  auf die Absorptionen  $\nu_{2C}$  und  $\nu_{2D}$  ausgeübt wird. Die Spitzenintensitäten verringern sich etwas, gleichzeitig erfährt die Absorption  $\nu_{2D}$  einen leichten Blaushift (wie im übrigen auch  $\nu_{2A}$  und  $\nu_{2B}$  in geringerem Ausmaß). Um stärkere Effekte zu erzielen, müßten offensichtlich deutlich größere  $\sigma_{\vartheta}$ -Werte eingesetzt werden, was jedoch im System  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  bei Temperaturen unterhalb von 90 K unter Berücksichtigung der Ausführungen in Abschnitt 7.1.6 und in der Literatur [5] nicht sinnvoll erscheint. Das bedeutet, daß die beobachteten geringfügigen Unterschiede zwischen den Halbwertsbreiten der einzelnen Absorptionen in den gemessenen  $\nu_2$ -Spektren der Monolage  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(001)$  (s. Tab. 5.1) vermutlich andere Ursachen haben, z.B. endliche Domänengrößen wie in Abschnitt 7.1.5 diskutiert.

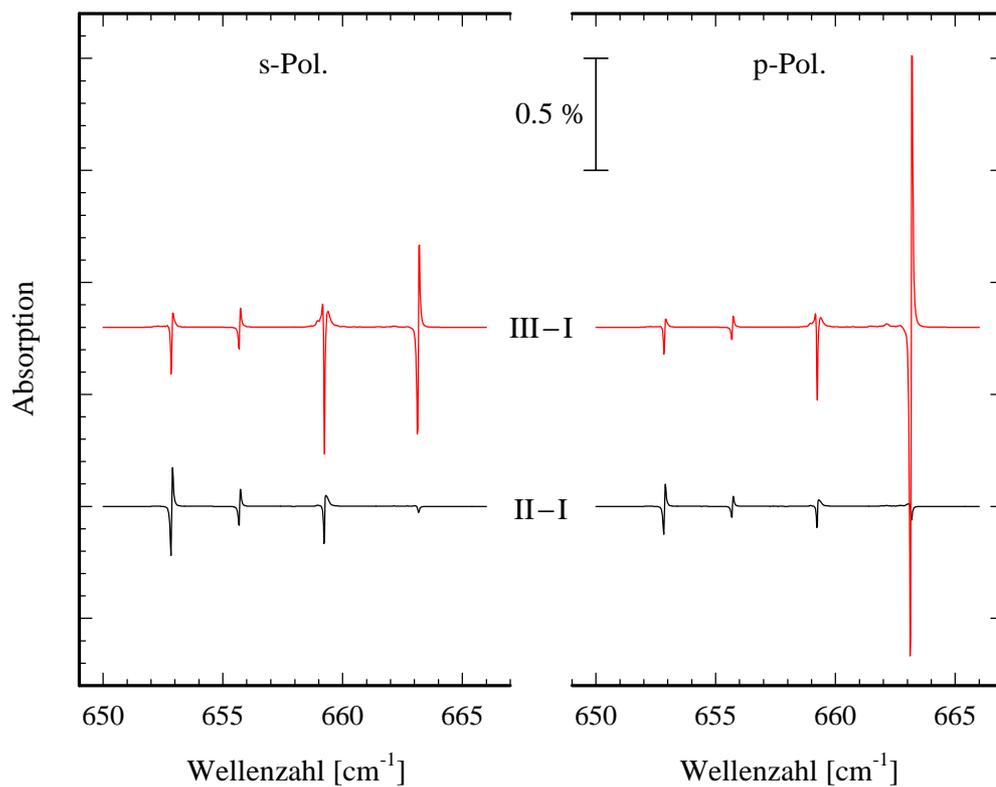


Abb. A.11: Differenzen der berechneten  $\nu_2$ -Spektren aus Abb. A.11 zur Verdeutlichung der durch die statistische Verteilung von  $\vartheta$  bewirkten Veränderungen.

## A.8 Simulierte Verteilungsfunktionen für $\varphi$ im System CO-NaCl(001)

In Abschnitt 7.2.1 wurde die Monolage CO-NaCl(001) theoretisch mit Hilfe von Spektrensimulationen untersucht. U.a. wurde die kontinuierliche 2D-Phasenumwandlung betrachtet, indem der Azimutwinkel  $\varphi$  der adsorbierten CO-Moleküle, welcher im Idealfall (Tiefstemperaturlimit) gerade  $\pm 90^\circ$  bezogen auf die  $\langle 110 \rangle$ -Kristallrichtung beträgt, mit einer statistischen Verteilung (*Gauß*-Funktion) belegt wurde, um die postulierten Veränderungen der Struktur bei Temperaturerhöhung zu beschreiben. Abb. A.12 zeigt die idealisierten normierten Verteilungsfunktionen  $f(\varphi)$  (Wahrscheinlichkeitsdichten als Funktion von  $\varphi$ ), auf deren Grundlage die Spektren in Abb. 7.59 berechnet wurden. Die Kurven entsprechen „bimodalen“ *Gauß*-Funktionen mit Maxima bei  $-90^\circ$  und  $+90^\circ$ , die Breiten der *Gauß*-Peaks werden durch die in der Graphik angegebenen Standardabweichungen  $\sigma_\varphi$  bestimmt.

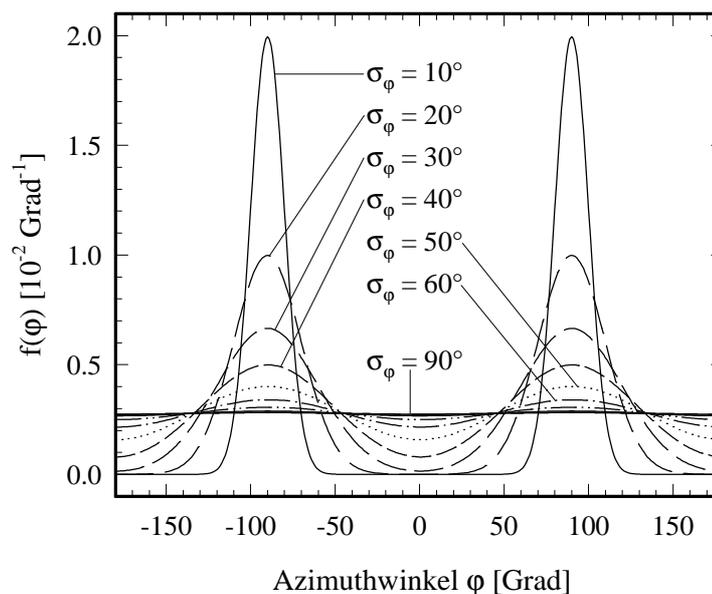


Abb. A.12: Simulierte Wahrscheinlichkeitsdichte  $f(\varphi)$  als Funktion des Azimutwinkels  $\varphi$  für die Monolage CO adsorbiert auf NaCl(001) bei Streuung von  $\varphi$  um die Mittelwerte  $\bar{\varphi} = \pm 90^\circ$  mit einer bimodalen *Gauß*-Verteilung der Standardabweichung  $\sigma_\varphi$ . Die Kurve für  $\sigma_\varphi = 90^\circ$  kommt einer Gleichverteilung von  $\varphi$  sehr nahe.

Man erkennt, daß bereits für  $\sigma_\varphi = 30^\circ$  eine nicht vernachlässigbare Wahrscheinlichkeit dafür besteht, daß die Oberflächenprojektionen der CO-Moleküle senkrecht zu den Ketten der idealisierten *antiferroelektrischen* Struktur (vgl. Abb. 7.55) orientiert sind ( $f(0^\circ) > 0$ ). Für  $\sigma_\varphi > 70^\circ$  kann man von einer annähernd unkorrelierten Verteilung der Molekülorientierungen ausgehen, denn  $f(\varphi)$  ist für große  $\sigma_\varphi$  praktisch unabhängig von  $\varphi$ .

## A.9 $\nu_3$ -Spektren bei einseitiger $\text{CO}_2$ -Adsorption an Vorder- oder Rückseite des NaCl-Kristalls

Nach dem für die Spektrensimulationen benutzten Zwei-Schichten-Modell mit den für die Größe des elektrischen Strahlungsfeldes an der Oberfläche relevanten Schichten Vakuum und Substrat sollte es möglich sein, in einem IR-Experiment in Transmissionsgeometrie die Adsorption an der Kristallvorderseite von derjenigen an der Kristallrückseite zu unterscheiden, denn die Oberflächenfeldstärken sind an den beiden Kristallseiten nach den Glgn. (4.3) und (4.4) unterschiedlich groß. Berechnet man die  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnisse als Funktion von  $\vartheta$  gemäß Glg. (4.57) ( $\vartheta^+ \rightarrow \vartheta$ ) unter Annahme von Domänengleichverteilung getrennt für Vorder- und Rückseite, so erhält man die Kurven in Abb. A.13. Wenn es gelingt, einen NaCl-Kristall einseitig und quasi irreversibel z.B. mit  $\text{CO}_2$  zu belegen, kann durch Drehung der Probe um  $180^\circ$  ein bestimmtes Adsorbat sowohl an der Vorderseite als auch an der Rückseite des Kristalls spektroskopiert werden, was eine Überprüfung der theoretischen Voraussagen erlaubt.

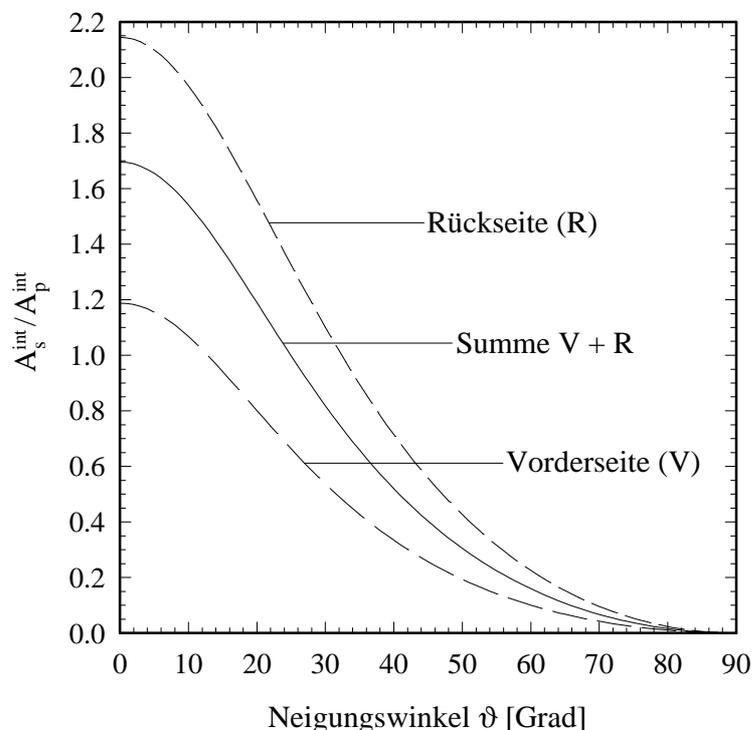


Abb. A.13: Theoretisches  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnis bei Transmissionsgeometrie unter Vernachlässigung von  $\tilde{\alpha}_{el}$  als Funktion des Neigungswinkels  $\vartheta$  des betrachteten Dipolmoments für  $\alpha = 50^\circ$  und Domänengleichverteilung (Brechungsindex:  $n = 1.52$ ). Vergleich der Verhältnisse bei Adsorption ausschließlich auf der Vorderseite, ausschließlich auf der Rückseite sowie auf beiden Seiten des Kristalls.

Eine weitgehend einseitige und irreversible Kristallbelegung mit  $\text{CO}_2$  gelingt reproduzierbar mittels Kapillardosierung, wie sie im Rahmen dieser Arbeit mehrfach angewendet wurde (s. z.B. Abschnitt 3.3.6), wenn die Temperatur des Kristalls so tief ist, daß die  $\text{CO}_2$ -Desorption kinetisch gehemmt ist. Dosierte man erstmals durch eine Kapillare eine ausreichende  $\text{CO}_2$ -Menge auf eine unbedeckte Seite des Kristalls, so präpariert man dort annähernd eine Monolage, während auf der Rückseite eine sehr geringe  $\text{CO}_2$ -Adsorption infolge der kurzfristigen Druckerhöhung im Rezipienten stattfindet. Falls man mehrmals nacheinander auf dieselbe Kristallseite dosiert, nehmen die integralen Intensitäten nur langsam durch weitere Adsorption an der Rückseite zu. Erst wenn man den Kristall dreht und direkt auf die Rückseite dosiert, kann man mit einem Mal eine vollständige Monolagenbedeckung erzielen. Die Messung der Schwingungsspektren bei genau um  $180^\circ$  differierenden Einfallswinkeln gewährleistet, daß mit der IR-Strahlung nahezu die gleichen Bereiche der beiden Kristalloberflächen abgetastet werden, sofern man den Kristall zentrisch in den Probenhalter eingebaut hat. Die Drehung des Kristalls zwischen den Messungen muß dabei hinreichend schnell erfolgen, damit es währenddessen nicht zu einer signifikanten Erwärmung des Probenhalters und der Probe kommt.

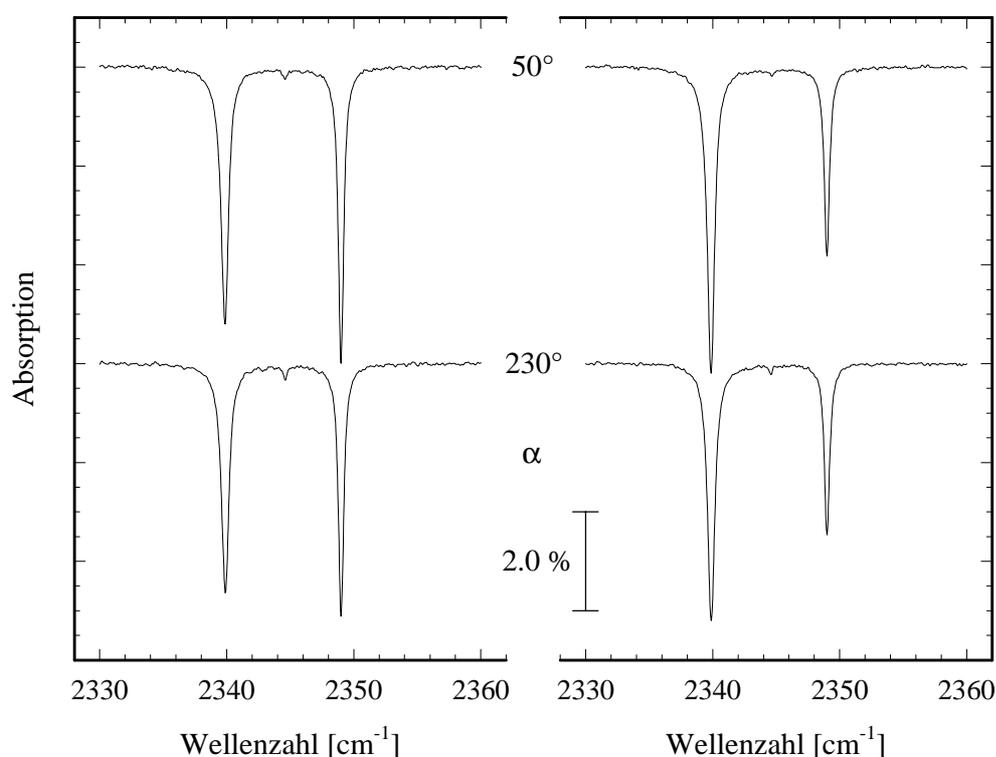


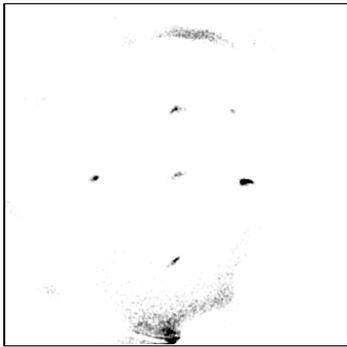
Abb. A.14:  $\nu_3$ -Spektren von 2D- $\text{CO}_2$ -Kondensat auf  $\text{NaCl}(001)$  bei annähernd einseitiger Belegung (Präparation mittels Kapillardosierung),  $T = (85 \pm 3) \text{ K}$ . ATR-Kristall aus Abschnitt 5, Transmissionsgeometrie, *s*- und *p*-Pol., instr. Auflösung  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ . Oben: Spektren mit Adsorbat auf der Vorderseite ( $\alpha = 50^\circ \pm 2^\circ$ ); unten: Spektren nach Drehung des Kristalls um  $180^\circ$  ( $\rightarrow$  Adsorbat auf der Rückseite).

Nach einfacher Dosierung auf eine Kristallseite aufgezeichnete  $\nu_3$ -Spektren von  $\text{CO}_2$  auf  $\text{NaCl}(001)$  sind in Abb. A.14 dargestellt. In diesem Fall kam es im Verlauf der Messung zwar zu einer geringfügigen Desorption infolge zu hoher Temperatur, allerdings war die Desorptionsrate so klein, daß die  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnisse der Peaks des Korrelationsfelddubletts in unmittelbar nacheinander aufgezeichneten Spektren nur unwesentlich verfälscht wurden (Meßzeit pro Spektrum knapp 4 min). Außerdem ist ein vergleichsweise intensiver 2D-Gittergaspeak zu erkennen, was darauf hindeutet, daß tatsächlich eine nur geringe  $\text{CO}_2$ -Menge auf der zweiten Kristallseite vorhanden war. Die  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnisse der Dublettbanden ergeben sich zu 0.84 ( $\nu_3^+$ ) und 1.57 ( $\nu_3^-$ ) für die Vorderseite ( $\alpha = 50^\circ \pm 2^\circ$ ) sowie 0.90 ( $\nu_3^+$ ) und 1.51 ( $\nu_3^-$ ) für die Rückseite ( $\alpha = 230^\circ \pm 2^\circ$ ). Bei einer abgeschätzten Unsicherheit der gemessenen  $A_s^{\text{int}}/A_p^{\text{int}}$ -Verhältnisse von  $\pm 0.1$  sind die Werte für Vorder- und Rückseite demnach entgegen den Voraussagen praktisch identisch (z.B. sollte man für die zur Oberfläche parallele  $\nu_3^-$ -Mode an der Vorderseite ein Verhältnis von 1.19, an der Rückseite ein Verhältnis von 2.14 beobachten).

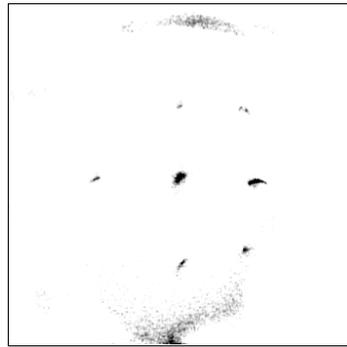
In Übereinstimmung mit den Untersuchungen von *Kühnemuth* [66] zeigen die präsentierten Ergebnisse, selbst unter Berücksichtigung der sicherlich zu optimierenden experimentellen Bedingungen, daß das praktische und einfach einzusetzende Zwei-Schichten-Modell bei der quantitativen Beschreibung der Verhältnisse an den einzelnen Kristallseiten, insbesondere der jeweiligen elektrischen Felder, versagt. Zur genaueren Erfassung der Problematik und zur Verbesserung des Modells sind weitere experimentelle und theoretische Studien erforderlich.

## **A.10 SPA-LEED-Bilder der unbedeckten $\text{KCl}(001)$ -Oberfläche sowie der Sättigungsphase $\text{CO}_2$ - $\text{KCl}(001)$ als Funktion der Elektronenenergie**

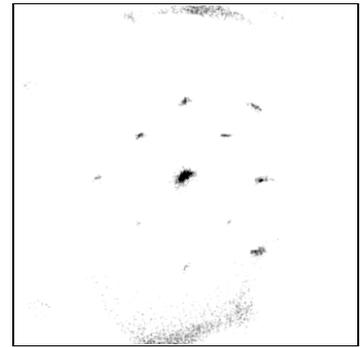
Ergänzend zu den Ergebnissen in Abschnitt 9.3 sind hier weitere SPA-LEED-Bilder der unbedeckten  $\text{KCl}(001)$ -Oberfläche (Abb. A.15) sowie der Sättigungsphase bzw. Monolage  $\text{CO}_2$ - $\text{KCl}(001)$  (Abb. A.16) aufgeführt, um die Abhängigkeit der Reflexintensitäten von der Elektronenenergie  $eU$  zu demonstrieren. Die Bilder der reinen Oberfläche sind zwischen 200 und 1000 cps dargestellt, die tatsächliche Intensität der Reflexe läßt sich anhand der Breite der geschwärzten Bereiche abschätzen. Besonders in den Bildern bei mittlerer Elektronenenergie sind die unteren Reflexe in vertikaler Richtung verzerrt, was auf Unzulänglichkeiten bei der Justierung des Elektronenstrahls zurückgeführt wird.



38 eV



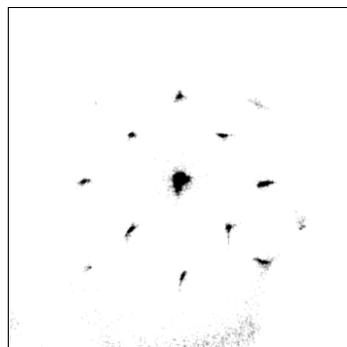
41 eV



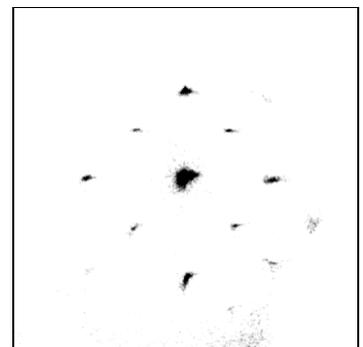
44 eV



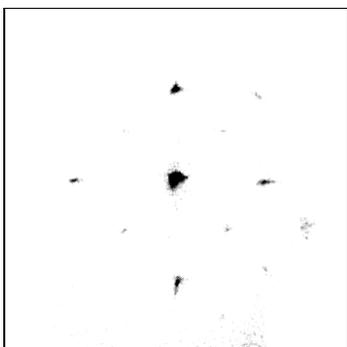
47 eV



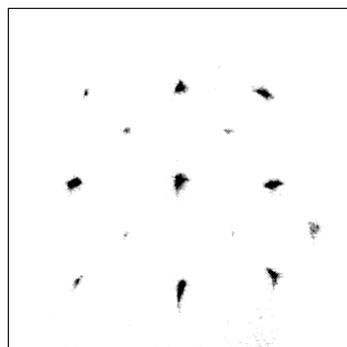
50 eV



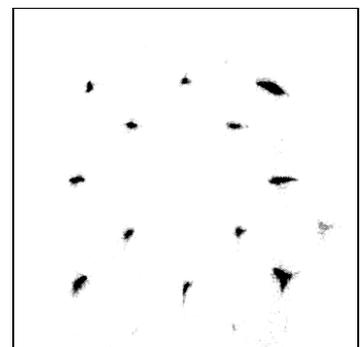
53 eV



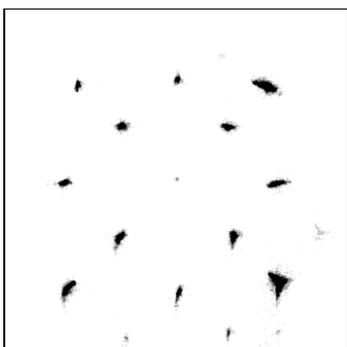
56 eV



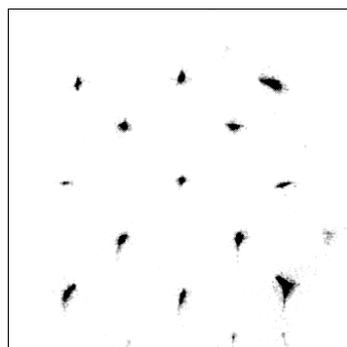
59 eV



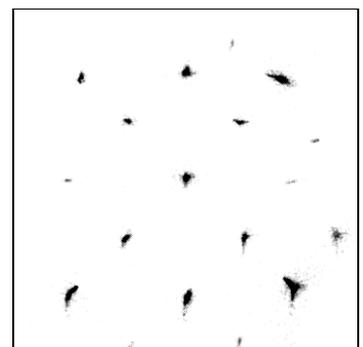
62 eV



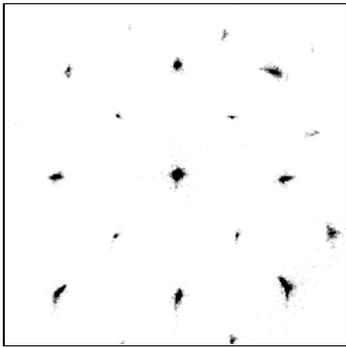
65 eV



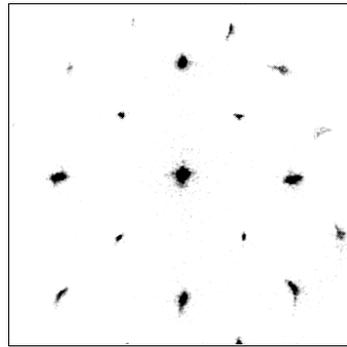
68 eV



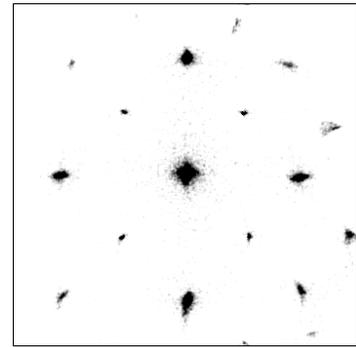
71 eV



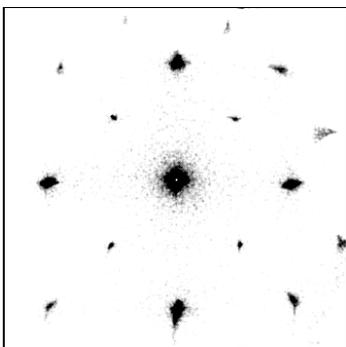
74 eV



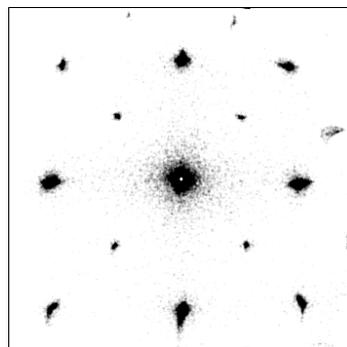
77 eV



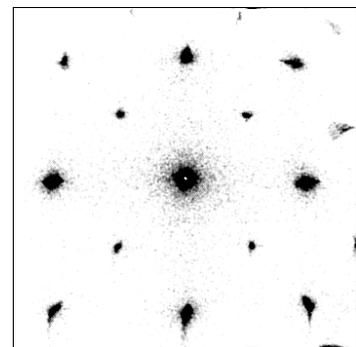
80 eV



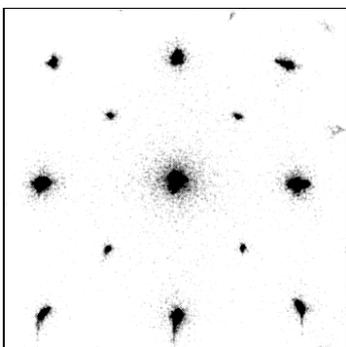
83 eV



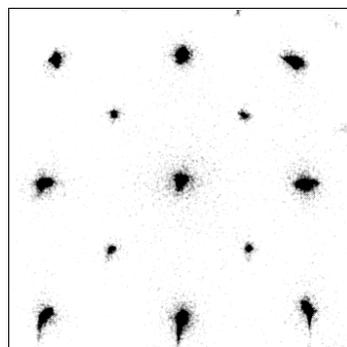
86 eV



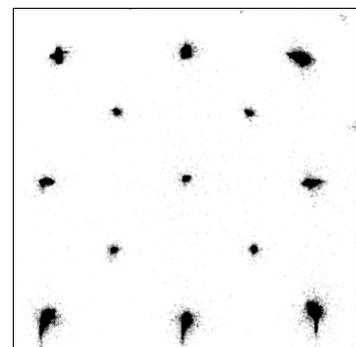
89 eV



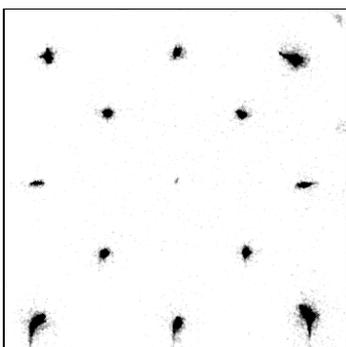
92 eV



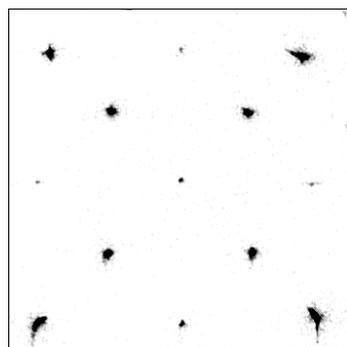
95 eV



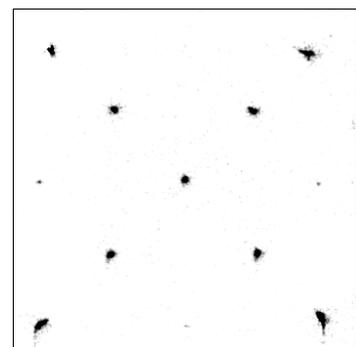
98 eV



101 eV



104 eV



107 eV

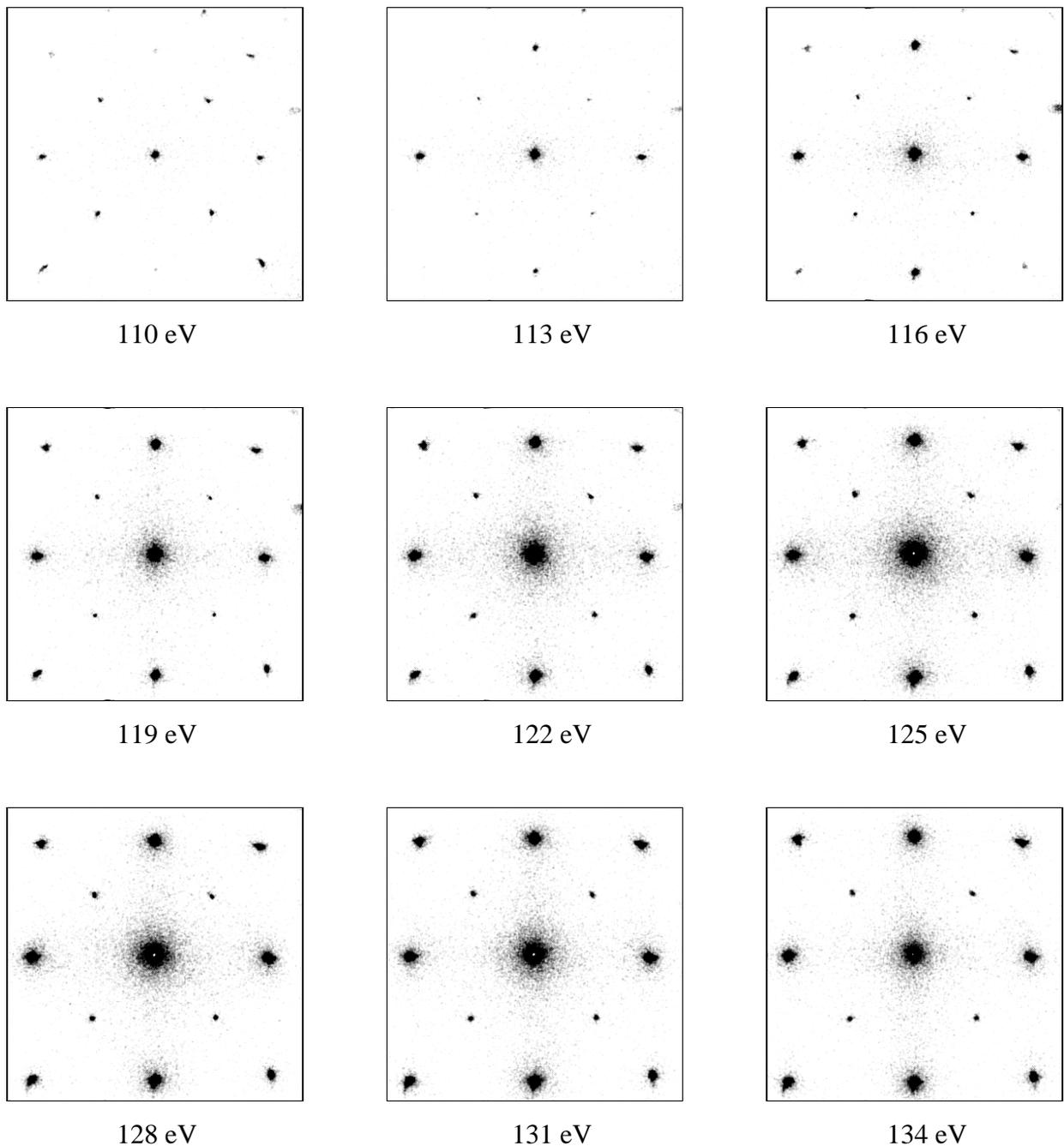
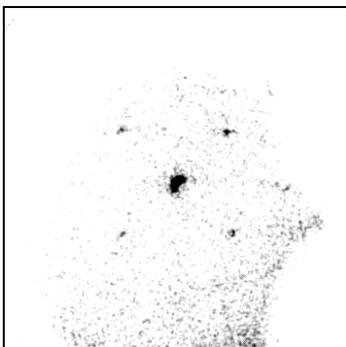


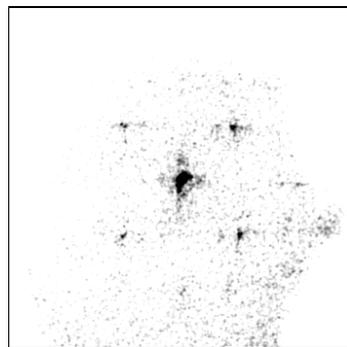
Abb. A.15:  $KCl(001)$  ohne Adsorbat bei  $l-N_2$ -Temperatur ( $p_{IM} = 1.2 \cdot 10^{-10}$  mbar), 350 Punkte, Gatetime 7.5 ms, Gesamtmeßzeit pro Bild 15 min, 1x geglättet, 200 bis 1000 cps. 38 – 107 eV:  $\Delta U_A = 90$  V, 110 – 134 eV:  $\Delta U_A = 100$  V.

Die Beugungsbilder der Sättigungsphase  $CO_2$ - $KCl(001)$  sind zwischen 100 und 400 cps dargestellt. Es ist anzumerken, daß die Bilder nicht in der Reihenfolge wachsender Elektronenenergie eU aufgezeichnet wurden; zuerst gemessen wurde das Bild bei eU = 86 eV. Da das Adsorbat im Verlauf des Experiments alterte und die Intensität der zusätzlich zu den ursprünglichen Substratreflexen auftretenden Reflexe allgemein sehr klein war, ist die Abhängigkeit der

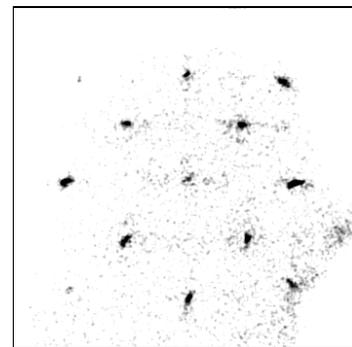
Reflexintensitäten von  $eU$  nicht direkt aus den gemessenen Bildern abzuleiten. Unter Berücksichtigung weiterer Experimente läßt sich jedoch schließen, daß die Reflexe  $(\pm \frac{7}{6}, \pm \frac{1}{6})$  und  $(\pm \frac{1}{6}, \pm \frac{7}{6})$  wie vermutlich auch die Reflexe  $(\pm \frac{1}{6}, \pm \frac{1}{6})$  u.a. im Bereich etwas oberhalb von 80 eV bzw. 120 eV ein Intensitätsmaximum und bei etwa 100 eV bzw. 140 eV ein Intensitätsminimum haben. Die Reflexe  $(\pm \frac{5}{6}, \pm \frac{1}{6})$  und  $(\pm \frac{1}{6}, \pm \frac{5}{6})$  zeigen im Rahmen der Detektionsgenauigkeit die umgekehrte Abhängigkeit. Das Intensitätsmaximum des (0,0)-Reflexes scheint geringfügig zu höheren Elektronenenergien verschoben zu sein.



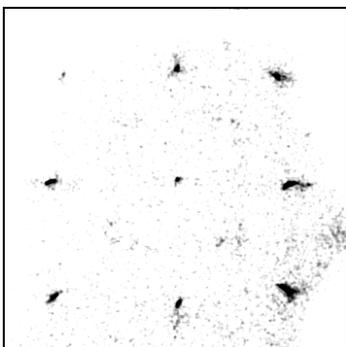
51 eV



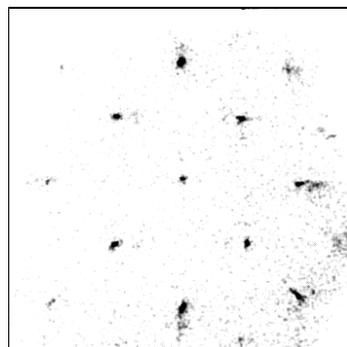
56 eV



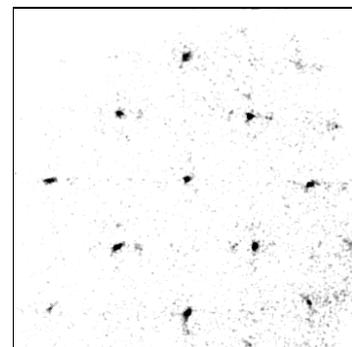
61 eV



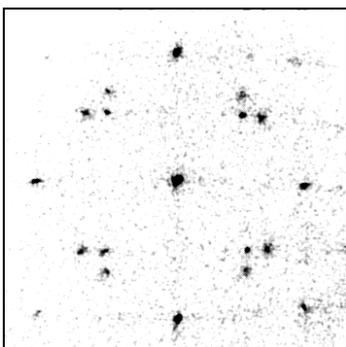
66 eV



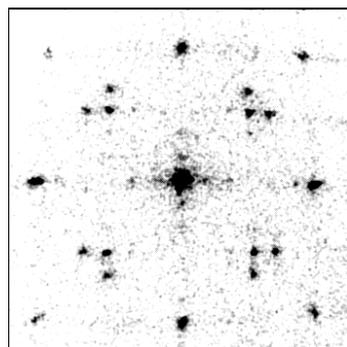
71 eV



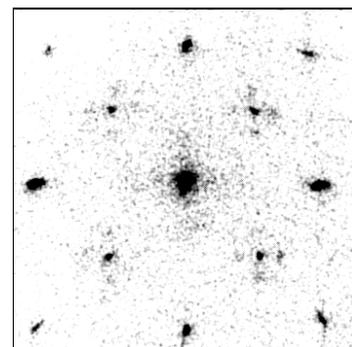
76 eV



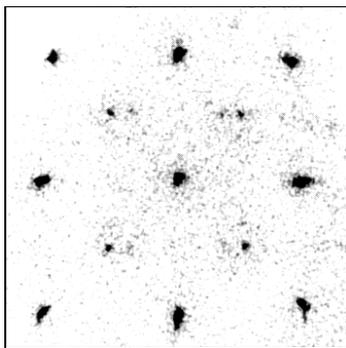
81 eV



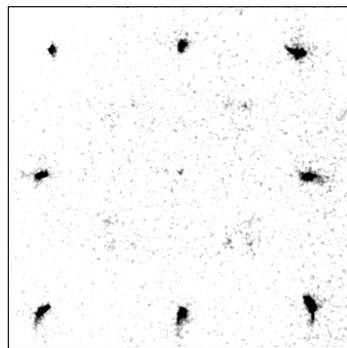
86 eV



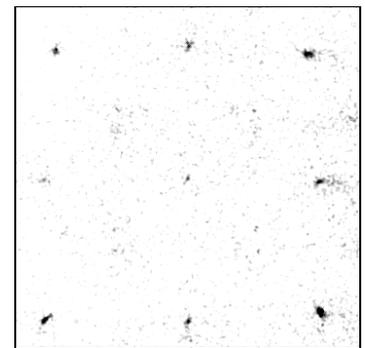
91 eV



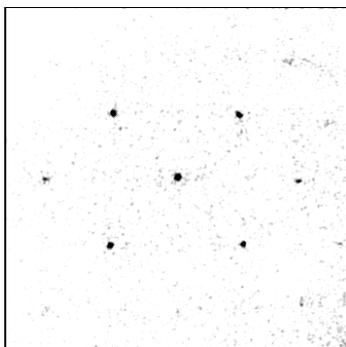
96 eV



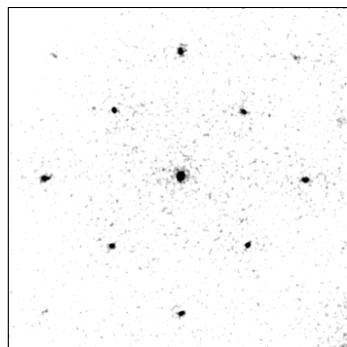
101 eV



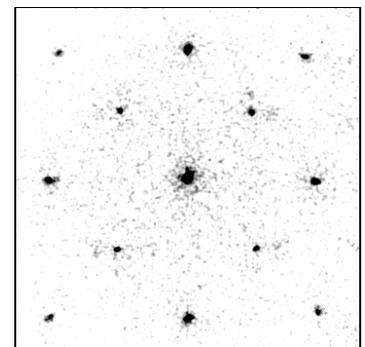
106 eV



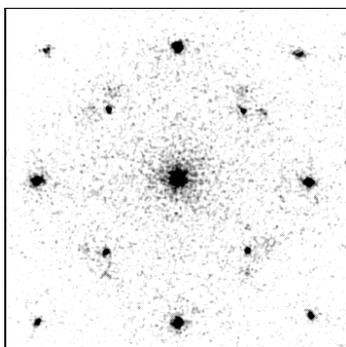
111 eV



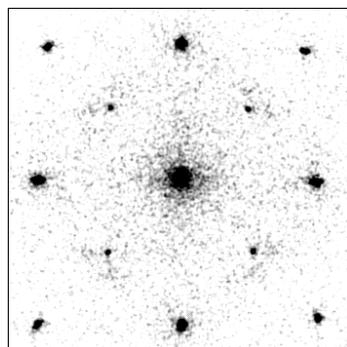
116 eV



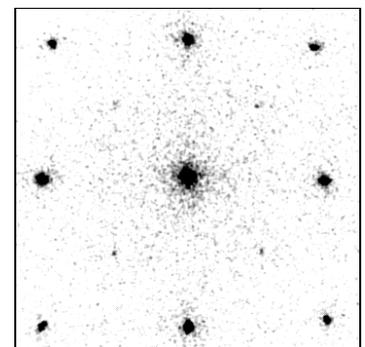
121 eV



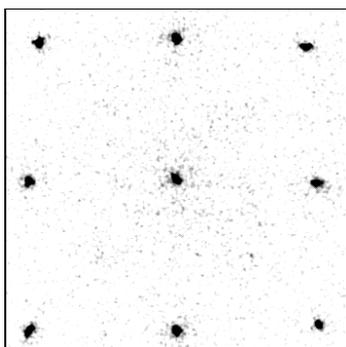
126 eV



131 eV



136 eV



141 eV

Abb. A.16:

SPA-LEED-Bilder der Sättigungsphase  $\text{CO}_2\text{-KCl}(001)$  bei  $T = (81 \pm 3) \text{ K}$  und  $p(\text{CO}_2) \approx 8 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ .  $350 \times 350$  Punkte, Gatetime 7.5 ms, Gesamtmeßzeit pro Bild 15 min, 2x geglättet, 100 bis 400 cps. 51–91 eV:  $\Delta U_A = 80 \text{ V}$ , 96–106 eV:  $\Delta U_A = 90 \text{ V}$ , 111–141 eV:  $\Delta U_A = 100 \text{ V}$ .

## A.11 Verwendete Bezeichnungen wichtiger physikalischer Größen, Abkürzungen und Indizes

$\alpha$ :	Einfallswinkel der IR-Strahlung in Transmissionsgeometrie
$\alpha^*$ :	innerer Einfallswinkel der IR-Strahlung in Totalreflexionsgeometrie
$\alpha_{\text{vib,q}}$ :	Komponente q des Tensors der Schwingungspolarisierbarkeit
$\alpha_{\text{el,q}}$ :	Komponente q des Tensors der elektronischen Polarisierbarkeit
$\delta$ :	Winkel der linearen Polarisation der IR-Strahlung bezogen auf die Richtung senkrecht zur Einfallsebene
$\epsilon_0$ :	elektrische Feldkonstante ( $8.8542 \cdot 10^{-12} \text{ A}^2 \text{ s}^4 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3}$ )
$\vec{\epsilon}$ :	Vektor des relativen elektrischen Feldes
$\gamma$ :	Dämpfungskonstante in [ $\text{s}^{-1}$ ]
$\Gamma$ :	Halbwertsbreite (FWHM) in [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\vartheta$ :	Neigungswinkel relativ zur Substratoberfläche
$\varphi, \varphi_0$ :	Azimuthwinkel
$\Psi, \psi$ :	Wellenfunktionen
$\lambda$ :	Wellenlänge in [nm]
$\lambda, \mu$ :	Indizes
$\vec{\mu}$ :	Vektor des Übergangsdipolmoments
$\tilde{\nu}$ :	Wellenzahl in [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\pi$ :	Speitungs- oder Oberflächendruck in [ $\text{Nm}^{-1}$ ]
Konstante $\pi$ :	3.14159
$\theta$ :	relative Adsorbatbedeckung (Bruchteile der Monolagenbedeckung)
$\vec{\xi}$ :	Einheitsvektor in Richtung des Dipolmoments
$\rho$ :	relative Teilchenzahldichte, auf die Oberfläche bezogen
$\Omega_h$ :	Frequenz der Mode h, erhalten durch Bestimmung der Eigenwerte, in [ $\text{cm}^{-1}$ ]
2D, 3D:	zweidimensional, dreidimensional
$a_0, b_0$ :	Gitterkonstanten der Adsorbatelementarzelle in [ $\text{\AA}$ ]
$A_{\text{s/p}}^{\text{int}}$ :	integrale Absorption in s- bzw. p-Polarisation
Abb., Abbn.:	Abbildung, Abbildungen
AFM:	Atomic Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
APA:	Average Polarizability Approximation
ATR:	Attenuated Total Reflection (abgeschwächte Totalreflexion)
c:	Vakuumlichtgeschwindigkeit ( $3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ )
ca.:	circa
CPA:	Coherent Potential Approximation

---

cps:	counts per second (Elektronenzählrate)
d:	Abstandsparameter für Abstände senkrecht zur Oberfläche in [Å]
d.h.:	das heißt
DFT:	diskrete Fouriertransformation
e:	elektrische Elementarladung ( $1.602 \cdot 10^{-19}$ C)
$\vec{e}$ :	Einheitsvektor in Richtung des elektrischen Feldes
etc., usw.:	et cetera, und so weiter
eU:	Elektronenenergie bei SPA-LEED-Messungen
EZ:	Elementarzelle
F:	Fläche in [cm <sup>2</sup> ]
Fkt.:	Funktion
FTIR:	Fouriertransform-Infrarot
FWHM:	Full Width at Half Maximum (Halbwertsbreite)
Glg., Glgn.:	Gleichung, Gleichungen
$h$ :	<i>Plancksches</i> Wirkungsquantum ( $6.6261 \cdot 10^{-34}$ J s)
$\hbar$ :	Drehimpulsquantum ( $1.0546 \cdot 10^{-34}$ J s)
h, i, j, l, m, n, q:	Indizes
$\hat{H}$ :	<i>Hamilton-Operator</i>
HAS:	Helium Atom Scattering (Helium-Atomstrahlstreuung)
HREELS:	High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy
i.d.R.:	in der Regel
IM:	Ionisationsmanometer
InSb:	engl. Indium-Antimonide
instr.:	instrumentell(e)
IR:	Infrarot
IZ:	Ionenzerstäuberpumpe
$k_B$ :	<i>Boltzmann-Konstante</i> ( $1.3807 \cdot 10^{-23}$ J/K)
K:	Gütekriterium
l-He:	flüssiges Helium
l-N <sub>2</sub> :	flüssiger Stickstoff
L:	geometrische Länge in [m]
Laser:	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
LEED:	Low Energy Electron Diffraction (Beugung langsamer Elektronen)
m:	Masse des Teilchens in [kg]
$m_e$ :	Ruhemasse des Elektrons ( $9.10939 \cdot 10^{-31}$ kg)
M:	Zahl der Moleküle in der Elementarzelle
MCT:	engl. Mercury-Cadmium-Telluride
ML:	Monolage
n:	Brechungsindex

$\vec{n}$ :	Einheitsvektor parallel zur Verbindungslinie zweier adsorbierter Moleküle
N:	Teilchenzahl
$N_L$ :	Avogadro-Konstante ( $6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )
o.ä.:	oder ähnlich
OF:	Oberfläche
$\vec{p}$ :	Vektor des induzierten Dipolmoments
$p_{\text{IM}}$ :	IM-Druck in [mbar]
PIRSS:	Polarization Infrared Surface Spectroscopy
Pol. (s- / p-):	Polarisation (senkrecht oder parallel zur Einfallsebene)
QMS:	Quadrupolmassenspektrometer
R:	ideale Gaskonstante ( $8.3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )
Res.:	Resolution (Auflösung)
RRZN:	Regionales Rechenzentrum für Niedersachsen
s:	Strukturfaktor (Verschiebung senkrecht zur Gleitspiegelebene)
s., s.o.:	siehe, siehe oben
SNR:	Signal-to-Noise Ratio (Signal/Rausch-Verhältnis)
SPA-LEED:	Spot Profile Analysis of LEED
SRG:	Spinning Rotor Gauge (Gasreibungsmanometer)
STM:	Scanning Tunneling Microscopy (Rastertunnelmikroskopie)
t:	Zeit in [s]
T:	Temperatur in [K]
Tab., Tabn.:	Tabelle, Tabellen
TPD:	Temperature Programmed Desorption
TSP:	Titan-Sublimationspumpe
$\tilde{U}$ :	Wechselwirkungsmatrix in [ $\text{m}^{-3}$ ]
UHV:	Ultrahochvakuum
UPS:	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie
v:	Index für die Schwingungsmode (x, y, z)
vgl.:	vergleiche
x, y, z:	Richtungen des kartesischen Koordinatensystems
XAES:	X-ray Induced Auger Electron Spectroscopy
XPS:	X-ray Photoelectron Spectroscopy ( <i>Röntgen</i> -Photoelektronenspektroskopie)

## Referenzen

- [1] C.B. Duke (Hrsg.), „Surface Science: The First Thirty Years“, Sonderband der Zeitschrift Surface Science, Band 299/300, Elsevier Science Publishers B.V., North-Holland, Amsterdam 1994
- [2] S. Ross und J.P. Olivier, „On Physical Adsorption“, Interscience Publishers (John Wiley & Sons, Inc.), New York 1964
- [3] A.W. Adamson, „Physical Chemistry of Surfaces“, 4<sup>th</sup> Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York 1982
- [4] J.H. de Boer, „The Dynamical Character of Adsorption“, 2<sup>nd</sup> Edition, Oxford University Press, London 1968
- [5] G. Wedler, „Adsorption: Eine Einführung in die Physisorption und Chemisorption“ (Band 9 aus der Reihe „Chemische Taschenbücher“), Verlag Chemie, Weinheim 1970
- [6] A. Zangwill, „Physics at Surfaces“, Cambridge University Press, Cambridge 1988
- [7] M. Henzler und W. Göpel, „Oberflächenphysik des Festkörpers“ (aus der Reihe „Teubner Studienbücher – Physik“), B.G. Teubner, Stuttgart 1991
- [8] D.P. Woodruff und T.A. Delchar, „Modern Techniques in Surface Science“, Cambridge University Press, Cambridge 1986
- [9] G. Ertl und J. Küppers, „Low Energy Electrons and Surface Chemistry“, 2<sup>nd</sup> Edition, Verlag Chemie, Weinheim 1985
- [10] L.W. Bruch, M.W. Cole und E. Zaremba, „Physical Adsorption: Forces and Phenomena“, International Series of Monographs on Chemistry 33, Clarendon Press, Oxford 1997
- [11] J. Heidberg, S. Zehme, C.F. Chen und H. Hartmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **75** (1971) 1009
- [12] J. Heidberg, R.D. Singh und H. Stein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **82** (1978) 54
- [13] J. Heidberg, R.D. Singh und C.F. Chen, *Z. Phys. Chem. N.F. (Wiesbaden)* **110** (1978) 135
- [14] J. Heidberg und R.D. Singh, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **39** (1986) 163
- [15] J. Heidberg und D. Hoge, *Surf. Sci.* **189-190** (1987) 448
- [16] J. Heidberg, E. Kampshoff, H. Stein, H. Weiss und M. Warskulat, *Mikrochim. Acta (Wien)* **II** (1988) 105
- [17] J. Heidberg, D. Hoge, K.-W. Stahmer, H. Stein, M. Venschott, M. Warskulat und H. Weiss, *Vacuum* **38** (1988) 275

- [18] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth, O. Schönekas und M. Suhren, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **54/55** (1990) 945
- [19] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth, O. Schönekas, H. Stein und H. Weiss, *Surf. Sci. Lett.* **226** (1990) L43
- [20] J. Heidberg, E. Kampshoff, O. Schönekas, H. Stein und H. Weiss, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **94** (1990) 112; 118; 127
- [21] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth und O. Schönekas, *Surf. Sci.* **251-252** (1991) 314
- [22] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth und O. Schönekas, *Surf. Sci.* **269-270** (1992) 120
- [23] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth u. O. Schönekas, *Surf. Sci.* **272** (1992) 306
- [24] J. Heidberg, E. Kampshoff, M. Kandel, R. Kühnemuth, D. Meine, O. Schönekas, M. Suhren und H. Weiss, *React. Kinet. Catal. Lett.* **50** (1993) 123
- [25] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth, O. Schönekas, G. Lange, D. Schmicker, J.P. Toennies, R. Vollmer und H. Weiss, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **64-65** (1993) 341
- [26] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth und O. Schönekas, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **64-65** (1993) 803
- [27] J. Heidberg, L. Cabigon, E. Kampshoff, M. Kandel, R. Kühnemuth, D. Meine, B. Redlich, O. Schönekas, M. Suhren, H. Weiss und D. Wetter, in: E. Umbach und H.-J. Freund (Hrsg.), „Proceedings of the 106<sup>th</sup> W.E.-Heraeus-Seminar (Adsorption on Ordered Surfaces of Ionic Solids and Thin Films)“, *Springer Series in Surf. Sci.* **Vol. 33**, 46 ff, Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg 1993
- [28] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth und O. Schönekas, *Can. J. Chem.* **72** (1994) 795
- [29] E. Kampshoff, Dissertation, Hannover 1992
- [30] R. Kühnemuth, Dissertation, Hannover 1992
- [31] G. Lange, J.P. Toennies, R. Vollmer und H. Weiss, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 10096
- [32] G. Lange, D. Schmicker, J.P. Toennies, R. Vollmer und H. Weiss, *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 2308
- [33] O. Schönekas, Dissertation, Hannover 1992
- [34] J. Heidberg, E. Kampshoff und M. Suhren, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 9408
- [35] J. Heidberg, M. Suhren und H. Weiss, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **95** (1991) 1680
- [36] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth, M. Suhren und H. Weiss, *Surf. Sci.* **269-270** (1992) 128

- [37] M. Grunwald, Dissertation, Hannover 1996
- [38] J. Heidberg, M. Grunwald, M. Hustedt und F. Traeger, *Surf. Sci.* **368** (1996) 126
- [39] D. Schmicker, J.P. Toennies, R. Vollmer und H. Weiss, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 9412
- [40] J. Heidberg, M. Suhren und H. Weiss, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **64-65** (1993) 227
- [41] M. Suhren, Dissertation, Hannover 1992
- [42] A. Schulz, Dissertation, Hannover 1993
- [43] J. Heidberg, B. Brase, K.-W. Stahmer und M. Suhren, *Appl. Surf. Sci.* **46** (1990) 44
- [44] R. Harmening, Dissertation, Hannover 1996
- [45] H. Weiss, Habilitationsschrift, Hannover 1995
- [46] H. Weiss, *Surf. Sci.* **331-333** (1995) 1453
- [47] P. Paszkiewicz, Dissertation, Hannover 1994
- [48] J. Oppermann, Dissertation, Hannover 1998
- [49] J. Heidberg, M. Hustedt, J. Oppermann und P. Paszkiewicz, *Surf. Sci.* **352-354** (1996) 447
- [50] J. Heidberg, G. Lange, O. Schönekas, J.P. Toennies und H. Weiss, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99** (1995) 1370
- [51] J. Dohrmann, Dissertation, Hannover 1998
- [52] S. Picaud, C. Girardet, A. Glebov, J.P. Toennies, J. Dohrmann und H. Weiss, *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 5271
- [53] J. Dohrmann, A. Glebov, J.P. Toennies und H. Weiss, *Surf. Sci.* **368** (1996) 118
- [54] A. Glebov, J.P. Toennies und H. Weiss, *Surf. Sci.* **351** (1995) 200
- [55] A. Voßberg, Dissertation, Hannover 1998
- [56] S. Briquez, S. Picaud, C. Girardet, P.N.M. Hoang, J. Heidberg und A. Voßberg, *J. Chem. Phys.* **109** (1998) 6435
- [57] A. Rugullies, Dissertation, Hannover 1998
- [58] W. Häser, Dissertation, Hannover 1992
- [59] J. Heidberg und W. Häser, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **54/55** (1990) 971
- [60] J. Heidberg und D. Meine, *Surf. Sci. Lett.* **279** (1992) L175
- [61] J. Heidberg und D. Meine, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **97** (1993) 211
- [62] J. Heidberg, D. Meine und B. Redlich, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **64-65** (1993) 599
- [63] B. Redlich, Dissertation, Hannover 1998

- [64] D. Meine, Dissertation, Hannover 1995
- [65] J. Heidberg und B. Redlich, *Surf. Sci.* **368** (1996) 140
- [66] M. Kandel, Dissertation, Hannover 1996
- [67] J. Heidberg, M. Kandel, D. Meine und U. Wildt, *Surf. Sci.* **331-333** (1995) 1467
- [68] R. Gerlach, A. Glebov, G. Lange, J.P. Toennies und H. Weiss, *Surf. Sci.* **331-333** (1995) 1490
- [69] D. Wetter, Dissertation, Hannover 1996
- [70] J. Heidberg, B. Redlich und D. Wetter, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99** (1995) 1333
- [71] D. Ferry, A. Glebov, V. Senz, J. Suzanne, J.P. Toennies und H. Weiss, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 1697
- [72] D. Ferry, A. Glebov, V. Senz, J. Suzanne, J.P. Toennies und H. Weiss, *Surf. Sci.* **377-379** (1997) 634
- [73] J. Elstner, Dissertation, Hannover 1995
- [74] J. Heidberg, J. Elstner, W. Lassmann und M. Folman, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **64-65** (1993) 883
- [75] H. Henseler, Dissertation, Hannover 1998
- [76] J. Heidberg und H. Henseler, zur Veröffentlichung in *Surf. Sci.* vorgesehen
- [77] O. Berg und G.E. Ewing, *Surf. Sci.* **220** (1989) 207
- [78] O. Berg und G.E. Ewing, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** (1990) 2653
- [79] O. Berg, L. Quattrocci, S.K. Dunn und G.E. Ewing, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **54/55** (1990) 981
- [80] O. Berg, R. Disselkamp und G.E. Ewing, *Surf. Sci.* **277** (1992) 8
- [81] D.J. Dai und G.E. Ewing, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **64/65** (1993) 101
- [82] R. Disselkamp und G.E. Ewing, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86** (1990) 2369
- [83] G.E. Ewing, in: E. Umbach und H.-J. Freund (Hrsg.), „Proceedings of the 106<sup>th</sup> W.E.-Heraeus-Seminar (Adsorption on Ordered Surfaces of Ionic Solids and Thin Films)“, *Springer Series in Surf. Sci.* **Vol. 33**, 57 ff, Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg 1993
- [84] J. Schimmelpfennig, S. Fölsch und M. Henzler, *Surf. Sci.* **250** (1991) 198
- [85] A. Klekamp und E. Umbach, *Surf. Sci.* **284** (1993) 291
- [86] A. Klekamp, R. Reißner und E. Umbach, in: E. Umbach und H.-J. Freund (Hrsg.), „Proceedings of the 106<sup>th</sup> W.E.-Heraeus-Seminar (Adsorption on Ordered Surfaces of Ionic Solids and Thin Films)“, *Springer Series in Surf. Sci.* **Vol. 33**, 35 ff, Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg 1993

- [87] G.-Y. Liu, G.N. Robinson, G. Scoles und P.A. Heiney, *Surf. Sci.* **262** (1992) 409
- [88] S. Briquez, A. Lakhlifi, S. Picaud und C. Girardet, *Chem. Phys.* **194** (1995) 65
- [89] C. Girardet, S. Picaud und P.N.M. Hoang, *Europhys. Lett.* **25** (1994) 131
- [90] C. Girardet, C. Ramseyer, P.N.M. Hoang und S. Picaud, *Phys. Rev. B (Condens. Matter)* **52** (1995) 2144
- [91] A. Lakhlifi und C. Girardet, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 2471
- [92] S. Picaud, S. Briquez, A. Lakhlifi und C. Girardet, *J. Chem. Phys.* **102** (1995) 7229
- [93] S. Picaud, S. Briquez und C. Girardet, *Chem. Phys. Lett.* **242** (1995) 212
- [94] S. Picaud, P.N.M. Hoang und C. Girardet, *Surf. Sci.* **322** (1995) 381
- [95] K. Jug, B. Ahlswede und G. Geudtner, *Int. J. Quantum Chem.* **55** (1995) 411
- [96] K. Jug, G. Geudtner und T. Bredow, *J. Mol. Catal.* **82** (1993) 171
- [97] K. Jug und G. Geudtner, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **119** (1997) 143
- [98] A. Vigiani, G. Cardini und V. Schettino, *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 5693
- [99] W. Hu, M.-A. Saberi, A. Jakalian und D.B. Jack, *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 2547
- [100] B. Deprick und A. Julg, *Chem. Phys. Lett.* **110** (1984) 150
- [101] W. Chen und W.L. Schaich, *Surf. Sci. Lett.* **220** (1989) L733
- [102] V.M. Rozenbaum, *Surf. Sci.* **398** (1998) 28
- [103] Y.J. Chabal, *Surf. Sci. Rep.* **8** (1988) 211
- [104] Y. Kozirovski und M. Folman, *Trans. Faraday Soc.* **62** (1966) 1431
- [105] Y. Kozirovski und M. Folman, *J. Chem. Phys.* **41** (1964) 1509
- [106] D. Hoge, Dissertation, Hannover 1987
- [107] H. Stein, Dissertation, Erlangen-Nürnberg 1978
- [108] V.K. Agrawal und M. Trenary, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7** (1989) 2235
- [109] V.K. Agrawal und M. Trenary, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 6962
- [110] P. Jakob, P. Dumas und Y.J. Chabal, *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 2968
- [111] F. Solymosi, *J. Mol. Catal.* **65** (1991) 337
- [112] R.G. Greenler, *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 310
- [113] B.N.J. Persson, *Phys. Rev. B (Condens. Matter)* **44** (1991) 3277
- [114] M. Grunwald und G.E. Ewing, *J. Chem. Phys.* **109** (1998) 4990
- [115] N.J. Harrick, „Internal Reflection Spectroscopy“, Interscience Publishers, New York 1967
- [116] U.P. Fringeli, *Chimia* **46** (1992) 200

- [117] F.M. Mirabella Jr., „Internal Reflection Spectroscopy – Theory and Applications“, Marcel Dekker, Inc., New York / Basel 1993
- [118] F.M. Mirabella Jr., *Appl. Spectrosc. Rev.* **21** (1985) 45
- [119] J. Fahrenfort, *Spectrochim. Acta* **17** (1961) 698
- [120] R.S. Eng und R.T. Ku, *Spectroscopy Letters* **15** (1982) 803
- [121] D.E. Jennings, *Appl. Opt.* **19** (1980) 2695
- [122] P. Wallraff, Koichi M.T. Yamada, R. Schieder und G. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **112** (1985) 163
- [123] V.G. Avetisov, A.I. Nadezhdinskii, A.N. Khusnutdinov, P.M. Omarova und M.V. Zyrianov, in: *Tunable Diode Laser Applications* [*SPIE* **1724** (1992) 212]
- [124] J.F. Butler, K.W. Nill und A.W. Mantz, in: *Laser Spectroscopy* [*SPIE* **158** (1978) 98]
- [125] J. Reid, M. El-Sherbiny, B.K. Garside und E.A. Ballik, *Appl. Opt.* **19** (1980) 3349
- [126] G. Schmidtke, W. Kohn, U. Klocke, M. Knothe, W.J. Riedel und H. Wolf, *Appl. Opt.* **28** (1989) 3665
- [127] J.E. Butler, V.M. Bermudez und J.L. Hylden, *Surf. Sci. Lett.* **163** (1985) L708
- [128] V.M. Bermudez, J.L. Hylden und J.E. Butler, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **38** (1986) 143
- [129] L.F. Sutcu, J.L. Wragg und H.W. White, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 8164
- [130] L.F. Sutcu, H.W. White und J.L. Wragg, *Surf. Sci. Lett.* **249** (1991) L343
- [131] V.M. Bermudez, R.L. Rubinovitz und J.E. Butler, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** (1988) 717
- [132] E. Borguet und H.-L. Dai, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **54/55** (1990) 573
- [133] H.W. White, L.F. Sutcu und J.L. Wragg, in: *Applied Spectroscopy in Materials Science II* [*SPIE* **1636** (1992) 27]
- [134] E. Borguet und H.-L. Dai, *J. Chem. Phys.* **101** (1994) 9080
- [135] D.K. Lambert und R.G. Tobin, *Surf. Sci.* **232** (1990) 149
- [136] D.M. Young und A.D. Crowell, „Physical Adsorption of Gases“, Butterworths & Co. (Publishers) Limited, London 1962
- [137] H. de Vries und D.A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 1851
- [138] W. Demtröder, „Laserspektroskopie (Grundlagen und Techniken)“, 3. deutsche Auflage, Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg 1993
- [139] J.E. Weier, A.P. Trapani und H.L. Strauss, *Spectroscopy* **3** (1988) 47
- [140] H.-G. Cho und H.L. Strauss, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 2774
- [141] M. Dubs und Hs. H. Günthard, *Appl. Opt.* **17** (1978) 3593

- [142] M. Dubs, L. Ermanni und Hs. H. Günthard, *J. Mol. Spectrosc.* **91** (1982) 458
- [143] F. Traeger, Diplomarbeit, Institut für Phys. Chemie und Elektrochemie, Hannover 1996
- [144] G.D. Mahan und A.A. Lucas, *J. Chem. Phys.* **68** (1978) 1344
- [145] B.N.J. Persson und R. Ryberg, *Phys. Rev. B (Condens. Matter)* **24** (1981) 6954
- [146] P. Hollins, *Surf. Sci. Rep.* **16** (1992) 51
- [147] B.N.J. Persson, F.M. Hoffmann und R. Ryberg, *Phys. Rev. B (Condens. Matter)* **34** (1986) 2266
- [148] B.N.J. Persson und R. Ryberg, *Phys. Rev. B (Condens. Matter)* **32** (1985) 3586
- [149] M. Born und E. Wolf, „Principles of Optics (Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light)“, 4<sup>th</sup> Edition, Pergamon Press, Oxford 1970
- [150] L. Bergmann und C. Schaefer, „Lehrbuch der Experimentalphysik“, Band 3: „Optik“ (Hrsg. H. Niedrig), 9. Auflage, Walter de Gruyter & Co., Berlin / New York 1993
- [151] M. Hustedt, Diplomarbeit, Inst. für Phys. Chemie und Elektrochemie, Hannover 1992
- [152] A. Singewald, *Kali u. Steinsalz* **8** (1982) 252
- [153] A. Singewald und G. Fricke, *Chem. Ing. Tech.* **55** (1983) 39
- [154] G. Fricke, *Kali u. Steinsalz* **9** (1986) 287
- [155] L. Ernst, *Solid State Communications* **19** (1976) 311
- [156] L. Ernst, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **93** (1989) 857
- [157] L. Ernst, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **94** (1990) 1435
- [158] U. Malaske, Dissertation, Hannover 1997
- [159] D.R. Lide (Editor-in-Chief), „CRC Handbook of Chemistry and Physics (1994-1995)“, 75<sup>th</sup> Edition, CRC Press, Inc., Boca Raton / Florida 1994
- [160] „Partialdruckmessung in der Vakuumtechnik“, Druckschrift *BG 800 169 PD*, Balzers AG, Fürstentum Liechtenstein
- [161] M. Warskulat, Dissertation, Hannover 1990
- [162] W. Göpel, J. Hesse und J.N. Zemel, „Sensors (A Comprehensive Survey)“, Vol. 6: „Optical Sensors“, VCH, Weinheim 1992
- [163] L. Genzel und J. Kuhl, *Infrared Physics* **18** (1978) 13
- [164] J. Gronholz und W. Herres, *Comp. Anw. Lab.* **5/1984**, 352; **6/1984**, 418; **5/1985**, 230
- [165] P.R. Griffiths und J.A. de Haseth, „Fourier Transform Infrared Spectrometry“ (Vol. 83 in „Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and its Applications“), John Wiley & Sons, Inc., New York 1986
- [166] R.J. Bell, „Introductory Fourier Transform Spectroscopy“, Academic Press, Inc., New York / London 1972

- [167] J. Oppermann, Diplomarbeit, Inst. für Phys. Chem. und Elektrochem., Hannover 1994
- [168] IFS 120 HR Instrument Manual, Bruker Analytische Meßtechnik, Karlsruhe 1989
- [169] A. Schröder, Diplomarbeit, Inst. für Phys. Chemie und Elektrochemie, Hannover 1994
- [170] L.H. Johnston, *Appl. Opt.* **16** (1977) 1082
- [171] Modulares Diodenlaserspektrometer MDS 1000, Operation Manual, Mütek GmbH, Arzbergerstr. 10, Herrsching
- [172] F.K. Kneubühl und M.W. Sigrist, „Laser“ (aus der Reihe „Teubner Studienbücher – Physik“), 3. Auflage, B.G. Teubner, Stuttgart 1991
- [173] R.S. Eng, J.F. Butler und K.J. Linden, *Optical Engineering* **19** (1980) 945
- [174] E.D. Hinkley, K.W. Nill und F.A. Blum, *Laser Focus* **12** (1976) 47
- [175] H. Preier, *Appl. Phys.* **20** (1979) 189
- [176] K.J. Linden, K.W. Nill und J.F. Butler, *IEEE J. Quant. Electron.* **13** (1977) 720
- [177] D.L. Partin, *Appl. Phys. Lett.* **43** (1983) 996
- [178] D.L. Partin, R.F. Majkowski und C.M. Trush, *J. Appl. Phys.* **55** (1984) 678
- [179] A.L. Schawlow und C.H. Townes, *Phys. Rev.* **112** (1958) 1940
- [180] E.D. Hinkley und C. Freed, *Phys. Rev. Lett.* **23** (1969) 277
- [181] M. Czerny und A.F. Turner, *Z. Physik* **61** (1930) 792
- [182] G. Guelachvili und K. Narahari Rao (Eds.), „Handbook of Infrared Standards“, Academic Press, Inc., Orlando (Florida) 1986
- [183] M. Reich, R. Schieder, H.J. Clar und G. Winnewisser, *Appl. Opt.* **25** (1986) 130
- [184] Bedienungsanleitung des Laserdioden-Steuergerätes *LDC 400* der Fa. *Profile*, Profile GmbH, München Juli 1991
- [185] Tarō Itō, *J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.*, **26** (1978) 79
- [186] R.W. Hamming, „Digitale Filter“ (S. 54), VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987
- [187] K. Krieger-Juhnke, Laboratorium für Informationstechnologie, Hannover, persönliche Mitteilungen
- [188] U. Scheithauer, G. Meyer und M. Henzler, *Surf. Sci.* **178** (1986) 441
- [189] U. Scheithauer, Dissertation, Hannover 1986
- [190] Gebrauchsanweisung des SPA-LEED-Systems, Leybold AG, Köln 1991
- [191] N.F.M. Henry und K. Lonsdale, „International Tables for X-Ray Crystallography“, Vol. 1: „Symmetry Groups“, The Kynoch Press, Birmingham, England, 1952
- [192] B.W. Holland und D.P. Woodruff, *Surf. Sci.* **36** (1973) 488
- [193] R.L. Park und H.H. Madden Jr., *Surf. Sci.* **11** (1968) 188

- [194] C. Kittel, „Einführung in die Festkörperphysik“, 7. Auflage, R. Oldenbourg Verlag, München / Wien 1988
- [195] K. Kopitzki, „Einführung in die Festkörperphysik“ (aus der Reihe „Teubner Studienbücher – Physik“), 2. Auflage, B.G. Teubner, Stuttgart 1989
- [196] H. Henseler, Diplomarbeit, Inst. für Phys. Chemie und Elektrochemie, Hannover 1994
- [197] I. Marklund und S. Andersson, *Surf. Sci.* **5** (1966) 197
- [198] K. Nishimori, H. Tokutaka, N. Ishihara und K. Takashima, *Surf. Sci.* **44** (1974) 635
- [199] K. v. Baczko (Hauptredakteur), „Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie“, „Kohlenstoff“ (14), Teil C - Lieferung 1, 8. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1974
- [200] H. Yamada und W.B. Person, *J. Chem. Phys.* **41** (1964) 2478
- [201] G. Herzberg, „Molecular Spectra and Molecular Structure“, Vol. II: „Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules“, Reprint der 2. Auflage, Krieger Publishing Company, Malabar / Florida 1991
- [202] Landolt-Börnstein, „Zahlenwerte und Funktionen“, II. Band: „Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen“, 2. Teil, Bandteil a, 6. Auflage, Springer Verlag, Berlin 1960
- [203] M. Falk, *J. Chem. Phys.* **86** (1987) 560
- [204] P.W. Atkins, „Physikalische Chemie“, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987
- [205] G. Kirschstein (Hauptredakteur), „Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie“, „Natrium“, 8. Auflage, Ergänzungsband, Lieferung 6, „Halogenide“, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1973
- [206] „Eigenschaften optischer Materialien“, Oriel GmbH, Darmstadt 1981
- [207] E.D. Palik (Ed.), „Handbook of Optical Constants of Solids“, Academic Press, Inc., Orlando (Florida) 1985
- [208] S.A. Safron, W.P. Brug, G. Chern, J. Duan J.G. Skofronick und J.R. Manson, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** (1990) 2627
- [209] M.V. Klein, *Phys. Rev.* **122** (1961) 1393
- [210] Korth Kristalle GmbH, Analysen-Datenblatt der Rohmaterialien, 1998
- [211] M. Rossberg und U. Brückner, *Kristall und Technik* **5** (1970) K1
- [212] G. Benedek, G. Brusdeylins, R.B. Doak, J.G. Skofronick und J.P. Toennies, *Phys. Rev. B (Condens. Matter)* **28** (1983) 2104
- [213] N. Garcia, G. Armand und J. Lapujoulade, *Surf. Sci.* **68** (1977) 399
- [214] K.H. Rieder, *Surf. Sci.* **118** (1982) 57
- [215] S. Iannotta, G. Scoles und U. Valbusa, *Surf. Sci.* **161** (1985) 411

- [216] G. Geudtner, Dissertation, Hannover 1995
- [217] S. Wiesner und O. Schönekas, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Hannover, unveröffentlichte Ergebnisse
- [218] H. Bethge, G. Kästner und M. Krohn, *Z. Naturf.* **16a** (1961) 321
- [219] H. Bethge, *Phys. Stat. Sol.* **2** (1962) 3, 775
- [220] H. Bethge und K.W. Keller, *Optik* **23** (1965/1966) 462
- [221] H. Höche und H. Bethge, *J. Crystal Growth* **33** (1976) 246; **42** (1977) 110
- [222] H. Bethge und K.W. Keller, *J. Crystal Growth* **23** (1974) 105
- [223] G.A. Bassett, *Phil. Mag.* **3** (1958) 1042
- [224] H. Shindo, M. Ohashi, K. Baba und A. Seo, *Surf. Sci.* **357-358** (1996) 111
- [225] B. Brase, Dissertation, Hannover 1996
- [226] S. Wiesner, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Hannover, Dissertation, in Vorbereitung
- [227] C. Synowietz und K. Schäfer (Hrsg.), „Chemiker-Kalender“, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg 1984
- [228] Y.S. Touloukian (Hrsg.), „Thermophysical Properties of Matter“, Vol. 2, IFI / Plenum, New York 1970
- [229] Y.S. Touloukian (Hrsg.), „Thermophysical Properties of Matter“, Vol. 13, IFI / Plenum, New York 1977
- [230] U. Müller, „Anorganische Strukturchemie“ (aus der Reihe „Teubner Studienbücher – Chemie“), B.G. Teubner, Stuttgart 1991
- [231] A.S. Davydov, „Theory of Molecular Excitons“, McGraw-Hill, New York 1962
- [232] O. Schönekas, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Hannover, persönliche Mitteilungen
- [233] A.I. Kitaigorodskii, K.V. Mirskoya und V.V. Nauchitel, *Sov. Phys. Crystallogr.* **14** (1970) 769
- [234] J. Kirkwood, *Phys. Z.* **33** (1932) 57
- [235] A. Müller, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 154** (1936) 624
- [236] E.B. Wilson, J.C. Decius und P.C. Cross, „Molecular Vibrations“, McGraw-Hill Book Company, New York / Toronto / London 1955
- [237] S. Califano, „Vibrational States“, John Wiley & Sons, Inc., London 1976
- [238] K. Jug und T. Bredow, in: E. Clementi und G. Corongiu (Eds.), „Methods and Techniques in Computational Chemistry“, *METECC-95*, 89 ff (STEF, Caghari, 1995)
- [239] K. Jug, *Int. J. Quantum Chem.* **58** (1996) 283

- [240] V.M. Rozenbaum, V.M. Ogenko und A.A. Chuiko, *Sov. Phys. Usp.* **34** (1991) 883
- [241] V.M. Rozenbaum, Institute of Surface Chemistry of the Ukrainian Academy of Sciences, Kiew, persönliche Mitteilungen
- [242] J. Crank, „The Mathematics of Diffusion“, Clarendon Press, Oxford 1975
- [243] C. Argile und G.E. Rhead, *Surf. Sci. Rep.* **10** (1989) 277
- [244] S.G. Warren, *Appl. Optics* **25** (1986) 2580
- [245] R. Disselkamp, C.-H. Chang und G.E. Ewing, *Surf. Sci.* **240** (1990) 193
- [246] J.C. Decius und R.M. Hexter, „Molecular Vibrations in Crystals“, McGraw-Hill, New York 1977
- [247] D.P. Craig und S.N. Walmsley, „Excitons in Molecular Crystals“, Benjamin, New York 1968
- [248] T. Hayakawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **30** (1957) 124
- [249] T.L. Hill, *J. Chem. Phys.* **17** (1949) 520
- [250] R. Vollmer, Dissertation, Göttingen 1992
- [251] E.G. Seebauer, A.C.F. Kong und L.D. Schmidt, *Surf. Sci.* **193** (1988) 417
- [252] M. Boudart und D.G. Loffler, *Catal. Lett.* **6** (1990) 317
- [253] H.J. Kreuzer und S.H. Payne, *Surf. Sci.* **198** (1988) 235
- [254] S.H. Payne und H.J. Kreuzer, *Surf. Sci.* **205** (1988) 153
- [255] H.H. Richardson, H.-C. Chang, C. Noda und G.E. Ewing, *Surf. Sci.* **216** (1989) 93
- [256] W. Chen und W.L. Schaich, *Surf. Sci.* **218** (1989) 580
- [257] W.L. Schaich und W. Chen, *Phys. Rev. B (Condens. Matter)* **39** (1989) 10714
- [258] I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew, G. Musiol und H. Mühlig, „Taschenbuch der Mathematik“, 3. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Thun / Frankfurt am Main 1997
- [259] R.P. Feynman, R.B. Leighton und M. Sands, „Feynman – Vorlesungen über Physik“, Band II: „Elektromagnetismus und Struktur der Materie“, 2. Auflage, R. Oldenbourg Verlag, München / Wien 1991
- [260] R. Loudon, „The quantum theory of light“, 2<sup>nd</sup> Edition, Clarendon Press, Oxford 1983 und darin zitierte Referenzen
- [261] P. Soven, *Phys. Rev.* **156** (1967) 809
- [262] B.N.J. Persson und A. Liebsch, *Surf. Sci.* **110** (1981) 356
- [263] M.L. Dekhtyar und V.M. Rozenbaum, *Surf. Sci.* **330** (1995) 234
- [264] V.M. Rozenbaum, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **107** (1995) 536 [*Sov. Phys. JETP* **80** (1995) 289]

- [265] J.D. Jackson, „Klassische Elektrodynamik“, 2. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin / New York 1983
- [266] A. Messiah, „Quantenmechanik“, Band 2, 2. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin / New York 1985
- [267] J.M. Gay, P. Stocker und D. Degenhardt,  
*Phys. Rev. B (Condens. Matter)* **46** (1992) 1195
- [268] M. Bienfait, J.P. Coulomb und J.P. Palmari, *Surf. Sci.* **182** (1987) 557
- [269] J.M. Kosterlitz und D.J. Thouless, *J. Phys. C* **6** (1973) 1181
- [270] E.D. Palik (Ed.), „Handbook of Optical Constants of Solids II“, Academic Press, Inc., Orlando (Florida) 1991
- [271] J.W. Gadzuk und A.C. Luntz, *Surf. Sci.* **144** (1984) 429
- [272] A.I. Volokitin, *Surf. Sci.* **224** (1989) 359
- [273] H.-C. Chang und G.E. Ewing, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **54/55** (1990) 39
- [274] R.R. Chance, A. Prock und R. Silbey, *Adv. Chem. Phys.* **37** (1978) 1
- [275] R.M. Shelby, C.B. Harris und P.A. Cornelius, *J. Chem. Phys.* **70** (1979) 34
- [276] C.B. Harris, R.M. Shelby und P.A. Cornelius, *Chem. Phys. Lett.* **57** (1978) 8
- [277] S. Marks, P.A. Cornelius und C.B. Harris, *J. Chem. Phys.* **73** (1980) 3069
- [278] C.B. Harris, R.M. Shelby und P.A. Cornelius, *Phys. Rev. Lett.* **38** (1977) 1415
- [279] D.C. Langreth und M. Persson, *Phys. Rev. B (Condens. Matter)* **43** (1991) 1353
- [280] B.N.J. Persson, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **54/55** (1990) 81
- [281] W. Erley und B.N.J. Persson, *Surf. Sci.* **218** (1989) 494
- [282] C. Noda, H.H. Richardson und G.E. Ewing, *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 2099
- [283] P. Dumas, Y.J. Chabal und G.S. Higashi,  
*J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **54/55** (1990) 103
- [284] B.N.J. Persson und R. Ryberg, *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 2119
- [285] H.-C. Chang, H.H. Richardson und G.E. Ewing, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 7561
- [286] F. Goos und H. Lindberg-Hänchen, *Ann. Phys.* **5** (1949) 251
- [287] N.J. Harrick, *Phys. Rev. Lett.* **4** (1960) 224
- [288] N.J. Harrick, *J. Chem. Phys.* **64** (1960) 1110
- [289] R. Kühnemuth, Diplomarbeit, Inst. für Phys. Chem. und Elektrochem., Hannover 1988
- [290] B.N.J. Persson und F.M. Hoffmann, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **45** (1987) 215
- [291] J.W. Gibbs, „Scientific Papers“, Vol. 1, 229 ff, Longmans, Green and Co., London 1906

- [292] D.H. Bangham, *J. Chem. Phys.* **14** (1946) 352
- [293] MDS 1424 S, Detektor- und Vorverstärkerbeschreibung des Sandwich-Detektors Nr. 19608 (Judson), InSb-Element, Mütek GmbH, Arzbergerstr. 10, Herrsching
- [294] M. Petri, Dissertation, Bonn 1991
- [295] R.D. Jones und T.R. Scott, *Laser Focus World* **January 1993**, 123
- [296] A.E. Siegman, „Defining and Measuring Laser Beam Quality“, in: M. Inguscio und R. Wallenstein (Eds.), „Solid State Lasers: New Developments and Applications“, 13 ff, Plenum Press, New York 1993
- [297] A. Egbert, Diplomarbeit, Institut für Quantenoptik, Hannover 1995
- [298] O. Beyer, H. Hackel, V. Pieper und J. Tiedge, „Wahrscheinlichkeitsrechnung und mathematische Statistik“, 3. überarbeitete Auflage, BSB B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig 1982
- [299] Michael Thomas, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Hannover, Dissertation, in Vorbereitung
- [300] R.R.J. Goulding, I. Mukhopadhyay und R.M. Lees, *Infrared Phys.* **33** (1992) 443
- [301] Ph. Brechignac, G. Taieb und F. Legay, *Chem. Phys. Lett.* **36** (1975) 242
- [302] J.M. Preses und G.W. Flynn, *J. Chem. Phys.* **66** (1977) 3112
- [303] U. Shin und R.H. Schwendeman, *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 8699
- [304] L. Abouaf-Marguin, H. Dubost und F. Legay, *Chem. Phys. Lett.* **22** (1973) 603
- [305] C.C. Jensen, T.G. Anderson, C. Reiser und J.I. Steinfeld, *J. Chem. Phys.* **71** (1979) 3648
- [306] P.M. Blass, R.C. Jackson, J.C. Polanyi und H. Weiss, *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 7003
- [307] S.N. Vinogradov und R.H. Linnell (Eds.), „Hydrogen Bonding“, Van Nostrand Reinhold Comp., New York 1971
- [308] P. Schuster, G. Zundel und C. Sandorfy (Eds.), „The Hydrogen Bond“, North-Holland Publishing Comp., Amsterdam 1976
- [309] D.K. Lambert, G.P.M. Poppe und C.M.J. Wijers, *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 6206
- [310] D.K. Lambert, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 2106; **51** (1983) 2233 (E)
- [311] D.K. Lambert, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 3847
- [312] Z.A. Munir, *J. Mater. Sci.* **22** (1987) 2221
- [313] W.E. Osberg und D.F. Hornig, *J. Chem. Phys.* **20** (1952) 1345
- [314] R.M. Hexter, *J. Chem. Phys.* **36** (1962) 2285
- [315] J. Heidberg, H. Stein und H. Weiss, *Surf. Sci. Lett.* **184** (1987) L431
- [316] J. Heidberg, H. Stein, E. Riehl, Z. Szilagyí und H. Weiss, *Surf. Sci.* **158** (1985) 553

- [317] A.B. Ephraim, M. Folman, J. Heidberg und N. Moiseyev, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 3840
- [318] C. Noda und G.E. Ewing, *Surf. Sci.* **240** (1990) 181
- [319] G.E. Ewing, *Int. Rev. Phys. Chem.* **10** (1991) 391
- [320] P.N.M. Hoang, S. Picaud, C. Girardet und A.W. Meredith, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 8453
- [321] S. Picaud, P.N.M. Hoang, C. Girardet, A. Meredith und A.J. Stone, *Surf. Sci.* **294** (1993) 149
- [322] G.P. Brivio, M.L. Rossi, M. Torri und Z.W. Gortel, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 3376
- [323] A.W. Meredith und A.J. Stone, *J. Chem. Phys.* **104** (1996) 3058
- [324] N.-T. Vu, A. Jakalian und D.B. Jack, *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 2551
- [325] D.H. Rank, G. Skorinko, D.P. Eastman und T.A. Wiggins, *J. Mol. Spec.* **4** (1960) 518
- [326] P. Varasani und S. Sarangi, *J. Quant. Spectrosc. Radiative Transfer* **15** (1975) 473
- [327] Landolt-Börnstein, „Zahlenwerte und Funktionen“, I. Band: „Atom- und Molekularphysik“, 3. Teil, 6. Auflage, Springer Verlag, Berlin 1951
- [328] U. Wildt, Diplomarbeit, Inst. für Phys. Chemie und Elektrochemie, Hannover 1994
- [329] L. Vegard, *Z. Phys.* **61** (1930) 185
- [330] W.N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **60** (1974) 5138
- [331] R.W.G. Wyckhoff, „Crystal Structures“, Vol. I, 2<sup>nd</sup> Edition, Interscience Publishers (John Wiley & Sons, Inc.), New York 1963
- [332] J.O. Clayton und W.F. Giauque, *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932) 2610
- [333] E.K. Gill und J.A. Morrison, *J. Chem. Phys.* **45** (1966) 1585
- [334] W.B.J.M. Jannssen, J. Michhiels und A. van der Avoird, *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 8402
- [335] A.G. Maki, *J. Chem. Phys.* **35** (1961) 931
- [336] G.E. Ewing und G.C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **35** (1961) 925
- [337] D. Fox und R.M. Hexter, *J. Chem. Phys.* **41** (1964) 1125
- [338] G. Zumofen, *J. Chem. Phys.* **68** (1978) 3747
- [339] P. Paszkiewicz, Diplomarbeit, Inst. für Phys. Chemie und Elektrochemie, Hannover 1989
- [340] P. Merlet (Chief Editor), „Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry“, „N“, Supplement Vol. B2, 8<sup>th</sup> Edition, Springer-Verlag, Berlin 1993
- [341] H.E. Hallam, in: „The Hydrogen Bond“, North-Holland Publishing Comp., Amsterdam 1976

- [342] G.C. Pimentel, S.W. Charles und K. Rosengren, *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 3029
- [343] V.V. Melnikov, S.A. Zacheslavskii, L.F. Baeva und B.V. Gidaspov, *J. Org. Chem. USSR* **8** (1972) 1852
- [344] Y. Harada, K. Mutai, T. Munakata, K. Kuchitsu, K. Seki, N. Sato und H. Inokuchi, *Sci. Pap. Coll. Gen. Ed. Univ. Tokyo* **31** (1981) 101
- [345] Z. Michalewicz, „Genetic Algorithms + Data Structures = Evolution Programs“, 3<sup>rd</sup> Edition, Springer, Berlin 1996
- [346] W. Oberschelp, Schriften zur Informatik und angewandten Mathematik, Bericht 141, Kapitel 9, „Simulated Annealing“, RWTH Aachen 1990
- [347] A. Rugullies, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Hannover, persönliche Mitteilungen
- [348] H. Höche, J.P. Toennies und R. Vollmer, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 1208
- [349] H. Höche, J.P. Toennies und R. Vollmer, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 679
- [350] E. Pietsch (Hauptredakteur), „Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie“, „Kalium“, 8. Auflage, Verlag Chemie GmbH, Berlin 1938
- [351] E.K. Plyler und L.R. Blaine, *J. Res. Nat. Bur. Std. C* **64** (1960) 55
- [352] H. Tokutaka und M. Prutton, *Surf. Sci.* **11** (1968) 216
- [353] H. Tokutaka, M. Prutton, I.G. Higginbotham und T.E. Gallon, *Surf. Sci.* **21** (1970) 233
- [354] S. Hart, *Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D)* **2** (1969) 1
- [355] M. Henzler, *Surf. Sci.* **298** (1993) 369
- [356] D. Ferry, Département de Physique, Faculté des Sciences de Luminy, Marseille, persönliche Mitteilungen
- [357] E.A. Wood, *J. Appl. Phys.* **35** (1964) 1306
- [358] F. Traeger, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen, unveröffentlichte Ergebnisse
- [359] M.A. van Hove, W.H. Weinberg und C.-M. Chan, „Low-Energy Electron Diffraction“, Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg 1986
- [360] V. Zielaseck, Dissertation, Hannover 1997; V. Zielaseck, Shaker Verlag 1997
- [361] D.P. Taylor, W.P. Hess und M.I. McCarthy, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 7455
- [362] A. Glebov, R.E. Miller und J.P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 6499
- [363] J. Heidberg, M. Grunwald, M. Hustedt und F. Traeger, *Surf. Sci.* **368** (1996) 133
- [364] J. Schimmelpfennig, Dissertation, Hannover 1994
- [365] Gebrauchsanweisung „Kaltköpfe für Kryo-Refrigeratoren“, GA 12.102/2, Leybold AG



# Lebenslauf

Uetze, 21.01.1999

## **Allgemeine Angaben**

Name: Michael Hustedt  
Anschrift: Bäckerstr. 9, 31311 Uetze  
Geburtsdatum: 30.04.1967  
Geburtsort: Celle, Niedersachsen  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: ledig

## **Ausbildung**

1973-1977: Besuch der Grund- und Hauptschule Uetze  
1977-1986: Besuch des Gymnasiums Uetze  
Juni 1986: Erwerb der allgemeinen Hochschulreife am Gymnasium Uetze  
Oktober 1986: Beginn des Hochschulstudiums an der Universität Hannover,  
Studiengang Chemie/Diplom  
Okt. 1986 bis Nov. 1988: Grundstudium Chemie/Diplom  
November 1988: Vordiplom Chemie an der Universität Hannover  
Dez. 1988 bis Okt. 1991: Hauptstudium Chemie/Diplom  
Oktober 1991: mündliche Diplomhauptprüfung an der Universität Hannover  
Nov. 1991 bis Juni 1992: Anfertigung der Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie  
und Elektrochemie der Universität Hannover  
Thema: „*Experimente zur hochauflösenden Polarisations-Fouriertransform-  
IR-Spektroskopie und -Diodenlaserspektroskopie an CO<sub>2</sub>/NaCl(100)  
unter UHV-Bedingungen.*“  
Sept. 1992 bis Nov. 1998: Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Institut für  
Physikalische Chemie und Elektrochemie unter Anleitung von  
Prof. Dr. J. Heidberg  
21. Dezember 1998: mündliche Promotionsprüfung in *Physikalischer Chemie* (Hauptfach)  
und in *Technischer Chemie* (Nebenfach)

## **Berufliche Tätigkeiten**

01.09.1992 bis 31.07.1994 und  
01.09.1994 bis 31.12.1994: Beschäftigung als wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für  
Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover  
01.01.1995 bis 28.02.1997 und  
01.10.1997 bis 30.11.1997: Beschäftigung als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für  
Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover

## **Stipendium**

01.01.1993 bis 31.12.1994: Förderung nach dem Graduiertenförderungsgesetz (GradFöG)

Hiermit versichere ich, Michael Hustedt, an Eidesstatt, daß ich die vorliegende Arbeit mit den angegebenen Hilfsmitteln selbständig angefertigt habe. Desweiteren versichere ich, daß der Inhalt dieser Arbeit nicht als Diplomarbeit, Dissertation oder ähnliche Arbeit verwendet worden ist.

Uetze, den 21. Januar 1999

(Michael Hustedt)