

Ultradünne molekulare Filme auf Isolatoreinkristalloberflächen: Strukturelle und infrarotoptische Eigenschaften

Habilitationsschrift

von Dr. rer. nat. Jochen Vogt
geb. am 11. April 1970 in Aalen (Ostalbkreis)

zur Verleihung des akademischen Grades

Doktor rerum naturalium habilitatus (Dr. rer. nat. habil.)

genehmigt von der Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg am 2. 9. 2008

Gutachter:

Prof. Dr. Helmut Weiß

Prof. Dr. Hans-Joachim Freund

Prof. Dr. Jan-Peter Toennies



Für Birgit

Es ist nicht deine Aufgabe, die Arbeit zu beenden,
doch steht dir auch nicht frei, sie niederzulegen.

RABBI TARFON, *Pirke Avoth*

Kurzzusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit sind die Strukturen und infrarotoptischen Eigenschaften ultradünner molekularer Filme auf Isolatoreinkristalloberflächen, die im Falle der Modellsysteme $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$, $\text{CO}_2/\text{KCl}(100)$, $\text{C}_2\text{H}_2/\text{NaCl}(100)$, $\text{C}_2\text{H}_2/\text{KCl}(100)$ sowie $\text{H}_2\text{O}/\text{BaF}_2(111)$ und $\text{H}_2\text{O}/\text{CaF}_2(111)$ experimentell mit Hilfe von polarisations-Infrarotspektroskopie (PIRS), Beugung langsamer Elektronen (LEED) und Helium-Atomstreuung (HAS) und theoretisch mit Paarpotentialrechnungen und quantenchemischen Methoden untersucht wurden. Den Untersuchungen zufolge ist die Struktur insbesondere der ersten Moleküllage deutlich vom Substratmaterial abhängig, auf das die Filme unter Ultrahochvakuumbedingungen bei tiefen Temperaturen definiert aufgewachsen wurden. Im Falle von CO_2 und C_2H_2 führt eine zunehmende Gitterfehlpassung zum Substrat zu komplexeren Strukturen und zu einem komplizierteren Wachstumsverhalten. So besitzt die hochgeordnete erste Lage CO_2 auf $\text{NaCl}(100)$ eine kompakte Einheitszelle mit nur zwei translatorisch inäquivalenten Molekülen. Auf $\text{KCl}(100)$ hingegen kommt es zur Ausbildung einer komplexeren Struktur, die, wie mit Hilfe von Potentialrechnungen gezeigt werden konnte, 12 translatorisch inäquivalente Moleküle umfasst. Darüberhinaus wurde auf $\text{KCl}(100)$ die Ausbildung einer ungeordneten Zwischenphase des CO_2 -Adsorbats beobachtet, deren Beugungsbilder und Infrarotspektren eine deutliche Temperaturabhängigkeit aufweisen. Simulationen der Infrarotspektren dieser Strukturen im Rahmen der dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung stehen im Falle von CO_2 in ausgezeichneter Übereinstimmung zu den experimentellen IR-Spektren. Aufgrund der kleinen Gitterfehlpassung zwischen Acetylen und $\text{KCl}(100)$ kommt es im System $\text{C}_2\text{H}_2/\text{KCl}(100)$ zu einem Lage-für-Lage-Wachstum. Aus PIRS-Experimenten und Spektrensimulationen wird hier auf die Ausbildung kristalliner, quasi-orthorhombischer Filmomänen geschlossen. Dagegen kommt es auf der $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche zu einem komplizierteren Wachstumsverhalten mit einer um den Faktor drei größeren Einheitszelle in der ersten Moleküllage. Die in IR-Experimenten von Acetylen-Filmen beobachteten charakteristischen Rotverschiebungen wurden mit Hilfe von *ab initio* Methoden untersucht und auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten Molekülen zurückgeführt. HAS-Experimente am System $\text{H}_2\text{O}/\text{BaF}_2(111)$ belegen die Existenz einer hochgeordneten (1×1) -Struktur, die einer Bilage zugeordnet wurde. Darüberhinaus wird bei niedrigeren Bedeckungen eine ungeordnete Zwischenphase beobachtet. Trotz der geringen Gitterfehlpassung zwischen H_2O -Eis und $\text{BaF}_2(111)$ kommt es im System $\text{H}_2\text{O}/\text{BaF}_2(111)$ wie auch im System $\text{H}_2\text{O}/\text{CaF}_2(111)$ nicht zu einem epitaktischen Wachstumsverhalten weiterer Schichten. PIRS-Experimente belegen vielmehr das Wachstum dünner Eisfilme in Form kristalliner Cluster. Mit Hilfe von LEED-Strukturanalyse wurde ferner die Struktur und Dynamik reiner Isolatoreinkristalloberflächen systematisch untersucht. Alkalihalogenide weisen in der ersten Lage eine charakteristische Verschiebung der relativen Positionen von Kationen und Anionen senkrecht

zur Oberfläche auf (sog. *Rumpling*). Für NaCl(100) und LiF(100) wurde gezeigt, dass dieses Rumpling in Einklang mit den Ergebnissen periodischer Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen steht. An den (111)-Oberflächen von BaF₂, CaF₂ und SrF₂ wird eine Verkürzung des Abstands der ersten beiden Lagen beobachtet. Erstmals wurde mit Hilfe von LEED-Strukturanalyse eine element- und lagenspezifische Bestimmung der Schwingungsamplituden von Ionen an Isolatoroberflächen durchgeführt.

Schlagworte

Oberflächen, Isolatoren, dünne Filme, Beugung langsamer Elektronen, Infrarotspektroskopie, Heliumatomstrahlstreuung, Quantenchemie

Abstract

This work deals with the structures and infrared optical properties of ultrathin molecular films grown on insulator single crystal surfaces. The model systems $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$, $\text{CO}_2/\text{KCl}(100)$, $\text{C}_2\text{H}_2/\text{NaCl}(100)$, $\text{C}_2\text{H}_2/\text{KCl}(100)$, $\text{H}_2\text{O}/\text{BaF}_2(111)$, $\text{H}_2\text{O}/\text{CaF}_2(111)$ are investigated experimentally by means of polarization infrared spectroscopy (PIRS), low-energy electron diffraction (LEED), helium atom scattering (HAS), and theoretically using pair-potential calculations and quantum chemical methods. According to the results, the substrate material, on which the films were grown under ultra high vacuum conditions and cryogenic temperatures, influences considerably the structure of especially the first molecular layer. In the case of CO_2 and C_2H_2 , an increase of the lattice mismatch with the substrate leads to more complex structures, and to a more complex film growth mode. The highly ordered first layer CO_2 adsorbed on $\text{NaCl}(100)$ has a compact unit cell characterized by two translationally inequivalent molecules. On $\text{KCl}(100)$, however, the first layer is more complex. According to potential calculations, the latter contains 12 translationally inequivalent molecules. Moreover, the formation of a disordered intermediate phase of the CO_2 adsorbate was observed in this system. IR-spectra and diffraction patterns of the intermediate phase show a distinct dependence on temperature. In the case of CO_2 films, simulations of IR-spectra within the dynamic dipole-dipole coupling approach are in excellent agreement with experimental spectra. In the system $\text{C}_2\text{H}_2/\text{KCl}(100)$, the small lattice mismatch between adsorbate and substrate implies a layer-by-layer film growth. The formation of crystalline quasi-orthorhombic film domains is deduced from PIRS experiments and spectra simulations. On the $\text{NaCl}(100)$ surface, in contrast, a more complex growth behavior of acetylene films is observed and the first layer is characterized by a unit cell which is larger by a factor of three. Red-shifts observed in the IR-spectra of acetylene films were analyzed using *ab initio* methods and explained by hydrogen bonds between neighboring molecules. From HAS experiments, the existence of an ordered (1×1) structure is deduced in the system $\text{H}_2\text{O}/\text{BaF}_2(111)$, which was assigned to a bilayer. At lower coverage, a disordered phase was observed. Despite the small lattice mismatch between H_2O ice and $\text{BaF}_2(111)$, no epitaxial growth of further layers is observed here and also in the system $\text{H}_2\text{O}/\text{CaF}_2(111)$. Instead, a crystalline cluster growth of thin ice films is deduced from PIRS experiments. Using LEED structure analysis, the structure and dynamics of insulator single crystal surfaces was investigated. In the topmost layer, alkali halides are characterized by a shift of relative positions of cations and anions (rumpling). For $\text{NaCl}(100)$ and $\text{LiF}(100)$ this rumpling was shown to be consistent with the results of periodic density functional theory calculations. At the (111) surfaces of $\text{BaF}_2(111)$, $\text{CaF}_2(111)$, and $\text{SrF}_2(111)$, the distance between the topmost two layers are shortened. For the first time LEED structure analysis was used for an element- and layer specific determination of vibrational amplitudes of ions at insulator surfaces.

Keywords

Surfaces, insulators, thin films, low-energy electron diffraction, infrared spectroscopy, helium atom scattering, quantum chemistry

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimentelle Methoden	7
2.1	Filmpräparation im UHV	7
2.2	Polarisations Infrarot-Spektroskopie (PIRS)	9
2.2.1	Messprinzip und experimentelle Realisierung	9
2.2.2	Integrale Absorption, A_s/A_p -Verhältnis	12
2.3	Beugung langsamer Elektronen (LEED)	14
2.3.1	Messprinzip	14
2.3.2	I(V)-Analyse	18
2.3.3	Tensor-LEED Analyse der Struktur und Dynamik von Oberflächen	23
2.4	Helium Atomstrahl-Streuung (HAS)	25
3	Theoretische Methoden	31
3.1	Quantenchemische Rechenmethoden	31
3.1.1	Cluster Hartree-Fock Methode	31
3.1.2	Dichtefunktional-Methoden	36
3.1.3	DFT-Methoden für periodische Strukturen	38
3.2	Potential-Rechnungen	38
3.3	Hardware	45
4	Substrate und Adsorbate	47
4.1	Substrate	47
4.1.1	Alkalihalogenide	47
4.1.2	Erdalkalihalogenide	49
4.1.3	Oberflächenstrukturen	50
4.2	Adsorbate	53
4.2.1	Wasser H_2O	54
4.2.2	Kohlendioxid CO_2	56
4.2.3	Acetylen C_2H_2	57

5	Zur Struktur der Oberflächen von Ioneneinkristallen	61
5.1	NaCl(100)	64
5.1.1	Experimentelle I(V)-Kurven	64
5.1.2	Strukturanalyse mit Tensor LEED	66
5.2	Struktur der NaCl(100)-Oberfläche aus DFT-Rechnungen	73
5.2.1	Methode	74
5.2.2	Diskussion	77
5.3	LiF(100)	79
5.3.1	Methode und Ergebnisse	79
5.3.2	Diskussion	80
5.4	RbI(100) und RbBr(100)	81
5.5	BaF ₂ (111)	87
5.5.1	LEED-Experimente	87
5.5.2	Tensor-LEED-Analyse	89
5.5.3	Diskussion	94
5.6	CaF ₂ (111)	96
5.6.1	LEED-Experimente	96
5.6.2	Tensor-LEED-Analyse	97
5.6.3	Diskussion	101
5.7	SrF ₂ (111)	102
5.8	Diskussion	103
6	Optische Eigenschaften dünner molekularer Filme	107
6.1	Überblick	107
6.2	Beschreibung mit der dielektrischen Funktion	108
6.3	Beschreibung auf Grundlage der molekularen Lichtabsorption	114
6.3.1	Dynamische Dipol-Dipol-Kopplung - klassischer Ansatz	114
6.3.2	Dynamische Dipol-Dipol-Kopplung - quantenmechanischer Ansatz	118
7	Zur Struktur dünner molekularer Filme auf Isolatoroberflächen	127
7.1	Überblick	127
7.2	Das System CO ₂ /NaCl(100)	128
7.2.1	IR-Experimente	129
7.2.2	Potentialrechnungen	133
7.2.3	Spektrensimulationen	140
7.2.4	Diskussion	149
7.3	Das System CO ₂ /KCl(100)	149
7.3.1	Experimente	152
7.3.2	Potentialrechnungen	157

7.3.3 Monte-Carlo-Spektrensimulationen	164
7.3.4 Dichtefunktional-Rechnungen	176
7.3.5 Diskussion	181
7.4 Das System Acetylen/KCl(100)	184
7.4.1 Die Monolage Acetylen/KCl(100): Experimentelle Ergebnisse	185
7.4.2 Multilagen Acetylen/KCl(100): Experimentelle Ergebnisse	194
7.4.3 Koadsorption mit CO ₂	206
7.4.4 Potentialrechnungen	210
7.4.5 Cluster Hartree-Fock Rechnungen	221
7.4.6 Diskussion	234
7.5 Das System Acetylen/NaCl(100)	234
7.5.1 LEED- und PIRS-Experimente	236
7.5.2 Potentialrechnungen	238
7.5.3 Spektrensimulation	243
7.5.4 Diskussion	246
7.6 Zur Wasseradsorption auf Erdalkalihalogeniden	248
7.6.1 Wasser-Adsorption auf der BaF ₂ (111)-Oberfläche	248
7.6.2 Wasser-Adsorption auf der CaF ₂ (111)-Oberfläche	262
7.7 Diskussion	267
8 Ausblick	283
9 Anhang	285
9.1 Anhang A	285
9.2 Dank	288
9.3 Lebenslauf	289

1 Einleitung

Das Wachstum molekularer Filme auf Oberflächen ist ein Phänomen, das im Zusammenhang mit einer Vielzahl von Fragestellungen von wissenschaftlichem Interesse ist. Aufgrund der überragenden Bedeutung von Wasser (H_2O) für das Leben und das Klima auf unserem Planeten Erde nimmt hierbei die Untersuchung der Wechselwirkung von Wasser mit den Oberflächen organischer und anorganischer Materialien eine zentrale Sonderstellung ein [1–4].

An der beträchtlichen Anzahl von publizierten Arbeiten zur Adsorption von Wasser auf Oberflächen lässt sich allerdings nicht nur das große wissenschaftliche Interesse an diesem Forschungsobjekt ableiten. Das Studium dieser Literatur zeigt auch die volle Komplexität des Filmwachstums, die im Falle von H_2O in großen Teilen immer noch unverstanden ist. Bereits in der ersten Hälfte des 20. Jh. erkannten VONNEGUT und LANGMUIR dass die Struktur der ersten Moleküllagen für das Filmwachstum von entscheidender Bedeutung sind [1, 5, 6]. Es kann angenommen werden, dass letztere durch ein Wechselspiel von Molekül-Substrat und Molekül-Molekül-Wechselwirkung vorgegeben wird, die im Falle des polaren H_2O -Moleküls Wasserstoffbrückenbindungen mit den Nachbarmolekülen als auch mit dem Substrat beinhalten kann [1, 2]. Auch die Möglichkeit der teilweisen oder vollständigen Dissoziation der Wassermoleküle an Grenzflächen wird theoretisch in Betracht gezogen [7], ist experimentell allerdings schwer greifbar [8]. Zu den Schwierigkeiten der Charakterisierung von Wasserfilmen auf Oberflächen trägt ferner deren Beeinflussbarkeit durch Elektronen bei [9, 10], was bei der Anwendung elektronenspektroskopischer Methoden zur Strukturanalyse berücksichtigt werden muss. Des weiteren erschweren die starke Dynamik in Wasserschichten und die starke Kopplung zwischen den molekularen Freiheitsgraden die separate Untersuchung einzelner Aspekte der Wechselwirkung von Wasser mit Oberflächen. Hier kann es hilfreich sein, das Wachstum molekularer Filme auf Oberflächen anhand geeigneter Modellsysteme zu untersuchen, in denen diese einzelnen Aspekte gezielter erforscht werden können. Ein System dieser Art ist $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$, das als *Modellsystem der Physisorption* eines nichtpolaren Moleküls bei vernachlässigbarer Gitterfehlpassung mit dem Substrat gilt. Eine beträchtliche Anzahl von experimentellen und theoretischen Arbeiten liegt für dieses System mittlerweile vor, die einzelne Phasen des Schichtwachstums von

der Monomeradsorption bishin zum Festkörperwachstum beleuchten [11–19]. Ein wesentliches Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Fortführung dieser Untersuchungen mit Hilfe von experimentellen und theoretischen Methoden. Mit dem System CO_2 adsorbiert auf $\text{KCl}(100)$ wird untersucht, welchen Einfluss eine moderate Gitterfehlانpassung auf die strukturellen Eigenschaften des Adsorbatfilms nimmt. Das System $\text{CO}_2/\text{KCl}(100)$, das bereits im Vorfeld von HUSTEDT, TRAEGER und THOMAS experimentell mit Hilfe der Helium-Atomstrahlstreuung (HAS), Beugung langsamer Elektronen (LEED) und Polarisations-Infrarotspektroskopie (PIRS) untersucht worden war [19–21], wurde erneut mit LEED und PIRS experimentell und theoretisch mit Hilfe von Potentialrechnungen und *ab initio*-Methoden untersucht. Letztere geben detailliert Aufschluß über die Natur der Wechselwirkung eines CO_2 -Monomers mit der KCl -Oberfläche. In Einklang mit der experimentell ermittelten Gittersymmetrie einer $(6\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Einheitszelle wurde mit Hilfe der Potentialrechnungen die Struktur der ersten Lage $\text{CO}_2/\text{KCl}(100)$ bestimmt, die aufgrund der Gitterfehlانpassung der basalen Ebene von festem CO_2 mit der $\text{KCl}(100)$ -Oberfläche viel komplizierter ist als im System $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$. Die auf Grundlage dieses Strukturmodells berechneten IR-Spektren können die experimentell ermittelten IR-Spektren weitgehend erklären. Des weiteren wurde mit Hilfe der IR-Spektroskopie das Wachstum des 3D-Festkörpers auf der ersten Lage CO_2 auf $\text{KCl}(100)$ charakterisiert und dem Festkörperwachstum auf dem $\text{NaCl}(100)$ -Substrat vergleichend gegenübergestellt. Mit den Systemen $\text{C}_2\text{H}_2/\text{KCl}(100)$ und $\text{C}_2\text{H}_2/\text{NaCl}(100)$ wurde die Adsorption eines unpolaren Moleküls untersucht, das wie das Wassermolekül in der Lage ist, Wasserstoff-Brücken mit Nachbarmolekülen auszubilden. IR-spektroskopisch lässt sich dies anhand einer starken Rotverschiebung der ν_3 -Schwingungsmode gegenüber dem Gasphasen-Referenzwert ableiten. Mit PIRS und der quantitativen LEED-Strukturanalyse, der sog. I(V)-Analyse, gelingt die experimentelle Absolutbestimmung der Struktur der ersten Lage C_2D_2 auf $\text{KCl}(100)$. Vergleichbare Strukturanalysen sind bisher nur für einige wenige Physisorptionssysteme wie $\text{C}_2\text{D}_2/\text{MgO}(001)$, $\text{H}_2\text{O}/\text{MgO}(001)$ und $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$ publiziert [12, 22, 23]. Im System $\text{C}_2\text{H}_2/\text{KCl}(100)$ legt die Analyse der PIRS-Spektren im Bereich des Wachstums von Multilagen in Verbindung mit Monte Carlo Simulationen nahe, dass – wie bereits aus HAS-Experimenten bekannt [24, 25] – Acetylen auf der $\text{KCl}(100)$ -Oberfläche aufgrund einer nur geringen Gitterfehlانpassung in einem Lage-für-Lage- (FRANK-VON DER MERVE) Wachstumsmodus aufwächst. Jedoch geben die neuen Ergebnisse einen starken Hinweis auf das Vorliegen eines Polymorphismus der dünnen Filme [26]. Ferner geben die IR-Spektren von Acetylen in Koadsorption mit CO_2 auf der $\text{KCl}(100)$ -Oberfläche in Verbindung mit *ab initio*-Rechnungen Hinweise auf die Ausbildung von Wasserstoffbrücken

zwischen senkrecht orientierten Acetylen-Molekülen und Substrat-Anionen. Auf dem NaCl-Substrat führt das Filmwachstum von Acetylen wiederum durch das Vorliegen einer moderaten Gitterfehlانpassung mit dem Substrat zu komplizierteren Strukturen. Anknüpfend an die Arbeiten von DUNN et al. [27], PICAUD et al. [28] und GLEBOV [29,30] wurden im Rahmen dieser Arbeit weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Struktur und Deutung der IR-Spektren der ersten Adsorbatlage durchgeführt.

Schlussendlich wird das Wachstum dünner Wasserfilme auf der BaF₂(111)- und der CaF₂(111)-Oberfläche experimentell mit Hilfe der Helium-Atomstrahl-Streuung, FTIR-Spektroskopie und LEED untersucht. Die BaF₂(111)-Oberfläche besitzt eine nur geringe Gitterfehlانpassung zu hexagonalem Eis, weshalb dieses Substrat den oben erwähnten Überlegungen VONNEGUTS und LANGMUIRS zufolge für die Eiskernung ideal geeignet sein sollte. Jüngere experimentelle und theoretische Untersuchungen von EWING, SADCHENKO, NUTT und STONE widersprechen dem jedoch [31]. Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen HAS-Ergebnisse [32] sind im Lichte dieser Untersuchungen konsistent mit der Existenz einer hochgeordneten Bilage von Wasser auf der BaF₂(111)-Oberfläche, die mit (1×1)-Symmetrie kongruent zum Substrat aufwächst. Dabei scheint die erste Lage H₂O, die durch Beugungsbilder mit ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Symmetrie charakterisiert ist, weit stärker zum Substrat gebunden zu sein, als aus Potentialrechnungen [33–35] angenommen.

Teile des Inhalts der vorliegenden Arbeit lassen sich ferner in andere Kontexte eingliedern. Eine detaillierte Untersuchung der Struktur von Adsorbatsystemen beginnt mit der Strukturanalyse der reinen Substratoberfläche [36, 37]. Daher wurde auch im Rahmen dieser Arbeit das Programm der experimentellen Bestimmung der Struktur von reinen Isolatoreinkristalloberflächen mit Hilfe der Beugung langsamer Elektronen (LEED) fortgeführt – ein Gebiet, auf dem der Lehrstuhl Physikalische Chemie der Universität Magdeburg mittlerweile eine international anerkannte Spitzenposition einnimmt [38]. Untersucht wurden die (111)-Oberflächen der Erdalkalihalogenide BaF₂ und CaF₂ [39,40], die gegenwärtig noch um Untersuchungen der SrF₂(111)-Oberfläche erweitert werden [41]. Erneut untersucht wurde ferner die reine NaCl(100)-Oberfläche [42]. Aus der Messung von LEED I(V)-Kurven als Funktion der Temperatur war es für diese Alkalihalogenid-Oberfläche erstmals möglich, temperaturabhängig die mittleren Schwingungsamplituden der Ionen lagen- und elementspezifisch zu bestimmen. Gegenwärtig werden diese Experimente an den Substraten RbI, RbBr und RbF fortgeführt [41].

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit besteht darin, die Zusammenhänge zwischen Kristallstruktur und infrarotoptischen Eigenschaften dünner molekularer Filme herauszuarbeiten, die besonders im Zusammenhang mit der Untersuchung von Eis im extraterrestrischen Bereich immer wieder diskutiert werden. Ein nicht unwesentlicher Teil der kalten, interstellaren Materie liegt in Form von Eis vor, das sich neben H_2O überwiegend aus Molekülen wie CO und CO_2 zusammensetzt [43]. Das Eis ist gebunden in Kometen [44], findet sich jedoch auch auf den Oberflächen von interstellaren Staubpartikeln, die in erster Linie aus anorganischen Verbindungen wie Silikaten bestehen [45]. Acetylen als einer der einfachsten Kohlenwasserstoffe wird dabei als einer der Ausgangspunkte einer interstellaren Oberflächenchemie für die Synthese komplexer organischer Moleküle diskutiert [45, 46]. Experimentelle Informationen über die Struktur und Zusammensetzung von Eispartikeln erreichen die Erde vor allem in Form charakteristischer Infrarotabsorptionen in den Emissionsspektren von Sternen, in deren Umgebung sich die Eispartikel bilden. Einen wertvollen Beitrag zur Deutung der IR-Spektren leisten dabei Laborexperimente, in denen Eisfilme unter definierten Bedingungen präpariert und mit Hilfe der IR-Spektroskopie untersucht werden [43, 47–50]. Aus solchen Experimenten kann bei genauer Kenntnis der Schichtdicken im Prinzip die dielektrische Funktion der Eisfilme bestimmt werden, deren Kenntnis für die Analyse der IR-Daten extraterrestrischen Ursprungs notwendig sind. Dabei wurde vor allem anhand von CO - und CO_2 -Filmspektren das Auftreten einer höherfrequenten longitudinal optischen (LO) IR-Mode im Bereich der IR-aktiven Streckschwingung dieser Moleküle teilweise kontrovers diskutiert [47, 48, 51]. Ein Beitrag dieser Arbeit ist in diesem Zusammenhang die Modellierung des Tensors der dielektrischen Funktion von Eisfilmen auf Grundlage der Theorie der molekularen Lichtabsorption und der dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung. Dies ermöglicht es, die Bedingungen für das Auftreten einer LO Mode in den Filmspektren von kristallinem CO und CO_2 bzw. für ihr Fehlen in kristallinem C_2H_2 zu klären.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert: In Kapitel 2 werden die in dieser Arbeit angewendeten experimentellen Methoden samt den Versuchsaapparaturen erläutert, in Kapitel 3 die theoretischen Methoden. Kapitel 4 gibt einen Überblick über die physikalischen Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Substrate und Adsorbate, ehe in Kapitel 5 auf die Ergebnisse zur Struktur reiner NaCl -, LiF -, RbI -, RbBr -, BaF_2 -, CaF_2 und SrF_2 -Oberflächen eingegangen wird. In Abschnitt 6 werden Methoden zur Modellierung von IR-Spektren molekularer Filme vorgestellt. Kapitel 7 befasst sich schließlich mit den strukturellen und

optischen Eigenschaften dünner molekularer Filme aus CO_2 , C_2H_2 bzw. C_2D_2 sowie H_2O . Eine Zusammenfassung wesentlicher Ergebnisse dieser Arbeit findet sich in Abschnitt 7.7. Einen Ausblick auf mögliche weitere Untersuchungen gibt Kapitel 8.

2 Experimentelle Methoden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende experimentelle Methoden eingesetzt:

- Beugung langsamer Elektronen (LEED)
- Polarisationsabhängige Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (PIRS)
- Helium-Atomstrahlstreuung (HAS)

HAS-Experimente wurden an der Apparatur HELIOS durchgeführt, die im Verlauf dieser Arbeit im Max-Planck-Institut für Strömungsforschung in Göttingen abgebaut und im Chemischen Institut der Universität Magdeburg wieder aufgebaut wurde.

LEED-Experimente wurden sowohl in der Apparatur HELIOS als auch in der Apparatur GÜNTHER (Abb. 2.1 und 2.2) durchgeführt, die in [36] bereits ausführlich beschrieben wurde. Auch diese Apparatur wurde im Verlauf dieser Arbeit vom Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie in Hannover ins Chemische Institut der Universität Magdeburg umgezogen. PIRS-Experimente wurden ausschließlich in Apparatur GÜNTHER durchgeführt.

2.1 Filmpräparation im UHV

Die Präparation sowie die Untersuchung reiner Oberflächen und das Wachstum dünner molekularer Filme muss im Ultrahochvakuum (UHV) bei einem Basisdruck um 10^{-10} mbar vorgenommen werden, da eine Oberfläche nur unter solchen Verhältnissen über einen genügend langen Zeitraum in einem definierten Zustand gehalten werden kann. Bei Raumtemperatur besitzt das Restgas unter diesen Bedingungen eine Teilchenzahldichte von 2×10^6 Teilchen pro cm^3 und es treffen pro cm^2 und Sekunde ca. 3×10^{10} Teilchen auf eine Probenoberfläche¹. Letztere besitzt typischerweise 4×10^{14} Einheitszellen je cm^2 . Selbst wenn alle aus dem Restgas auf die Oberfläche treffenden Teilchen auf dieser haften bleiben (Haftwahrscheinlichkeit $S = 1$), so dauert es ca 10^4 Sekunden – die Zeitskala typischer

¹Die Anzahl der Teilchen, die pro Zeit und pro Flächeneinheit auf die Oberfläche treffen, ergibt sich aus der kinetischen Gastheorie zu $N = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T_{Gas}}}$, wobei p der Druck des Restgases, m die Masse der Gasteilchen und T_{Gas} die Temperatur des Restgases ist.

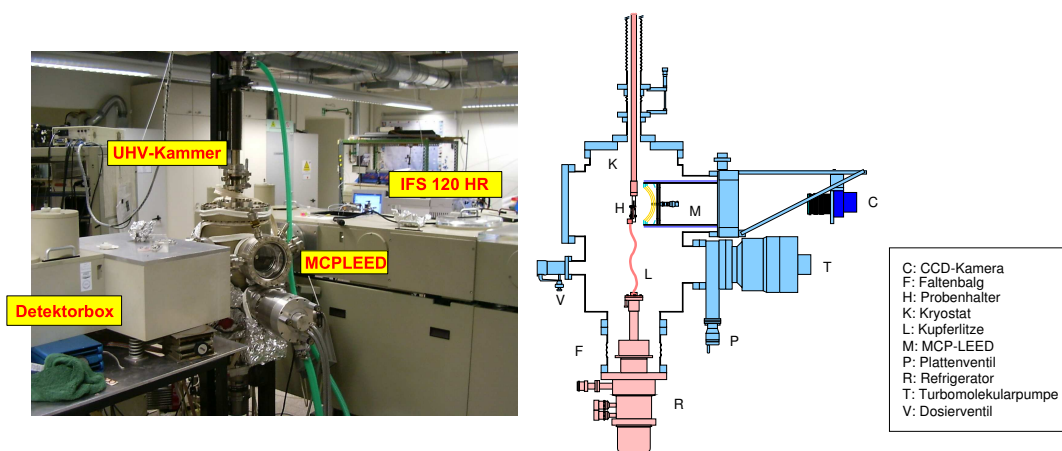


Abb. 2.1: Links: UHV-Kammer mit MCPLEED angekoppelt an das Bruker IFS 120HR FTIR-Spektrometer (vergleiche auch Abb. 2.2). Rechts: Querschnitt durch die Apparatur GÜNTHER mit MCPLEED-System und angebauter CCD-Kamera.

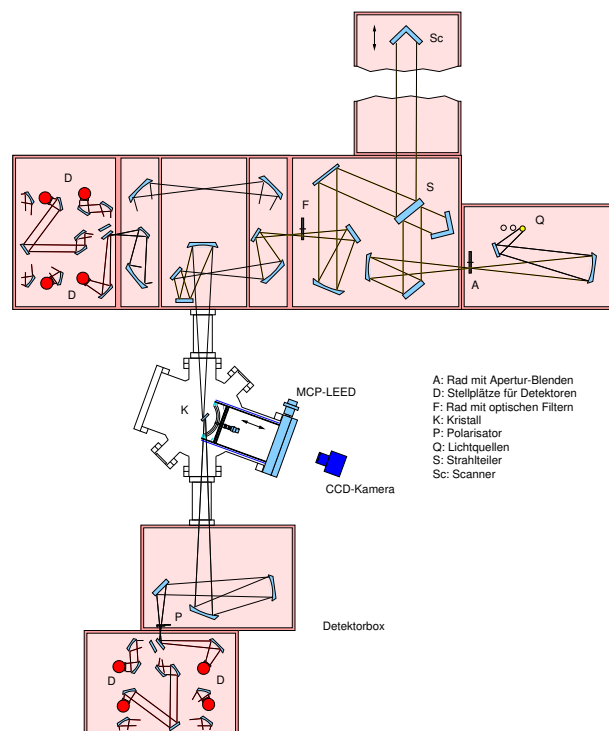


Abb. 2.2: UHV-Apparatur GÜNTHER, angekoppelt an das Bruker IFS120 HR Michelson Interferometer.

Oberflächenexperimente – bis die Oberfläche mit einer Monolage des Restgases bedeckt ist.

Abb. 2.1 zeigt einen Querschnitt durch die Vakuumapparatur GÜNTHER. Das Vakuum wird mit einer Turbomolekularpumpe (Leybold, Turbovac 360) erzeugt, wobei das Vorvakuum von einer doppelstufigen Drehschieberpumpe (Firma Edwards) hergestellt wird. Die Messung des Druckes in der UHV-Kammer erfolgt mit einem Ionisationsmanometer, das auf Stickstoffgas kalibriert ist. Andere Gase besitzen eine andere Ionisationswahrscheinlichkeit relativ zu der von N_2 , wohin gehend alle Druckangaben in dieser Arbeit korrigiert wurden.

Die Herstellung definierter Oberflächen von Ionenkristallen wurde im Rahmen dieser Arbeit durch Spaltung entweder in trockener Stickstoffatmosphäre oder direkt im Vakuum vorgenommen².

Zur Präparation dünner molekularer Filme muss der Probenkristall gekühlt werden³. Die Kühlung der Probe geschieht in der in Abb. 2.1 dargestellten Apparatur mit Hilfe einer periodisch arbeitenden Kältemaschine nach dem GIFFORD-MCMAHON-Verfahren [52]. Dazu wird der Kaltkopf über eine Kupferlitze mit dem Probenhalter verbunden, wodurch am Probenhalter Temperaturen um 20 K erzielt werden können. Höhere Temperaturen werden durch Gegenheizen mit einer elektrisch isolierten Wolfram-Heizwendel am Probenhalter eingestellt. Der Heizstrom wird durch einen PID-Regler gesteuert, sodass beliebige Temperaturen mit einer relativen Stabilität von 0.1 K eingestellt werden können. Die Temperaturmessung erfolgt mit Hilfe einer am Probenhalter befestigten Siliziumdiode (Firma LakeShore). Der maximale Fehler der Temperaturmessung beträgt ± 1 K [36].

Das Wachstum der Filme erfolgt durch Adsorption aus der Gasphase. Dazu wird das Probengas über ein Dosierventil V (Abb. 2.1) integral in die UHV-Kammer eingelassen. Während des Filmwachstums kann die Zusammensetzung der Gasphase mit Hilfe eines Quadrupol-Massenspektrometers (Firma Balzers) kontrolliert werden.

2.2 Polarisations Infrarot-Spektroskopie (PIRS)

2.2.1 Messprinzip und experimentelle Realisierung

Infrarot-Spektroskopie an Oberflächen ist eine verbreitete Methode zur chemischen Analyse und strukturellen Charakterisierung von Filmstrukturen [53, 54].

²Die Flächen, entlang derer ein Ionenkristall gespalten werden kann, werden in Kapitel 4 beschrieben.

³Siehe hierzu die Ausführungen in Abschnitt 7.1 auf Seite 127

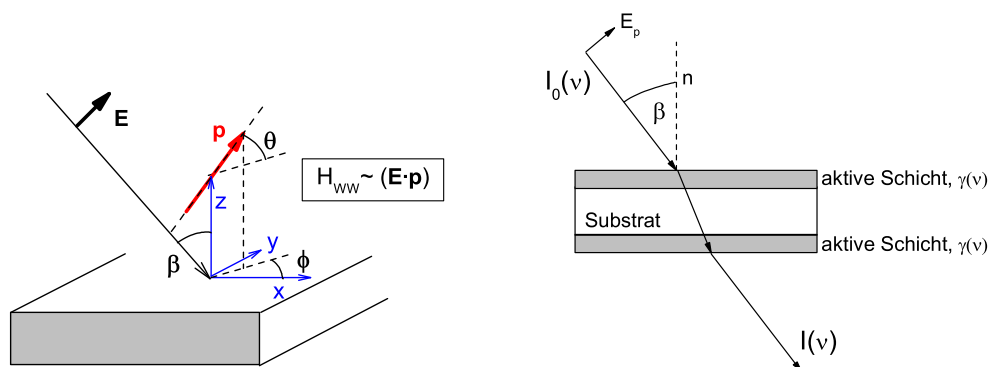


Abb. 2.3: Links: Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit einem Dipolmoment auf einer Oberfläche. Rechts: Absorption elektromagnetischer Strahlung bei der Transmission eines Einkristalls (Substrat), dessen Oberflächen mit absorbierenden Schichten bedeckt sind (Absorptionskoeffizient $\gamma(\nu)$). Dargestellt ist der Fall von p-polarisierter Strahlung, bei der der elektrische Feldvektor E_p in der sagitalen Ebene oszilliert, die durch die Oberflächennormale n und den Einfallsvektor des IR-Lichts definiert ist.

Sie basiert auf dem allgemeinen Prinzip der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie über das Skalarprodukt des Vektors des elektrischen Feldes \vec{E} der Lichtwelle und dem induzierten Dipolmoment \vec{p} eines Moleküls (siehe Abb. 2.3, linkes Diagramm). Als Folge dieser Kopplung kommt es zu frequenzabhängigen Absorptionen von elektromagnetischer Strahlung, die für die Natur der adsorbierten Moleküle und ihren Bindungszustand jeweils charakteristisch sind. Die unterschiedlichen Techniken der Infrarotspektroskopie an Oberflächen sind in der Literatur ausführlich beschrieben [53–55]. Während an Metallen ausschließlich IR-Spektroskopie in Reflexionsgeometrie möglich ist (IRRAS, *infrared reflection-absorption spectroscopy*), bietet sich für Ionenkristalle, die im Spektralbereich des mittleren Infrarot weitgehend transparent sind, die Infrarot-Spektroskopie in Transmissionsgeometrie an. Bei dieser Technik durchstrahlt das IR-Licht das Substrat, dessen Oberflächen mit einer *aktiven Schicht* bedeckt seien (rechtes Diagramm in Abb. 2.3). Die aktiven Schichten besitzen einen frequenzabhängigen Transmissionskoeffizienten $T(\nu)$, der durch Messung des Transmissionspektrums experimentell zugänglich wird. Dazu wird das Transmissionspektrum des bedeckten Substrats durch das Referenzspektrum des reinen Substrats dividiert. Die im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen IR-Experimente wurden mit einem Michelson-Interferometer vom Typ Bruker IFS 120 HR durchgeführt, das über eine externe evakuierbare Detektorbox verfügt. Das Interferometer wird von WET-

Komponente	Spektralbereich [cm ⁻¹]
<i>Lichtquellen</i>	
Globar (MIR)	100 - 5000
Wolframlampe (NIR)	3000 - 25000
<i>Strahlteiler</i>	
Ge auf KBr (MIR)	400 - 4800
Si auf CaF ₂ (MIR/NIR)	1000 - 10000
<i>Detektoren</i>	
MCT (MIR)	450 - 6000
InSb (MIR/NIR)	1850 - 9000

Tab. 2.1: Emissionsbereiche von Lichtquellen, Transmissionsbereiche von Strahlteilern und Empfindlichkeitsbereiche von Detektoren, wie sie im Rahmen dieser Arbeit in PIRS-Experimenten eingesetzt wurden. Alle Angaben nach [56]

TER ausführlich beschrieben [57]. Der gegenwärtige Aufbau ist in Abb. 2.2 dargestellt und zeigt die Ultrahochvakuumapparatur GÜNTHER angekoppelt an das Interferometer. Die gesamte Optik ist auf einen Druck von 10^{-2} mbar evakuierbar. KBr-Fenster im Strahlengang zwischen Optik, UHV-Kammer und Detektorbox trennen die Vakuumbereiche der UHV-Kammer und des Spektrometers ab. Abgestimmt auf den Bereich des mittleren Infrarot wurden IR-Spektren entweder mit einem InSb-Detektor in Kombination mit einem CaF₂-Strahlteiler oder einem MCT-Detektor in Kombination mit einem KBr-Strahlteiler durchgeführt (siehe Tab. 2.1).

Das Messprinzip des Michelson-Interferometers ist z. B. in [58] ausführlich beschrieben. Es beruht auf der Interferenz des von der Lichtquelle Q emittierten Infrarotlichts am Strahlteiler S (siehe Abb. 2.2), wobei eine Teilwelle am beweglichen Spiegel (Scanner S_c), die andere an einem ortsfesten Spiegel zuvor reflektiert wird. Abhängig von der Position des Scanners besitzen die Teilwellen Phasenverschiebungen zueinander, die für die jeweiligen Wellenlängen des IR-Lichts unterschiedlich sind. In der Konsequenz ist die am Detektor D gemessene Intensität eine Funktion der Scannerposition $I(x_{S_c})$ bzw. der Zeit ($I(t)$), wenn der Scanner mit konstanter Geschwindigkeit v_{S_c} bewegt wird. Aus der Fouriertransformation des Interferogramms $I(t)$ ergibt sich dann das Spektrum $I(\nu)$. In

der IR-Spektroskopie werden Spektren häufig als Funktion der Wellenzahl

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.1)$$

angegeben, wobei λ die Wellenlänge ist. Die endliche Strecke Δx_{sc} sowie die endliche Abtastfrequenz ν_B (*Beat frequency*) des Detektors beschränken das Auflösungsvermögen des aus der Fouriertransformation erhaltenen Spektrums. Das maximale Auflösungsvermögen des IFS120 HR ist durch dessen Spiegelweg von 2.5 Metern auf 0.002 cm^{-1} begrenzt. Die Abtastfrequenz ergibt sich aus der Messung der Nulldurchgänge des Interferogramms eines modenstabilisierten He-Ne-LASERS (Wellenlänge 632.8 nm), das die Intensitätsmessung triggert und gleichzeitig zur Frequenzkalibrierung dient. Aus der Wellenlänge des He-Ne-LASERS folgt bedingt durch *Aliasing* die sog. Nyquist-Grenze von ca. 15800 cm^{-1} , die der maximalen Bandbreite des Interferometers entspricht.

2.2.2 Integrale Absorption, A_s/A_p -Verhältnis

Eine wichtige experimentelle Messgröße ist die integrale Absorption einer Infrarotbande, die in der Einheit 1 cm^{-1} angegeben wird. Die integrale Absorption $A_{i,int}$ hängt von der Anzahldichte N_m der induzierten Dipolmomente, der Orientierung des Vektors des anregenden elektrischen Feldes \vec{E} , $\vec{e} = \frac{\vec{E}}{|\vec{E}|}$, und dem zugehörigen Absorptionsquerschnitt σ eines einzelnen Dipols ab [19, 36, 59]:

$$A_{i,int} = \sigma \frac{N_m}{\cos \beta} \left[\frac{1}{2} (\epsilon_x^2 + \epsilon_y^2) \cos^2 \phi + \epsilon_z^2 \sin^2 \vartheta \right] \quad (2.2)$$

Dabei gilt das in Abb. 2.3 (linkes Diagramm) vereinbarte Koordinatensystem. Diese Beziehungen sind allerdings nur dann streng gültig, wenn die Wechselwirkungen zwischen benachbarten Dipolen vernachlässigt werden können (sogenanntes *oriented gas model*). Im Falle von Monoschichten gleichartiger Moleküle liegen in aller Regel jedoch Kopplungen von induzierten Dipolmomenten vor (dynamische Dipol-Dipol-Kopplung), die eine Auswertung experimenteller Spektren mit Hilfe von Spektrensimulationen erforderlich machen. Diese Methoden werden unten in Kapitel 6 besprochen.

Das IFS120 HR verfügt über einen Polarisator P zur polarisationsabhängigen Messung von IR-Spektren. Ein Polarisationswinkel von $\delta=90^\circ$ (p-Polarisation) selektiert den Anteil der elektromagnetischen Strahlung, deren elektrische Feldvektoren sagittal orientiert sind (siehe Abb. 2.3), während ein Polarisationswinkel von

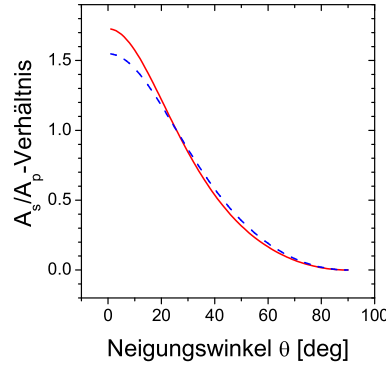


Abb. 2.4: A_s/A_p -Verhältnis als Funktion des Neigungswinkels eines isolierten Übergangsdipolmomentes relativ zur Oberfläche, berechnet anhand von Gl. 2.3 für $\beta = 50^\circ$ (rot) sowie für $\beta = 45^\circ$ (blau gestrichelt) und einen Brechungsindex von $n = 1.47$ (KCl).

$\delta=0^\circ$ (s-Polarisation) die Anteile parallel zur Oberfläche erfasst⁴. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, anhand p- und s-polarisierter Spektren auf die *Orientierung* von induzierten Dipolmomenten aus den zugehörigen IR-Absorptionen zu schließen. Die Messgröße ist das sogenannte A_s/A_p -Verhältnis, d.h. der Quotient aus der integralen Absorption einer IR-Bande in s- bzw. p-Polarisation. Für dieses Verhältnis leitet KAMPSHOFF [59] aus den Fresnelschen Formeln eine Beziehung ab, in der abgesehen vom Neigungswinkel θ eines induzierten Dipolmoments relativ zur Oberfläche der Brechungsindex des Substrats n und der Einfallswinkel β des Infrarotstrahls relativ zur Oberflächennormalen eingeht:

$$\frac{A_s}{A_p} = \frac{p_1 (q_1 + q_2)}{q_1 (p_1 + p_2)} \cdot \frac{0.5 \cos^2 \vartheta}{\sin^2 \vartheta \sin^2 \beta + 0.5 q_2 \cos \beta \cos^2 \vartheta} \quad (2.3)$$

Dabei ist $p_1 = q_1 = \cos \beta$, $p_2 = n \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \beta}{n^2}}$ und $q_2 = \frac{\sqrt{1 - \frac{\sin^2 \beta}{n^2}}}{n}$.

KAMPSHOFF hat Gl. 2.3 für Oberflächen mit vierzähliger Rotationssymmetrie und der Annahme von Domänengleichverteilung abgeleitet. Offenbar ist das A_s/A_p -Verhältnis unter diesen Bedingungen nicht von der azimutalen Orientierung (Winkel ϕ in Abb. 2.3) des Dipolmoments abhängig. Eine analoge Betrachtung für eine Oberfläche mit einer dreizähligen Drehachse, wie z.B. die

⁴Die Bezeichnung s- und p-Polarisation ist historisch gewachsen. Nach BORN [60] ist es üblich, die Polarisationsrichtung durch die Richtung des Vektors des magnetischen Feldes s (senkrecht) oder p (parallel) zu charakterisieren, obgleich das elektrische Feld der Lichtwelle für die Wechselwirkung mit der Materie maßgeblich ist.

(111)-Oberfläche von CaF_2 , führt ebenfalls zur obigen Beziehung für das A_s/A_p -Verhältnis.

Vorgreifend auf die in Abschnitt 6.3 dargestellte Theorie der molekularen Lichtabsorption seien bereits an dieser Stelle einige Zusammenhänge zwischen experimentell bestimmbar spektroskopischen Größen und elementaren Eigenschaften von Molekülen gegeben. Der in Experimenten bestimmbar absolute Absorptionsquerschnitt σ_i der einer g_i -fach entarteten fundamentalen Schwingungsmode i zugeordneten IR-Absorption wird üblicherweise in der Einheit

$$1 \text{ dark} = 10^3 \text{ cm mol}^{-1}$$

angegeben. Für Moleküle in der Gasphase mit beliebiger Orientierung gilt [61]

$$\sigma_i = \frac{N_A \pi}{3c^2} g_i \left(\frac{\tilde{\nu}_i}{\omega_i} \right) \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)^2 \quad (2.4)$$

Dabei ist c die Lichtgeschwindigkeit und N_A die Avogadro-Zahl. $\tilde{\nu}_i$ ist die beobachtete Wellenzahl der Fundamentalschwingung, wogegen ω_i die Wellenzahl der harmonischen Grundschwingung ist. Die Größe $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)$ ist die Ableitung des induzierten Dipolmoments nach der (massengewichteten) Normalkoordinate Q_i der Schwingungsmode. Die Größe $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)$ wird häufig durch die Schwingungspolarisierbarkeit α_{vib} ausgedrückt [62]. Es gilt

$$\alpha_{vib} = \frac{\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)^2}{(2\pi c \tilde{\nu}_i)^2} \quad (2.5)$$

Schwingungspolarisierbarkeiten werden üblicherweise entweder in \AA^3 oder in cm^3 angegeben. Für Moleküle mit definierter Orientierung ist der Absorptionsquerschnitt in Gl. 2.4 mit dem Faktor drei zu multiplizieren.

2.3 Beugung langsamer Elektronen (LEED)

2.3.1 Messprinzip

Die Beugung langsamer Elektronen (low-energy electron diffraction, LEED) gehört zu den wichtigsten experimentellen Methoden der Oberflächenphysik [63,64]. LEED-Beugungsbilder erlauben in vielen Fällen eine schnelle qualitative Charakterisierung von Oberflächen hinsichtlich ihrer Orientierung, langreichweitigen Ordnung bzw. ihrer 2D-Gittersymmetrie. LEED basiert auf der Wellennatur des

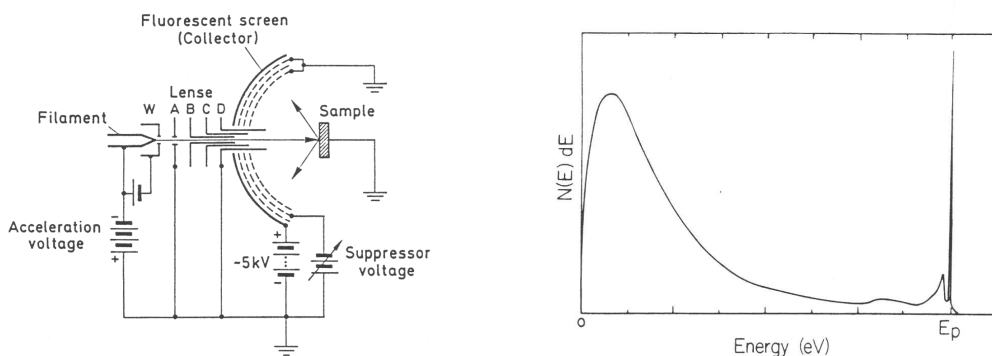


Abb. 2.5: Links: Prinzipieller Aufbau eines LEED-Experiments mit konventioneller LEED-Optik bestehend aus Elektronenkanone, Probenkristall, Gittersystem und Schirm. Die Abbildung wurde [65] entnommen. Rechts: Energieverteilung der rückgestreuten Elektronen im LEED-Experiment nach [66]. Elastisch gestreute Elektronen besitzen die kinetische Energie E_p der Primärelektronen.

Elektrons, die von DE BROGLIE postuliert und von DAVISSON und GERMER experimentell nachgewiesen wurde [67]. Demzufolge besitzt ein Elektron mit Impuls \vec{p} einen Wellenvektor \vec{k} gemäß der Beziehung

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \quad (2.6)$$

Das Messprinzip ist in Abb. 2.5 schematisch dargestellt. Ein fokussierter Elektronenstrahl definierter Energie trifft auf die Probenoberfläche, an der ein Teil der Elektronen zurückgestreut wird. Wie aus dem rechten Diagramm in Abb. 2.5 ersichtlich ist, sind nur wenige Prozent der rückgestreuten Elektronen elastisch gestreute Elektronen, der überwiegende Teil sind Sekundärelektronen [64]. Letztere werden durch ein System von sphärischen Gittern, von welchem eines auf negativem Potential liegt, herausgefiltert. Nur die elastisch gestreuten Elektronen besitzen eine kinetische Energie, die groß genug ist, um die Gitter passieren zu können. Diese Elektronen werden dann durch ein positives Potential auf den Phosphorschirm beschleunigt, auf dem schließlich das Beugungsbild der Oberfläche sichtbar wird.

Besondere Maßnahmen sind nötig, damit LEED an Isolatoroberflächen möglich ist. Die Primärelektronenströme bei LEED-Experimenten an Metallen liegen typischerweise im μA -Bereich. Um die Aufladung der Probe während des LEED-Experimentes zu verhindern, sind bei einem Isolator Primärströme im nA-Bereich nötig, weshalb eine nachträgliche Verstärkung des Beugungsbildes mit Hilfe von Kanalplatten (*Micro-Channelplates*) notwendig ist.

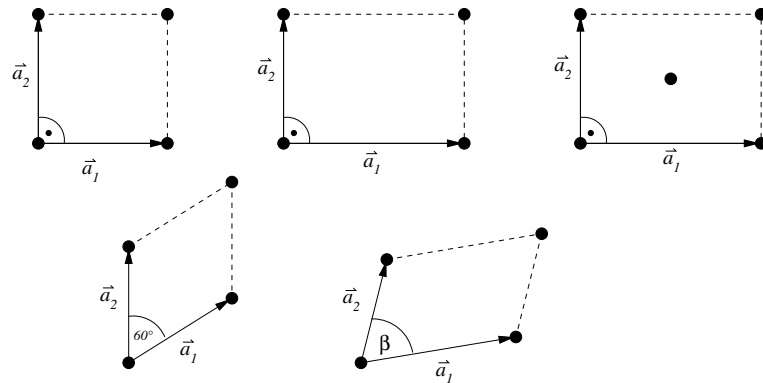


Abb. 2.6: Die fünf zweidimensionalen Bravais-Gitter.

Experimentelle Realisierung

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete MCPLEED der Firma Omicron (siehe Abb. 2.1) sowie das nachgeschaltete Bilddatenerfassungssystem wurde in [36] ausführlich beschrieben. Es besteht aus einer für astronomische Applikationen entwickelten Digitalkamera, die eine nominelle Auflösung von 4096 Graustufen bei einer Bildgröße von 768×512 Pixeln besitzt. Die Bildaufnahme wird von einem Messprogramm auf Grundlage der Programmiersprache LabVIEW gesteuert, das die Datenaufnahme und die Funktion der LEED-Optik koordiniert. Bezüglich der weiteren Verarbeitung der Bilddaten, insbesondere der Integration von Beugungsreflexen, sei auf [36] verwiesen.

Das MCPLEED wurde überwiegend in der UHV-Apparatur GÜNTHER zu Beugungsexperimenten eingesetzt. Ein Schnitt durch die Vakuumkammer ist in Abb. 2.1 (rechtes Diagramm) dargestellt.

Direkte Informationen aus LEED-Experimenten

Experimentelle Informationen aus LEED-Experimenten können zunächst direkt durch Inspektion des Beugungsbildes von einer Oberfläche erhalten werden. Bei Vorliegen einer geordneten Oberfläche besteht es aus einer Anordnung von scharfen Beugungsreflexen unterschiedlicher Intensität auf einem periodischen Gitter. Dieses reziproke Gitter ist eine direkte Folge der Auswahlregel für die Winkel, unter denen Elektronen an einer periodischen Oberfläche mit Translationssymmetrie gestreut werden (Laue-Bedingung) und folgt aus einer kinematischen Betrachtung des einfachen Streuprozesses an der Oberfläche unter Beachtung des Energie- und Impulserhaltungssatzes [68].

Die Translationssymmetrie in zwei Dimensionen wird durch die fünf zweidimen-

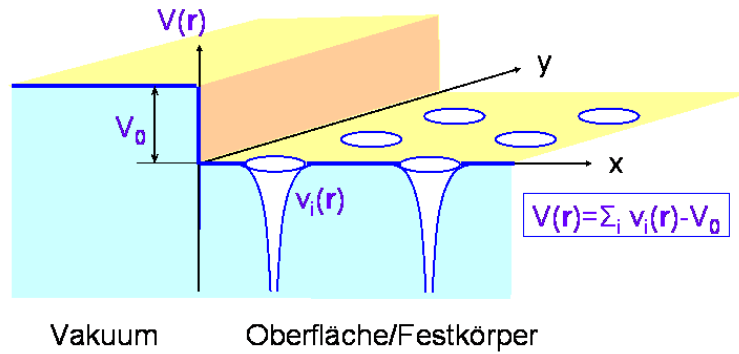


Abb. 2.7: Muffin-Tin-Modell der Grenzfläche Vakuums-Festkörper in LEED I(V)-Analysen nach [63].

sionalen Bravais-Gitter (Abb. 2.6) beschrieben, die durch zwei primitive Gittervektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 aufgespannt werden. Durch Translation um einen direkten Gittervektor

$$\vec{g}_{mn} = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2; \quad m, n \in \mathbb{Z} \quad (2.7)$$

wird die in zwei Dimensionen als unendlich ausgedehnt angenommene Oberfläche in sich selbst überführt. Das zugehörige reziproke Gitter ist ebenfalls ein Bravais-Gitter. Dieses wird durch die reziproken Gittervektoren

$$\begin{aligned} \vec{a}_1^* &= \frac{2\pi}{a_{1x}a_{2y} - a_{1y}a_{2x}} \begin{pmatrix} a_{2y} \\ -a_{2x} \end{pmatrix} \\ \vec{a}_2^* &= \frac{2\pi}{a_{1x}a_{2y} - a_{1y}a_{2x}} \begin{pmatrix} -a_{1y} \\ a_{1x} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.8)$$

aufgespannt. Ein beliebiger reziproker Gittervektor ergibt sich wiederum als Linearkombination

$$\vec{g}_{hk}^* = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^*; \quad h, k \in \mathbb{Z}. \quad (2.9)$$

Ein Elektron, charakterisiert durch seine Energie E und seinen Wellenzahlvektor \vec{k}_i , wird an einer periodischen Oberfläche im Fall der elastischen Streuung in

diskrete Richtungen gestreut, die durch die Wellenvektoren

$$\vec{K}_{\vec{g}^*}^{\pm} = \begin{pmatrix} \pm \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0) - g_y^{*2} - g_z^{*2}} \\ k_{iy} + g_y^* \\ k_{iz} + g_z^* \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

charakterisiert sind. Dabei bezeichnet das Symbol '+' den Fall der Vorwärtsstreuung, das Symbol '-' entsprechend den Fall der Rückwärtsstreuung. Die positive x -Richtung ist – konform mit der in der Literatur der Elektronenbeugung üblichen Konvention – antiparallel zur Oberflächennormalen [63]. V_0 bezeichnet ein im Kristall wirksames sogenanntes Inneres Potential (siehe Abb. 2.7). Das Innere Potential im Festkörper wird häufig als komplex angenommen, der Imaginärteil V_{0i} wird als Optisches Potential bezeichnet. Die Annahme eines komplexen Inneren Potentials impliziert einen komplexen Wellenvektor im Kristall und damit Extinktion der Wellenfunktion des LEED-Elektrons infolge inelastischer Streuung.

Bei senkrechtem Einfall des Elektronenstrahls auf eine geordnete Oberfläche spiegelt das Beugungsbild nicht nur deren Translationssymmetrie wider, sondern besitzt auch alle ihre Punkt- bzw. Raumsymmetrieeigenschaften wie Rotations-symmetrie, Spiegelsymmetrie oder Gleitspiegelsymmetrie. Letztere führt in Beugungsbildern zu charakteristischen Reflexauslöschungen [68]. Adsorbate liegen auf geordneten Oberflächen häufig gleichverteilt in Form inäquivalenter Domänen vor. Als Konsequenz der Überlagerung der Beugungsbilder von allen Adsorbatdomänen ist in diesem Fall die Symmetrie des Beugungsbildes meist größer als die der einzelnen Adsorbateinheit.

Im Zusammenhang mit geordneten Adsorbatstrukturen und Oberflächenrekonstruktionen sei auf die unterschiedlichen Nomenklaturen von Überstrukturen hingewiesen. Am weitesten verbreitet ist die Notation von WOOD [63,69], die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wird. Sie beschreibt den Zusammenhang zwischen Überstrukturgitter und Substratgitter durch die Zeichenkombination $(b_1 \times b_2)R\phi$, womit ausgedrückt wird, dass die beiden Gittervektoren der Überstruktur den b_1 - bzw. b_2 -fachen Betrag der beiden Substrat-Gittervektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 besitzen. Einer der beiden Gittervektoren der Überstruktur schließt mit \vec{a}_1 den Winkel ϕ ein.

2.3.2 I(V)-Analyse

Die Informationen, die aus LEED-Experimenten an Oberflächen gewonnen werden können, beschränken sich nicht nur auf deren Symmetrie-Eigenschaften. Variiert man in einem LEED-Experiment die Energie der Elektronen, so beobachtet

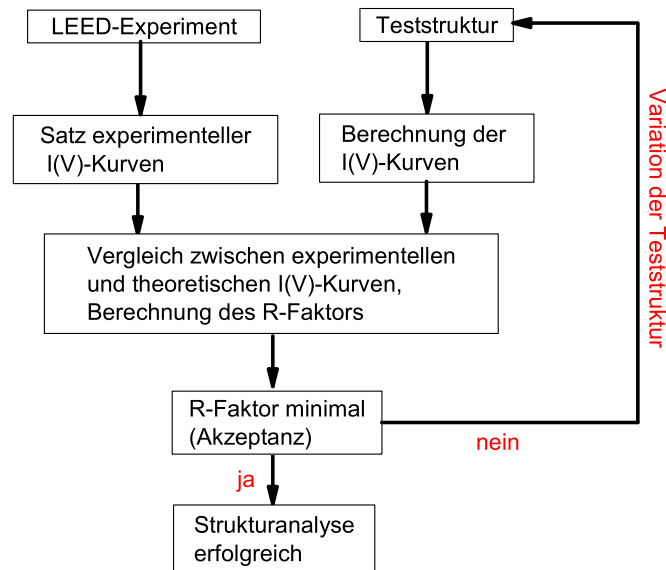


Abb. 2.8: Prinzip der $I(V)$ -Analyse zur Bestimmung der Struktur von Oberflächen aus energieabhängigen Reflexintensitäten.

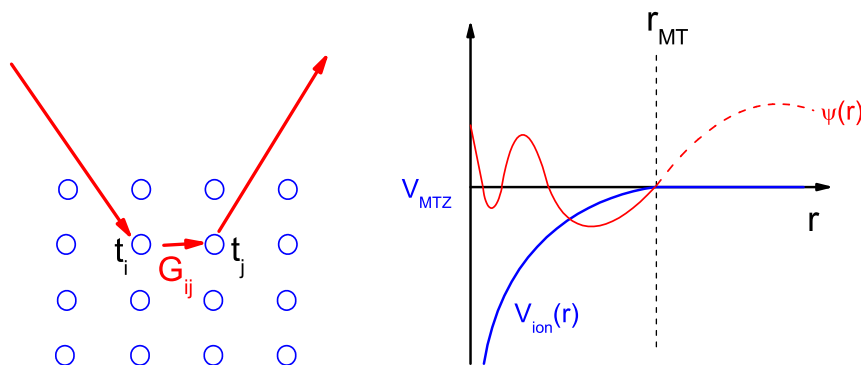


Abb. 2.9: Links: Veranschaulichung der Beschreibung von Mehrfachstreuung am Kristall durch atomare T-Matrizen t_i und Greensche Funktionen G_{ij} nach Gl. 2.15. Rechts: Bedeutung des Muffin-Tin-Radius r_{MT} bei der Berechnung von Streuphasen aus dem Muffin-Tin-Potential (blau). Bei $r = r_{MT}$ wird die Wellenfunktion des am Rumpfpotential gestreuten LEED-Elektrons (rot, mit durchgehender Linie dargestellt) stetig und differenzierbar an die Wellenfunktion des sich kräftefrei bewegenden LEED-Elektrons (rot, gestrichelt dargestellt) angehängt.

man charakteristische Änderungen der Intensitäten der Beugungsreflexe. Die Reflexintensitäten als Funktion der Elektronenenergie werden in der Literatur als I(V)-Kurven bezeichnet. Aus der Analyse der I(V)-Kurven mit Hilfe der sogenannten dynamischen Beugungstheorie ist prinzipiell eine Bestimmung der Oberflächenstruktur möglich [64, 70, 71], sie erfordert allerdings einen beträchtlichen Aufwand in der Datenauswertung, der nur numerisch mit Hilfe von Computern zu bewältigen ist. Das Prinzip der I(V)-Analyse ist in Abb. 2.8 schematisch dargestellt. Aus einem Satz experimenteller I(V)-Kurven kann nicht direkt auf die Oberflächenstruktur zurückgerechnet werden⁵. Daher muss eine Teststruktur in einem Optimierungsverfahren so lange variiert werden, bis die aus ihr berechneten I(V)-Kurven mit den experimentellen I(V)-Kurven gut übereinstimmen. Als quantitatives Maß der Übereinstimmung definiert man einen sogenannten *Reliability Factor* oder kurz R-Faktor. In der Literatur sind verschiedene R-Faktoren beschrieben, der zuverlässigste R-Faktor ist derjenige von PENDRY, R_p [63, 72]:

$$R_p = \frac{\int (Y_{th} - Y_{expt}) dE}{\int (Y_{th} + Y_{expt}) dE} \quad (2.11)$$

$$Y(E) = \frac{L}{1 + V_{0i}^2 L^2} \quad (2.12)$$

$$L(E) = \frac{I'(E)}{I(E)} \quad (2.13)$$

R_p vergleicht die absolute Differenz von modifizierten logarithmischen Ableitungen Y_{expt} , Y_{th} aus experimentellen und theoretischen I(V)-Kurven. Mit der Definition eines R-Faktors wird das Problem der LEED-Strukturanalyse aus mathematischer Sicht ein Optimierungsproblem in einem vieldimensionalen Parameterraum: Gesucht werden diejenigen Strukturparameter, unter denen der R-Faktor minimal wird.

Die Theorie der I(V)-Analyse ist in der Literatur ausführlich beschrieben [63, 64, 70, 71]. Sie gibt die quantenmechanische Beschreibung des Streuprozesses eines Elektrons am Kristall unter Berücksichtigung von Mehrfachstreuprozessen. Letzterer wird auf Einzelstreuprozesse an Ionen und die kräftefreie Bewegung des Elektrons im als konstant angenommenen Potential zwischen den Ionen zurückgeführt (vgl. Abb. 2.7). Das zentrale Konzept ist das von BEEBY [73] eingeführte Konzept der T-Matrix, die die Wahrscheinlichkeitsamplitude bestimmt, mit der

⁵Das Beugungsbild im LEED-Experiment enthält nicht die volle Information über die Wellenfunktion des rückgestreuten Elektrons. Die Reflexintensität ist ein Maß für das Amplitudenquadrat, wogegen die Phaseninformation verloren geht.

ein einfallendes Elektron, beschrieben durch eine ebene Welle $|\vec{k}_i\rangle$, in eine ebene Welle $|\vec{k}_f\rangle$ gestreut wird. Die Wellenfunktion des gestreuten Elektrons ergibt sich aus der Superposition dieser ebenen Wellen:

$$|\psi_{\text{scatt}}\rangle = \sum_f \langle \vec{k}_f | T | \vec{k}_i \rangle |\vec{k}_f\rangle \quad (2.14)$$

In stark vereinfachter Form lässt sich die T-Matrix des Kristalls als unendliche Reihe von Einfach-, Zweifach-, Dreifachstreuprozessen usw. beschreiben gemäß (vgl. auch Abb. 2.9, linkes Diagramm)

$$T = \sum_i t_i + \sum_{j \neq i} t_j G_{ji} t_i + \sum_{k \neq j \neq i} t_k G_{kj} t_j G_{ji} t_i + \dots \quad (2.15)$$

Hierbei ist t_j die T-Matrix eines einzelnen Ions j , die zerlegt nach Drehimpulsen l durch sogenannte *Streuphasen* $\delta_{j,l}$ ausgedrückt werden kann⁶:

$$t_{j,l} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{e^{2i\delta_{j,l}}}{2ik_0} \right) \quad (2.16)$$

Die Größe G_{ji} symbolisiert eine Greensche Funktion, die die kräftefreie Ausbreitung des LEED-Elektrons von Ion j zu Ion i auf ihren Gitterplätzen beschreibt. Ausdrücke für G_{ji} finden sich z. B. in dem Buch von VAN HOVE [63]. Die Streuphasen sind energieabhängige Größen und müssen mit Hilfe der Methode der Phasenanalyse bzw. der Methode der Partialwellenzerlegung [74] aus den Rumpfpotentialen der Ionen und Atome der Oberfläche bestimmt werden, wobei die Rumpfpotentiale in einem ersten Schritt aus einer *first principles*-Rechnung berechnet werden. Die Streuphasen der Ionen sind charakteristisch für das jeweilige Element bzw. für dessen elektronische Struktur. Außerdem hängen sie in gewissem Maße vom sogenannten *Muffin-Tin-Radius* r_{MT} ab, der nur mittelbar in Zusammenhang mit dem Ionen- bzw. Atomradius des jeweiligen Elements steht und außerhalb des Muffin-Tin-Modells keine anschauliche physikalische Bedeutung hat. Die Bedeutung dieses Parameters ist in Abb. 2.9 im rechten Diagramm erläutert: Für $r > r_{MT}$ bewegt sich das LEED-Elektron kräftefrei, weshalb seine Wellenfunktion als ebene Welle beschrieben wird. Bei $r = r_{MT}$ wird letztere stetig und differenzierbar an die Wellenfunktion des gestreuten Elektrons angehängt. Zur Berechnung von Streuphasen steht das Programmpaket von BARBIERI und VAN HOVE zur Verfügung [75]⁷. Selbst bei $T = 0$ K bildet ein Einkristall nicht

⁶Bei der Streuung an einem sphärisch symmetrischen Potential bleibt der Drehimpuls des Elektrons erhalten. Deshalb ist die T-Matrix eines Ions diagonal.

⁷Zur Veranschaulichung für die Energieabhängigkeit von Streuphasen sei hier auf Abb. 5.12 verwiesen.

ein perfektes Gitter, sondern die Ionen führen statistische Bewegungen um ihre Gleichgewichtslagen aus, die durch ihre temperaturabhängigen mittleren Schwingungsamplitudenquadrate $\langle u^2 \rangle$ charakterisiert werden können (siehe Anhang A auf Seite 285). Der Einfluss dieser thermischen Schwingungen der Ionen auf die LEED-Reflexintensitäten besteht im wesentlichen in einer Abnahme der integralen Intensität mit steigender Temperatur. Die Berücksichtigung der Gitterschwingungen geschieht im Rahmen der dynamischen Theorie der Elektronenbeugung über die Abhängigkeit der T-Matrix eines Ions s in Gl. 2.15 von dessen mittlerem Schwingungsamplitudenquadrat $\langle u_s^2 \rangle$. Nach [64, 76] gilt für dessen T-Matrix

$$t_{s,l'} = e^{-k^2 \langle u_s^2 \rangle} \sum_{l,l''} i^{l''} j_{l''}(-ik^2 \langle u_s^2 \rangle) (2l'' + 1)(2l + 1) \begin{pmatrix} l' & l'' & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} t_{s,l}^0 \quad (2.17)$$

Darin bedeuten j_l sphärische Bessel-Funktionen, $\begin{pmatrix} l' & l'' & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ sind Wigner-3j-Symbole und $t_{s,l}^0$ ist die aus den Streuphasen nach Gl. 2.16 berechnete T-Matrix des Ions. Der Faktor $e^{-k^2 \langle u_s^2 \rangle}$ kann dabei als Debye-Waller-Faktor aufgefasst werden.

Eine Reihe von Techniken sind in der Literatur beschrieben, um das Problem der Berechnung der T-Matrix nach Gl. 2.15 zu vereinfachen. Unter dem Gesichtspunkt des Rechenaufwandes erweist es sich als günstig, die Oberfläche in Lagen bzw. Sublagen zu unterteilen und für einzelne Lagen jeweils T-Matrizen bzw. Reflexions- und Transmissions-Koeffizienten zu berechnen [63, 71], die dann in einem Verfahren namens *layer doubling* [64] systematisch zusammengefasst und somit zum Reflexionskoeffizienten bzw. zur rückgestreuten Wellenamplitude eines Beugungsreflexes führen. In einem anderen Verfahren namens *renormalized forward scattering* (RFS) wird aus den Reflexions- und Transmissions-Matrizen einzelner Lagen das Wellenfeld zwischen den Lagen durch eine vorwärts, in den Kristall hinein laufende Welle dargestellt, die mit zunehmender Tiefe durch inelastische Streuung immer schwächer wird⁸. Das Wellenfeld der vorwärts laufenden Welle wird dann um das berechnete Wellenfeld der rücklaufenden Welle korrigiert ('renormiert') usw. In wenigen Iterationen konvergiert dieses Verfahren und es folgt die Wellenamplitude des LEED-Elektrons, das an der obersten Lage transmittiert und aus dem Kristall ins Vakuum tritt. Diese Verfahren müssen inklusive der Berechnung der Reflexions- bzw. Transmissions-Matrizen der einzelnen Lagen für alle Elektronenenergien wiederholt werden, was abhängig von

⁸Eine Analyse mit Hilfe von Streuphasen zeigt, dass bei typischen Energien von 150 eV Vorwärtsstreuung gegenüber Rückwärtsstreuung weitgehend dominiert.

der Anzahl der in die Rechnung eingehenden Streuphasen und anderen Größen zeitlich sehr aufwändig ist – insbesondere dann, wenn I(V)-Kurven für eine große Zahl unterschiedlicher Strukturmodelle zu berechnen sind.

2.3.3 Tensor-LEED Analyse der Struktur und Dynamik von Oberflächen

Um das Verfahren der I(V)-Analyse deutlich zu beschleunigen wurde von ROUS und PENDRY die sogenannte *Tensor-LEED*-Methode (TLEED) entwickelt [77–82]. Dazu wird in einem ersten Schritt für eine geeignete Referenzstruktur eine dynamische Berechnung der Amplituden $A_{\vec{g}}^{-}(\{\vec{x}_0, u_0\})$ zu allen Beugungsreflexen \vec{g} bei allen Energien durchgeführt. Dabei ist die Referenzstruktur durch einen Satz $\{\vec{x}_0, u_0\}$ von Atompositionen und atomaren Schwingungsamplituden charakterisiert. Mit Hilfe von

$$I_{\vec{g}} = \frac{K_{\vec{g},x}^+}{k_{o,x}^+} \left| A_{\vec{g}}^{-}(\{\vec{x}_0, u_0\}) \right|^2 \quad (2.18)$$

folgt die I(V)-Kurve der Referenzstruktur [77]. Die Tensor-LEED-Näherung geht davon aus, dass die Reflexamplituden einer von der Referenzstruktur abweichenden Teststruktur im Falle kleiner Änderungen der strukturellen und dynamischen Parameter näherungsweise als

$$A_{\vec{g}}^{-}(\{\vec{x}, u\}) = A_{\vec{g}}^{-}(\{\vec{x}_0, u_0\}) + \sum_j \mathcal{T}_{\vec{g}} \delta t_j \quad (2.19)$$

geschrieben werden können. Dabei ist $\mathcal{T}_{\vec{g}}$ eine als 'Tensor' bezeichnete Größe, die nur von den Parametern der Referenzstruktur abhängt und somit nur einmal berechnet werden muss. Dagegen ist δt_j die Änderung der atomaren T-Matrix des Atoms j bei Änderung der Gleichgewichtsposition x_j eines Atoms oder Änderung seiner Schwingungsamplitude u_j . Anders als $\mathcal{T}_{\vec{g}}$ ist δt_j eine mit wenig Aufwand zu berechnende Größe [77].

Untersuchungen haben ergeben, dass die TLEED-Näherung für vertikale Positionsänderungen von nicht mehr als 0.2 Å gültig ist. Im Falle lateraler Positionsänderungen ist der Konvergenzbereich größer [79, 80].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Tensor-LEED Methode zur Strukturanalyse von Isolatoroberflächen eingesetzt. Dabei wurde im wesentlichen auf zwei unterschiedliche Programm-Pakete zurückgegriffen, das *automated tensor LEED* Paket (ATLEED) von BARBIERI und VAN HOVE [83], sowie das *Erlangen tensor LEED* Paket (ETLEED) von BLUM und HEINZ [77]. Letzteres hat den Vorteil, dass

es die Option besitzt, die rms-Schwingungsamplituden $\bar{u} = \sqrt{\langle u^2 \rangle}$ von Streuzentren bei der Strukturanalyse als Fitparameter mitzuberechnen. In ATLEED werden die Schwingungsamplituden der Streuzentren dagegen indirekt durch Angabe der Debye-Temperatur Θ_D und der Masse M als nichtstrukturelle Parameter berücksichtigt, können aber nicht mit angepasst werden. Mit Hilfe der Gleichung

$$\langle u^2 \rangle = \sqrt{\left(\frac{9\hbar^2}{4Mk_B\Theta_D}\right)^2 + \left(\frac{9\hbar^2 T}{Mk_B\Theta_D^2}\right)^2} \quad (2.20)$$

wird die mittlere quadratische Schwingungsamplitude (*mean square amplitude* oder MSA) berechnet, die das gleiche asymptotische Verhalten zeigt wie die 'korrekte', aus der Debye-Theorie folgende Beziehung [39].

Darüberhinaus unterscheiden sich die Programme in anderen Details. So werden im Falle von ATLEED Beugungsreflexintensitäten mit der RFS-Methode berechnet, während ETLEED mit der *layer doubling*-Methode arbeitet. Beide Programme haben die Möglichkeit der Bildung von *composite layers* implementiert, um Konvergenz bei Lagenabständen von $<1 \text{ \AA}$ sicherzustellen. Ein wesentlicher Unterschied besteht in den Optimierungsmethoden bzw. in der gesamten Organisation der Strukturanalyse. Änderungen der Amplituden zu Beugungsreflexen δA^- werden bei ATLEED für zu testende Oberflächengeometrien erst dann berechnet, wenn sie von der Suchroutine angefordert werden. Die Suche nach der Best-fit Geometrie ist somit nicht auf bestimmte vordefinierte Kombinationen von Strukturparametern beschränkt, birgt allerdings die Gefahr, dass bei schlechter Übereinstimmung die Optimierung außerhalb des Gültigkeitsbereichs von TLEED stattfindet. Dagegen sieht ETLEED die einmalige Berechnung von Amplitudenänderungen vor der eigentlichen Optimierung vor, wobei jeder Strukturparameter auf einem frei wählbaren Intervall unterschiedliche Werte annehmen kann. Dies garantiert, dass die Struktursuche auf den Gültigkeitsbereich von TLEED beschränkt bleibt. Allerdings zeigt die Erfahrung, dass die Vorgehensweise von ATLEED effizienter hinsichtlich des zeitlichen Aufwands ist. Eine Besonderheit von ETLEED ist das Verfahren der eigentlichen Struktursuche, in der eine frei wählbare Anzahl Testgeometrien parallel im Raum der Strukturparameter unabhängig voneinander optimiert werden. Diese Methode hat den Vorteil, dass sie bei genügend großer Anzahl von Testgeometrien die Gefahr von lokalen Minima reduziert. In ATLEED sind insgesamt drei unterschiedliche Suchalgorithmen implementiert. Ausschließlich verwendet im Rahmen dieser Arbeit wurde die robuste *direction set* Methode von POWELL [84], die, wie später beschrieben, auch zur Strukturoptimierung in Potentialrechnungen eingesetzt wurde. Ein praktischer Vorteil von ETLEED ist die sehr gute Portierbarkeit des Fortran-Quellcodes. Dagegen hat sich

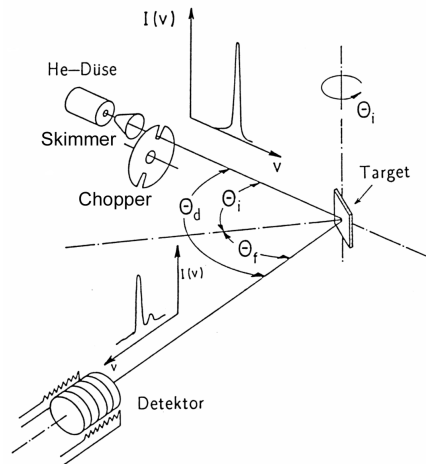


Abb. 2.10: Schematische Darstellung des Heliumstreuexperimentes.

im Verlauf der Arbeit gezeigt, dass ATLEED mit dem Intel Fortran-Compiler `ifort` undurchsichtige Laufzeitfehler produziert. Auch mit anderen modernen Versionen von Compilern gibt es Probleme. Die wünschenswerte Optimierung der ausführbaren Programme (Option `'-O3'`) kann mit den GNU Fortran-Compilern `g77` und `gfortran` zu Laufzeitfehlern führen.

2.4 Helium Atomstrahl-Streuung (HAS)

Helium-Atomstrahlstreuung (HAS) als Beugungsmethode geht zurück auf die Experimente von ESTERMANN und STERN [85], die aus der Beugung von Heliumatomstrahlen an LiF(100)-Spaltflächen die Wellennatur von Heliumatomen nachweisen konnten – nur kurz nachdem DAVISSON und GERMER die Wellennatur des Elektrons experimentell mit den ersten LEED-Experimenten nachgewiesen hatten [67]. Die Bedeutung der Heliumstreuung liegt in ihrer extremen Empfindlichkeit für Strukturmerkmale an der Oberfläche aufgrund der Tatsache, dass Heliumatome mit kinetischen Energien zwischen 10 meV und 30 meV nicht in die Oberfläche eindringen, sondern bereits einige Å über der Oberfläche zurückgestreut werden. In der Tat zeigt sich, dass derart niedrige Strahlenergien Materiewellenlängen im Bereich einiger Å entsprechen und somit im Bereich der typischen Gitterkonstanten von Festkörpern liegen. Ausführliche Beschreibungen der Methode und ihrer Anwendungen finden sich z. B. in [86].

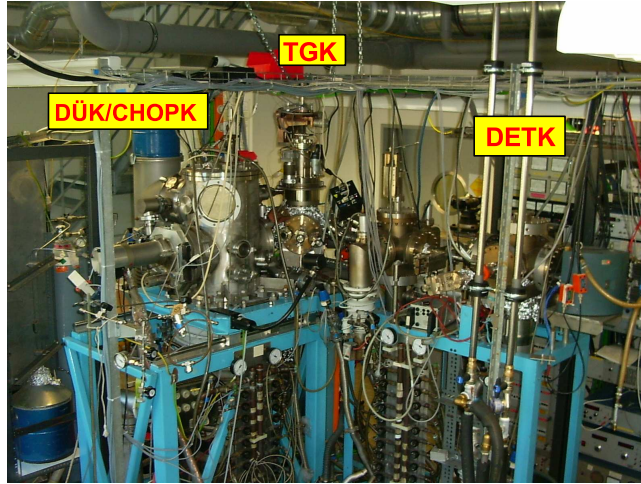


Abb. 2.11: Heliumstreu-Apparatur mit Düsenkammer (DÜK), Chopperkammer (CHOPK), Targetkammer (TGK) und Detektorkammer (DETK) (vergleiche auch Abb. 2.12)

Das Prinzip der elastischen und inelastischen Heliumstreuung ist in Abb. 2.10 schematisch dargestellt. Der nahezu monochromatische Helium-Atomstrahl ($\Delta v \sim 1\%$) wird in der Düse durch die Expansion von Helium bei Drücken um 100 bar durch eine Blende mit einem Durchmesser von $20 \mu m$ ins Vakuum (1×10^{-6} mbar) erzeugt [87] und anschließend an der Kristalloberfläche gestreut. In inelastischen Experimenten wird der Strahl zwischen Düse und Target mit einem Chopper in einzelne Strahlpulse zerhackt. Zur Aufnahme einer Winkelverteilung wird der Kristall rotiert und damit der Einfallswinkel θ_i der Heliumatome auf die Oberfläche variiert (siehe Abb. 2.10). Gleichzeitig misst ein ortsfester Detektor die Zählrate der unter dem Winkel θ_f an der Oberfläche gestreuten Heliumatome. Dabei gilt $\theta_i + \theta_f = \theta_d$, wobei θ_d der Winkel zwischen Düse, Target und Detektor ist. Ist $k_i = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_{He}E_i}$ der Wellenvektor der einfallenden Heliumatome (Masse m_{He}), so gilt für den Parallelimpulsübertrag beim Streuprozess

$$\Delta K = (k_i \sin \theta_i - k_f \sin \theta_f) \quad (2.21)$$

Im Falle der elastischen Streuung ist $k_i = k_f$. Ein Beugungsreflex wird immer dann erwartet, wenn der Parallelimpulsübertrag einem reziproken Gittervektor der Oberfläche entspricht (Gl. 2.9).

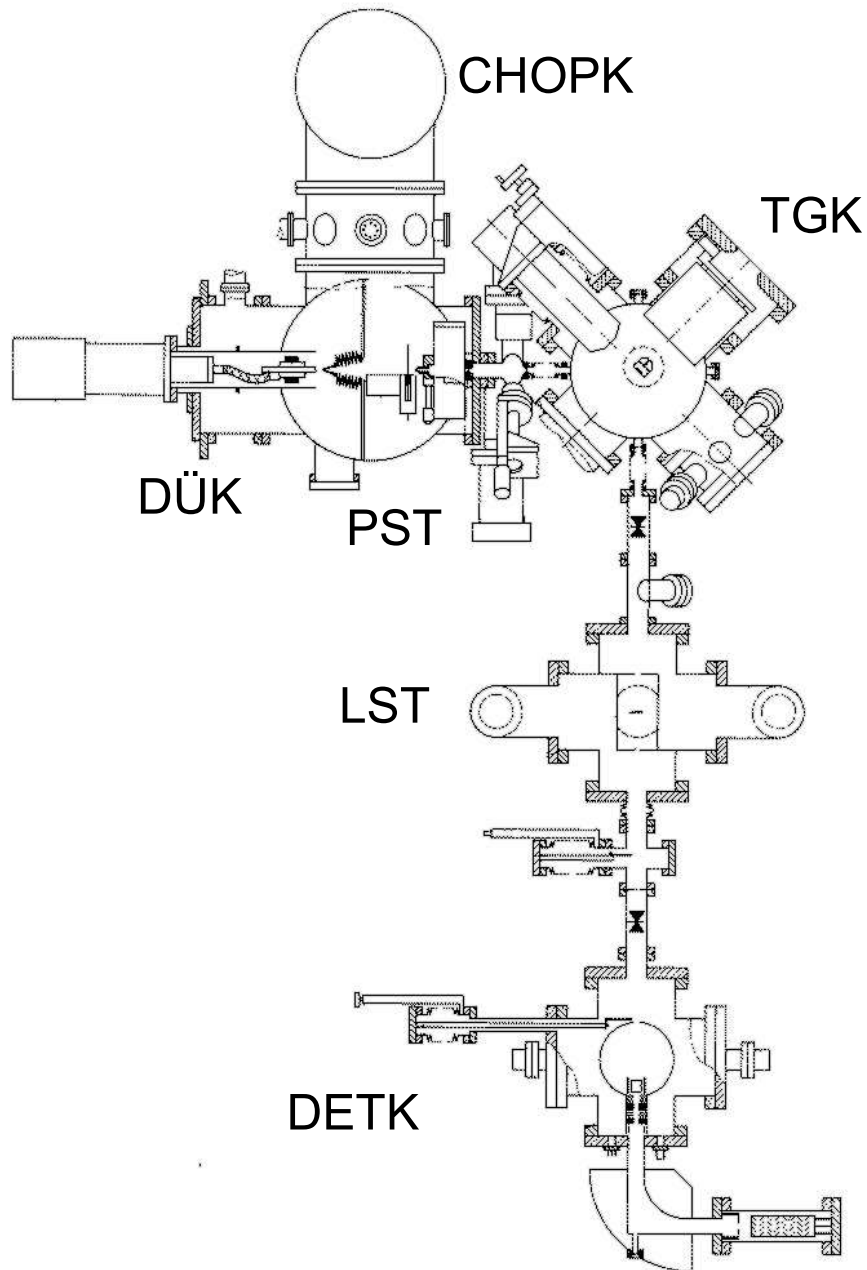


Abb. 2.12: Skizze der HAS-Apparatur, bestehend aus Düsenkammer (DÜK), Chopperkammer (CHOPK), Pumpstufe (PST), Targetkammer (TGK), Laufstrecke (LST) und Detektorkammer (DETK).

Abb. 2.11 zeigt eine Skizze der Heliumstreuapparatur mit Düsenkammer (DÜK), Chopperkammer (CHOPK), Pumpstufen (PST), Targetkammer (TGK), Laufstrecke (LST) und Detektorraum (DETK). Sämtliche Komponenten sind in der Dissertation von VOLLMER [87] ausführlich beschrieben. Die Energie des Heliumstrahls wird über die Temperatur der Düse eingestellt und kann in Flugzeitexperimenten genau bestimmt werden. Dazu ist die genaue Kenntnis der Strecke Chopper–Target und Target–Detektor notwendig. Erstere beträgt nach GLEBOV [29] 460.3 ± 1.3 mm, letztere 1427.7 ± 2.5 mm. Die Expansion von Helium mit einem Druck von typischerweise 80 Bar ins Vakuum ist ein isenthalpischer Prozess, bei der die molare Enthalpie des Heliums von $h_0 = \frac{5}{2}RT_D$ in kinetische Energie $E_{kin} = \frac{1}{2}m_{He}v^2$ der Atome umgewandelt wird. Ist diese Umwandlung vollständig, so findet nach der Expansion in einem im Strahl mitbewegten Koordinatensystem überhaupt keine thermische Bewegung der Atome mehr statt [88] und es folgt der Zusammenhang zwischen Düsentemperatur T_D und der Geschwindigkeit der Heliumatome:

$$v = \sqrt{\frac{5k_B T_D}{m_{He}}} \quad (2.22)$$

Gleichung 2.22 ist für Helium für $T_D > 30$ K sehr gut erfüllt [88]. Typische Düsentemperaturen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, und die daraus abgeleiteten kinematischen Parameter finden sich in Tab. 2.2.

Die Targetkammer der Apparatur HELIOS ist mit einer Spaltzange zur *in situ*-Spaltung von Ionenkristallen ausgestattet, die bei TRAEGER beschreiben ist [20]. Nach dem Einbau eines Kristalls wird das Vakuum hergestellt und die UHV-Kammer für mindestens fünf Tage bei einer Temperatur um 200°C ausgeheizt. Der Basisdruck der Kammer liegt bei 2×10^{-10} mbar. Unter Messbedingungen bei tiefer Temperatur ist der Druck besser als 1×10^{-10} mbar. Die Kühlung der Probe erfolgt durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff bzw. flüssigem Helium in einem Kryostaten, an dem der Probenhalter direkt befestigt ist.

T_D [K]	v [ms^{-1}]	$ \vec{k}_i $ [\AA^{-1}]	E_i [meV]
70	853	5.4	15.1
87	951	6.0	18.7

Tab. 2.2: Düsentemperaturen und aus ihr abgeleitete Größen (berechnet nach Gleichung 2.22).

Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Probenhalter besitzt die Möglichkeit, sowohl den Tiltwinkel als auch den Azimut-Winkel des Kristalls relativ zum Heliumstrahl zu ändern, was die genaue Justierung der Probe auch in LEED-Experimenten ermöglicht. Mit Hilfe eines externen Fernrohrs kann die Probenoberfläche in der Achse Düse–Skimmer–Chopper genau ausgerichtet werden.

Der Detektor der Apparatur HELIOS besteht aus einem Ionisator, in dem die neutralen He-Atome mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ionisiert und anschließend als geladene Teilchen im homogenen Feld eines Magneten derart abgelenkt werden, dass sie auf einen Sekundär-Elektronen-Vervielfacher (SEV) treffen. Die Stärke des Magnetfeldes ist dabei auf das Verhältnis Masse/Ladung der Heliumionen abgestimmt. Vor allem Flugzeitexperimente erfordern extreme Ultrahochvakuum-Bedingungen (10^{-11} mbar) in der Detektorkammer, da nur dann ein akzeptables Signal/Rausch-Verhältnis des Detektors gewährleistet ist.

Verändert gegenüber der Beschreibung von VOLLMER ist die rechnergestützte Steuerung und Messdatenerfassung, die TRAEGER vor dem Umzug der Apparatur von den alten Messprogrammen (Digital/PDP-Rechnerarchitektur) auf LabVIEW unter Windows/PC umgestellt hat.

3 Theoretische Methoden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere theoretische Methoden angewendet, um die Struktur adsorbierter Moleküle zu bestimmen:

- Quantenchemische Rechenmethoden
- Potentialrechnungen auf Grundlage von Paar-Potentialen.

Der quantenchemische Ansatz, den man auch als *ab initio*- oder *first principles*-Methode bezeichnet, ist im Prinzip frei von Modellparametern. Allerdings sind quantenchemische Verfahren sehr rechenaufwendig, da sie elektronische Freiheitsgrade ganz oder teilweise mit einbeziehen. Systeme mit großen Einheitszellen bzw. einer großen Anzahl inäquivalenter Moleküle sind mit ihnen schlecht handhabbar. Für solche Systeme wurden Potentialrechnungen durchgeführt, die größtenteils auf Potentialmodellen beruhen, die aus *ab initio*-Rechnungen der Wechselwirkung einzelner Monomere beruhen. In der Näherung der additiven Darstellung der gesamten Wechselwirkungsenergie einer Adsorbatstruktur aus Paarwechselwirkungen [89] können mit solchen Potentialrechnungen sehr komplizierte Adsorbatstrukturen durch Minimierung der Wechselwirkungsenergie vorhergesagt werden.

Ogleich quantenchemische Rechenmethoden auf kleine Systeme beschränkt sind, sind sie für die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Adsorptionssysteme noch unter einem anderen Aspekt von Bedeutung, nämlich der Berechnung von IR-Schwingungsfrequenzen adsorbierter Moleküle und den zugehörigen Intensitäten.

3.1 Quantenchemische Rechenmethoden

3.1.1 Cluster Hartree-Fock Methode

Quantenchemische Methoden beruhen auf der näherungsweise Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein Gesamtsystem von Atomen und Molekülen unter Berücksichtigung der elektronischen Freiheitsgrade [90]. Eine ausführliche Darstellung

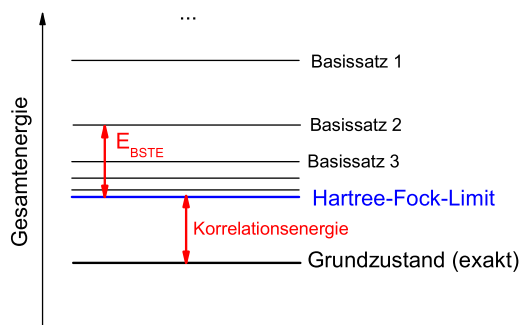


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des exakten Grundzustands eines Systems und der Korrelationsenergie als Differenz zum Hartree-Fock-Limit, das in Rechnungen mit Basissätzen zunehmender Qualität prinzipiell lokalisierbar ist. Eingezeichnet ist auch der *Basis set truncation error* E_{BSTE} als Differenz zwischen dem Hartree-Fock-Limit und der mit einem endlichen Basissatz errechneten Energie.

aller Methoden findet sich z. B. in [91]. Für ein System aus K Kernen und N Elektronen setzt sich der Hamiltonoperator aus Termen der kinetischen Energie der Kerne \mathbf{T}_K und der Elektronen \mathbf{T}_e sowie der potentiellen Energie der Kerne und der Elektronen zusammen:

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_K + \mathbf{T}_e + V_{KK} + V_{Ke} + V_{ee} \quad (3.1)$$

Dabei ist V_{KK} die repulsive Coulombenergie der Kerne, V_{ee} die repulsive Coulombenergie der Elektronen, und V_{Ke} die attraktive Coulombenergie der Elektronen und Kerne. Wie die Wellenfunktion dieses Vielteilchensystems sind sie Funktionen von allen Ortskoordinaten der Kerne und der Elektronen. Wesentliche Näherungen sind die Born-Oppenheimer-Näherung, die aufgrund des Massenunterschieds zwischen Kernen und Elektronen eine Separation der Freiheitsgrade von Kernen und Elektronen rechtfertigt. Eine weitere Näherung ist die Orbitalnäherung für elektronische Wellenfunktionen, derzufolge die Mehrelektronen-Wellenfunktion $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ näherungsweise durch Slater-Determinanten [74] und somit durch total antisymmetrische Produktdarstellungen von Einelektronenwellenfunktionen ausgedrückt werden kann. Letztere werden durch Linearkombinationen von Basisfunktionen dargestellt. Die Qualität dieser sogenannten Basissätze beeinflusst sowohl den Aufwand als auch die Genauigkeit der Rechnungen. Üblich ist die Verwendung von numerisch gut handhabbaren Gauß-

Ion	Schalentyp	α [Bohr $^{-2}$]	c_s	c_p	
Cl $^-$	1s	135320.000	0.000225		
		19440.000	0.001910		
		4130.000	0.011100		
		1074.000	0.049890		
		323.400	0.170300		
		111.100	0.368300		
		43.400	0.403600		
		18.180	0.145900		
		2sp	324.800	-0.007630	0.008200
			73.000	-0.082900	0.060500
	23.710		-0.104600	0.211500	
	9.138		0.254000	0.376500	
	3.930		0.695000	0.396700	
	3sp	1.329	0.399000	0.186000	
		4.755	-0.374000	-0.034000	
		1.756	-0.475400	0.161700	
	4sp	0.785	1.340000	0.925000	
	5sp	0.294	1.000000	1.000000	
			0.090	1.000000	1.000000
	K $^+$	1s	172500.000	0.000220	
24320.000			0.001920		
5140.000			0.011090		
1343.900			0.049920		
404.500			0.170200		
139.400			0.367900		
54.390			0.403600		
22.710			0.145900		
2sp			402.000	-0.006030	0.008410
			93.500	-0.080500	0.060200
		30.750	-0.109400	0.211700	
		11.920	0.258000	0.372600	
		5.167	0.684000	0.402200	
3sp		1.582	0.399000	0.186000	
		17.350	-0.007400	-0.032100	
		7.550	-0.129000	-0.062000	
4sp		2.939	-0.683400	0.169100	
		1.190	1.080000	1.500000	
		0.674	1.030000	1.060000	
		0.404	1.000000	1.000000	
5sp	0.221	1.000000	1.000000		

Tab. 3.1: Basissätze für Cl $^-$ (8-6-3-11G) und K $^+$ (8-6-5-11G) nach PRENCIPE et al. [92]

Orbitalen [91], den sogenannten *Gaussian type orbitals* (GTO),

$$\phi^{GTO}(x, y, z, \alpha, i, j, k) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \sqrt{\frac{(8\alpha)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)! (2j)! (2k)!}} x^i y^j z^k e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)}. \quad (3.2)$$

Hierin sind die Koeffizienten α die sogenannten Exponenten, i, j, k sind ganze Zahlen. Ist $i = j = k = 0$ spricht man von einem s-förmigen Orbital, ist einer der drei Koeffizienten gleich eins, während alle anderen null sind, so spricht man von einem p-förmigen Gauß-Orbital etc. In der Regel wird ein Atomorbital aus mehreren dieser primitiven Basisfunktionen gemäß

$$\phi^{STO} \approx \sum_{\nu=1}^3 c_{\nu} \phi_{\nu}^{GTO} \quad (3.3)$$

gebildet, wobei die c_{ν} als Kontraktionskoeffizienten bezeichnet werden. Als Beispiele sind in Tab. 3.1 die Basissätze für K $^+$ -, und Cl $^-$ -Ionen angegeben, die von PRENCIPE et al. für Alkalihalogenide optimiert wurden [92].

Das Rechenverfahren zur Minimierung der Gesamtenergie beruht auf dem quantenmechanischen Variationsprinzip, demzufolge das Energiefunktional

$$\bar{H} = \frac{\langle \Phi | \mathbf{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (3.4)$$

für jene Testwellenfunktion minimal wird, die der Wellenfunktion des Grundzustands in der Orbitalnäherung entspricht. Selbst mit einem vollständigen Basisatz wird der in diesem Variationsverfahren erzielte Energiewert (Hartree-Fock-Limit) von der experimentellen Grundzustandsenergie abweichen, was in Abb. 3.1 schematisch dargestellt ist. Da in der Praxis immer mit einer endlichen Anzahl von Basisfunktionen gerechnet wird, resultiert eine als *Basis set truncation error* (BSTe) bezeichnete Differenz der berechneten Gesamtenergie zum Hartree-Fock-Limit (siehe Abb. 3.1). Die verbleibende Differenz zwischen dem Hartree-Fock-Limit und der tatsächlichen Energie des Grundzustands wird als *Korrelationsenergie* bezeichnet. Eine Abschätzung der Korrelationsenergie kann mit Hilfe der Møller-Plesset Störungstheorie (MP_n, n=2,3,...) erzielt werden, in der der Hamilton-Operator als Summe

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{V} \quad (3.5)$$

geschrieben wird, wobei \mathbf{H}_0 der sog. *Fock-Operator* und damit der Hamilton-Operator eines bekannten Systems ist. \mathbf{V} ist ein Störoperator und λ ein zunächst beliebiger Parameter, nach dessen Potenzen die Korrekturen zur Hartree-Fock-Energie

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (3.6)$$

und zur Hartree-Fock-Wellenfunktion

$$|\Psi\rangle = |\Psi^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi^{(2)}\rangle + \dots \quad (3.7)$$

angegeben werden können. Es zeigt sich dass das Hartree-Fock-Verfahren (HF) bereits die erste Ordnung dieser Störungsreihe enthält. Eine Abschätzung der Korrelationsenergie ergibt sich aus der zweiten Ordnung (MP2). Für die im Rahmen dieser Arbeit behandelten Systeme ist das MP2-Verfahren bereits sehr zeit- und rechenaufwendig. Andere sog. *post Hartree Fock* Methoden zur Berechnung der Korrelationsenergie sind *Configuration Interaction-* (CI) bzw. *Coupled Cluster-*Methoden (CC), in denen Anregungen von Elektronen in virtuelle Zustände mit in die Rechnungen einbezogen werden [91]. Diese Verfahren sind aufgrund ihres enormen Aufwands bisher allerdings auf kleine Systeme beschränkt und spielen im Rahmen dieser Arbeit keine Rolle.

Es ist pragmatisch *Ab initio*-Systeme in Cluster-Hartree-Fock-Rechnungen als Gruppierung mehrerer nahezu separierter Teilsysteme (Moleküle) aufzufassen, die miteinander in Wechselwirkung stehen. Bei der Berechnung der Wechselwirkungsenergie zwischen den Teilsystemen ist der sogenannte *Basis set superposition error* (BSSE) in Betracht zu ziehen, der sich aus der Tatsache ergibt, dass sich bei Anwendung unvollständiger Basissätze für zwei Teilsysteme A und B unterschiedliche Energien ergeben, wenn diese mit oder ohne Berücksichtigung des Basissatzes des jeweils anderen Teilsystems berechnet werden. Die Abschätzung des BSSE wird kontrovers diskutiert [93]. Üblicherweise wird die sogenannte *Counterpoise* Korrektur (CP) von BOYS und BERNARDI [94] angewendet. Nach ihr ergibt sich die Wechselwirkungsenergie V_{AB} zwischen zwei Teilsystemen A und B mit den Basissätzen a und b gemäß der Beziehung

$$V_{AB} = E_{AB}(a \cup b) - E_A(a \cup b) - E_B(a \cup b) \quad (3.8)$$

Hier sind $E_{AB}(a \cup b)$ die mit den vereinigten Basissätzen $a \cup b$ berechnete Gesamtenergie von A und B , E_A und E_B entsprechend die Energien der isolierten Teilsysteme, wobei jeweils der Basissatz $a \cup b$ verwendet wird und nicht die jeweiligen Basissätze der isolierten Teilsysteme. Ohne weiter auf die Problematik der CP-Korrektur des BSSE einzugehen sei an dieser Stelle erwähnt, dass Gl. 3.8 tendenziell den Basissatz-Überlagerungsfehler überkompensiert [93].

Alle in dieser Arbeit durchgeführten Quantenchemie-Rechnungen auf dem HF- bzw. HF/MP2-Level wurden mit dem *General Atomic and Molecular Electronic Structure System* GAMESS [95] der Gordon Research Group (Iowa State University) auf Workstations im Chemischen Institut der Universität Magdeburg durchgeführt. GAMESS ermöglicht neben der Berechnung der Gesamtenergie einzelner Atom- und Molekül-Geometrien die Optimierung der letzteren durch Berechnung von Energie-Gradienten, sowie die Berechnung der zweiten Ableitungen der Energie nach den Kernkoordinaten (sog. Hesse-Matrix oder engl. *Hessian*)

$$D_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} \quad i, j = 1, \dots, 3K \quad (3.9)$$

Von entscheidender Bedeutung für die Effektivität von GAMESS gerade bei großen Systemen ist die Ausnutzung der Punktsymmetrie-Eigenschaften der jeweils betrachteten Struktur, die den Rechenaufwand erheblich reduziert. Aus der Hesse-Matrix können in harmonischer Näherung die Kraftkonstanten und durch Diagonalisierung die Schwingungsfrequenzen in harmonischer Näherung berechnet werden. Je nach Methode wird die Hesse-Matrix numerisch oder analytisch berechnet. Bei der Cluster-Hartree-Fock Methode besteht das *ab initio* System

aus zwei Teilsystemen, einem Cluster, der die Oberfläche repräsentiert, und einem oder mehreren Adsorbataatomen oder Molekülen. Die Berechnung aller 3K Normalmoden des Gesamtsystems wäre extrem rechenintensiv, da z. B. im Falle einer numerischen Berechnung von D_{ij} eine sehr große Zahl von SCF-Rechnungen bei unterschiedlichen Geometrien notwendig werden. Gleichzeitig interessiert man sich häufig nur für die Schwingungsmoden des Adsorbats. In diesem Fall kann durch Einfrieren der Kernkoordinaten des Clusters eine partielle Hesse-Matrix des Adsorbats berechnet werden. Hierfür hat GAMESS die sogenannte *partial hessian vibrational analysis* (PHVA) von JENSEN implementiert [96]. Speziell für die Frequenzen der inneren Moden von Adsorbatmolekülen kann davon ausgegangen werden, dass die Fehler durch Verwendung des PHVA-Verfahren anstelle der vollen Berechnung der Hesse-Matrix vernachlässigbar sind. Des weiteren können die Ableitungen des elektrischen Dipolmoments nach den Kernkoordinaten (*polarer Tensor*) und damit die Größe der induzierten Dipolmomente bzw. die IR-Intensitäten berechnet werden.

Einen Eindruck von der Genauigkeit der Hartree-Fock-Methode geben die Strukturdaten, IR-Frequenzen und -Intensitäten des Acetylen-Moleküls in Tab. 3.2, die mit Hilfe von Basissätzen unterschiedlicher Qualität in HF- bzw. HF/MP2-Rechnungen erhalten wurden. Auf dem HF-Level ergeben sich selbst mit dem aufwendigsten *correlation consistent* cc-pVQZ-Basissatz die C-C-Bindungslängen etwas zu kurz, die C-H-Bindungslänge etwas zu groß. Dagegen wird in MP2-Störungstheorie bereits sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Werten erzielt. Charakteristisch für Hartree-Fock-Rechnungen ist die Tendenz dass die Wellenzahlen der harmonischen Fundamentalschwingungen verglichen mit den experimentellen Werten um bis zu 20 % zu groß sein können. Wiederum wird mit HF/MP2 eine deutliche Verbesserung erzielt. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass hinsichtlich der IR-Intensitäten bereits die HF-Methode mit dem 6-311G(d,p)-Basissatz akzeptable Werte liefert.

3.1.2 Dichtefunktional-Methoden

Eine starke konzeptionelle Vereinfachung bei der Berechnung der elektronischen Struktur ergibt sich aus dem Theorem von HOHENBERG und KOHN, wonach bereits die Kenntnis der elektronischen Dichte $n(\vec{r})$ des Grundzustands eines beliebigen Systems genügt, um das zugehörige lokale Potential $V(\vec{r})$ bis auf eine Konstante eindeutig bestimmen zu können [90]. An die Stelle der Schrödinger-Gleichung für die multidimensionale Wellenfunktion $\Psi(\vec{r}_2 \dots \vec{r}_N)$ treten die Kohn-Sham-Gleichungen [90,97] zur selbstkonsistenten Bestimmung der elektronischen

Basissatz	HF			HF/MP2			Experiment
	6-311G(d,p)	TZV	cc-pVQZ	6-311G(d,p)	TZV	cc-pVQZ	
E_{ges} [H]	-76.842	-76.848	-76.856	-77.114	-77.116	-77.185	
r_{C-C} [Å]	1.1821	1.1830	1.1792	1.2150	1.2145	1.2084	1.203
r_{C-H} [Å]	1.0544	1.0549	1.0540	1.0650	1.0615	1.0611	1.062
<i>C₂H₂</i>							
$\omega(\nu_3)$ [cm ⁻¹]	3547.7	3560.9	3533.3	3432.2	3441.1	3424.8	3417.7 ^a 3316.9 ^b
$I(\nu_3)$ [darks]	9328	9940	9356	9092	9182	9596	7040 ^c
$\omega(\nu_5)$ [cm ⁻¹]	872.0	867.2	867.3	754.5	737.3	747.1	746.8 ^a 729.1 ^b
$I(\nu_5)$ [darks]	18657	19880	22522	18185	19224	19191	17710 ^c
<i>C₂D₂</i>							
$\omega(\nu_3)$ [cm ⁻¹]	2604.9	2614.6	2596.9	2522.6	2529.2	2517.1	2455.1 ^b 3770 ^c
$I(\nu_3)$ [darks]	5029	5359	5051	4906	4954	5177	538.0 ^b
$\omega(\nu_5)$ [cm ⁻¹]	640.2	636.8	636.8	554.0	541.4	548.6	538.0 ^b
$I(\nu_5)$ [darks]	11669	13192	12142	9647	10364	9694	9439 ^c

Tab. 3.2: Struktur und IR-Moden von C₂H₂ bzw. C₂D₂ aus *Ab initio*-Rechnungen mit Basissätzen unterschiedlicher Qualität. E_{ges} ist die Gesamtenergie in Hartrees, r_{C-C} bzw. r_{C-H} sind die Bindungslängen, $\omega(\nu_4)$ bzw. $\omega(\nu_5)$ sind die Wellenzahlen der IR-aktiven harmonischen Normalmoden. Experimentelle Referenzwerte wurden *a* [98], *b* [99] und *c* [61] entnommen.

Dichte $n(\vec{r})$, die in einem System von N Elektronen nur von drei Ortskoordinaten abhängt:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_{\text{el-ion}} + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + V_{\text{xc}} \right] \phi_i(\vec{r}) = E_i \phi_i(\vec{r}) \quad (3.10)$$

$$n(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.11)$$

$$V_{\text{xc}} = \frac{\delta E_{\text{xc}}(n(\vec{r}))}{\delta n(\vec{r})} \quad (3.12)$$

Das zentrale Problem der Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist die Tatsache, dass die genaue Form des Funktionals $E_{\text{xc}}(n(\vec{r}))$ nicht bekannt ist. Die einfachste Näherung für dieses Austausch-Korrelations-Funktional ist die *Local density approximation* (LDA), die sich an einem freien Elektronengas orientiert [90] und nur direkt von $n(\vec{r})$ abhängt, während bessere Näherungen auch den lokalen Gradienten der Elektronendichte berücksichtigen (*generalized gradient approximation*, GGA) [90].

Dichtefunktional-Methoden angewandt auf nicht-periodische Adsorbatstrukturen wurden im Rahmen dieser Arbeit mit einer modifizierten Version des Codes **GA-MESS** mit Namen **PC GAMESS** (Version 6.4) [100] durchgeführt, dessen DFT-Modul von GRANOVSKY im Vergleich zur US-Version des Programms vollkommen modifiziert wurde.

3.1.3 DFT-Methoden für periodische Strukturen

Es liegt nahe, quantenchemische Methoden auch auf periodische Strukturen auszuweiten. In periodischen Strukturen werden Einelektronwellenfunktionen durch ebene Wellen bzw. Blochwellen der periodischen Struktur dargestellt. Im Falle der Hartree-Fock-Verfahren ergibt sich die Schwierigkeit, dass stark lokalisierte Orbitale an den Ionenrümpfen von Atomen die Berücksichtigung von sehr vielen ebenen Wellen (reziproken Gittervektoren mit hohem Index) in der Rechnung erforderlich machen, was den Aufwand sehr groß macht. Die Valenzorbitale hingegen, die die chemische Interaktion der Atome entscheidend prägen, sind dagegen räumlich stärker verteilt und daher oft mit weniger reziproken Gittervektoren ausreichend gut darstellbar. Aus diesem Grund ist es günstig, die elektronische Struktur der Valenzschalen exakt zu beschreiben, während die Wirkung der Rumpforbitale pauschal durch *Pseudopotentiale* beschrieben wird.

In periodischen Strukturen ergeben sich weitere Näherungen durch die endliche Zahl von ebenen Wellen als Basisfunktionen. Die Anzahl der ebenen Wellen wird dabei über die sogenannte *cut-off*-Energie definiert, die direkt mit den betragsmäßig größten noch berücksichtigten Wellenvektoren in Zusammenhang stehen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Code von BARONI et al. [101] `pwscf` (*plane-wave self-consistent field*) zur quantenchemischen Berechnung periodischer Strukturen benutzt. `pwscf` ermöglicht u. a. die Berechnung und Optimierung der Gesamtenergie einer 3D-periodischen Struktur mit und ohne Variation der Gitterkonstanten sowie die Berechnung der elektronischen Bandstruktur und der elektronischen Ladungsdichte $n(\vec{r})$, die nach der Berechnung auf die Atomorbitale der Kerne projiziert werden kann, wodurch eine Populationsanalyse möglich ist. Die Güte der Projektion wird dabei durch einen sogenannten *Spilling-Parameter* bewertet.

3.2 Potential-Rechnungen

Die im letzten Abschnitt skizzierten Verfahren sind aufgrund des hohen Aufwandes auf Systeme weniger inäquivalenter Atome und Moleküle beschränkt. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Strukturen von schwach mit der Oberfläche wechselwirkenden Molekülen ist außerdem zu bedenken, dass der konzeptionelle Vorteil, wonach es sich bei diesen Verfahren um sogenannte *first principles*-Methoden handelt, teilweise durch die Probleme dieser Techniken aufgewogen wird, schwache intermolekulare Wechselwirkungen wie Dispersionskräfte

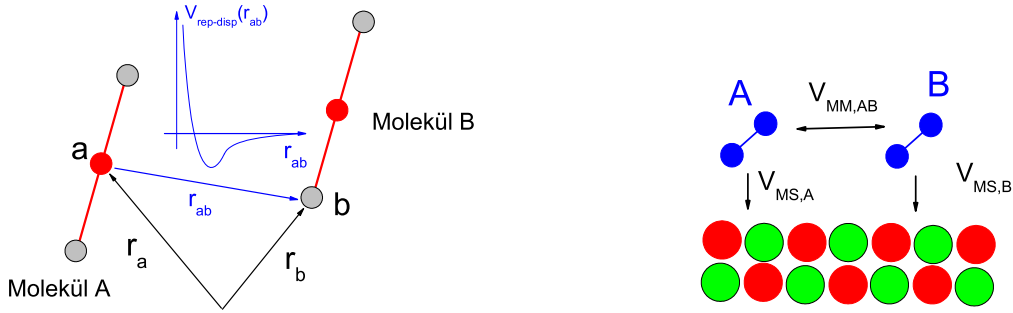


Abb. 3.2: Links: Darstellung der intermolekularen Wechselwirkung zweier Moleküle A und B als Summe der Paar-Wechselwirkungen diskreter Wechselwirkungszentren a und b im Abstand r_{ab} . Rechts: Molekül-Molekül-Wechselwirkung und Molekül-Substrat-Wechselwirkung.

bei begrenztem Aufwand mit ausreichender Genauigkeit zu beschreiben. Typische Potentialtopftiefen der Physisorption sind von der Größenordnung $10^{-3}H$ ($1 H = 27.211 \text{ eV}$) und somit kleiner als etwa der sogenannte *Basis set truncation error* ϵ_{BSTE} , die Korrekturen der Møller-Plesset Störungstheorie (MP2, MP3, MP4) [102], oder die Unterschiede in den Gesamtenergien bei Verwendung unterschiedlicher Austausch-Korrelationsfunktionale in DFT-Rechnungen.

Mittlerweile sind für Moleküle wie CO_2 oder C_2H_2 Potentialmodelle beschrieben, deren Parametersätze typischerweise aus dem Vergleich mit post-Hartree-Fock-Rechnungen von Molekül-Dimeren in unterschiedlichen strukturellen Konfigurationen gewonnen wurden [103, 104]. Die intermolekularen Wechselwirkungen werden in diesen Modellen über Paar-Wechselwirkungen von punktförmigen Wechselwirkungszentren beschrieben, die verteilt über das Molekül die Ergebnisse von quantenchemischen Rechnungen möglichst genau reproduzieren (siehe das linke Diagramm in Abb. 3.2). Die Wechselwirkungszentren müssen nicht mit den Positionen der Atome im Molekül übereinstimmen. In der Regel werden die Paar-Wechselwirkungen in Repulsions-, Dispersions- und elektrostatische Wechselwirkungen zerlegt, wobei repulsive Anteile über Lennard-Jones-, Born-Mayer- oder Morse-Potentialansätze mit attraktiven Dispersionsstermen unterschiedlicher Ordnung wie

$$V_{\text{disp}} = -f_6(\delta_{6,ab}r_{ab})\frac{C_{ab}^6}{r_{ab}^6} - f_8(\delta_{8,ab}r_{ab})\frac{C_{ab}^8}{r_{ab}^8} - \dots \quad (3.13)$$

kombiniert werden [105], in denen C_{ab}^n , $\delta_{n,ab}$ Potentialparameter für die Wechselwirkungszentren a und b auf unterschiedlichen Molekülen im Abstand r_{ab} sind. Die

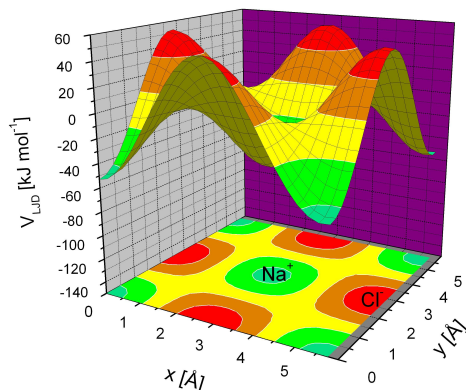


Abb. 3.3: Potentielle Energie einer negativen Punktladung 3 \AA über einer NaCl(100)-Oberfläche, berechnet mit der Formel von LENNARD-JONES und DENT (Gl. 3.18).

Funktionen $f_n(x)$ werden als TANG-TOENNIES-Dämpfungsfunktionen bezeichnet und sind definiert als [105]

$$f_n(x) = 1 - e^{-x} \sum_{k=0}^n \frac{x^k}{k!}. \quad (3.14)$$

Sie stellen sicher, dass die Dispersionenergie für kleine Abstände r_{ab} zweier Wechselwirkungszentren nicht divergiert.

Für die Modellierung der elektrostatischen Wechselwirkung wird den Wechselwirkungszentren eine elektrische Ladung zugewiesen, die im Falle von Molekülen wie CO_2 oder C_2H_2 so gewählt sind, dass sie zum experimentell bestimmten Quadrupolmoment des Moleküls führen. Der Wechselwirkungsterm der resultierenden Coulomb-Wechselwirkung wird üblicherweise mit einer Tang-Toennies-Dämpfungsfunktion gewichtet. Diese Methode ist nach HIRSHFELD [106] der Positionierung eines Punkt-Quadrupols im Molekülschwerpunkt vorzuziehen, da in diesem Fall die elektrostatische Wechselwirkungsenergie zweier dicht benachbarter Moleküle systematisch überschätzt wird.

Die gesamte Wechselwirkungsenergie zweier Monomere A und B mit je N

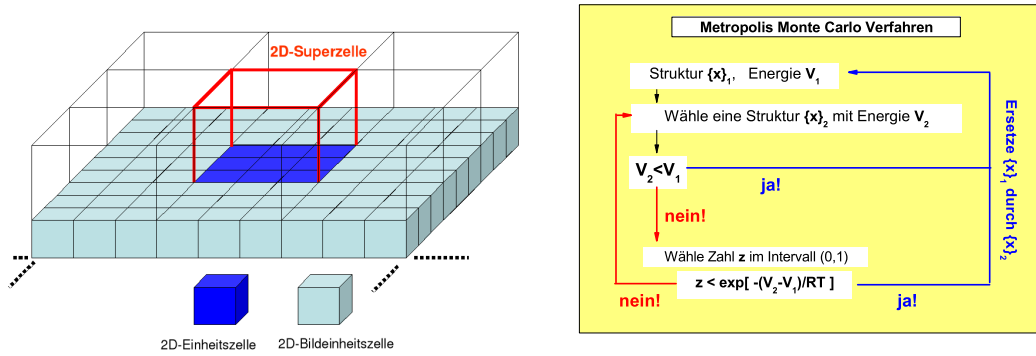


Abb. 3.4: Links: Simulationsschema für Potentialrechnungen molekularer Filme auf Oberflächen mit zweidimensionaler Periodizität. Rechts: Prinzip des Monte-Carlo-Verfahrens.

Wechselwirkungszentren in einer vorgegebenen Geometrie ergibt sich zu

$$V_{MM,AB} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} V_{ab}(r_{ab}) \quad (3.15)$$

Geht man von der Beschreibung der Wechselwirkung zweier Dimere zu einer größeren Anzahl gleichartiger Moleküle über, so nimmt man an, dass die Wechselwirkung dieses Verbandes von Molekülen sich nach wie vor mit dem gleichen Paar-Potential beschreiben lässt, wobei Mehrkörperwechselwirkungen vernachlässigt werden. Die intermolekulare Wechselwirkungsenergie $V_{MM,A}$ eines Monomers A ergibt sich dann aus der Summe aller Wechselwirkungsenergien,

$$V_{MM,A} = \sum_B V_{MM,AB}. \quad (3.16)$$

Wechselwirkt das Monomer zusätzlich noch mit einem Substrat (vgl. Abb. 3.2, rechtes Diagramm), das aus einer periodischen Anordnung von Ionen bestehe, so ist zusätzlich für das Molekül A ein Beitrag der Substrat-Monomer-Wechselwirkung $V_{MS,A}$ zu berücksichtigen, wobei

$$V_{MS,A} = \sum_i \sum_{a \in A} V_{ai}(r_{ai}) + V_{IND,A}. \quad (3.17)$$

V_{ai} ist dabei die potentielle Energie zwischen Ion i und dem Wechselwirkungszentrum a auf Molekül A, die sich im Abstand r_{ai} voneinander befinden. Zusätzlich zu einer repulsiven-, dispersiven- und der elektrostatischen Coulomb-Wechselwirkung sollte mit $V_{IND,A}$ ein induktiver Beitrag zur Molekül-Substrat-

Wechselwirkung berücksichtigt werden, der sich aus der molekularen elektronischen Polarisierbarkeit α des Moleküls und dem Quadrat der elektrischen Feldstärke am Molekülort ergibt. Dies trägt den starken elektrischen Feldern auf den Oberflächen von Ionenkristallen Rechnung¹.

Im Falle der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Ionenkristalloberflächen kann das elektrische Potential an einem beliebigen Ort $\vec{r} = (x, y, z)$ über der Kristalloberfläche durch die Aufsummierung der Coulombpotentiale des unendlich ausgedehnten Halbraums im reziproken Raum sehr schnell berechnet werden. Für (100)-Oberflächen der Alkalihalogenide ergibt sich die Formel von LENNARD-JONES und DENT [107]

$$V_{LJD}(x, y, z) = \frac{e}{2\epsilon_0 d^2} \sum_{\mathbf{g}} \frac{e^{-gz}}{g(1 + e^{-gd/\sqrt{2}})} [1 - e^{i\mathbf{g}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/2}] e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}}. \quad (3.18)$$

Dabei ist der Gitterparameter d der Abstand zweier benachbarter Kationen, die Vektoren \vec{a}_i , $i = 1, 2$ sind die 2D-Gittervektoren der (100)-Oberfläche und es wird angenommen, dass Kationen als auch Anionen die elektrische Ladung $\pm|e|$ besitzen. Durch Bildung des Potentialgradienten ergeben sich analytische Ausdrücke für das elektrische Feld bzw. den Feldgradienten. In Abb. 3.3 ist V_{LJD} für eine negative Punktladung 3 \AA über einer NaCl(100)-Oberfläche dargestellt. Die repulsiven und dispersiven Anteile der Molekül-Substrat-Wechselwirkung werden im Rahmen dieser Arbeit über Lennard-Jones-Potentiale zwischen den Wechselwirkungszentren a eines Moleküls A und einem Ion i beschrieben:

$$V_{LJ,ai} = 4\epsilon_{ai} \left[\left(\frac{\sigma_{ai}}{r_{ai}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ai}}{r_{ai}} \right)^6 \right] \quad (3.19)$$

Die Potentialparameter ϵ_{ai} bzw. σ_{ai} der *Hetero-Paare* werden dabei gemäß den Berthelot-Kombinationsregeln [89]

$$\epsilon_{ai} = \sqrt{\epsilon_{aa}\epsilon_{ii}} \quad (3.20)$$

$$\sigma_{ai} = \frac{1}{2}(\sigma_{aa} + \sigma_{ii}) \quad (3.21)$$

aus den entsprechenden Potentialparametern ϵ_{ii} , σ_{ii} , ϵ_{aa} bzw. σ_{aa} der *Homo-Paare* berechnet.

¹Typische elektrische Feldstärken in einem Abstand von 3 \AA von einer NaCl(100)-Oberfläche liegen in der Größenordnung von einigen 10^9 Vm^{-1} .

System	Betriebssystem	Prozessor, Taktfrequenz	Hauptspeicher
Dell-Precision 670	Red Hat Linux	2×Intel Xeon, 3.0 GHz	2.0 GB
Dell-Precision 370	Suse Linux	Intel Xeon, 3.0 GHz	1.0 GB
Suse	Suse Linux	2×Intel P3, 0.8 GHz	0.5 GB
Siemens	Windows XP	Intel P4, 2.7 GHz	0.5 GB

Tab. 3.3: Daten der wichtigsten Computer-Systeme, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden.

Mit den obigen Gleichungen ergibt sich die gesamte Wechselwirkungsenergie eines Verbandes von Monomeren auf einer Oberfläche als

$$V_{coh} = \sum_A V_{MS,A} + \frac{1}{2} \sum_A \sum_B V_{MM,AB} \quad (3.22)$$

In der Näherung von Paarwechselwirkungen ist V_{coh} die *Kohäsionsenergie* der Oberflächenstruktur, deren Betrag der Arbeit entspricht, die nötig ist, um alle Moleküle der Struktur unendlich weit von der Oberfläche und voneinander zu entfernen. Bei einer Temperatur von 0K wird angenommen, dass die Struktur eines Verbandes von Monomeren der Geometrie entspricht, die eine minimale Kohäsionsenergie besitzt. Es sei hier darauf hingewiesen, dass V_{coh} nicht direkt der Adsorptionsenergie eines Monomers A entspricht. Letztere ist die Differenz der Kohäsionsenergien einer Struktur *mit* und *ohne* dem Monomer A und somit gegeben durch

$$V_{ads,A} = V_{MS,A} + \sum_B V_{MM,AB} \quad (3.23)$$

Numerische Realisierung

Alle Potentialrechnungen wurden mit Hilfe eines selbstgeschriebenen Fortran Codes MMC durchgeführt, mit dem sowohl periodische Adsorbatstrukturen als auch die Adsorptionsgeometrien einzelner Moleküle und Cluster durch Minimierung von V_{coh} optimiert werden können. Eine spezielle Version wurde zur Optimierung von 3D-Festkörper-Geometrien geschrieben. Abb. 3.4 zeigt links schematisch die in MMC implementierte Unterteilung einer 2D periodischen Oberflächenstruktur in aneinandergrenzende 2D Einheitszellen. Eine frei wählbare Anzahl von Einheitszellen kann in einer größeren *Superzelle* zusammengefasst werden. Die Positionen und Orientierungen aller Moleküle in der Superzelle werden unabhängig optimiert. Eine isolierte Superzelle entspricht somit einer Adsorbatinsel. Allerdings können die Moleküle der Superzelle zusätzlich mit einer frei wählbaren Zahl an-

System	ETLEED/ATLEED	GAMESS	PC-GAMESS	PWSCF	MMC
Dell-Precision 670	✓	✓		✓	✓
Dell-Precision 370	✓	✓		✓	✓
Suse	✓				
Siemens			✓		✓

Tab. 3.4: Verzeichnis der auf den Rechnern ausgeführten Computer-Codes. ETLEED ist das Erlangen Tensor-LEED-Programm [77], ATLEED das BARBIERI/VANHOVE *symmetrized automated tensor LEED package* [83], GAMESS der Quantenchemie-Code der Gordon-Gruppe [95], PC-GAMESS die portierte Version von GAMESS von GRANOVSKI [100], PWSCF das *plane-wave SCF*-Paket von BARONI et al. [101], MMC der selbst programmierte Monte Carlo-Code.

einandergrenzender Bild-Superzellen wechselwirken, sodass auch ausgedehnte periodische Strukturen optimiert werden können.

Die Rechnungen wurden mit doppelt genauer Gleitkommazahl-Arithmetik durchgeführt. Die Minimierung der Bindungsenergie erfolgte zumeist mit Hilfe der von POWELL beschriebenen *direction set*-Methode, die ohne Gradientenbildung auskommt [84]. Lokale und globale Minima wurden, sofern nicht anders beschrieben, mit einer Toleranz von 10^{-5} kJ mol⁻¹ lokalisiert.

Ferner wurde auch das von METROPOLIS entwickelte *Monte Carlo*-Verfahren [108] zur Strukturoptimierung implementiert, das Aussagen über die Stabilität einer optimierten Struktur bei endlicher Temperatur erlaubt. Das Prinzip der Monte Carlo Methode ist in Abb. 3.4 rechts dargestellt. Ausgehend von einer ersten Struktur, die durch die Strukturparameter $\{x_1\}$ gekennzeichnet ist, wird mit Hilfe eines Zufallszahlengenerators eine zweite Struktur ausgewählt, die die Parameter $\{x_2\} = \{x_1 + \Delta x\}$ besitzt. Ist die Energie der zweiten Struktur kleiner als die der ersten, so wird die erste Struktur durch die zweite ersetzt. Ist dies nicht der Fall, so wird eine weitere Zufallszahl ermittelt, die dann mit der Boltzmann-Wahrscheinlichkeit verglichen wird, die durch die Differenz der Energien $V_2 - V_1$ der ersten und zweiten Struktur und der thermischen Energie bei gegebener Temperatur T folgt. Somit wird die erste Struktur mit der Wahrscheinlichkeit $\exp[-(V_2 - V_1)/RT]$ durch die ungünstigere zweite Struktur ersetzt. Im Verlauf einer sehr großen Zahl von Monte-Carlo Zyklen equilibriert sich eine stabile Struktur, d. h. die Energie beginnt statistisch um einen Mittelwert zu schwanken. Aus der Analyse der Strukturen der folgenden Zyklen können dann Rückschlüsse auf die temperaturabhängigen Schwankungen der Strukturparameter gezogen werden. Als Generator für Pseudo-Zufallszahlen wurden Routinen von PETERSEN benutzt [109], die Vektoren von Pseudo-Zufallszahlen auf der

Grundlage von Fibonacci-Zahlen erzeugen. Ein wichtiger Parameter bei Monte-Carlo Simulationen ist das Intervall Δx , in dem ausgehend vom aktuellen Wert für einen Strukturparameter x neue Werte ermittelt werden. Wird Δx bei gegebener Temperatur zu groß gewählt, so besteht bei einer weitgehend optimierten Struktur die Gefahr des 'Einfrierens' der Simulation in dieser Struktur. Wird Δx dagegen zu klein gewählt ist die Optimierung durch den eingeschränkten Suchbereich nicht effektiv bzw. die Equilibrierung der Struktur dauert sehr lange.

3.3 Hardware

Der überwiegende Teil der in Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Rechnungen (Tensor-LEED, *first principles*-Rechnungen, Potentialrechnungen, Monte-Carlo-Simulationen) wurde auf zwei Dell Precision Workstations unter dem Betriebssystem Linux durchgeführt, deren Daten in Tab 3.3 aufgeführt sind.

4 Substrate und Adsorbate

4.1 Substrate

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Oberflächen folgender Substrate untersucht:

- Alkalihalogenide LiF, NaCl, KCl, KBr, RbBr, RbI
- Erdalkalihalogenide CaF₂, SrF₂, BaF₂

Dabei handelte es sich in allen Fällen um einkristalline Materialien. Die Gitterstruktur der untersuchten Alkali- und Erdalkalihalogenide ist in Abb. 4.1 dargestellt.

4.1.1 Alkalihalogenide

Alkalihalogenide sind Ionenkristalle bestehend aus einfach geladenen Alkalimetall-Kationen und einfach geladenen Halogen-Anionen. Ihre Volumenstruktur ist wohlbekannt aus Röntgenstreuexperimenten und ergibt sich aus dem Ineinandersetzen zweier kubisch flächenzentrierter Bravaisgitter für die Kationen und Anionen. Dabei ist das Kation-Gitter gegen das Anion-Gitter um den Vektor $a(\frac{1}{2}, 0, 0)$ verschoben (Abb. 4.1A), a ist die temperaturabhängige Gitterkonstante des Alkalihalogenids. Werte für die Gitterkonstanten der Stoffe können Tab. 4.1 entnommen werden. Alkalihalogenide sind harte, spröde Materialien und sind spaltbar entlang ihrer (100)-Ebenen. Als elektrische Isolatoren besitzen sie eine große Bandlücke E_g , wobei LiF über die größte und RbI unter den untersuchten Materialien über die kleinste Bandlücke verfügt. Gleichsam sind sie im Spektralbereich des Mittleren Infrarot weitgehend transparent. Ihre Brechungsindizes bei 2000 cm^{-1} können ebenfalls Tab. 4.1 entnommen werden.

Alkalihalogenide verfügen über eine hohe Wasserlöslichkeit, die für LiF am kleinsten ist und für die schwereren Alkalihalogenide stark zunimmt. Rubidiumverbindungen, deren (100)-Oberflächen gegenwärtig von HÄRTEL [41] mit Hilfe von LEED untersucht werden, sind stark hygroskopisch.

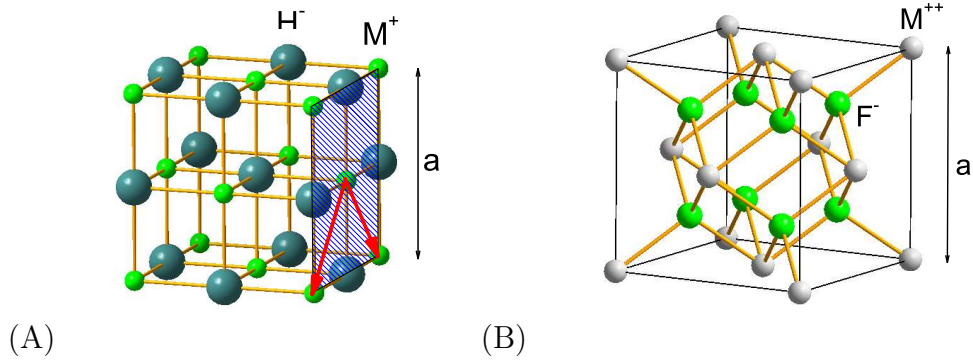


Abb. 4.1: Kristalline Struktur von Alkalihalogeniden M^+H^- (A) und Erdalkalihalogeniden $M^{++}F_2^-$ mit Fluorit-Struktur (B). Die Größe a ist die Volumengitterkonstante. Die blau schraffierte Fläche in Diagramm A markiert eine (100)-Spaltfläche, die rot eingezeichneten Vektoren entsprechen den 2D-Gittervektoren der (100)-Oberfläche.

Eigenschaft	LiF	NaCl	KCl	KBr	RbBr	RbI
a [Å]	4.01	5.64	6.30	6.60	6.86	7.34
E_g [eV]	13.6	8.5	8.4	7.4	7.4	6.1
Θ_D [K]	645	321	231	173	131	103
T_m [K]	1143	1074	1049	1003	955	915
S	2.7×10^{-3}	0.36	0.35	0.53	0.98	1.52
n	1.39	1.52	1.47	1.54	1.52	1.61

Tab. 4.1: Eigenschaften der Alkalihalogenide. a ist die Volumengitterkonstante (vgl. Abb. 4.1A) nach [110], E_g die elektronische Bandlücke nach [110], Θ_D die Debye-Temperatur nach [110]. T_m ist die Schmelztemperatur, S die Löslichkeit in kg bezogen auf 1 kg Wasser bei 0°C . n ist der Brechungsindex, für LiF, NaCl, KCl, und KBr bei 2000 cm^{-1} , für RbBr und RbI bei 1000 cm^{-1} nach [111, 112].

Eigenschaft	CaF ₂	SrF ₂	BaF ₂
a [Å]	5.46	5.80	6.20
E_g [eV]	12.20	11.44	10.60
Θ_D [K]	519	380	282
T_m [K]	1691	1746	1659
S	1.7×10^{-5}	1.1×10^{-4}	1.7×10^{-3}
n	1.40	1.43	1.45

Tab. 4.2: Eigenschaften einiger Erdalkalihalogenide nach [113]. a ist die Volumengitterkonstante (vgl. Abb. 4.1B), E_g die elektronische Bandlücke, Θ_D die Debye-Temperatur, T_m der Schmelzpunkt, S die Löslichkeit in kg bezogen auf 1 kg H₂O bei 0°C, n der Brechungsindex bei einer Wellenzahl von 2000 cm⁻¹ nach [112].

4.1.2 Erdalkalihalogenide

Eine ausführliche Darstellung der Eigenschaften von Erdalkalihalogeniden mit Fluorit-Struktur findet sich in dem Buch von HAYES [113]. Sie besitzen eine kubische Volumenstruktur (Raumgruppe Fm3m), die in Abb. 4.1B dargestellt ist. Sie leitet sich aus dem Ineinandersetzen eines kubisch flächenzentrierten Gitters aus doppelt geladenen Metallkationen und eines kubisch primitiven Gitters aus einfachgeladenen Halogenanionen ab. Erdalkalihalogenide sind nur entlang ihrer (111)-Richtungen spaltbar. Eine Zusammenstellung einiger physikalischer Eigenschaften der untersuchten Erdalkalihalogenide findet sich in Tab. 4.2. Bei ihnen handelt es sich um Isolatoren mit sehr großer Bandlücke, die für CaF₂ am größten ist. Die IR-optischen Eigenschaften von CaF₂, SrF₂ und BaF₂ sind wesentlich durch die Lage ihrer optischen Schwingungsmoden und ihren statischen (ϵ_0) bzw. optischen Dielektrizitätskonstanten (ϵ_∞) bestimmt [114]. Diese Fluoride sind im sichtbaren Bereich weitgehend transparent, jedoch nur eingeschränkt im mittleren Infrarot. Die Temperaturabhängigkeit der Lage ihrer optischen Schwingungsmoden führt in IR-Experimenten zu deutlichen Verschiebungen der Grundlinie, wenn die Temperatur variiert wird.

Verglichen mit den Alkalihalogeniden besitzen die Materialien CaF₂, SrF₂ und BaF₂ eine vergleichsweise geringe Wasserlöslichkeit.

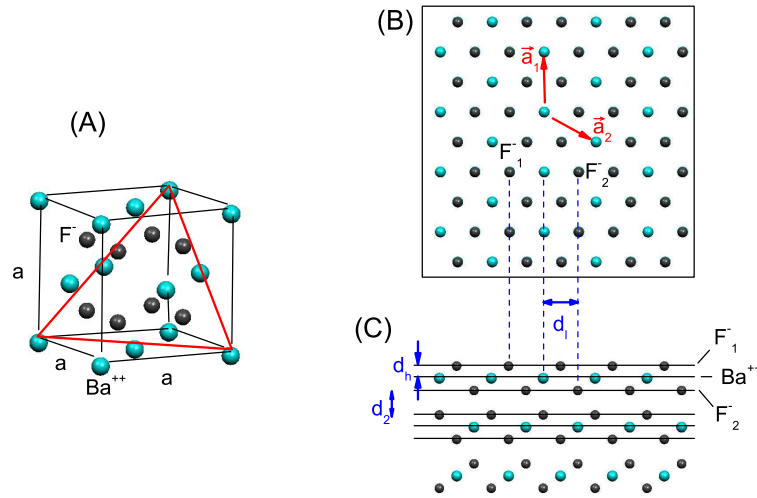


Abb. 4.2: Struktur der idealen unrelaxierten $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche. A: Schnitt entlang (111) -Richtung durch die Volumenstruktur von BaF_2 . B und C: Hexagonale Struktur der $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche mit dreizähliger Drehachse von oben bzw. von der Seite.

4.1.3 Oberflächenstrukturen

Ideale Struktur

Für die geometrischen Strukturen der reinen (100) -Oberflächen der Alkalihalogenide sowie der (111) -Oberflächen der Erdalkalihalogenide kann angenommen werden, dass sie sich aus den idealen unrelaxierten Spaltflächen dieser Materialien herleiten lassen, wobei nur geringfügige Relaxationen der Ionen in den obersten Lagen zu erwarten sind. Die geometrischen Strukturen der Oberflächen sind jeweils charakterisiert durch eine 2D-Einheitszelle mit Basis sowie zwei Gittervektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 , die zusammengenommen die Periodizität der in zwei Dimensionen unendlich angenommen Oberflächen beschreiben.

Im Falle der Alkalihalogenide ist die Ableitung der Geometrie der idealen unrelaxierten (100) -Oberfläche trivial und kann Abb. 4.1A entnommen werden, wo die Spaltfläche durch den blau schraffierten Bereich angedeutet ist, und die beiden 2D-Gittervektoren rot eingezeichnet sind. Letztere ergeben sich zu

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

Als Basis ergibt sich eine halbinendliche Abfolge zweier Lagen A und B im

Lage	Element	x	y	z
<i>1. Tripel-Lage, Typ A</i>				
1	F	$-\frac{a}{4\sqrt{3}}$	$-\frac{a}{2\sqrt{2}}$	$\frac{a}{2\sqrt{6}}$
2	Ba	0	0	0
4	F	$\frac{a}{4\sqrt{3}}$	$\frac{a}{2\sqrt{2}}$	$-\frac{a}{2\sqrt{6}}$
<i>2. Tripel-Lage, Typ B</i>				
4	F	$\frac{3a}{4\sqrt{3}}$	0	0
5	Ba	$\frac{a}{\sqrt{3}}$	$\frac{a}{2\sqrt{2}}$	$-\frac{a}{2\sqrt{6}}$
6	F	$\frac{5a}{4\sqrt{3}}$	$-\frac{a}{2\sqrt{2}}$	$\frac{a}{2\sqrt{6}}$
<i>3. Tripel-Lage, Typ C</i>				
7	F	$\frac{7a}{4\sqrt{3}}$	$\frac{a}{2\sqrt{2}}$	$-\frac{a}{2\sqrt{6}}$
8	Ba	$\frac{2a}{\sqrt{3}}$	$-\frac{a}{2\sqrt{2}}$	$\frac{a}{2\sqrt{6}}$
9	F	$\frac{9a}{4\sqrt{3}}$	0	0

Tab. 4.3: Koordinaten der Ionen in den obersten neun Lagen der idealen unrelaxierten $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche. Der Parameter a ist die Volumen-Gitterkonstante, die positive x-Achse weist senkrecht zur Oberfläche in den Kristall.

Abstand $a/2$. Sitzt in der Basiseinheit zelle von Lage A das Kation ohne Beschränkung der Allgemeinheit am Ort $(0,0)$ und das Anion am Ort $(\frac{a}{2},0)$, so sind in Lage B die Positionen der Ionen gerade vertauscht.

Die (111) -Oberflächen der idealen unrelaxierten Erdalkalifluoride MF_2 sind dagegen komplizierter aufgebaut, was anhand von Bariumfluorid in Abb. 4.2 erläutert werden soll. Die ideale unrelaxierte Oberflächenstruktur ergibt sich aus einem Schnitt der Volumenstruktur in (111) -Richtung (rotes Dreieck in Diagramm A) und ist in den Diagrammen B und C von Abb. 4.2 von oben und von der Seite dargestellt. Es resultiert eine hexagonale 2D-Einheit zelle mit den Gittervektoren

$$\vec{a}_1 = a \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \quad \vec{a}_2 = a \begin{pmatrix} \frac{3}{2\sqrt{6}} \\ -\frac{1}{2\sqrt{2}} \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

wobei a die Volumengitterkonstante ist. Die Basis der Einheit zelle besteht aus einer ABCABC... Schichtenfolge dreier inäquivalenter Lagen A, B und C, die ihrerseits aus drei Sublagen F–Ba–F aufgebaut sind. Innerhalb einer F–Ba–F Tripellage bildet jede Sublage für sich ein hexagonales Bravais-Gitter, das gegenüber benachbarten Sublagen lateral um $d_l = \frac{a}{\sqrt{6}}$ und vertikal um $d_h = \frac{a}{4\sqrt{3}}$ verschoben ist (siehe Abb. 4.2). Der vertikale Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Fluor-Sublagen zweier aneinanderstoßender F–Ba–F Tripellagen beträgt

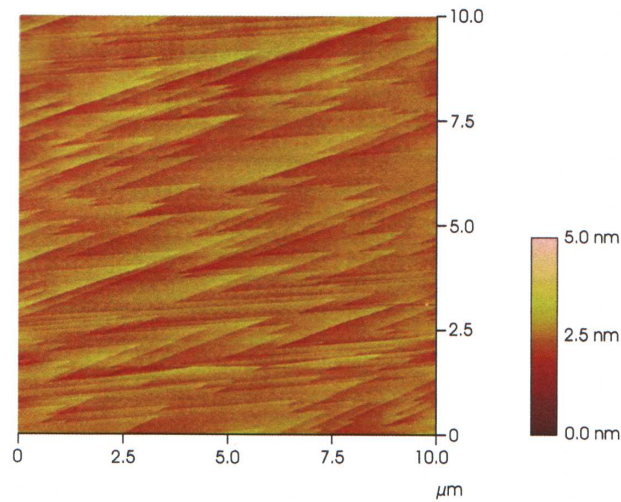


Abb. 4.3: Rasterkraftmikroskopische Darstellung der Morphologie einer im UHV gespaltenen RbI(100)-Oberfläche mit Blitzstruktur. Das AFM-Bild ist der Arbeit von HÄRTEL [41] entnommen.

$d_2 = \frac{a}{2\sqrt{3}}$. Die Koordinaten der Ionen folgen mathematisch durch eine Koordinatentransformation und sind in Tab. 4.3 für die obersten neun Lagen (entsprechend drei Tripel-Lagen ABC) dargestellt.

Morphologie

Die Strukturen der Spaltflächen von Alkali- und Erdalkalihalogeniden sind experimentell mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (AFM, SFM) untersucht worden. Auf einer Längenskala von 1 μm besitzen frisch gespaltene Oberflächen von Ionenkristallen eine Struktur, die durch Stufen separierte, atomar ebene Terrassen charakterisiert werden kann. Dabei variiert die Stufendichte und die mittlere Terrassenbreite je nach Material und Qualität der Spaltfläche. Ein AFM-Bild einer im Vakuum gespaltenen und unter atmosphärischen Bedingungen vermessenen RbI(100)-Spaltfläche ist in Abb. 4.3 dargestellt, die der Arbeit von HÄRTEL [41] entnommen wurde. Charakteristisch für die (100)-Oberflächen der Alkalihalogenide NaCl und KCl ist die sogenannte Blitz-Struktur [115], die durch Terrassen mit in Spaltrichtung spitz zulaufender Form gekennzeichnet sind. Dieselbe Blitzstruktur wird für die CaF₂-Oberfläche beobachtet [116–118], nicht jedoch für BaF₂(111) und SrF₂(111)-Oberflächen [118], deren Struktur durch eine geringere

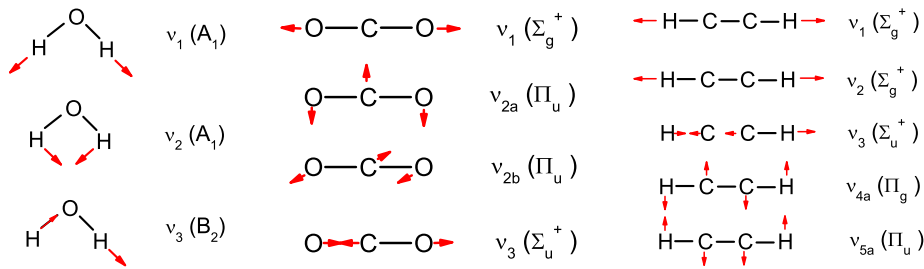


Abb. 4.4: Normalmoden der Molekülschwingungen von Wasser H_2O (links), Kohlendioxid CO_2 (Mitte) und Acetylen C_2H_2 (rechts). Die Moden ν_4 und ν_5 sind zweifach entartet, dargestellt ist jeweils nur eine Schwingungsmode.

Bindungslänge O–H	0.957 Å		
H–O–H Bindungswinkel	104.5°		
Van der Waals-Radius	1.45 Å		
El. Dipolmoment	1.83 D		
Mittl. el. Polarisierbarkeit	$1.444 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$		
Mittl. Schwingungspolarisierbarkeit [120]	0.04 Å^3		
Normalmode (Symmetrietyp):	$\nu_1 (A_1)$	$\nu_2 (A_1)$	$\nu_3 (B_2)$
Wellenzahl der Fundamentalen [cm^{-1}]:	3657	1595	3756

Tab. 4.4: Einige Molekulare Eigenschaften von Wasser (H_2O) nach [1]. 1 Debye (D) = $3.33564 \times 10^{-30} \text{ C m} = 10^{-18} \text{ esu cm}$.

Stufendichte gekennzeichnet ist. Im Gegensatz zu $\text{CaF}_2(111)$ und $\text{BaF}_2(111)$ altert die $\text{SrF}_2(111)$ -Oberfläche an Luft auf der Zeitskala von Stunden infolge von Adsorptions-induziertem Lochfraß auf den Terrassen [118].

4.2 Adsorbate

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Experimente mit folgenden Adsorbaten durchgeführt:

- Wasser H_2O
- Kohlendioxid CO_2
- Acetylen C_2H_2 , C_2D_2

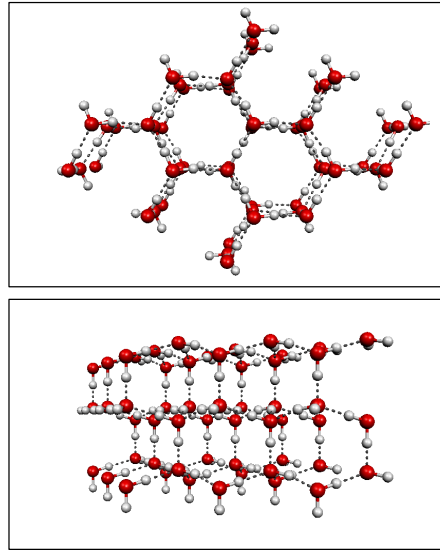


Abb. 4.5: Struktur von hexagonalem Eis I_h (*proton ordered*). Rot dargestellt sind Sauerstoff-Atome, grau Wasserstoffatome. Gestrichelt eingezeichnet sind Wasserstoffbrücken.

4.2.1 Wasser H_2O

Wasser ist ein polares Molekül mit gewinkelter Struktur (Punktgruppe C_{2v}). Einige Eigenschaften des H_2O -Moleküls sind in Tab. 4.4 zusammengestellt.

Die drei Schwingungsmoden des H_2O -Moleküls sind in Abb. 4.4 (linkes Diagramm) dargestellt. Alle drei Moden sind IR-Aktiv und liegen im mittleren Infrarot. Da es sich um ein *asymmetric top* Molekül handelt, sind die Rotations-Schwingungsspektren in der Gasphase verwickelt. In der Gasphase ist Wasser ein vergleichsweise schwacher IR-Absorber mit einer mittleren Schwingungspolarisierbarkeit von 0.04 \AA^3 [119]. Dagegen nimmt die IR-Absorption von Wasser in kleinen Clustern stark zu [120]. In der kondensierten Phase ist Wasser ein starker IR-Absorber [121]. Die IR-Spektren in der kondensierten Phase zeigen sehr breite Banden, die verglichen zur Gasphase um ca. 200 cm^{-1} rotverschoben sind. Die Peakfrequenz im Bereich der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen liegt für flüssiges Wasser bei 3450 cm^{-1} . Hexagonales Eis I_h als die wichtigste natürlich vorkommende Modifikation des festen Wassers zeigt dagegen eine breite Bande bei 3220 cm^{-1} und zwei Schultern bei 3380 cm^{-1} und 3100 cm^{-1} . Der mutmaßliche Grund für die Rotverschiebungen liegt in der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten Wassermolekülen in der kon-

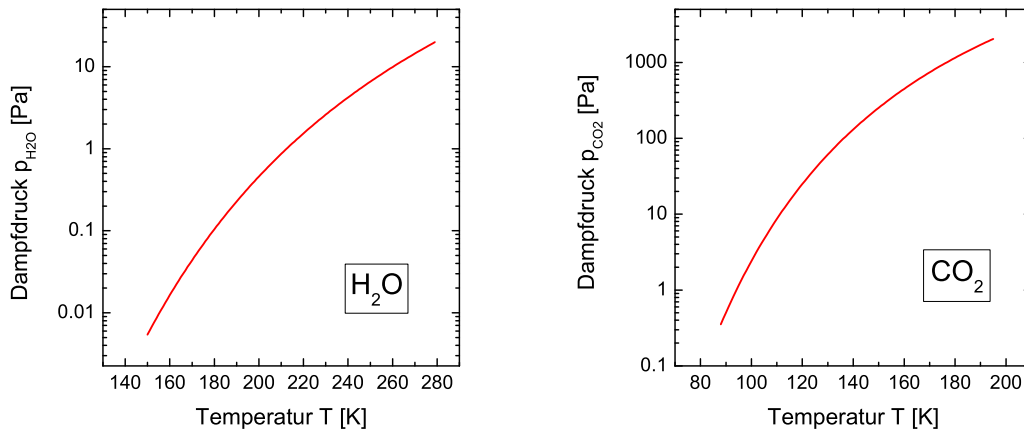


Abb. 4.6: Links: Dampfdruck von Wasser H_2O bei tiefen Temperaturen nach Gl. 4.3. Rechts: Dampfdruck von Kohlendioxid CO_2 bei tiefen Temperaturen nach Gl. 4.5.

densierten Phase, die zu einer Verlängerung der O-H-Bindung führt. Hinzu kommen starke intramolekulare und intermolekulare Dipol-Dipol-Kopplungen im Bereich der O-H-Streckschwingungen [122]. Im Zusammenhang mit der Struktur dünner Eisfilme ist die Volumenstruktur von Eis- I_h von Bedeutung (siehe Abb. 4.5). Sie ergibt sich aus einer regelmäßigen Anordnung von Sauerstoff-Atomen auf Gitterplätzen mit Lagesymmetrie c_{3v} . Der Abstand benachbarter Sauerstoff-Atome beträgt dabei 2.76 \AA bei 273 K (2.74 \AA bei 90 K) [1]. In einer basalen Ebene des Kristallgitters ergibt sich daraus eine 2D-Gitterkonstante von 4.51 \AA . Die Positionen der H-Atome im Eiskristall werden gemeinhin als unregelmäßig angenommen (*proton disorder*). Dabei gelten die BERNAL-FOWLER-PAULING-Regeln [1], wonach sich entlang jeder O–O-Verbindungsline nur ein H-Atom in einer Distanz von 0.96 \AA zu einem der beiden O-Atome befindet.

Die Dampfdruck von Wasser im Bereich tiefer Temperaturen ist in Abb. 4.6 dargestellt. Im Bereich zwischen 170 und 250 K gilt mit einer Unsicherheit von $\pm 2 \%$ [123]

$$\log P[\text{Pa}] = \frac{-2663.5 \pm 0.8}{T[\text{K}]} + 12.536 \pm 0.011 \quad (4.3)$$

Wasser-Eis kann bei geringen Drücken neben seiner hexagonalen Modifikation in einer kubischen Struktur kondensieren. Bei Temperaturen unter 100 K kondensiert Wasser in der Regel als amorphes Eis [1].

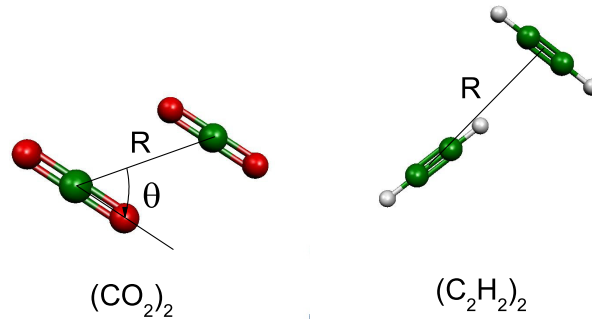


Abb. 4.7: Links: Struktur des CO_2 Dimers ('slipped parallel') nach [103]. Rechts: Struktur des Acetylen-Dimers ('T-shaped') nach [124].

4.2.2 Kohlendioxid CO_2

Aufgrund seiner linearen, symmetrischen Struktur (Punktgruppe $D_{\infty h}$) ist das CO_2 -Molekül unpolar. Einige Eigenschaften des Moleküls sind in Tab. 4.5 festgehalten.

Die Normalmoden des CO_2 -Moleküls sind im rechten Diagramm in Abb. 4.4 dargestellt. Von den vier Normalmoden sind drei Moden, die zweifach entartete Biegeschwingung ν_2 und die asymmetrische Streckschwingung ν_3 infrarotaktiv. Sie dominieren das Gasphasen IR-Spektrum im MIR, das neben den Bandenspektren der Fundamentalmode Fermi-Resonanzen zwischen den Kombinationsschwingungen $\nu_3 + \nu_1$ und $\nu_3 + 2\nu_2$ aufweist. Das Rotations-Schwingungsspektrum im Bereich der ν_2 -Fundamentalen ist bei Raumtemperatur von der Anregung der miteinander in Fermi-Resonanz stehenden Moden ν_1 und $2\nu_2$ aus dem *hot band* 01^10 überlagert.

Kohlendioxid kristallisiert bei geringen Drücken in einer kubischen Pa3-Phase, deren temperaturabhängige Gitterkonstante nach [125]

$$a(T) = 5.540 + 4.679 \times 10^{-6} T^2 / K^2 \quad (4.4)$$

beträgt. Die Einheitszelle enthält vier Moleküle. Anders als im Falle von Wasser ändern sich die IR-Frequenzen der inneren Moden bei CO_2 nur wenig im Vergleich zur Gasphase. Nach [126] erfährt die asymmetrische Streckmode ν_3 bei 2342.5 cm^{-1} ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$) bzw. 2280.5 cm^{-1} ($^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$) eine leichte Rotverschiebung,

Bindungslänge C–O	1.162 Å		
Van der Waals-Radius	1.617 Å		
El. Quadrupolmoment [127]	$(4.6 \pm 0.3) \times 10^{-26}$ esu cm ²		
El. Polarisierbarkeiten	$\alpha_{ } = 4.02$ Å ³	$\alpha_{\perp} = 1.97$ Å ³	
Normalmode (Symmetriotyp):	ν_1 (Σ_g^+)	ν_2 (Π_u)	ν_3 (Σ_u^+)
¹² C ¹⁶ O ₂ [cm ⁻¹):	1388.18	667.38	2349.14
¹³ C ¹⁶ O ₂ [cm ⁻¹):	1370.05	648.52	2283.48
α_{vib} [Å ³)	-	0.24	0.48

Tab. 4.5: Einige Molekulare Eigenschaften von Kohlendioxid (CO₂) nach [125]. Die Schwingungspolarisierbarkeiten wurden aus den in [126] publizierten IR-Intensitäten von CO₂ (Gasphase) mit Hilfe von Gl. 2.4 und Gl. 2.5 berechnet.

während die Entartung der ν_2 -Mode im Festkörper durch intermolekulare Koppelung aufgehoben wird, weshalb die ν_2 in zwei Linien bei 660.5 cm⁻¹ und 654.5 cm⁻¹ (¹²C¹⁶O₂) aufspaltet. Die Sublimationswärme von CO₂ beträgt bei 80 K 27.2 kJ mol⁻¹ [125]. Der Dampfdruck des CO₂ kann nach [128] bei tiefen Temperaturen durch

$$\log(p[\text{mbar}]) = -\frac{1408}{T[\text{K}]} + 9.005 + 0.87 \log(T[\text{K}]) - 0.0039 T[\text{K}] \quad (4.5)$$

berechnet werden und ist Abb. 4.6 im rechten Diagramm dargestellt.

Im Zusammenhang mit der Theorie der intermolekularen Wechselwirkung ist das CO₂-Dimer von Bedeutung. Für ein lineares unpolares Molekül kommen aus elektrostatischen Überlegungen zwei energetisch günstige Geometrien für ein Dimer in Frage: Die erste ist die 'T-förmige' Anordnung der beiden linearen Moleküle, die zweite ist eine 'schief-parallele' Geometrie. Letztere ist die sowohl experimentell als auch theoretisch abgesicherte günstigste Struktur des CO₂-Dimers mit einem Abstand $R=3.60$ Å der beiden Molekül-Schwerpunkte und einem Winkel $\theta = 58^\circ$ zwischen der Verbindungslinie der beiden Schwerpunkte und der Achse eines der beiden Moleküle (siehe Abb. 4.7).

4.2.3 Acetylen C₂H₂

Acetylen ist wie CO₂ ein lineares, unpolares Molekül (Punktgruppe D_{∞h}). Einige molekulare Eigenschaften sind in Tab. 4.6 zusammengefasst. Die spektroskopisch bestimmten Bindungslängen von deuteriertem und undeuteriertem Acetylen sind innerhalb der Fehlergrenzen identisch [129]. Von den sieben Schwingungsmoden

<i>Bindungslängen</i> [130]		
r_{CC}	1.203 Å	
r_{CH}	1.062 Å	
Quadrupolmoment [131]	$(20.5 \pm 0.6) \times 10^{-40}$ C m ²	
Polarisierbarkeit [131]	$\alpha_{\parallel} = 4.68$ Å ³	$\alpha_{\perp} = 2.89$ Å ³
<i>IR-aktive Normalmoden:</i>		
Normalmode:	ν_3 (Σ_u^+)	ν_5 (Π_u)
C ₂ H ₂ [cm ⁻¹]:	3294.8	730.3
C ₂ D ₂ [cm ⁻¹]:	2439.2	538.6
α_{vib} [Å ³]:	0.026	0.662

Tab. 4.6: Einige Molekulare Eigenschaften von Acetylen. Die Frequenzen der IR-aktiven Normalmoden wurden [99] entnommen. Die Schwingungspolarisierbarkeiten wurden aus den in [61] publizierten experimentellen IR-Intensitäten von C₂H₂ und C₂D₂ (Gasphase) berechnet.

Phase (Raumgruppe)	Gitterkonstanten [Å]		
kubisch (Pa3)	$a_0 = 6.1050(8)$ (C ₂ H ₂ $T = 141$ K)		
	$a_0 = 6.1020(7)$ (C ₂ D ₂ $T = 143$ K)		
orthorhombisch (Acam), 15 K	$a = 6.198(4)$	$b = 6.023(4)$	$c = 5.578(2)$

Tab. 4.7: Gitterkonstanten der beiden Festkörperphasen von Acetylen nach [132].

sind drei IR-aktiv, nämlich die asymmetrische Streckerschwingung ν_3 und die zweifach entartete asymmetrische Biegeschwingung ν_5 . Eine detaillierte Darstellung des Gasphasen-IR-Spektrums findet sich für C₂H₂ in [99] und [129], für C₂D₂ in [99]. Das IR-Spektrum von C₂H₂ weist in der Gasphase eine starke anharmonische Kopplung der ν_3 -Mode mit der Kombinationsschwingung $\nu_2 + \nu_4 + \nu_5$ auf [129], während jene von C₂D₂ im Bereich der ν_3 keine Fermi-Resonanz zeigt. Die Schwingungspolarisierbarkeiten der beiden Acetylen-Species können Tab. 4.6 entnommen werden und wurden aus den in [61] publizierten experimentellen Gasphasen-Intensitäten der beiden IR-aktiven Moden mit den Gleichungen 2.4 und 2.5 berechnet. Die Werte für α_{vib} unterscheiden sich für beide Species um nicht mehr als 0.005 Å³, obgleich sich die absoluten Intensitäten der Rotations-Schwingungsspektren infolge des Isotopeneffektes deutlich unterscheiden. Die angegebenen Werte stehen ferner in guter Übereinstimmung mit berechneten Schwingungspolarisierbarkeiten [120].

Die Sublimationsenergie des festen Acetylen beträgt nach [106] bei 162 K 21.8

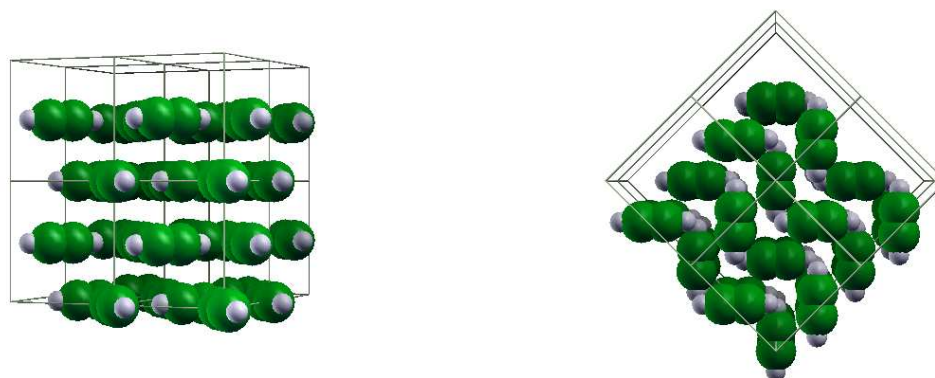


Abb. 4.8: Struktur der orthorhombischen Tieftemperatur-Phase von Acetylen nach [132].

kJ mol^{-1} . Sichere experimentelle Werte bei tiefen Temperaturen liegen nicht vor. Festes C_2H_2 existiert bei geringen Drücken in zwei Tieftemperatur-Phasen, einer kubischen Phase ($\text{Pa}3$) und einer orthorhombischen Phase (Acam) mit jeweils vier Molekülen in der 3D-Elementarzelle. Die orthorhombische Phase ist für C_2H_2 unterhalb von 127 K stabil, für C_2D_2 findet der Phasenübergang bei 139 K statt [132]. In Abb. 4.8 ist die Struktur dieser Phase dargestellt, wie sie aus Neutronen-Streuexperimenten abgeleitet wurde [132]. Danach besitzt orthorhombisches Acetylen eine Schichtstruktur, wobei die Achsen benachbarter Moleküle innerhalb einer Lage einen Winkel von nahezu 80° einschließen. Diese Anordnung benachbarter Moleküle führt zu einer minimalen Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungsenergie. Daten der beiden Festkörperphasen finden sich in Tab. 4.7. Vom Standpunkt der Theorie der intermolekularen Wechselwirkung ist kristallines Acetylen nicht vollständig verstanden. Theoretische Arbeiten sagen für kubisches Acetylen eine niedrigere Gitterenergie voraus als für das stabilere orthorhombische Acetylen. Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment besteht allerdings in der Struktur des Acetylen-Dimers, das nach MÜENTER [133] eine nahezu T-förmig Geometrie besitzt.

IR-Spektren von festem Acetylen wurden von verschiedenen Autoren gemessen [50, 134, 135]. Im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 wird eine

deutliche Rotverschiebung von ca. 70 cm^{-1} beobachtet, was mit der Ausbildung von schwachen Wasserstoff-Brücken zwischen benachbarten Molekülen und einer damit verbundenen Verlängerung der C–H-Bindung der Donor-Moleküle erklärt wird [136].

5 Zur Struktur der Oberflächen von Ioneneinkristallen

Ein detailliertes Verständnis der Prozesse, die an den Oberflächen von Festkörpern stattfinden können, muss die Kenntnis der Struktur und Dynamik des Substrats mit einschließen. Eines der Ziele der Oberflächenwissenschaft der letzten Jahrzehnte war daher eine möglichst umfassende Aufklärung der Struktur und Dynamik aller Arten definierter Oberflächen. Während dies im Bereich der Metalle und Halbleiter v. a. mit Hilfe elektronenspektroskopischer Methoden wie LEED und EELS praktisch lückenlos gelang, ist vor allem die Struktur von Isolatormaterialien mit großer Bandlücke aufgrund von Aufladungsphänomenen bisher experimentell nur schwer zugänglich gewesen, obgleich das Interesse an Isolatormaterialien in der Oberflächenforschung wächst [38]. Erst in den letzten Jahren gelang vor allem im Falle von MgO(100) und NaCl(100) die Strukturbestimmung mit Hilfe von LEED I(V)-Analyse [37, 137, 138], indem LEED-Optiken mit Bildverstärkung durch Channelplates eingesetzt wurden. Gerade die Frage der Oberflächenstruktur der Alkalihalogenide als 'Prototyp-Isolatoren' war im Verlauf des letzten Jahrhunderts bis hinein in die Gegenwart immer wieder Gegenstand scharfsinniger theoretischer Betrachtungen [139–141]. Die bisher an den (100)-Oberflächen der Alkalihalogenide NaCl, KCl, LiF und KBr durchgeführten Experimente bestätigen im wesentlichen die Vorhersagen von Potentialrechnungen auf Grundlage von Schalenmodellen (SM) und *rigid ion*-Potentialen (RI), die bereits vor einigen Jahrzehnten durchgeführt wurden [142, 143]. Als weitere experimentelle Methode zur Bestimmung der Struktur von Isolatoreinkristalloberflächen hat sich die Streuung von Ionen mit mittleren Energien (MEIS) etabliert [144, 145]. Danach weichen die Gleichgewichtspositionen der Ionen an der Oberfläche nur geringfügig von jenen in der Volumenstruktur ab. Charakteristisch ist eine Einwärtsverschiebung des Kations gegenüber dem Anion (*Rumpling* oder *Buckling*), verbunden mit einer Kontraktion des mittleren Abstandes der Ionen der ersten Lage von denen in der zweiten Lage, in der sich das *Rumpling* umkehrt (siehe Abb. 5.1, rechtes Diagramm).

Das *Rumpling* der (100)-Oberfläche eines Alkalihalogenids ist alleine aus der

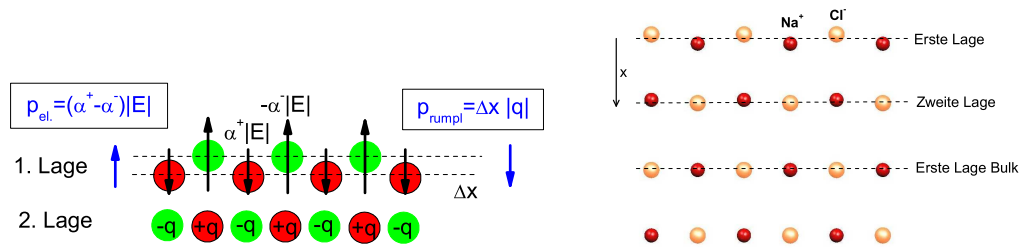


Abb. 5.1: Links: Einfaches Modell zur Erklärung des *Rumplings* der (100)-Oberfläche von Alkalihalogeniden. Anionen sind i. d. Regel stärker polarisierbar als Kationen. Dies führt im elektrischen Feld des Kristalls zu einem effektiven elektronischen Dipolmoment $p_{el.}$ senkrecht zur Oberfläche, das durch ein entgegengesetztes Dipolmoment $p_{rumpl.}$, hervorgerufen durch eine Verschiebung der Ionenpositionen, kompensiert wird. Rechts: Strukturmodell der relaxierten NaCl(100)-Oberfläche (Seitenansicht).

Annahme von reinen Paar-Wechselwirkungen¹ zwischen nächsten Nachbarn und langreichweitigen Coulomb-Kräften nicht verständlich, da diese bei Ionenladungen gleichen Betrags auf Kationen und Anionen in gleicher Art und Weise wirken. Jedoch kann man sich vorstellen, dass bei elektrischen Feldstärken in der Größenordnung von 10^9 bis 10^{10} V m⁻¹ an der Oberfläche in den Ionen der ersten Lage aufgrund ihrer Polarisierbarkeiten entgegengesetzt gerichtete Dipolmomente induziert werden [146]². Dies ist im linken Diagramm von Abb. 5.1 illustriert. Das resultierende Dipolmoment p_{el} führt zu einer erhöhten Oberflächenenergie, die durch eine relative Verschiebung der Kationen und Anionen in der ersten Lage und dem daraus resultierenden Dipolmoment p_{rumpl} ausgeglichen wird. Somit wurde davon ausgegangen [146,147], dass das Ion mit der kleineren Polarisierbarkeit (i. d. Regel das Kation) einwärts-, jenes mit der größeren Polarisierbarkeit (i. d. Regel das Anion) auswärts relaxiert sein sollte. Interessant sind in diesem Zusammenhang die Relaxationen der (100)-Oberflächen von RbF und RbBr, da in diesen Materialien dem Anion eine größere Polarisierbarkeit beigemessen wird [147] und diese, nach dem einfachen Polarisationsmodell ein umgekehrtes *Rumpling* zeigen sollten.

Kontrovers wird die Frage der Relaxation von Alkalihalogeniden im Lichte mo-

¹Born-Mayer-Abstoßung und Dispersionsterme, siehe z. B. [148].

²Nach TSANG und FALICOV [146] bzw. YANAHIGARA und YOMOGITA [149] betragen diese induzierten Dipolmomente für die NaCl(100)-Oberfläche 0.09 D für das Na⁺-Ion und 0.4 D für das Cl⁻-Anion, wenn man von $\alpha_+ = 0.3 \times 10^{-24}$ cm³ und $\alpha_- = 3.1 \times 10^{-24}$ cm³ als den Polarisierbarkeiten der Na⁺- bzw. Cl⁻-Ionen ausgeht.

derer *first principles* Methoden diskutiert. Die zu Beginn dieser Arbeit vorliegenden Ergebnisse von Dichtefunktionalrechnungen von DARLING und CABRERA-SANFELIX gaben keinerlei Hinweise auf eine Verschiebung der Ionenpositionen an der unbedeckten NaCl(100)-Oberfläche [150–152], was aufgrund der bisherigen experimentellen und theoretischen Arbeiten nicht verständlich war. An dieser Stelle setzen die in diesem Kapitel vorgestellten experimentellen und theoretischen Untersuchungen über die Struktur der NaCl(100)-Oberfläche an. Für dieses Substrat gelang im Rahmen dieser Arbeit erstmals die Absolutbestimmung der mittleren Schwingungsamplituden der Ionen an der Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur. Es liegt nahe, dass letztere im Vergleich zu den *Bulk*-Werten erhöht sind, da die Ionen an der Oberfläche schwächer gebunden sind als die Ionen im Volumen. Theoretische Vorhersagen der Schwingungsamplituden wurden bereits vor Jahrzehnten im Rahmen von Gitterdynamik-Rechnungen gemacht. Ihre experimentelle Überprüfung musste sich bisher allerdings auf die Messung der Oberflächen-Debye-Temperatur Θ_D beschränken. Sie lässt zwar eine Abschätzung der Schwingungsamplituden von Ionen mit Hilfe von Gl. 2.20 zu, ist allerdings mit großen Unsicherheiten und konzeptionellen Defiziten verbunden, insbesondere bei der Bestimmung von Θ_D aus LEED-Intensitäten, da die Temperaturabhängigkeit der Reflexintensitäten bei Vorliegen von Mehrfachstreuprozessen durch mehrere Debye-Waller-Faktoren beschrieben werden muss (vgl. Gl. 2.15 und Gl. 2.17). Eine element- und lagenspezifische Bestimmung der Schwingungsamplituden als nicht-strukturelle Parameter ist im Rahmen der I(V)-Analyse allerdings möglich und wurde für eine Reihe von Substraten im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt, insbesondere für den Prototyp-Isolator NaCl. In Zusammenarbeit mit HÄRTEL [41] wurden ferner die (100)-Oberflächen der Alkalihalogenide RbI und RbBr einer LEED I(V)-Analyse unterzogen.

Neben der Stoffklasse der Alkalihalogenide sind die Erdalkalihalogenide, allen voran die Fluoritverbindungen CaF₂, SrF₂ und BaF₂ Isolatormaterialien von technisch großer Bedeutung. Sie sind entlang ihrer (111)-Oberflächen perfekt spaltbar (vgl. Abb. 4.2, Tab. 4.3). Über eine mögliche Relaxation dieser Oberflächen lagen zu Beginn dieser Arbeit nur wenige theoretische und experimentelle Ergebnisse vor, darunter Hinweise aus der Helium-Atomstrahl-Streuung [153, 154] oder aus der Rasterkraftmikroskopie [118], wonach die gemessenen Stufenhöhen auf der BaF₂(111)- und CaF₂(111)-Oberflächen weitgehend mit dem Modell einer idealen unrelaxierten Oberfläche in Einklang stehen. Die Annahme einer Terminierung der Fluorit-Oberflächen mit einer Lage aus Fluor-Ionen liegt aus energetischen Überlegungen nahe [155], war experimentell z. B. mit Rasterkraft-Mikroskopie allerdings lange nicht überprüfbar [156]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die

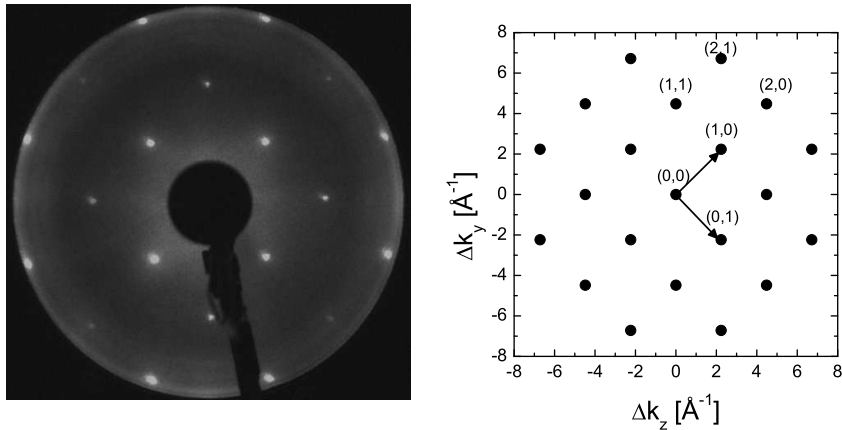


Abb. 5.2: Links: Beugungsbild der NaCl(100)-Oberfläche. Kristalltemperatur: 160 K. Elektronenenergie: 144 eV. Rechts: Schema des reziproken Raums der NaCl(100)-Oberfläche.

(111)-Spaltflächen der wichtigsten Fluorit-Substrate, BaF₂, CaF₂ und SrF₂, mit Hilfe der LEED-I(V)-Analyse untersucht [39–41].

5.1 NaCl(100)

5.1.1 Experimentelle I(V)-Kurven

Für die Aufnahme von experimentellen I(V)-Kurven wurde ein NaCl-Einkristall (Korth) in trockener Stickstoffatmosphäre gespalten und in die Apparatur GÜNTHER eingebaut. Nach dem Ausheizen der UHV-Kammer wurde ein Basisdruck von 5×10^{-10} mbar erreicht. Unter Messbedingungen war der Druck in der Kammer besser als 1×10^{-10} mbar.

Um Defektbildung auf der Oberfläche infolge von Elektronenbeschuss weitestgehend zu minimieren, wurden die LEED-Experimente mit einem Filamentstrom des MCP-LEEDs von 1.25 A durchgeführt, was einem Emissionsstrom von 0.001 mA und einem Primärelektronenstrom in der Größenordnung von 1 nA entsprach. Die Channelplate-Spannung wurde so gewählt, dass die maximalen Beugungsreflexintensitäten gerade noch im dynamischen Bereich der Datenerfassung lagen (siehe Tabelle 5.1).

Abb. 5.2 zeigt ein Beugungsbild der NaCl(100)-Spaltfläche bei einer Temperatur von 160 K, aufgenommen unter senkrechtem Einfall bei einer Elektronenenergie

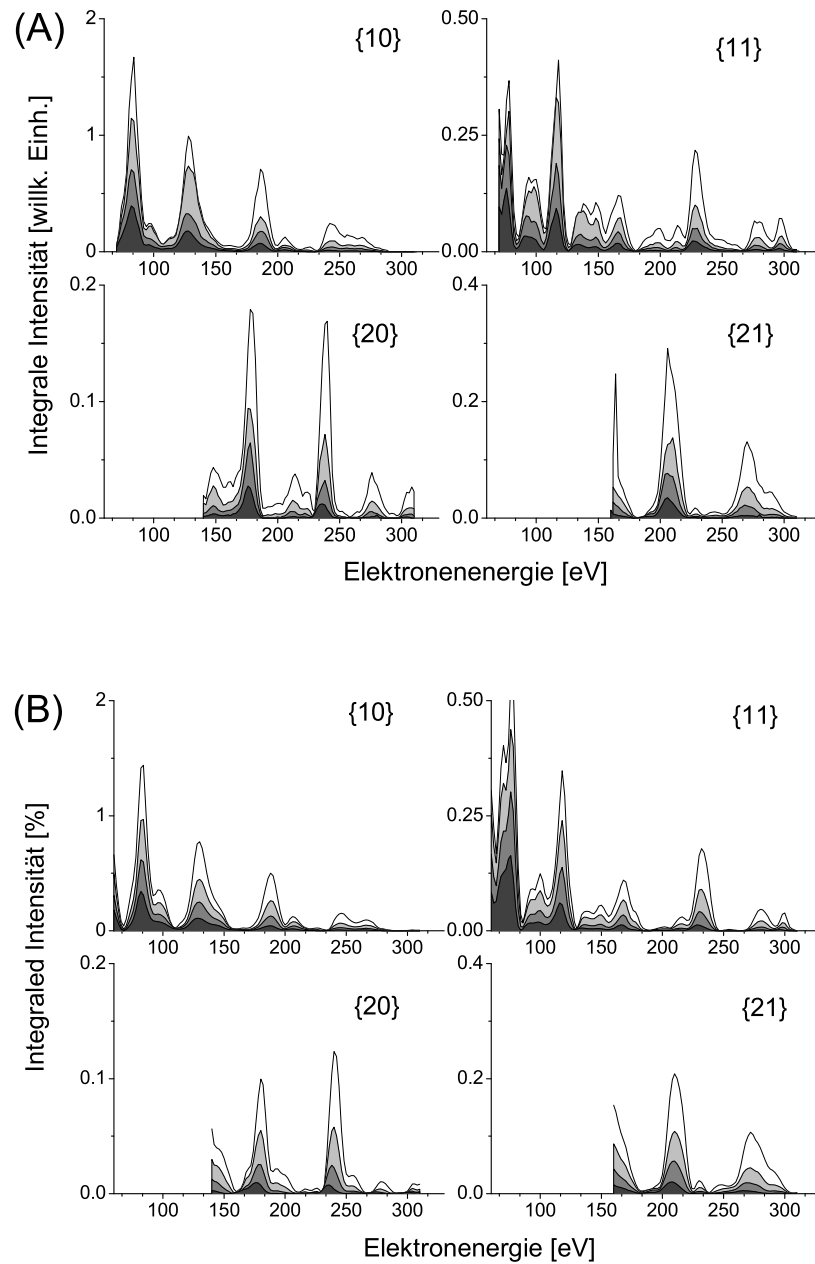


Abb. 5.3: (A): Experimentelle I(V)-Kurven der NaCl(100)-Oberfläche bei senkrechtem Einfall des Elektronenstrahls und unterschiedlichen Kristalltemperaturen: 25 K (weiß), 100 K (hellgrau), 160 K (grau), 230 K (dunkelgrau). Die Skalierung in willkürlichen Einheiten in den Teildiagrammen ist einheitlich (B): Absolute rückgestreute Reflexintensitäten der NaCl(100)-Oberfläche wie berechnet aus der I(V)-Strukturanalyse.

Temperatur [K]	MCP-Spannung [V]	rel. Verstärkungsfaktor
25	1100	1
100	1150	2.19
160	1200	4.19
230	1225	6.09

Tab. 5.1: Relative Verstärkungsfaktoren und MCP-Spannungen, die für das LEED-Experiment an der NaCl(100) eingesetzt wurden, um den dynamischen Bereich der MCPLEED-Optik voll auszuschöpfen.

von 144 eV. Anhand der scharfen Beugungsreflexe erkennt man die hohe Qualität der Oberfläche. In der gleichen Abbildung rechts ist ein Schema des reziproken Raums dargestellt, das alle zur Strukturanalyse herangezogenen Beugungsreflexe der NaCl(100)-Oberfläche zeigt. (20)- und (21)-Reflexe sind auf dem Schirm erst bei Energien oberhalb von ca. 150 eV sichtbar. Die Intensitäten dieser Reflexe wurden in Abhängigkeit von der Primärelektronenenergie gemessen. Die zugehörigen experimentellen I(V)-Kurven, nacheinander aufgenommen unter senkrechtem Einfall bei Kristalltemperaturen von 230 K, 160 K, 100 K und 25 K, sind in Abb. 5.3A dargestellt. Deutlich zu erkennen ist der generelle Anstieg der Beugungsreflexintensitäten mit fallender Temperatur. Die Profile der I(V)-Kurven entsprechen weitgehend jenen, die in früheren Studien an anderen Kristallen erhalten wurden [36, 37]. Daraus kann geschlossen werden, dass die I(V)-Kurven unter den experimentellen Bedingungen des Beschusses mit Elektronen geringer Dosen im Bereich von 100 bis 300 $\mu\text{C cm}^{-2}$ im Rahmen der Messgenauigkeit auf unterschiedlichen Kristallen reproduzierbar sind.

5.1.2 Strukturanalyse mit Tensor LEED

Die in Abb. 5.3A dargestellten I(V)-Kurven dienten als Grundlage für eine LEED I(V)-Analyse mit der Tensor-LEED Methode, welche für jede Kristalltemperatur separat mit Hilfe des Erlangen Tensor-LEED-Pakets ETLEED [77] durchgeführt wurde.

Das Strukturmodell, das den I(V)-Analysen zugrundelag, ist in Abb. 5.1 dargestellt. Es sieht vertikale Verrückungen $\Delta x_{i,l}$ der Ionen in den obersten zwei Lagen vor, und berücksichtigt deren rms- (root mean square) Schwingungsamplituden $\bar{u}_{i,l} = \sqrt{\langle u_{i,l}^2 \rangle}$ in isotroper Näherung. Dabei bezeichnet i das Element (Na oder Cl) und l die Lage. Laterale statische Auslenkungen von Ionen sind aufgrund der beobachteten vierzähligen Symmetrie der (1×1) Beugungsbilder nur unter Annahme von Domänen mit lateralen Verrückungen in symmetrie-äquivalenten

Richtungen bei gleichzeitiger Wiederherstellung der C_{4v} -Symmetrie durch Domänenmittelung vereinbar. Solche laterale Verrückungen der Ionen würden allerdings zu einem starken Anstieg der potentiellen Energie der Ionen führen und wurden daher ausgeschlossen.

Die Ionen in einer Doppel-Lage wurden jeweils zu einem *composite layer* [63] zusammengefasst. Positionen und Schwingungsamplituden von Ionen in der dritten und in tieferen Lagen wurden auf die betreffenden Volumenwerte gesetzt und während der Struktursuche beibehalten. Diese ergaben sich zum einen aus der temperaturabhängigen Gitterkonstante von NaCl und im Falle der Schwingungsamplituden aus den Schalenmodellrechnungen von GUPTA [157], der die als isotrop angenommenen *Bulk*-Schwingungsamplituden der Alkalihalogenide in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet hat [157]. Im Falle von NaCl bei $T=300$ K stehen diese in guter Übereinstimmung mit experimentell mit Hilfe der Röntgenbeugung ermittelten Schwingungsamplituden [158]. Die spätere Analyse ergab, dass die ermittelten Schwingungsamplituden der Ionen an der Oberfläche weitgehend unabhängig von der Wahl der *Bulk*-Schwingungsamplituden sind. Die den I(V)-Analysen zugrundeliegenden temperaturabhängigen Gitterkonstanten a sowie die Schwingungsamplituden von Ionen im Festkörper sind in Tab. 5.2 aufgeführt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch die Schwingungsamplituden von Ionen im oberflächennahen Bereich als näherungsweise isotrop angenommen³. Nimmt man die Auslenkungen der Ionen von ihren Ruhelagen als normalverteilt an (siehe Anhang A auf Seite 285), so zeigt man leicht durch explizite Integration, dass gilt:

$$\bar{u} = \sqrt{\langle u_x^2 \rangle + \langle u_y^2 \rangle + \langle u_z^2 \rangle} = \sqrt{\langle u_{\perp}^2 \rangle + 2\langle u_{\parallel}^2 \rangle} \quad (5.1)$$

Im Falle isotroper Schwingungsamplituden gilt insbesondere für das mittlere Amplitudenquadrat

$$\langle \bar{u}^2 \rangle = 3\langle u_{\perp}^2 \rangle \quad (5.2)$$

Für die Berechnung von Beugungsreflexintensitäten wurde derselbe Satz von optimierten Streuphasen bis $\mathbf{lmax}=7$ benutzt, der bereits in [36] angewandt wurde. Ferner wurde in den Rechnungen der Imaginärteil des Inneren Potentials V_{0i} , das auch als *optisches Potential* bezeichnet wird, auf einen festen Wert von 3 eV gesetzt. Dieser relativ niedrige Wert ist nötig damit Maxima in berechneten

³Über die Frage der Empfindlichkeit des LEED-Experiments siehe [76, 159, 160]

I(V)-Kurven vergleichbare Halbwertsbreiten wie jene in experimentellen LEED-Spektren aufweisen. Da das optische Potential die Dämpfung der Elektronenwelle im Festkörper infolge inelastischer Prozesse beschreibt [64], ist der niedrige Wert von V_i ein Indiz für eine größere Eindringtiefe der Elektronen in NaCl als in Metallen, in denen das optische Potential typischerweise einen Wert von 5 eV annimmt [63, 64].

Als quantitatives Maß für die Übereinstimmung von berechneten und experimentellen I(V)-Kurven wurde der Pendry-R-Faktor R_P benutzt [72]. Die Struktursuche, die einer Minimierung von R_P im Raum der Strukturparameter entspricht, erfolgte mit der Methode von KOTTCKE und HEINZ durch unabhängige Optimierung von 200 Teststrukturen in 10000 Iterationen.

In Abb. 5.3B sind die I(V)-Kurven der Best-Fit-Strukturen bei T=25 K, 100 K, 160 K, und 230 K abgebildet. Der Vergleich mit den experimentellen Kurven in Diagramm A zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Lage von Maxima und Minima sowie auch eine gute Übereinstimmung hinsichtlich der absoluten Reflexintensitäten. Es sei darauf hingewiesen, dass es sich bei den in Diagramm B dargestellten Reflexintensitäten um Absolutwerte der rückgestreuten Intensität bezogen auf die Intensität der einfallenden Welle handelt. Diese liegen im untersuchten Energiebereich nur selten über einem Prozent.

Die aus der Struktursuche resultierenden Werte für die statischen Verrückungen und Schwingungsamplituden von Ionen an der Oberfläche sind in Tab. 5.2 zusammengefasst. Fehlerbalken für die jeweiligen Strukturparameter sind in Klammern in Einheiten der letzten Nachkommastelle des Absolutwerts angegeben. Diese Fehlerbalken wurden mit der von PENDRY vorgeschlagenen Formel berechnet [72]. Ebenfalls dargestellt sind die zugehörigen Pendry-R-Faktoren bei den jeweiligen Temperaturen. Diese liegen im Bereich zwischen 25 und 160 K bei sehr guten Werten zwischen 0.12 bis 0.13. Bei 230 K ergibt sich eine etwas schlechtere Übereinstimmung, was an den niedrigen experimentellen Reflexintensitäten bei dieser Temperatur im Bereich hoher Energien liegt (vgl. Abb. 5.3). Dadurch wurde Feinstruktur, die in den LEED-Spektren bei tiefen Temperaturen vorhanden war, nicht mehr nachweisbar.

Wie erwartet sind alle statischen Verrückungen der Ionen relativ zu ihren Positionen im Volumen kleiner als 0.1 Å. Eine signifikante Relaxation weist das Natrium-Ion in der ersten Lage sowie das darunterliegende Chlor-Ion in der zweiten Lage auf. Zum besseren Vergleich mit anderen experimentellen und theoretischen Arbeiten wurden aus diesen statischen Auslenkungen jeweils das mittlere

Temperatur [K]	25	100	160	230
Erste Lage				
$\Delta x_{Na,1}$ [\AA]	+0.076(34)	+0.088(18)	+0.092(19)	+0.088(26)
$\Delta x_{Cl,1}$ [\AA]	-0.014(11)	-0.008(11)	-0.000(9)	+0.028(10)
$\bar{u}_{Na,1}$ [\AA]	0.19(5)	0.20(4)	0.24(3)	0.27(4)
$\bar{u}_{Cl,1}$ [\AA]	0.17(2)	0.20(2)	0.23(2)	0.26(3)
Zweite Lage				
$\Delta x_{Na,2}$ [\AA]	-0.026(21)	-0.018(17)	-0.032(10)	-0.018(17)
$\Delta x_{Cl,2}$ [\AA]	+0.024(11)	+0.024(8)	+0.022(5)	+0.034(10)
$\bar{u}_{Na,2}$ [\AA]	0.15(4)	0.18(4)	0.20(3)	0.24(4)
$\bar{u}_{Cl,2}$ [\AA]	0.11(3)	0.15(2)	0.17(2)	0.20(3)
V_0 [eV]	-13.8	-12.2	-12.1	-13.8
R_P	0.126	0.127	0.121	0.170
a [\AA]	5.595	5.600	5.609	5.629
$\bar{u}_{Na,bulk}$ [\AA]	0.13	0.15	0.18	0.22
$\bar{u}_{Cl,bulk}$ [\AA]	0.11	0.14	0.17	0.20

Tab. 5.2: Statische Verrückungen Δx und mittlere rms Schwingungsamplituden \bar{u} der Ionen in der ersten und in der zweiten Lage der NaCl(100)-Oberfläche aus der TLEED Strukturanalyse. Werte in Klammern sind Fehlerbalken in Einheiten der letzten Dezimalstelle des jeweiligen Absolutwertes. Ebenfalls angegeben sind die optimalen Werte für den Realteil des Inneren Potentials V_0 , R_P sowie die Gitterkonstanten a und Schwingungsamplituden \bar{u} der Ionen im NaCl-Festkörper nach [161] und [157], die den Strukturanalysen zugrundegelegt wurden.

Rumpling

$$\delta_i = \frac{1}{2} (\Delta x_{Na,i} - \Delta x_{Cl,i}) \quad (5.3)$$

sowie die mittleren Lagenabstände d_i berechnet. Diese sind in Tabelle 5.3 dargestellt. Abgesehen von der thermischen Ausdehnung des Substratmaterials, das über die temperaturabhängige Gitterkonstante berücksichtigt wurde, ist aus den LEED-Experimenten für den untersuchten Temperaturbereich kein Einfluss der Temperatur auf die Struktur der NaCl(100)-Oberfläche ableitbar. So weist die erste Lage bei allen Temperaturen ein signifikantes positives *Rumpling* (vgl. Abb. 5.1) und eine möglicherweise nicht signifikante Kontraktion des mittleren Abstands zur zweiten Lage von 2.77 Å auf. Dagegen entspricht der mittlere Abstand der Ionen in der zweiten zur dritten Lage mit 2.80 Å dem Lagenabstand im Volumen.

Diese Ergebnisse sind in Tab. 5.3 den Resultaten früherer Untersuchungen gegenübergestellt. Es ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung sowohl mit der TLEED-Studie an NaCl(100)-Einkristallen bei 20 K [37] sowie mit der I(V)-Analyse an epitaktisch auf Metallsubstraten gewachsenen dünnen NaCl-Filmen [138].

Alle theoretischen Arbeiten stimmen mit dem Experiment hinsichtlich des Vorzeichens des *Rumplings* in der ersten Lage überein. Auch eine Kontraktion des mittleren Abstands zur zweiten Lage wird von den Schalenmodellrechnungen (SM) [142, 143], den Molekularmechanikrechnungen auf Grundlage eines *Rigid-Ion*-Modells (RI) [162] sowie einer Cluster-Hartree-Fock-Studie (HF) [163] tendenziell vorhergesagt. Da in der letzteren sowohl Na⁺- als auch Cl⁻-Ionen im Vergleich zur unrelaxierten Struktur in Richtung der zweiten Lage verschoben sind, ist in dieser Studie das *Rumpling* auch in der ersten Lage sehr klein. Die beste Übereinstimmung der Ergebnisse dieser Arbeit wird mit den Schalenmodellrechnungen von DE WETTE [143] sowie mit aktuellen Dichtefunktional-Studien von LI et al. [164] auf Grundlage des Perdew-Burke-Ernzerhof Wu-Cohen- (PBE-WC) Funktionals erzielt.

Das primäre Interesse lag in der Bestimmung der Schwingungsamplituden der Ionen an der Oberfläche, die in Tab. 5.2 aufgeführt sind. Eine graphische Auftragung dieser Werte findet sich in Abb. 5.4. Trotz der großen Fehlerbalken sind folgende Tendenzen erkennbar: Mit steigender Temperatur werden wie erwartet die Schwingungsamplituden der Ionen größer. Die Zunahme der Schwingungsamplituden bei Temperaturerhöhung von 25 K auf 230 K beträgt durchschnittlich 0.09 Å und ist damit genau so groß wie die Zunahme der Schwingungsamplituden der Ionen im Volumen. Ferner sind die Schwingungsamplituden der Ionen in der

	d_1	δ_1	d_2	δ_2
TLEED (diese Arbeit)				
25 K	2.77(4)	+0.05(2)	2.80(2)	-0.03(2)
100 K	2.76(3)	+0.05(2)	2.80(1)	-0.02(1)
160 K	2.76(2)	+0.05(2)	2.80(1)	-0.03(1)
230 K	2.77(3)	+0.03(2)	2.81(1)	-0.03(2)
TLEED, Ref. [37] (20 K)	2.76(2)	+0.07(3)	2.80(3)	-0.01(4)
TLEED, Ref. [138] (110 K)	2.79	+0.06	2.79	+0.01
SM, Ref. [142] ($a=5.59 \text{ \AA}$)	2.72	+0.09	2.84	-0.05
SM, Ref. [143] ($a=5.60 \text{ \AA}$)	2.78	+0.04	2.80	-0.02
RI, Ref. [162]		+0.04		
RI, Ref. [149] ($a=5.58 \text{ \AA}$)	2.66	+0.07		
HF, Ref. [163] ($a=5.58 \text{ \AA}$)	2.76	+0.01		
DFT(LDA), Ref. [164] ($a=5.48 \text{ \AA}$)	2.71	+0.04	2.74	-0.00
DFT(PBE), Ref. [164] ($a=5.70 \text{ \AA}$)	2.82	+0.06	2.85	-0.02
DFT(PBE-WC), Ref. [164] ($a=5.62 \text{ \AA}$)	2.78	+0.05	2.82	-0.02
DFT(PBE), diese Arbeit ($a=5.70 \text{ \AA}$)	2.84	+0.06	2.86	-0.01

Tab. 5.3: Mittlere Lagenabstände d und Rumppling-Parameter δ der ersten beiden Lagen der NaCl(100) Oberfläche ermittelt aus den statischen Auslenkungen der Ionen (siehe Tab. 5.2). Alle Werte sind in Einheiten von \AA dargestellt und den Resultaten früherer TLEED-Studien den theoretischen Ergebnissen aus Schalenmodell- (SM), Rigid-Ion- (RI), Cluster-Hartree-Fock (HF), und Dichtefunktional-Rechnungen (DFT) gegenübergestellt.

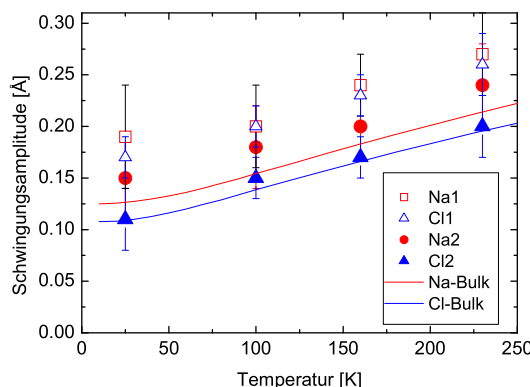


Abb. 5.4: Isotrope mittlere Schwingungsamplituden der Ionen auf der NaCl(100)-Oberfläche (Symbole mit Fehlerbalken) im Vergleich zu den entsprechenden Schwingungsamplituden im Volumen.

ersten Lage im gesamten Temperaturbereich größer als die Schwingungsamplituden der Ionen in der zweiten Lage. Zwischen 100 K und 230 K ist $\bar{u}_{Na,1} \approx \bar{u}_{Cl,1}$ wie auf der Grundlage von Schalenmodellrechnungen von CHEN et al. vorhergesagt [165]. Dagegen sind die Schwingungsamplituden der Kationen in der zweiten Lage für alle Temperaturen größer als die der Anionen. Deren Schwingungsamplituden entsprechen bereits weitgehend denen der Anionen im Festkörper. Generell stehen die gemessenen Schwingungsamplituden für 100 K, 160 K und 230 K in guter Übereinstimmung mit den aus den Schalenmodellrechnungen [165] berechneten Werten für $\bar{u}_{Na,1}$ und $u_{Cl,1}$. Für eine Temperatur von 25 K würde man laut dieser Arbeit rms-Schwingungsamplituden von 0.14 Å für Natrium in der ersten Lage und entsprechend 0.13 Å für Chlor erwarten. Die experimentellen Werte sind mit $\bar{u}_{Na,1}=0.19(5)$ Å bzw. $u_{Cl,1}=0.17(2)$ Å tendenziell größer. Ein Ursache für diese Abweichung könnte eine geringfügige statische Unordnung der realen NaCl(100)-Oberfläche sein, die zusätzlich zur Nullpunkts-Schwingungsamplitude einen temperaturunabhängigen Beitrag zu \bar{u} ergeben sollte [76].

Eine andere mögliche Ursache für die etwas höheren experimentell bestimmten Schwingungsamplituden könnte von der Annahme isotroper Schwingungsamplituden herrühren. Die SM-Arbeiten deuten darauf hin, dass die mittleren Amplitudenquadrate senkrecht zur Oberfläche um etwa 25 % größer sind als parallel zur Oberfläche [165]. Gleichzeitig ist bekannt, dass das LEED-Experiment sensitiver auf vertikale denn auf laterale strukturelle und dynamische Merkmale der Oberfläche ist. Somit kann erwartet werden, dass das LEED-Experiment laterale

	$\langle \bar{u}^2 \rangle_{Na,1}$	$\langle \bar{u}^2 \rangle_{Cl,1}$	$\langle \bar{u}^2 \rangle_{Na,2}$	$\langle \bar{u}^2 \rangle_{Cl,2}$
TLEED (diese Arbeit)	0.09(1)	0.08(1)	0.07(2)	0.05(1)
			bulk values	
SM (Ref. [166])	0.080	0.069	0.060	0.051
DD (Refs. [166, 167])	0.081	0.076	0.063	0.057
SM (Ref. [157])	-	-	0.059	0.049

Tab. 5.4: Vergleich zwischen den aus dem LEED-Experiment folgenden extrapolierten isotropen Schwingungsamplitudenquadrate (MSA) der Ionen der NaCl(100)-Oberfläche bei Raumtemperatur (300 K) mit theoretischen MSA-Werten aus Schalenmodellrechnungen (SM) sowie einer Deformations-Dipol-Rechnung (DD). Die Werte in Klammern geben den statistischen Fehler der Extrapolation in Einheiten der letzten Dezimalstelle des jeweiligen Absolutwerts an. Alle Werte sind in Å^2 angegeben.

Schwingungen der Ionen der NaCl(100)-Oberfläche eher überschätzt.

Eine Reihe von theoretischen Arbeiten beschäftigen sich mit der Dynamik der NaCl(100)-Oberfläche bei Raumtemperatur. Zum Vergleich mit diesen Studien wurden isotrope mittlere Amplitudenquadrate (MSA) aus den in Tab. 5.2 aufgeführten rms-Schwingungsamplituden berechnet und auf die Werte bei 300 K extrapoliert. Diese sind zusammen mit den entsprechenden Literaturwerten in Tabelle 5.4 verglichen. Hier kann eine weitgehende Übereinstimmung zwischen experimentell ermittelten und theoretisch vorhergesagten MSA-Werten festgestellt werden. Die Verstärkungsfaktoren für die extrapolierten mittleren Schwingungsamplitudenquadrate bei Raumtemperatur betragen für die Ionen an der Oberfläche etwa 1.55 und sind damit kleiner als aus Messung der Oberflächen-Debye-Temperatur erwartet [37]. Eine weiterführende Diskussion der experimentellen Daten zur Struktur der NaCl(100)-Oberfläche wird im nächsten Abschnitt erfolgen.

5.2 Struktur der NaCl(100)-Oberfläche aus DFT-Rechnungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Relaxation der NaCl(100)-Oberfläche auch mit Hilfe von Dichtefunktionaltheorie (DFT, siehe Abschnitt 3.1.3) untersucht.

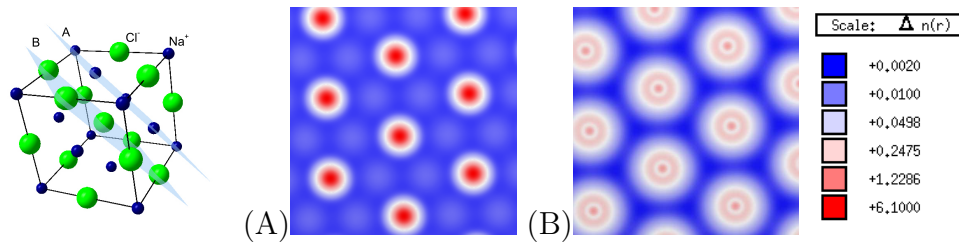


Abb. 5.5: Elektronische Ladungsdichte in NaCl aus Dichtefunktional-Rechnungen. Abgebildet sind Schnitte durch den Festkörper entlang (111)-Richtung. (A) Elektronische Dichte der Na^+ -Ionen. (B) Dichte in einer Ebene mit Cl^- -Ionen.

5.2.1 Methode

Alle Rechnungen wurden mit dem Programmpaket `pwscf` [101] auf Grundlage von Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) Pseudopotentialen [168] durchgeführt. Das Pseudopotential, das für das Element Natrium verwendet wurde, behandelt die *semi-core* 2s- und 2p-Orbitale als Valenzelektronen, was sicherstellt, dass die elektronische Struktur des Na^+ -Ions im NaCl-Kristall nicht einzig durch das nackte Rumpfpotential beschrieben wird. In einer 3D-periodischen Optimierung mit variabler Einheitszelle wurde zunächst der Gitterparameter von Volumen-NaCl bestimmt. Die Entwicklung der elektronischen Dichte mit ebenen Wellen erfolgte bis zu einem *cutoff* der kinetischen Energie von 60 Ry und einem *charge density cutoff* von 240 Ry. Bei Verwendung eines $4 \times 4 \times 4$ Monkhorst-Pack \vec{k} -Raumgitters [169] mit 32 Punkten ergab sich eine optimale Gitterkonstante von 5.60 Å. Auf einem $3 \times 3 \times 3$ Gitter mit 14 Punkten ergab sich bei den gleichen *cut-off* Energien eine größere Gitterkonstante von 5.69 Å. Abb. 5.5 zeigt die elektronische Dichte in Schnitten entlang (111)-Richtung durch den NaCl-Festkörper, wie sie sich aus den Rechnungen ergeben. In Abb. 5.6 ist im linken Diagramm die berechnete projizierte Zustandsdichte (PDOS) des NaCl-Festkörpers im Bereich der Bandlücke dargestellt, die sich übereinstimmend mit [164] zu 5 eV ergibt, im Vergleich zum experimentellen Wert 3.5 eV zu niedrig (vgl. Tab. 4.1). Die Projektion der elektronischen Dichte auf die Atomorbitale und die anschließende Löwdin-Populationsanalyse ergab für die Kationen und Anionen eine elektrische Ladung von $+0.63 e$ bzw. $-0.63 e$. Der *Spilling-Parameter*, der dabei ein Maß für die Güte der Projektion darstellt, besaß einen sehr guten Wert von 0.0023.

Im nächsten Schritt wurde die Relaxation der NaCl(100) Oberfläche untersucht, indem 2D-periodische *slab*-Geometrien (siehe rechtes Diagramm in Abb. 5.6) mit einer Dicke von bis zu acht Lagen bei fester Gitterkonstante mit dem BFGS-Verfahren [101] optimiert wurden. Aufgrund des deutlich größeren Rechen-

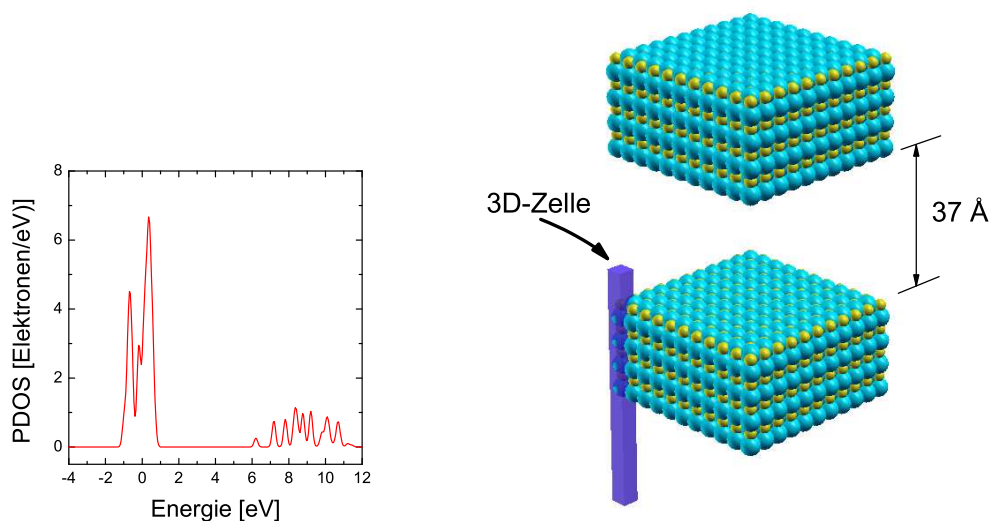


Abb. 5.6: Links: Projizierte Zustandsichte (PDOS) im NaCl-Festkörper im Bereich der Bandlücke aus Dichtefunktionalrechnungen. Rechts: *Slab*-Geometrie zur Berechnung der Struktur der NaCl(100)-Oberfläche.

aufwandes wurden die Optimierungen nur mit einem $2 \times 2 \times 2$ -Gitter nach dem Monkhorst-Pack Schema mit vier Punkten im k-Raum und mit einem $3 \times 3 \times 3$ -Gitter (14 Punkte im k-Raum) durchgeführt. Die Rechnungen wurden für verschiedene *cut off* Energien E_{cut} zwischen 30 und 50 Ry wiederholt⁴. Den Rechnungen wurde ferner ein Nächstnachbarabstand zwischen Kationen und Anionen von 2.85 Å zugrundegelegt, konsistent mit der berechneten Volumen-Gitterkonstante auf dem $3 \times 3 \times 3$ -Gitter. Die lange Kante der in Abb. 5.6 dargestellten 3D-Einheitszelle betrug 57 Å, wodurch eine signifikante wechselseitige Beeinflussung benachbarter *slabs* vernachlässigt werden konnte.

Die unter diesen Voraussetzungen erhaltenen optimalen Geometrien einer acht Lagen starken Struktur sind in Tab. 5.5 dargestellt. In der aufwendigsten Rechnung ergibt sich demzufolge eine Relaxation der NaCl(100)-Oberfläche, die durch eine Einwärtsbewegung der Na-Ionen in der obersten Lage um ca. 0.06 Å und eine Auswärtsbewegung der Cl-Ionen um ca. 0.05 Å charakterisiert ist. In tieferen Lagen sind die Verrückungen zunehmend kleiner.

Ebenfalls berechnet wurde die Oberflächenenergie E_{surf} der NaCl(100)-Oberfläche

⁴Größere Werte von E_{cut} und damit größere Basissätze an ebenen Wellen waren auf Grund des limitierten Hauptspeichers auf den zur Verfügung stehenden Workstations nicht möglich.

$E_{cut}[Ry]$	Na ₁	Cl ₁	Na ₂	Cl ₂	Na ₃	Cl ₃	Na ₄	Cl ₄
2 × 2 × 2-Gitter:								
30	0.054	-0.070	-0.025	0.007	0.004	-0.003	0.001	0.003
40	0.054	-0.072	-0.020	0.011	-0.002	-0.001	0.000	0.000
3 × 3 × 3-Gitter:								
30	0.055	-0.046	-0.021	0.003	0.003	-0.003	0.000	0.000
40	0.063	-0.051	-0.017	0.007	0.000	-0.001	0.000	0.000

Tab. 5.5: Struktur der NaCl(100)-Oberfläche aus DFT-Rechnungen mit unterschiedlichen *cut off* Energien E_{cut} . Dargestellt sind die vertikalen Verrückungen der Ionen der Lagen 1 bis 4 in der optimierten Struktur eines 8 Lagen umfassenden *slabs* in Einheiten von Å. Positive Vorzeichen bedeuten eine Verrückung zum Inneren des *slabs*.

Referenz	E_{surf} [J m ⁻²]	E_{relax} [J m ⁻²]
Diese Arbeit	0.131	-0.009
Ref. [164] (PBE)	0.144	-
Ref. [164] (PBE-WC)	0.151	-
Ref. [164] (LDA)	0.234	-
Ref. [149]	0.143	-0.111
<i>Experiment:</i>		
Ref. [170]	0.23 - 0.34	-

Tab. 5.6: Oberflächenenergie und Relaxationsenergie der NaCl(100)-Oberfläche.

gemäß der Beziehung [179]

$$E_{surf} = \frac{1}{2F} (E_{slab}^{relax} - nE_{bulk}) \quad (5.4)$$

Dabei ist $n=8$ die Anzahl der Volumeneinheitenzellen, die das *slab*-Modell der Oberfläche beinhaltet, F ist die Fläche der Einheitszelle. Aus dem Modell mit $3 \times 3 \times 3$ -Gitter und einem *cut-off* von 40 Ry ergibt sich ein Wert von 0.131 J m⁻² oder 133 meV je Einheitszelle.

Ebenfalls berechnet wurde der Anteil E_{relax} an der Oberflächenenergie, der sich aus Relaxationseffekten ergibt. Für ihn wurde entsprechend angesetzt:

$$E_{relax} = \frac{1}{2F} (E_{slab}^{relax} - E_{slab}^{unrelaxed}) \quad (5.5)$$

Aus der Rechnung ergibt sich eine Relaxationsenergie von -0.009 J m⁻² oder -9 meV je Einheitszelle.

5.2.2 Diskussion

Ein Vergleich der in Tab. 5.5 dargestellten theoretischen Strukturparametern mit den experimentellen Ergebnissen der Tensor LEED Methode (Tabellen 5.3 und 5.2) zeigt qualitativ und teilweise quantitativ eine gute Übereinstimmung: Das aus den DFT-Rechnungen folgende mittlere *Rumpling* in der ersten Lage ist positiv und stimmt im Rahmen der experimentellen Fehlergrenzen exzellent mit dem experimentellen Wert überein. Dagegen deuten die theoretischen Ergebnisse nur auf eine schwache Kontraktion des Abstandes der beiden obersten Lagen hin, die – wie Tab. 5.5 zu entnehmen – erst bei Verwendung des $3 \times 3 \times 3$ -Gitters in den Rechnungen deutlich wird. Die schlechte Übereinstimmung der absoluten Lagenabstände mit experimentellen Werten liegt eindeutig an der Volumen-Gitterkonstante, die sich aus den DFT-PBE-Rechnungen für Volumen-NaCl mit $a=5.70 \text{ \AA}$ als deutlich zu groß ergibt⁵. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von LI, MICHAELIDES und SCHEFFLER, die zeitgleich mit dieser Arbeit ebenfalls die Relaxation der NaCl(100)-Oberfläche mit DFT untersucht haben [164]. In der zweiten Lage kehrt sich das *Rumpling* um und ist merklich kleiner als in der ersten Lage. In tieferen Lagen bleiben die Positionen der Ionen unverändert, sofern der Rechnung die im Sinne des Modells 'korrekte' Volumengitterkonstante zugrundegelegt wird.

Im Zusammenhang mit theoretischen Untersuchungen zur Adsorption von Wasser auf der NaCl(100)-Oberfläche hat CABRERA-SANFELIX auch die Relaxation der NaCl(100)-Oberfläche mit Hilfe von DFT-Rechnungen untersucht [152]. Die von CABRERA-SANFELIX verwendete größere (2×2)-Einheitszelle ließ aufgrund beschränkter Rechenkapazitäten nur Strukturoptimierungen mit *cut off* Energien von 380 eV (28 Ry) bei Verwendung von nur maximal zwei Gitterpunkten im \vec{k} -Raum zu, wobei ultraweiche PERDEW-WANG Pseudopotentiale (PW91) benutzt wurden. Für die unbedeckte NaCl(100)-Oberfläche ergaben sich dabei keinerlei Hinweise auf Abweichungen von der Volumenstruktur an der Oberfläche [150,151]. Aus den im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnissen wird deutlich, dass die Erklärung für das Fehlen jeglicher Relaxationen in diesen Studien in einem zu groben Strukturmodell zu suchen ist.

Von besonderem Interesse für die Stabilität von Oberflächen ist die Oberflächenenergie. Experimentelle Messungen dieser Größe sind für Ionenkristalle durch Spaltung möglich [170], die allerdings mit großen Unsicherheiten verbunden sind. Die im Rahmen dieser Arbeit mit DFT-PBE berechnete Oberflächenenergie steht in guter Übereinstimmung mit publizierten Werten in [164], die mit derselben Me-

⁵Dagegen ergibt sich nach [164] bei Verwendung der *Local density approximation* (LDA) mit $a=5.48 \text{ \AA}$ eine deutlich zu kleine Gitterkonstante.

thode berechnet wurden (siehe Tab. 5.6). Besonders interessant ist allerdings der Vergleich mit den Potentialrechnungen von YANAGIHARA und YOMOGITA [149], die für die Oberflächenenergie der NaCl(100)-Oberfläche einen Wert von 0.143 J m^{-2} erhalten, der den Ergebnissen aus *first principles*-Rechnungen sehr nahe kommt. Ihr Modell beinhaltet einen Repulsionsterm und elektrostatische Wechselwirkungen (Coulomb-, Ladung-Dipol- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen). Der Vergleich der Relaxationsenergien in Tab. 5.6 zeigt allerdings, dass aus diesem Potentialmodell bei vergleichbarem *Rumpling* eine um etwa den Faktor zehn größere Relaxationsenergie folgt, als aus der DFT-Rechnung. Letzterer zufolge ändert die Relaxation der NaCl(100)-Oberfläche die Oberflächenenergie nur unwesentlich. Dagegen reduziert diese den Potentialrechnungen zufolge die Oberflächenenergie um 44 %. Eine eindeutige Klärung dieser Diskrepanz soll an dieser Stelle nicht versucht werden. Allerdings sprechen die experimentellen Befunde dafür, dass die aus den Potentialrechnungen folgende Relaxationsenergie zu hoch ist. Der aus den DFT-Rechnungen folgende Wert von 9 meV je Einheitszelle ist dagegen konsistent mit den gemessenen Schwingungsamplitudenquadraten in Abb. 5.4. Dies zeigt eine Betrachtung auf Grundlage des Modells des dreidimensionalen harmonischen Oszillators für die Schwingungen von Ionen, das von COOPER et al. [171] im Zusammenhang mit Neutronen- und Röntgen-Streuexperimenten betrachtet wird. Ist V_{0j} das Potential eines Ions auf seiner Gleichgewichtsposition, so führt eine Auslenkung \vec{r} in harmonischer Näherung zu einer potentiellen Energie

$$V_j(\vec{r}) = V_{j0} + \frac{1}{2}\alpha_j (x^2 + y^2 + z^2); \quad j = \text{Na, Cl.} \quad (5.6)$$

Damit definieren diese Autoren eine *Smearing function*

$$t_j(\vec{r}) = \left(\frac{2\pi k_B T}{\alpha_j} \right)^{-\frac{3}{2}} \exp \left[-\frac{V_j(\vec{r}) - V_{j0}(\vec{r})}{k_B T} \right], \quad (5.7)$$

die die thermische Ionenbewegung bei einer Temperatur T beschreibt. Das harmonische Potential führt auf eine dreidimensionale Gauß-Verteilung, aus der sich in isotroper Näherung (vgl. Anhang A auf Seite 285) folgender Zusammenhang zwischen dem mittleren Amplitudenquadrat und dem Potentialparameter α_j ergibt:

$$\langle u_j^2 \rangle = \frac{3k_B T}{\alpha_j} \quad (5.8)$$

Nach Tab. 5.4 betragen die mit Tensor-LEED ermittelten Amplitudenquadrate der Ionen in der ersten Lage bei Raumtemperatur $\langle u^2 \rangle_{\text{Na},1} = 0.09 \text{ \AA}^2$ und $\langle u^2 \rangle_{\text{Cl},1} = 0.08 \text{ \AA}^2$, konsistent mit $\alpha_{\text{Na},1} = 0.9 \text{ eV \AA}^2$ und $\alpha_{\text{Cl},1} = 1.0 \text{ eV \AA}^2$. Berücksichtigt man die experimentell ermittelten statischen Auslenkungen dieser Ionen

(Tab. 5.2) von $x_{Na,1}=+0.08 \text{ \AA}$ und $x_{Cl,1}=-0.01 \text{ \AA}$ (alle anderen Ionenbewegungen vernachlässigt), so führt diese einfache Abschätzung auf eine Relaxationsenergie von nur 3 meV. Dies macht deutlich, dass das Phänomen der Relaxation und des *Rumplings* der NaCl(100)-Oberfläche nur durch relativ geringe Potentialdifferenzen hervorgerufen wird.

Auf die Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie hinsichtlich der Oberflächenenergie (Tab. 5.6) wird in [164] ausführlich eingegangen. Denkbar sind sowohl systematische Fehler im Experiment und in der Theorie, letztere insbesondere aufgrund der Unkenntnis des universellen Austausch-Korrelationsfunktionals.

5.3 LiF(100)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch die Relaxation der LiF(100)-Oberfläche mit Hilfe von DFT untersucht. Die Motivation dafür ergibt sich einerseits aus dem Vergleich mit den theoretischen Ergebnissen für die NaCl(100)-Oberfläche und der Möglichkeit, generelle Tendenzen für die Relaxation von (100)-Oberflächen der Alkalihalogenide abzuleiten. Andererseits ist vom experimentellen Standpunkt die Relaxation der LiF(100)-Oberfläche mit Tensor-LEED zwar untersucht worden [36, 172, 173], jedoch sind die experimentellen Befunde nicht eindeutig: Eine Strukturanalyse der LiF(100)-Einkristalloberfläche ergab nur Hinweise auf geringfügige und unsignifikante Abweichungen der Ionenpositionen in der ersten Lage [172]. Dagegen deutet die I(V)-Analyse an epitaktisch auf Platin-Substrat gewachsenen LiF(100)-Filmen von ROBERTS et al. [173] auf eine unerwartet starke Relaxation der LiF(100)-Oberfläche hin, das durch eine Einwärtsrelaxation des Kations um $0.24 \pm 0.04 \text{ \AA}$ charakterisiert ist, was 12 % des Nächstnachbarabstandes in LiF entspricht (siehe auch Tab. 4.1). Diese Verkürzung des Lagenabstandes deuten diese Autoren als eine Schrumpfung der Ionenradien der Ionen in der ersten Lage.

5.3.1 Methode und Ergebnisse

Analog zur Vorgehensweise im Falle von NaCl(100) wurden alle periodischen DFT-Rechnungen mit dem Programm `pwscf` von BARONI et al. [101] unter Verwendung von PERDEW-WANG (PW91) Pseudopotentialen [168] durchgeführt. Das verwendete Li-Pseudopotential behandelt alle drei Elektronen als Valenzelektronen.

Zunächst wurde eine SCF/Bandstruktur-Rechnung durchgeführt, um die Eigenschaften von Volumen-LiF zu bestimmen, vor allem den Wert der Gitterkon-

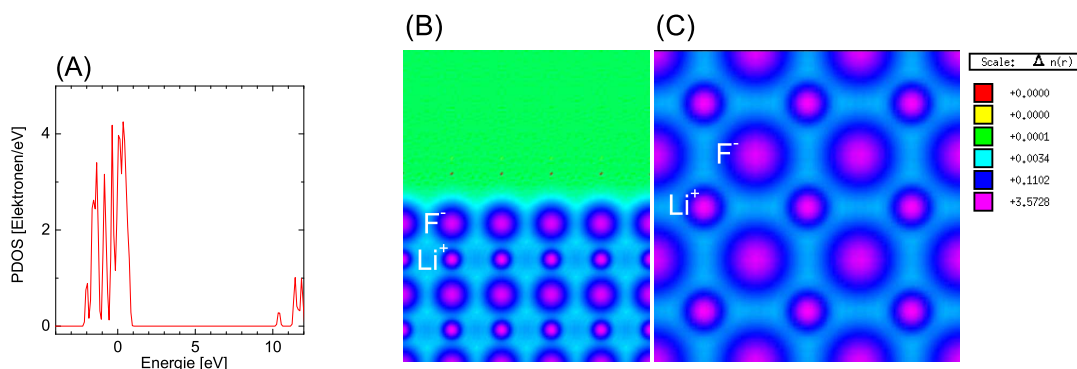


Abb. 5.7: (A): Projizierte Zustandsdichte (PDOS) im LiF-Festkörper aus DFT/PW91-Rechnungen. (B): Elektronische Dichte $n(\vec{r})$ an der LiF(100)-Oberfläche (Schnitt durch die Oberfläche in [011]-Richtung). (C): $n(\vec{r})$ an der Oberfläche (Schnitt durch die erste Lage)

stanten in der DFT/PW91-Rechnung. Eine Optimierung mit der BFGS-Methode [101] ergab für ein $4 \times 4 \times 4$ -Monkhorst-Pack-Gitter eine optimale Gitterkonstante von 4.02 \AA , in sehr guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert (Tab. 4.1). Aus der Projektion der elektronischen Dichte auf die Orbitale der Ionen ergab die Löwdin-Populationsanalyse einen Ladungstransfer von $\pm 0.38e$ bei einem *Spilling-Parameter* von 0.0011. Die ermittelte Bandlücke ergibt sich wie schon im Falle von NaCl mit einem Wert um 9 eV zu niedrig im Vergleich zum experimentellen Wert von 13.6 eV, steht aber in guter Übereinstimmung mit DFT/LDA-Rechnungen. Die projizierte Zustandsdichte (PDOS) im Bereich der Bandlücke ist in Abb. 5.7 (Diagramm A) dargestellt.

Rechnungen zur Relaxation der LiF(100)-Oberfläche wurden wie schon im Falle von NaCl(100) mit Hilfe einer acht Lagen umfassenden periodischen (1×1) *Slab*-Geometrie durchgeführt (vgl. Abb. 5.6), mit einem Abstand zwischen benachbarten Slabs von rund 26 \AA . Die Optimierung der Gesamtenergie mit dem BFGS-Verfahren ergab die in Tab. 5.7 angegebenen optimalen Verrückungen der Ionen aus der idealen, unrelaxierten Struktur.

5.3.2 Diskussion

Die in Tab. 5.7 dargestellten Verrückungen der Ionen in einem acht Lagen umfassenden LiF(100)-*slab* zeigen ähnliche Tendenzen wie jene, die experimentell und theoretisch an der NaCl(100)-Oberfläche erhalten wurden: Das Li-Kation ist mit $\Delta x = +0.028 \text{ \AA}$ schwach einwärtsrelaxiert, das Anion mit $\Delta x \sim -0.04 \text{ \AA}$ sogar

Modell	Li ₁	F ₁	Li ₂	F ₂	Li ₃	F ₃	Li ₄	F ₄
3 × 3 × 3	0.028	-0.042	-0.005	0.002	0.000	-0.000	0.001	0.000
4 × 4 × 4	0.028	-0.039	-0.004	0.000	-0.000	-0.000	0.001	0.000

Tab. 5.7: Struktur der LiF(100)-Oberfläche aus DFT/PW91-Rechnungen. Dargestellt sind die vertikalen Verrückungen der Ionen der Lagen 1 bis 4 in der optimierten Struktur eines 8 Lagen umfassenden *slabs* in Einheiten von Å. Positive Vorzeichen bedeuten eine Verrückung zum Inneren des *slabs*.

etwas stärker nach außen verschoben, wodurch sich eine schwache Expansion des mittleren Lagenabstandes und ein positives *Rumpling* ergibt. Insgesamt sind die Verrückungen kleiner als bei der NaCl(100)-Oberfläche (vergleiche Tab. 5.5), bezogen auf die Volumen-Gitterkonstante ist die Relaxation jedoch in etwa gleich groß.

Die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit Tensor-LEED-Ergebnissen, die an LiF(100)-Einkristallen erzielt wurden [172]. Danach sind die Ionen in der ersten Lage +0.04 (Li⁺) bzw. um -0.04 ± (F⁻) aus der idealen Grenzflächenstruktur vertikal verschoben. Die Unsicherheit der Messung wurde in [172] mit ±0.10 Å angegeben.

ROBERTS et al. [173] finden für die LiF(100)-Oberfläche eine deutlich größere Relaxation, die im wesentlichen durch eine Einwärtsverschiebung des Li⁺-Ions in der ersten Lage um +0.24 Å charakterisiert ist. Als mögliche Ursache für diese ungewöhnlich große Verschiebung, die mit einer Verkürzung des Abstands zum Anion in der zweiten Lage von mehr als 10 % verbunden wäre, geben die Autoren eine mögliche Schrumpfung der Ionenradien an der Oberfläche an. Aus den DFT-Rechnungen ergibt sich kein Hinweis auf solch einen Effekt.

5.4 RbI(100) und RbBr(100)

In Zusammenarbeit mit HÄRTEL [41] wurde die systematische Untersuchung der Oberflächenrelaxationen von Alkalihalogeniden mit den Rubidium-Verbindungen RbI und RbBr fortgesetzt. Diese Materialien zeichnen sich durch ihre besonders niedrige Volumen-Debye-Temperatur von 103 K bzw. 131 K aus (vergleiche Tab. 4.1), wodurch sich trotz der vergleichsweise großen Massen der Ionen nach Gl. 2.20 relativ große Schwingungsamplituden ergeben⁶. Daher stellt sich die Frage nach erhöhten Schwingungsamplituden auch an der Oberfläche. Die Relaxation der RbBr- und RbI-Oberfläche fand im Zusammenhang mit Schalenmodell-

⁶Nach GUPTA [157] betragen die Schwingungsamplituden von Rubidium- und Iod-Ionen in *Bulk*-RbI bei 300 K ca. 0.3 Å.

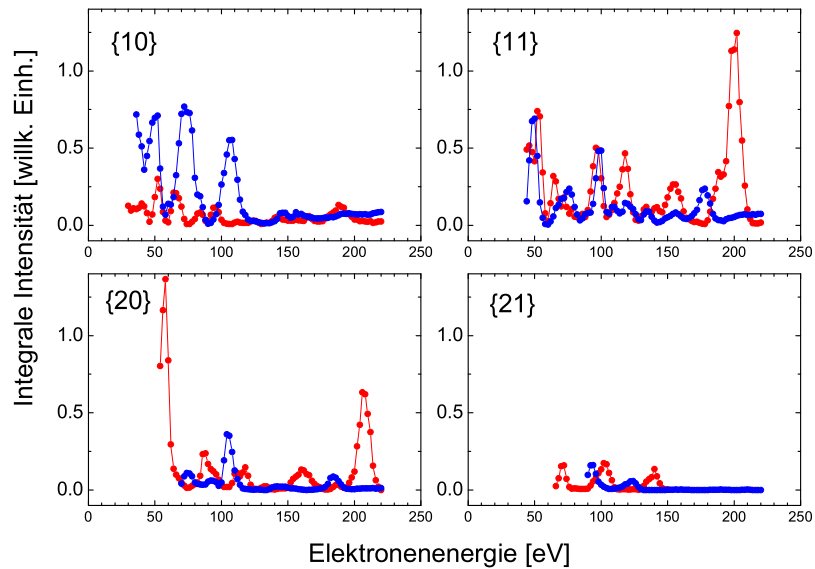


Abb. 5.8: LEED-I(V)-Kurven der (100)-Oberflächen der Alkalihalogenide RbBr (rot) und RbI (blau).

Rechnungen der Oberflächen-Phononen-Dispersionsrelationen besondere Beachtung [174]. Für diese Materialien wurden aufgrund der großen Polarisierbarkeiten dieser Ionen⁷ starke Relaxationen der (100)-Oberflächen vorausgesagt, z. B. ein Oberflächen-*Rumpling* von 11 % des Nächstnachbarabstandes [174]. Aufgrund der starken Relaxation wurde die Existenz einer isolierten Oberflächenmode SP_{\perp} vorausgesagt⁸ [174, 175], in der das leichtere Ion in der ersten und das schwerere Ion in der zweiten Lage senkrecht zur Oberfläche schwingen. Experimentell wurde diese Mode bisher allerdings nicht nachgewiesen, obgleich im Falle von RbBr(100) nach ihr gesucht wurde [176]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Frage der Oberflächenrelaxation dieser Substrate nun direkt mit Tensor-LEED untersucht. Da RbBr und RbI äußerst hygroskopisch sind, wurden die LEED-Experimente in der UHV-Targetkammer der Apparatur Helios (Abb. 2.11) durchgeführt, in der die Kristalle *in situ* gespalten werden können (vergleiche Abschnitt 2.4). Die Experimente wurden von HÄRTEL durchgeführt, dessen Diplomarbeit [41] die im folgenden dargestellten Ergebnisse entnommen sind.

Abb. 5.8 zeigt LEED-I(V)-Kurven von RbBr(100) und RbI(100)-Einkristall-

⁷Siehe z. B. Referenz [148].

⁸SP steht für *sagittal plane*.

	1. Lage				2. Lage				R_P
	Δx_{Rb}	\bar{u}_{Rb}	Δx_H	\bar{u}_H	Δx_{Rb}	\bar{u}_{Rb}	Δx_H	\bar{u}_H	
<i>RbBr (T=156 K) :</i>									
ATLEED	+0.01(3)	-	-0.01(3)	-	-0.03(4)	-	+0.02(3)	-	0.25
ETLEED	+0.06(3)	0.28(3)	+0.04(3)	0.28(5)	-0.01(4)	0.18(6)	-0.04(4)	0.25(7)	0.17
<i>RbI (T=183 K) :</i>									
ATLEED	+0.05(5)	-	-0.00(3)	-	+0.02(7)	-	-0.02(3)	-	0.14
ETLEED	+0.07(3)	0.23(1)	-0.02(1)	0.24(4)	+0.07(8)	0.27(5)	-0.01(1)	0.13(4)	0.13

Tab. 5.8: Relaxation und Dynamik von RbBr(100)- und Rb(100)-Oberflächen aus LEED-I(V)-Analysen nach HÄRTEL [41]. Die Größen Δx_H ($H=Br, I$) bezeichnen die Verrückungen der Halogen-Anionen relativ zur unrelaxierten Referenzstruktur (siehe auch Abb. 5.1), \bar{u}_H entsprechend deren als isotrop angenommenen Schwingungsamplituden. Alle Werte von Δx und \bar{u} sind in Å angegeben. Werte in Klammern bezeichnen den Größtfehler in Einheiten der letzten angegebenen Stelle des jeweiligen Absolutwerts. R_P ist der sich ergebende Pendry-R-Faktor.

spaltflächen, aufgenommen bei Kristalltemperaturen von 156 K bzw. 183 K. Bemerkenswert ist, dass an beiden Materialien Beugungsbilder ohne Aufladungserscheinungen selbst bei Elektronenenergien kleiner als 40 eV und Primärelektronenströmen von 10 nA aufgenommen werden konnten, wogegen unter vergleichbaren Bedingungen an Alkalihalogeniden wie NaCl Aufladungseffekte bei Elektronenenergien kleiner als 60 eV beobachtet wurden [36]. Ein Zusammenhang der Oberflächenaufladung in LEED-Experimenten mit der Größe der Bandlücke der Isolatoren (Tabellen 4.1 und 4.2) scheint naheliegend, ist bisher jedoch nicht systematisch untersucht worden. Andererseits ist der Energiebereich, in dem I(V)-Daten sinnvollerweise gemessen werden können, für (10)-Beugungsreflexe aufgrund der großen Gitterkonstanten von RbBr und RbI auf den Energiebereich kleiner als 250 eV beschränkt.

LEED-I(V)-Analysen für die beiden Substrate wurden sowohl mit ATLEED als auch mit ETLEED durchgeführt, die eine systematische Suche nach optimalen Streuphasen beinhalteten⁹. Die beste Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen I(V)-Kurven wurden für Muffin-Tin-Radien von $r_{Rb}=4.6$ (für RbI) bzw. $r_{Rb}=4.7 a_0$ (für RbBr), $r_{Br}=2.5 a_0$ und $r_I=2.1 a_0$ erhalten. Partialwellen wurden in Anlaysen mit ATLEED bis $l_{max}=7$, in ETLEED bis $l_{max}=9$ berücksichtigt. Die Ergebnisse der I(V)-Analysen sind in Tab. 5.8 dargestellt. Danach ergeben sich für beide Substrate an der Oberfläche nur relativ kleine Änderungen der Ionenpositionen relativ zur Volumenstruktur, die im Falle der Analysen mit ATLEED immer im Bereich der Größtfehlergrenzen liegen. Tendenziell ergibt sich ein schwaches mittleres *Rumpling*¹⁰ von $\delta = 0.01 \text{ \AA}$ (RbBr) bis $\delta = 0.03$

⁹Wie schon im Falle von NaCl, LiF, KBr und KCl erfolgreich angewendet [37,172] wurden auch bei den Rubidiumhaliden Streuphasen neutraler Atome den I(V)-Analysen zugrundegelegt

¹⁰Berechnet nach Gl. 5.3.

Å (RbI), das in beiden Materialien durch eine Einwärtsverrückung der Kationen der ersten Lage gekennzeichnet ist, wie dies auch für alle anderen bisher untersuchten Alkalihalogenide beobachtet wurde [36,37,42,172]. Die mit dem Erlangen LEED-Programm durchgeführten Analysen bestätigen diese Ergebnisse, wobei sich im Falle von RbI mit ETLEED ein etwas größeres mittleres *Rumpling* von $\delta = 0.05$ Å ergibt, das in sehr guter Übereinstimmung mit Ergebnissen aus *Medium energy ion scattering* (MEIS) von OKAZAWA et al. [144,145] steht. Für RbBr(100) sind die aus ETLEED erhaltenen Ergebnisse konsistent mit einer Kontraktion des mittleren Abstandes der ersten zwei Lagen von 0.06 Å oder rund 1.5 % des Nächstnachbarabstandes (Gitterkonstante siehe Tab. 4.1). Diese experimentellen Befunde stehen somit nicht in Übereinstimmung mit den Schalenmodellrechnungen von DE WETTE et al. [147], die für RbI(100) bzw. RbBr(100) ein mittleres *Rumpling* von $\delta = 0.20$ Å bzw. $\delta = -0.1$ vorhergesagt hatten. Eine nur geringe Relaxation dieser Rubidiumhalidoberflächen erklärt auch, weshalb in inelastischen Heliumstreuexperimenten an RbBr(100) die aus diesen Rechnungen vorhergesagte isolierte SP_{\perp} -Mode nicht nachgewiesen wurde [176]. Offenbar liegen den von DE WETTE et al. entwickelten Schalenmodell-Potentialen zu große Polarisierbarkeiten der Ionen zugrunde. Im Falle von RbBr wird dem Rb^{+} -Ion sogar eine größere Polarisierbarkeit beigemessen als dem Br^{-} -Ion, was zu dem negativen *Rumpling* von -0.1 Å führt (vgl. auch Abb. 5.1). Andere Schalenmodelle, z. B. diejenigen von CATLOW, DILLER und NORGETT [148] gehen dagegen sowohl für RbBr als auch für RbI von deutlich größeren Anion-Polarisierbarkeiten aus. In diesem Zusammenhang erwies sich die Relaxation der RbF(100)-Oberfläche als besonders interessant, da das kleine Fluor-Anion mit $\alpha = 0.7$ Å³ im Vergleich zum schweren Rubidium-Kation ($\alpha = 1.8$ Å³) in der Tat schwächer polarisierbar sein sollte [148]. Demzufolge sollte die RbF(100)-Oberfläche gemäß dem in der Einleitung dieses Kapitels dargelegten einfachen Modell des *Rumplings* von Alkalihalogenid-Oberflächen eine leichte Einwärtsrelaxation der Anionen aufweisen. Die Untersuchung der Struktur der RbF(100)-Oberfläche mit LEED ist für die nahe Zukunft ins Auge gefasst.

Im Rahmen der $I(V)$ -Analyse mit ETLEED wurden auch die Schwingungsamplituden der Ionen in den ersten zwei Lagen der RbBr(100)- und der RbI(100)-Oberfläche angepasst. Diese werden in Tab. 5.9 mit Schwingungsamplituden von Ionen im Volumen verglichen, die von GUPTA [157] für einen großen Temperaturbereich aus Schalenmodell-Rechnungen bestimmt wurden. Letztere stehen in zufriedenstellender Übereinstimmung mit zumeist bei Raumtemperatur durchgeführten Messungen des mittleren Debye-Waller-Faktors in Röntgen- und Neutronenstreuexperimenten [177]. Alternativ können die mit ETLEED ermittelten

	\bar{u}_{Rb1}	\bar{u}_{H1}	\bar{u}_{Rb2}	\bar{u}_{H2}
<i>RbBr, T=156 K:</i>				
ETLEED	0.28(3)	0.28(5)	0.18(6)	0.25(7)
<i>Bulk</i> exp.	0.21 ... 0.24			
<i>Bulk</i> th.	0.22	0.22		
<i>RbI, T=183 K:</i>				
ETLEED	0.23(1)	0.24(4)	0.27(5)	0.13(4)
<i>Bulk</i> exp.	0.27 ... 0.28			
<i>Bulk</i> th.	0.27	0.25		

Tab. 5.9: Vergleich der aus LEED-Experimenten an RbBr(100)- und RbI(100)-Oberflächen bestimmten Schwingungsamplituden \bar{u} der Ionen in den ersten zwei Lagen mit Schwingungsamplituden der Ionen im Volumen. $\bar{u}_{H,i}$ steht jeweils für die Amplitude des Halogen-Ions in der i -ten Lage. Alle Angaben in Å. Die Werte in Klammern geben jeweils den Größtfehler in Einheiten der letzten Stelle des Absolutwerts an. Die experimentellen *Bulk*-Werte wurden aus den experimentell aus Röntgen- und Neutronenstreuexperimenten ermittelten mittleren Debye-Waller-Faktoren in [177] mit Hilfe der Gleichungen 5.6 bis 5.8 berechnet. Die theoretischen Referenzwerte sind der Arbeit von GUPTA [157] entnommen.

Schwingungsamplituden direkt mit den experimentellen Ergebnissen aus Röntgen- bzw. Neutronenstreuung verglichen werden, indem die in diesen Experimenten ermittelten (nicht elementspezifischen) mittleren Debye-Waller-Faktoren mit Hilfe der Gleichungen 5.6 bis 5.8 in harmonischer Näherung in Schwingungsamplituden bei gegebener Temperatur umgerechnet werden. Im Falle von RbBr ist Tab. 5.9 zu entnehmen, dass die Schwingungsamplituden der Ionen in der zweiten Lage bereits weitgehend den Amplituden im 3D-Festkörper entsprechen, während die der Ionen an der Oberfläche mit $\bar{u}_{Rb} = \bar{u}_{Br} = 0.28 \pm 0.05 \text{ \AA}$ eine im Mittel um 0.06 \AA (27 %) erhöhte Schwingungsamplitude besitzen. Das resultierende Verhältnis der Amplitudenquadrate zwischen Ionen an der Oberfläche und Ionen im Volumen ergibt sich im Falle von RbBr(100) somit zu

$$\frac{\bar{u}_{surf}^2}{\bar{u}_{bulk}^2} = 1.62, \quad (5.9)$$

ein Wert der ungefähr dem weiter oben für die NaCl(100)-Oberfläche ermittelten Verstärkungsfaktor entspricht und konsistent mit einer Oberflächen-Debye-Temperatur der RbBr(100)-Oberfläche von $\Theta_{D,surf.} \approx 100 \text{ K}$ ist¹¹. Damit zeigt die RbBr(100)-Oberfläche weitgehend das für Alkalihalogenide erwartete dynamische Verhalten.

Im Falle von RbI(100) sind die Ergebnisse hinsichtlich der Schwingungsamplituden schwer zu interpretieren. Der Wert für die Amplitude des Iod-Anions in der zweiten Lage von $0.13 \pm 0.04 \text{ \AA}$ ist nur halb so groß wie der für diese Temperatur erwartete *Bulk*-Wert, ergibt sich aber in verschiedenen I(V)-Analysen mit einer unterschiedlichen Zahl von freien Strukturparametern [41]. Ob es sich hier um ein Artefakt oder um einen realen physikalischen Effekt handelt muss in weiteren Experimenten geklärt werden. Ein Vergleich der Schwingungsamplituden der Ionen in der ersten Lage mit den experimentellen und theoretischen Volumenwerten zeigt ferner die Tendenz zu etwas kleineren Schwingungsamplituden der Ionen an der Oberfläche im Vergleich zum 3D-Festkörper. Variiert man lediglich die Positionen und Schwingungsamplituden der Ionen in der ersten Lage, so ergeben sich bei einem erwartungsgemäß etwas schlechteren R-Faktor von 0.17 Schwingungsamplituden von $\bar{u}_{Rb1} = 0.26 \text{ \AA}$ bzw. $\bar{u}_{I1} = 0.29 \text{ \AA}$ [178], die gut mit den Tab. 5.9 zu entnehmenden experimentell ermittelten Schwingungsamplituden der Ionen im Festkörper übereinstimmen. Dagegen zeigen von OKAZAWA et al. [145] durchgeführte Gitterdynamik-Rechnungen an RbI(100), in denen die Schwingungsamplituden der Ionen der ersten Lage um 27% (I^-) bzw. um 22 % (Rb^+) im Vergleich zu Festkörperwerten erhöht sind, eine gute Übereinstimmung

¹¹Die Volumen-Debye-Temperatur von RbBr beträgt nach Tab. 4.1 131 K.

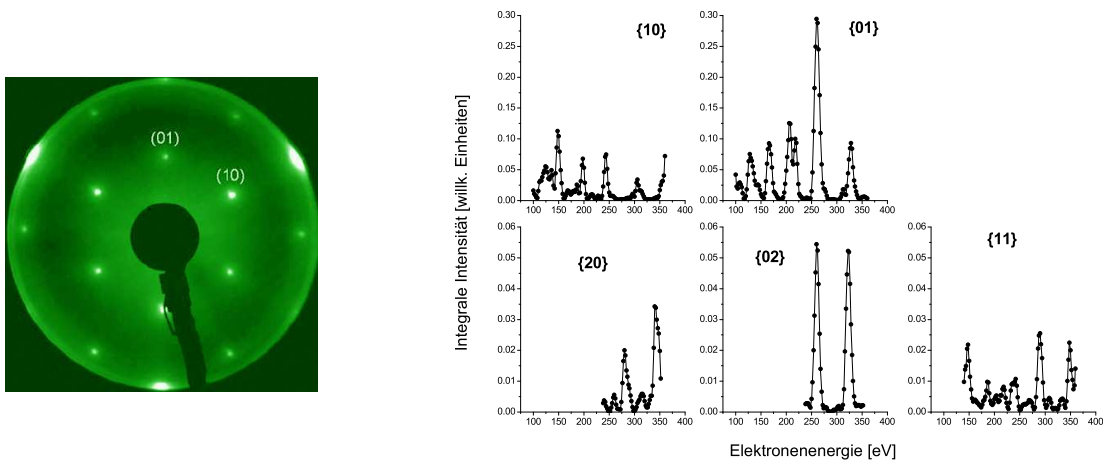


Abb. 5.9: Links: Beugungsbild der reinen BaF₂(111)-Oberfläche, aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 144 eV und einer Kristalltemperatur von 20 K. Rechts: I(V)-Kurven der reinen BaF₂(111)-Oberfläche bei einer Temperatur von 20 K.

zu MEIS-Spektren bei Raumtemperatur [145]. Weitere LEED-Experimente sind daher notwendig, um die Frage der Existenz erhöhter Schwingungsamplituden an der RbI(100)-Oberfläche zu klären.

5.5 BaF₂(111)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals die (111)-Oberfläche des Erdalkalihalogenids Bariumfluorid BaF₂ mit LEED-Strukturanalyse untersucht. Ein Großteil der in diesem Abschnitt dargestellten Ergebnisse wurde im Fachjournal *Surface Science* veröffentlicht [39].

5.5.1 LEED-Experimente

Alle LEED-Experimente an der BaF₂(111)-Oberfläche wurden in Apparatur GÜNTHER an in trockener Stickstoffatmosphäre gespaltenen BaF₂-Einkristallen ausgesuchter Qualität der Firma KORTH-KRISTALLE durchgeführt. Nach der Spaltung wurden diese innerhalb von 40 Minuten ins Vakuum gebracht. Nach dem Ausheizen war der Druck in der Kammer unter Messbedingungen besser als 1×10^{-10} mbar.

Abb. 5.9 (linker Teil) zeigt ein LEED Beugungsbild der BaF₂(111)-Oberfläche bei einer Temperatur von 20 K und einer Elektronenenergie von 144 eV bei senk-

Reflex	Energie [eV]	Θ_D [K]
10	130	120 ± 2
	150	122 ± 2
01	130	132 ± 2
	250	186 ± 2

Tab. 5.10: Oberflächen-Debyetempartur Θ_D der $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche, bestimmt aus der Temperaturabhängigkeit von Beugungsreflexen im LEED-Experiment.

rechtem Einfall des Elektronenstrahls. Es zeigt scharfe Beugungsreflexe in einem hexagonalen Gitter, wie es für die unrekonstruierte (111)-Oberfläche erwartet wird (vgl. Abb. 4.2 in Kap. 4). Deutlich erkennbar ist ferner die dreizählige Rotationssymmetrie, die aus der ABCABC...Lagenstruktur folgt.

Relaxationen der Ionen an der Oberfläche können aufgrund des beobachteten hexagonalen Beugungsgitters mit dreizähliger Symmetrie nur vertikale Änderungen der Gleichgewichtspositionen beinhalten. Zur Bestimmung der Oberflächenstruktur wurden energieabhängig die Beugungsreflexintensitäten von fünf inäquivalenten Reflexordnungen in einem weiten Energiebereich bestimmt. Die bei einer Temperatur von 20 K gemessenen I(V)-Kurven der reinen $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche sind in Abb. 5.9 (rechter Teil) dargestellt. Wie bei allen hexagonalen (111)-Oberflächen von Materialien mit fcc-Struktur [63] ist eine Zuordnung der Beugungsreflexe zu den reziproken Gittervektoren, die mit dem in Abb. 4.2 dargestellten Strukturmodell in Einklang stehen, erst durch I(V)-Analyse möglich, da der quaderförmige Probenkristall prinzipiell mit vier unterschiedlichen Orientierungen in den Probenhalter eingebaut werden kann, die rein visuell nicht voneinander zu unterscheiden sind.

Neben der Messung von I(V)-Kurven wurden auch Reflexintensitäten bei ausgewählten Elektronenenergien als Funktion der Temperatur bestimmt, aus denen die Oberflächen-Debye-Temperatur Θ_D bestimmt wurde [39]. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.10 dargestellt. Die ermittelten Werte für Θ_D betragen etwa 50 % der Volumen-Debye-Temperatur aus Tab. 4.2, was auf um einen Faktor 1.6 erhöhte mittlere Schwingungsamplituden der Ionen an der Oberfläche verglichen zu jenen im Volumen hindeutet [39]. Mit Hilfe der Heliumstreuung wurde von LEHMANN et al. [153] mit $\Theta_D=200$ K eine etwas höhere Oberflächen-Debye-Temperatur gemessen. Eine Ursache für die Diskrepanz könnte in den unterschiedlichen Streumechanismen im LEED- und im HAS-Experiment liegen, die in unterschiedlicher Art und Weise empfindlich für die Schwingungen des Kristallgitters sind.

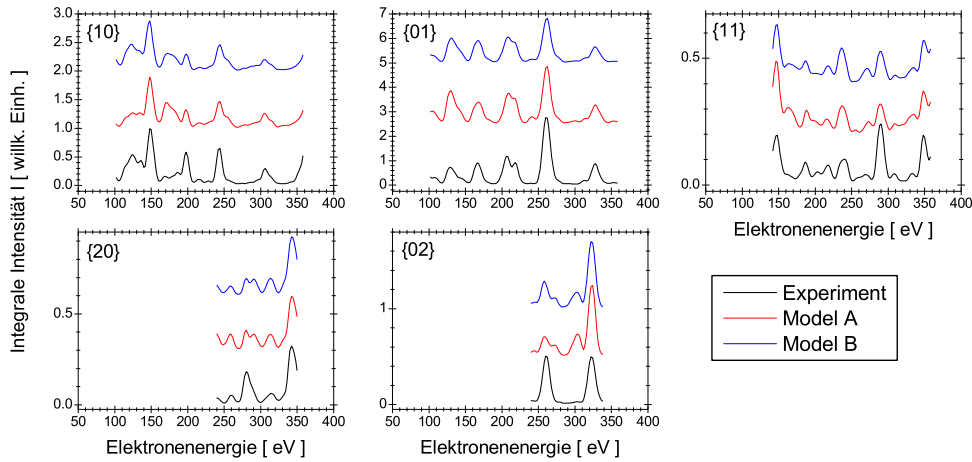


Abb. 5.10: Vergleich zwischen experimentellen und mit ATLEED berechneten $I(V)$ -Kurven der BaF₂(111)-Oberfläche für die Modelle A und B (siehe Text).

5.5.2 Tensor-LEED-Analyse

Die $I(V)$ -Analyse zur Bestimmung der Struktur der BaF₂(111)-Oberfläche wurde zunächst mit dem ATLEED-Programm von BARBIERI und VAN HOVE [83] durchgeführt. Die Strukturanalyse erfolgte in drei Schritten. Zunächst erfolgte eine systematische Optimierung von Streuphasen für die Elemente Barium und Fluor. Dann wurde die Struktur der BaF₂(111)-Oberfläche mit Hilfe zweier Strukturmodelle untersucht, die unterschiedliche Annahmen über die Schwingungsamplituden der Ionen machen. Schließlich lieferte eine $I(V)$ -Analyse mit dem Erlangen Tensor-LEED-Programm quantitative Informationen über die Schwingungsamplituden der Ionen.

Streuphasen für BaF₂

Die Berechnung von geeigneten Streuphasen für das ionische Substrat BaF₂ verdient Beachtung in zweierlei Hinsicht: Zum einen handelt es sich bei BaF₂ um eine Verbindung aus dem sehr schweren Element Barium (Ordnungszahl 56) und dem vergleichsweise leichten Element Fluor (Ordnungszahl 9), also einem starken und einem schwachen Elektronenstreuer. Zum anderen musste untersucht werden, ob die im Falle der Alkalihalogenide NaCl, KCl, KBr und LiF bewährte Verwendung von Streuphasen neutraler Atome auch bei den Fluoritverbindungen CaF₂, BaF₂

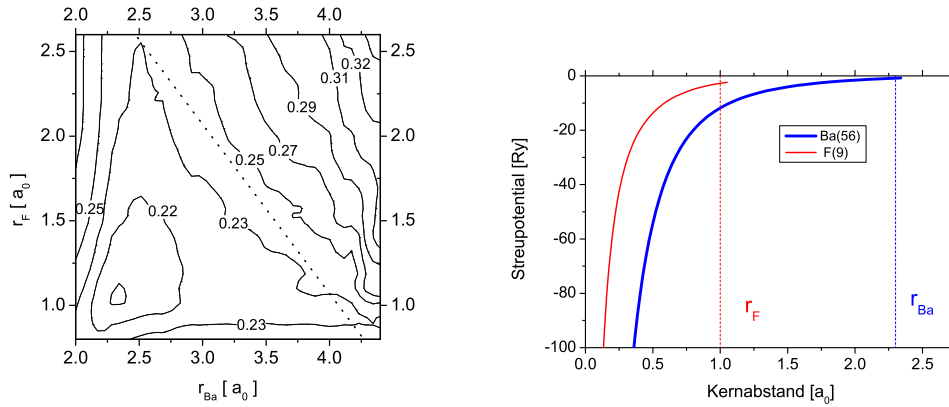


Abb. 5.11: Links: Pendry-R-Faktor als Funktion der Muffin-Tin-Radien von Barium und Fluor. Die gestrichelte Linie markiert jene Kombinationen von Muffin-Tin-Radien, für die die Muffin-Tin-Potentiale von nächsten Nachbarn exakt aneinanderstoßen. Rechts: Berechnete Muffin-Tin-Potentiale von Barium und Fluor als Funktion des Kernabstandes. Eingezeichnet sind ferner die optimalen Werte für die Muffin-Tin-Radien der Elemente.

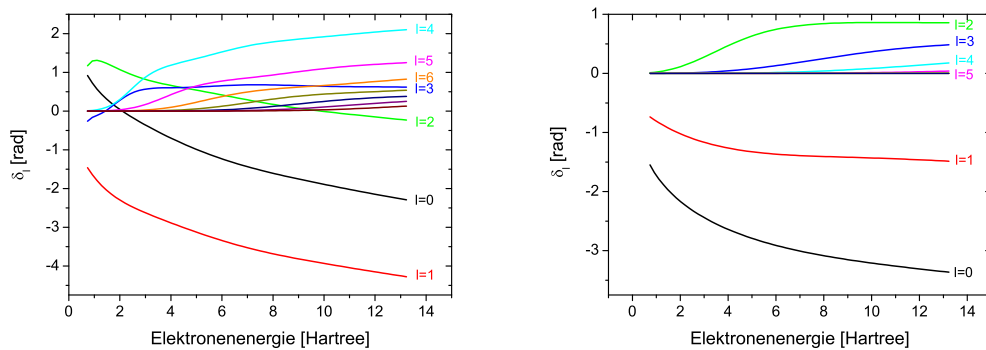


Abb. 5.12: Atomare Streuphasen der Elemente Barium und Fluor, optimiert für LEED-Experimente an der $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche. Links: Streuphasen für Barium ($l_{max}=10$). Rechts: Streuphasen für Fluor ($l_{max}=10$, für Drehimpulse von $L > 5$ ist $\delta_l(E)$ vernachlässigbar).

und SrF₂ mit ihren doppelt positiv geladenen Kationen erfolgreich zur Strukturanalyse eingesetzt werden können.

Die Berechnung der Streuphasen wurde mit dem Barbieri/Van Hove Streuphasenpaket durchgeführt. Dazu wurden die Ladungsdichten von Barium in der Konfiguration [Xe](6s)² und Fluor in der Konfiguration (1s)²(2s)²(2p)⁵ mit der Dirac-Fock-Methode berechnet. Anschließend wurden aus den Ladungsdichten die Muffin-Tin-Potentiale für die BaF₂ Volumenstruktur berechnet. Die in diesem Schritt angenommenen Muffin-Tin-Radien der Atome wurden dabei systematisch im Hinblick auf gute Übereinstimmung mit dem LEED-Experiment variiert. Das linke Diagramm in Abb. 5.11 zeigt den Pendry-R-Faktor als Funktion der Muffin-Tin-Radien von Barium und Fluor, wobei die experimentellen I(V)-Kurven in Abb. 5.10 verwendet wurden. Das optimale Paar von Muffin-Tin-Radien ergibt sich zu $r_{Ba}=2.3 a_0$ und $r_F=1.0 a_0$. Größere Werte, insbesondere solche, für die sich die Muffin-Tin-Radien im BaF₂ Festkörper überschneiden würden (Gebiet rechts der gestrichelten Linie in der Abbildung), führen zu einer deutlich schlechteren Übereinstimmung. Kleinere Muffin-Tin-Radien wiederum würden wesentliche Teile des Streupotentials abschneiden, wie anhand des rechten Diagramms von Abb. 5.11 deutlich wird, in dem die berechneten Muffin-Tin-Potentiale von Barium und Fluor dargestellt sind. Daraus erklärt sich der Anstieg des R-Faktors für kleinere Muffin-Tin-Radien. Die sich ergebenden optimalen Sätze von Streuphasen für Barium und Fluor sind als Funktion der Elektronenenergie in Abb. 5.12 dargestellt. Während Fluor-Streuphasen mit Drehimpulsen von $l > 5$ bei allen Elektronenenergien praktisch vernachlässigbar sind, sind für Energien um 300 eV (11 Hartree) selbst Streuphasen mit Drehimpulsen von $l = 10$ von null verschieden, weshalb in den I(V)-Analysen mit einem maximalen Drehimpuls von $l_{max} = 10$ gerechnet wurde. Auch dies ist konsistent mit dem großen Muffin-Tin-Radius von Barium. Nach PENDRY [64] ist eine Abschätzung des maximalen Drehimpulses bei einer gegebenen Elektronenenergie E durch folgende Beziehung gegeben:

$$l_{max} = \sqrt{\frac{2m_e E}{\hbar^2}} r_{MT} \quad (5.10)$$

Für eine Elektronenenergie von 300 eV ergibt sich für $r_{MT} = 2.3a_0$ ein maximaler Drehimpuls von $l_{max} = 10$.

Somit kann festgehalten werden, dass die Verwendung von atomaren Streuphasen auch im Falle des Erdalkalihalogenids BaF₂ für LEED Strukturanalysen angewendet werden können und in sich konsistent sind.

Modell A

Nach der Optimierung der Streuphasen für Barium und Fluor erfolgte die Strukturanalyse mit einem ersten Strukturmodell (Modell A). Als Referenzstruktur diente die ideale, unrelaxierte $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche (Abb. 4.2, Tab. 4.3). Die Thermische Bewegung aller Ionen wurden mit Hilfe der Volumen-Debye-Temperatur $\Theta_D = 282\text{K}$ (Tab. 4.2) und einem Verstärkungsfaktor der rms-Schwingungsamplituden von 1.4 berücksichtigt, was nach Gl. 2.20 mittleren rms-Schwingungsamplituden von $\langle u \rangle_{\text{Ba}} = 0.08 \text{ \AA}$ und $\langle u \rangle_{\text{F}} = 0.20 \text{ \AA}$ entspricht. Der Imaginärteil des Inneren Potentials wurde auf einen Wert von -3 eV gesetzt und nicht weiter variiert. Mit diesem Wert des optischen Potentials lassen sich die Peakbreiten in den $I(V)$ -Kurven (Abb. 5.9) gut beschreiben.

Ausgehend von der Referenzstruktur wurde die Struktursuche durch Optimierung des R-Faktors von PENDRY (R_P) mit Hilfe der in ATLEED implementierten *direction set*-Methode von POWELL [84] durchgeführt. Dabei wurden die Positionen der Ionen in den obersten drei Lagen variiert. Das Ergebnis dieser ersten Strukturanalyse ist in Tab. 5.11 wiedergegeben. Wie erwartet ergeben sich bei einer relativ guten Übereinstimmung ($R_P = 0.2$) nur geringfügige Änderungen der vertikalen Positionen der Ionen relativ zur Referenzstruktur. Laterale Verrückungen sind aufgrund der beobachteten dreizähligen Rotationssymmetrie nicht erlaubt. In Abb. 5.10 sind die resultierenden $I(V)$ -Kurven (*best fit*) den geglätteten experimentellen Kurven gegenübergestellt.

Modell B

In einem verfeinerten zweiten Modell (Modell B) wurde ebenfalls die ideale, unrelaxierte Struktur der $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche als Referenzstruktur gewählt. Allerdings wurden nun die Ionen in den ersten beiden Lagen der $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche, d. h. Fluor und Barium in der obersten Tripel-Lage, mit erhöhten Schwingungsamplituden entsprechend einer Oberflächen-Debye-Temperatur von 125 K versehen. Dies entspricht nach Gl. 2.20 $\langle u \rangle_{\text{Ba}} = 0.09 \text{ \AA}$ und $\langle u \rangle_{\text{F}} = 0.23 \text{ \AA}$. Ionen in tieferen Lagen wurde die Volumen-Debye-Temperatur von 282 K zugewiesen, entsprechend den rms-Schwingungsamplituden $\langle u \rangle_{\text{Ba}} = 0.05 \text{ \AA}$ und $\langle u \rangle_{\text{F}} = 0.15 \text{ \AA}$.

Die Strukturanalyse mit Modell B führte zu einer deutlichen Verbesserung der Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen $I(V)$ -Kurven. Wie aus Tab. 5.11 ersichtlich verbesserte sich der R-Faktor auf einen Wert von 0.14 . Die Verrückungen aus der Referenzstruktur sind wiederum nur gering und sind lediglich für das oberste Fluor-Anion signifikant, das um $(0.12 \pm 0.07) \text{ \AA}$ einwärts-relaxiert scheint.

Modell	Δx_{F1} [Å]	Δx_{Ba} [Å]	Δx_{F2} [Å]	V_0 [eV]	R_P
<i>ATLEED</i>					
A	0.08±0.07	0.01± 0.02	-0.01±0.06	-9.43±0.09	0.20
B	0.12±0.07	0.01± 0.02	-0.01±0.05	-9.61±0.14	0.14
<i>ETLEED</i>					
	0.16±0.09	0.0±0.01	-0.02±0.02	-10.2	0.21
<i>Theorie</i>					
Ref. [179] (DFT)	0.054				
Ref. [180] (SM)	0.14				
Ref. [181] (MD)	0.27				

Tab. 5.11: Relaxierte Struktur der BaF₂(111)-Oberfläche aus der LEED-I(V)-Analyse im Vergleich mit theoretischen Ergebnissen. Dargestellt sind die Verschiebungen Δx_{Ba} , Δx_F der Ionen in der obersten F–Ba–F Tripel-Lage aus den Positionen in der unrelaxierten Referenzstruktur nach Tab. 4.3, der ermittelte Wert für das Innere Potential V_0 , sowie der R-Faktor. Die Fehlerbalken wurden nach der in [72] beschriebenen Methode berechnet.

Strukturanalyse mit ETLEED

In einem weiteren Schritt wurde eine Strukturanalyse der BaF₂(111)-Oberfläche mit dem Erlangen TLEED-Code durchgeführt. Dabei wurden die Schwingungsamplituden der Ionen in den drei obersten Tripellagen zur Anpassung freigegeben, während die Positionen der Ionen nur in der obersten Tripellage variiert wurde. Der TLEED-Analyse mit ETLEED zufolge ergibt sich die beste Übereinstimmung mit dem Experiment für eine Struktur, in der das oberste Fluor-Anion um 0.16 ± 0.09 Å signifikant einwärtsrelaxiert ist (siehe Tab. 5.11). Die Ionen in der zweiten und in tieferen Lagen sind in ihrer Position im Vergleich zur Referenzstruktur unverändert.

Die aus der I(V)-Analyse ermittelten Schwingungsamplituden der Ionen können Tab. 5.12 entnommen werden. Danach weist das Fluor-Ion in der obersten Lage eine Schwingungsamplitude von 0.30 ± 0.12 Å auf, das Ba²⁺-Ion in der zweiten Lage besitzt eine Schwingungsamplitude von 0.14 ± 0.04 Å. Die Amplituden der Ionen in der zweiten und dritten Tripellage sind kleiner mit Werten von $u_F=0.12$ Å bzw. $u_{Ba}=0.06$ Å. Sie stimmen gut mit den oben aus Gl. 2.20 und der Volumen-Debye-Temperatur errechneten Werten überein (vgl. Tab. 5.12). Die jeweiligen x-Komponenten der Schwingungsamplituden senkrecht zur Oberfläche ergeben sich nach Gl. 5.2. Im Vergleich zu den Fluor-Ionen in der dritten Tripel-Lage ergibt

1. Tripellage			2. Tripellage		
u_{F1}	u_{Ba}	u_{F2}	u_{F1}	u_{Ba}	u_{F2}
<i>ETLEED, 20 K:</i>					
0.30±0.12	0.14±0.04	0.14±0.07	0.12±0.07	0.06±0.05	0.12±0.07
<i>Debye-Theorie, 20 K:</i>					
0.23	0.09	0.15	0.15	0.05	0.15
<i>Neutronen-Streuung (Bulk-Werte, 293 K):</i>					
–	–	–	0.20	0.16	0.20

Tab. 5.12: Schwingungsamplituden der Ionen der BaF₂(111)-Oberfläche aus der I(V)-Analyse mit dem Erlangen Tensor-LEED Programm. Alle Werte sind in Einheiten von Å angegeben. Die Amplituden, die aus der Debye-Theorie folgen, wurden mit der experimentell ermittelten Oberflächen-Debye-Temperatur bzw. der Volumen-Debye-Temperatur und Gl. 2.20 berechnet. Die Werte aus der Neutronen-Streuung wurden Ref. [171] entnommen.

sich für das oberste Fluor-Ion eine Verstärkung der Schwingungsamplitude um den Faktor 2.5±1.0, für das Ba²⁺-Ion in der ersten Tripellage eine Verstärkung um den Faktor 2.3±1.1. Aufgrund der großen Fehlerbalken sind die quantitativen Aussagen über die Verstärkungsfaktoren allerdings äußerst vage.

5.5.3 Diskussion

Die gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen I(V)-Kurven zeigt, dass quantitative LEED Strukturanalyse auch für die BaF₂(111)-Oberfläche möglich ist – trotz der großen Bandlücke des Materials von mehr als 10 eV (vgl. Tab. 4.2).

Die ermittelte Struktur weicht erwartungsgemäß nur geringfügig von der Geometrie der idealen unrelaxierten Oberfläche ab. Signifikant scheint lediglich die Verkürzung des vertikalen Lagenabstandes des obersten F⁻-Anions zur zweiten Lage des Ba⁺⁺-Kations. Aus der Analyse mit ATLEED ergibt sich eine Verkürzung von (0.12±0.07)Å, aus ETLEED folgt ein Wert von 0.16±0.09 Å. Während die Positionen im Kation-Gitter sehr genau bestimmt werden können, sind die Fehlergrenzen der Verrückungen der Fluor-Anionen relativ groß, was primär an der Tatsache liegen dürfte, dass Fluor verglichen mit Barium der deutlich schwächere Elektronenstreuer ist. Eine Analyse der Streuphasen ergibt für eine mittlere Elektronenenergie von 144 eV einen totalen Streuquerschnitt von 0.88 Å² für Ba-

rium, während der des Fluors nur 0.23 \AA^2 beträgt. Die alleinige Ursache für die großen Fehlerbalken für die F⁻-Anionen der obersten Lage kann dies allerdings nicht sein, da diese größer als jene der Fluor-Ionen in tieferen Lagen sind. Denkbar ist ferner eine erhöhte Defektkonzentration an der Oberfläche z. B. durch eine geringe Belegung von fest an die Oberfläche bindenden H₂O-Molekülen (vgl. Kap. 7.6.1).

Nur wenige theoretische Ergebnisse liegen in der Literatur zur Relaxation der BaF₂(111)-Oberfläche vor [179–181]. Alle drei Arbeiten sagen eine Verkürzung des vertikalen Abstandes zwischen der obersten Fluor-Lage und der zweiten Lage aus Ba⁺⁺-Ionen voraus. Die experimentell ermittelte Struktur stimmt am besten mit den Vorhersagen der Schalenmodell-Rechnungen von TASKER [180] überein. Von besonderem Interesse sind die Schwingungsamplituden der Ionen im Bereich nahe der Oberfläche. Der Vergleich der R-Faktoren, die aus den ATLEED-Rechnungen mit den Strukturmodellen A und B folgen, zeigt für Modell B, das von erhöhten Schwingungsamplituden der obersten F⁻- bzw. Ba²⁺-Ionen ausgeht, eine signifikant bessere Übereinstimmung. Bestätigt wird dieses Ergebnis von der Analyse mit dem Erlangen TLEED Programm, aus dem quantitative Ergebnisse für die Schwingungsamplituden folgen. Danach betragen die isotropen rms-Schwingungsamplituden dieser Ionen selbst bei 20 K $u_F=0.30 \text{ \AA}$ bzw. $u_{Ba}=0.14 \text{ \AA}$ und sind verglichen mit den Schwingungsamplituden der Ionen in tieferen Lagen um einen Faktor von 2.5 ± 1.0 bzw. 2.3 ± 1.1 erhöht. Anders als an der NaCl(100)-Oberfläche (vgl. Abschnitt 5.1) deutet dies für die BaF₂(111)-Oberfläche auf eine anormal große Verstärkung der Schwingungsamplituden an der Oberfläche hin. Die aus HAS-Experimenten von LEHMANN et al. [153, 154] bestimmten Debye-Waller-Faktoren der BaF₂(111)-Oberfläche führen zu etwas größeren Oberflächen-Debye-Temperaturen, sind jedoch ebenfalls konsistent mit einer Verstärkung der Schwingungsamplituden der Ionen an der Oberfläche um den Faktor zwei.

Die aus dem LEED-Experiment ermittelten Schwingungsamplituden der Ionen in der dritten Lage sind $u_F=0.12 \text{ \AA}$ und $u_{Ba}=0.06 \text{ \AA}$. Da davon ausgegangen werden kann, dass bereits die Dynamik der Ionen in der dritten Lage im wesentlichen jener der Ionen im Volumen entspricht [40], können diese Werte mit den Resultaten aus Neutronen-Streuexperimenten von COOPER, ROUSE und WILLIS [171] verglichen werden, die allerdings an BaF₂-Einkristallen bei Raumtemperatur (293 K) erhalten wurden (siehe Tab. 5.12). Aufgrund des großen Temperaturunterschiedes sind die bei T=20 K aus dem LEED-Experiment ermittelten Schwingungsamplituden deutlich kleiner als jene aus dem Neutronen-Streuexperiment. Beiden Experimenten zufolge sind jedoch die Amplituden der Fluor-Ionen größer als die der Ba²⁺-Ionen.

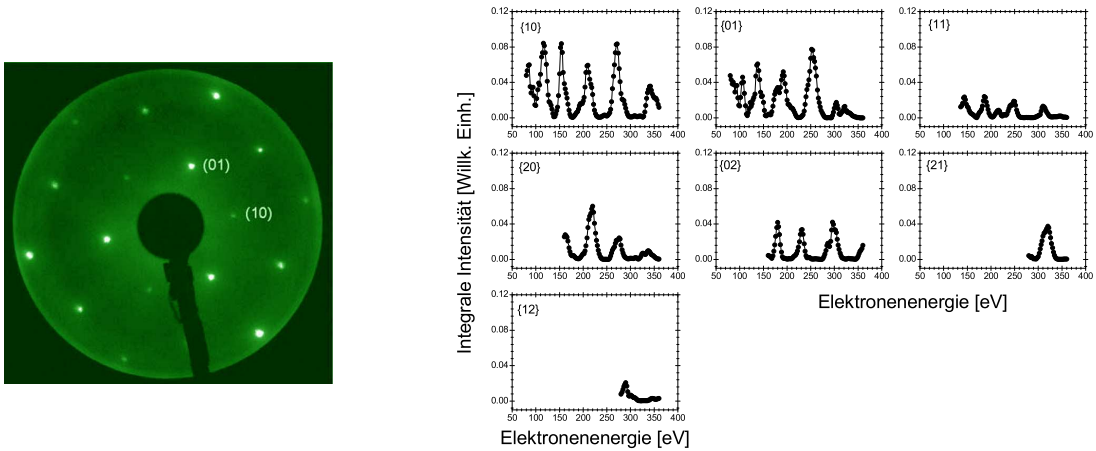


Abb. 5.13: Links: Beugungsbild der reinen $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche, aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 182 eV und einer Kristalltemperatur von 20 K. Rechts: $I(V)$ -Kurven der reinen $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche bei einer Temperatur von 20 K.

5.6 $\text{CaF}_2(111)$

Neben der $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche wurde in Zusammenarbeit mit HENNING und CABELLO-CARTAGENA sowie in Kollaboration mit den schwedischen Theoretikern GOTTE und BAUDIN auch die $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche untersucht. Die im folgenden dargestellten Ergebnisse wurden in zwei Artikeln im Fachjournal *Surface Science* publiziert [36, 40].

5.6.1 LEED-Experimente

Alle LEED-Experimente wurden in der Apparatur GÜNTHER (Abb. 2.1) an zwei CaF_2 -Kristallen ausgesuchter Qualität der Firma KORTH durchgeführt, die dazu in trockener Stickstoffatmosphäre gespalten und innerhalb von 40 Minuten ins Vakuum gebracht wurden. Nach dem Ausheizen der Apparatur war der Basisdruck in der Kammer besser als 5×10^{-10} mbar. Unter Messbedingungen war der Druck in der UHV-Kammer jeweils besser als 1×10^{-10} mbar.

CaF_2 besitzt mit 12.1 eV eine noch größere elektronische Bandlücke als BaF_2 . Dennoch konnten mit dem vorhandenen experimentellen Aufbau (Abschnitt 2.3) bei Elektronenenergien E_0 um 100 eV bereits stabile LEED-Bilder erhalten werden. Abb. 5.13 zeigt im linken Teil ein repräsentatives Beugungsbild der CaF_2 -Oberfläche (Kristall I) bei einer Temperatur von 20 K und $E_0 = 182$ eV. Anhand

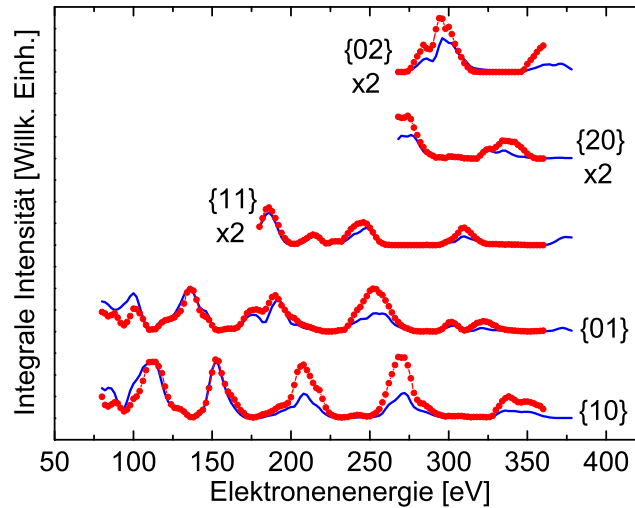


Abb. 5.14: Vergleich zwischen experimentellen (rot) und mit ETLEED berechneten $I(V)$ -Kurven (blau) der $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche bei Raumtemperatur.

der scharfen Beugungsreflexe erkennt man die hohe Qualität der Oberfläche. Die dreizählige Rotationssymmetrie der $\text{CaF}_2(111)$ -Einkristalloberfläche (vergleiche Abb. 4.2) ist deutlich im Beugungsbild erkennbar. Im rechten Teil von Abb. 5.13 ist ein Satz von $I(V)$ -Kurven dargestellt, der an Kristall I bei 20 K aufgenommen wurde. $I(V)$ -Kurven, die an Kristall II bei 300 K aufgenommen wurden, finden sich in Abb. 5.14 und zeigen qualitativ dieselben Verläufe bei Reflexintensitäten, die um den Faktor 5 bis 10 niedriger sind. Die Messung der Temperaturabhängigkeit von Beugungsreflexen an Kristall I bei ausgesuchten Elektronenenergien ergab die Tab. 5.13 zu entnehmenden Werte für die Oberflächen-Debye-Temperatur Θ_D von $\text{CaF}_2(111)$.

Diese betragen durchschnittlich nur etwa 40% der Volumen-Debye-Temperatur von CaF_2 (Tab. 4.2) von 519 K.

5.6.2 Tensor-LEED-Analyse

Strukturanalysen der $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche, basierend auf den experimentellen $I(V)$ -Daten von Kristall I und Kristall II wurden analog zu der Vorgehensweise im Falle von BaF_2 sowohl mit ATLEED als auch mit ETLEED durchgeführt. Zuvor wurde ein Satz von Streuphasen durch systematische Optimierung der Muffin-Tin-Radien der Elemente Ca und F entwickelt. Die beste Übereinstimmung zwi-

Reflex	Energie [eV]	Θ_D [K]
10	120	175 ± 2
	150	222 ± 2
01	130	203 ± 3
	150	179 ± 2
11	150	201 ± 2

Tab. 5.13: Oberflächen-Debyetempartur Θ_D der $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche, bestimmt aus der Temperaturabhängigkeit von Beugungsreflexen im LEED-Experiment an Kristall I.

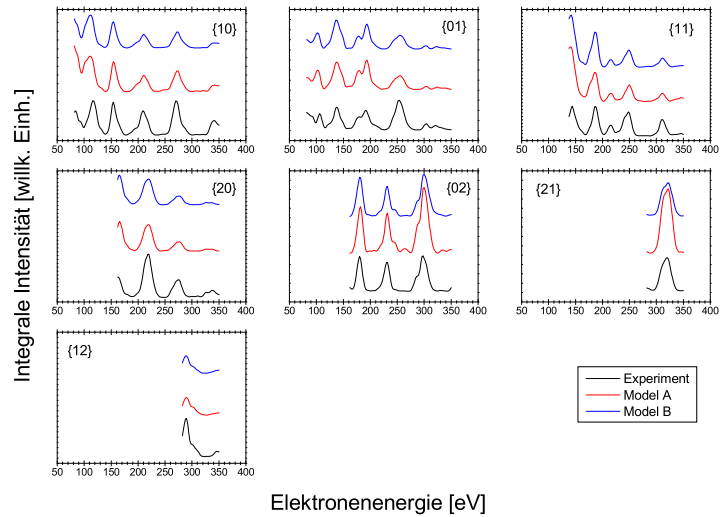


Abb. 5.15: Vergleich zwischen experimentellen und mit ATLEED berechneten $I(V)$ -Kurven der $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche für die Modelle A und B (siehe Text).

Modell	Δx_{F1} [Å]	Δx_{Ca} [Å]	Δx_{F2} [Å]	V_0 [eV]	R_P
<i>ATLEED, 20 K</i>					
A	0.02±0.06	0.01± 0.02	0.02±0.05	-15.21±0.11	0.15
B	0.03±0.06	0.01± 0.01	0.01±0.04	-15.65±0.09	0.11
<i>ETLEED, 295 K</i>					
	-0.02±0.06	0.01±0.01	-0.01±0.04	-17.0	0.20
<i>Theorie</i>					
Ref. [40](MD)	0.005	-0.011	0.014		
Ref. [180] (SM)	0.01				
Ref. [181] (MD)	0.35				
Ref. [182] (HF)	<0.01				
Ref. [183] (DFT)	0.05				
Ref. [184] (SM)	0.13	-0.02	0.03		

Tab. 5.14: Relaxierte Struktur der $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche aus der LEED-I(V)-Analyse im Vergleich mit theoretischen Ergebnissen. Dargestellt sind die Verrückungen Δx_{Ca} , Δx_{F2} der Ionen in der obersten F–Ca–F Tripel-Lage aus den Positionen in der unrelaxierten Referenzstruktur nach Tab. 4.3, der ermittelte Wert für das Innere Potential V_0 , sowie der R-Faktor. Die Fehlerbalken wurden nach der in [72] beschriebenen Methode berechnet.

schen Theorie und Experiment ergab sich für Muffin-Tin-Radien von $1.4 a_0$ für Ca und $1.0 a_0$ für Fluor, der letztere Wert in Übereinstimmung mit dem optimalen Muffin-Tin-Radius, der für das Element Fluor in BaF_2 ermittelt wurde. Für die I(V)-Analysen für CaF_2 war die Berücksichtigung von Drehimpulsen bis maximal $l_{max} = 7$ ausreichend, um eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu erzielen.

Modell A

Analog zur Vorgehensweise bei BaF_2 wurde zunächst eine Strukturanalyse mit einem Oberflächenmodell durchgeführt, das auf einer Referenzstruktur basiert, die der idealen unrelaxierten Oberfläche (Tab. 4.3 mit Volumen-Gitterkonstante von 5.46 \AA) entspricht. Thermische Effekte wurden durch die Volumen-Debye-Temperatur und einem Verstärkungsaktor von 1.4 für alle Ionen berücksichtigt, entsprechend rms-Schwingungsamplituden von $\langle u_{Ca} \rangle = 0.102 \text{ \AA}$ und $\langle u_F \rangle = 0.145 \text{ \AA}$. Damit ergibt sich auf Anhieb eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Wie Tabelle 5.14 zu entnehmen ist, weicht die optimale Struktur nicht

1. Tripellage			2. Tripellage		
u_{F1}	u_{Ca}	u_{F2}	u_{F1}	u_{Ca}	u_{F2}
<i>ETLEED, T=295 K:</i>					
0.20±0.05	0.14±0.03	0.18±0.04	0.12±0.04	0.10±0.03	0.12±0.03
<i>Molekulardynamik-Simulation, T=295 K:</i>					
0.22	0.16	0.20	0.19	0.15	0.18
<i>Röntgen-Streuung (Bulk-Werte, 298 K):</i>					
–	–	–	0.17	0.14	0.17
<i>Neutronen-Streuung (Bulk-Werte, 293 K):</i>					
–	–	–	0.16	0.14	0.16

Tab. 5.15: Schwingungsamplituden der Ionen der $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche aus der I(V)-Analyse mit dem Erlangen Tensor-LEED Programm im Vergleich mit Ergebnissen von Molekulardynamik-Simulationen, Röntgenstrukturanalyse und Neutronen-Streuung. Alle Werte sind in Einheiten von Å angegeben.

signifikant von der idealen unrelaxierten Struktur ab. Der Pendry-R-Faktor beträgt $R_P=0.15$.

Modell B

Mit einem verfeinerten Oberflächenmodell, das für die Fluor- sowie die Ca^{2+} -Ionen in der obersten Tripel-Lage eine Oberflächen-Debye-Temperatur von 196 K annahm – entsprechend $\langle u_F \rangle = 0.178 \text{ \AA}$ und $\langle u_{Ca} \rangle = 0.123 \text{ \AA}$ nach Gl. 2.20 – und für die Ionen in allen tieferen Lage die Volumen-Debye-Temperatur, ergab sich nochmals eine Verbesserung des R-Faktors auf $R_P=0.11$ (siehe Tab. 5.14). Auch in dieser Strukturanalyse weichen die optimalen Positionen der Ionen nicht signifikant von der unrelaxierten Referenzstruktur ab.

Strukturanalyse mit *ETLEED*

In einer weiteren Strukturanalyse wurden die bei Raumtemperatur gemessenen LEED I(V)-Kurven von Kristall II mit dem Erlangen TLEED-Programm ausgewertet. Zeitgleich führte GOTTE [40, 185] vom Ångström-Laboratorium der Universität Uppsala in Schweden Molekulardynamik-Simulationen zur Struktur und Dynamik der $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche durch.

Übereinstimmend mit den Ergebnissen der TLEED-Analysen der Daten von Kri-

stall I bei 20 K ergab die Strukturanalyse mit ETLEED für eine Temperatur von 295 K nur unsignifikante Abweichungen der Gleichgewichtspositionen der Ionen von der idealen, unrelaxierten $\text{CaF}_2(111)$ -Spaltfläche. Die Auslenkungen sind in Tab. 5.14 zusammen mit dem optimalen Wert für das Innere Potential und dem minimalen Pendry-R-Faktor von 0.20 dargestellt. In Abb. 5.14 werden berechnete und experimentelle $I(V)$ -Kurven miteinander verglichen.

Die sich aus der TLEED-Analyse ergebenden isotropen rms-Schwingungsamplituden sind in Tab. 5.15 für die Ionen der beiden obersten F–Ca–F Tripel-Lagen dargestellt. Die größte Schwingungsamplitude besitzt mit $u_F=(0.20\pm 0.05)$ Å das F^- -Anion in der ersten Lage, anders als im Falle von $\text{BaF}_2(111)$ unterscheidet sich dieser *Best-Fit*-Wert nur wenig von jenem des Fluor-Ions in der dritten Lage. Deutlich kleiner sind dagegen die Schwingungsamplituden der Ionen in der zweiten Tripel-Lage. Wie schon bei $\text{BaF}_2(111)$ zeigt sich die Tendenz, dass die Schwingungsamplituden der Metall-Kationen in allen Lagen kleiner sind als die der Fluor-Ionen.

5.6.3 Diskussion

Beugung langsamer Elektronen ist auch an der (111)-Oberfläche von CaF_2 möglich und liefert quantitative Ergebnisse über die Struktur und die Dynamik der Ionen nahe der Oberfläche.

Der Tensor-LEED-Analyse zufolge ist die $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche weitgehend unrelaxiert. Auf eine signifikante Verkürzung des Lagenabstandes zwischen der obersten Fluor-Lage und der darunterliegenden Lage aus Kationen kann – anders als im Falle von $\text{BaF}_2(111)$ – nicht geschlossen werden. Während die ATLEED-Analyse von $I(V)$ -Daten, die an Kristall I bei einer Temperatur von 20 K aufgenommen wurden, eine schwache, unsignifikante Verkürzung von 0.03 ± 0.06 Å ergibt, favorisiert die ETLEED-Analyse der bei Raumtemperatur gemessenen $I(V)$ -Daten von Kristall II eine leichte, unsignifikante Vergrößerung des Lagenabstandes von -0.02 ± 0.06 Å (vgl. Tab. 5.14). Die nur schwache Relaxation der $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche steht in guter Übereinstimmung mit Molekulardynamik-Simulationen (MD) von GOTTE [40, 185], einer Hartree-Fock (HF)-Studie von PUCHIN et al. [182], sowie den Schalenmodell-Rechnungen (SM) von TASKER [180]. SHI et al. finden mit einer HF/DFT-Hybrid-Methode für die $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche eine Verkürzung des Lagenabstandes der ersten beiden Lagen um 0.05 Å [183], nach Schalenmodell-Rechnungen von JOCKISCH beträgt die Verkürzung 0.13 Å.

Der Vergleich der experimentell mit Tensor-LEED ermittelten Schwingungsam-

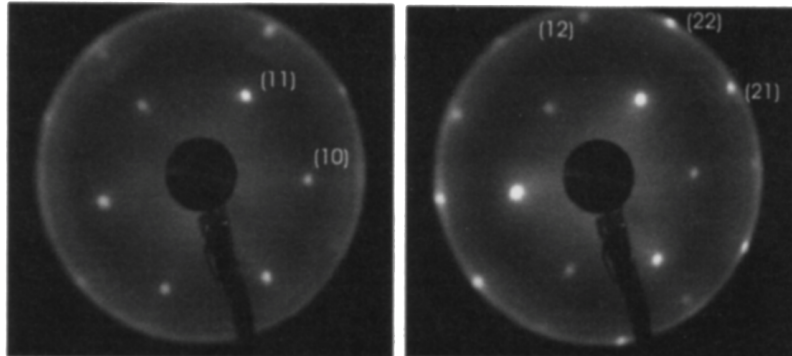


Abb. 5.16: LEED-Bilder der $\text{SrF}_2(111)$ -Oberfläche. Links: Elektronenenergie 102 eV. Rechts: Elektronenenergie 128 eV. Proben­temperatur: 146 K. Die Bilder wurden [41] entnommen.

plituden mit der Molekular­dynamik-Simulation von GOTTE (Tab. 5.15¹²) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung für die Ionen der obersten Tripel-Lage. Die experimentell mit LEED erhaltenen Schwingungsamplituden der Ionen in der zweiten Tripel-Lage sind kleiner als jene aus der MD-Simulation, die wiederum in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen aus Neutronen- und Röntgen-Streuexperimenten stehen.

5.7 $\text{SrF}_2(111)$

LEED-Experimente zur Struktur und Dynamik der $\text{SrF}_2(111)$ -Oberfläche wurden im Rahmen dieser Arbeit von HAERTEL durchgeführt [41]. Erste Experimente mit einem Kristall, der mit dem in Kapitel 2 beschriebenen Verfahren der Proben­präparation in trockener Stickstoffatmosphäre gespalten wurde, zeigten keinerlei Beugungsbilder, was nicht auf apparative Probleme, sondern nur auf die Qualität der Probenoberfläche zurückgeführt werden konnte. Da eine rapide Alterung von $\text{SrF}_2(111)$ -Spaltflächen an Luft auch mit Rasterkraftmikroskopie nachgewiesen worden ist [118], wurden weitere LEED-Experimente an Kristalloberflächen vorgenommen, die *in situ* gespalten wurden. Dazu wurde das MCPLEED in die Targetkammer der Apparatur HELIOS (Abb. 2.12) eingebaut. Abb. 5.16 zeigt

¹²Anders als in [40] und in [185] werden in Tab. 5.15 nicht die x-Komponenten der Schwingungsamplituden aus der MD-Simulation verglichen, sondern die isotrope rms-Schwingungsamplitude, die sich aus Gl. 5.1 und den in [40] entnommenen Werten für $\langle u_x^2 \rangle$, $\langle u_y^2 \rangle$ und $\langle u_z^2 \rangle$ ergeben.

	Δx_{F1} [Å]	Δx_{Sr} [Å]	Δx_{F2} [Å]	R_P
ATLEED [41]	0.13 ± 0.09	0.00 ± 0.05	0.07 ± 0.07	0.36
Theorie (SM) [184]	0.07	0.00	0.02	
Theorie (SM) [180]	0.04			

Tab. 5.16: Ergebnisse der Tensor-LEED-Analyse für die SrF₂(111)-Oberfläche.

Beugungsbilder der SrF₂(111)-Oberfläche, die bei einer Temperatur von 146 K an einem frisch gespaltenen Kristall aufgenommen wurden [41]. Experimentelle I(V)-Kurven sind in Abb. 5.17 schwarz dargestellt. Sie bildeten die Grundlage für eine I(V)-Analyse mit dem ATLEED-Programm von BARBIERI und VAN HOVE. Die Optimierung der Streuphasen ergab für Strontium einen Muffin-Tin-Radius von $r_{Sr}=1.3 a_0$, für Fluor $r_F=0.7 a_0$, $0.3 a_0$ kleiner als der optimale Wert für Fluor in BaF₂ und CaF₂. Die I(V)-Analyse, durchgeführt mit Drehimpulsen bis $l_{max}=7$, führte nur zu einer eher mäßigen Übereinstimmung zwischen dynamischer Beugungstheorie und Experiment (siehe auch Abb. 5.17): Der optimale Pendry-R-Faktor beträgt nur 0.36. Die Ursache für die schlechte Übereinstimmung könnte teilweise in einer leichten Fehljustierung der Elektronenkanone in der Größenordnung von 0.5° zu suchen sein, könnte aber auch ein Hinweis auf eine rasche Alterung der Oberfläche nach der Spaltung sein. Die Erhöhung des relativ kleinen Werts für l_{max} bringt keine signifikante Verbesserung [41]. Die Ergebnisse der I(V)-Analyse sind Tab. 5.16 zu entnehmen. Danach ergibt sich für das Fluor-Anion in der ersten Lage eine Verschiebung aus der unrelaxierten Referenzstruktur von 0.13 ± 0.09 Å in Richtung zur zweiten Lage. Eine Einwärtsrelaxation der obersten Fluor-Lage war sowohl aus Schalenmodellrechnungen von JOCKISCH et al. [184] als auch von TASKER [180] vorhergesagt worden. Andere experimentelle Referenzen, mit denen die Ergebnisse dieser Studie verglichen werden könnten, liegen bisher nicht vor. Eine Anpassung von Schwingungsamplituden der Ionen der SrF₂(111)-Oberfläche an die experimentellen I(V)-Daten von Abb. 5.17 mit dem Erlangen-Tensor-LEED-Programm wurde nicht durchgeführt.

5.8 Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Struktur und Dynamik von Isolatoreinkristalloberflächen untersucht, wobei mit NaCl, LiF, RbBr und RbI vier Vertreter der Alkalihalogenide und mit CaF₂, SrF₂ und BaF₂ drei Erdalkalihalogenuide betrachtet wurden.

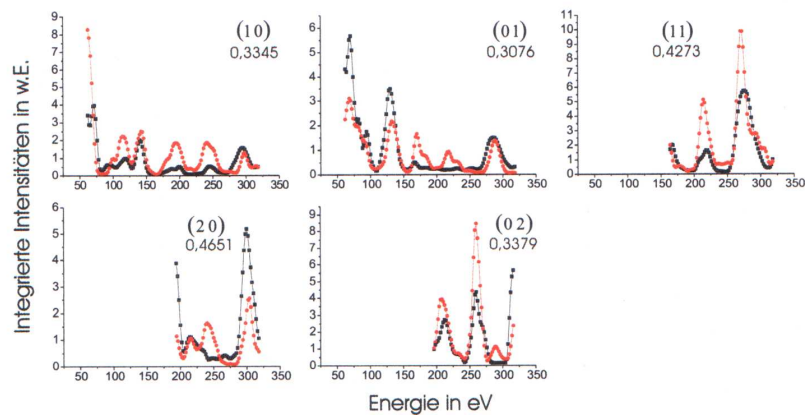


Abb. 5.17: Vergleich zwischen (geglätteten) experimentellen $I(V)$ -Kurven (schwarz) und den mit Tensor-LEED berechneten $I(V)$ -Kurven (*Best fit*) für $\text{SrF}_2(111)$. Das Diagramm wurde [41] entnommen.

Die Ergebnisse der LEED-Strukturanalysen an allen untersuchten Substraten sowie ferner auch theoretische Untersuchungen, die an $\text{NaCl}(100)$ - und $\text{LiF}(100)$ -Oberflächen vorgenommen wurden, zeigen, dass diese Isolatorsubstrate durchweg nur geringfügigen Änderungen der Struktur an ihren Oberflächen unterworfen sind, die durch statische Verschiebungen der Ionenpositionen in der Größenordnung von weniger als 0.2 \AA charakterisiert sind. In vielen Fällen (z. B. für $\text{Rb-Br}(100)$ und $\text{RbI}(100)$) liegen die statischen Auslenkungen der Ionen aus ihren idealen Gitterplätzen an der Oberfläche am Rande der Nachweisbarkeit mit LEED und sind selbst bei tiefsten Temperaturen kleiner als die dynamischen Auslenkungen der Ionen von ihren Gitterplätzen aufgrund thermischer Effekte oder der quantenmechanischen Nullpunktsbewegung der Teilchen.

Konkret ergibt sich im Falle der $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche ein signifikantes *Rumpling*, d. h. eine entgegengesetzte vertikale Verschiebung von Kationen und Anionen in der ersten Lage um $0.5 \pm 0.02 \text{ \AA}$ bei einer leichten Verringerung des mittleren Abstandes der ersten Lage zur zweiten Lage von 0.03 \AA oder knapp 1 % des Nächstnachbarabstandes in diesem Material. LEED-Experimente, die im Temperaturbereich zwischen 20 und 230 K durchgeführt wurden, zeigen keinerlei signifikante Änderung der statischen Struktur der $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche, woraus geschlossen werden kann, dass anharmonische Effekte – abgesehen von der thermischen Ausdehnung des gesamten Kristalls – von vernachlässigbarem Ein-

fluss auf die Oberflächenrelaxation sind. Dichtefunktionalrechnungen auf Grundlage von Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)-Pseudopotentialen [168] stehen im Falle der NaCl(100)-Oberfläche in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Neben einer Bestimmung der Oberflächenenergie erlauben sie eine Abschätzung des Beitrags der Oberflächenrelaxation zur Oberflächenenergie, der sich als vernachlässigbar erweist, in guter Übereinstimmung mit den aus der Messung der Schwingungsamplituden folgenden dynamischen Parametern α_{Na} bzw. α_{Cl} nach Gl. 5.6, jedoch in Widerspruch zu früheren Potentialrechnungen [149], die für eine unrelaxierte Oberfläche eine um mehr als 40 % erhöhte Oberflächenenergie vorhersagen. Systematisch wurden im Falle von NaCl(100) LEED-Experimente im Temperaturbereich zwischen 20 und 230 K durchgeführt, um eine lagen- und elementspezifische Bestimmung der Schwingungsamplituden der Ionen als Funktion der Temperatur mit Hilfe der Tensor-LEED-Analyse durchzuführen. Die experimentellen Ergebnisse aus dieser Untersuchung gehen über die bisher praktizierte Bestimmung der Oberflächen-Debye-Temperatur aus temperaturabhängigen Beugungsreflexintensitäten hinaus und bestätigen erstmals weitgehend die Vorhersagen von Schalenmodell-Rechnungen. Die Schwingungsamplitudenquadrate von Kationen und Anionen sind danach in der ersten Lage gleich groß und um einen Faktor von rund 1.6 gegenüber den Amplitudenquadraten im Volumen erhöht. Ein analoges Ergebnis ergibt sich für die RbBr(100)-Oberfläche.

Im Falle der (111)-Oberflächen der Alkalihalogenide CaF_2 , SrF_2 und BaF_2 , für die bisher keine quantitativen Oberflächenstrukturanalysen vorlagen, ergibt die I(V)-Analyse eine nur kleine Oberflächenrelaxation für CaF_2 , in Übereinstimmung mit zeitgleich durchgeführten Molekulardynamik-Simulationen [40] und anderen Studien [180,182,183]. Dagegen wird an der $\text{SrF}_2(111)$ - und der $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche eine Verkürzung des vertikalen Abstandes der obersten Fluor-Lage zur darunterliegenden Kationen-Lage von 0.13 ± 0.09 bzw. 0.16 ± 0.09 Å festgestellt, die zumindest qualitativ aus unterschiedlichen theoretischen Studien von Schalenmodell- bis hin zu Dichtefunktionalrechnungen vorhergesagt worden war [179,180,184]. Die Bestimmung der Schwingungsamplituden aus LEED-Strukturanalysen ergibt im Falle von $\text{CaF}_2(111)$ bei Raumtemperatur eine gute Übereinstimmung für die Ionen der ersten Lage im Vergleich zu Molekulardynamik-Simulationen von GOTTE et al. [40,185]. Im Falle der $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche wurden für die Fluor-Anionen in der obersten Lage selbst bei $T = 20$ K relativ große Schwingungsamplituden in der Größenordnung von 0.30 ± 0.12 Å gemessen, die allerdings sehr stark fehlerbehaftet sind. Die Ursache für die Unempfindlichkeit der LEED-Intensitäten auf die Fluor-Ionen der ersten Lage kann nur teilweise damit erklärt werden, dass Fluor im Vergleich zu Ba^{++} ein vergleichsweise schwacher

Elektronenstreuer ist. In Betracht zu ziehen ist auch ein gewisser Grad an statischer Unordnung an der $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche.

6 Optische Eigenschaften dünner molekularer Filme

6.1 Überblick

Im Rahmen dieses Kapitels soll ein Überblick über Verfahren zur Berechnung der Transmission und Reflexion von elektromagnetischer Strahlung an dünnen molekularen Filmen im Bereich des mittleren Infrarot (MIR) gegeben werden. Diese Methoden beschreiben die optischen Eigenschaften dünner Filme auf zunächst unterschiedliche Art und Weise:

- Mit Hilfe der komplexen frequenzabhängigen dielektrischen Funktion $\epsilon(\tilde{\nu})$ bzw. mit dem komplexen Brechungsindex $n(\tilde{\nu})$. Sowohl $\epsilon(\tilde{\nu})$ als auch $n(\tilde{\nu})$ sind *makroskopische* Materialgrößen.
- Auf Grundlage der molekularen Lichtabsorption. Die optischen Eigenschaften werden aus *mikroskopischen* Eigenschaften der Moleküle abgeleitet.

Die erste Methode eignet sich z. B. zur quantitativen Analyse der Zusammensetzung von Filmen aus IR-Absorptionsspektren der interstellaren Materie [47, 51, 186]. Sie wurde aber auch z. B. zur Bestimmung der Morphologie von dünnen Eisfilmen aus H₂O auf BaF₂-Substrat herangezogen [31]. Das Verfahren wird in Abschnitt 6.2 beschrieben. Die dielektrischen Funktionen sind in der Regel jene des *Bulk*-Materials, die ihrerseits aus Laborexperimenten durch Messung der komplexen Brechungsindices aus den KRAMERS-KRONIG-Relationen [54] bestimmt wurden [47].

Der zweite Ansatz entspricht in seiner einfachsten Form dem *oriented gas model*. Dabei wird davon ausgegangen, dass sich die IR-Absorption des Films näherungsweise additiv aus der Summation aller molekularen Absorptionen ergibt, die aus der Messung von Gasphasenspektren prinzipiell bekannt sind. Da die Moleküle im Film nicht wie im Gas zufällig orientiert sind (vgl. Abb. 2.3) sondern meist eine definierte Ausrichtung besitzen, ist der effektive molekulare Absorptionsquerschnitt (Gl. 2.2 auf Seite 12) im Film dreimal größer als im Gas.

Eine Verfeinerung stellen die in Abschnitt 6.3 vorgestellten Modelle der Dipol-Dipol-Kopplung dar, die zusätzlich berücksichtigen, dass zwischen den induzierten Dipolmomenten gleichartiger Moleküle resonante Kopplungen bestehen, die zu Frequenzverschiebungen und charakteristischen Linienaufspaltungen führen. Das erste Modell in dieser Art wird hier als der *klassische Ansatz* der Dipol-Dipol-Kopplung bezeichnet, der auf Arbeiten von PERSON und RYBERG [187] beruht und in früheren Arbeiten der Arbeitskreise HEIDBERG und WEISS erfolgreich z.B. auf die erste Lage CO₂/NaCl(100) angewendet wurde [13, 17, 19, 59]. Das zweite Modell wird in dieser Arbeit als *quantenmechanischer Ansatz* oder *Exzitonen-Modell* bezeichnet. Es geht auf eine Arbeit von HEXTER [188] zurück. Auch dieses Modell wurde bereits zur Interpretation der IR-Spektren der ersten Lage CO₂/NaCl(100) herangezogen [189] und darüberhinaus auch auf Multilagengestrukturen angewendet. Vergleichbare Modelle wurden auch von BUCH und DEVLIN auf die Modellierung von IR-Spektren von H₂O-Eis angewendet [122].

Ein Ergebnis dieses Kapitels wird ferner die Ableitung von Gleichungen für die Dielektrizitätstensoren ultradünner Filme aus den Modellen der Dipol-Dipol-Kopplung sein. Dies ermöglicht in späteren Kapiteln erstmals die realistische Berechnung von Reflexionsspektren ultradünner Filme und trägt damit zur Klärung von bisher kontrovers diskutierten spektralen Besonderheiten in den Spektren ultradünner CO- und CO₂-Schichten bei.

6.2 Beschreibung mit der dielektrischen Funktion

Die Beschreibung der Reflexion und Transmission von Infrarotlicht an einem System von Schichten mit Hilfe ihrer dielektrischen Funktionen ist in der Literatur ausführlich beschrieben [54, 190]. Die vorliegende Arbeit folgt weitgehend der sehr allgemeinen Darstellung von DUMÉLOW et al. [55], die auch auf optisch anisotrope Materialien angewendet werden kann.

Gegeben sei ein System, wie das im linken Diagramm in Abb. 6.1 skizzierte, bestehend aus zwei aktiven Schichten (dem Adsorbat) und dem Substrat. Elektromagnetische Strahlung in Form einer ebenen Welle mit Wellenvektor \vec{q} falle in der x-z-Ebene unter einem Winkel β aus dem Vakuum (Medium 0) auf die oberste Schicht (Strahl I). Ein Teil der Strahlung wird reflektiert (Strahl R), während ein anderer Teil der Strahlung sich durch die aktiven Schichten und das Substrat ausbreitet und an der rückseitigen Grenzfläche zum Vakuum (Schicht 4) als transmittierter Strahl T in Erscheinung tritt. Gesucht sind die Intensitäten

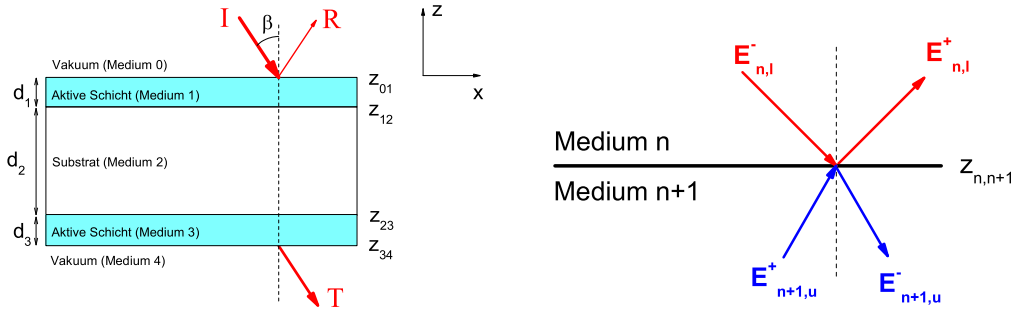


Abb. 6.1: Links: Drei-Schichten-Modell aus zwei aktiven Schichten und einem transparenten Substrat zur Simulation von Transmissions- und Reflexionsspektren. Rechts: Vektoren der elektrischen Feldstärke an der Grenzfläche zwischen zwei Medien n und $n+1$. Das elektrische Feld lässt sich als Überlagerung von vorwärts und rückwärts laufenden ebenen Wellen in den Medien darstellen.

der Strahlen R und T relativ zu I bei gegebenen Schichtdicken d_n der einzelnen Schichten und den im allgemeinen frequenzabhängigen dielektrischen Funktionen $\vec{\epsilon}(\tilde{\nu})$. Die Schichten seien in zwei Dimensionen x und y unendlich ausgedehnt und es werde davon ausgegangen, dass die Schichten optisch einachsigt sein können, d.h. es gilt $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} \neq \epsilon_{zz}$ als Folge der gebrochenen Symmetrie in z -Richtung. Bei der Berechnung der Amplituden der reflektierten und transmittierten elektromagnetischen Welle muss beachtet werden, dass sich die elektrischen bzw. magnetischen Felder innerhalb einer Schicht (1) als Überlagerung von sich abwärts und aufwärts ausbreitenden ebenen Wellen darstellen lassen (siehe das rechte Diagramm in Abb. 6.1), dass (2) elektrische und magnetische Felder durch die MAXWELL-Gleichungen miteinander verknüpft sind, und (3) an den Grenzflächen zweier Medien die Feldkomponenten der elektrischen und magnetischen Felder E_y, H_x (s-Polarisation) und H_y, E_x (p-Polarisation) einen stetigen Verlauf nehmen müssen (*wave matching*, [191]). Die x - bzw. die z -Komponenten des Wellenvektors in den jeweiligen Medien sind durch die Kreisfrequenz ω der ebenen Welle, den Einfallswinkel β sowie die dielektrische Funktion im jeweiligen Medium gegeben durch [55]

$$q_x = 2\pi\tilde{\nu}\sqrt{\epsilon_0} \sin \beta \quad (6.1)$$

$$q_z^2 = \epsilon_{xx} (2\pi\tilde{\nu})^2 - q_x^2 \quad (6.2)$$

Dabei ist $\sqrt{\epsilon_0}$ der Brechungsindex des Vakuums. Gl. 6.2 beschreibt die Ausbreitung einer *ordentlichen Welle* in einem optisch einachsigen Medium.

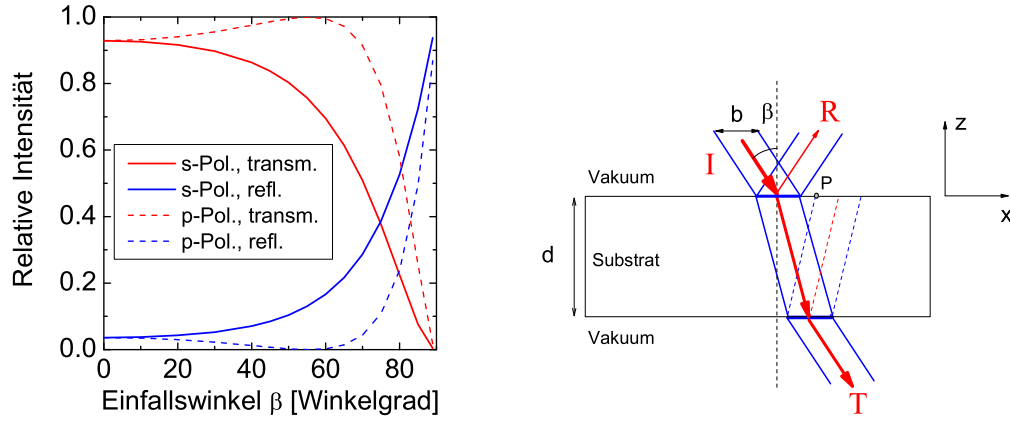


Abb. 6.2: Links: Relative Intensität für Reflexion und Transmission am reinen Substrat in s- bzw. p-Polarisation als Funktion des Einfallswinkels β relativ zur Oberflächennormalen. Brechungsindex des Substrats: 1.47 (KCl). Multireflexionen im Substrat sind vernachlässigt. Rechts: Reflexion eines kohärenten IR-Strahls der Breite b auf der Substratoberfläche. Bei schrägem Lichteinfall (Winkel β) kommt es an der Vorderseite des Kristalls nicht zur Interferenz mit dem an der Rückseite reflektierten Lichtanteil (Punkt P außerhalb der beleuchteten Substratoberfläche).

Im Falle der s-Polarisation, in der das elektrische Feld nur eine y -Komponente besitzt, kann man die elektrische Feldstärke im Medium n entweder schreiben als

$$E_{ny} = E_{n,l}^- e^{-iq_{nz}(z-z_{n,n+1})} + E_{n,l}^+ e^{iq_{nz}(z-z_{n,n+1})} \quad (6.3)$$

wobei $E_{n,l}^-$ und $E_{n,l}^+$ die Feldstärken der ab- bzw. aufwärts laufenden Welle an der unteren Grenzfläche zum Medium $n + 1$ sind. Alternativ kann man das elektrische Feld mittels

$$E_{ny} = E_{n,u}^- e^{-iq_{nz}(z-z_{n-1,n})} + E_{n,u}^+ e^{iq_{nz}(z-z_{n-1,n})} \quad (6.4)$$

über die Feldstärken der auf- und abwärts laufenden Wellen an der oberen Grenzfläche zum Medium $n - 1$ definieren. Mittels (siehe Abb. 6.1) $z_{n,n+1} = z_{n-1,n} - d_n$ kann man die Amplituden an der oberen Grenzfläche durch jene an der unteren Grenzfläche ausdrücken:

$$\begin{pmatrix} E_{n,u}^- \\ E_{n,u}^+ \end{pmatrix} = F_n \begin{pmatrix} E_{n,l}^- \\ E_{n,l}^+ \end{pmatrix} \quad (6.5)$$

Dabei ist die Matrix F_n gegeben durch

$$F_n = \begin{pmatrix} e^{-iq_n z d_n} & 0 \\ 0 & e^{iq_n z d_n} \end{pmatrix} \quad (6.6)$$

Gleichzeitig können aufgrund der Stetigkeit von H_{nx} und E_{ny} an den Grenzflächen die Amplituden der ab- bzw. aufwärts laufenden ebenen Wellen im Medium n mit jenen in den angrenzenden Medien in Zusammenhang gebracht werden. Im Falle der s-Polarisation kann man zeigen, dass gilt:

$$\begin{pmatrix} E_{n,l}^- \\ E_{n,l}^+ \end{pmatrix} = M_{n,n+1}^s \begin{pmatrix} E_{n+1,u}^- \\ E_{n+1,u}^+ \end{pmatrix} \quad (6.7)$$

wobei

$$M_{n,n+1}^s = \begin{pmatrix} S^+ & S^- \\ S^- & S^+ \end{pmatrix}; \quad S^\pm = \frac{1}{2} \left(1 \pm \frac{q_{n+1,z}}{q_{n,z}} \right) \quad (6.8)$$

Setzt man die Feldamplituden E_{0l}^- (auf Schicht 1 einfallende Welle) sowie $E_{N,u}^+ = 0$ (keine rücklaufende Welle aus dem Vakuum auf der Rückseite) voraus, so kann man mit Hilfe der Beziehungen 6.5 und 6.7 die Feldamplituden E_{0l}^+ (von Schicht 1 reflektierte Welle) und $E_{N,u}^-$ (transmittierte Welle an der rückseitigen Grenzfläche ins Vakuum) berechnen:

$$\begin{pmatrix} E_{0,l}^- \\ E_{0,l}^+ \end{pmatrix} = M_{01}^s \prod_{n=1}^{N-1} F_n M_{n,n+1}^s \begin{pmatrix} E_{N,u}^- \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} \\ r_{21} & r_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{N,u}^- \\ 0 \end{pmatrix} \quad (6.9)$$

Somit ist der in s-Polarisation reflektierte Anteil der einfallenden Welle gegeben durch

$$R_s = \left| \frac{r_{21}}{r_{11}} \right|^2 \quad (6.10)$$

Der an der Rückseite transmittierte Anteil der einfallenden Welle beträgt in s-Polarisation

$$T_s = \left| \frac{1}{r_{11}} \right|^2 \quad (6.11)$$

Analoge Betrachtungen können für den Fall der p-Polarisation gemacht werden. Hier findet man

$$\begin{pmatrix} H_{o,l}^- \\ H_{o,l}^+ \end{pmatrix} = M_{01}^p \prod_{n=1}^{N-1} F_n M_{n,n+1}^p \begin{pmatrix} H_{N,u}^- \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} \\ r_{21} & r_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_{N,u}^- \\ 0 \end{pmatrix} \quad (6.12)$$

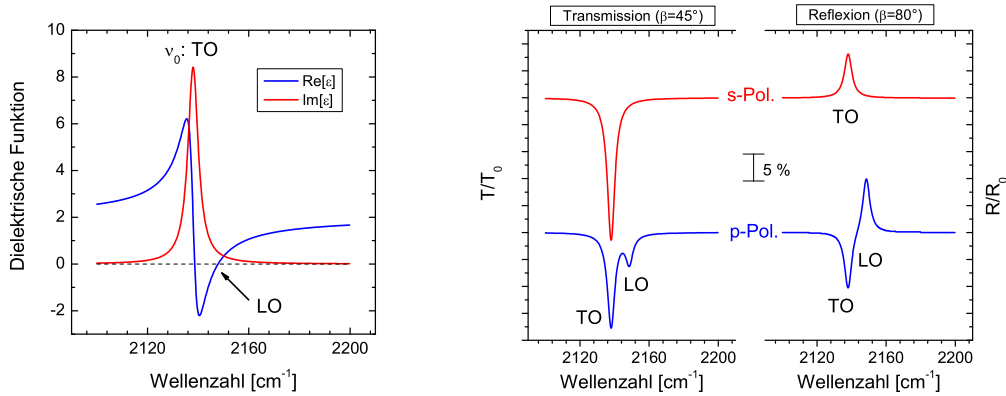


Abb. 6.3: Links: Dielektrische Funktion $\epsilon(\tilde{\nu})$ eines isotropen Filmmaterials, berechnet als Lorentzoszillator mit Frequenz $\tilde{\nu}_0 = 2138 \text{ cm}^{-1}$ und einer Halbwertsbreite von 5 cm^{-1} . Rechts: Berechnete Transmissions- und Reflexionsspektren eines mit dem Filmmaterial bedeckten KCl-Kristalls. Die Schichtdicke beträgt je 50 \AA auf der Vorder- und der Rückseite. β ist der Einfallswinkel des IR-Strahls relativ zur Oberflächennormalen.

wobei

$$M_{n,n+1}^p = \begin{pmatrix} P^+ & P^- \\ P^- & P^+ \end{pmatrix}; \quad P^\pm = \frac{1}{2} \left(1 \pm \frac{q_{n+1,z} \epsilon_{n,xx}}{q_{n,z} \epsilon_{n+1,xx}} \right) \quad (6.13)$$

Für die Amplituden der reflektierten und transmittierten Wellen gilt entsprechend

$$R_p = \left| \frac{r_{21}}{r_{11}} \right|^2; \quad T_p = \left| \frac{1}{r_{11}} \right|^2 \quad (6.14)$$

In Abb. 6.2 (linkes Diagramm) ist der berechnete Verlauf der in s- bzw. p-Polarisation transmittierten bzw. reflektierten IR-Intensität an einem KCl-Kristall mit Brechungsindex 1.47 dargestellt. Bei der Berechnung wurde die im Substrat rücklaufende Welle nicht berücksichtigt, was wegen der endlichen Breite b des IR-Strahls zulässig ist. In der Tat würde bei typischen Einfallswinkeln um $\beta = 45^\circ$ und einer Substrat-Schichtdicke von 5 mm Vielfachinterferenz einen mindestens 5.4 mm breiten und darüberhinaus perfekt kohärenten IR-Strahl voraussetzen (siehe das rechte Diagramm in Abb. 6.2). Der Vorteil der Behandlung des Substrats als halbumendliches Medium ist das Fehlen von starken Oszillationen in den berechneten IR-Spektren. Allerdings ist, wie in Abb. 6.2 ersichtlich, die Summe der Intensitäten von reflektiertem und transmittiertem IR-Strahl im allgemeinen etwas kleiner als eins.

Zur Verdeutlichung der Methode zeigt Abb. 6.3 (rechtes Diagramm) Spektren von hypothetischen optisch isotropen CO-Filmen unterschiedlicher Dicke, deren dielektrische Funktion aus einem einfachen Lorentz-Oszillator abgeleitet wurde [54, 192]:

$$\epsilon_{xx}(\tilde{\nu}) = \epsilon_{zz}(\tilde{\nu}) = \epsilon(\infty) + [\epsilon(0) - \epsilon(\infty)] \frac{\tilde{\nu}_0^2}{\tilde{\nu}_0^2 - \tilde{\nu}^2 + i\tilde{\nu}\Gamma} \quad (6.15)$$

Die Parameter wurden so gewählt, dass die in Abb. 6.3 links dargestellte komplexe dielektrische Funktion $\epsilon' + i\epsilon''$ zu einem komplexen Brechungsindex $n + ik$ führt, der mit dem in [47] vorgestellten vergleichbar ist. Der Brechungsindex hängt mit der dielektrischen Funktion über [54]

$$\epsilon' = n^2 - k^2 \quad \epsilon'' = 2nk \quad (6.16)$$

sowie den inversen Beziehungen

$$n = \sqrt{\frac{1}{2}(\epsilon'^2 + \epsilon''^2)^{\frac{1}{2}} + \epsilon'} \quad (6.17)$$

$$k = \sqrt{\frac{1}{2}(\epsilon'^2 + \epsilon''^2)^{\frac{1}{2}} - \epsilon'} \quad (6.18)$$

zusammen. Die mit der dielektrischen Funktion Gl. 6.15 simulierten Transmissionspektren zeigen bei $\beta = 45^\circ$ in s-Polarisation eine Absorption bei der Resonanzfrequenz $\tilde{\nu}_0$, die in den Diagrammen auch als 'TO' (transversal-optisch) gekennzeichnet ist. In p-Polarisation erkennt man zusätzlich zur TO-Mode eine zweite als 'LO' (longitudinal-optisch) bezeichnete Mode. Ihr Maximum liegt bei der Wellenzahl, bei der $\text{Re}(\epsilon)=0$ ist. Die für $\beta = 80^\circ$ berechneten Reflexionspektren zeigen in s-Polarisation im Bereich der TO-Mode erhöhte Reflektivität, während in p-Polarisation die Reflektivität des mit dem Film bedeckten Substrats kleiner ist. Dieser Effekt der spektralen Inversion wurde von KAMPSHOFF [193] an CO₂-Filmen auf NaCl(100)-Substrat experimentell beobachtet. Zusätzlich ergibt sich in p-Polarisation erhöhte Reflektivität im Bereich der LO-Mode, was wiederum im Falle von CO₂-Filmen auf NaCl(100) beschrieben worden ist [17, 193].

6.3 Beschreibung auf Grundlage der molekularen Lichtabsorption

6.3.1 Dynamische Dipol-Dipol-Kopplung - klassischer Ansatz

Dynamische Dipol-Dipol-Kopplung auf Grundlage der klassischen Elektrodynamik wurde von PERSSON und RYBERG auf die Infrarot-Absorption von auf Metallen adsorbiertem CO angewendet [187]. Im Arbeitskreis HEIDBERG wurde die Methode eingesetzt, um polarisationsabhängige Infrarotspektren einer ganzen Reihe von Molekülen erfolgreich zu beschreiben, z. B. den PIRS-Spektren der Monolage CO₂/NaCl(100) [13, 19, 59]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der klassische Ansatz benutzt, um PIRS-Spektren von Acetylen-Filmen auf KCl(100)- und NaCl(100)-Substrat zu interpretieren. Eine ausführliche Beschreibung der theoretischen Grundlagen dieses Verfahrens wurde in [19] und [59] gegeben.

Grundlage des Verfahrens ist das Lorentz-Oszillator-Modell der frequenzabhängigen molekularen Schwingungspolarisierbarkeit α_{vib} zu einer Schwingungsmode k eines Moleküls l (siehe auch Gl. 2.5).

Die molekulare Polarisierbarkeit des Moleküls im Bereich dieser Schwingungsmode ist ein Tensor zweiter Stufe und ist die Summe aus Schwingungspolarisierbarkeit und elektronischer Polarisierbarkeit:

$$\vec{\alpha}_l(\tilde{\nu}) = \vec{\alpha}_{el} + \frac{\alpha_{vib,lk} \vec{e}_{k,l}}{1 - \frac{\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_{0,lk}} \left(\frac{\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_{0,lk}} + i \frac{\Delta\tilde{\nu}_{lk}}{\tilde{\nu}_{0,lk}} \right)} \quad (6.19)$$

Dabei ist $\vec{e}_{k,l}$ der polare Einheitstensor, $\Delta\tilde{\nu}_{lk}$ ist die Linienbreite der Absorption, $\tilde{\nu}_{0,lk}$ die Singletonfrequenz. Die elektronische Polarisierbarkeit ändere sich nur wenig in dem betrachteten Spektralbereich des Mittleren Infrarot und wird als konstant angesetzt. Sind die Schwingungspolarisierbarkeiten der Moleküle im Adsorbat groß, so geht der lokalisierte Charakter der Schwingungsanregung verloren und es kommt zur Kopplung der Schwingungsmoden gleichartiger Moleküle im Adsorbat. Das induzierte Dipolmoment \vec{p}_{lk} zur Mode k von Molekül l ergibt sich nach der klassischen Elektrodynamik [191] aus dem Produkt der molekularen Polarisierbarkeit und dem elektrischen Feld $E_l(\tilde{\nu})$ am Ort des Moleküls, das sich aus der Summe des äußeren elektrischen Feldes \vec{E}_l^{ext} der eingestrahnten elektromagnetischen Welle und der Überlagerung der elektrischen Felder aller benachbarten

induzierten Dipole ergibt:

$$\vec{p}_{lk}(\tilde{\nu}) = \vec{\alpha}_l(\tilde{\nu}) \left[\vec{E}_l^{ext}(\tilde{\nu}) - \sum_{j \neq l} \frac{\vec{p}_{jk}(\tilde{\nu}) - 3\vec{n}_{lj}(\vec{n}_{lj}\vec{p}_j(\tilde{\nu}))}{r_{lj}^3} \right] \quad (6.20)$$

Dabei ist $r_{lj} = |\vec{r}_l - \vec{r}_j|$ der Betrag des Abstands zweier Moleküle l und j an den Orten \vec{r}_l und \vec{r}_j und $\vec{n}_{lj} = (\vec{r}_l - \vec{r}_j)/r_{lj}$ ist ein Einheitsvektor entlang der Verbindungslinie der beiden Molekülschwerpunkte. Für ein Adsorbat mit N Molekülen ist dies ein Gleichungssystem vom Rang $3N$ für die induzierten Dipolmomente. Im Mittleren Infrarot sind die Wellenlängen des äußeren Feldes sehr viel größer als die Ausdehnung der Adsorbatinseln, weshalb \vec{E}^{ext} am Ort aller Moleküle als gleich groß angenommen werden kann.

Eine deutliche Vereinfachung ergibt sich für eine periodische Anordnung mit S gleichartigen Molekülen auf inäquivalenten Adsorptionsplätzen je Einheitszelle. Dort gilt

$$\vec{p}_{sk}(\tilde{\nu}) = \vec{\alpha}_s(\tilde{\nu}) \left[\vec{E}_s^{ext}(\tilde{\nu}) - \sum_{s,s'}^S \vec{U}_{ss'} \vec{p}_{s'k}(\tilde{\nu}) \right] \quad (6.21)$$

wobei der Tensor

$$U_{ss',ij} = \sum_{s,s',\vec{g}} \frac{\delta_{ij} - 3n_{s(\vec{g}s'),i} n_{s(\vec{g}s'),j}}{r_{s(\vec{g}s')}^3} \quad (6.22)$$

eine Dipolsumme ist, in der die Beiträge der Moleküle aller benachbarten Einheitszellen durch eine Summation über alle direkten Gittervektoren \vec{g} berücksichtigt werden. Zu beachten ist, dass für $\vec{g} = \vec{0}$ $s \neq s'$ gilt, was durch den Strich im Summensymbol von Gleichung 6.22 angezeigt wird. Gleichung 6.21 ist ein Gleichungssystem vom Rang $3S$ für die induzierten Dipolmomente der Moleküle bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ im Bereich der betrachteten Schwingungsmode k und kann mit Standardmethoden der linearen Algebra gelöst werden. Der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Fortran Code greift hierzu auf die LAPACK/BLAS-Routine [194] `cgesv` zurück. Zuvor werden die Polarisierbarkeitstensoren der Moleküle (Gleichung 6.19) vom molekülfesten Koordinatensystem $(\alpha_{s,\alpha\beta})$ in das Koordinatensystem der Kristalloberfläche $(\alpha_{s,ij}^{krist})$ transformiert mittels

$$\alpha_{s,ij}^{krist} = S_{i\alpha} S_{j\beta} \alpha_{s,\alpha\beta} \quad (6.23)$$

Die Transformationsmatrix S ist im Falle der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten linearen Moleküle CO_2 und C_2H_2 ein Produkt aus zwei Drehmatrizen,

die den Neigungswinkel θ und den Azimutwinkel ϕ des Moleküls s enthalten. Sie ist gegeben durch

$$S(\theta, \phi) = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \phi & -\cos \theta \sin \phi & -\sin \theta \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ \sin \theta \cos \phi & \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (6.24)$$

Bei dieser Wahl der Transformationsmatrix entspricht ein Neigungswinkel $\theta = 0^\circ$ einer parallelen Orientierung des linearen Moleküls relativ zur Oberfläche (Molekülachse in x-Richtung des molekülfesten Koordinatensystems). Der Azimutwinkel wird gegen die x-Achse des kristallfesten Koordinatensystems gemessen. Aus dem induzierten Dipolmoment eines Moleküls s kann der molekulare Absorptionsquerschnitt $\sigma_s(\tilde{\nu})$, der definiert ist als die Energie, die bezogen auf die Energie der einfallenden elektromagnetischen Welle im Intervall zwischen $\tilde{\nu}$ und $\tilde{\nu} + d\tilde{\nu}$ absorbiert wird [191], berechnet werden. Mit Hilfe des Lorentz-Oszillator Modells und Beziehungen, die in [191] angegeben werden, zeigt man, dass gilt:

$$\sigma_s(\tilde{\nu}) = \frac{8\pi^2\tilde{\nu}}{|E^{ext}|^2} \text{Im} \left[\vec{p}_s \vec{E}^{ext*} \right] \quad (6.25)$$

Die gesamte Absorption $A(\tilde{\nu})$ der Adsorbatschicht ergibt sich aus der Summe aller molekularen Absorptionsquerschnitte und damit folgt für die Transmission $T(\tilde{\nu})$

$$T(\tilde{\nu}) = 1 - A(\tilde{\nu}) = 1 - \frac{1}{F \cos \beta} \sum_s^S \sigma_s(\tilde{\nu}) \quad (6.26)$$

Dabei ist F die Fläche der Einheitszelle und β ist der Winkel der einfallenden Welle gemessen relativ zur Oberflächennormalen. Er berücksichtigt die Größe der bestrahlten Oberfläche bei schrägem Einfall des Infrarotstrahls.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass in aller Regel davon ausgegangen werden muss, dass die Adsorbatsinseln auf der Oberfläche in Domänen unterschiedlicher Orientierungen vorliegen. Auf der NaCl(100)-Oberfläche, die eine vierzählige Drehachse besitzt, kann eine Insel aus CO₂-Molekülen mit einer (2 × 1) Translationssymmetrie in vier unterschiedlichen lateralen Orientierungen auftreten, jeweils rotiert um 0°, 90°, 180° und 270°. Für jede dieser Domänen ist das Gleichungssystem 6.21 separat zu lösen und die zugehörige Absorption zu bestimmen. Die mit dem Experiment zu vergleichende effektive Transmission ergibt sich aus der Mittelung der Absorptionen aller inäquivalenten Adsorbatdomänen auf der Vorderseite ($A_v(\tilde{\nu})$) und Rückseite ($A_r(\tilde{\nu})$) des Kristalls gemäß

$$T_{Krist}(\tilde{\nu}) = (1 - A_v(\tilde{\nu})) (1 - A_r(\tilde{\nu})) \quad (6.27)$$

Berechnung der dielektrischen Funktion

Auf der Grundlage des oben vorgestellten Modells der dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung kann der Tensor der frequenzabhängigen dielektrischen Funktion $\vec{\epsilon}(\tilde{\nu})$ berechnet werden, wodurch in Verbindung mit den in Abschnitt 6.2 hergeleiteten Beziehungen die Anteile der Transmission und Reflexion berechnet werden können.

Ausgangspunkt ist das in Gleichung 6.21 gegebene lineare Gleichungssystem für die induzierten Dipolmomente der S inäquivalenten Moleküle in einer 2D-periodischen Adsorbatschicht. Formal kann diese Gleichung geschrieben werden als

$$M_{il}^{ss'} p_l^{s'} = \alpha_{ij}^s E_j^s \quad (6.28)$$

mit der Matrix

$$M_{il}^{ss'} = \delta^{ss'} \delta_{il} + \alpha_{ij}^s U_{jl}^{ss'} \quad (6.29)$$

Dabei numerieren die hochgestellten Indizes s und s' die S inäquivalenten Moleküle in der Einheitszelle und $\delta^{ss'} = 1$ für $s = s'$ und null sonst. Die tiefgestellten Indizes beziehen sich auf kartesische Komponenten, bezüglich denen die Matrix M Tensoreigenschaften besitzt. Linksmultiplikation von Gl. 6.28 mit der Inversen M^{-1} führt auf

$$p_k^{s'} = (M^{-1})_{ki}^{s's} \alpha_{ij}^s E_j^s \quad (6.30)$$

als Gleichung für das induzierte Dipolmoment des Moleküls s' bei einem äußeren elektrischen Feld \vec{E}^s am Ort des Moleküls s , wobei für das mittlere Infrarot angenommen werden kann, dass die elektrischen Feldstärken an allen Molekülor-ten gleich sind. Aus den Dipolmomenten kann nun mittels $P_k = \frac{1}{V} \sum_{s'} p_k^{s'}$ die Dipoldichte oder Polarisation berechnet werden [191]. Im *cgs*-Einheitensystem gilt zwischen dem elektrischen Verschiebungsfeld \vec{D} , der Polarisation \vec{P} und dem elektrischen Feld \vec{E} der Zusammenhang $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}$. Andererseits ist der Dielektrizitätstensor definiert über $\vec{D} = \vec{\epsilon}\vec{E}$, sodass für letzteren schließlich folgt:

$$\epsilon_{kj}(\tilde{\nu}) = \delta_{kj} + \frac{4\pi}{Fd_{opt}} \sum_{s'} \sum_s^S (M^{-1})_{ki}^{s's} \alpha_{ij}^s(\tilde{\nu}) \quad (6.31)$$

Dabei wurde für das Volumen $V = Fd_{opt}$ angenommen, wobei F die Fläche der 2D-Einheitszelle und d_{opt} die optische Dicke des Films ist.

6.3.2 Dynamische Dipol-Dipol-Kopplung - quantenmechanischer Ansatz

Ein quantenmechanischer Ansatz der intermolekularen Dipol-Dipol-Kopplung von Schwingungen in Molekülclustern wurde bereits 1960 von HEXTER beschrieben [188] und wird allgemein als Exziton-Ansatz bezeichnet. BERG, DISSELKAMP und EWING beschrieben mit dieser Methode die Infrarotabsorption der hochgeordneten Monolage CO₂ auf der NaCl(100)-Oberfläche im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung [189]. Die dort beschriebene Theorie berücksichtigt allerdings noch nicht die Polarisationsabhängigkeit des beobachteten Bandendubletts. Ferner wird in dieser Arbeit nicht die zweidimensionale Periodizität des Adsorbatfilms berücksichtigt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Programm-Code entwickelt, der polarisationsabhängige IR-Spektren von Adsorbat-Filmen und Clustern auf der Basis des Exziton-Modells berechnen kann und die zweidimensionale Periodizität ausnutzt. Die Theorie wird im folgenden skizziert.

Exzitonen

Beschreibe der Hamilton-Operator \mathbf{h}_i eine bestimmte als nicht entartet angenommene Schwingungsmode eines Moleküls i und beschreibe $|\phi_n^i\rangle$ den n -ten Schwingungszustand dieser Mode, die zugehörige Normalkoordinate sei Q . In Abwesenheit jeglicher Kopplung der Molekülschwingungen benachbarter Moleküle lässt sich ein kollektiver Schwingungszustand eines Verbands aus N Molekülen streng als Produkt von Singleton-Wellenfunktionen

$$|\Phi\rangle = |\phi_{n_1}^1\rangle |\phi_{n_2}^2\rangle \dots |\phi_{n_i}^i\rangle \dots |\phi_{n_N}^N\rangle \quad (6.32)$$

beschreiben. Ein besonderer reiner Zustand ist der kollektiven Grundzustand des Adsorbats:

$$|\Phi_0\rangle = |\phi_0^1\rangle |\phi_0^2\rangle \dots |\phi_0^i\rangle \dots |\phi_0^N\rangle \quad (6.33)$$

Er erfüllt die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$\mathbf{H}^{(0)}|\Phi_0\rangle = E_0|\Phi_0\rangle \quad (6.34)$$

Dabei ist

$$\mathbf{H}^{(0)} = \mathbf{h}_1^{(0)} + \mathbf{h}_2^{(0)} + \dots + \mathbf{h}_i^{(0)} + \dots + \mathbf{h}_N^{(0)} \quad (6.35)$$

der kollektive Hamilton-Operator der Schwingungsmoden aller N Moleküle in Abwesenheit einer Schwingungskopplung. E_0 ist die Summe der Nullpunktsenergien aller Moleküle.

Nimmt man nun an, dass die induzierten Dipolmomente benachbarter Moleküle in Wechselwirkung treten, so sind die Schwingungen einzelner Moleküle nicht mehr unabhängig voneinander. In Anwesenheit der Dipol-Dipol-Kopplung lautet der kollektive Hamilton-Operator nun

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^{(0)} + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \mathbf{H}_{ij}^{DD} \quad (6.36)$$

$$\mathbf{H}_{ij}^{DD} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \boldsymbol{\mu}_i \boldsymbol{\mu}_j \frac{\vec{e}_i \vec{e}_j - 3(\vec{e}_i v_{ij})(\vec{e}_j v_{ij})}{r_{ij}^3} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \boldsymbol{\mu}_i \boldsymbol{\mu}_j \tilde{U}_{ij} \quad (6.37)$$

Dabei ist μ_i der Operator des induzierten Dipolmoments zur betrachteten Schwingungsmode in Richtung des Einheitsvektors \vec{e}_i , r_{ij} ist der Abstand der beiden Moleküle, \vec{v}_{ij} ist ein Einheitsvektor entlang der Verbindungsrichtung der beiden Moleküle. \tilde{U}_{ij} beschreibt die Orientierungsabhängigkeit der Dipolkopplung zweier Moleküle i und j , sollte aber nicht mit der im letzten Abschnitt eingeführten Dipolsumme verwechselt werden. Infolge der Dipol-Kopplung wird nun ein kollektiver angeregter Zustand nicht mehr durch einen reinen Zustand gemäß Gleichung 6.32 zu beschreiben sein, sondern durch eine Linearkombination von kollektiven Zuständen gleicher Anzahl an Schwingungsquanten. Üblicherweise beschränkt man sich auf die Betrachtung angeregter Zustände, die nach Absorption eines Photons geeigneter Frequenz genau ein Schwingungsquant enthalten. Solche Produkte aus Singleton-Zuständen, von der nur genau einer angeregt ist, werden im folgenden als

$$|P_i\rangle = |\phi_0^1\rangle |\phi_0^2\rangle \dots |\phi_1^i\rangle \dots |\phi_0^N\rangle \quad (6.38)$$

notiert. In dieser Kurzschreibweise wäre ein Exziton-Zustand k dann gegeben durch

$$|\Phi_{1,k}\rangle = \sum_i c_{i,k} |P_i\rangle \quad (6.39)$$

Man beachte, dass jeder der einzelnen Terme ein Produkt aus molekularen Singleton-Wellenfunktionen ist, wobei $N - 1$ Moleküle im Grundzustand sind und nur jeweils eines im ersten angeregten Zustand ist. Dieser angeregte Singleton-Zustand kann nun, vermittelt durch die Dipol-Dipol-Kopplung, von einem Molekül auf ein anderes Molekül übergehen, was unmittelbar ersichtlich wird, wenn

man die Übergangs-Dipolmoment-Operatoren in Gleichung 6.37 durch Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren der Molekülschwingungen \mathbf{a}_i und \mathbf{a}_i^+ ausdrückt [74]:

$$\boldsymbol{\mu}_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial Q} \right) \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_0}} (\mathbf{a}_i + \mathbf{a}_i^+) \quad (6.40)$$

Dabei ist $\frac{\partial \mu_i}{\partial Q}$ die Ableitung des Dipolmoments nach der Normalkoordinate der betrachteten Molekülschwingung. Mit Hilfe der Operatoralgebra des harmonischen Oszillators [74] kann man die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$\mathbf{H}|\Phi_{1,k}\rangle = E_k|\Phi_{1,k}\rangle \quad (6.41)$$

mit Berücksichtigung der Dipol-Kopplung folgendermaßen schreiben:

$$\sum_i \mathbf{h}_1^{(0)} c_i |P_i\rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)^2 \frac{\hbar}{2\omega_0} \tilde{U}_{i,j} (c_j |P_i\rangle + c_i |P_j\rangle) = E_k \sum_i c_i |P_i\rangle \quad (6.42)$$

Dabei wurde der Einfachheit halber angenommen, dass alle Moleküle dieselbe Singletonfrequenz und Dipolableitung besitzen. Multipliziert man diese Gleichung von links mit $\langle \Phi_{1,k} | = \sum_l c_l^* \langle P_l |$, so führt dies auf

$$\sum_l c_l^* \left[\sum_j (\hbar\omega_0 - E_k) \delta_{lj} c_j + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)^2 \frac{\hbar}{2\omega_0} \tilde{U}_{l,j} c_j \right] = 0 \quad (6.43)$$

Die linke Seite kann nur dann null sein, wenn alle l Ausdrücke in den eckigen Klammern unabhängig voneinander null sind. Dies führt auf das Gleichungssystem

$$\sum_j \left[(\hbar\omega_0 - E_k) \delta_{lj} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)^2 \frac{\hbar}{2\omega_0} \tilde{U}_{l,j} \right] c_j = 0 \quad l = 1, 2, \dots \quad (6.44)$$

dessen Eigenwerte E_k die Energien der Exzitonenzustände $|\Phi_{1,k}\rangle$ sind. Man erhält sie aus der Forderung, dass das Gleichungssystem nur dann nichttriviale Lösungen besitzt, falls die zugehörige Säkular determinante null ist. Der Eigenvektor zu einem Eigenwert bestimmt den zugehörigen Satz von Mischungsparametern c_j und legt damit die Wellenfunktion des Exzitonenzustands fest. Nach Division aller Terme durch $\hbar c$ und dem Ersetzen der Dipolableitung durch α_{vib} (Gl. 2.5) erhält man die Eigenwertgleichung für die Wellenzahlen $\tilde{\nu}_k$ der Exzitonenzustände:

$$\sum_j \left[(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_k) \delta_{lj} + \frac{1}{2} \tilde{\nu}_0 \alpha_{vib} \tilde{U}_{l,j} \right] c_j = 0 \quad l = 1, 2, \dots \quad (6.45)$$

wobei α_{vib} als Polarisierbarkeitsvolumen (üblicherweise in Einheiten von \AA^3 angegeben) aufzufassen ist. Anhand der Gleichung erkennt man, dass ein Adsorbat, das N Moleküle umfasst, im allgemeinen N exzitonische Zustände besitzt.

Berücksichtigung der zweidimensionalen Periodizität

Für die Berechnung des Infrarotspektrums des Adsorbats ist entscheidend, dass die Wellenlängen des elektrischen Feldes im Infraroten sehr viel größer sind als die Gitterkonstanten des Adsorbatfilms. In diesem Fall kann davon ausgegangen werden, dass an jedem Ort des Adsorbats die gleiche elektrische Feldstärke herrscht und dort mit der Frequenz ω oszilliert. Aus Gründen der Translationssymmetrie müssen unter diesen Umständen für alle translatorisch äquivalenten Moleküle dieselben Mischungsparameter $c_{k,i}$ für eine exzitonische Anregung angenommen werden:

$$|\Phi_{1,k}\rangle = \sum_{\vec{g}} \sum_s c_{k,\vec{g}s} |P_{\vec{g}s}\rangle \quad (6.46)$$

mit

$$c_{\vec{g}s} = c_{\vec{g}'s} \quad (6.47)$$

Dabei seien \vec{g} und \vec{g}' zwei beliebige zweidimensionale Gittervektoren des Adsorbatfilms. Besitzt die Einheitszelle S translatorisch inäquivalente Moleküle, so erfüllen genau S Exzitonzustände diese Auswahlregel. An dieser Stelle sei betont, dass diese speziellen gemischten Zustände nach wie vor Zustände sind, in denen lediglich ein Molekül des Adsorbats in einem angeregten Singletonzustand ist. Die *Wahrscheinlichkeit*, ein Molekül in einem angeregten Zustand zu finden, ist für alle translatorisch äquivalenten Moleküle allerdings gleich und gegeben durch $|c_{\vec{g}s}|^2$.

Die Bestimmung der S Exzitonzustände unter Berücksichtigung der zweidimensionalen Periodizität des Adsorbats führt zu einer deutlichen Reduzierung des numerischen Aufwandes. Anstelle der Lösung eines Eigenwertproblems vom Rang N^1 müssen nun lediglich die Dipolsummen

$$U_{ss'} = \sum_{\vec{g}'} \tilde{U}_{\vec{0}s,\vec{g}s'} \quad (6.48)$$

¹In [189] wurden zur Bestimmung der Infrarotabsorption des Adsorbatsystems $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$ $N=900$ CO_2 -Moleküle berücksichtigt.

berechnet und anschließend ein Eigenwertproblem vom Rang S gelöst werden:

$$\sum_{s'}^S \left[(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_k) \delta_{ss'} + \frac{1}{2} \tilde{\nu}_0 \alpha_{vib} U_{s,s'} \right] c_{s'} = 0 \quad s = 1, 2, \dots, S \quad (6.49)$$

Berechnung der Infrarotabsorption

Infolge des äußeren elektrischen Feldes kann es unter Absorption eines Photons der Wellenzahl $\tilde{\nu}_k$ zum Übergang des Adsorbats vom Grundzustand $|\Phi_0\rangle$ in einen angeregten Exziton-Zustand $|\Phi_{1,k}\rangle$ kommen. Die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit wird dabei üblicherweise mit zeitabhängiger Störungstheorie erster Ordnung berechnet [74], wobei

$$\mathbf{H}_{\mathbf{w}\mathbf{w}} = - \sum_s^S E_0 \vec{\epsilon} \vec{\mu}_s \cos(\omega t) = - \sum_s^S E_0 \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial Q} \right) \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{0,s}}} (\vec{e}_s \vec{\epsilon}) (\mathbf{a}_s + \mathbf{a}_s^+) \cos(\omega t) \quad (6.50)$$

als Wechselwirkungsoperator angenommen wird. $\vec{\epsilon}$ ist dabei der Einheitsvektor, der die Orientierung des elektrischen Feldvektors mit Amplitude E_0 beschreibt, während \vec{e}_s die Orientierung des induzierten Dipolmoments von Molekül s definiert. Die Vorgehensweise zur Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit ist in Lehrbüchern der Quantenmechanik ausführlich beschrieben. Ohne auf Details einzugehen sei hier das Ergebnis der Störungsrechnung in erster Ordnung für die Übergangswahrscheinlichkeit angegeben:

$$w_{0 \rightarrow k}(E) = \frac{\pi}{2\hbar} \left| \sum_s \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial Q} \right) \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{0,s}}} (\vec{e}_s \vec{\epsilon}) c_{s,k} \right|^2 \delta(E_k - E_0 - E) |E_0|^2 \quad (6.51)$$

Das Quadrat der elektrischen Feldamplitude kann man mit Hilfe der Beziehung [191]

$$|E_0|^2 = \frac{8\pi}{c} I_0 \quad (6.52)$$

durch die Intensität der elektromagnetischen Welle ausdrücken, sodass die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit wie erwartet proportional zur Intensität der Infrarotstrahlung ist. Der energieabhängige Absorptionskoeffizient

$$A(E) = \frac{I_0(E) - I(E)}{I_0(E)} \quad (6.53)$$

einer Adsorbatschicht ist ferner proportional zur Bedeckung Θ und muss auf die durchstrahlte Fläche bezogen werden. Geht man wiederum zur Darstellung des Spektrums in Einheiten von Wellenzahlen über, so muss man alle Energien durch hc dividieren und es folgt mit

$$\delta(ax) = \frac{1}{a}\delta(x) \quad (6.54)$$

sowie mit Gleichung 2.5 und dem molekularen Absorptionsquerschnitt von Molekül s [59],

$$\sigma_s = 4\pi^3 \tilde{\nu}_{0,s}^2 \alpha_{vib,s}, \quad (6.55)$$

$$A(\tilde{\nu}) = \frac{\Theta}{F \cos \beta} \sum_k^S \left| \sum_s^S \sqrt{\frac{\sigma_s}{\tilde{\nu}_{0,s}}} (\vec{e}_s \vec{e}) c_{s,k} \right|^2 \tilde{\nu}_k \delta(\tilde{\nu}_k - \tilde{\nu}) \quad (6.56)$$

Dabei ist F die Fläche der zweidimensionalen Einheitszelle, die die S translatorisch inäquivalenten Moleküle enthält, β ist der Winkel relativ zur Oberflächennormalen, unter dem der Infrarotstrahl die Oberfläche bestrahlt. Über das Skalarprodukt zwischen elektrischem Feldvektor und der Orientierung des induzierten Dipolmoments von Molekül s wird die Polarisationsabhängigkeit der Absorption berücksichtigt. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass dieses Ergebnis im Falle fehlender Dipol-Kopplung in Gl. 2.2 übergeht.

Gleichung 6.56 beschreibt ein *Stick*-Spektrum mit Deltafunktionen bei den Wellenzahlen der exzitonischen Übergänge, die mit Gl. 6.49 bestimmt werden. In Wirklichkeit ist die Lebensdauer dieser Zustände endlich und zusätzliche Effekte wie z.B. Defekte in der Adsorbatstruktur führen zu einer endlichen Linienbreite $\Delta\tilde{\nu}$ dieser Absorptionen. Um diese zu berücksichtigen und daher einen besseren Vergleich mit experimentellen Spektren zu ermöglichen, wird daher die Absorption $A(\tilde{\nu})$ nach der Berechnung mit einem Lorentzprofil

$$f_L(\tilde{\nu}) = \frac{\Delta\tilde{\nu}}{\pi (\tilde{\nu}^2 + \Delta\tilde{\nu}^2)} \quad (6.57)$$

gefaltet.

Berechnung der dielektrischen Funktion

Die Berechnung der dielektrischen Funktion aus den Exziton-Wellenfunktionen ist eine Anwendung der quantenmechanischen Dispersionstheorie [74]. Die Polarisation als die Summe aller Dipolmomente in einem Volumen $V = Fd_{opt}$ ist

gegeben durch

$$\vec{P}(t) = \frac{1}{V} \sum_s^S \langle \Phi(t) | \vec{\mu}_{ind,s} | \Phi(t) \rangle \quad (6.58)$$

Im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie wird der vibronische Zustand des Adsorbatsfilms als Funktion der Zeit berechnet, wenn zum Zeitpunkt $t = -\infty$ der Exziton-Grundzustand vorgelegen habe und ein äußeres elektrisches Feld $E(t) = E_0 \exp(-i\omega t)$ wirksam ist. In linearer Näherung (Störungstheorie 1. Ordnung) lautet der Ansatz

$$|\Phi(t)\rangle = e^{-i\omega_0 t} |\Phi_0\rangle + \sum_k a_{1,k}(t) e^{-i\omega_k t} |\Phi_{1,k}\rangle \quad (6.59)$$

wobei ω_0 und ω_k jeweils die Kreisfrequenzen von Grundzustand und Exzitonzustand k bedeuten, die über die Beziehung $E = \hbar\omega$ mit den jeweiligen Energien der Zustände zusammenhängen. In linearer Näherung ist der von null verschiedene Term

$$\vec{P}(t) = \frac{1}{V} \sum_s a_{1,k}(t) e^{-i\omega_{k0} t} \langle \Phi_0 | \vec{\mu}_{ind,s} | \Phi_{1,k} \rangle + \text{konj. kompl.} \quad (6.60)$$

Dabei ist $\omega_{k0} = \omega_k - \omega_0$ die Übergangsfrequenz für den Übergang des Adsorbats vom Grundzustand in den Exziton-Zustand k .

Für die zeitabhängigen Koeffizienten ergibt die Rechnung

$$a_{1,k}(t) = \sum_s \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_s} \right) \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s}} c_{k,s}^* (\vec{\epsilon} \vec{e}_s) \left[\frac{E e^{i(\omega_{k0}-\omega)t}}{\hbar(\omega_{k,0} - \omega)} + \frac{E^* e^{i(\omega_{k0}+\omega)t}}{\hbar(\omega_{k,0} + \omega)} \right] \quad (6.61)$$

Darin ist $\vec{\epsilon}$ der Polarisationsvektor des äußeren elektrischen Feldes der Amplitude E . Die Koeffizienten $c_{k,s}$ sind die aus der Eigenwertgleichung 6.49 folgenden Wahrscheinlichkeitsamplituden für die Schwingungsanregung der Normalmode Q_s von Molekül s im Exzitonzustand k . ω_s ist die zugehörige Singletonkreisfrequenz von Molekül s . Durch Einsetzen, Ausdrücken der Dipolableitungen durch die Schwingungspolarisierbarkeit sowie Übergang zur Darstellung mit Wellenzahlen ergibt sich für die Polarisation

$$\vec{P}(t) = \frac{1}{V} \sum_k^S \sum_s^S \sum_{s'}^S \sqrt{\tilde{\nu}_{0s} \tilde{\nu}_{0s'} \alpha_{vib,s} \alpha_{vib,s'} c_{k,s}^* c_{k,s'}} \frac{\tilde{\nu}_{k0}}{\tilde{\nu}_{k0}^2 - \tilde{\nu}^2} \vec{e}_s (\vec{\epsilon} \vec{e}_{s'}) \quad (6.62)$$

Die Polarisation besitzt jeweils Polstellen bei den Wellenzahlen der Exzitonwellenzahlen $\tilde{\nu}_{k0}$. Nimmt man für diese Übergänge jeweils eine endliche Linienbreite $\Delta\tilde{\nu}$ an, so folgt für den dielektrischen Tensor

$$\epsilon_{ij}(\tilde{\nu}) = \epsilon_{ij}(\infty) + \frac{4\pi}{Fd_{opt}} \sum_k^S \sum_s^S \sum_{s'}^S c_{k,s}^* c_{k,s'} \frac{\sqrt{\frac{\tilde{\nu}_{0s}\tilde{\nu}_{0s'}}{\nu_{k,0}^2} \alpha_{vib,s} \alpha_{vib,s'}} e_{s,i} e_{s',j}}{1 - \frac{\tilde{\nu}}{\nu_{k0}} \left(\frac{\tilde{\nu}}{\nu_{k0}} + i\Delta\tilde{\nu} \right)} \quad (6.63)$$

Darin beschreibt $\epsilon(\infty)$ den Beitrag zur Dielektrizitätskonstante, der aus dem elektronischen Anteil der molekularen Polarisierbarkeiten berechnet werden kann.

Implementation der Exziton-Methode

Zur Berechnung der polarisationsabhängigen Infrarotspektren von Adsorbaten wurde der oben beschriebene Exziton-Ansatz in Form einer flexibel verwendbaren Routine in der Programmiersprache FORTRAN implementiert. Der numerisch anspruchsvollste Programmteil ist das Lösen des Eigenwertproblems (Gl. 6.49), zu dessen Lösung auf die LAPACK/BLAS Routine DSPEV [194] zurückgegriffen wird.

Vergleich der beiden Ansätze

Obwohl die beiden oben beschriebenen Methoden der dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung in gleicher Weise geeignet sind, quantitative Aussagen über Größe, Anzahl und Polarisationsabhängigkeit von Infrarotabsorptionen adsorbierter Moleküle zu machen, besitzt der quantenmechanische Exziton-Ansatz gegenüber der klassischen Methode erhebliche Vorteile hinsichtlich des numerischen Aufwands. Bei beiden Methoden müssen die Dipolsummen einer Adsorbatstruktur berechnet werden. Während beim klassischen Ansatz dann für alle betrachteten Frequenzen die induzierten Dipolmomente durch Lösen linearer Gleichungssysteme vom Rang $3S$ berechnet werden, muss zur Bestimmung der Exziton-Zustände nur ein einzelnes Eigenwertproblem vom Rang S gelöst werden. Dies erfordert insbesondere bei grossen Systemen und Spektren hoher Auflösung erheblich weniger Rechenzeit als der klassische Ansatz. Dieser Vorteil wurde insbesondere in Spektrensimulationen ausgenutzt, die an Monte-Carlo-Simulationen mit dem Programm MMC (Abschnitt 3.2) gekoppelt wurden.

Ein Vorteil des klassischen Ansatzes ist die Berücksichtigung des elektronischen Anteils der Polarisierbarkeit. Sie führt zu einer Abschirmung des induzierten Dipolmoments. Die elektronische Polarisierbarkeit eines Moleküls ist dagegen in dem

oben vorgestellten Exzitonen-Ansatz nicht enthalten, kann jedoch, wie in [189] geschehen, pauschal durch eine Korrektur des molekularen Absorptionsquerschnitts bzw. der Exzitonenbandbreite durch den Brechungsindex des Adsorbats berücksichtigt werden.

Ein weiterer Vorteil des quantenmechanischen Exzitonen-Modells hingegen ist dessen Erweiterbarkeit etwa durch Hinzunahme weiterer Wechselwirkungsterme von adsorbierten Molekülen.

7 Zur Struktur dünner molekularer Filme auf Isolatoroberflächen

7.1 Überblick

Wurden in Kapitel 5 die strukturellen Eigenschaften von reinen (100)- bzw. (111)-Oberflächen von Alkalihalogeniden und Erdalkalifluoriden behandelt, so sollen nun Strukturen von kleinen Molekülen wie Kohlendioxid, Acetylen und Wasser untersucht werden, die mit diesen Oberflächen in Wechselwirkung treten. Diese Wechselwirkung kann zunächst durch zwei Parameter charakterisiert werden: Die Zeit und die Stärke der Bindung an die Oberfläche. Findet die Bindung über einen hinreichend langen Zeitraum statt, so spricht man von *Adsorption* des Moleküls an die Oberfläche¹. Bezüglich der Stärke der Bindung werden Adsorptionsprozesse in *Physisorption* und *Chemisorption* eingeteilt [195]. Im Gegensatz zur Chemisorption ist Physisorption durch das Fehlen kovalenter Bindungsanteile der Moleküle zur Oberfläche gekennzeichnet. Die Bindungsenergien sind meist kleiner als 50 kJ mol^{-1} [195]. In diese Kategorie fallen die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Adsorptionssysteme, wobei Wasser an der Grenze zwischen Physisorption und Chemisorption anzusiedeln ist [1]. Eine Abschätzung der mittleren Verweildauer physisorbierter Moleküle kann auf Grundlage der Beziehung [195]

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (7.1)$$

erfolgen, in der E_a die Aktivierungsenergie der Desorption ist, die in guter Näherung der Bindungsenergie der Moleküle entspricht. Die Größe $\tau_0 = \frac{1}{\nu_0}$ ist eine aus dem Frequenzfaktor ν_0 berechnete charakteristische Zeit, die häufig mit $\tau_0=10^{-13}$ s. abgeschätzt werden kann. Für eine Energie der Physisorption von $E_a=25 \text{ kJ mol}^{-1}$ ergibt sich z. B. für 300 K eine mittlere Verweilzeit des Moleküls von nur 2×10^{-9} s, während sie bei einer Temperatur von 80 K bereits ca. 2000 s beträgt. Unter solchen Bedingungen können sich zunächst zweidimensionale (2D) Strukturen direkt an die Oberfläche gebundener Teilchen ausbilden. Abhängig

¹Im Gegensatz hierzu stellen kurzzeitige Wechselwirkungen des Moleküls mit der Oberfläche Streuprozesse dar, die hier nicht behandelt werden.

von den Druck- und Temperaturbedingungen kann es zum Wachstum dreidimensionaler Filmstrukturen (Multilagen-Filme) kommen. Diese Strukturen, die den zentralen Gegenstand dieses Kapitels bilden, wurden experimentell mit PIRS und LEED sowie theoretisch mit Potentialrechnungen und *first principles*-Methoden untersucht.

Einer der Schwerpunkte liegt dabei auf der Untersuchung des Einflusses der Gitterfehlpassung zwischen Substrat und Adsorbat auf die Filmstruktur. Untersucht wird dieser Zusammenhang anhand der Adsorptive CO_2 und C_2H_2 jeweils kombiniert mit den Substraten $\text{NaCl}(100)$ und $\text{KCl}(100)$, dann schließlich anhand der Wasseradsorption auf $\text{BaF}_2(111)$ - und $\text{CaF}_2(111)$ -Substraten.

7.2 Das System $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$

Das System $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$ gehört zu dem am besten untersuchten Physisorptionssystemen. Es wurde sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht und die Struktur von CO_2 auf $\text{NaCl}(100)$ im Bereich der 2D- und 3D-Adsorption ist weitgehend verstanden [11, 12, 15–17, 19, 59, 193]. Unterschieden wird eine Gittergasphase und eine hochgeordnete 2D-Phase mit (2×1) -Symmetrie. Die letztere besitzt eine Bedeckung von einem CO_2 -Molekül je 2D-Substrateinheitszelle (1 Monolage). Jeweils zwei Moleküle bilden eine Adsorbateinheitszelle, die auf energetisch äquivalenten, jedoch translatorisch inäquivalenten Adsorptionsplätzen sitzen, sodass die Struktur eine Gleitspiegelebene parallel zur langen Kante der Elementarzelle aufweist [12]. An die Bildung der Monolagen-Phase schließt sich bei tieferen Temperaturen das Multilagen-Wachstum in einem Stranski-Krastranov-Wachstumsmodus an [11], d. h. es wird angenommen, dass auf die Monolage weitere Moleküllagen in lokal unterschiedlicher Zahl aufwachsen. Im diesem Bereich wurde mit Heliumstreuung eine $c(2 \times 2)$ -Symmetrie der adsorbatbedeckten Oberfläche nachgewiesen und daraus abgeleitet, dass die Struktur der Multilagenfilme weitgehend der Volumenstruktur von kristallinem CO_2 in der Pa3-Phase entspricht. IR-Spektren dünner Filme besonders hoher Qualität wurden im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung des CO_2 -Moleküls bisher von BERG et al. veröffentlicht [189], sowie von Autoren im astrophysikalischen Bereich [47]. Die IR-Spektren von Multilagen zeigen anders als zunächst erwartet anstelle einer intensiven Festkörper-IR-Absorption ein Dublett zweier Banden [189], von denen die höherfrequente nur in p-Polarisation nachweisbar ist. Dieses spektrale Verhalten wird in der Literatur der IR-Spektroskopie dünner Filme auch als BERREMAN-Effekt bezeichnet [54, 192].

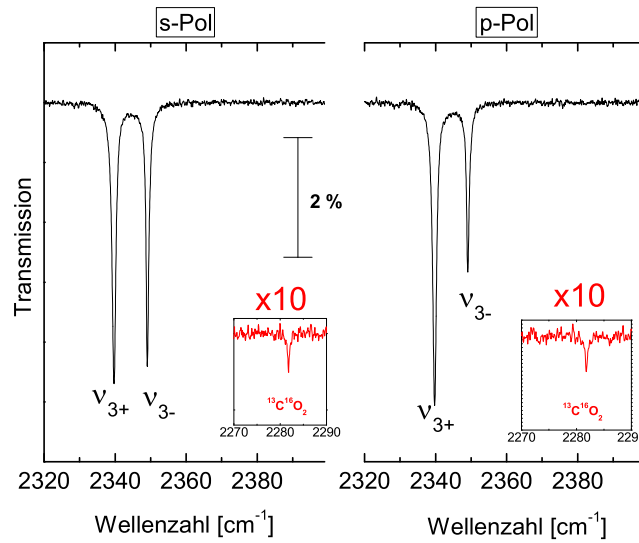


Abb. 7.1: PIRS-Spektren der gesättigten ersten Lage CO_2 auf $\text{NaCl}(100)$ im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 des $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Moleküls. Kristalltemperatur: 76 K. Rot dargestellt ist der Bereich der ν_3 -Absorption der Minderkomponente $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$.

7.2.1 IR-Experimente

Alle IR-Experimente wurden an der Apparatur Günther (Abb. 2.2) durchgeführt. Dazu wurde ein NaCl -Kristall der Firma Korth Kristalle entlang seiner (100)-Flächen in Stickstoffatmosphäre gespalten und in den Probenhalter eingebaut. Nach dem Ausheizen der UHV-Kammer wurde ein Basisdruck von 3×10^{-10} mbar erreicht. Unter Messbedingungen war der Restdruck kleiner als 1×10^{-10} mbar. Kohlendioxid der Reinheit 4.0 (Firma Linde) wurde durch ein Dosierventil kontrolliert in die Kammer gelassen. Nach den Gasdosierungen wurden jeweils Infrarotspektren in s- und p-Polarisation mit einer Auflösung von 0.1 cm^{-1} und einem Einfallswinkel des IR-Strahls relativ zur Oberflächennormalen von $\beta=45^\circ$ aufgenommen.

In Abb. 7.1 ist ein Spektrenpaar dargestellt, das unter Sättigungsbedingungen bei einer Temperatur von 76 K erhalten wurde. Es zeigt ein Dublett zweier intensiver Absorptionen bei 2339.7 cm^{-1} (ν_{3+}) und 2349.1 cm^{-1} (ν_{3-}). Diese Absorptionen sind der ν_3 -Mode der Major Komponente $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ zuzuordnen. Die Aufspaltung in ein Dublett entsteht infolge der Dipol-Dipol-Kopplung zweier inäquivalenter Moleküle in der (2×1) -Einheitszelle der gesättigten ersten Lage CO_2 auf der $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche [19, 59]. Auffallend ist ein kleiner aber signifikanter Unter-

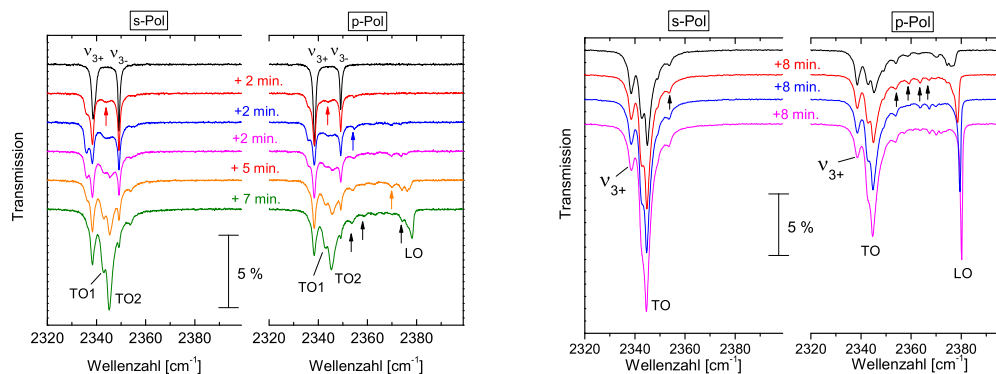


Abb. 7.2: PIRS-Spektren ultradünner Filme CO_2 auf $\text{NaCl}(100)$ im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 des $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Moleküls. Kristalltemperatur: 40 K. Links: Bedeckungen zwischen einer und ca. 3 Monolagen. Rechts: Bedeckungen zwischen ca. 3 und 7 Monolagen. Der Partialdruck während den Gasdosierungen betrug 7×10^{-9} mbar.

schied in den Halbwertsbreiten der beiden Absorptionen: Die Mode ν_{3-} ist mit einer Halbwertsbreite von 1.2 cm^{-1} signifikant schmaler als ν_{3+} , die eine Breite von 1.5 cm^{-1} besitzt. Ferner wird eine Bande bei 2281.8 cm^{-1} beobachtet, die der ν_3 -Mode des Isotopomers $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ zuzuordnen ist, das in Kohlendioxid natürlicher Zusammensetzung mit einer Konzentration von 1.1 % enthalten ist [19]. Aufgrund des Frequenzunterschiedes zur ν_3 -Mode der Major Komponente sind die Moleküle der Minor Komponente in guter Näherung schwingungsentkoppelt, sodass eine Dublettaufspaltung hier nicht beobachtet wird. Die gesamte integrale Absorption der Spektrenpaare in Abb. 7.1 beträgt 0.17 cm^{-1} in s- und 0.15 cm^{-1} in p-Polarisation. Dieser Werte entsprechen in etwa 90 % des maximalen Wertes, der an $\text{NaCl}(100)$ UHV-Spaltflächen im Bereich der gesättigten 2D-Phase (Monolagenbedeckung) gemessen wurde [19].

Nach der Präparation der gesättigten ersten Lage CO_2 auf $\text{NaCl}(100)$ wurde das Dosierventil geschlossen und die Kristalltemperatur auf 40 K abgesenkt. Während die Mode ν_{3-} dabei nur eine leichte Frequenzverschiebung auf 2349.2 cm^{-1} erfährt, wurde bei der Mode ν_{3+} eine signifikante Rotverschiebung auf 2338.6 cm^{-1} beobachtet, in Einklang mit früheren Untersuchungen [19]. Im Anschluss wurde jeweils für zwei Minuten CO_2 bei einem Druck von 7×10^{-9} mbar angeboten, dann das Ventil wieder geschlossen und IR-Spektren in beiden Polarisationsrichtungen aufgenommen. Die gemessenen IR-Spektren sind in Abb. 7.2 links dargestellt. Zusätzliche Gasadsorption führt bereits nach zwei Minuten zur Ausbildung einer niederfrequenten Schulter im Bereich der ν_{3+} -Mode (rotes Spektrum) sowie

zur Bildung einer Absorption im Bereich zwischen ν_{3+} - und der ν_{3-} -Mode (roter Pfeil). Nach einer weiteren Gasdosierung für zwei Minuten wachsen diese Absorptionen (blaues Spektrum). Vor allem in p-Polarisation werden weitere kleine Banden sichtbar. Die Absorption bei 2350.3 cm^{-1} (blauer Pfeil) ist auch in s-polarisierten Spektren sichtbar. Im Verlauf weiterer Gasdosierungen wachsen in s- und p-Polarisation zwei IR-Banden bei 2342.9 cm^{-1} und 2345.2 cm^{-1} , bezeichnet als Moden TO1 und TO2. Vor allem in p-Polarisation wird zwischen 2350 und 2380 cm^{-1} die Bildung einiger Absorptionen beobachtet (schwarze Pfeile), die markanteste Absorption, bezeichnet als Mode LO, liegt im letzten Spektrum bei 2378.1 cm^{-1} . Oberhalb der LO-Mode werden keine Absorptionen beobachtet, die der asymmetrischen Streckschwingung des CO_2 -Moleküls zugeordnet werden können.

In einem weiteren Experiment wurden auf die gesättigte erste Lage CO_2 auf $\text{NaCl}(100)$ etwas dickere Filme bei 40 K präpariert. Während den Gasdosierungen betrug der CO_2 -Partialdruck ebenfalls $7 \times 10^{-9} \text{ mbar}$. Die zugehörigen PIRS-Spektren sind in Abb. 7.2 rechts dargestellt. Die effektive Bedeckung, ermittelt aus den gemessenen integralen Absorptionen, beträgt im ersten Spektrenpaar ca. 3 bis 4 Monolagen. Bemerkenswert ist das Wachstum der scharfen LO-Mode (Halbwertsbreite 0.8 cm^{-1}) und ihre Blauverschiebung mit zunehmender Bedeckung. Im letzten dargestellten Spektrum liegt ihr Zentrum bei einer Wellenzahl von 2380.7 cm^{-1} . Mit wachsender Bedeckung nähern sich die ursprünglich als getrennte Banden wahrgenommenen Absorptionen TO1 und TO2 mehr und mehr an und gehen in der als TO bezeichneten asymmetrischen Bande auf. Ferner wird die der ersten Moleküllage zugeordnete Bande ν_{3+} , aber auch eine der Absorption ν_{3-} zugeordnete hochfrequente Schulter bei 2349.1 cm^{-1} noch in den Filmspektren mit größter effektiver Bedeckung beobachtet. Wie weiter unten diskutiert, deutet dies darauf hin, dass Teile der $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche auch im Bereich der Multilagenadsorption lediglich mit einer Monolage bedeckt sind, konsistent mit der Annahme, dass das Filmwachstum von CO_2 auf $\text{NaCl}(100)$ einem Stranski-Krastanov-Wachstumsmodell folgt. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit IR-Messungen von HUSTEDT [19] und Ergebnissen von HAS-Experimenten von LANGE et al., die die der ersten Lage zugeordneten Beugungsreflexe der (2×1) -Struktur selbst noch für Filme mit deutlich größerer effektiver Bedeckung beobachten konnten [11]. Wiederum fallen vor allem in p-Polarisation eine Reihe von Absorptionen im Bereich zwischen der LO- und der TO-Bande auf (schwarze Pfeile), die weiter unten anhand von Spektrensimulationen gedeutet werden.

Die gemessenen IR-Spektren, von denen die meisten in Abb. 7.2 dargestellt sind, wurden benutzt, um den Haftkoeffizienten S für das Filmwachstum von

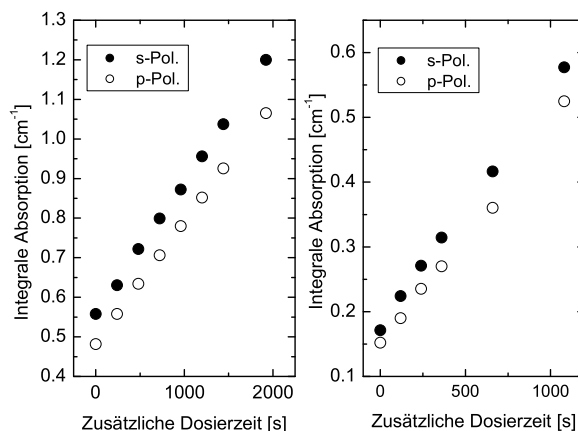


Abb. 7.3: Integrale Absorption als Funktion der Dosierzeit im Bereich der ν_3 -Mode dünner CO_2 -Filme adsorbiert auf $\text{NaCl}(100)$. Links: Bereich höherer Bedeckungen. Rechts: Geringere Bedeckungen.

CO_2 auf der $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche bei 40 K zu bestimmen. In Abb. 7.3 sind in zwei Diagrammen die integralen Absorptionen der ν_3 -Spektren als Funktion der Dosierzeit dargestellt (Partialdruck von 7×10^{-9} mbar). In beiden Polarisationsrichtungen wird ein sehr gut linearer Anstieg der integralen Absorption mit der Dosierzeit festgestellt, was eine direkte Zuordnung der integralen Absorption mit der effektiven Bedeckung θ der $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche plausibel macht. Bei einem gegebenen Partialdruck p wird für die effektive Bedeckung als Funktion der Zeit t folgender Zusammenhang erwartet:

$$\theta(t) = \frac{S}{N_{EZ}} \frac{p}{\sqrt{2\pi m_{\text{CO}_2} k_B T_{\text{gas}}}} t \quad (7.2)$$

Dabei ist $N_{EZ} = 6.28 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ die Anzahl der Oberflächenelementarzellen pro Fläche. Unter der Annahme eines proportionalen Zusammenhangs zwischen integraler Absorption und Bedeckung θ kann man aus einer linearen Regression der in Abb. 7.3 aufgetragenen Daten die Haftwahrscheinlichkeiten für CO_2 -Moleküle bei geringer (1 bis 3 Monolagen) und höherer effektiver Bedeckung (3 bis 7 Lagen) ermitteln. Dabei wurden die integralen Absorptionen in s- und in p-Polarisation jeweils getrennt ausgewertet und ergaben im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmende Haftwahrscheinlichkeiten. Im Bereich zwischen 1 und 3 Lagen wurde eine Haftwahrscheinlichkeit von 0.73 (s-Polarisation) und 0.76 (p-Polarisation) ermittelt, im Bereich zwischen 3 und 7 Lagen folgt 0.83 (s-Polarisation) und 0.86 (p-Polarisation). Die angenommene relative Meßunsicherheit von 10% für die

	α	β [\AA^{-1}]	δ_1 [\AA^{-1}]	δ_6 [\AA^{-1}]
O-O	1.1210441e+1	4.0202795	1.4968485	2.5924278
O-C	1.1333682e+1	4.5074401	1.8797629	1.8139783
C-C	1.1399839e+1	5.0932632	2.1958809	1.7584847
O-M			1.9648279	
C-M			2.6032461	
M-M			5.2350982	

	δ_8 [\AA^{-1}]	C_6 [kcal mol ⁻¹ Å ⁶]	C_8 [kcal mol ⁻¹ Å ⁸]
O-O	1.0769328	1.0426642e+3	-1.3516797e+4
O-C	0.6747229	-1.3834479e+3	2.0217414e+4
C-C	3.0176726	3.4808543e+3	-2.6899552e+4

q_O	0.2379
q_C	1.6317
q_M	-1.0537

Tab. 7.1: SAPT-s Potentialparameter nach [103]. Dimensionen: e^α in kcal mol⁻¹, Partialladungen q in Vielfachen der Elementarladung. Die 5 Wechselwirkungszentren O-M-C-M-O liegen entlang der Molekülachse mit $r_{C-M}=0.8456$ Å und $r_{M-O}=0.3164$ Å, entsprechend der experimentellen C–O-Bindungslänge von $r_{C-O}=1.162$ Å (vgl. Tab. 4.5).

Partialdruckmessung überträgt sich dabei auf die ermittelten Haftwahrscheinlichkeiten, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Haftwahrscheinlichkeiten im Bereich von Multilagenadsorption zwischen 75% und 85% mit einem Fehler von $\pm 10\%$ liegen.

7.2.2 Potentialrechnungen

Zur Beschreibung der Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung wurde auf das Potentialmodell von BUKOWSKI et al. zurückgegriffen, das auf der Grundlage der symmetrie-adaptierten Störungstheorie (SAPT) entwickelt wurde [103]. Dieses Potentialmodell, das die intermolekularen Wechselwirkungen über fünf Wechselwirkungszentren (O-M-C-M-O) beschreibt, ist von der Form

$$V_{MM,AB} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \left[e^{\alpha_{ab} - \beta_{ab} r_{ab}} + f_1(\delta_1^{ab} r_{ab}) \frac{q_a q_b}{r_{ab}} - f_6(\delta_6^{ab}) \frac{C_6^{ab}}{r_{ab}^6} - f_8(\delta_8^{ab}) \frac{C_8^{ab}}{r_{ab}^8} \right] \quad (7.3)$$

Dabei erstrecken sich die Summen über a und b jeweils über alle Wechsel-

	SAPT-s (diese Arbeit)	SAPT-s (Ref. [103])	Experiment [133]
R [Å]	3.57	3.57	3.60
θ [°]	57.8	57.7	58.0
D_e [kJ mol ⁻¹]	5.622	5.621	-

Tab. 7.2: Optimierte Geometrie des CO₂ Dimers mit dem SAPT-s Potential. R ist der Abstand der beiden Kohlenstoffatome, zur Definition des Winkels θ siehe Abb. 4.7.

wirkungszentren von Molekül A und Molekül B . Das Potentialmodell wird den Autoren von [103] folgend im folgenden als SAPT-s bezeichnet. Die Parameter α , β , δ_n und C_n finden sich in Tabelle 7.1, die Funktionen $f_n(x)$ sind Tang-Toennies Dämpfungsfunktionen (Gl. 3.14).

Mit dem in den MMC-Code implementierten SAPT-s-Potential wurde zum Test das CO₂-Dimer mit der Powell-Methode optimiert² (siehe Tab. 7.2 und Abb. 4.7). Wie erwartet wurden damit die Ergebnisse von BUKOWSKI et al. reproduziert, wonach die stabilste Struktur des CO₂ Dimers eine schiefparallele Anordnung ist, in der die Molekülschwerpunkte einen Abstand von 3.57 Å besitzen. Die berechnete Dissoziationsenergie des Dimers beträgt rund 5.6 kJ mol⁻¹. Ein weiterer Test des SAPT-s-Potentials bestand in der Bestimmung der optimalen Geometrie des 3D-Festkörpers bei T=0 K. Diese wurde in einer Anpassung der Positionen und der Orientierungen von 32 Molekülen in einer periodisch wiederholten Superzelle gewonnen, wobei auch die Größe der Superzelle bzw. deren Gittervektoren ohne Zwangsbedingung mitoptimiert wurden. Die Energieminimierung erfolgte mit der Powell-Methode. Die resultierenden Strukturparameter sind in Tab. 7.3 zusammengefasst. Die optimale Bindungsenergie beträgt -29.5 kJ mol⁻¹. Es ergibt sich eine nahezu kubische Einheitszelle (Abweichung 2 %) mit einer mittleren Gitterkonstanten von $a = 5.48$ Å und einer Basis von vier Molekülen, die weitgehend der Struktur der experimentell ermittelten Pa3-Phase entspricht.

Zur Beschreibung der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung wurde auf ein modernes Lennard-Jones 6-12 Potential (Gl. 3.19) für CO₂ zurückgegriffen, das das Verhalten von Kohlendioxid in unterschiedlichen Phasen sehr gut beschreibt [196]. Dieses CO₂-Potential wurde dann auf Grundlage der Berthelot-Kombinationsregeln (Gleichungen 3.20 und 3.21 mit Lennard-Jones-Potentialparametern für das NaCl-Substrat kombiniert. Die LJ-Parameter der Homo-Paare finden sich in Tab. 7.4.

²Details zum Programm finden sich in Abschnitt 3.2.

Molekül	x [Å]	y [Å]	z [Å]	θ [°]	ϕ [°]
1	0.00	0.00	0.00	-35.2	44.8
2	2.74	2.74	0.00	-35.3	-45.0
3	-0.00	2.74	2.74	35.3	45.0
4	2.74	0.00	2.74	35.3	-45.1
Gittervektoren					
a_1 [Å]	5.48	0.00	0.01		
a_2 [Å]	0.01	5.48	0.01		
a_3 [Å]	-0.01	0.01	5.48		

Tab. 7.3: Optimierte Geometrie des CO₂ Festkörpers mit dem SAPT-s Potential. Tabelliert sind die Position und die Orientierung der vier inäquivalenten Moleküle der Einheitszelle sowie die angepassten Gittervektoren. Der Neigungswinkel θ ist auf die Ebene $z = 0$ bezogen, der Azimut-Winkel ϕ ist gegen die x-Achse gemessen. Die 0K Gesamtenergie in dieser Konfiguration ergibt sich zu -29.5 kJ mol⁻¹.

WW-Zentrum	ϵ [kJ mol ⁻¹]	σ [Å]	q
<i>CO₂</i> (Ref. [196]):			
C	0.2398	2.7918	+0.5888 <i>e</i>
O	0.6874	3.0000	-0.2944 <i>e</i>
Bindungslänge $r_{C-O} = 1.163$ Å			
<i>NaCl</i> [197]			
Na	0.5443	2.350	+1.0 <i>e</i>
Cl	0.4187	4.450	-1.0 <i>e</i>
Gitterkonstante: 5.60 Å			

Tab. 7.4: Lennard-Jones-Potentialparameter und Partiaalladungen der Wechselwirkungszentren zur Beschreibung der Molekül-Substrat-Wechselwirkung im System CO₂/NaCl.

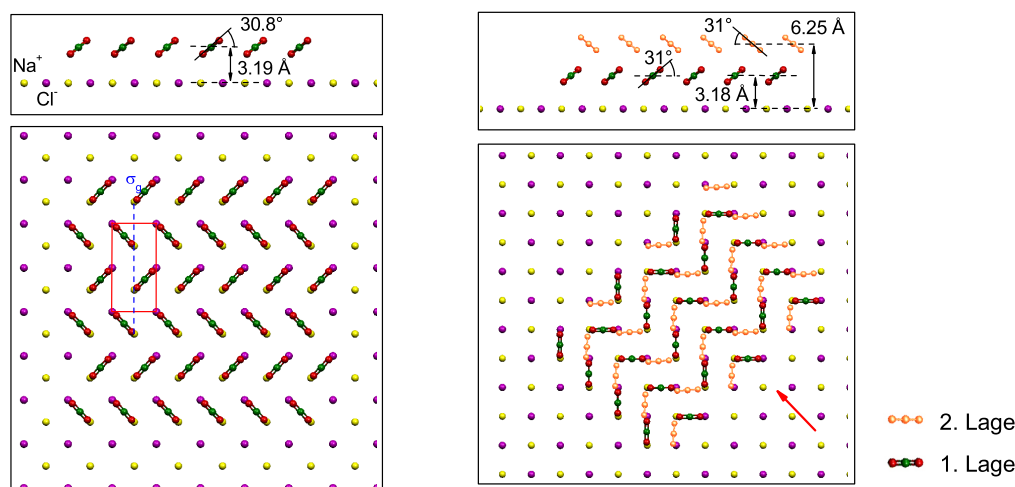


Abb. 7.4: Links: Struktur der gesättigten ersten Lage CO_2 $p(2 \times 1)$ auf $\text{NaCl}(100)$ aus Potentialrechnungen mit dem SAPT-s/LJ-Potentialmodell in seitlicher Ansicht (oben) sowie in der Ansicht von oben. Rot dargestellt ist die Einheitszelle mit der Gleitspiegelebene σ_g (blau). Rechts: $p(2 \times 1)$ -Struktur einer Bilage CO_2 auf $\text{NaCl}(100)$. Der rote Pfeil markiert die Richtung, aus der die oben in der Abbildung dargestellte seitliche Ansicht erfolgt.

Monomer

In Übereinstimmung mit anderen theoretischen Arbeiten [17] ist der günstigste Adsorptionsplatz eines einzelnen CO_2 -Moleküls der Muldenplatz zwischen zwei Anionen und zwei Kationen, wobei das Molekül parallel zur Oberfläche ausgerichtet ist. Mit dem Lennard-Jones-Potentialmodell folgt die Adsorptionsenergie eines CO_2 -Moleküls zu $-20.0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dieser Wert liegt zwischen den Adsorptionsenergien von $-16.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $-28.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, die SCHÖNEKÄS für zwei unterschiedliche Potentialansätze berichtet [17].

Monolage

Übereinstimmend mit experimentellen und theoretischen Befunden ergibt sich aus dem SAPT-s/LJ-Potential als günstigste Monolagenstruktur eine (2×1) -Struktur mit einer Gleitspiegelebene entlang der längeren Kante der Einheitszelle. Diese Struktur ist im linken Diagramm in Abb. 7.4 dargestellt. Der Neigungswinkel der Moleküle relativ zur Oberfläche beträgt in guter Übereinstimmung mit IR-spektroskopischen Befunden [19, 59, 189] und Ergebnissen der LEED-I(V)-Analyse [12] 30.8° . Der Abstand des Molekülschwerpunktes zur Oberfläche er-

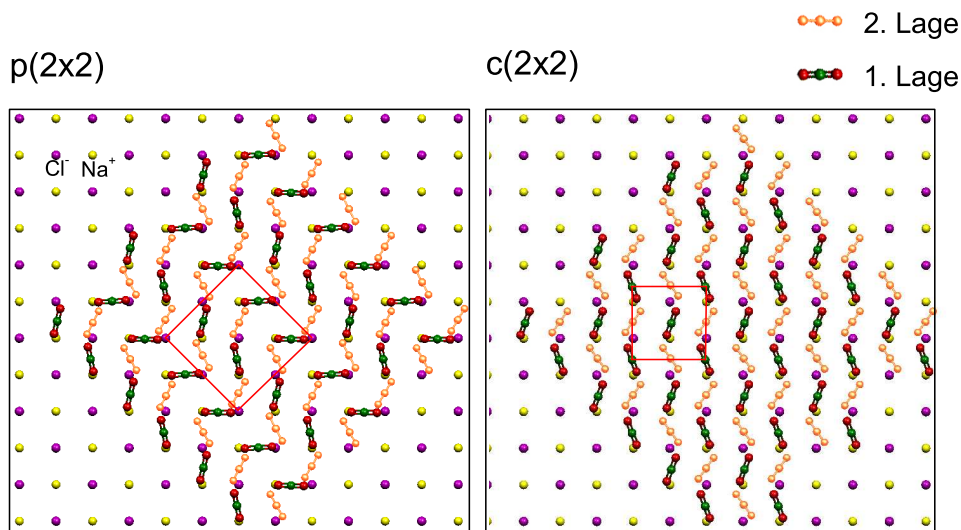


Abb. 7.5: Struktur einer Bilage CO_2 auf $\text{NaCl}(100)$ aus Potentialrechnungen mit dem SAPT-s/LJ-Potential. Links: $p(2 \times 2)$ -Struktur als Überlagerung einer (2×1) -Symmetrie in der ersten und einer $c(2 \times 2)$ -Symmetrie in der zweiten Lage. Gesamtenergie: $-25.9 \text{ kJ mol}^{-1}$. Rechts: $c(2 \times 2)$ -Struktur. Gesamtenergie: $-26.5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

gibt sich aus dem Potentialmodell zu 3.19 \AA , in guter Übereinstimmung zu der Mehrzahl an theoretischen Studien [15–17], jedoch etwas zu hoch im Vergleich mit Tensor-LEED-Ergebnissen [12]. Die Adsorptionsenergie eines Moleküls der Monolage ergibt sich zu $-38.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ in guter Übereinstimmung zum Experiment [17] sowie zu anderen theoretischen Studien [15]³. Die Kohäsionsenergie der (2×1) -Struktur nach Gl. 3.22 beträgt $-26.8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Multilagen

Von eigentlichem Interesse ist die Struktur von Multilagenfilmen, die im Detail bisher lediglich von HU et al. [15] im Bereich einer Bilage untersucht wurden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Strukturen von Filmen mit Dicken bis zu 14 Lagen untersucht, wobei 2D-periodische Strukturen sowohl mit (2×1) -, (2×2) - als auch mit $c(2 \times 2)$ -Symmetrie und Cluster-Strukturen ohne Symmetrie untersucht wurden. Hintergrund für die Verwendung unterschiedlich großer Einheitszellen

³Hier sei darauf hingewiesen, dass die experimentell bei einer gewissen Temperatur bestimmten Adsorptionswärmen in Strenge nicht mit der Adsorptionsenergie aus einer Potentialrechnung bei 0 K vergleichbar ist.

ist der in HAS-Experimenten [11] beobachtete Wechsel zwischen einer $p(2\times 1)$ -Symmetrie des Beugungsbildes bei Monolagenbedeckung hin zu einer $c(2\times 2)$ -Symmetrie nach einer Gasdosierung von 170 L, wogegen die Beugungsbilder bei Gasdosierungen kleiner als 170 L Reflexe beider Symmetrien zeigen, woraus sich ein (2×2) -Muster ergibt.

Die Optimierung der 2D-periodischen Filmstrukturen erfolgte mit Hilfe der Powell-Methode, ausgehend von verschiedenen Startgeometrien. Die sich ergebenden optimierten Strukturen mit $p(2\times 2)$ - und $c(2\times 2)$ -Symmetrie sind in Abb. 7.5 dargestellt. Die $p(2\times 2)$ -Struktur, in der die Moleküle der ersten Lage die (2×1) -Symmetrie der Monolage beibehalten, ist mit einer Gesamtenergie von $-25.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ um 0.6 kJ mol^{-1} ungünstiger als die $c(2\times 2)$ -Struktur, in der die Moleküle in der ersten Lage nur unwesentlich schwächer an das Substrat gebunden sind, jedoch eine günstigere Molekül-Molekül-Wechselwirkung besitzen. Bemerkenswert ist ferner, dass sich die Anordnungen der Moleküle in der zweiten Lage in beiden Strukturen kaum unterscheiden. Allerdings sind die Moleküle in der stabileren $c(2\times 2)$ -Struktur mit $z=6.1 \text{ \AA}$ um ca. 0.15 \AA näher an das Substrat gebunden. HU et al. haben in [15] auch eine Bilage mit $p(2\times 1)$ -Symmetrie in Betracht gezogen und geben ihre Gesamtenergie mit $-28.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ um 0.5 kJ mol^{-1} ungünstiger an als die ihrer $c(2\times 2)$ -Bilage. Deshalb wurde auch eine $p(2\times 1)$ -Bilage optimiert, die im rechten Diagramm in Abb. 7.4 dargestellt ist. In der optimierten Geometrie besitzt die $p(2\times 1)$ -Struktur eine Gesamtenergie von $-25.76 \text{ kJ mol}^{-1}$ und ist daher nur geringfügig ungünstiger als die $p(2\times 2)$ -Struktur. Darüber hinaus bleibt die $p(2\times 1)$ -Struktur ein lokales Minimum der Gesamtenergie in einer Rechnung mit einer (2×2) -Einheitszelle, in Übereinstimmung mit der Darstellung in [15]. Allerdings steigt die Gesamtenergie von (2×1) -Filmen bei Hinzufügen weiterer Lagen kontinuierlich, während sich die Energien der (2×2) - bzw. $c(2\times 2)$ -Filme nach Abb. 7.5 mit steigender Zahl von Lagen kontinuierlich erniedrigt und sich der oben berechneten Energie des 3D-Kristalls annähert, was aus Abb. 7.6 deutlich wird. Unter diesem Gesichtspunkt ist eine Fortsetzung der (2×1) -Symmetrie in höheren Lagen wenig wahrscheinlich.

In Abb. 7.7 ist die Struktur eines 8 Moleküllagen dicken CO_2 -Films dargestellt, wie sie mit dem SAPT-s/LJ-Potential optimiert wurde. Der Abstand der ersten Moleküllage zur Oberfläche ist etwas größer als im Falle der reinen Monolage, die Lagenabstände variieren innerhalb des Films und sind in der Filmmitte am kleinsten. Allerdings sind die Relaxationseffekte relativ gering, auch im Vergleich zu den Strukturparametern des 3D-Kristalls (Tabelle 7.3). Die Filmenergie ergibt sich zu $-28.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, 0.9 kJ mol^{-1} höher als die weiter oben berechnete Energie des 3D-Kristalls. Allerdings zeigt die Analyse, dass die Beiträge zur Kohäsions-

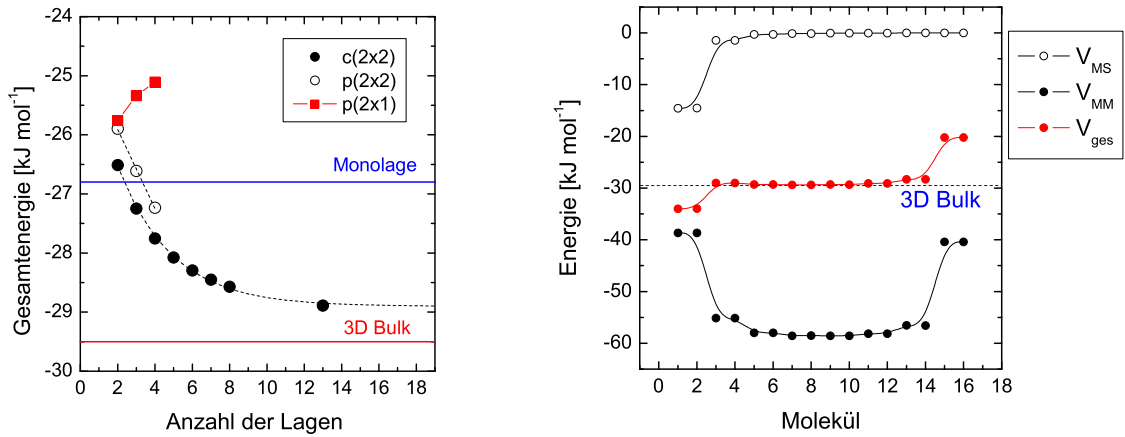


Abb. 7.6: Links: Gesamtenergie von Multilagenfilmen CO_2 auf $\text{NaCl}(100)$ aus Strukturoptimierungen mit dem SAPT-s/LJ-Potentialmodell für unterschiedliche Translationssymmetrien (siehe Text). Rechts: Molekül-Substrat-Wechselwirkung V_{MS} , Molekül-Molekül-Wechselwirkung V_{MM} , sowie der Beitrag V_{ges} zur Gesamtenergie der 16 Moleküle eines 8 Moleküllagen umfassenden CO_2 -Films mit $c(2 \times 2)$ -Symmetrie, der mit dem SAPT-s/LJ-Potential optimiert wurde.

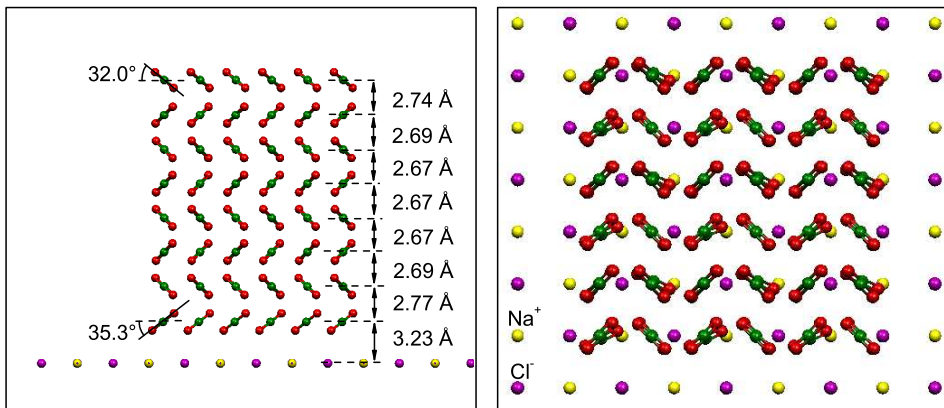


Abb. 7.7: Struktur eines 8 Lagen dicken CO_2 -Films mit $c(2 \times 2)$ -Symmetrie, optimiert mit dem SAPT-s/LJ-Potential. Links: Seitliche Ansicht. Rechts: Ansicht von oben.

Parametersatz	$\tilde{\nu}_0$ [cm ⁻¹]	α_{vib} [Å ³]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]
1. Lage	2349.8	0.48	1.2
2.-14. Lage	2349.8	0.30	1.2
Monolage	2344.8	0.48	1.2

Tab. 7.5: Parametersätze zur Simulation von dünnen CO₂-Filmen auf der NaCl(100)-Oberfläche im Bereich der ν_3 -Mode, siehe auch Tab. 4.5.

energie (Gesamtenergie) der Moleküle in der dritten bis siebten Lage nahezu dem in Tab. 7.3 angeführten Bulk-Wert entsprechen. Die Energie der Moleküle in der obersten Lage ist um rund 8.1 kJ mol⁻¹ erhöht. Daraus kann die Grenzflächenenergie des CO₂-Films zu $\sigma_{CO_2}=0.086$ J m⁻² abgeschätzt werden. Dieser Wert ist kleiner als die in Tab. 5.6 angegebenen Werte für die Grenzflächenenergie der reinen NaCl(100)-Oberfläche. Aus der Abbildung wird auch deutlich, dass die Moleküle in der ersten Lage aufgrund der Molekül-Substrat-Wechselwirkung am stabilsten gebunden sind. Induktionsenergien spielen praktisch keine Rolle, sie betragen für die Moleküle der ersten Lage 0.1 kJ mol⁻¹.

7.2.3 Spektrensimulationen

Schwingungsexzitonen in CO₂-Filmen

Die in Abb. 7.2 dargestellten ν_3 -Spektren dünner CO₂-Filme hoher Qualität zeigen neben den intensiven Festkörper-Moden TO bzw. LO und den Banden der ersten Lage eine Reihe schwächerer Absorptionen, die mit Pfeilen markiert sind. Es fällt auf, dass in s-Polarisation nur einer dieser Peaks bei 2354 cm⁻¹ auftritt, der mit wachsender Belegung seine Wellenzahl nicht wesentlich ändert. Die in p-Polarisation zusätzlich nachgewiesenen Feinstrukturbanden treten bei wechselnder Belegung an unterschiedlichen Stellen auf, liegen jedoch immer im Bereich zwischen den Banden TO und LO. Um eine Deutung dieser Absorptionen machen zu können, wurden Filme unterschiedlicher Dicke mit dem SAPT-s/LJ-Potential optimiert, wobei eine c(2×2)-Symmetrie des Adsorbatfilms angenommen wurde. Anschließend wurden PIRS-Spektren auf Grundlage des Exziton-Ansatzes der dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung (Abschnitt 6.3.2) berechnet, wobei die in Tab. 7.5 dargestellten spektroskopischen Parameter verwendet wurden. Dipolsummen für die Moleküle der Basiseinheit zelle wurden mit ca. 40000 benachbarten Bildeinheit zellen berechnet, sodass die Spektrensimulationen *de facto* von 2D-periodischen Filmen ausgehen.

In Abb. 7.8 sind oben die berechneten IR-Spektren von CO₂-Filmen mit Dicken von vier bis zu acht Lagen dargestellt. Ebenfalls dargestellt ist das Monolagen-

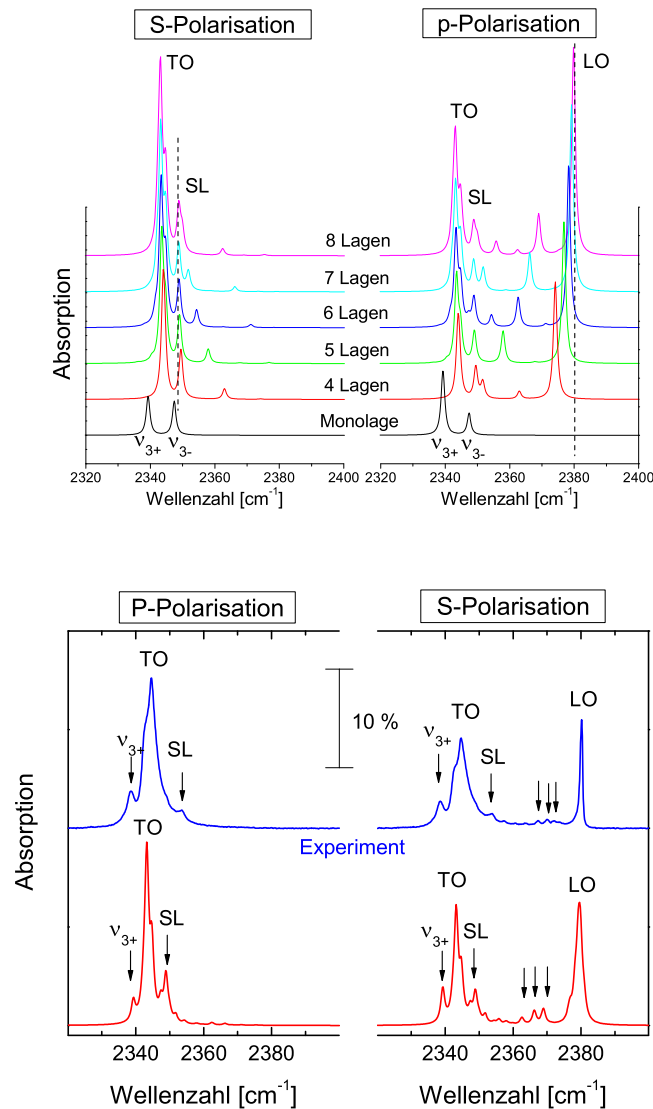


Abb. 7.8: Oben: Mit dynamischer Dipol-Dipol-Kopplung berechnete PIRS-Spektren von CO_2 -Multilagenfilmen auf $\text{NaCl}(100)$ unterschiedlicher Dicke, deren Struktur mit dem SAPT-s/LJ-Potential optimiert wurde. Unten: Ein experimentelles PIRS-Spektrum im Vergleich mit einem berechneten Spektrum, das eine Überlagerung aus IR-Spektren unterschiedlicher Dicke darstellt (siehe Text).

IR-Spektrum mit dem Bandendublett der ν_{3+} und der ν_{3-} . Nur in p-Polarisation ist in den Filmspektren unterschiedlicher Dicke die jeweils höchstfrequente Absorption LO zu sehen, die – wie experimentell auch beobachtet (siehe Abb. 7.2) – mit wachsender Filmdicke einer starken Blauverschiebung unterliegt. Dagegen ist die auch in s-Polarisation intensive Absorption TO nur kleinen Änderungen der Wellenzahl unterlegen, ebenso wie eine als SL (*substrate located*) bezeichnete Absorption bei 2348.9 cm^{-1} . Darüberhinaus sind eine Reihe schwächerer Banden sichtbar, deren Lage zwischen der TO- und LO-Bande offensichtlich charakteristisch für die Filmdicke ist. In Filmen mit Dicken ab 7 Lagen besitzen diese Peaks nur noch in p-Polarisation eine nennenswerte Stärke. Im unteren Diagramm in Abb. 7.8 wird das experimentelle Spektrum höchster Belegung von Abb. 7.2 mit einem berechneten Spektrum verglichen, das aus einer Überlagerung von Spektren unterschiedlicher Dicke berechnet wurde (34 % Monolage, 6 % 5 Lagen, 11 % 6 Lagen, 23 % 7 Lagen, 23 % 8 Lagen und 3 % 13 Lagen). Die ortsfeste Absorption SL wird der im Experiment bei 2353 cm^{-1} beobachteten ebenfalls ortsfesten Absorption zugeordnet. Die im Experiment beobachtete mit Pfeilen markierte Gruppe aus drei schwachen Peaks in p-Polarisation wird den spektralen Signaturen von Filmen mit acht, sieben bzw. sechs Lagen zugeordnet. Zusätzliche Peaks, die zu Filmen mit Dicken von vier, oder fünf Lagen gehören und im Bereich unterhalb 2360 cm^{-1} liegen, sind im experimentellen Spektrum nur schwach vorhanden, in Spektren geringerer Belegung in Abb. 7.2 jedoch eindeutig nachweisbar (siehe die Pfeilmarkierungen in p-Polarisation in dem im rechten Diagramm in Abb. 7.2 rot dargestellten Spektrum). Diese Zuordnung ist somit konsistent zu der in der Literatur gemachten Annahme, wonach das Wachstum von CO_2 -Filmen in einem Stranski-Krastanov-Wachstumsmodell erfolgt [11, 15, 19]: Auf den zuerst präparierten Monolagenfilm wachsen Domänen von CO_2 -Multilagenfilmen auf, wobei die Dicke dieser Domänen mit wachsender CO_2 -Dosis zunimmt. Die Tatsache, dass im IR-Experiment die zwischen den Absorptionen TO und LO gelegenen Feinstrukturbanden deutlich schwächer sind als berechnet (siehe Abb. 7.8, unteres Diagramm), erklärt sich daraus, dass in der Spektrensimulation 2D-periodische Filme simuliert werden, während im Experiment die laterale Ausdehnung einer hochgeordneten Film-domäne einheitlicher Dicke begrenzt ist.

Um zu einem besseren Verständnis der IR-Spektren von CO_2 -Filmen zu kommen, wurden die den einzelnen Absorptionen zuzuordnenden Schwingungs-Exzitonen im Detail untersucht. Am einfachsten ist dies für die (2×1) -Phase der Monolage möglich, in der den beiden in Abb. 7.8 dargestellten Absorptionen ν_{3+} und

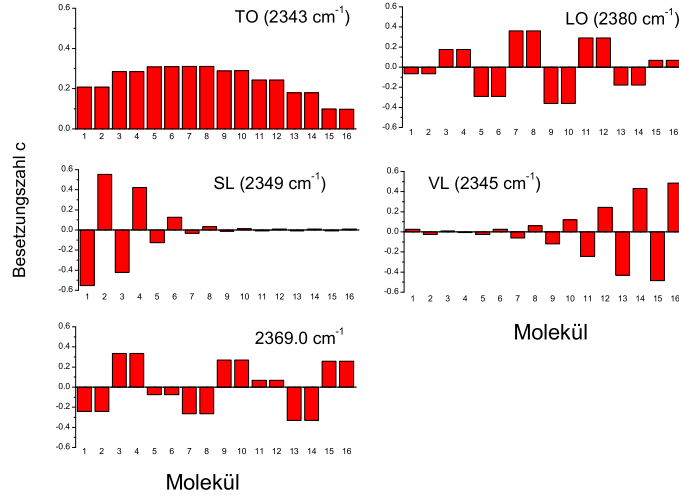


Abb. 7.9: Schwingungsexzitonen in einem CO₂-Film mit einer Dicke von 8 Lagen, berechnet mit dynamischer Dipol-Dipol-Kopplung. Dargestellt sind jeweils die Besetzungszahlparameter c_s (Gl. 6.49) der Moleküle 1 bis 16.

ν_{3-} die beiden Schwingungszustände

$$|\Phi_+\rangle = c_1^+ |\phi_1^1 \phi_0^2\rangle + c_2^+ |\phi_0^1 \phi_1^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\phi_1^1 \phi_0^2\rangle + |\phi_0^1 \phi_1^2\rangle] \quad (7.4)$$

und

$$|\Phi_-\rangle = c_1^- |\phi_1^1 \phi_0^2\rangle + c_2^- |\phi_0^1 \phi_1^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\phi_1^1 \phi_0^2\rangle - |\phi_0^1 \phi_1^2\rangle] \quad (7.5)$$

zugeordnet werden können⁴. Im Falle der niederfrequenten ν_{3+} -Mode liegt eine in-Phase-Schwingung der beiden Moleküle der Einheitszelle vor, die Wellenfunktion $|\Phi_+\rangle$ ist symmetrisch bezüglich einer Vertauschung der Indizes der beiden Moleküle. Dagegen ist im Fall der ν_{3-} -Mode die Wellenfunktion $|\Phi_-\rangle$ antisymmetrisch. Hier besitzen die Koeffizienten c_1^- und c_2^- unterschiedliche Vorzeichen. Die durch deren Betragsquadrat gegebenen Wahrscheinlichkeiten, die Schwingungsanregung entweder bei Molekül 1 oder Molekül 2 zu finden, sind allerdings gleich groß und betragen jeweils 50 %. Komplizierter sind die Schwingungsexzitonen von 2D-periodischen Multilagenfilmen. Einige der insgesamt 16 Schwingungszustände eines acht Moleküllagen dicken CO₂-Films sind in Abb. 7.9 dargestellt.

⁴ ϕ_n^s bezeichnet dabei den Schwingungszustand n von Molekül s in der Einheitszelle. Bezüglich der Notation von Exziton-Zuständen siehe Abschnitt 6.3.2 auf Seite 118 ff.

Aufgetragen sind jeweils die Koeffizienten c_s (Gleichung 6.49) der Moleküle $s=1, \dots, 16$ in den einzelnen Moden, wobei die Moleküle 1 und 2 der untersten Lage, die Moleküle 15 und 16 der obersten Lage angehören. In der Mode TO bei 2343 cm^{-1} besitzen alle Besetzungszahlen c_s das gleiche Vorzeichen, d. h. die Moleküle schwingen kollektiv in Phase. Zudem ist die Exzitonenanregung über den ganzen Film verteilt, wobei die Wahrscheinlichkeit der Anregung in der Mitte des Filmes am größten ist. Auch in der Mode LO bei 2380 cm^{-1} ist die Wahrscheinlichkeit der Anregung in der Mitte des Films am größten. Erkennbar an den Vorzeichen der Besetzungszahlen liegt hier eine außer-Phase-Schwingung der Moleküle in benachbarten Lagen vor. Man kann zeigen, dass daraus ein senkrecht zur Oberfläche gerichtetes induziertes Dipolmoment resultiert. Interessant ist ferner das Verhalten der Exziton-Moden bei 2349 cm^{-1} (SL) bzw. 2345 cm^{-1} (VL). In beiden Moden schwingen die Moleküle innerhalb einer Lage außer Phase und die induzierten Dipolmomente sind parallel zur Oberfläche orientiert. In der Mode SL (*substrate located*) ist die Wahrscheinlichkeit der Anregung im wesentlichen auf die ersten zwei Lagen konzentriert, während sie in der Mode VL (*vacuum located*) auf die obersten zwei Lagen des Films lokalisiert ist. Diese Moden stellen somit ein Analogon zu den sogenannten *surface-* oder *interface modes* [54] bzw. Fuchs-Kliwer-Moden [65] dar, deren Beschreibung mit Hilfe der klassischen Elektrodynamik geschieht und deren Frequenz immer zwischen denen der TO- und der LO-Mode liegt [54]. In der Mode bei 2369 cm^{-1} , der die intensivste, nur in p-Polarisation sichtbare Feinstrukturabsorption des acht Lagen dicken Filmes entspricht (Abb. 7.8), schwingen die Moleküle in benachbarten Lagen jeweils außer Phase. Das Exziton ist über den gesamten Film verteilt und besitzt die charakteristische Symmetrieeigenschaft, dass die Besetzungszahlen jeweils in den Lagen 1 und 8, 2 und 7, 3 und 6, 4 und 5 antisymmetrisch sind.

Die Ergebnisse der Spektrensimulationen werden weiter unten im Gesamtzusammenhang mit anderen Ergebnissen weiter diskutiert werden. An dieser Stelle kann festgehalten werden, dass die in Abschnitt 7.2.1 beschriebenen experimentellen Filmspektren von CO_2 im Rahmen der dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung sehr gut verstanden werden können.

Dielektrische Funktionen von CO_2 -Filmen

In diesem Abschnitt soll auf die Problematik der hochfrequenten LO-Mode in den Spektren in Abb. 7.2 eingegangen werden. Mit Hilfe der dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung lässt sich ihr Auftreten zwar eindeutig als molekulare Absorption erklären, dennoch wird ihr Ursprung in der Literatur kontrovers diskutiert. Nach der Auffassung von BARATTA und PALUMBO [47, 48] stellt diese Mode keine

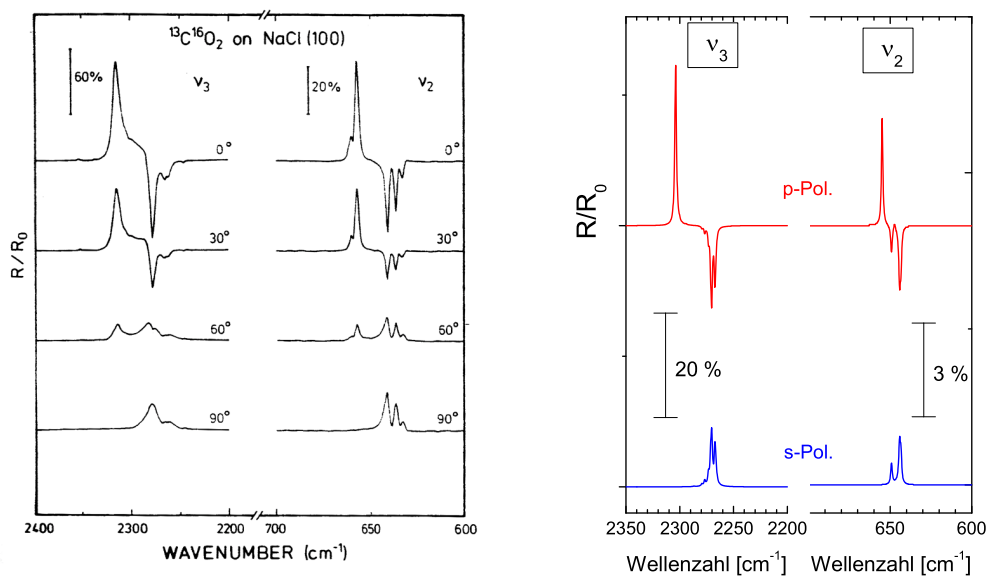


Abb. 7.10: Links: Reflexionsspektren eines dünnen Films aus $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ im Bereich der ν_3 - und der ν_2 -Mode nach KAMPSHOFF [193]. Der Einfallswinkel wird mit $\beta=80^\circ$ angegeben. Dargestellt sind Spektren bei unterschiedlichen Polarisationswinkeln von 0° (p-Polarisation) bis 90° (s-Polarisation). Rechts: Mit Dynamischer Dipol-Dipol-Kopplung berechnete Reflexionsspektren eines 14-Lagen-dicken $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Films (siehe Text).

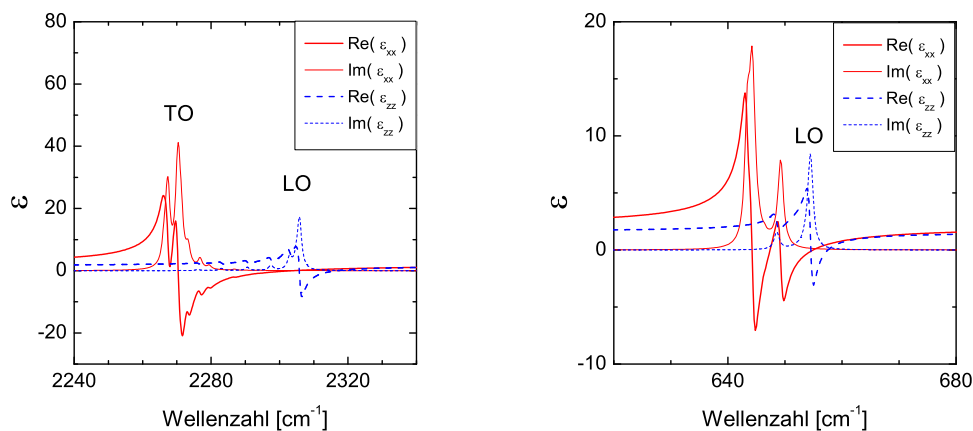


Abb. 7.11: Komplexe dielektrische Funktion dünner $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Filme im Bereich der ν_3 - und der ν_2 -Mode, berechnet aus der dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung mit Gl. 6.31. Dargestellt sind die Real- und Imaginärteile der Diagonalelemente $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$ parallel zur Oberfläche und ϵ_{zz} senkrecht zur Oberfläche.

wirkliche Absorption dar, sondern entsteht ausschließlich durch Reflexionsverluste an der Oberfläche. KAMPSHOFF [193] deutet sie im Rahmen eines Multireflexionsmodells in ähnlicher Weise und bezeichnet sie als "Reflexionsbande". Die experimentelle Grundlage für diese Zuordnung ist die Tatsache, dass Reflexionsspektren, die unter einem Winkel von $\beta=80^\circ$ aufgenommen wurden [193], im Bereich dieser Mode in p-Polarisation erhöhte Reflektivität zeigen, während sie wiederum in s-Polarisation nicht nachweisbar ist. Ein ganz ähnliches Verhalten wird an dünnen CO_2 -Filmen im Bereich der ν_2 -Mode beobachtet, wo wiederum die höchstfrequente Bande das gleiche Verhalten zeigt. In Abb. 7.10 sind links Filmspektren unbekannter Dicke des Isotopomers $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ im Bereich der ν_3 - und der ν_2 -Mode in Reflexion bei $\beta=80^\circ$ dargestellt, die der Arbeit von KAMPSHOFF [193] entnommen wurden. Im folgenden wird gezeigt, dass sich im Rahmen der dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung auch die Reflexionsspektren dünner Filme aus $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ zufriedenstellend beschreiben lassen. Ferner wird nachgewiesen, dass Reflexionsverluste in Transmissionsspektren unter den Bedingungen schrägen Lichteinfalls ($\beta=45^\circ$) vernachlässigbar sind und die Stärke der Absorption der LO-Mode in Transmissionsspektren alleine nicht erklären können.

Die Methode zur Berechnung von Reflexionsspektren eines Systems aus mehreren Schichten wurde in Kapitel 6.2 ausführlich beschrieben. Grundlage ist die Kenntnis der komplexen frequenzabhängigen dielektrischen Funktionen $\epsilon_{ij}(\tilde{\nu})$ der

Elektr. Polarisierbarkeit [\AA^3]	$\alpha_{ }=4.02$	$\alpha_{\perp}=1.97$	
Schwingungspolarisierbarkeit [\AA^3]	0.37 (ν_3)	0.17 ($\nu_{2 }$)	0.17 ($\nu_{2\perp}$)
Singletonfrequenz [cm^{-1}]	2283.5 (ν_3)	648.5 ($\nu_{2 }$)	648.5 ($\nu_{2\perp}$)
Linienbreite [cm^{-1}]	1.5 (ν_3)	1.0 ($\nu_{2 }$)	1.0 ($\nu_{2\perp}$)

Tab. 7.6: Optische Parameter zur Simulation von Transmissions- und Reflexionsspektren von Filmen aus kristallinem $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ auf der NaCl(100)-Oberfläche.

dünnen Filme. Bei Schichtdicken d , die sehr viel kleiner als die Wellenlänge des IR-Lichts sind, ist $\epsilon_{ij}(\tilde{\nu})$ selbst für kristalline Materialien, die im dreidimensionalen Fall optisch isotrop sind, als anisotroper Tensor mit $\epsilon_{zz} \neq \epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$ aufzufassen. Aus den Modellen der dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung wurden die Gleichungen 6.31 und 6.63 abgeleitet, mit deren Hilfe $\epsilon_{ij}(\tilde{\nu})$ unmittelbar aus den Parametern der molekularen Lichtabsorption berechnet werden kann. Abb. 7.11 zeigt die Verläufe der dielektrischen Funktion im Bereich der ν_3 - und der ν_2 -Mode für ein System zweier 14 Moleküllagen dicker CO₂-Filme auf der Vorder- und Rückseite des Substrats. Die Struktur der Filme wurde mit dem SAPT-s/LJ-Potential relaxiert. Entsprechend wurde eine optische Dicke der Filme von 37 \AA angenommen. Der NaCl-Kristall wird als optisch transparent mit einem reellen Brechungsindex von 1.52 berücksichtigt. Die optischen Parameter des CO₂ finden sich in Tab. 7.6. Die Schwingungspolarisierbarkeiten wurden aus den IR-Intensitäten von kristallinem CO₂ nach YAMADA und PERSON [126] berechnet, die Singleton-Wellenzahlen der beiden ν_2 -Moden, deren Entartung in dünnen Filmen prinzipiell aufgehoben sein könnte, entsprechen den Gasphasen-Frequenzen (Tab. 4.5). Die dielektrischen Funktionen in Abb. 7.11 wurden mit dem klassischen Ansatz der Dipol-Kopplung (Gl. 6.31) berechnet und zeigen im Bereich der ν_3 -Mode das erwartete Verhalten, wonach die rot dargestellte Tensorkomponente ϵ_{xx} parallel zur Oberfläche im Bereich der transversal-optischen Absorptionen Resonanzen bzw. Absorptionen zeigt. Die Komponente ϵ_{zz} senkrecht zur Oberfläche besitzt eine intensive Absorption auf der hochfrequenten Seite genau dort, wo die Resonanzkurve $\text{Re}(\epsilon_{xx})$ ihren Nulldurchgang besitzt (vergleiche auch Abb. 6.3, linkes Diagramm). Ein ganz ähnliches Verhalten ist im Bereich der ν_2 -Biegeschwingung zu beobachten.

Auf Grundlage der in Abb. 7.11 dargestellten dielektrischen Funktionen wurden Reflexions- und Transmissionsspektren in s- bzw. p-Polarisation für Einfallswinkel von $\beta=45^\circ$ bzw. $\beta=80^\circ$ relativ zur Oberflächennormalen berechnet. Diese Spektren sind in Abb. 7.12 dargestellt. Aufgetragen sind jeweils die reflektier-

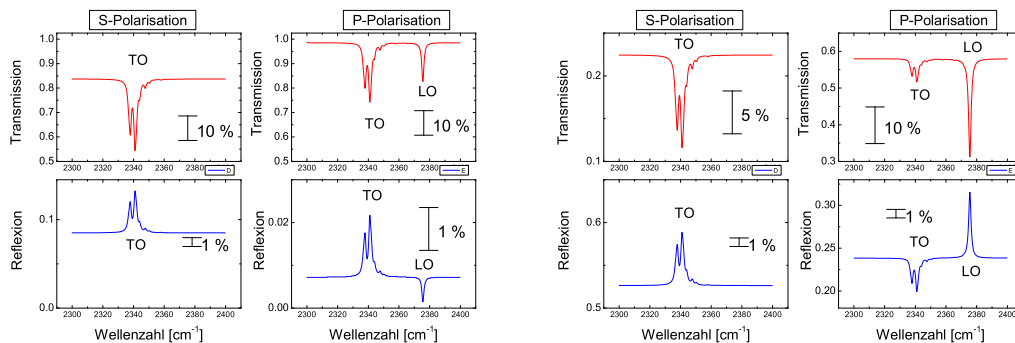


Abb. 7.12: Transmissions- und Reflexionsspektren im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 des $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ in s- bzw. p-Polarisation eines NaCl-Kristalls, dessen Vorder- und Rückseite mit einem 37 Å dicken Film aus kristallinem $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ bedeckt ist. Links: Einfallswinkel $\beta=45^\circ$. Rechts: $\beta=80^\circ$ relativ zur Oberflächennormalen. Dargestellt ist jeweils die reflektierte bzw. transmittierte Intensität, bezogen auf die Intensität der einfallenden Strahlung. Die Spektren wurden mit Hilfe der in Abb. 7.11 links abgebildeten dielektrischen Funktion berechnet.

ten bzw. transmittierten Intensitäten bezogen auf die Intensität der einfallenden IR-Strahlung. Bei einem Einfallswinkel von $\beta=45^\circ$ sind die reflektierten Anteile sehr gering (vgl. auch Abb. 6.2), in p-Polarisation wird aufgrund der Nähe zum Brewster-Winkel weniger als 1 % des einfallenden IR-Lichts reflektiert. Dagegen sind für $\beta=80^\circ$ die reflektierten Anteile deutlich größer. Hier erkennt man erhöhte Reflektivität des Films im Bereich der LO-Mode, allerdings ist der zusätzlich reflektierte Anteil deutlich kleiner als der Verlust an transmittierter IR-Intensität. Unter diesem Einfallswinkel sind nur etwa 10 % der in Transmission beobachteten LO-Absorption auf Reflexionsverluste zurückzuführen, der übrige Anteil wird im Film absorbiert. Für Einfallswinkel von $\beta=45^\circ$ kehren sich die Verhältnisse um: Hier wird erhöhte Reflektivität im Bereich der TO-Moden beobachtet, während im Bereich der LO-Mode die Reflektivität kleiner ist als an der unbedeckten Kristalloberfläche. Wiederum gilt auch für diesen Einfallswinkel dass die Reflexionsverluste klein sind: Daraus kann geschlossen werden, dass der Fehler, den man macht, wenn man in diesem System die Transmissionspektren *Absorptionsspektren* gleichsetzt, in der Größenordnung von 10 % liegt.

In Abb. 7.10 werden die mit Dipol-Dipol-Kopplung berechneten Reflexionsspektren (rechtes Diagramm) mit den von KAMPSHOFF gemessenen Spektren (linkes Diagramm) für die ν_3 - als auch für die ν_2 -Mode verglichen. Im Bereich der ν_3 -Mode ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Spektrenprofile hinsichtlich

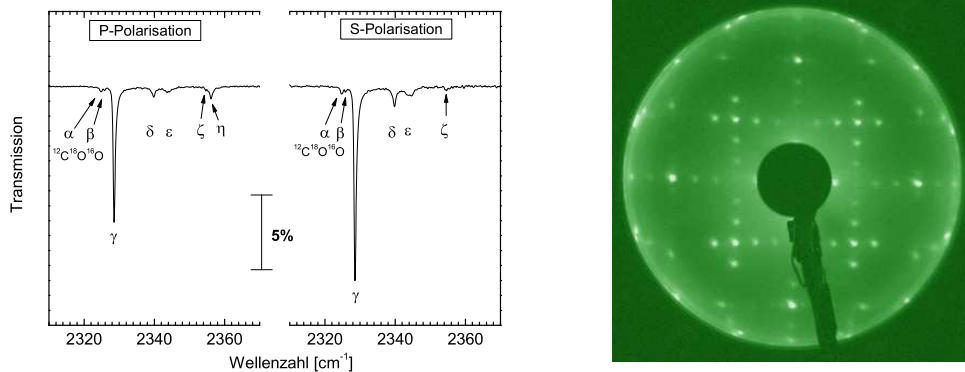


Abb. 7.13: Links: PIRS-Spektren der gesättigten 2D-Phase (Phase I) von CO_2 auf $\text{KCl}(100)$ nach [36]. Rechts: LEED-Beugungsbild von Phase I mit Beugungsreflexen einer $(6\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ bei einer Elektronenenergie von 122 eV.

der Lage der Peaks. Die Lage der LO-Mode, die experimentell bei 2305 cm^{-1} beobachtet wird, ergibt sich aus der Simulation zu 2304 cm^{-1} . Auch im Bereich der ν_2 -Mode ergibt sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung der Spektrenprofile. Die niederfrequente Bande in den experimentellen Spektren ordnet KAMPSHOFF dem Isotopomer $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ zu [193], das mit 11 % im Probengas vorhanden war. Die experimentellen Spektren zeigen größere Peakbreiten. Es ist zu vermuten, dass die im Experiment präparierten Filmdicken deutlich größer als die in der Simulation angenommenen 14 Lagen waren.

7.2.4 Diskussion

Eine ausführliche Diskussion der experimentellen und theoretischen Ergebnisse für CO_2 -Filme auf der $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche wird in Abschnitt 7.7 im Zusammenhang mit den Ergebnissen anderer Adsorbatsysteme erfolgen.

7.3 Das System $\text{CO}_2/\text{KCl}(100)$

Die Adsorption von Kohlendioxid auf definierten $\text{KCl}(100)$ -Spaltflächen wurde als erstes von HUSTEDT mit Hilfe von PIRS und SPALEED [19] experimentell untersucht. Anhand von IR-Spektren unterschied er im Bereich der 2D-Adsorption eine Gittergasphase und zwei weitere Adsorbatphasen unterschiedlicher Bedeckung. SPALEED-Experimente im Bereich der Phase höherer Bedeckung, die hier als

Phase I bezeichnet wird, zeigen komplizierte Beugungsbilder, die auf eine geordnete Struktur mit sehr großer Einheitszelle unter diesen Bedingungen hindeuten. TRAEGER [20] führte an dem System erste HAS-Experimente durch und wies nach, dass die Phase I mit größerer Bedeckung eine $(6\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Einheitszelle besitzt, die sich somit über eine Fläche von rund 237 \AA^2 erstreckt. Im Bereich einer als Phase II bezeichneten Phase geringerer Bedeckung wurde eine $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Symmetrie nachgewiesen [20]. Beide Phasen besitzen nach [20] Gleitspiegelebenen entlang der längeren Kanten der Einheitszellen. Strukturvorschläge wurden aufgrund der Komplexität der dichteren Phase bisher nicht versucht.

Weitere Infrarotexperimente wurden in diesem Adsorbatsystem von THOMAS mit isotopenreinem CO_2 durchgeführt [21], ohne allerdings zu Strukturvorschlägen zu führen. Schließlich wurde in [36] anhand von Adsorptionsisothermen die isostere Adsorptionswärme des Adsorbats im Bereich von Phase I zu $25 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt. Letztere ist etwas niedriger als die Sublimationswärme des CO_2 Festkörpers, woraus geschlossen werden kann, dass die Bindung des CO_2 -Moleküls an die $\text{KCl}(100)$ -Oberfläche schwächer ist als im Falle von $\text{NaCl}(100)$. Unter rein thermodynamischen Gesichtspunkten könnte somit das Wachstum eines zweidimensionalen Adsorbatfilms auf der $\text{KCl}(100)$ -Oberfläche metastabil gegen die Bildung von 3D-Clustern aus CO_2 -Eis sein. In Abb. 7.13 werden im linken Diagramm IR-Spektren im Bereich von Phase I gezeigt, die bei einer Temperatur von 80 K aufgenommen wurden. Sie sind durch eine intensive Hauptbande γ bei 2328.6 cm^{-1} gekennzeichnet, die asymmetrisch ist. Auf ihrer niederfrequenten Seite finden sich zwei Absorptionen, die anhand von Messungen mit isotopenreinem CO_2 dem Isotopomer $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ zuzuschreiben sind [21]. Weitere Absorptionen finden sich bei 2340.0 cm^{-1} (Bande δ) und 2344.5 cm^{-1} (Bande ϵ). In s-Polarisation ist bei 2355 cm^{-1} eine schwache, breite Absorption ζ zu erkennen, während ausschließlich in p-Polarisation bei 2356.1 cm^{-1} eine Absorption η beobachtet wird. Links in Abb. 7.13 ist ein LEED-Beugungsbild dargestellt, das bei einer Elektronenenergie von 122 eV im Bereich von Phase I aufgenommen wurde. Die große Zahl an Beugungsreflexen ist konsistent mit einer $(6\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie des Adsorbats.

Es liegt nahe, die große Einheitszelle der dichteren Phase I und die schwache Bindung der CO_2 -Moleküle an die $\text{KCl}(100)$ -Oberfläche durch die vergrößerte Gitterfehlanpassung zwischen dem Substrat KCl und CO_2 -Eis zu erklären. Während die Gitterfehlanpassung im verwandten System $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$ klein ist, beträgt sie hier bereits mehr als 10 %. Die bisher durchgeführten Experimente führten weder für die weniger dichte Phase II noch für die dichtere 2D-Phase I zu Strukturvorschlägen, was neben der Komplexität von Phase I auch mit scheinbar widersprüchlichen experimentellen Ergebnissen im Bereich von Phase II zusam-

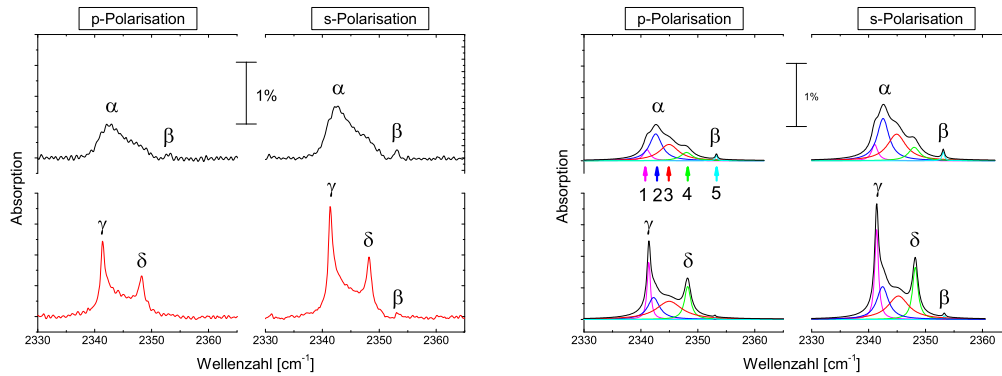


Abb. 7.14: Links: PIRS-Spektren von CO₂ adsorbiert auf KCl(100) bei Submonolagenbedeckung (Phase II) und einer Kristalltemperatur von 78 K (schwarz) bzw. 20 K (rot). Rechts: Spektrenentfaltung der IR-Spektren der Submonolage mit fünf Lorentz-Linien bei 2341 (1, pink), 2342 cm⁻¹ (2, blau), 2345 cm⁻¹ (3, rot), 2348 cm⁻¹ (4, grün) und 2353 cm⁻¹ (5, hellblau).

menhängt: So wurde die $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Symmetrie des CO₂-Adsorbats mit HAS erst bei relativ niedrigen Temperaturen zwischen 55 K und 60 K nachgewiesen [20], während der IR-spektroskopische Nachweis der weniger dichten Phase II bei signifikant höheren Temperaturen von über 70 K gelang [19]. Eine Zuordnung der relativ breiten, unstrukturierten Absorptionen in den in [19] und [36] beschriebenen PIRS-Spektren zu den scharfen HAS-Beugungsbildern mit $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Einheitszelle und Gleitspiegelebene war ferner problematisch [36].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das System CO₂/KCl(100) erneut experimentell und theoretisch untersucht. Zum einen wurden erstmals Beugungsexperimente und PIRS-Experimente unter identischen Bedingungen an derselben Probe durchgeführt, was die unzweideutige Zuordnung von Beugungsbildern und Spektren ermöglicht. Potentialrechnungen auf Grundlage des in 7.2.2 beschriebenen SAPT-s/LJ-Potentialmodells führten dann in Kombination mit den experimentellen Befunden zu Strukturvorschlägen für die einzelnen Adsorbatphasen. *Ab initio*-Rechnungen wurden durchgeführt um die elektronische Wechselwirkung des CO₂-Moleküls mit dem Substrat im physisorbierten Zustand zu charakterisieren.

7.3.1 Experimente

IR-Experimente im Bereich von Phase II

Im Rahmen dieser Arbeit wurden weitere PIRS- und LEED-Experimente am System $\text{CO}_2/\text{KCl}(100)$ durchgeführt. Dazu wurden KCl-Kristalle in Stickstoffatmosphäre entlang ihrer (100)-Flächen gespalten und innerhalb von 30 Minuten in die UHV-Apparatur GÜNTHER eingebaut. Nach dem Ausheizen betrug der Basisdruck 3×10^{-10} mbar. Unter Messbedingungen war der Druck besser als 1×10^{-10} mbar.

In einem ersten Experiment wurde die reine Oberfläche bei einer Temperatur von 78 K CO_2 bei unterschiedlichen Partialdrücken ausgesetzt. Abb. 7.14 zeigt im linken Diagramm ein IR-Spektrum (schwarze Linie), das unter diesen Bedingungen aufgenommen wurde (Einfallswinkel $\beta=45^\circ$, Auflösung 0.2 cm^{-1}). Es zeigt das aus früheren Arbeiten bekannte der Phase II zugeordnete Profil [19], eine breite, asymmetrische Absorption α mit einem Maximum bei 2342 cm^{-1} und eine kleine, schärfere Absorption β bei 2353 cm^{-1} . Im Anschluss wurde das Dosierventil geschlossen, während die Temperatur zügig abgesenkt wurde. In derselben Abbildung ist ein Spektrum dargestellt (rote Linie), das bei einer Temperatur von 20 K aufgenommen wurde. Es zeigt zwei scharfe Absorptionen γ und δ bei 2341.4 bzw. 2348.4 cm^{-1} , während die hochfrequente Bande β nur noch schwach in s-Polarisation sichtbar ist. Die integrale Absorption ist während der Abkühlung von 0.111 cm^{-1} leicht auf 0.144 cm^{-1} gestiegen. Eine Abschätzung mit Hilfe der Schwingungspolarisierbarkeit des CO_2 -Moleküls (Tab. 4.5), der Monolagenkapazität einer perfekten KCl(100)-Oberfläche von 5.07×10^{14} Adsorptionsplätzen und Gleichung 6.55 ergibt für die Belegung bei hoher Temperatur einen Wert von 33 % einer Monolage, bei niedriger Temperatur einen Wert von 45 %. Bei Submonolagenbedeckung ist es wahrscheinlich, dass die Spektren in Abb. 7.14 Beiträge von Adsorbatinseln, Molekülclustern und Gittergas enthalten, die bei verschiedenen Temperaturen unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Daher wurde versucht, die Spektren in einem Modell mit fünf Lorentz-Linien variabler Breite und Wellenzahl zu entfalten (siehe Abb. 7.14, rechtes Diagramm)⁵. Aufgrund ihrer schwachen Gesamtabsorptionen ist die Spektrenentfaltung mit großen Unsicherheiten verbunden, allerdings ist eine weitgehend selbstkonsistente Anpassung möglich. Peak 1 und Peak 4 entsprechen den Absorptionen γ und δ im Tieftemperaturpektrum. Sie bilden mit großer Wahrscheinlichkeit ein Dublett infolge der Korrelationsfeld-Aufspaltung in einer kondensierten 2D-Phase mit höherer Ordnung. Bei 78 K ist ihr Anteil an der Gesamtabsorption nur 20 %, während

⁵Hierzu wurde das Programm `Peakfit` benutzt.

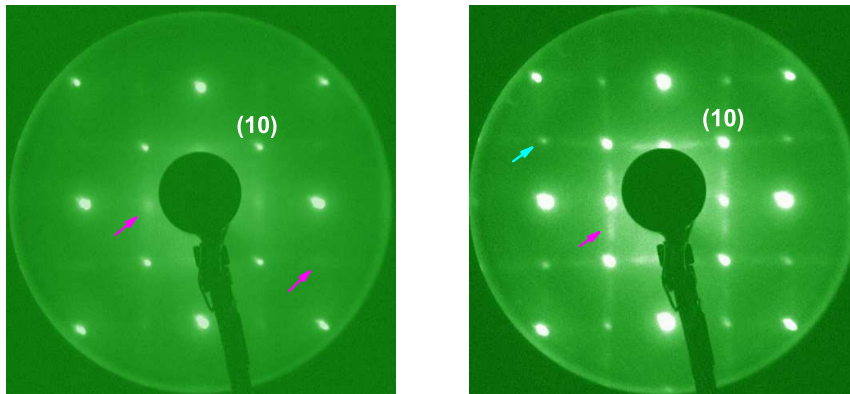


Abb. 7.15: Links: Beugungsbild des Adsorbats CO_2 auf $\text{KCl}(100)$ bei Submonolagenbedeckung und einer Kristalltemperatur von 80 K. Elektronenenergie: 96 eV. Rechts: Beugungsbild bei der gleichen Elektronenenergie nach Abkühlung auf 25 K.

ihr Anteil bei 20 K 40 % beträgt. Ihre A_s/A_p -Verhältnisse deuten auf Dipolmomente hin, die überwiegend parallel zur Oberfläche orientiert sind. Der Anteil von Peak 2 an der Gesamtabsorption reduziert sich bei Abkühlung von 40 % auf 24 %, wobei das A_s/A_p -Verhältnis unverändert bleibt und auf nahezu flach orientierte Moleküle hindeutet. Der Anteil von Peak 3 bleibt bei Abkühlung mit 38 bzw. 36 % nahezu unverändert. Bei 20 K deutet sein A_s/A_p -Verhältnis mit einem Wert von 1.03 ± 0.22 auf geneigte Moleküle hin. Peak 5, der Absorption β zuzuordnen ist, ist so schwach, dass quantitative Aussagen schwierig sind. Bei Abkühlung scheint sein Anteil an der Gesamtabsorption abzunehmen, da er bei 20 K nur noch schwach im s-polarisierten Spektrum nachweisbar ist. Eine weitere Diskussion dieser Ergebnisse wird im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Potentialrechnungen folgen.

LEED-Experimente im Bereich von Phase II

In einem weiteren Experiment wurde die Phase II analog zur obigen Vorgehensweise präpariert. Jedoch wurden nun LEED-Bilder aufgenommen. Nach fünf Minuten CO_2 -Dosierung bei 7×10^{-9} mbar wurde das in Abb. 7.15 links dargestellte Beugungsbild (Elektronenenergie 96 eV) aufgenommen. Es zeigt schwache Überstrukturreflexe bzw. erhöhten Untergrund im Bereich halbzahliger Reflexe (siehe die Pfeilmarkierungen). Anschließend wurde das Dosierventil geschlossen und

die Probe gleichzeitig schnellstmöglich abgekühlt. Nach 10 Minuten wurde bei einer Temperatur von 25 K das in Abb. 7.15 im rechten Diagramm dargestellte Beugungsbild aufgenommen (gleiche Elektronenenergie). Es zeigt deutliche Überstruktur auf Halb- und Viertelzahligen Reflexpositionen, konsistent mit dem Gitter einer $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur. Die Viertelzahligen Reflexe sind elliptisch verbreitert (siehe z. B. die rosa Markierung), während Beugungsreflexe auf halbzahligen Positionen (blaue Markierung) scharf sind. Dies deutet darauf hin, dass die Adsorbat-Inseln mit $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Translationssymmetrie im Mittel kleinere Ausdehnungen besitzen als die Transferbreite der LEED-Apparatur von 100 Å. Es ist auch möglich, dass die beobachteten Beugungsbilder aus einer Überlagerung koexistierender Domänen mit (1×1) -, $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ - und $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie bestehen. Im Anschluss an die Abkühlung wurden Beugungsbilder bei verschiedenen Elektronenenergien im Bereich bis 160 eV aufgenommen. Dabei wurden keine viertelzahligen Reflexe auf den Hochsymmetrierichtungen festgestellt, die den (00)-Reflex enthalten. Daraus kann in Übereinstimmung mit früheren HAS-Experimenten [20] geschlossen werden, dass die $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur eine Gleitspiegelebene entlang der längeren Kante der Einheitszelle besitzen muss.

IR- und LEED-Experimente im Bereich von Phase I

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten PIRS- und LEED-Experimente im Bereich der Phase I von CO₂ auf KCl(100) bestätigen die $(6\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie und das Profil der IR-Spektren dieser Sättigungsphase (siehe Abb. 7.13). Darüberhinaus wurden Koadsorptionsexperimente mit Acetylen durchgeführt. Diese Experimente werden später in Abschnitt 7.4.3 ausführlich besprochen werden. Vorgreifend darauf sei hier angeführt, dass Acetylen-Moleküle die Adsorbat-Strukturen der CO₂-Moleküle stören und diese weitgehend von der KCl(100)-Oberfläche verdrängen.

Festkörper-Spektren

Neben der Adsorption von CO₂ in der ersten Lage wurden auch dünne Filme mit Hilfe von IR-Spektroskopie untersucht. Abb. 7.16 zeigt eine Reihe von PIRS-Spektren von CO₂-Filmen, die durch Gasdosierung mit einem Partialdruck von 3.6×10^{-9} mbar im Verlauf von ca. vier Stunden auf die gesättigte Lage CO₂ auf KCl(100) (schwarzes Spektrum) präpariert wurden. Die asymmetrische Absorption γ , die das IR-Spektrum der gesättigten ersten Lage dominiert, bleibt in den Filmspektren präsent. Ihr überlagert sich in s- und in p-Polarisation eine breite Untergrundabsorption ($\delta\tilde{\nu} \approx 22 \text{ cm}^{-1}$) mit einem Zentrum bei 2339 cm^{-1} . Gleich-

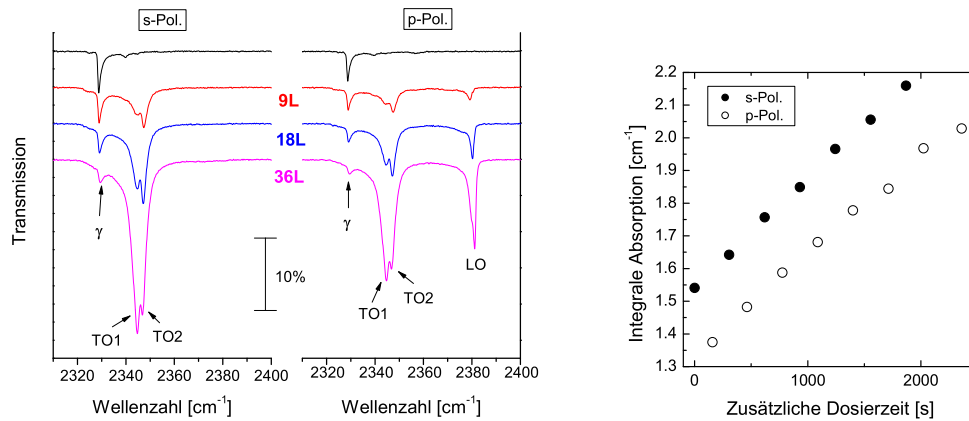


Abb. 7.16: Links: IR-Spektren im Bereich der Adsorption dünner Filme aus CO_2 auf der $\text{KCl}(100)$ -Oberfläche bei unterschiedlichen Gasdosierungen. Substrat-Temperatur: 40 K. Rechts: Zunahme der integralen Absorptionen der s- und p-polarisierten IR-Spektren relativ zu dem Spektrum, das nach einer Dosierung von 18 L (Langmuir) aufgenommen wurde.

zeitig bilden sich die für dünne CO_2 -Filme charakteristischen Banden TO1, TO2 bei 2344.5 cm^{-1} bzw. 2347.2 cm^{-1} und, ausschließlich in p-Polarisation nachweisbar, die Bande LO, deren Lage sich mit zunehmender Gasdosierung hin zu größeren Wellenzahlen verschiebt und nach einer Dosierung von 36 L bei 2381.1 cm^{-1} nachgewiesen wird. Sie besitzt eine niederfrequente Schulter und sitzt gleichfalls auf einem breiten, asymmetrischen Untergrund. Interessant ist das Verhalten der Absorptionen TO1 und TO2. Es kann nicht eindeutig geklärt werden, ob Absorption TO1, die nach 36 L die intensivste Bande ist, für niedrigere Bedeckungen lediglich breiter als Bande TO2, oder tatsächlich schwächer ist. Im Vergleich zu CO_2 -Filmen auf $\text{NaCl}(100)$ -Substrat (Abb. 7.2) fällt ferner auf, dass die beiden Banden in Filmen auf KCl -Substrat 1.6 bzw. 2.0 cm^{-1} gegenüber jenen auf NaCl -Filmen blauverschoben sind, obgleich auf beiden Substraten die ν_3 -Absorption des Isotopomers $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ bei 2282.2 cm^{-1} nachgewiesen wurde. Ein weiterer Unterschied ist das Fehlen der in Abb. 7.2 mit kleinen Pfeilen markierten zusätzlichen Filmabsorptionen. Die Struktur der CO_2 -Filme auf $\text{KCl}(100)$ -Substrat scheint entweder nicht zur Ausbildung dieser besonderen Klasse von Schwingungsexzitationen zu führen, oder sie sind im Bereich zwischen den Hauptmoden LO und TO nicht gesondert nachweisbar, sondern dort für den breiten asymmetrischen Untergrund verantwortlich.

Trotz der Unterschiede in den Spektren sind die Geschwindigkeiten des Wachs-

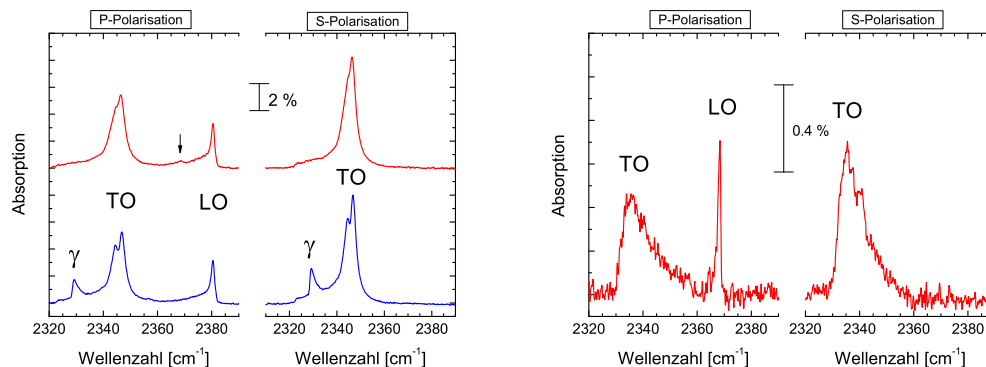


Abb. 7.17: PIRS-Spektren im Bereich der ν_3 -Mode von CO_2 -Filmen auf $\text{KCl}(100)$. Links: Filmspektrum (blau) nach der Präparation bei 40 K und nach der Koadsorption von Acetylen (rot). Rechts: Spektren von CO_2 -Clustern, die sich auf der $\text{KCl}(100)$ -Oberfläche im Verlauf der Koadsorption von Acetylen mit CO_2 bilden.

tums der CO_2 -Filme auf $\text{KCl}(100)$ - und $\text{NaCl}(100)$ -Oberflächen vergleichbar. Das rechte Diagramm in Abb. 7.16 zeigt den auf $\text{KCl}(100)$ -Substrat gemessenen zeitlichen Verlauf der integralen Absorption im Bereich höherer Bedeckungen. Die Zunahme der integralen Absorption entspricht auf 2 % genau den entsprechenden Werten, die von CO_2 -Filmen auf NaCl -Substrat gemessen wurden. Wieder nimmt die Absorption linear mit der Dosierzeit zu.

In einem anderen Experiment wurde auf eine gesättigte Lage CO_2 durch zusätzliche Adsorption bei $T=40$ K ein dünner Film aus CO_2 -Eis auf der $\text{KCl}(100)$ -Oberfläche präpariert. Im linken Teil von Abb. 7.17 sind blau die zugehörigen IR-Spektren dargestellt, die neben den Festkörper-Absorptionen TO und LO auch die der ersten Lage zugeordnete Absorption γ zeigen. Aus der Bestimmung der Gesamtabsorption der Schicht und der zuvor präparierten Monolage kann auf eine Bedeckung der Oberfläche von ca. $d_{eff}=5$ Monolagen für das blaue Spektrum geschlossen werden. Anschließend wurde die Oberfläche Acetylen mit einem Partialdruck von 5×10^{-9} mbar ausgesetzt. Im Verlauf der Koadsorption mit Acetylen wird ein Verschwinden der Bande γ in den IR-Spektren im Bereich der ν_3 -Mode des CO_2 beobachtet (rotes Spektrum im linken Diagramm in Abb. 7.17). Offenbar verdrängen Acetylen-Moleküle die erste Lage CO_2 (Phase I) von den Terrassen der $\text{KCl}(100)$ -Oberfläche im Verlauf weniger Minuten, während die dem kristallinen CO_2 -Eis zugeordneten Absorptionen TO bzw. LO weitgehend unverändert

bleiben. Dies zeigt dass auch bei 40 K weite Teile der Oberfläche nur mit der gesättigten ersten Lage bedeckt sind und die Strukturen kristallinen Eises offenbar Cluster sind, die isoliert auf den Terrassen bzw. an den Rändern von Terrassen wachsen (sog. Stranski-Krastanov-Wachstum). Aus der Differenz des roten und des blauen Spektrums ist es möglich, den Anteil x zu bestimmen, der vor der Acetylen-Adsorption mit CO₂-Monolage bedeckt war. Es ergibt sich ein Wert von $x = 0.5$, woraus folgt, dass die mittlere Lagenzahl $d_{Cluster}$ der CO₂-Cluster nach der Präparation mit

$$d_{Cluster} \approx \frac{d_{eff} - x}{x} \quad (7.6)$$

in dem Experiment ca. 8 bis 9 Monolagen entspricht. Nach dem Verschwinden der Monolagen-Absorption γ wird in p-Polarisation eine sehr schwache neue Bande bei 2367 cm⁻¹ beobachtet, die auf die Bildung von CO₂-Clustern infolge der Koadsorption mit Acetylen zurückzuführen ist. Das rechte Diagramm in Abb. 7.17 zeigt die spektroskopische Signatur solcher Cluster, die nachweisbar wird, wenn eine Monolage CO₂ auf KCl(100) Acetylen bei 5×10⁻⁹ mbar ausgesetzt wird. Charakteristisch ist die ausschließlich in p-Polarisation sichtbare scharfe Absorption LO bei 2367 cm⁻¹ und eine breite stark asymmetrische Absorption TO zwischen 2330 und 2360 cm⁻¹. Die relativ niederfrequente Lage der LO-Absorption bei 2367 cm⁻¹ könnte auf eine vergleichsweise geringe Größe dieser Cluster hinweisen.

7.3.2 Potentialrechnungen

Um zu einem besseren Verständnis der Struktur von CO₂ adsorbiert auf KCl(100) zu gelangen, wurden im Rahmen dieser Arbeit Potentialrechnungen durchgeführt.

Potentialmodell

Das Potentialmodell zur Untersuchung des Systems CO₂/KCl(100) war identisch mit dem Modell zur Beschreibung des Systems CO₂/NaCl(100) (Abschnitt 7.2.2). Ausgetauscht wurden lediglich die Substrat-Gitterkonstante ($a_{KCl}=6.28 \text{ \AA}$) und die Lennard-Jones-Potentialparameter für Kalium-Ionen ($\epsilon_K=0.4184 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\sigma=3.331 \text{ \AA}$) [198]. Alle Rechnungen wurden mit den in Abschnitt 3.2 beschriebenen Methoden durchgeführt.

Monomer und Dimere auf der KCl(100)-Oberfläche

Die Untersuchung möglicher Adsorptionsgeometrien von CO₂-Molekülen auf der KCl(100)-Oberfläche beginnt mit der Lokalisierung der energetisch günstigsten

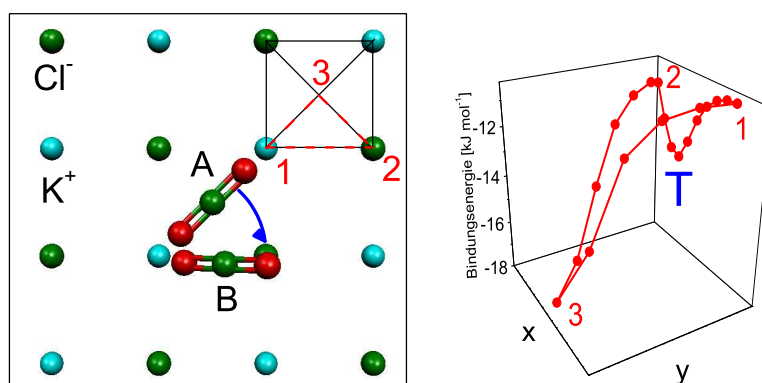


Abb. 7.18: Bindungsenergie eines CO_2 -Monomers entlang der Hochsymmetrierichtungen in der 2D-Substrateinheit zelle aus Potentialrechnungen. Geometrie A ist die energetisch günstigste Adsorptionsgeometrie im Muldenplatz zwischen zwei Kationen (Position 3, Bindungsenergie $-17.8 \text{ kJ mol}^{-1}$). Geometrie B kennzeichnet den Übergangszustand des Monomers beim Wechsel in eine benachbarte Einheit zelle (Punkt T im Energiediagramm mit Bindungsenergie $-13.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, gelegen entlang der Verbindungslinie 1 \rightarrow 2 zwischen benachbarten Kationen und Anionen.)

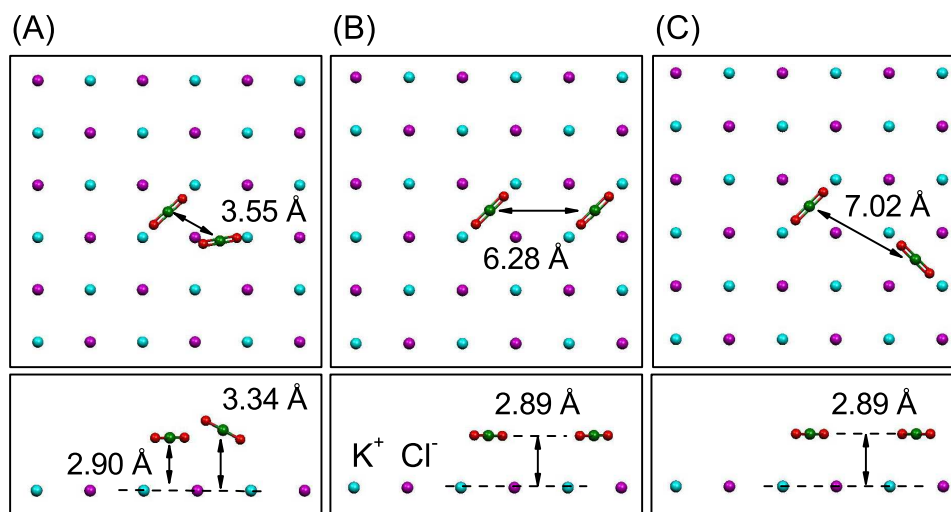


Abb. 7.19: Geometrie verschiedener CO_2 -Dimere auf der $\text{KCl}(100)$ -Oberfläche aus Potentialrechnungen mit dem SAPT-s/LJ-Potential.

Geometrie eines CO_2 -Moleküls. Der günstigste Adsorptionsplatz des Monomers ergibt sich auf dem Muldenplatz zwischen zwei Kationen und zwei Anionen, wie in Abb. 7.18 als Geometrie A dargestellt. Die Molekülachse ist parallel zur Oberfläche orientiert, die laterale Ausrichtung ist entlang der Verbindungslinien zwischen zwei Kationen. Der Abstand zwischen dem Molekülschwerpunkt und der Oberfläche beträgt 2.89 \AA . Diese Adsorptionsgeometrie eines CO_2 -Moleküls auf der $\text{KCl}(100)$ -Oberfläche mit Lagesymmetrie C_{2v} entspricht somit jener, die für ein Monomer auf der $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche gefunden wurde [17]. Die Potentialtiefe ist mit 17.8 kJ mol^{-1} etwas niedriger als auf der $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche. Die Geometrie eines CO_2 -Moleküls auf der $\text{KCl}(100)$ -Oberfläche wird später in Abschnitt 7.3.4 mit Hilfe von *first principles*-Methoden untersucht werden.

Zur Bestimmung der Energiebarriere für einen Platzwechsel des Monomers wurden ferner dessen günstigste Orientierungen und Energien entlang der Hochsymmetrierichtungen der 2D-Substrateinheit zelle untersucht. Der energetisch günstigste Übergangszustand beim Wechsel des Monomers in eine benachbarte Einheitszelle ist in Abb. 7.18 als Geometrie B dargestellt (Punkt T im Potentialdiagramm). Das Molekül befindet sich dann 3.36 \AA über der Substratoberfläche, relativ zu derer es um 25° geneigt ist. Seine Bindungsenergie zur Oberfläche beträgt $-13.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, woraus sich eine Aktivierungsenergie für den Wechsel der Einheitszelle von $E_a = 4.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ergibt. SCHÖNEKÄS und HUSTEDT [17, 19] geben für die Diffusionsbarriere eines CO_2 -Moleküls auf der $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche je nach Potentialmodell Werte zwischen 3.5 kJ mol^{-1} und 4.9 kJ mol^{-1} an. Auch der Migrationsweg des Monomers auf der $\text{KCl}(100)$ -Oberfläche über Geometrie B in Abb. 7.18 entspricht weitgehend dem für die $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche favorisierten Diffusionsmechanismus [17, 19].

Die günstigsten Strukturen von CO_2 -Dimeren sind in Abb. 7.19 dargestellt. Zwei der drei identifizierten stabilen Dimerkonfigurationen entsprechen den möglichen Anordnungen zweier benachbarter Monomere. Die Struktur in Abb. 7.19B ist dabei die energetisch günstigste mit einer Gesamtenergie von $-18.0 \text{ kJ mol}^{-1}$. In ihr sitzen die beiden CO_2 -Moleküle auf benachbarten Muldenplätzen, der Abstand der Moleküle zur Oberfläche beträgt wie bei der Monomer-Geometrie 2.89 \AA . Die Strukturen in den Diagrammen A und C besitzen jeweils eine Bindungsenergie von $-17.85 \text{ kJ mol}^{-1}$ und liegen damit nur knapp unterhalb der Monomer-Bindungsenergie. In der Struktur in Diagramm A beträgt der Abstand zwischen den Molekülen 3.55 \AA , also nahezu der Abstand zweier CO_2 -Moleküle im Dimer der Gasphase. Eines der beiden Moleküle besitzt nahezu dieselbe Adsorptionsgeometrie wie ein Monomer. Das andere Molekül, das sich in etwa auf der Verbindungslinie zwischen zwei benachbarten Kationen und Anionen befindet, hat eine geneigte Orientierung und wird durch den Anteil von 2.0 kJ mol^{-1} , den die

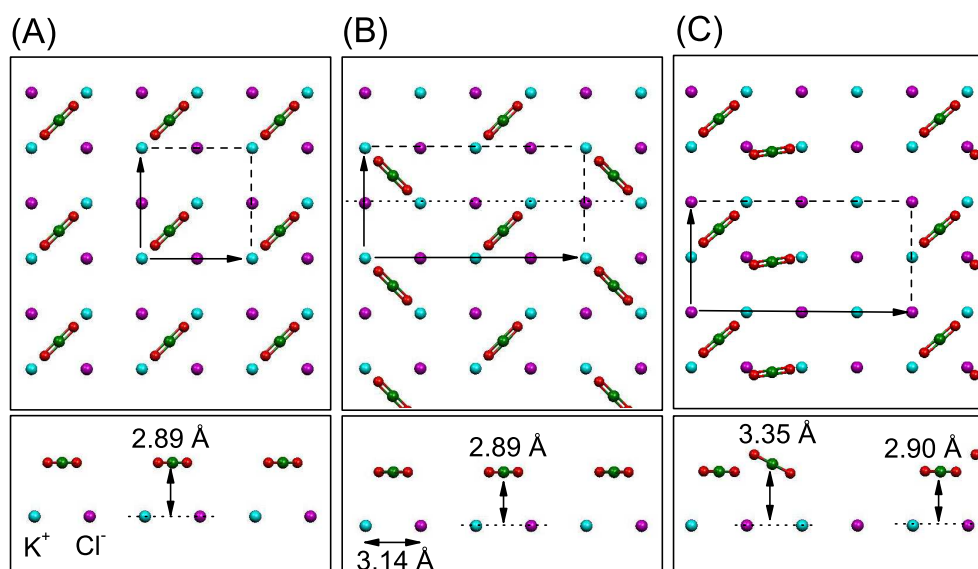


Abb. 7.20: Schematische Darstellung verschiedener periodischer Adsorbatstrukturen von CO₂ adsorbiert auf der KCl(100)-Oberfläche bei Bedeckungen von einer halben Monolage ($\theta = 0.5$). Die Strukturen wurden auf Grundlage des SAPT-S/LJ Potentialmodells optimiert. (A) $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Einheitszelle mit einer Gesamtenergie von $-18.72 \text{ kJ mol}^{-1}$. (B) $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur mit zwei inäquivalenten Molekülen und Gleitspiegelebene entlang der längeren Kante der Einheitszelle (Gesamtenergie $-18.72 \text{ kJ mol}^{-1}$). (C) $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur mit zwei inäquivalenten Molekülen mit einer Gesamtenergie von $-18.84 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Molekül-Molekül-Wechselwirkung in dieser Konfiguration hat, stabilisiert. Anhand der seitlichen Ansicht in Abb. 7.19 erkennt man, dass das geneigte Molekül weiter von der Oberfläche entfernt ist als das andere. Die Abstände betragen 2.90 \AA bzw. 3.34 \AA .

Periodische 2D-Strukturen

Im zweiten Schritt wurde eine große Anzahl periodischer 2D-Strukturen von CO₂-Molekülen auf der KCl(100)-Oberfläche mit unterschiedlichen Einheitszellen und unterschiedlichen Bedeckungen untersucht. Dabei stellte sich heraus dass stabile Strukturen in kompakten Einheitszellen bei niedrigen Bedeckungen weitgehend periodisch wiederholte Monomer- bzw. Dimerstrukturen ähnlich denen in Abb. 7.19 sind. Ein interessantes Verhalten zeigt sich bei einer Bedeckung von $\theta=0.5$.

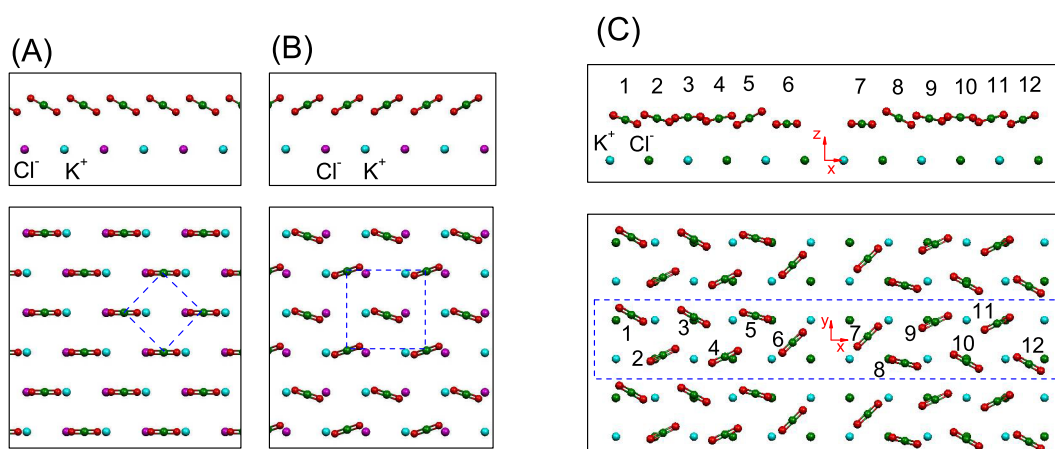


Abb. 7.21: Adsorbatstrukturen von CO_2 auf der $\text{KCl}(100)$ -Oberfläche bei Monolagenbedeckung aus Potentialrechnungen. (A): (1×1) -Struktur mit einer Energie von $-20.8 \text{ kJ mol}^{-1}$. (B): $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -Struktur, Energie $-21.0 \text{ kJ mol}^{-1}$. (C): $(6\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -Struktur mit 12 Molekülen in der Einheitszelle, die blau gestrichelt markiert ist. Energie $-21.4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Die einfachste Struktur mit dieser Bedeckung ist eine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ Struktur (Abb. 7.20A), die eine periodische Wiederholung der Monomergeometrie bzw. der Dimerstruktur B in Abb. 7.19 ist. Die Bindungsenergie dieser Struktur beträgt im SAPT-s/LJ-Modell $-18.72 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei einem Abstand von 2.89 \AA zur Oberfläche. Dieselbe potentielle Energie besitzt auch die $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -Struktur in Abb. 7.19B mit zwei inäquivalenten Molekülen und Gleitspiegelsymmetrie entlang der längeren Kante der Einheitszelle. Diese Struktur ist die periodische Wiederholung der Dimer-Struktur C in Abb. 7.19. Eine weitere Struktur mit $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ Symmetrie ist in Abb. 7.20C dargestellt. Sie ist die periodische Wiederholung der Dimer-Struktur A in Abb. 7.19 und besitzt mit $-18.84 \text{ kJ mol}^{-1}$ die niedrigste potentielle Energie. Allerdings sind die Bindungsenergien der beiden inäquivalenten Moleküle unterschiedlich. Das um 22° relativ zur Oberfläche geneigte Molekül ist mit $-14.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ fast so schwach gebunden wie ein Monomer. Diese Struktur besitzt keine Gleitspiegelebene. Alle drei Strukturen bleiben lokale Minima der potentiellen Energie in viele Einheitszellen umfassenden periodisch wiederholten Superzellen.

Die simpelste aller denkbaren Monolagenstrukturen ($\theta=1$) ist eine (1×1) Struktur mit einem Molekül je Einheitszelle. Die Geometrieoptimierung ergibt die in Abb. 7.21 (Diagramm A) dargestellte Struktur, in der die Moleküle mit

einem Winkel von 23° relativ zur Oberfläche geneigt sind. Der Neigungswinkel der Moleküle ergibt sich aus der Repulsion der negativen Partialladungen der Sauerstoff-Atome mit den Chlor-Anionen. Der Adsorptionsplatz 3.33 \AA über der KCl(100)-Oberfläche ist zwischen benachbarten Kalium- und Chlorionen, wobei die Moleküle entlang [100]-Richtung orientiert sind. Die Bindungsenergie je Molekül ist $-20.8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Eine weitere Monolagenstruktur mit kompakter Elementarzelle ist eine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Geometrie mit zwei energetisch äquivalenten und translatorisch inäquivalenten Molekülen je Einheitszelle. Für sie ergibt sich bei einem Neigungswinkel der Moleküle von 21° und einer Höhe von 3.30 \AA über der Oberfläche eine Gesamtenergie von $-21.0 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Experimentell wird bei Sättigungsbelegung für Phase I eine komplexere Einheitszelle mit $(6\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie mit Gleitspiegelebene beobachtet, die unter Annahme von Monolagenbedeckung 12 Moleküle enthalten kann. Die Optimierung einer solchen Einheitszelle führt ausgehend von zahlreichen getesteten Startgeometrien zu einer Struktur, die mit einer Gesamtenergie von $-21.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ stabiler ist als die beiden oben beschriebenen Monolagenstrukturen mit kompakter Einheitszelle. Die optimale Struktur ist in Abb. 7.21 in Diagramm C dargestellt. Obgleich die Struktur – entgegen dem experimentellen Befund – keine strenge Gleitspiegelsymmetrie besitzt, ist die Gleitspiegelsymmetrie näherungsweise erfüllt, da die Positionen und Orientierungen der Moleküle 1 bis 6 denen der Moleküle 7 bis 12 entsprechen. Die Moleküle 6 und 7 sowie 3 und 10 sind in einem Abstand von 2.91 bzw. 3.45 \AA parallel zur Oberfläche ausgerichtet. Bemerkenswert ist, dass die Moleküle 3 und 10 über Chlor-Ionen sitzen. Die Strukturparameter der Monolage sind zusammen mit den Molekül-Molekül- sowie Molekül-Substrat-Wechselwirkungsenergien in Tab. 7.7 aufgeführt. Danach sind die Moleküle 3,4,9 und 10 mit einer Adsorptionsenergie von $-33.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ am stärksten gebunden, da bei ihnen der Anteil der Molekül-Molekül-Wechselwirkung günstiger ist als bei den anderen Molekülen. Die Moleküle 6 und 7, die auf einem Muldenplatz sitzen, sind am schwächsten gebunden, besitzen jedoch die stärkste Bindung zur Oberfläche.

Festkörper auf der KCl-Oberfläche

Strukturelle Eigenschaften von 3D-Clustern auf der KCl(100)-Oberfläche werden im nächsten Abschnitt besprochen. Zur Relaxation dieser Systeme mit teilweise mehr als 500 Molekülen ist die Powell-Methode nicht mehr sinnvoll. Hier wurde daher auf die Optimierung mit Monte-Carlo-Simulationen (siehe auch Abschnitt 3.2) zurückgegriffen.

Molekül	x [Å]	y [Å]	z [Å]	θ [°]	ϕ [°]	V_{MS}	V_{MM}	V_{ads}
1	-16.9	+2.0	3.3	-17	-30	-13.6	-12.0	-25.6
2	-13.5	-1.3	3.4	-14	+26	-10.7	-21.1	-31.8
3	-11.0	+1.8	3.4	+3	-30	-10.5	-23.3	-33.8
4	-8.5	-1.4	3.4	+11	+25	-11.8	-22.0	-33.8
5	-6.0	+1.9	3.4	+27	-15	-11.9	-17.3	-29.2
6	-3.0	-0.3	2.9	+1	+44	-17.3	-9.0	-26.3
7	+3.0	+0.2	2.9	-1	+44	-17.3	-9.0	-26.3
8	+6.0	-1.9	3.4	-27	-14	-12.0	-17.3	-29.3
9	+8.5	+1.4	3.4	-11	+25	-11.7	-22.0	-33.7
10	+11.0	-1.8	3.5	-2	-29	-10.6	-23.3	-33.9
11	+13.5	+1.3	3.4	+15	+26	-10.8	-21.1	-31.9
12	+16.9	-2.0	3.3	+18	-30	-13.6	-12.0	-25.6

Tab. 7.7: Strukturparameter der $(6\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Einheitszelle von Abb. 7.21C. Die angegebenen Koordinaten beziehen sich auf die Massenschwerpunkte der Moleküle in dem in der Abbildung angegebenen Koordinatensystem. Die Neigungswinkel θ sind relativ zur Oberfläche, die Azimutwinkel ϕ relativ zur langen Kante der Einheitszelle angegeben. Ferner sind die Molekül-Molekül-Wechselwirkung V_{MM} , die Molekül-Substrat-Wechselwirkung V_{MS} inklusive der Induktionsenergie sowie die resultierende Adsorptionsenergie V_{ads} der einzelnen Moleküle tabelliert (alle Energien in kJ mol^{-1}).

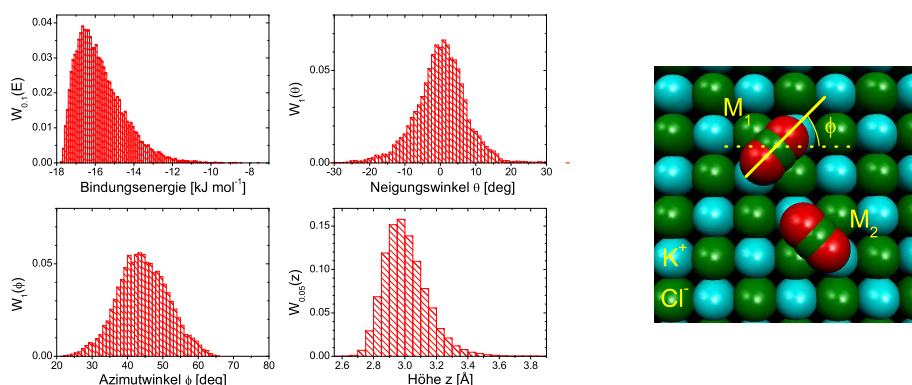


Abb. 7.22: Dynamik adsorbierter CO_2 Monomere und Dimere auf der $\text{KCl}(100)$ -Oberfläche aus Monte-Carlo-Simulationen (50 Kilozyklen). Links: Häufigkeitsverteilungen der Bindungsenergie, des Neigungswinkels, des Azimutwinkels und der Distanz z eines Monomers zur $\text{KCl}(100)$ -Oberfläche. $W_\xi(x)$ ist die relative Häufigkeit, mit der die Koordinate x des Moleküls Werte im Intervall zwischen x und $x + \xi$ annimmt. Rechts: Geometrie eines Monomers (M_1) bzw. eines Dimers (M_1 und M_2). Der Adsorptionsplatz der Moleküle ist der Muldenplatz zwischen Kationen (blau) und Anionen (grün). Azimutwinkel ϕ werden auf die Verbindungslinie zweier benachbarter Kationen und Anionen bezogen, der Neigungswinkel wird relativ zur Oberfläche gemessen.

7.3.3 Monte-Carlo-Spektrensimulationen

Im vorigen Abschnitt wurde die Adsorption von CO_2 auf der $\text{KCl}(100)$ -Oberfläche mit Potentialrechnungen untersucht. Für Monolagenbedeckung wurde eine periodische Struktur mit $(6\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -Symmetrie als die energetisch günstigste Geometrie identifiziert, in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund aus Beugungsexperimenten. Für eine Bedeckung von 50 % einer Monolage wurden die periodischen Strukturen mit (1×1) -, $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ - und $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -Einheitszelle bestimmt, die ebenfalls mit den im Experiment gemessenen Beugungsbildern mit $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -Symmetrie in Einklang stehen. Im nächsten Schritt liegt es nahe zu untersuchen, inwiefern diese Strukturen die im Experiment beobachteten IR-Spektren im Bereich der ν_3 -Mode erklären können. Hierzu wurden Spektrensimulationen auf Grundlage der in Kap. 6 beschriebenen dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung durchgeführt und diese an Monte-Carlo-Rechnungen gekoppelt.

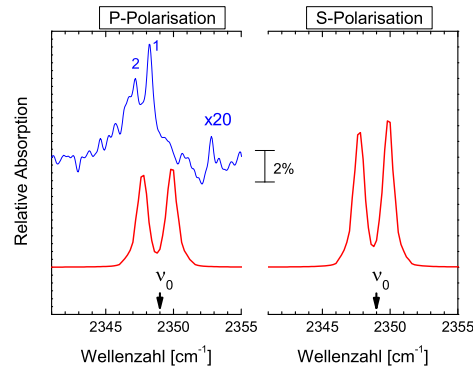


Abb. 7.23: MC-Spektrensimulation von IR-Spektren des in Abb. 7.22 dargestellten CO_2 -Dimers auf der $\text{KCl}(100)$ -Oberfläche. Die Singleton-Wellenzahl $\tilde{\nu}_0$ der Simulation liegt bei 2349 cm^{-1} . Blau dargestellt ist ein aus [36] entnommenes IR-Spektrum, das im Bereich des Gittergases von CO_2 auf $\text{KCl}(100)$ aufgenommen wurde.

Simulation des Monomers und des Dimers

Zuerst wurde die Dynamik eines einzelnen Monomers auf der $\text{KCl}(100)$ -Oberfläche bei einer Temperatur von 80 K untersucht. Dazu wurde eine MC-Simulation über 50000 Zyklen durchgeführt. Abb. 7.22 zeigt die relativen Häufigkeiten, mit denen das Monomer M_1 bestimmte Bindungsenergien, Azimutwinkel, Neigungswinkel und Abstände zur Oberfläche annimmt. Bei 80 K beträgt die mittlere Bindungsenergie des Moleküls $-15.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ und liegt somit mehr als 2 kJ mol^{-1} über dem Potentialminimum. Die Mittelwerte der Azimut- und Neigungswinkel entsprechen denen der optimalen Geometrie, wobei die Standardabweichung des Azimutwinkels ϕ mit ca. 10° größer ist als die des Neigungswinkels, die ca. 6° beträgt. Obgleich sich der optimale Abstand des CO_2 -Moleküls zur Oberfläche mit dem Lennard-Jones-Wechselwirkungspotential zu knapp 2.9 \AA ergibt, ist der wahrscheinlichste Abstand zur Oberfläche $z = 3.0 \text{ \AA}$ mit einer Standardabweichung von $\Delta z = 0.14 \text{ \AA}$. Während der Simulation wurde kein Platzwechsel des Monomers beobachtet. Lateral variierte die Position des Moleküls in x - bzw. y -Richtung mit Standardabweichungen von jeweils 0.27 \AA . An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Dynamik des CO_2 -Monomers in Abschnitt 7.3.4 weiter diskutiert wird.

Im zweiten Schritt wurde zu dem Molekül M_1 in Abb. 7.22 ein zweites Molekül M_2 hinzugefügt und die MC-Simulation wiederholt. PIRS-Spektren im Bereich der ν_3 -Mode wurden mit dem Exziton-Ansatz nach Abschnitt 6.3.2 in

Isotopomer	rel. Häufigkeit [%]	α_{vib} [\AA^3]	$\tilde{\nu}_0$ [cm^{-1}]
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	98.42	0.48	2349.0
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$	1.10	0.48	2383.3
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	0.40	0.48	2331.7

Tab. 7.8: Spektroskopische Parameter für die wichtigsten Isotopomere des CO_2 wie sie in den Monte-Carlo-Spektrensimulationen verwendet wurden.

Abständen von 100 Zyklen berechnet. Dabei wurden die spektroskopischen Parameter für $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Moleküle nach Tab. 7.8 benutzt. Die *Stick*-Spektren wurden mit einem Lorentz-Profil der Halbwertsbreite $\Delta\tilde{\nu}=0.2 \text{ cm}^{-1}$ gefaltet. Die gemittelten IR-Spektren sind in Abb. 7.23 rot dargestellt, wobei die Absorption auf eine Bedeckung von einer Monolage bezogen wurde. Die Spektren zeigen ein Banden-Dublett einer gekoppelten in-Phase- und einer außer-Phase-Schwingung der beiden Moleküle bei 2347.7 bzw. 2349.9 cm^{-1} , 1.3 bzw. 0.9 cm^{-1} rot- bzw. blauverschoben gegenüber der Singleton-Wellenzahl von 2349 cm^{-1} . Die Halbwertsbreiten der Absorptionen betragen ca. 1 cm^{-1} , das A_s/A_p -Verhältnis liegt bei einem Einfallswinkel des IR-Lichts von $\beta = 45^\circ$ bei 1.47. Blau dargestellt ist in Abb. 7.23 ferner ein in p-Polarisation aufgenommenes experimentelles Spektrum im Bereich des Gittergases, das [36] entnommen wurde. Es zeigt zwei Peaks 1 und 2, bei 2348.3 cm^{-1} und 2347.0 cm^{-1} , die Monomeren bzw. Dimeren zugeordnet wurden. Deutet man Peak 2 als die in-Phase-Schwingung des Dimers, Peak 1 als Monomer-Absorption⁶, so ergibt sich in der Tat eine sehr gute Übereinstimmung hinsichtlich der Frequenzverschiebung. Allerdings scheint die in der Simulation angenommene Singleton-Wellenzahl von 2349.0 cm^{-1} um 0.7 cm^{-1} zu groß zu sein.

Simulation der Monolage

Die MC-Simulation der Monolage berücksichtigte 288 Moleküle in 2×6 Einheitszellen, sodass die Superzelle eine quadratische Fläche von ca. $75 \times 75 \text{ \AA}^2$ besaß. Die Schritintervalle der MC-Simulation wurden bei gegebener Temperatur jeweils so angepasst, dass sich statistisch in jedem zweiten bis vierten MC-Zyklus eine Änderung der Gesamtenergie ergab. Typische Werte waren $\Delta x=0.01 \text{ \AA}$ für die Variation der Molekülpositionen und $\Delta\xi=0.1^\circ$ für die Variation der Tilt- und Azimut-Winkel. Ausgehend von der oben ermittelten optimalen Geometrie der Monolage wurde zunächst die Superzelle bei einer Temperatur von 80 K in 10000 Zyklen equilibriert. Dieselben Wechselwirkungspotentiale (SAPT-s/LJ)

⁶Die Zuordnung von Peak 1 zur IR-Absorption einzelner Monomere wird dadurch gestützt, dass mit wachsender Belegung zuerst Peak 1, dann erst Peak 2 nachgewiesen wurde [36].

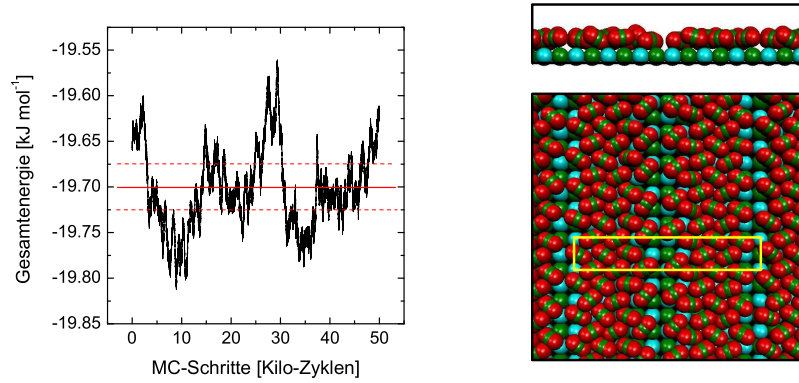


Abb. 7.24: Links: Verlauf der Gesamtenergie während der Monte-Carlo-Spektrensimulation der Monolage CO_2 auf $\text{KCl}(100)$. Die mittlere Energie (rote Linie) beträgt $19.70 \pm 0.05 \text{ kJ mol}^{-1}$. Rechts: Ausschnitt aus der Simulationsbox (von der Seite und von oben) nach 50 Kilo-Zyklen. Gelb markiert ist die Abmessung einer $(6\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Einheitszelle.

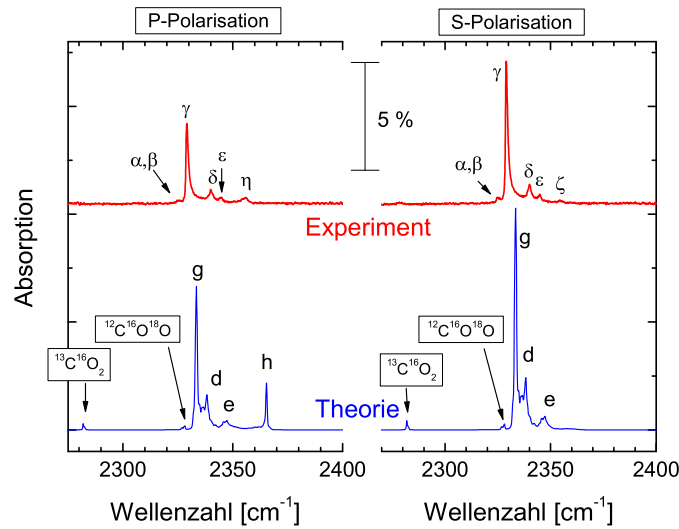


Abb. 7.25: Vergleich zwischen einem bei 80 K Kristalltemperatur aufgenommenen Spektrenpaar der Monolage $\text{CO}_2/\text{KCl}(100)$ (Einfallswinkel $\beta=50^\circ$) und einem mit MC-Spektrensimulation auf Grundlage des SAPT-s/LJ-Potentialmodells berechneten Spektrum.

wie oben beschrieben wurden verwendet, wobei Wechselwirkungen mit 8 benachbarten Bild-Superzellen berücksichtigt wurden (vergleiche das linke Diagramm in Abb. 3.4). Anschließend folgte eine Simulation im Umfang weiterer 50000 Zyklen⁷. Abb. 7.24 zeigt den Verlauf der Gesamtenergie während der Simulation. Die mittlere Gesamtenergie beträgt $19.70 \pm 0.05 \text{ kJ mol}^{-1}$, die maximalen Abweichungen sind bei der gewählten Größe der Superzelle jedoch noch deutlich größer. In der gleichen Abbildung ist rechts ein Teil der Simulationsbox nach 50 Kilo-Zyklen abgebildet. Nach jeweils 100 MC-Zyklen wurden mit Hilfe des in Abschnitt 6.3.2 beschriebenen Exzitonen-Ansatzes IR-Spektren in p- sowie in s-Polarisation berechnet. Dazu wurden im ersten Schritt die Dipol-Summen $U_{ss'}$ nach Gl. 6.48 neu berechnet, dann die $S = 288$ Exzitonen-Wellenzahlen nach Gl. 6.49 bestimmt. Schließlich wurden für beide Polarisationsrichtungen mit Gl. 6.56 die *Stick*-Spektren berechnet, die mit einem Lorentz-Profil der Halbwertsbreite 0.2 cm^{-1} gefaltet wurden. Die Spektren wurden für einen Einfallswinkel des IR-Lichts von $\beta = 45^\circ$ berechnet. Die anderen verwendeten spektroskopischen Parameter sind in Tab. 7.8 dargestellt. Ungefähr ihrem natürlichen Isotopenmischungsverhältnis entsprechend waren 284 der 288 Moleküle $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, 3 Moleküle $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ und 1 Molekül $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. Abb. 7.25 zeigt die jeweils aus 500 Einzelspektren gemittelten PIRS-Spektren (blaue Linie) in s- und p-Polarisation im Vergleich zu einem experimentellen Spektrenpaar der Monolage, das bei 80 K gemessen wurde (rote Linie). In Tab. 7.9 werden die wichtigsten Eigenschaften der experimentellen und theoretischen Spektren verglichen. Aus der Simulation ergeben sich sechs wesentliche Absorptionen, von denen zwei bei 2282.6 cm^{-1} und 2329.2 cm^{-1} den Minorkomponenten $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ bzw. $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ zuzuordnen sind. Die als g,d,e und h bezeichneten Absorptionen sind der Majorkomponente zuzuschreiben, wobei die hochfrequente Bande h mit ihrem Zentrum bei 2361.0 cm^{-1} nur in p-Polarisation beobachtet wird. Im experimentellen Spektrum findet sie in Bande η ihre Entsprechung, die auch nur in p-Polarisation beobachtet wurde, jedoch deutlich schwächer ist. Dominiert wird das berechnete Spektrum von Bande g bei 2337.2 cm^{-1} . Eine hochfrequente Schulter macht sie asymmetrisch. Weitere als d bzw. e bezeichnete Peaks finden sich bei 2340.7 cm^{-1} und bei 2347.4 cm^{-1} , der letztere ist deutlich verbreitert und entsteht sehr wahrscheinlich aus der Überlagerung mehrerer Exzitonen. Eine Zuordnung der Hauptbande g zur experimentell beobachteten Hauptbande γ liegt nahe, obgleich die Absolutfrequenzen der Banden etwas unterschiedlich sind. Ebenso liegt es nahe die experimentellen Banden δ und ϵ den berechneten Peaks d und e zuzuordnen. Der mutmaßliche Grund für die mäßige Übereinstimmung hinsichtlich der Absolutfrequenzen der einzel-

⁷Die reale Gesamtrechenzeit für diese Simulation beträgt auf einem 3.0 GHz Intel Xeon-Prozessor unter Linux-Betriebssystem und Intel-Fortran-Compiler etwa eine Woche.

	A_s [cm ⁻¹]	A_p [cm ⁻¹]	A_{ges} [cm ⁻¹]	A_s/A_p	θ [Winkelgrad]
Experiment	0.17	0.11	0.28	1.55	10°
MC-Simulation	0.20	0.16	0.36	1.25	18°

Tab. 7.9: Integrale Absorptionen in s- und p-Polarisation, Gesamtabsorption, A_s/A_p -Verhältnis und der sich daraus ergebende mittlere Neigungswinkel der CO₂-Moleküle aus den in Abb. 7.25 dargestellten PIRS-Spektren im Vergleich.

nen Absorptionen erschließt sich aus den in Tab. 7.9 wiedergegebenen Werten: Der experimentell aus dem A_s/A_p -Verhältnis bestimmte mittlere Neigungswinkel der Moleküle ist mit 10° kleiner als der mit dem SAPT-s/LJ-Potentialmodell berechnete, der auch sehr gut mit dem aus der Simulation ermittelten statistischen Mittelwert über alle Moleküle übereinstimmt. Die Diskrepanz zum experimentellen Neigungswinkel erklärt einerseits, weshalb Bande h intensiver ist als die zugeordnete experimentelle Absorption η : Je größer der mittlere Neigungswinkel ist, desto stärker ausgeprägt sind die Absorptionen in p-Polarisation. Andererseits kann angenommen werden, dass bei einem mittleren Neigungswinkel von $\bar{\theta}=10^\circ$ die Dipol-Dipol-Kopplung und damit die Korrelationsfeldaufspaltung der Banden sowie die Rotverschiebung der Hauptbande im Vergleich zur Singletonfrequenz größer ist als bei stärker geneigten Molekülen. Dies folgt z. B. aus der Form des Dipol-Dipol-Operators (Gl. 6.37), dessen Stärke vom Skalarprodukt der Dipoloperatoren zweier Moleküle abhängt. Prinzipiell könnte eine bessere Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Absolutfrequenzen auch durch eine Erhöhung der Schwingungspolarisierbarkeit der Moleküle erzielt werden, mit dem Effekt einer stärkeren Rotverschiebung der Hauptbande und größeren Aufspaltungen der Banden. In diesem Fall würde aber die Gesamtabsorption in den berechneten Spektren größer werden, in Widerspruch zum experimentellen Befund. Die Tab. 7.9 zu entnehmenden Gesamtabsorptionen stehen in vernünftiger Übereinstimmung zueinander, insbesondere wenn man berücksichtigt, dass experimentell ermittelte Absorptionen nicht von perfekten Oberflächen mit der vollen Monolagenkapazität erhalten werden. Außerdem gibt es keine weiteren Gründe, die für die Annahme größerer Schwingungspolarisierbarkeiten der Moleküle sprechen würden.

Somit kann festgehalten werden, dass die auf Grundlage des Strukturmodells einer $(6\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Einheitszelle durchgeführte Spektrensimulation die experimentellen Spektren im Bereich der Phase I soweit reproduziert, dass eine direkte Zuordnung von Absorptionsbanden möglich wird. Bestehende Diskrepanzen in den Absolutfrequenzen lassen sich dadurch erklären, dass der mittlere Neigungswinkel der Moleküle aus dem SAPT-s/LJ-Potentialmodell mit $\bar{\theta}=18^\circ$ größer als der experimentelle Mittelwert ist.

	k=1	k=2	k=3	k=4	k=5	k=6
$\tilde{\nu}_k$ [cm ⁻¹]	2332.46	2337.36	2337.54	2345.46	2346.34	2348.23
s=1	-0.388916	-0.176953	0.230122	-0.337460	-0.305769	0.163574
s=2	-0.171514	0.365109	-0.349557	0.345330	0.340744	0.270496
s=3	-0.343413	-0.280537	0.388774	0.059088	-0.034319	0.338085
s=4	-0.226520	0.396222	-0.358988	-0.141931	-0.213839	0.337493
s=5	-0.281159	-0.153858	0.244467	0.474026	0.389101	0.301658
s=6	-0.264707	0.217442	-0.112943	-0.182491	-0.278905	0.286521
s=7	-0.265465	0.226215	0.099845	-0.177545	0.287585	-0.277099
s=8	-0.281989	-0.172449	-0.242273	0.458613	-0.401135	-0.304272
s=9	-0.228624	0.418704	0.334890	-0.134506	0.212959	-0.336200
s=10	-0.343070	-0.302512	-0.374219	0.049607	0.041173	-0.337326
s=11	-0.174669	0.383082	0.324142	0.336671	-0.355185	-0.275994
s=12	-0.387943	-0.185058	-0.215387	-0.330879	0.312231	-0.162551

	k=7	k=8	k=9	k=10	k=11	k=12
$\tilde{\nu}_k$ [cm ⁻¹]	2348.91	2353.81	2357.69	2358.62	2358.94	2362.62
s=1	0.331926	-0.341638	0.214224	-0.137167	0.254565	0.417067
s=2	0.198047	0.007132	-0.173255	0.223474	0.341086	0.413509
s=3	-0.114448	0.101880	-0.545497	0.418931	-0.181880	-0.060193
s=4	0.168092	-0.320353	-0.056683	-0.062557	-0.473443	-0.347700
s=5	-0.049812	-0.065677	0.387533	-0.405767	-0.106215	-0.193676
s=6	-0.553152	0.519675	0.142940	-0.190927	0.203494	0.048725
s=7	-0.552464	-0.516859	0.118315	0.280134	0.102301	-0.045578
s=8	-0.057401	0.056194	0.342392	0.344981	-0.291642	0.201193
s=9	0.162999	0.310393	-0.057590	-0.167919	-0.462389	0.339947
s=10	-0.118746	-0.098288	-0.500945	-0.504667	0.042060	0.040492
s=11	0.192765	0.000653	-0.147721	-0.059726	0.415024	-0.408904
s=12	0.338308	0.345754	0.213031	0.258435	0.159998	-0.404600

Tab. 7.10: Schwingungsexzitonen der Monolage CO₂ auf KCl(100), berechnet aus dem Exzitonen-Modell (Abschnitt 6.3.2) mit der Singletonfrequenz $\tilde{\nu}_0=2349.0$ cm⁻¹ und der Schwingungspolarisierbarkeit $\alpha_{vib}=0.48$ Å³. k indiziert die 12 Exzitonen, der Index s bezieht sich auf die Nummerierung der Moleküle in Abb. 7.21C.

Schwingungs-Exzitonen in der Monolage

Aufgrund der guten Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten IR-Spektren lohnt sich eine genauere Analyse der IR-Absorptionen der Major-Komponente ¹²C¹⁶O₂. Mit Hilfe des Exzitonen-Modells (Kap. 6.3.2) ist es möglich, die Schwingungszustände k des Adsorbats durch deren Eigenfrequenzen $\tilde{\nu}_k$ sowie die zugehörigen Eigenvektoren $c_{k,s}$ ($k, s = 1, \dots, 12$) zu charakterisieren, wobei $|c_{k,s}|^2$ die Wahrscheinlichkeit angibt, das Molekül s im angeregten Zustand der ν_3 -Mode zu finden. Das Vorzeichen von $c_{k,s}$ kann als Phasenfaktor aufgefasst werden. Die Daten der 12 Schwingungsexzitonen der Monolage sind in Tab. 7.10 dargestellt, wobei die Indizierung der Moleküle Abb. 7.21C folgt.

Das Exziton $k=1$ bei 2332.5 cm⁻¹ kann der Hauptbande γ zugeordnet werden. Alle Besetzungszahlen besitzen das gleiche Vorzeichen, weshalb man dieses Exziton als eine kollektive in-Phase-Schwingung des Adsorbats charakterisieren kann. Der experimentell beobachteten Bande δ kann das Exziton $k = 2$ zugeordnet werden. Hier schwingen äquivalente Moleküle, z. B. Molekül $s = 1$ und $s = 12$

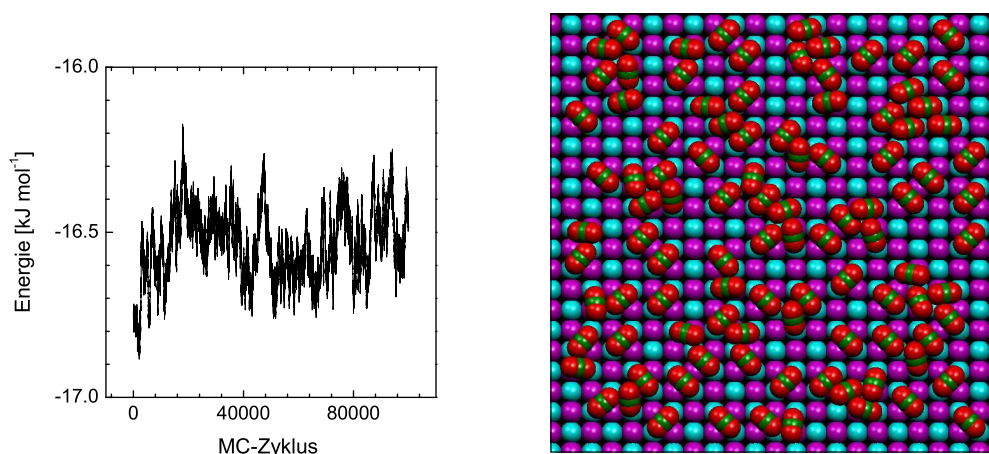


Abb. 7.26: Monte-Carlo-Simulation eines ungeordneten CO_2 -Adsorbats mit effektiver Bedeckung 0.5 Monolagen bei $T=80$ K. Links: Verlauf der Gesamtenergie während der Simulation. Mittelwert: $-(16.5 \pm 0.1)$ kJ mol^{-1} . Rechts: Startgeometrie vor der Equilibrierung

in Phase. Das einzige Exziton, bei dem alle äquivalenten Moleküle außer Phase sind, ist das hochfrequenteste: $k = 12$. Es kann der Bande η zugeordnet werden, die nur in p-Polarisation beobachtet wird. Der Grund ist offensichtlich: Schwingen alle äquivalenten Moleküle gegenphasig (vgl. Abb. 7.21C), so kompensieren sich die lateralen Komponenten ihrer induzierten Dipolmomente paarweise und es bleibt nur die Komponente des Dipolmoments senkrecht zur Oberfläche.

Simulation von Phase II

Im Bereich der Phase II wurden zunächst Monte-Carlo-Spektrensimulationen einer ungeordneten Adsorbatsinsel mit einer effektiven Bedeckung von 0.5 Monolagen durchgeführt. Hier sollte untersucht werden, inwiefern die in Abschnitt 7.3.1 beschriebenen IR-Spektren (Abb. 7.2) durch Dipol-Dipol-Kopplung zwischen ungeordneten Adsorbatsstrukturen, Monomeren, Dimeren und kleinen Clustern erklärbar sind. Das rechte Diagramm in Abb. 7.26 zeigt eine ungeordnete Struktur bestehend aus 100 Molekülen, deren Gesamtenergie mit -18.5 kJ mol^{-1} nur wenig höher ist als die in Abb. 7.20 beschriebenen geordneten 2D-Phasen der Bedeckung 0.5 Monolagen. Die Struktur wurde durch Optimierung von 100 senkrecht orientierten Molekülen im Verlauf von 10 Kilozyklen und anschließender Optimierung der Struktur mit der Powell-Methode erzeugt. Sie besitzt eine Reihe von isolierten Molekülen auf Muldenplätzen, die Mehrzahl der Moleküle bilden jedoch

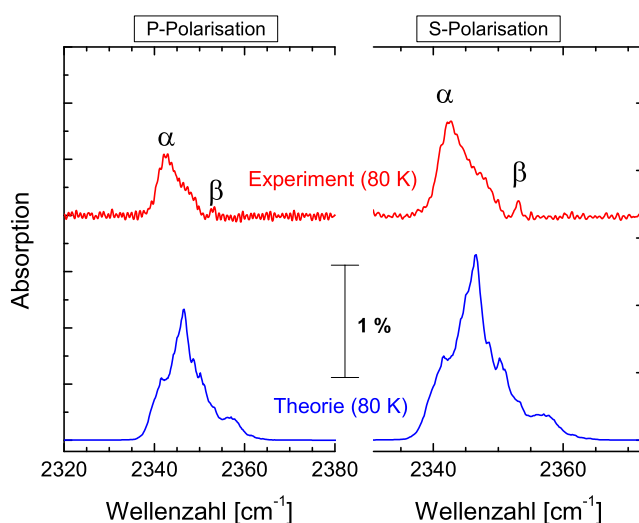


Abb. 7.27: Vergleich zwischen den experimentellen PIRS-Spektren von Phase II bei 80 K mit berechneten Spektren aus der Monte-Carlo-Spektrensimulation.

kleine Cluster von drei bis fünf Molekülen. Diese Struktur wurde im Verlauf von weiteren 50 Kilozyklen bei 80 K equilibriert. Anschließend wurden IR-Spektren in Intervallen von 100 Zyklen im Verlauf weiterer 100 Kilozyklen berechnet, wobei die Tab. 7.8 zu entnehmenden spektroskopischen Parameter für $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ verwendet wurden. Wiederum wurde die Exzitonon-Methode benutzt (siehe Abschnitt 6.3.2), wobei die *Stick*-Spektren mit einer Lorentz-Funktion der Halbwertsbreite $\Delta\tilde{\nu}=0.2\text{ cm}^{-1}$ gefaltet wurden. Den Verlauf der Gesamtenergie während dieser Simulation zeigt das linke Diagramm in Abb. 7.26. Platzwechsel von Molekülen wurden im Verlauf der Simulation nicht beobachtet. In Abb. 7.27 sind die sich ergebenden Spektren blau dargestellt. Sie zeigen eine breite Absorption im Bereich zwischen 2340 und 2360 cm^{-1} mit einem Maximum bei 2346 cm^{-1} . Die unsymmetrische Form der Spektren entspricht in etwa jener der rot dargestellten experimentellen Spektren, deren Maximum (Peak α) allerdings vier Wellenzahlen rotverschoben liegt. Die berechneten Spektren sind mit einer integralen Absorption von $A_s=0.137\text{ cm}^{-1}$ und $A_p=0.105\text{ cm}^{-1}$ intensiver als die experimentellen. Ein Grund hierfür könnte in der Annahme einer zu großen Schwingungspolarisierbarkeit in der Simulation liegen, andererseits könnte die effektive Bedeckung im Experiment durchaus auch kleiner als eine halbe Monolage gewesen sein.

Generell kann jedoch festgehalten werden, dass die Einbeziehung dynamischer Effekte in ungeordneten Strukturen aus Clustern und einzelnen Monomeren durchaus ein Ansatz sind, die experimentell beobachteten breiten Absorptionen im Bereich ν_3 -Mode zu erklären.

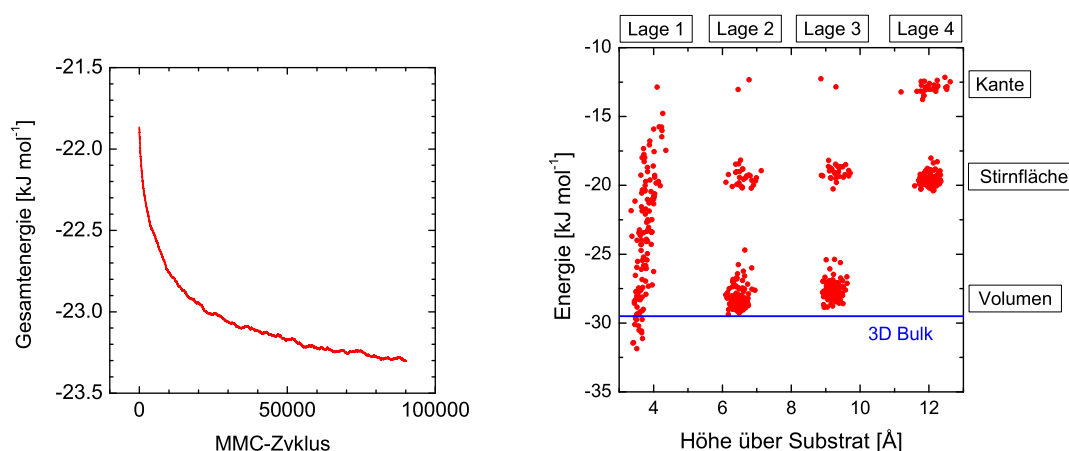


Abb. 7.28: Links: Verlauf der Kohäsionsenergie eines 512 Moleküle umfassenden, vier Lagen dicken CO_2 -Clusters auf der $\text{KCl}(100)$ -Oberfläche während der Optimierung mit dem Monte-Carlo-Verfahren im Verlauf von 90 Kilo-Zyklen. Temperatur: 20 K. Rechts: Energie der Moleküle in den unterschiedlichen Lagen.

Simulation von Festkörper-Clustern

Die experimentellen IR-Spektren von Multilagenfilmen auf der $\text{KCl}(100)$ -Oberfläche (Abb. 7.16) deuten darauf hin, dass die Struktur dieser Filme weitgehend der kubischen $\text{Pa}3$ -Phase (Tab. 7.3) entspricht. Aus Experimenten mit koadsorbiertem Acetylen wurde ferner geschlossen, dass es sich bei den 3D-Strukturen um Cluster bzw. Kristallite handelt, die die Oberfläche nur teilweise bedecken. In diesem Zusammenhang wurde einerseits untersucht, inwiefern die Gitterfehl-anpassung von kubischem CO_2 mit der $\text{KCl}(100)$ -Oberfläche die Struktur von Multilagenfilmen beeinflusst. Andererseits wurde versucht, eine Abschätzung der Cluster-Größen zu machen, die zu den experimentell beobachteten TO-LO-Aufspaltungen führen. Da bei Simulationen von Clustern keine Adsorbat-Symmetrie ausgenutzt werden kann, sind diese Rechnungen äußerst rechenintensiv und beschränken sich in der vorliegenden Arbeit auf Cluster mit einer Dicke von vier Lagen, wobei der erste Cluster 128 Moleküle ($20 \times 20 \text{ \AA}^2$), der zweite 512 Moleküle ($40 \times 40 \text{ \AA}^2$) umfasste. Diese Strukturen wurden für eine Temperatur von 20 K mit der Monte-Carlo-Methode in 90 Kilozyklen optimiert. Abb. 7.28 zeigt im linken Diagramm den Verlauf der Kohäsionsenergie des 512 Moleküle umfassenden Clusters während der Optimierung. Nach der Optimierung ergibt sich eine

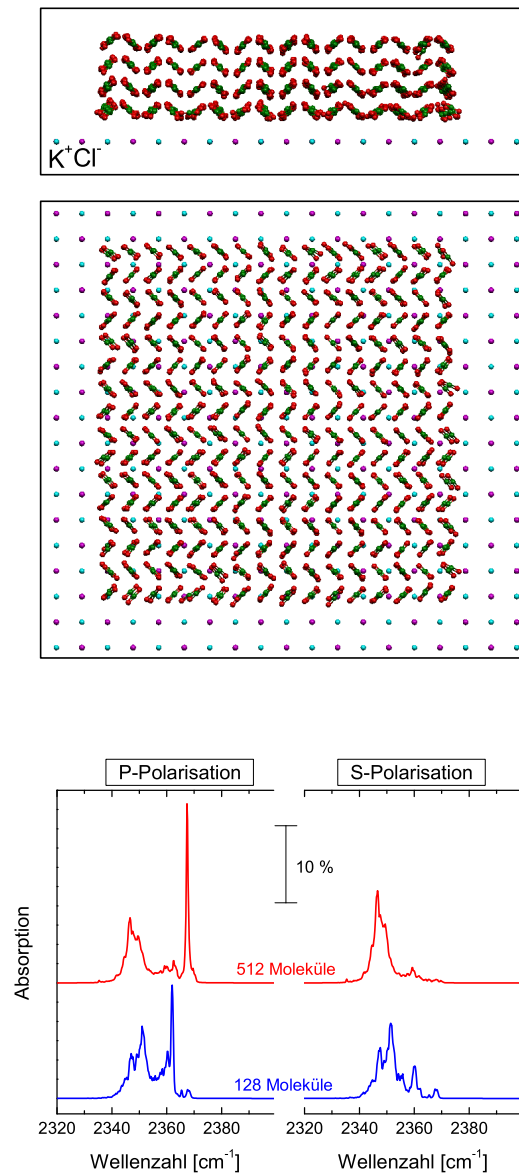


Abb. 7.29: Struktur des 512 Moleküle umfassenden Clusters nach 90 Kilo-Zyklen von der Seite (oben) und in der Ansicht von der Seite (Mitte). Unten: IR-Spektren des 512 Moleküle umfassenden CO₂-Clusters (rot) und des 128 Moleküle umfassenden CO₂-Clusters (blau) aus Monte-Carlo-Spektrensimulationen. Die Absorption wurde jeweils auf einen geschlossenen Film, d. h. eine Belegung von vier Monolagen auf der Vorder- und Rückseite des KCl-Kristalls skaliert.

Energie von $-23.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, die somit 1.9 kJ mol^{-1} günstiger ist als die berechnete 0K-Energie der Monolage. Dagegen ergibt sich für den kleineren, 128 Moleküle umfassenden Cluster nur eine Gesamtenergie von $-21.8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Rechts in Abb. 7.28 ist die Energie der Moleküle im größeren Cluster in den unterschiedlichen Lagen dargestellt, in Abb. 7.29 ist dessen Struktur nach 90 Kilozyklen von oben und von der Seite abgebildet. Man erkennt, dass die Struktur des Clusters im wesentlichen jener der kubischen Pa3-Phase entspricht. Durch Änderungen der Positionen und Orientierungen der Moleküle in der ersten Lage kommt es zu einer Optimierung der Substrat-Adsorbat-Wechselwirkung. Einige Moleküle in der ersten Lage sind stärker gebunden als Moleküle im 3D-Bulk, deren Energie mit dem SAPT-s-Potential oben zu $-29.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt worden war (blaue Linie im rechten Diagramm in Abb. 7.28). Jedoch variieren die Energien der Moleküle in der ersten Lage kontinuierlich im Bereich zwischen -30 und -12 kJ mol^{-1} . Dagegen ergeben sich die Energien der Moleküle in der zweiten und in höheren Lagen signifikant aus ihrer Lage im Inneren des Clusters, an dessen Grenzflächen zum Vakuum oder an dessen Kanten. Moleküle auf diesen Plätzen sind mit einer Energie um -12 kJ mol^{-1} erwartungsgemäß am schwächsten gebunden.

Im Anschluss an die Optimierung der beiden Molekülcluster wurden im Verlauf weiterer 50 Kilozyklen alle 100 Zyklen IR-Spektren mit Hilfe der Dipol-Dipol-Kopplung berechnet. Dabei wurde den Molekülen die Tab. 7.5 zu entnehmenden Singleton-Frequenzen und Schwingungspolarisierbarkeiten für Multischichten ($\tilde{\nu}_0=2349.8 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha_{vib}=0.30 \text{ \AA}^3$) zugewiesen, die in Abschnitt 7.2.3 schon in Spektrensimulationen von CO₂-Festkörper auf NaCl(100) verwendet wurden. Die *Stick*-Spektren wurden mit einer Lorentz-Funktion der Breite $\Delta\tilde{\nu}=0.2 \text{ cm}^{-1}$ gefaltet. Die gemittelten IR-Spektren sind im unteren Teil von Abb. 7.29 dargestellt und zeigen jeweils eine scharfe ($\Delta\tilde{\nu}=0.8 \text{ cm}^{-1}$), nur in p-Polarisation vorhandene IR-Bande, die bei dem 512 Moleküle umfassenden Cluster bei 2364.4 cm^{-1} , bei dem kleineren, 128 Moleküle umfassenden Cluster bei 2361.9 cm^{-1} liegt. Sie entspricht der LO-Mode der 2D-Spektren von dünnen Filmen. Ferner weisen die Spektren im Bereich zwischen 2340 und 2360 cm^{-1} eine breite, in s- und p-Polarisation vorhandene Absorption auf, die sich aus der Überlagerung einer großen Zahl einzelner Schwingungsexzitonen der Cluster ergeben. Die Aufspaltung der Peakwellenzahlen dieser breiten Banden und der jeweiligen scharfen Mode in p-Polarisation betragen 21 cm^{-1} im größeren, 10 cm^{-1} im kleineren Cluster und sind verglichen mit den in den IR-Experimenten beobachteten LO-TO-Aufspaltungen von bis zu 40 cm^{-1} (siehe Abb. 7.16) deutlich kleiner. Daraus kann geschlossen werden, dass die in diesen Experimenten präparierten CO₂-Filme auf der KCl(100)-Oberfläche sehr wahrscheinlich deutlich größer als die simulierten Cluster waren.

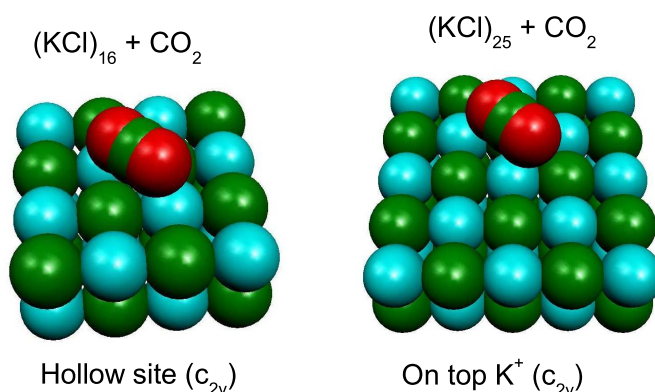


Abb. 7.30: Zwei Cluster, die mit DFT-Rechnungen untersucht wurden: $(\text{KCl})_{16}\text{CO}_2$ -Cluster (links) mit dem CO_2 -Molekül auf dem Muldenplatz zwischen je zwei K^+ - und Cl^- -Ionen. $(\text{KCl})_{25}\text{CO}_2$ -Cluster (rechts) mit dem CO_2 -Molekül über dem K^+ -Ion. Beide Systeme haben c_{2v} -Symmetrie.

7.3.4 Dichtefunktional-Rechnungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden *first principles*-Rechnungen zur Wechselwirkung eines CO_2 -Moleküls mit der $\text{KCl}(100)$ -Oberfläche durchgeführt, um den oben mit Hilfe eines einfachen Lennard-Jones-Potentialmodells identifizierten günstigsten Adsorptionsplatz eines Monomers im Muldenplatz zwischen zwei benachbarten Kalium-Ionen durch weitere theoretische Untersuchungen abzusichern. Betrachtet wurden verschiedene Cluster mit c_{2v} -Symmetrie, wie sie in Abb. 7.30 dargestellt sind. Für Kalium und Chlor wurden die (8-6-511G)- bzw. (8-6-311G)-Basissätze von PRENCIPE et al. verwendet [92], die oben in Tabelle 3.1 definiert sind. Kohlenstoff und Sauerstoff wurde jeweils mit einem 6311-G(d,p)-Basissatz behandelt. Die Berechnungen der elektronischen Struktur erfolgte auf Grundlage des BECKE 3-Parameter LEE-YANG-PARR Hybrid-Dichtefunktionals (B3LYP). In allen Rechnungen wurden die Positionen der Substrat-Anionen auf Gitterplätzen eingefroren, die einer Gitterkonstante von 6.28 \AA entsprach. Aus der Optimierung der elektronischen Struktur isolierter KCl -Cluster ergaben sich damit Ionenladungen von $\pm 0.98 e$. Die Optimierung der Struktur und der Position des CO_2 -Moleküls erfolgte unter der Nebenbedingung der c_{2v} Lagesymmetrie mit dem in GAMESS implementierten BFGS-Verfahren.

Im Falle des rechts in Abb. 7.30 dargestellten $(\text{KCl})_{25}\text{CO}_2$ Systems, das einem Adsorptionsplatz über dem K^+ -Ion entspricht, konnte für Entfernungen zwischen 2.5 und 5.0 \AA kein Minimum der Gesamtenergie lokalisiert werden. Dagegen wurde für den in derselben Abbildung links dargestellten $(\text{KCl})_{16}\text{CO}_2$ Cluster, der

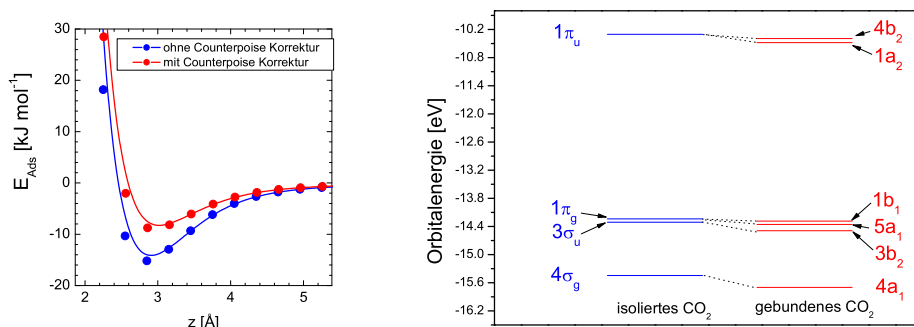


Abb. 7.31: Links: Adsorptionsenergie eines CO₂-Moleküls, mit und ohne BSSE-Counterpoise-Korrektur. Rechts: Orbitalenergien einiger Molekülorbitale des isolierten (blau) und des an einen (KCl)₁₆-Cluster gebundenen (rot) CO₂-Moleküls (vgl. linkes Diagramm in Abb. 7.30).

einen Adsorptionsplatz des CO₂-Moleküls über der Verbindungslinie zweier K⁺-Ionen beschreibt (Muldenplatz), ein Minimum der Gesamtenergie für eine Entfernung von 2.86 Å zur Oberfläche lokalisiert. Den Rechnungen zufolge bleibt die Struktur des CO₂-Moleküls im gebundenen Zustand nahezu unverändert. Die C-O Bindungslänge ergibt sich wie im Falle des freien Monomers zu 1.161 Å. Die Sauerstoffe sind um ca. 0.007 Å weiter von der Oberfläche entfernt als das C-Atom, wodurch ein O-C-O Bindungswinkel von 179.3° resultiert.

Die Abschätzung der Adsorptionsenergie des CO₂-Moleküls in der optimierten Struktur erfolgte jeweils mit und ohne Berücksichtigung des *Basis set superposition error* (BSSE) gemäß

$$E_{ads} = E((KCl)_{16}CO_2) - E((KCl)_{16}) - E(CO_2) \quad (7.7)$$

wobei im Falle der Counterpoise-Korrektur des BSSE die Energien $E((KCl)_{16})$ und $E(CO_2)$ jeweils mit denselben Basissätzen, d.h. KCl-Cluster + Monomer, erfolgte. Mit $E((KCl)_{16}CO_2) = -17152.789079$ H, $E((KCl)_{16}) = -16964.140874$ H und $E(CO_2) = -188.6443690069$ H ergibt sich eine Adsorptionsenergie des CO₂-Moleküls von 10.0 kJ mol⁻¹. Vernachlässigt man BSSE in Gl. 7.7, so erhält man eine größere Adsorptionsenergie von 15.15 kJ mol⁻¹. Auch bei Berücksichtigung des BSSE liegt das Minimum nahe bei 2.89 Å über der Oberfläche, was aus dem Verlauf der Adsorptionsenergie als Funktion des Abstandes in Abb. 7.31 (linkes Diagramm) hervorgeht. Die mit DFT ermittelte Struktur kann mit den Ergebnissen des einfachen LENNARD-JONES (LJ) Potentialmodells (siehe Abschnitt 7.3.2) verglichen werden. Generell kann festgehalten werden, dass das einfache Potentialmodell wie DFT-Rechnungen zum selben Adsorptionsplatz ei-

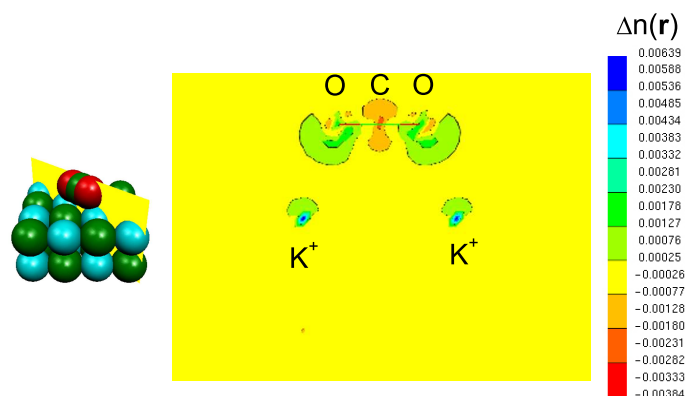


Abb. 7.32: Änderung der elektronischen Dichte $\Delta n(\vec{r})$ bei Adsorption eines CO_2 -Moleküls im günstigsten Adsorptionsplatz auf der $\text{KCl}(100)$ -Oberfläche aus DFT-Rechnungen eines $(\text{KCl})_{16}\text{CO}_2$ -Clusters. Das mittlere Diagramm zeigt $\Delta n(\vec{r})$ in der Schnittebene durch den links dargestellten Cluster.

nes CO_2 -Moleküls auf der $\text{KCl}(100)$ -Oberfläche führen, nämlich im Muldenplatz zwischen jeweils zwei Kationen und Anionen, wobei die Orientierung entlang der Verbindungslinie der Kationen erfolgt. Die ermittelten Distanzen des Moleküls zur Oberfläche stimmen bei beiden Methoden gut überein. Die mit DFT ermittelten Bindungsenergien sind jedoch kleiner als die aus dem LJ-Potentialmodell.

In Abb. 7.32 ist die Änderung der elektronischen Dichte $\Delta n(\vec{r})$ im $(\text{KCl})_{16}\text{CO}_2$ Cluster im Vergleich zur Dichte der isolierten Systeme dargestellt. Sie gibt Aufschluss über die Wechselwirkung des CO_2 -Monomers mit der KCl -Oberfläche. Wie erwartet ergeben sich keine Hinweise auf kovalente Bindungsanteile. Die Änderungen der elektronischen Struktur sind vielmehr durch eine Polarisierung des CO_2 -Moleküls durch elektrostatische Wechselwirkung mit den Kationen charakterisiert, wodurch elektronische Dichte im Umfang von 0.3 Elektronen vom Kohlenstoff-Atom auf die Sauerstoff-Atome transferiert wird. Der Austausch von elektronischer Dichte zwischen dem Monomer und dem KCl -Cluster ist noch kleiner. Sowohl aus der MULLIKEN- als auch der LÖWDIN-Populationsanalyse [91] ergibt sich ein Ladungstransfer von weniger als 0.01 Elektronen vom KCl -Cluster auf das CO_2 -Molekül.

Auf einen nahezu rein elektrostatischen Charakter der Wechselwirkung des CO_2 -Moleküls mit dem Substrat deutet ferner die Analyse der Molekülorbitale im gebundenen und im nichtgebundenen Zustand hin. Es findet keine nennenswerte Vermischung der Molekülorbitale des CO_2 mit denen des KCl -Clusters statt. Abb.

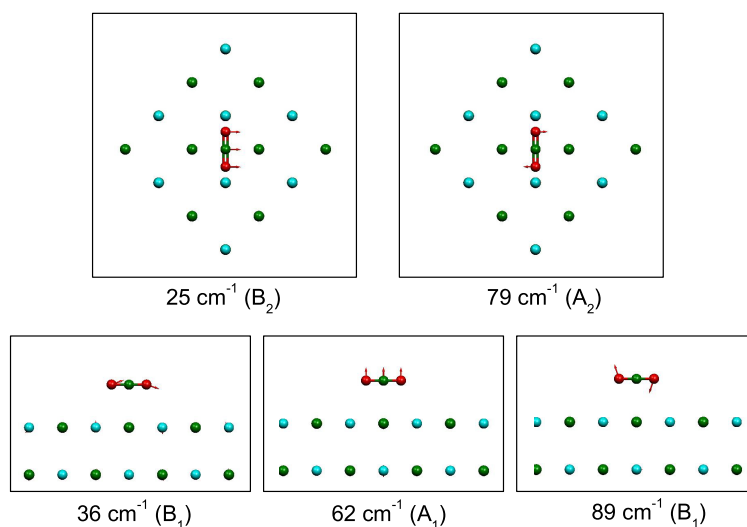


Abb. 7.33: Darstellung einiger externen Moden des CO_2 -Monomers auf einem $(\text{KCl})_{16}$ -Cluster (Lagesymmetrie c_{2v}). Die Frequenzen der Moden wurden aus DFT/B3LYP-Rechnungen berechnet (vgl. Tab. 7.11).

7.31 zeigt die Änderung einiger Orbitalenergien des CO_2 im isolierten wie im gebundenen Zustand. Die Energien der besetzten Molekülorbitale des gebundenen Moleküls sind zwischen 0.05 und 0.25 eV gegenüber jenen des isolierten Moleküls hin zu niedrigeren Energien verschoben, was größtenteils mit der elektrostatischen Wechselwirkung mit dem Substrat zu erklären ist. Ferner weisen die π -Orbitale des CO_2 , die im isolierten Molekül entartet sind, nur geringe Lagesymmetrie-Aufspaltungen von 0.07 bzw. 0.09 eV auf.

Schließlich wurden noch die inneren und äußeren Schwingungsmoden des CO_2 -Moleküls auf dem Muldenplatz untersucht, wobei die volle Hesse-Matrix (Gl. 3.9) für den $(\text{KCl})_{16}\text{CO}_2$ -Cluster herangezogen wurde. In Tab. 7.11 sind die Frequenzen und IR-Intensitäten der wichtigsten Schwingungsmoden zusammengestellt. Zum Vergleich wurden mit derselben Methode auf Grundlage der gleichen Basisätze die Schwingungsmoden des freien CO_2 -Moleküls berechnet.

Den Rechnungen zufolge erhöht sich die Frequenz der ν_3 -Mode des adsorbierten CO_2 -Moleküls nur unwesentlich im Vergleich zur Gasphase, wobei die Absolutwerte trotz der begrenzten Basissätze bereits relativ nahe an den Gasphasenwert der harmonischen Grundschiwingung von 2397 cm^{-1} heranreichen. Es ergibt sich eine leichte Reduzierung der IR-Intensität auf einen Wert von knapp 58000 Darks, was einer Schwingungspolarisierbarkeit von 0.46 \AA^3 entspricht.

Mode	Symmetrie-Typ	Wellenzahl [cm ⁻¹]	IR-Intensität [darks]
<i>(KCl)₁₆CO₂:</i>			
Frustr. Transl.	<i>B</i> ₂	25.4	0
Frustr. Transl.	<i>B</i> ₁	35.9	3
Frustr. Transl. ⊥	<i>A</i> ₁	61.6	31
Libration	<i>B</i> ₂	63.6	0
Libration	<i>A</i> ₂	78.7	0
Libration ⊥	<i>B</i> ₁	88.8	26
<i>ν</i> _{2a}	<i>B</i> ₂	639.2	4294
<i>ν</i> _{2b}	<i>A</i> ₁	650.1	5311
<i>ν</i> ₃	<i>B</i> ₁	2413.5	57711
<i>CO₂ isoliert:</i>			
<i>ν</i> _{2a}	Π _u	651.9	3355
<i>ν</i> _{2b}	Π _u	651.9	3355
<i>ν</i> ₃	Σ _u ⁺	2411.9	60352
<i>CO₂ Gasphase, experimentell:</i>			
<i>ν</i> _{2a}	Π _u	673	2700
<i>ν</i> _{2b}	Π _u	673	2700
<i>ν</i> ₃	Σ _u ⁺	2397	60400

Tab. 7.11: Innere und äußere Schwingungsmoden aus DFT/B3LYP-Rechnungen eines (KCl)₁₆CO₂-Clusters und eines isolierten CO₂-Moleküls.

Im Bereich der ν_2 -Mode ergibt sich ein leichter Anstieg der IR-Intensität und eine Aufspaltung der in der Gasphase entarteten Mode in eine höherfrequente Biegeschwingung senkrecht zur Oberfläche (Symmetriotyp A_1) und eine niederfrequenter Biegeschwingung parallel zur Oberfläche (Symmetrie-Typ B_2).

Von Interesse sind ferner die äußeren Schwingungsmoden des Moleküls, von denen einige in Abb. 7.33 dargestellt sind. Frustrierte Translationen parallel zur Oberfläche ergeben sich mit 25 bzw. 39 cm^{-1} , Anregungsenergien von 3 bzw. 5 meV entsprechend, als sehr weich. Bei den Moden mit einer Anregungsenergie von 36 bzw. 89 cm^{-1} handelt es sich um hybridisierte Moden. Die niederfrequente trägt eher den Charakter einer frustrierten Translation, während die hochfrequente eher eine Libration senkrecht zur Oberfläche darstellt. Generell stehen die aus Tab. 7.11 abgeleiteten Anregungsenergien für externe Moden in vernünftiger Übereinstimmung mit experimentellen und theoretischen Ergebnissen für das verwandte System CO_2/NaCl [11, 16].

7.3.5 Diskussion

Bei dem System CO_2 adsorbiert auf der $\text{KCl}(100)$ -Oberfläche handelt es sich – wie auch bei $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$ – um ein Modellsystem der Physisorption. Die in Abschnitt 7.3.4 dargestellten Ergebnisse von DFT/B3LYP-Rechnungen zur elektronischen Struktur und zur Dynamik eines $(\text{KCl})_{16}\text{CO}_2$ -Clusters belegen den weitgehend elektrostatischen Charakter der Monomer-Substrat-Wechselwirkung und einen vernachlässigbaren Transfer von elektronischer Dichte zwischen dem CO_2 -Molekül und dem KCl -Cluster. Konsistent hierzu ergibt sich aus den Rechnungen nur eine ganz schwache Erhöhung der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 des Moleküls auf seinem Adsorptionsplatz von 1.6 cm^{-1} im Vergleich zum isolierten Molekül. Dies steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund, wonach im Bereich kleinster Bedeckungen eine einzelne scharfe Absorption im Bereich der ν_3 bei 2348.3 cm^{-1} nachweisbar ist [19, 36] – nur 1.1 cm^{-1} gegenüber der Gasphasenfrequenz verschoben (vgl. Tab. 4.5).

Die günstigste Adsorptionsgeometrie im Muldenplatz zwischen benachbarten Kationen bei einer parallelen Ausrichtung des Moleküls entlang der Verbindungslinie K^+-K^+ (Abb. 7.30 links) steht darüberhinaus in Übereinstimmung mit Potentialrechnungen auf Grundlage eines einfachen Lennard-Jones-Modells der Molekül-Substrat-Wechselwirkung. In Kombination mit einem modernen Potentialansatz für die CO_2 - CO_2 -Wechselwirkung (SAPT-s, [103]) gelang in Abschnitt 7.3.2 die Bestimmung der optimalen Adsorptionsgeometrien von Dimeren, Trimeren und schließlich 2D-periodischen Strukturen und Filmstrukturen, die hilfreich sind bei der Deutung der vorliegenden experimentellen Daten aus HAS-, LEED- und

PIRS-Experimenten. Im Bereich der ersten Lage waren von TRAEGER mit HAS zwei periodische Phasen I und II unterschieden worden [20], wobei die dichtere Phase I eine $(6\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ - , die weniger dichte Phase II eine $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ - Einheitszelle besitzt. In beiden Fällen war eine Gleitspiegelebene parallel zur längeren Kante der Einheitszelle nachgewiesen worden. In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten LEED-Experimenten im Bereich der Phase II konnte gezeigt werden, dass die langreichweitige Ordnung in dieser Phase eine deutliche Temperaturabhängigkeit besitzt. Eine signifikante Ausbildung der Überstruktur der $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ findet erst bei tiefen Temperaturen unterhalb von 60 K statt⁸ (siehe Abb. 7.15). Auch die IR-Spektren sind deutlich temperaturabhängig: Die Zuordnung der scharfen Banden γ und δ in den Spektren in Abb. 7.14 zu Adsorbatinseln mit $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ - und Gleitspiegel-Symmetrie ist äußerst wahrscheinlich und kann mit dynamischer Dipol-Dipol-Kopplung zweier energetisch äquivalenter aber translatorisch inäquivalenter Moleküle in der Einheitszelle und der dadurch resultierenden Korrelationsfeldaufspaltung erklärt werden. Die wahrscheinlichste Struktur einer solchen Adsorbatphase wurde aus den Potentialrechnungen bestimmt und ist in Abb. 7.20 (Diagramm B) dargestellt. Allerdings beträgt der Anteil der Bandendoublets γ und δ in Abb. 7.14 an der Gesamtabsorption selbst bei 20 K nur etwa 40 %, in Übereinstimmung mit der Beobachtung von elliptischen Überstruktureflexen in den LEED-Beugungsbildern, die unter diesen Bedingungen aufgenommen wurden (Roter Pfeil in Abb. 7.15 rechtes Bild), die auf einen gewissen Grad der Unordnung im Adsorbat hindeuten. Denkbar ist die Koexistenz von Adsorbatinseln mit $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ - und $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie, die den Potentialrechnungen zufolge nahezu identische Gesamtenergien besitzen. Denkbar ist ferner die Koexistenz mit Dimeren, Trimeren in ungeordneten Anordnungen, die Monte-Carlo-Simulationen zufolge energetisch nur wenig ungünstiger sind. Dynamische Dipol-Dipol-Kopplung in solchen ungeordneten Strukturen kann die beobachteten breiten, unstrukturierten IR-Spektren bei 80 K (Abb. 7.14) weitgehend erklären.

Die Kombination der im Rahmen dieser Arbeit angewendeten experimentellen und theoretischen Methoden gibt erstmals Einblick in die Struktur der dichteren Phase I, die im Gegensatz zu Phase II eine hohe langreichweitige Ordnung besitzt, wobei 12 Moleküle die $(6\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Einheitszelle bilden, entsprechend einer effektiven Bedeckung von einer Monolage. Die Struktur ist in den Abb. 7.21C und 7.24 dargestellt, die geometrischen Strukturparameter finden sich in Tab. 7.7. IR-Spektren, berechnet mit Hilfe der in Abschnitt 6.3.2 beschriebenen Exzitonen-Methode können direkt mit den experimentellen PIRS-Spektren ver-

⁸Dies erklärt widersprüchliche Temperaturangaben über die Existenz von Phase II bei TRAEGER im Vergleich zu HUSTEDT [19, 20].

glichen werden, wobei eine bemerkenswert gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment festgestellt werden kann. Eine Zuordnung von berechneten Schwingungsexzitonen (Tab. 7.10 und Abb. 7.25) mit beobachteten Absorptionen ist möglich. Diskrepanzen hinsichtlich der Absolutfrequenzen der Absorptionen sowie deren relative Intensitäten können vor allem dahingehend gedeutet werden, dass das SAPT-s/LJ-Potentialmodell zu einem zu großen mittleren Neigungswinkel θ der Moleküle relativ zur Oberfläche führt, wie dies in Abschnitt 7.3.3 bereits diskutiert wurde. Darüber hinaus muss davon ausgegangen werden, dass der Satz von spektroskopischen Parametern (Tab. 7.8) lediglich von Gasphasenwerten für die Singletonfrequenzen $\tilde{\nu}_0$ und Schwingungspolarisierbarkeiten α_{vib} der Moleküle ausgeht, wogegen $\tilde{\nu}_0$ und α_{vib} für Moleküle auf unterschiedlichen Adsorptionsplätzen geringfügig variieren können. Die Monolage CO₂ auf KCl(100) ist ein Modellbeispiel für Physisorption unter den Bedingungen einer moderaten Fehlanpassung zwischen Substrat- und Adsorbatgitterparametern, die im Falle von CO₂/KCl(100) in der Größenordnung von 10 % liegt: Die optimale Bindung ergibt sich als Kompromiss zwischen maximaler Molekül-Substrat- und intermolekularer Wechselwirkung (siehe Tab. 7.7). Als Folge kann sich zwar noch eine hochgeordnete 2D-Phase ausbilden (siehe Abb. 7.24), allerdings ist diese durch ein periodisches "Abreißen" in einer lateralen Richtung nach jeweils drei Substratgitterkonstanten charakterisiert. In der anderen Richtung findet dieses Abreißen nicht statt, sodass quasi-eindimensionale Strukturierung der Adsorbatinselfen in Form von ca. 19 Å breiten Streifen resultiert.

IR-Spektren ultradünner, mehrere Moleküllagen dicker CO₂-Filme auf KCl(100) werden, wie in Abb. 7.16 zu sehen ist, von den transversal- und longitudinal-optischen Festkörper-Absorptionen TO1, TO2 und LO dominiert. Die Bande γ , die auch noch bei höheren Bedeckungen zu sehen ist, kann der Monolage CO₂ auf KCl(100) zugeordnet werden. Zusätzliche Experimente mit koadsorbiertem Acetylen entfernen diese Bande vollständig aus den Spektren, was beweist, dass die Bande γ den Molekülen der freien Monolage zuzuordnen ist, die von Acetylen verdrängt werden. Dies beweist ferner, dass CO₂-Festkörper auf der KCl(100)-Oberfläche bei 40 K in Form von 3D-Clustern aufwächst, die im Bereich von effektiven Schichtdicken von wenigen Monolagen nur einen Teil der Substratoberfläche bedecken. Die Geschwindigkeit des Filmwachstums entspricht der auf der NaCl(100)-Oberfläche bei gleichen Temperaturen und CO₂-Partialdrücken gemessenen.

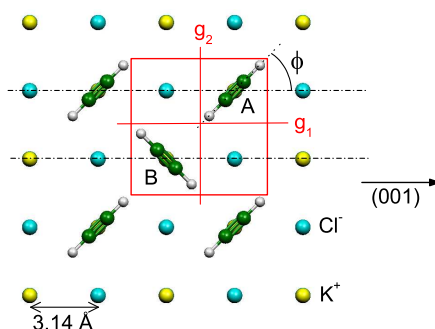


Abb. 7.34: Strukturmodell (Aufsicht) der ersten Lage Acetylen auf KCl(100) mit zwei Molekülen A und B in einer $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Einheitszelle. Das Vorliegen von zwei Gleitspiegelebenen g_1 und g_2 impliziert dass die Moleküle parallel zur Oberfläche entweder über dem Kation (wie gezeigt) oder über dem Anion orientiert sein müssen. Die in diesem Modell verbleibenden Parameter sind der Abstand der Moleküle zur Oberfläche und die azimutale Orientierung (Winkel ϕ relativ zur (001)-Richtung).

7.4 Das System Acetylen/KCl(100)

Erste Untersuchungen zur Struktur von Acetylen-Filmen auf KCl(100) wurden mit Hilfe der Helium-Atomstrahlstreuung durchgeführt [20, 24, 25]. In diesen Studien gelang der Nachweis, dass die erste Lage Acetylen bei Temperaturen um 70 K in einer $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Struktur aufwächst, die zwei senkrecht zueinander orientierte Gleitspiegelebenen aufweist. Dieser Befund legt nahe, dass die Basis der 2D-Einheitszelle von zwei Molekülen gebildet wird, die zudem parallel zur Oberfläche orientiert sein müssen (siehe Abb. 7.34). Die HAS-Untersuchungen zum dreidimensionalen Wachstum von Acetylen-Filmen auf KCl(100) ergaben deutliche Hinweise auf ein Lage-für-Lage-Wachstum weiterer Schichten bei Temperaturen um 40 K, wobei die $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Symmetrie beibehalten wird. Theoretische Studien auf Grundlage von Molekuldynamik-Simulationen mittels klassischer Paar-Paar-Potentiale ergaben, dass die wahrscheinlichsten Adsorptionsplätze der Moleküle in der ersten Lage etwa 3.3 Å über den K⁺ Kationen liegen und die laterale Orientierung der Moleküle T-förmig sein sollte. Die experimentelle Bestimmung der genauen Adsorbatgeometrie war mit HAS allerdings nicht möglich. Für Acetylen-Filme mit bis zu 15 Lagen ergaben die Molekuldynamik-Simulationen eine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Struktur, die der orthorhombischen Festkörpermodifikation des Acetylens (siehe Abb. 4.8) sehr ähnlich ist. Wie in der ersten Lage sind auch die Moleküle in höheren Lagen parallel zur Oberfläche orientiert.

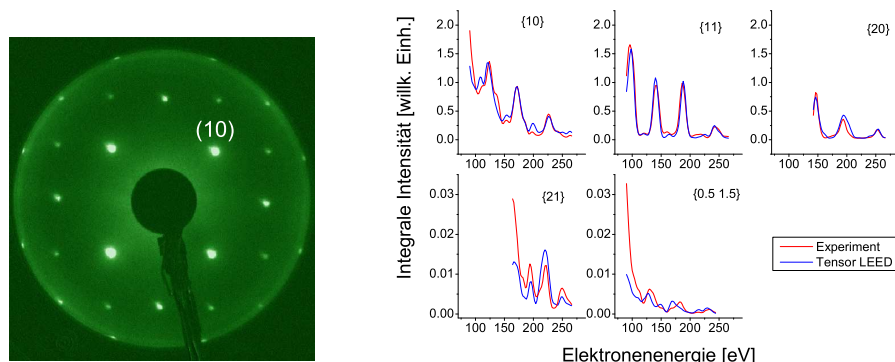


Abb. 7.35: Links: LEED-Bild der gesättigten ersten Lage $C_2D_2/KCl(100)$, aufgenommen bei einer Substrattemperatur von 75 K und einer Elektronenenergie von 130 eV. Rechts: Experimentelle LEED $I(V)$ -Kurven (rot) der gesättigten ersten Lage C_2D_2 auf $KCl(100)$ bei einer Temperatur von 20 K. Ebenfalls eingezeichnet (blau) sind die *Best-fit* $I(V)$ -Kurven aus der Strukturanalyse mit Tensor LEED

Im Rahmen dieser Arbeit wurden experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Struktur und Dynamik von Acetylen adsorbiert auf der $KCl(100)$ -Oberfläche durchgeführt. Die Struktur der Monolage wurde sowohl mit PIRS als auch mit LEED $I(V)$ -Analyse untersucht. Vergleichbare Strukturuntersuchungen an Physisorptionssystemen wurden bisher nur an den Systemen $C_2D_2/MgO(100)$ [22], $H_2O/MgO(100)$ [23] und $CO_2/NaCl(100)$ [12] durchgeführt.

Multilagenfilme wurden ferner mit PIRS untersucht und im Rahmen der dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung ausgewertet. Die Ergebnisse lassen auf einen Wachstumspolymorphismus schließen, der aus den HAS-Daten nicht ablesbar war, da Heliumstreuung jeweils nur auf die oberste Moleküllage empfindlich ist. Mit Hilfe von Potentialrechnungen auf Grundlage eines modernen Acetylen-Wechselwirkungspotentials wird schließlich untersucht, inwiefern ein Wachstumspolymorphismus im Rahmen der Theorie der intermolekularen Wechselwirkungen plausibel ist.

7.4.1 Die Monolage Acetylen/ $KCl(100)$: Experimentelle Ergebnisse

Im folgenden werden Experimente zur Struktur der ersten Lage C_2D_2 auf $KCl(100)$ vorgestellt, die zum Teil bereits in [36] beschrieben, dort allerdings nicht mehr ausgewertet wurden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden diese Experimente fortgeführt und es gelang eine vollständige experimentelle Bestimmung der Adsorbatstruktur.

Die PIRS- und LEED-Experimente wurden in Apparatur GÜNTHER durchgeführt. Dazu wurden KCl-Einkristalle in einem Stickstoffzelt entlang ihrer (100)-Flächen zweifach gespalten und innerhalb von 30 Minuten in die Vakuumkammer eingebaut. Nach dem Ausheizen betrug der Druck 3×10^{-10} mbar, unter Messbedingungen war der Druck kleiner als 1×10^{-10} mbar.

Die erste Lage Acetylen wächst auf KCl(100) bei einer Temperatur von 75 K und einem Partialdruck von 1×10^{-8} mbar zügig auf. Bereits nach 10 Minuten sind sowohl die LEED Bilder als auch die Infrarotspektren stabil. Abb. 7.35 zeigt im linken Diagramm ein Beugungsbild, das unter Sättigungsbedingungen bei 75 K und einer Elektronenenergie von 130 eV aufgenommen wurde. Es zeigt in Übereinstimmung mit den Ergebnissen früherer HAS-Experimente [20,24] scharfe Reflexe auf einem $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Gitter. Bei allen Energien werden keine Reflexe der Ordnung $(\pm \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2})$ beobachtet, in Einklang mit dem Vorliegen zweier Gleitspiegelebenen g_1 und g_2 in (010) bzw. (001)-Richtung (vgl. Abb. 7.34). Ein Satz von experimentellen LEED I(V)-Kurven, aufgenommen an einer Monolage C_2D_2 bei einer Temperatur von 20 K und geschlossenem Dosierventil, ist im rechten Teil von Abb. 7.35 dargestellt. IR-Spektren der gesättigten 2D-Phase sind für das Adsorbat C_2D_2 in Abb. 7.36 (linkes Diagramm) für den Bereich der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 dargestellt. Sie sind von einer symmetrischen, scharfen und überraschend intensiven Bande dominiert, deren Zentrum im Falle von C_2D_2 bei 2395.6 cm^{-1} liegt, ca. 43 cm^{-1} gegenüber der zugehörigen Übergangsfrequenz in der Gasphase ins Rote verschoben. Reduziert man die Temperatur auf 20 K, so erfährt die Bande eine weitere schwache Rotverschiebung und wird bei 2393.9 cm^{-1} nachgewiesen. Eine Zusammenfassung der experimentell ermittelten spektroskopischen Daten findet sich in Tab. 7.12. Neben der Hauptbande erkennt man bei 2389.7 cm^{-1} (T=75 K) bzw. bei 2388.1 cm^{-1} (20 K) eine schwache Nebenbande, die mit großer Wahrscheinlichkeit der Minorkomponente $D^{13}C^{12}CD$ zuzuordnen ist, das mit 2.2% Häufigkeit in einem Gas natürlicher Isotopenzusammensetzung vorkommt. BOTTGER und EGGERS [135] beobachteten in Acetylen-Eis eine vergleichbare Absorption bei 2387 cm^{-1} , wogegen das Bandenzentrum der Major-komponente in ihren Spektren bei 2393.2 cm^{-1} liegt. Für undeutertes Acetylen wurden die der ν_3 -Mode zugeordnete Hauptbande bei 3228.4 cm^{-1} (75 K) bzw. bei 3226.4 cm^{-1} (20 K) beobachtet [36], ca. 67 cm^{-1} bzw. 69 cm^{-1} gegenüber der entsprechenden Gasphasenfrequenz rotverschoben. Die Halbwertsbreiten von 0.8 cm^{-1} (75 K) bzw. 0.5 cm^{-1} sind vergleichbar jenen der Monolagenspektren $C_2D_2/KCl(100)$.

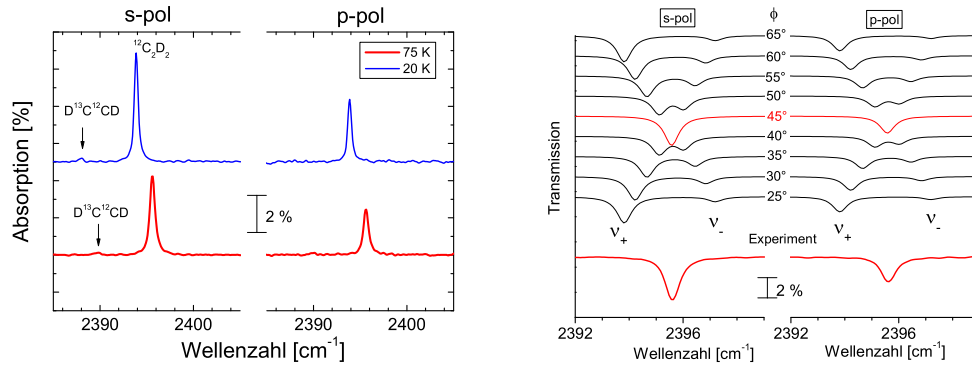


Abb. 7.36: Links: Experimentelle PIRS-Spektren der gesättigten ersten Lage C_2D_2 auf $KCl(100)$ im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 bei 75 K (rot) und bei 20 K (blau). Rechts: Vergleich des experimentellen PIRS Spektrums (75 K) mit berechneten Spektren der Dipol-Dipol-Kopplung für verschiedene azimutale Orientierungen der beiden Moleküle im Strukturmodell nach Abb. 7.34. Verwendet wurde der klassische Ansatz nach Kap. 6.3.1 mit folgenden Strukturparametern: Singletonfrequenz $\tilde{\nu}_0=2396.5 \text{ cm}^{-1}$. Schwingungspolarisierbarkeit $\alpha_{vib}=0.059 \text{ \AA}^3$, entsprechend einem molekularen Absorptionsquerschnitt von $4.2 \times 10^{-17} \text{ cm}$.

	C_2H_2		C_2D_2	
	s-Pol.	p-Pol.	s-Pol.	p-Pol.
Integrale Absorption [cm^{-1}]	0.134	0.082	0.042	0.024
Übergangsfrequenz [cm^{-1}]				
75 K:	3228.4		2395.6	
20 K:	3226.4		2393.9	
Halbwertsbreite [cm^{-1}]				
75 K:	0.80		0.66	
20 K:	0.50		0.47	

Tab. 7.12: Experimentell ermittelte integrale Absorptionen, Übergangsfrequenzen und Halbwertsbreiten der IR-Spektren der gesättigten Lagen C_2H_2 und C_2D_2 adsorbiert auf $KCl(100)$. Der Einfallswinkel des IR-Lichts relativ zur Oberflächennormalen beträgt $\beta=50^\circ$.

Analyse der PIRS-Spektren

Aus dem Verhältnis der integralen Absorptionen in s- bzw. p-Polarisation, A_s/A_p , kann der Neigungswinkel θ des Übergangsdipolmomentes bestimmt werden, das der Hauptbande in Abb. 7.36 zugeordnet wird. Da die ν_3 eine Parallelbande ist, deren Übergangsdipolmoment in der Molekülachse liegt, ist dieser Winkel identisch mit dem Neigungswinkel der Moleküle relativ zur Oberfläche. Aus den in Tab. 7.12 angegebenen Werten für die integralen Absorptionen in s- bzw. p-Polarisation bestimmt sich das A_s/A_p -Verhältnis zu 1.75, das mit der in Abb. 2.4 dargestellten Kurve verglichen werden kann. Das experimentell A_s/A_p -Verhältnis kann daher einem Neigungswinkel von 0° zugeordnet werden, entsprechend einer parallelen Ausrichtung der Molekülachsen relativ zur Oberfläche.

Die in Abb. 7.36 dargestellten IR-Spektren erlauben neben der Bestimmung des Neigungswinkels die Ableitung weiterer Strukturinformationen anhand von Symmetrieüberlegungen, die von Spektrensimulationen auf Grundlage der dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung gestützt werden. Experimentell wird eine einzelne scharfe Bande im Bereich der ν_3 -Mode beobachtet, was bei Vorliegen zweier translatorisch inäquivalenter Moleküle in der Einheitszelle (vgl. Abb. 7.34) erstaunlich ist. Erwartet wird aus der Theorie der Dipol-Dipol-Kopplung – etwa nach dem Exzitonenmodell in Kap. 6.3.2 – das Vorliegen eines Dubletts zweier IR-Banden, entsprechend einer in-Phase Mode ν_+ und einer außer-Phase Mode ν_- der kollektiven Anregung der asymmetrischen Streckschwingung im Adsorbat. Dass anstelle eines Dubletts nur eine einzelne IR-Absorption beobachtet wird, kann prinzipiell zwei Gründe haben: (1) Die ν_3 -Mode des Acetylens ist im 2D-Adsorbat eine lokale Mode, d. h. die zugehörigen induzierten Dipolmomente Moleküle sind nicht gekoppelt. (2) Es liegt eine Entartung der ν_+ - und der ν_- -Mode vor. Die erste Möglichkeit ist äußerst unwahrscheinlich, da die dynamische Dipol-Dipol-Kopplung in der ersten Lage Acetylen auf NaCl(100) zu einer Korrelationsaufspaltung von 1.5 cm^{-1} führt (vgl. Abschnitt 7.5 sowie die Arbeit von DUNN und EWING [27]). Die Dipol-Dipol-Kopplung wird nach Gl. 6.49 und Gl. 6.55 umso effektiver, je größer der molekulare Absorptionsquerschnitt σ einer IR-aktiven Mode ist. Letzterer kann aus der Summe der in s- bzw. p-Polarisation gemessenen integralen Absorptionen grob abgeschätzt werden, indem man von der vollen Monolagenkapazität von 5.0×10^{-14} Molekülen je cm^2 auf der Vorder- und der Rückseite des Kristalls ausgeht, die Polarisationsabhängigkeit in erster Näherung vernachlässigt, den schrägen Einfall des IR Lichts (50° relativ zur Oberflächennormalen) jedoch berücksichtigt. Mit diesen Näherungen ergibt sich für den molekularen Absorptionsquerschnitt aus Gl. 6.56 ein Wert von $4.2 \times 10^{-17} \text{ cm}$. Anhand dieses

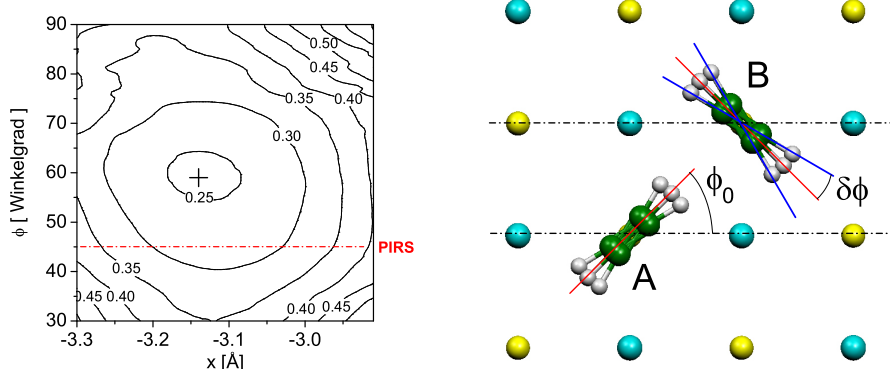


Abb. 7.37: Links: Reliability Faktor als Funktion der beiden Strukturparameter x und ϕ im Bereich des lokalisierten Minimums, das als Kreuz eingezeichnet ist. Rechts: Berücksichtigung lateraler frustrierter Rotationen von Acetylen-Molekülen mit Hilfe des Modells der *Split positions* (siehe Text).

Wertes können nun für beliebige Adsorbatgeometrien die erwarteten Korrelationsfeldaufspaltungen mit Dipol-Dipol-Kopplung berechnet werden. Im rechten Diagramm in Abb. 7.36 sind simulierte IR-Spektren einem bei 75 K gemessenen Spektrenpaar gegenübergestellt, wobei der Strukturparameter ϕ , d. h. die azimutale Orientierung der Moleküle im Strukturmodell nach Abb. 7.34, variiert wurde. Im allgemeinen wird ein Dublett zweier Moden ν_+ - und ν_- beobachtet, die bei $\phi = 45^\circ$ entartet sind. Denn nur in diesem Fall besitzt die in Abb. 7.34 dargestellte Einheitszelle eine zusätzliche Spiegelebene, in der die Verbindungslinie der beiden Moleküle A und B liegt. Die weitere Analyse zeigt, dass die in-Phase bzw. außer-Phase Moden ν_+ und ν_- durch Spiegelung an dieser Ebene ineinander überführt werden und daher äquivalent sind. Auch für die Winkel $\phi = 0^\circ$ bzw. 90° würde der Spektrensimulation zufolge nur eine einzelne IR-Bande zu sehen sein, da die Intensität der außer-Phase Mode für diese Winkel null wird. Da dann allerdings die $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Struktur zu einer (1×1) Struktur werden würde, kann dieser Fall ausgeschlossen werden. Aus dem Vergleich mit dem experimentellen Spektrum kann somit geschlossen werden, dass die azimutale Orientierung der Acetylen-Moleküle in der ersten Lage entsprechend einem Winkel $\phi = 45 \pm 2^\circ$ exakt T-förmig ist, d. h. die Achsen benachbarter Moleküle schließen einen Winkel von 90° ein.

I(V)-Analyse

Zur Strukturanalyse der ersten Lage Acetylen auf KCl(100) wurde das Barbieri/Van Hove ATLEED Programm [83] herangezogen, wobei die Struktursuche mit dem Programmteil `t1eed2` durch eine spezielle, in [36] beschriebene Erweiterung gesteuert wurde. Diese erlaubt es, die Struktursuche auf Geometrien zu beschränken, die die Gleitspiegelsymmetrie und die Linearität der Moleküle beinhalten. Somit reduziert sich die Anzahl der Fitparameter auf drei, nämlich die beiden Strukturparameter x (Abstand der Moleküle zur Oberfläche) und die azimutale Orientierung ϕ , sowie das Innere Potential V_0 .

Der $I(V)$ -Analyse wurden Streuphasen für die Elemente C,D,K und Cl zugrundegelegt, die mit den Barbieri/Van Hove Streuphasen-Programmen [75] berechnet wurden. Die Streuphasen wurden für ein periodisch wiederholtes *Slab* mit der in Abb. 7.34 dargestellten Geometrie berechnet. Das Muffin-Tin-Zero Potential entsprach dem des KCl-Festkörpers. Es wurde den Streuphasen-Berechnungen von Volumen-KCl entnommen [37]. Als Maß für die Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten $I(V)$ -Kurven wurde der Pendry-R-Faktor [72] verwendet.

Die Gittersymmetrie $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ mit zwei Gleitspiegelebenen lässt als mögliche Adsorptionsplätze der Moleküle nur Positionen über den Anionen oder Positionen über den Kationen zu. Beide Möglichkeiten wurden in Betracht gezogen. Ferner wurden als Referenzstrukturen Geometrien mit unterschiedlichen Höhen im Bereich von 2 bis 4 Å getestet. Die beste Übereinstimmung ergab sich für Adsorptionsplätze von $x = 3.14 \pm 0.11$ Å über den K^+ -Kationen und $\phi = 59 \pm 7^\circ$, 14° abweichend gegenüber dem aus PIRS folgenden Winkel von 45° . Der optimale R-Faktor war dabei 0.24, das Innere Potential ergab sich zu 4.35 eV, ein Wert der nur wenig von dem V_0 von 5.0 eV abweicht, das aus TLEED-Ergebnissen der reinen KCl(100)-Oberfläche erhalten wurde [36,37]. Die zugehörigen Best-Fit $I(V)$ -Kurven sind zusammen mit den experimentellen Daten in Abb. 7.35 dargestellt. Im linken Teil von Abb. 7.37 ist der R-Faktor in Abhängigkeit der beiden Strukturparameter x und ϕ dargestellt. Als Kreuz ist das Minimum eingezeichnet. Aus den Krümmungen der Kurven $R_p(x)$ bzw. $R_p(\phi)$ wurden jeweils die Fehlerbalken für die betreffenden Strukturparameter nach dem in [80] beschriebenen Verfahren berechnet.

Die lokalisierte *Best-Fit*-Geometrie wurde in einem weiteren Schritt als Referenzstruktur gewählt. Eine erneute Struktursuche führte nicht zu nennenswerten Abweichungen von der Referenzstruktur. Ausgehend von letzterer wurde schließlich noch eine Struktursuche durchgeführt, in der die Positionen aller Atome des

Adsorbats, also insgesamt 24 Strukturparameter frei variiert wurden. Das Ergebnis dieser Optimierung ist durch einen noch deutlich verbesserten R-Faktor von 0.18 charakterisiert, wobei die Verschiebungen der Kohlenstoffatome relativ gering waren und im Mittel 0.17 \AA (0.1 \AA in vertikaler Richtung) betragen, die der Wasserstoffe 0.22 \AA . Der deutlich verbesserte R-Faktor ist dabei v. a. auf die erheblich größere Anzahl von Fitparametern zurückzuführen (24 Stück im Vergleich zu nur zwei Parametern im ursprünglichen Modell), mit dem statistische und systematische Messfehler besser ausgeglichen werden können.

Diskussion der Strukturanalysen

Die erste Lage Acetylen auf KCl(100) ist ein sehr gut definiertes Adsorbatsystem, das sich experimentell sehr gut charakterisieren lässt. Beugungsbilder zeigen scharfe Reflexe eines $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Gitters mit zwei Gleitspiegelebenen in (010)- bzw. (001)-Richtung. Aus der beobachteten Gleitspiegelsymmetrie kann auf das Vorliegen von zwei Molekülen in der Einheitszelle geschlossen werden. PIRS-Spektren im Bereich der ν_3 -Schwingung des Moleküls zeigen in s- und in p-Polarisation jeweils eine sehr scharfe Absorption. Das A_s/A_p -Verhältnis deutet eindeutig auf parallel zur Oberfläche orientierte Moleküle hin, die Beobachtung einer intensiven Singlett-Bande anstelle des erwarteten Dubletts infolge einer Korrelationsfeldaufspaltung ist ein deutlicher Hinweis auf das Vorliegen einer *Fischgrätenstruktur* mit T-förmiger azimuthaler Orientierung (vgl. Abb. 7.34), infolgeder die in- und außer-Phase Schwingungen der beiden translatorisch inäquivalenten Moleküle aus Symmetriegründen entartet sind.

Mit Hilfe der I(V)-Analyse gelingt erstmals die experimentelle Bestimmung des Adsorptionsplatzes der Moleküle $3.14 \pm 0.11 \text{ \AA}$ über den Kationen.

Die azimuthale Orientierung der Moleküle folgt aus dem LEED-Experiment zu $\phi = 59 \pm 7^\circ$ und weicht deutlich von dem Wert $\phi = 45 \pm 2^\circ$ ab, der mit PIRS bestimmt wurde. Dem IR-spektroskopisch bestimmten Wert kann zunächst eine größere Signifikanz beigemessen werden, da LEED weniger empfindlich auf laterale denn auf vertikale Strukturparameter ist [12, 36].

Eine alternative und weiterführende Erklärung für die abweichenden Ergebnisse der beiden Strukturanalysen ergibt sich aus der Berücksichtigung der Adsorbatdynamik und deren Einfluss auf die IR-Spektren und Beugungsreflexintensitäten. Das Adsorbattgitter ist selbst bei $T=0\text{K}$ nicht als starr anzunehmen, da die Moleküle selbst bei tiefsten Temperaturen frustrierte Translationen und frustrierte Rotationen um ihre Gleichgewichtspositionen vornehmen (siehe Abb. 7.34, rechtes Diagramm). Die Wechselwirkung dieser *äußeren Moden* mit IR-aktiven inneren

Moden ist verwickelt⁹. Jedoch kommen BERG, DISSELKAMP und EWING in [189] zum Schluss, dass es sich bei aus Spektrenanalysen abgeleiteten Werten für Strukturparameter um *thermische Mittelwerte* dieser Größen handelt.

Im Falle des LEED-Experiments haben OVER et al. den Einfluß anisotroper lateraler Bewegungen von Atomen und Molekülen auf die Intensität von Beugungsreflexen untersucht [160] und führten das Konzept der *Split positions* in die LEED I(V)-Analyse ein. Diesem Modell zufolge lassen sich anisotrope Bewegungen von Molekülen, deren Positionen und Orientierungen durch temperaturabhängige Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen charakterisierbar sind, effektiv durch die Superposition einer Anzahl diskreter statischer Strukturen beschreiben, für die die Amplituden von Beugungsreflexen separat berechnet und anschließend kohärent überlagert werden können. Im folgenden wird das Verfahren der *Split positions* auf den Fall der Monolage Acetylen auf KCl(100) angewendet, wobei die Betrachtung auf intraplanare frustrierte Rotationen beschränkt bleibt, die sich durch Auslenkungen der Moleküle um deren Azimutwinkel ϕ aus ihrer Gleichgewichtsposition beschreiben lassen (siehe das rechte Diagramm in Abb. 7.37). Nach [160] ist die Intensität eines Beugungsreflexes \mathbf{g} (vor Domänenmittelung) gegeben durch

$$I_{\mathbf{g}} = |\langle A_{\mathbf{g}} \rangle_T|^2; \quad \langle A_{\mathbf{g}} \rangle_T = \frac{1}{Z} \sum_{\mathbf{h} \in [\mathbf{g}]} \int A_{\mathbf{h}}(\Delta\phi) f(\Delta\phi, T) d\Delta\phi \quad (7.8)$$

Dabei ist $A_{\mathbf{h}}(\Delta\phi)$ die Amplitude des Reflexes \mathbf{h} , wenn die Moleküle statisch um einen Winkel $\Delta\phi$ aus ihrer Gleichgewichtsposition ausgelenkt sind. Reflex \mathbf{h} gehört der Menge $[\mathbf{g}]$ aller Z Reflexe an, die vor Domänenmittelung äquivalent im Sinne der Symmetrie der Gleichgewichtsstruktur im linken Diagramm in Abb. 7.34 sind, wenn letztere durch den Mittelwert ϕ_0 charakterisiert sei. Infolge der Auslenkung der Moleküle um beliebige Winkel $\Delta\phi$ wird die Symmetrie der Gleichgewichtsstruktur teilweise gestört. Daher wird bei der Bildung der thermisch gemittelten Amplitude in Gl. 7.8 über alle Z Reflexe von $[\mathbf{g}]$ gemittelt, um die Symmetrie der Gleichgewichtsstruktur wiederherzustellen. Die Funktion $f(\Delta\phi, T)$ ist dabei eine temperaturabhängige Wahrscheinlichkeitsdichte für Auslenkungen um den Winkel ϕ . Bei tiefen Temperaturen kann davon ausgegangen

⁹Neben dem Einfluss des gestörten Adsorbatgitters auf die Dipol-Dipol-Kopplung sind auch anharmonische Kopplungen zwischen internen und externen Adsorbatmoden mit gleichem Symmetrietyp denkbar. Sie führen nach gegenwärtiger Auffassung zur Temperaturabhängigkeit der beobachteten Linienbreite und Bandenlage im linken Diagramm in Abb. 7.35. Die Lagesymmetrie eines Acetylen-Moleküls in Abb. 7.34 ist c_{2v} , der Symmetrietyp der ν_3 -Mode ist in dieser Lagesymmetrie B_2 . Vom gleichen Symmetrietyp sind ferner die frustrierte Translation des Moleküls parallel zu seiner Molekülachse sowie die frustrierte Rotation senkrecht zur Oberfläche (vgl. auch Tab. 7.19).

werden, dass diese Auslenkungen klein und normalverteilt sind, d.h.

$$f(\Delta\phi, T) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \delta\phi} \exp\left[-\frac{(\Delta\phi)^2}{2(\delta\phi)^2}\right]. \quad (7.9)$$

wobei $\delta\phi$ die temperaturabhängige Standardabweichung des Azimutwinkels darstellt. Entwickelt man $A_{\mathbf{h}}(\Delta\phi)$ in eine Taylorreihe um ϕ_0 und berechnet das Integral in Gl. 7.8, so kann man zeigen dass näherungsweise gilt:

$$\langle A_{\mathbf{g}} \rangle_T \approx \frac{1}{Z} \sum_{\mathbf{h} \in [\mathbf{g}]} \frac{1}{2} [A_{\mathbf{h}}(\phi_0 + \delta\phi) + A_{\mathbf{h}}(\phi_0 - \delta\phi)] \quad (7.10)$$

Ferner kann man zeigen, dass es aufgrund der Gleitspiegelsymmetrie zu jedem Reflex \mathbf{h}_1 einen Reflex \mathbf{h}_2 gibt, für den $A_{\mathbf{h}_1}(\phi_0 + \delta\phi) = A_{\mathbf{h}_2}(\phi_0 - \delta\phi)$ gilt, sodass für die thermische gemittelte Intensität des Beugungsreflexes \mathbf{g} schließlich folgt:

$$I(\mathbf{g}) \approx \left| \frac{1}{Z} \sum_{\mathbf{h} \in [\mathbf{g}]} A_{\mathbf{h}}(\phi_0 + \delta\phi) \right|^2 \quad (7.11)$$

Im betrachteten Fall sollte die Analyse der mittleren LEED Reflexintensitäten somit nicht zur Gleichgewichtsstruktur charakterisiert durch den Mittelwert ϕ_0 führen, sondern zu einer um den Winkel $\delta\phi$ statisch ausgelenkten Struktur. Die abweichenden Ergebnisse für die azimutale Orientierung der Moleküle aus dem PIRS- und aus dem LEED-Experiment waren somit zu erwarten. Ferner könnte gefolgert werden, dass bei einer Temperatur von 20 K die mittleren Amplituden der intraplanaren frustrierten Rotationen $14 \pm 9^\circ$ betragen sollten.

Um zu überprüfen inwiefern der auf diese Weise aus den Experimenten abgeleitete Wert für die Librationsamplituden sinnvoll ist, werden letztere im folgenden aus der Theorie des harmonischen Librators abgeschätzt. Nach LESAR [199] ist die rms-Amplitude $\delta\phi$ der intraplanaren Rotation eines Acetylen-Moleküls gegeben durch

$$(\delta\phi)^2 = \frac{\hbar^2}{2IE} \quad (7.12)$$

Dabei ist $I = 32.8 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2$ dessen Trägheitsmoment. E ist die Anregungsenergie der Libration in harmonischer Näherung. Experimentell wurde letztere noch nicht bestimmt. Aus MD-Rechnungen resultiert für undeuterierte Moleküle ein Wert von 16 meV [24]. Dieser Wert ist in sehr guter Übereinstimmung mit den weiter unten vorgestellten Ergebnissen von Cluster Hartree-Fock Rechnungen, aus denen für einen $(\text{KCl})_{25}(\text{C}_2\text{H}_2)_5$ ein Wert von $E = 17 \text{ meV}$ abgeleitet wird (siehe Tab. 7.19). Für deuteriertes Acetylen folgt aus dieser Studie ein etwas

kleiner Wert von 15 meV, aus dem wiederum für die rms-Amplitude ein Wert von $\delta\phi = 5^\circ$ folgt. Bei einer Temperatur von 20 K werden die Acetylen-Moleküle noch weitestgehend im libronischen Grundzustand sein, sodass sich bei dieser Temperatur $\delta\phi$ nicht wesentlich vom 0K-Wert unterscheidet. Daraus kann geschlossen werden, dass der aus dem Vergleich von LEED- und PIRS-Experimenten folgende Wert für $\delta\phi$ von $14 \pm 9^\circ$ – wenn auch knapp innerhalb der Fehlergrenzen – tendenziell zu hoch ist. Ein Grund hierfür ist sicherlich das sehr einfache Strukturmodell, das nur zwei freie Parameter besitzt. Eine genauere Behandlung der Adsorbatdynamik sollte *split positions* nicht nur für die intraplanaren frustrierten Rotationen beinhalten, sondern auch für intraplanare frustrierte Translationen sowie auch für die vertikalen Freiheitsgrade. Trotzdem ist bereits das oben vorgestellte Modell in der Lage, die beobachteten Diskrepanzen zwischen LEED und PIRS-Experiment qualitativ zu beschreiben. So zeigt das Beispiel der ersten Lage Acetylen auf KCl(100) einerseits die Möglichkeiten auf, die die Kombination von LEED Strukturanalyse in Verbindung mit IR-Spektroskopie für die Untersuchung von molekularen Filmen auf Oberflächen zu leisten vermag. Andererseits erkennt man auch die Schwierigkeiten der Interpretation von Ergebnissen: Die aus LEED I(V)-Analysen ermittelten Strukturen können von den dynamischen Eigenschaften der Adsorbatstruktur mitbeeinflusst sein.

7.4.2 Multilagen Acetylen/KCl(100): Experimentelle Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Struktur und das Wachstum ultradünner Acetylenfilme auf der KCl(100)-Einkristalloberfläche mit PIRS und mit LEED experimentell untersucht. Alle Experimente wurden in der Apparatur GÜNTHER durchgeführt. Dazu wurde ein KCl-Einkristall in trockener Stickstoffatmosphäre zweimal gespalten, sodass der 3 mm dicke Probenkristall zwei frische (100)-Spaltflächen ($20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$) aufwies. Dieser wurde innerhalb von 30 Minuten in die Vakuumkammer verbracht. Nach dem Ausheizen war der Basisdruck 3×10^{-10} mbar. Während den Tieftemperaturexperimenten war der Basisdruck besser als 1×10^{-10} mbar.

Die im folgenden dargestellten Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden in der Fachzeitschrift *Physical Review B* veröffentlicht [26].

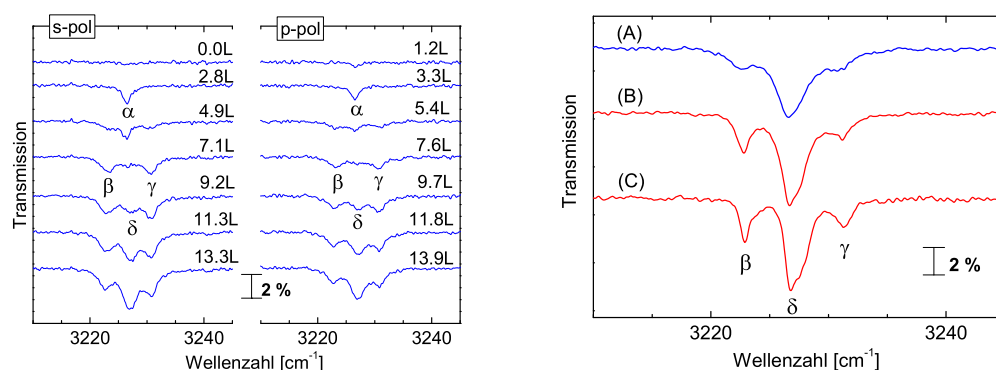


Abb. 7.38: Links: IR-Spektren im Bereich der ν_3 -Mode von C_2H_2 , aufgenommen im Verlauf des Wachstums eines dünnen Acetylen-Films auf der zuvor reinen KCl(100)-Oberfläche. Temperatur des Substrats: 40 K. Rechts: Vergleich zwischen experimentellen Spektren verschiedener Acetylen-Filme (p-Polarisation). Spektrum A wurde dem linken Diagramm entnommen und stammt von einem Film, der bei 40 K auf der reinen KCl(100)-Oberfläche präpariert wurde. Die Spektren B und C stammen von Filmen, die auf eine Monolage $C_2H_2/KCl(100)$ bei derselben Temperatur aufgewachsen wurden.

Experimentelle IR-Spektren

IR-Spektren wurden in den Experimenten mit einem InSb-Detektor im Bereich zwischen 2000 und 4000 cm^{-1} , in anderen Experimenten mit einem MCT-Detektor im Bereich zwischen 600 und 4000 cm^{-1} aufgenommen. Die Auflösung betrug in allen Experimenten 0.2 cm^{-1} . Die Probenspektren wurden abwechselnd mit s- und mit p-polarisiertem Licht aufgenommen.

In einem ersten Experiment wurde die unbedeckte KCl(100)-Oberfläche bei einer Temperatur von 40 K einem Acetylen-Partialdruck von 2.5×10^{-9} mbar ausgesetzt. IR-Spektren im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 des Moleküls sind im linken Diagramm von Abb. 7.38 dargestellt. Bereits nach einer Dosis von 1 L wird eine Singlet-Absorption α bei 3227.5 cm^{-1} in p-Polarisation erkennbar, die an Intensität gewinnt und zunächst auch in s-Polarisation sichtbar ist. Nach einer Dosis von 5 L wird diese Absorption wieder schwächer, während ein Dublett zweier Absorptionen β und γ bei 3223 cm^{-1} und 3231 cm^{-1} erkennbar wird. Nach einer Dosis von 9 L beginnt schließlich eine Absorption δ zu wachsen, die bei fortgesetzter Dosierung immer intensiver wird.

Die Bande α ist eindeutig der ersten Lage Acetylen auf KCl(100) zuzuordnen [36].

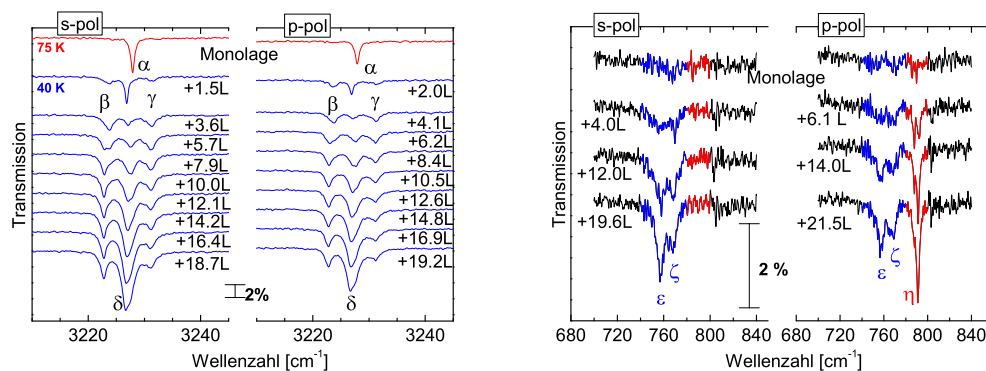


Abb. 7.39: Links: IR-Spektren im Bereich der ν_3 -Mode, aufgenommen im Verlauf des Wachstums eines dünnen Acetylen-Films auf einer Monolage $C_2H_2/KCl(100)$ bei 40 K. Rechts: IR-Spektren im Bereich der ν_5 -Mode von C_2H_2 , die im Verlauf des Filmwachstums bei 40 K aufgenommen wurden.

Das gleichzeitige Wachstum der ersten beiden Lagen unter diesen Bedingungen, wie es aufgrund der HAS-Experimente diskutiert wurde [25], ist damit ausgeschlossen. Vielmehr liegt es nahe, das nahezu vollständige Verschwinden von α und das Auftreten des Dubletts β und γ der Bildung der zweiten Lage zuzuordnen. Eine genaue Analyse der Spektren mittels Spektrensimulation wird weiter unten durchgeführt.

In weiteren Experimenten wurden Acetylen-Filme folgendermaßen präpariert: Zunächst wurde bei einer Kristalltemperatur von 70 K die gesättigte erste Lage $C_2H_2/KCl(100)$ erzeugt. Anschließend wurde der Kristall bei geschlossenem Ventil auf 40 K abgekühlt und erst dann weiteres Acetylen angeboten. Anhand der Schärfe der in Abb. 7.38 im rechten Diagramm abgebildeten Spektren wird deutlich, dass das Wachstum eines Acetylen-Films auf der Monolage $C_2H_2/KCl(100)$ offenbar zu einem besser geordneten Film führt als das Wachstum auf der unbedeckten $KCl(100)$ -Oberfläche. Das linke Diagramm in Abb. 7.39 zeigt abwechselnd in p- und in s-Polarisation aufgenommene IR-Spektren im Bereich der ν_3 Mode, die während des Filmwachstums aufgenommen wurden. Wiederum wird die Bildung der zweiten Lage durch die Schwächung der Monolagen-Bande α und dem Wachstum des Dubletts β und γ angezeigt. Letztere sind schon im ersten Spektrenpaar schwach erkennbar. Die Bande δ ist in dem resultierenden Film höherer Qualität eindeutig asymmetrisch und setzt sich offensichtlich aus mindestens zwei nicht aufgelösten Absorptionen zusammen. Alle beobachteten IR-Absorptionen weisen unter stabilen Bedingungen ein A_s/A_p -Verhältnis nahe 1.5

und größer auf, was bei einem Einfallswinkel des IR-Strahls von 45° einer parallelen Orientierung der induzierten Dipolmomente relativ zur Oberfläche entspricht (vgl. Abb. 2.4).

In weiteren Experimenten wurde das Filmwachstum mit IR-Spektroskopie auch im Bereich der asymmetrischen Biegeschwingung ν_5 untersucht (siehe rechtes Diagramm in Abb. 7.39). Der Absorptionsquerschnitt der Acetylen-Moleküle im Bereich der ν_5 ist in der Gasphase zwar größer als im Bereich der ν_3 , allerdings verliert die Absorption in Acetylen-Eis um 35 % an Stärke, während die ν_3 -Mode in Acetylen-Eis dreimal stärker erscheint als in der Gasphase [50]. Infolgedessen war eine der Monolage Acetylen/KCl(100) zugehörige IR-Absorption im Bereich der ν_5 -Mode nicht eindeutig nachweisbar. Erst bei einer zusätzlichen Gaszugabe von mehr als 4 L wurden Absorptionen zwischen 760 cm^{-1} und 790 cm^{-1} beobachtet, die der ν_5 -Mode zuzuordnen sind. Mit zunehmender Bedeckung bildet sich ein Triplett von charakteristischen Absorptionen ϵ , ζ und η . Die hochfrequente Bande η bei 791 cm^{-1} ist ausschließlich in p-Polarisation sichtbar und ist daher einem Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche zuzuordnen. Die beiden anderen Absorptionen ϵ und ζ besitzen A_s/A_p -Verhältnisse jeweils um 1.5, was bei einem Einfallswinkel von 45° nahezu parallel zur Oberfläche orientierten Dipolmomenten entspricht. Auch die IR-Spektren im Bereich der ν_5 -Mode werden weiter unten mit Hilfe der Spektrensimulation analysiert.

LEED-Experimente

Die Multilagenadsorption von Acetylen auf der KCl(100)-Oberfläche wurde auch mit LEED untersucht. Dabei wurde der Adsorbatfilm, wie oben beschrieben, bei einer Temperatur von 40 K durch weitere Gaszugabe auf die Monolage Acetylen/KCl(100) aufgewachsen. Abb. 7.40 zeigt ein Beugungsbild eines zwei bis drei Lagen dicken Films nach einer zusätzlichen Gaszugabe von 4.6 L. Die Elektronenenergie beträgt 140 eV. Anhand der zusätzlichen $\{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\}$ Reflexe erkennt man die bereits mit HAS ermittelte $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Translationssymmetrie des Adsorbatfilms. Zusätzliche $\{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\}$ - und $\{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\}$ -Reflexe sind nicht erkennbar und wurden auch bei anderen Energien der einfallenden Elektronen nicht nachgewiesen, woraus, ebenfalls in Übereinstimmung mit den HAS-Ergebnissen [25], auf das Vorliegen zweier Gleitspiegelebenen entlang der Richtungen [100] und [010] geschlossen werden kann.

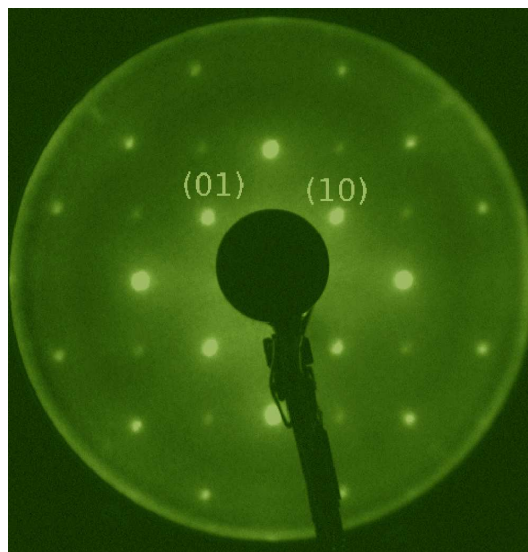


Abb. 7.40: LEED-Bild, aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 140 eV im Bereich der Multilagenadsorption von Acetylen auf KCl(100). Bedeckung ca. zwei bis drei Lagen.

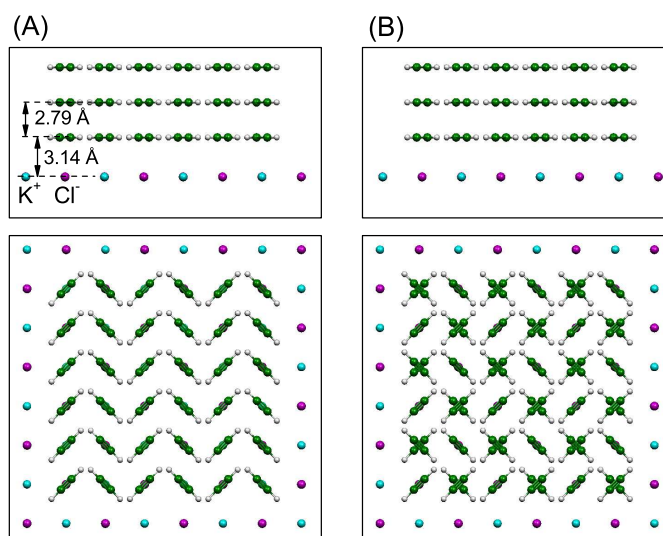


Abb. 7.41: Strukturmodelle dünner Acetylen-Filme auf KCl(100), die den Spektrensimulationen zugrundegelegt wurden. (A): Aus der Struktur des orthorhombischen Acetylens abgeleitete Geometrie eines Films mit drei Lagen nach [25]. (B): Quasiorthorhombische Struktur eines Films mit drei Lagen, in der die Moleküle der ersten und dritten Lage eine gekreuzte Orientierung zueinander besitzen. Beide Strukturmodelle besitzen $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie.

Mode		$\tilde{\nu}_0$ [cm ⁻¹]	α_{vib} [Å ³]	σ_{rand} [cm]
ν_3	Erste Lage	3229.2	0.125	5.4×10^{-17}
	Zweite Lage	3233.0	0.075	3.2×10^{-17}
$\nu_{5 }, \nu_{5,\perp}$		768.0	0.620	1.5×10^{-17}

Tab. 7.13: Singleton-Frequenzen und Schwingungspolarisierbarkeiten für Moleküle der ersten und der zweiten Lage C₂H₂ auf KCl(100), optimiert aus dem Vergleich experimenteller IR-Spektren und Spektrensimulationen mit dynamischer Dipol-Dipol-Kopplung.

Spektrensimulationen

Der Nachweis der $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Translationssymmetrie von Acetylen-Multilagen ermöglicht die Simulation der Infrarotspektren im Rahmen der in Kapitel 6.3.1 beschriebenen Theorie der Dipol-Dipol-Kopplung. Ziel ist die Verifizierung bzw. Modifizierung der bereits in [25] aufgrund von HAS-Experimenten und Molekulardynamik-Rechnungen diskutierten Wachstums- und Strukturmodelle durch Vergleich von berechneten und gemessenen IR-Spektren.

Aus den Heliumstreuexperimenten ist für Acetylen-Multilagen auf KCl(100) ein Lage-für-Lage-Wachstum sehr wahrscheinlich. Auch das nahezu vollständige Verschwinden der Monolagenabsorption α in der Spektrensequenz in Abb. 7.38 spricht für diesen Wachstumsmodus sowie für ein Wachstum in Form großer Inseln. Die Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung benachbarter Acetylen-Moleküle spricht für eine T-förmige Anordnung der Moleküle in Ebenen parallel zur Substratoberfläche und damit für eine Struktur, die der orthorhombischen Tieftemperaturphase des Acetylens (Abb. 4.8) sehr ähnlich ist. Für einen Film mit drei Lagen ist diese Struktur in Abb. 7.41A dargestellt. Ferner ist die doppelte Gleitspiegelebene in den LEED- und HAS-Experimenten sowie die in den PIRS-Spektren gemessene parallele Ausrichtung der induzierten Dipolmomente im Bereich der C-H-Streckschwingung in Einklang mit diesem Strukturmodell.

Neben einem geeigneten Strukturmodell werden für die Simulation von IR-Spektren die spektroskopischen Parameter adsorbierter Moleküle benötigt, d.h. deren Singletonwellenzahlen $\tilde{\nu}_0$ und deren Schwingungspolarisierbarkeiten α_{vib} zu den einzelnen Normalmoden. Diese Parameter können sich prinzipiell von den betreffenden Gasphasenwerten unterscheiden. So wird im Falle von Acetylen-Eis eine deutliche Rotverschiebung der asymmetrischen Streckschwingung aufgrund der schwachen Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Acetylen-Molekülen beobachtet [50, 135]. Für dünne Acetylen-Filme auf der KCl(100)-Oberfläche wurden daher α_{vib} und $\tilde{\nu}_0$ in als freie Parameter behandelt und an die experimentellen

Spektren in Abb. 7.38 angepasst. Im Falle der ν_3 -Mode wurden anhand der Position der Monolagen-Absorption α und des Dubletts der Bilage (Banden β und γ) die zugehörigen Werte von α_{vib} und $\tilde{\nu}_0$ für Moleküle in der ersten und in der zweiten Lage bestimmt. Es wurde dann davon ausgegangen, dass sich α_{vib} und $\tilde{\nu}_0$ der Moleküle in der dritten und in höheren Lagen nicht mehr wesentlich von den betreffenden Parametern der Moleküle in der zweiten Lage unterscheiden. Die den Spektrensimulationen zugrunde liegenden resultierenden Parametersätze sind in Tabelle 7.13 zusammen mit den resultierenden molekularen Absorptionsquerschnitten σ_{rand} ¹⁰ dargestellt. Für Moleküle in der ersten Lage ist die Single-tonwellenzahl der ν_3 -Mode um fast vier Wellenzahlen gegen jene der Moleküle in der zweiten Lage rotverschoben, und die Schwingungspolarisierbarkeit und damit der Absorptionsquerschnitt ist in der ersten Lage mit dem Substrat deutlich erhöht. Für die Moleküle der zweiten Lage beträgt die Schwingungspolarisierbarkeit ungefähr das dreifache des Gasphasenwertes in Tab. 4.6, in sehr guter Übereinstimmung mit der Beobachtung von KHANNA [50], wonach der Absorptionsquerschnitt von Acetylen-Eis im Bereich der ν_3 -Mode um den Faktor drei erhöht ist.

Da IR-Spektren der Monolage im Bereich der ν_5 -Mode nicht aufgelöst werden konnten, war für die asymmetrische Biegeschwingung keine lagenspezifische Bestimmung der spektroskopischen Parameter möglich. Eine zusätzliche Komplikation der ν_5 -Mode ist ihre zweifache Entartung in der Gasphase, die bei der Adsorption auf einer Oberfläche prinzipiell aufgehoben sein kann (Lage-Symmetrie-Aufspaltung), wodurch eine Aufspaltung in ein parallel zur Oberfläche orientiertes induziertes Dipolmoment ($\nu_{5,\parallel}$ -Mode) und ein entsprechendes senkrecht orientiertes Dipolmoment ($\nu_{5,\perp}$ -Mode) resultiert. Gute Übereinstimmung mit dem Experiment wurde allerdings bereits unter Vernachlässigung dieser Lage-Symmetrie-Aufspaltung und der Annahme eines einheitlichen Parametersatzes für alle Moleküle gefunden.

Alle Spektrensimulationen wurden mit Hilfe des klassischen Ansatzes der Dipol-Dipol-Kopplung (Abschnitt 6.3.1) durchgeführt. Dabei wurde zunächst das aus der orthorhombischen Festkörperphase des Acetylens abgeleitete Strukturmodell nach Abb. 7.41A verfolgt. Abb. 7.42 zeigt simulierte Filmspektren von Filmen unterschiedlicher Dicke im Vergleich zu experimentellen Filmspektren. Im Bereich der ν_3 -Mode ist die Übereinstimmung des simulierten Filmspektrums mit

¹⁰Moleküle in der Gasphase sind statistisch orientiert, was sich durch einen um den Faktor drei kleineren Absorptionsquerschnitt bemerkbar macht. Der besseren Vergleichbarkeit mit Gasphasenwerten halber wurden die aus den jeweiligen Parametern für α_{vib} und $\tilde{\nu}_0$ folgenden Absorptionsquerschnitte (Gl. 6.55) entsprechend korrigiert.

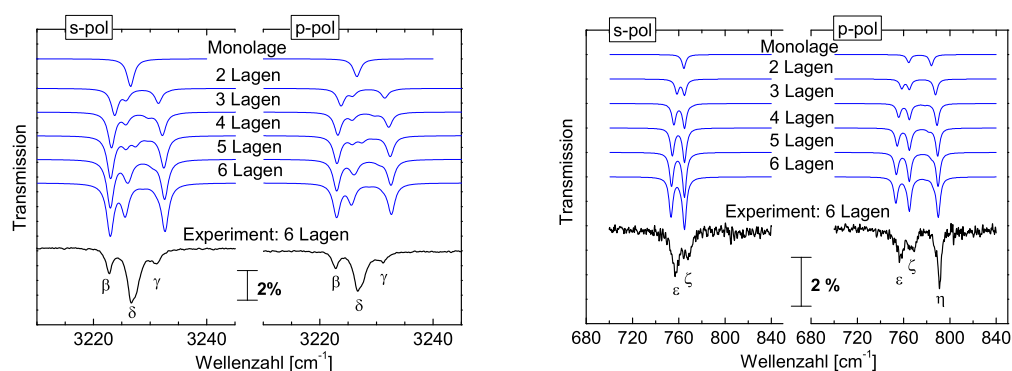


Abb. 7.42: Mit Hilfe der Parameter in Tab. 7.13 mit Dipol-Dipol-Kopplung (Abschnitt 6.3.1) berechnete IR-Spektren dünner Acetylen-Filme auf KCl(100). Grundlage ist das aus der orthorhombischen Struktur von Acetylen-Eis (Abb. 4.8) abgeleitete Strukturmodell in Abb. 7.41A. Links: Bereich der ν_3 -Mode. Rechts: Bereich der ν_5 -Mode. Dargestellt sind jeweils auch experimentelle IR-Spektren eines ca. sechs Lagen dicken Films.

sechs Lagen und dem experimentellen Filmspektrum schlecht, da die intensivste Absorption δ nicht reproduziert wird. Im Bereich der ν_5 -Mode ist die Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentellen IR-Spektren besser. In s- und p-Polarisation ergeben sich zwei Absorptionen aus der Dipol-Dipol-Kopplung der lateralen $\nu_{5||}$ -Moden von Molekülen in unterschiedlichen Lagen, während ausschließlich in p-Polarisation eine dritte, höherfrequente Bande vorliegt, die der $\nu_{5\perp}$ -Mode mit einem senkrecht zur Oberfläche orientierten induzierten Dipolmoment entspricht.

Aufgrund der schlechten Übereinstimmung der simulierten Filmspektren im Bereich der ν_3 -Mode wurde das Strukturmodell der Acetylen-Filme unter Beachtung aller experimentell abgesicherten Strukturmerkmale modifiziert. Abb. 7.41B zeigt ein Modell eines dreilagigen Acetylen-Films, in dem die Moleküle in der ersten und in der dritten Lage nach wie vor parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind. Jedoch sind ihre Molekülachsen gekreuzt. Die 2D-Gittersymmetrie ist nach wie vor $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$, das Modell ist somit in Einklang mit den Beugungsexperimenten. Vorgreifend auf Potentialrechnungen in Abschnitt 7.4.4 sei hier darauf hingewiesen, dass beide (unrelaxierten) Strukturmodelle in Abb. 7.41 nahezu identische Gesamtenergien besitzen, Struktur B ist 10^{-4} kJ mol $^{-1}$ günstiger als Struktur A. Das modifizierte Strukturmodell wird hier als quasi-orthorhombisches Mo-

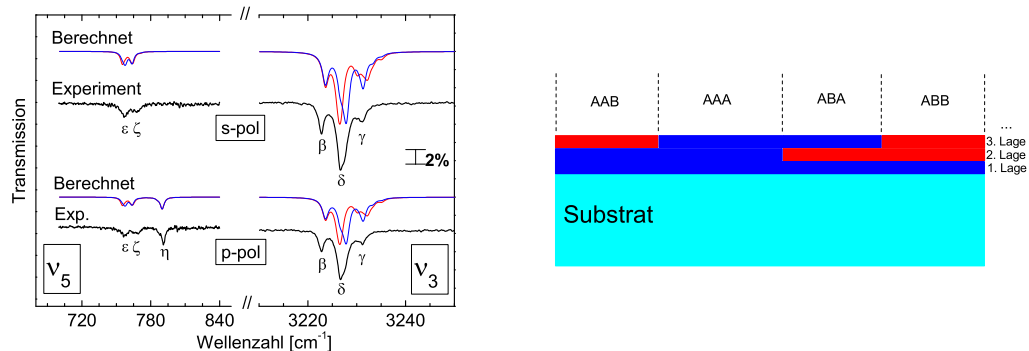


Abb. 7.43: Links: Vergleich zwischen simulierten und experimentellen IR-Spektren von sechs Lagen dicken Acetylen-Filmen auf KCl(100). Die simulierten IR-Spektren wurden mit dem quasi-orthorhombischen Strukturmodell berechnet und enthalten eine (rotes Profil) bzw. zwei (blaues Profil) irregulär orientierte Lagen. Rechts: Schichtmodell des Lage-für-Lage-Wachstums von Acetylen-Filmen auf KCl(100). Blaue Bereiche bezeichnen reguläre Orientierung (A-Lage), rote Bereiche irreguläre Orientierung (B-Lage).

dell, die dritte Lage in Abb. 7.41B als *irregulär* bezeichnet. Die Berücksichtigung der Möglichkeit irregulärer Lagen beim Filmwachstum führt zu einer deutlichen Verbesserung der Übereinstimmung zwischen simulierten und experimentellen IR-Spektren der ν_3 -Mode: In Abb. 7.43 sind im linken Diagramm simulierte Spektren von sechs Lagen dicken Filmen dargestellt, die eine bzw. zwei irreguläre Lagen enthalten. Die berechneten Spektren weisen eine intensive Absorption im Bereich der Bande δ auf. Im Bereich der ν_5 -Mode ergibt sich keine entscheidende Änderung der Spektrenprofile im Vergleich zu Abb. 7.42, die Übereinstimmung mit dem Experiment ist hier nach wie vor gut.

Bei nahezu identischen Gesamtenergien von Filmen mit und ohne irregulären Lagen muss davon ausgegangen werden, dass auf der KCl(100)-Oberfläche Filmdomänen mit unterschiedlichen Anzahlen von irregulärer Lagen koexistieren (siehe auch das rechte Diagramm in Abb. 7.43), deren IR-Spektren sich überlagern. Daher wurden für einen Film mit sechs Lagen Spektrensimulationen für alle möglichen Kombinationen von regulären und irregulären Lagen durchgeführt und gemittelt. Die resultierenden Filmspektren sind in Abb. 7.44 dargestellt. Die Übereinstimmung der Spektrenprofile mit den experimentellen Spektren ist im Bereich der ν_3 -Mode besser als für das ideale orthorhombische Strukturmodell (Abb. 7.41A), allerdings etwas schlechter als für die ausgewählten spezifischen Strukturmodelle mit einer oder zwei irregulären Lagen (Abb. 7.43, linkes Dia-

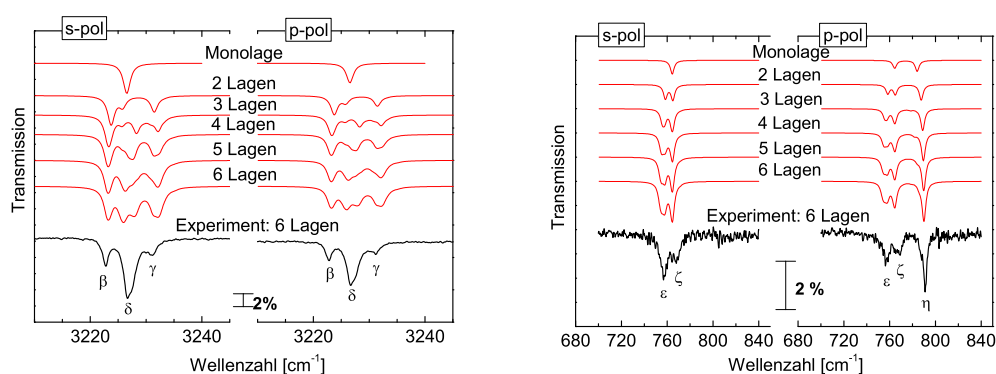


Abb. 7.44: Mit Hilfe der Parameter in Tab. 7.13 mit Dipol-Dipol-Kopplung (Abschnitt 6.3.1) berechnete IR-Spektren dünner Acetylen-Filme auf KCl(100). Grundlage ist das in Abb. 7.41B dargestellte Strukturmodell, wobei eine statistische Gleichverteilung regulärer und irregulärer Filmgeometrien auf der KCl(100)-Oberfläche angenommen wurde. Links: Bereich der ν_3 -Mode. Rechts: Bereich der ν_5 -Mode. Dargestellt sind jeweils auch experimentelle IR-Spektren eines ca. sechs Lagen dicken Films.

gramm). Einerseits könnte man hieraus schließen, dass – entgegen den Ergebnissen der weiter unten beschriebenen Potentialrechnungen – Filmstrukturen mit einer geringen Anzahl von irregulären Lagen auf der KCl(100)-Oberfläche überwiegen, die dann zu den Spektrenprofilen in Abb. 7.43 führen. Möglicherweise müssen jedoch auch laterale Effekte in Betracht gezogen werden: Die Möglichkeit eines Filmwachstums mit regulären und irregulären Lagen führt, wie dem rechten Diagramm von Abb. 7.43 zu entnehmen ist, mit zunehmender Anzahl von Moleküllagen zu einer lateralen Verkleinerung der Filmdomänen einheitlicher Periodizität. Daraus resultiert in den Filmen eine Störung des Korrelationsfeldes der dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung mit der Konsequenz, dass die Korrelationsfeldaufspaltungen in diesen Filmbereichen zunehmend kleiner werden als aus den Spektrensimulationen mit unendlich ausgedehnten 2D-periodischen Filmstrukturen vorhergesagt. Dieser laterale Effekt ist z. B. aus dem Vergleich von berechneten IR-Spektren 2D-periodischer CO₂-Filme auf NaCl(100) (Abb. 7.8) und CO₂-Clustern einer endlichen lateralen Ausdehnung von ca. 40×40 Å² (Abb. 7.29) ersichtlich, in dem die berechneten LO-TO-Aufspaltungen bei gleicher Anzahl von Lagen im Cluster deutlich kleiner sind als im 2D-periodischen Film. Im Falle von Acetylen-Filmen könnte man somit erklären, weshalb mit zunehmender Anzahl von Moleküllagen vornehmlich die Zentralbande δ (Abb. 7.43) an Intensität

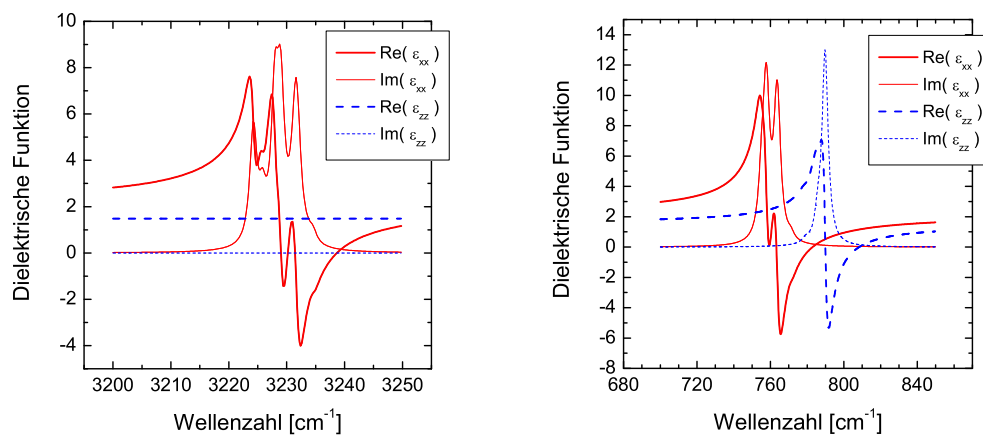


Abb. 7.45: Komplexer dielektrischer Tensor $\epsilon(\tilde{\nu})$ eines sechs Monolagen dicken C_2H_2 -Films auf $KCl(100)$, berechnet aus der dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung. Links: Bereich der ν_3 -Mode. Rechts: Bereich der ν_5 -Mode.

gewinnt, während die Seitenbanden β und γ nur noch wenig intensiver werden. Der Nachweis der Absorptionen β und γ in den IR-Spektren von Acetylen-Filmen auf der KCl -Oberfläche ist in diesem Sinne ein Kennzeichen eines besonders hohen Maßes an langreichweitiger Ordnung. In der Tat fehlen diese Absorptionen z. B. in Spektren von Filmen, die auf der $NaCl(100)$ -Oberfläche aufgenommen wurden¹¹, auf der aufgrund des Vorliegens einer Gitterfehlانpassung zwischen Substrat und Adsorbat von über 12 % ein Lage-für-Lage-Wachstum nicht oder nur noch eingeschränkt möglich ist [30].

Dielektrische Funktion von Acetylen-Filmen

Lehrreich im Vergleich mit den IR-Spektren dünner Filme aus CO_2 oder CO [200] ist die Analyse der IR-Spektren dünner Acetylen-Filme im Hinblick auf das Auftreten von IR-Moden, die nur in p-Polarisation auftreten, sowie die Modellierung des dielektrischen Tensors im Bereich der ν_3 - und ν_5 -Mode. KHANNA [50] hat aus der Messung der Transmissionsspektren von Acetylen-Filmen, die auf Thalliumbromid-Substrat (KRS-5) aufgewachsen wurden, den Verlauf des komplexen Brechungsindex $n(\tilde{\nu}) + ik(\tilde{\nu})$ bei senkrechtem Einfall des IR-Strahls und einer Substrat-Temperatur von 40 K bestimmt. Aus Gl. 6.16 kann damit eine skalare dielektrische Funktion berechnet werden. Durch die Bedingung des senkrechten Lichteinfalls ist dieses Experiment nicht auf IR-Moden empfindlich, die

¹¹Siehe hierzu auch die abschließende Diskussion in Abschnitt 7.7 und Abb. 7.82

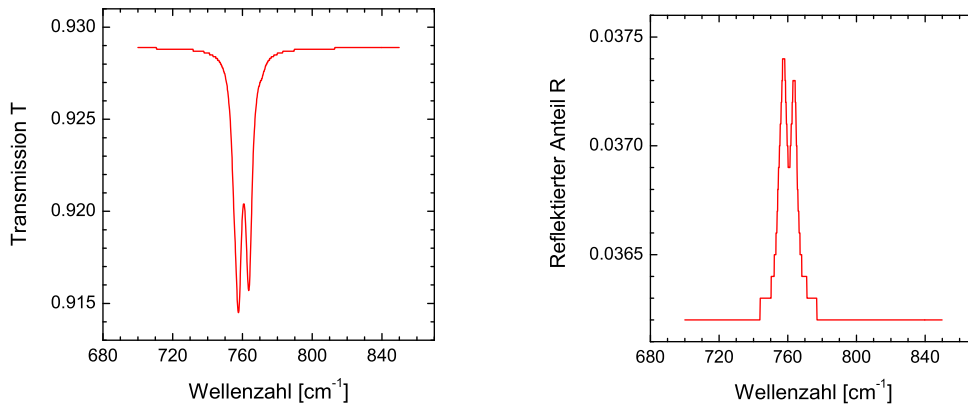


Abb. 7.46: Transmissions (links)- und Reflexions-Spektren (rechts) eines dünnen KCl-Films im Bereich der ν_5 -Mode bei senkrechtem Einfall des IR-Lichts, berechnet mit Hilfe der dielektrischen Funktionen in Abb. 7.45.

induzierten Dipolmomenten senkrecht zur Substratoberfläche zugeordnet werden. So zeigen die in [50] abgebildeten Spektren im Bereich der ν_5 -Mode keine Absorption oberhalb von 780 cm^{-1} , d. h. in dem Bereich, in dem die ausschließlich in p-Polarisation beobachtete Bande η liegt (Abb. 7.39, rot markierter Bereich im rechten Diagramm), die der $\nu_{5\perp}$ -Mode zugeordnet wird. Dagegen sind in diesen Spektren zwei Banden im Bereich zwischen 750 und 770 cm^{-1} samt einer niederfrequenten Schulter vorhanden, die somit den Banden ϵ und ζ in Abb. 7.39 entsprechen, die der parallel zur Oberfläche oszillierenden $\nu_{5\parallel}$ zugeordnet werden können.

Abb. 7.45 zeigt den Verlauf des dielektrischen Tensors im Bereich der ν_3 - und der ν_5 -Mode, wie er mit Hilfe des klassischen Ansatzes der dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung für einen sechs Lagen dicken Film C_2H_2 -Film berechnet wurde. Da die Moleküle parallel zur Oberfläche orientiert sind, resultiert im Bereich der ν_3 -Mode, in der die induzierten Dipolmomente der Moleküle parallel zur Molekülachse orientiert sind (vergleiche Abb. 4.4) keine Polarisation senkrecht zur Oberfläche, weshalb ϵ_{zz} nur aus dem Beitrag der als konstant angenommenen elektrischen Polarisierbarkeit resultiert. Dagegen besitzt auch ϵ_{zz} im Bereich der ν_5 -Mode eine deutliche Frequenzabhängigkeit.

In Abb. 7.46 sind mit Hilfe des in Abschnitt 6.2 beschriebenen Verfahrens und der in Abb. 7.45 abgebildeten dielektrischen Funktionen Reflexions- und Transmissionsspektren im Bereich der ν_5 -Mode bei senkrechtem Lichteinfall ($\beta = 0^\circ$) dargestellt. Wie erwartet für diesen Einfallswinkel und in Übereinstimmung

mit den in [50] präsentierten Filmspektren ist die hochfrequente Absorption bei 790 cm^{-1} nicht sichtbar. Im Bereich der niederfrequenten Moden bei ca. 760 cm^{-1} ist die Reflektivität der mit dem Film bedeckten Substratoberfläche erhöht. Die daraus resultierende, aus der verminderten Transmission abgeleitete "scheinbare" Absorption im Bereich dieser Banden ergibt sich 12 % höher als die "wahre" Absorption.

7.4.3 Koadsorption mit CO_2

Motiviert durch Berichte über mögliche metastabile kristalline Strukturen von CO_2 und C_2H_2 [201] wurden erste Koadsorptionsexperimente dieser Gase auf der $\text{KCl}(100)$ -Oberfläche durchgeführt. Dazu wurde die Oberfläche mit der gesättigten 2D-Phase von $\text{CO}_2/\text{KCl}(100)$ bei einer Temperatur von 80 K vorbelegt, wobei der Partialdruck von CO_2 in der Gasphase kontinuierlich bei 1×10^{-8} mbar aufrechterhalten wurde. Dann wurde Acetylen mit demselben Partialdruck dosiert, während die Oberfläche mit LEED und PIRS untersucht wurde. Abb. 7.47A zeigt ein Beugungsbild der mit CO_2 vorbelegten KCl -Oberfläche unter den genannten Bedingungen bei einer Elektronenenergie von 96 eV. Es zeigt das $6(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Beugungsmuster der gesättigten ersten Lage CO_2 auf $\text{KCl}(100)$. Die Beugungsbilder B und C wurden bei derselben Elektronenenergie 6 bzw. 12 min. nach Beginn der Acetylen-Adsorption aufgenommen. Sie zeigen eine Schwächung und dann das komplette Verschwinden der Überstruktur. Im weiteren Verlauf werden zusätzliche Beugungsreflexe auf halbzahligen Positionen erkennbar, die konsistent mit einer $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie der langreichweitig geordneten Oberflächenstrukturen sind. Ein entsprechendes Beugungsbild zeigt Abb. 7.47D, der Pfeil darin markiert einen Überstruktureflex auf halbzahliger Position. Es liegt nahe, diese Gittersymmetrie den sich bildeten Adsorbatinseln der ersten Lage $\text{C}_2\text{H}_2/\text{KCl}(100)$ zuzuordnen. Offenbar verdrängt adsorbierendes Acetylen das CO_2 -Adsorbat auf den Terrassen.

Abb. 7.48 zeigt eine genauere Analyse der Beugungsreflexintensitäten im Verlauf dieses Experiments. Wie man im linken Diagramm erkennt, verschwindet die Überstruktur der CO_2 -Lage im Verlauf von 10 Minuten ganz. Erst danach bilden sich langsam die Acetylen-Inseln, erkennbar an einer Zunahme der Intensität der $(\frac{3}{2}\frac{1}{2})$ -Reflexe. Im Verlauf der 45-minütigen Dosierung wird allerdings noch keine Sättigung beobachtet. Noch besser ist dies zu erkennen, wenn man das Verhältnis der integralen Intensitäten von (10)- und (11)-Reflexen betrachtet, das im rechten Diagramm dargestellt ist. Zunächst wird es kleiner, erreicht dann nach ca. 6 min. ein Minimum, steigt dann kontinuierlich an und erreicht nach 45 Minuten einen Wert um 0.3. Im Vergleich hierzu besitzt eine gesättigte Lage Acetylen auf

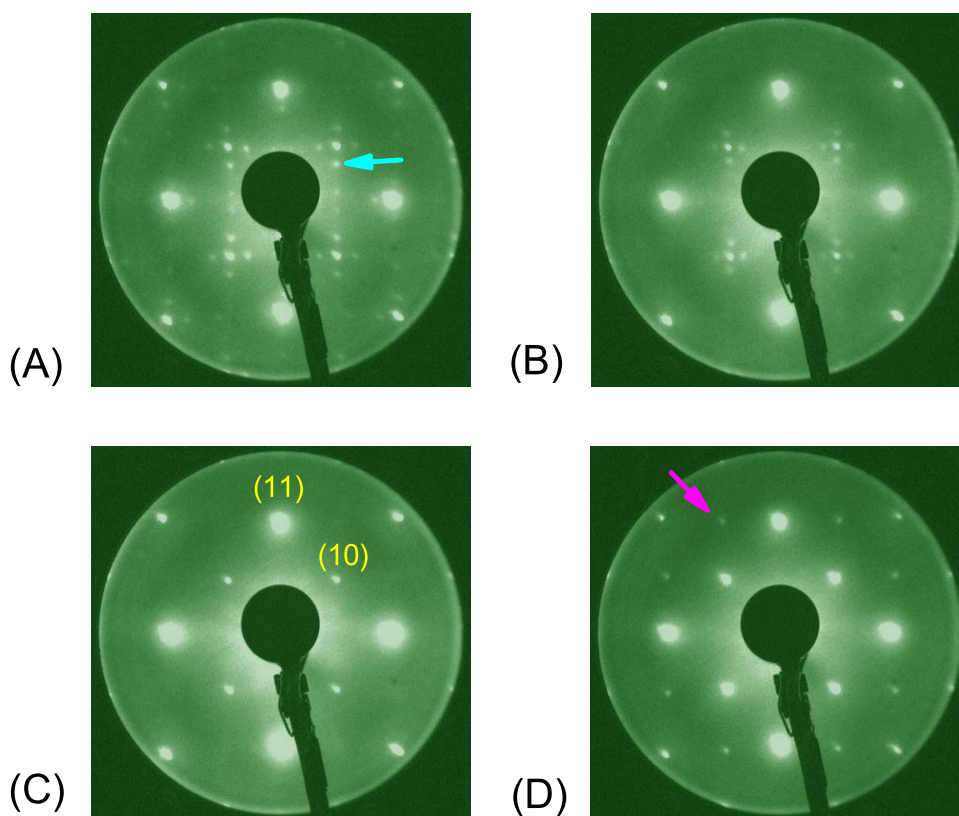


Abb. 7.47: Koadsorption von CO_2 mit Acetylen auf der $\text{KCl}(100)$ -Oberfläche. Substrattemperatur: 80 K, Partialdruck CO_2 : 1×10^{-8} mbar. Partialdruck C_2H_2 : 1×10^{-8} mbar. (A): Beugungsbild der mit CO_2 vorbelegten Substratoberfläche, konsistent mit der gesättigten 2D-Phase von CO_2 mit $(6\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie (siehe auch Abb. 7.13). (B): Beugungsbild 6 min. nach Beginn der Acetylen-Adsorption. (C): Beugungsbild nach 12 min. Acetylen-Adsorption ohne erkennbare Überstruktur. (D): Nach 45 min. Acetylen-Adsorption mit $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie, konsistent mit der Bildung von Acetylen-Inseln auf dem Substrat. Alle Beugungsbilder wurden bei einer Elektronenenergie von 96 eV aufgenommen.

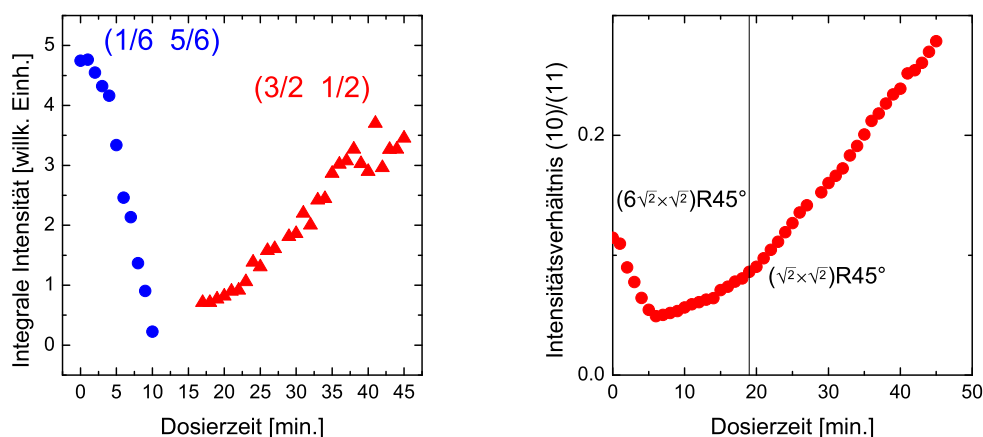


Abb. 7.48: Links: Verlauf der integralen Intensitäten von Überstrukturefflexen im System $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_2/\text{KCl}(100)$ im Verlauf der Koadsorption von CO_2 und C_2H_2 . Blaue Punkte markieren die integrale Intensität von $(\frac{1}{6} \frac{5}{6})$ -Reflexen (blauer Pfeil in Abb. 7.47A), die der $(6\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Phase des CO_2 zugeordnet werden. Rote Dreiecke markieren integrale Intensitäten von $(\frac{3}{2} \frac{1}{2})$ -Reflexen (siehe den Pfeil in Abb. 7.47D), die Adsorbatinseln des Acetylen mit $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie zugeordnet werden. Recht: Verhältnis der integralen Intensitäten von (10)- und (11)-Substratreflexen als Funktion der Dosierzeit von Acetylen.

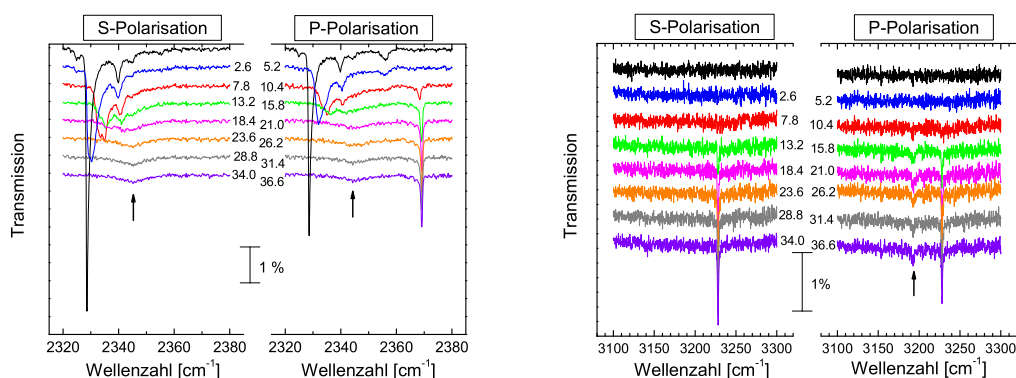


Abb. 7.49: Links: PIRS-Spektren im Bereich der ν_3 -Mode während der Koadsorption von jeweils 1×10^{-8} mbar CO_2 und C_2H_2 auf die mit der gesättigten 2D-Phase CO_2 vorbelegte $\text{KCl}(100)$ -Oberfläche. Die Zahlen geben jeweils die Dosierzeit von Acetylen in Minuten an, nach der die Spektren aufgenommen wurden. Rechts: PIRS-Spektren im Bereich der ν_3 -Mode von C_2H_2 .

KCl(100) bei derselben Elektronenenergie ein Intensitätsverhältnis dieser Reflexe von ca. 0.75. Daraus kann geschlossen werden, dass die KCl(100)-Oberfläche nach einer Dosierzeit von 45 Minuten nur teilweise mit Acetylen-Inseln belegt ist, wobei die geschätzte Bedeckung ca. 30 bis 40 % beträgt.

In einem anderen Experiment wurde die Oberfläche in gleicher Weise wie oben beschrieben präpariert, während PIRS-Spektren abwechselnd in s- und p-Polarisation aufgenommen wurden. Abb. 7.49 zeigt diese Spektren im Bereich der beiden ν_3 -Moden von CO_2 (links) und C_2H_2 (rechts). Die schwarz dargestellten Spektren zeigen das für die gesättigte 2D-Phase von CO_2 charakteristische Spektrum mit einer intensiven Absorption bei 2328.6 cm^{-1} . Im Verlauf der zusätzlichen Acetylen-Dosierung kommt es zunächst zu einer starken Verbreiterung der CO_2 -Banden und zu einer starken Blauverschiebung der Hauptbande. Nach 10 Minuten beobachtet man in p-Polarisation die Bildung einer schmalen Bande bei 2368.6 cm^{-1} , die im weiteren Verlauf intensiver wird und einer weiteren Blauverschiebung unterliegt – charakteristisch für die LO-Filmmode von kristallinem CO_2 . Im Bereich zwischen 2340 und 2350 cm^{-1} ist in s- und p-Polarisation eine äußerst breite Absorption zu sehen. Aus der Messung der integralen Absorption kann auf eine Abnahme der Bedeckung von CO_2 im Verlauf der Koadsorption mit Acetylen geschlossen werden. Nach 30 bis 40 Minuten Acetylenadsorption beträgt die integrale Absorption im Bereich der ν_3 -Mode des CO_2 nur noch ca. 15 % der Ausgangsabsorption, das A_s/A_p -Verhältnis im Bereich zwischen 2320 und 2380 cm^{-1} liegt bei eins, ist allerdings mit einer Unsicherheit von mindestens 25 % behaftet.

Im Bereich der Streckschwingung des Acetylen sind erst nach 10 Minuten Absorptionen nachweisbar: Eine Bande bildet sich bei 3228 cm^{-1} , die im weiteren Verlauf an Stärke zunimmt und aufgrund der beobachteten $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -Symmetrie im LEED-Experiment und aufgrund ihrer Frequenzlage den wachsenden Acetylen-Inseln auf der KCl(100)-Oberfläche zugeordnet werden kann. Das A_s/A_p -Verhältnis dieser Absorption ist konsistent mit parallel zur Oberfläche orientierten Molekülen. Die integralen Absorptionen betragen jedoch nach 30 Minuten nur ca. 30 % der Absorption einer gesättigten Acetylen-Lage auf KCl(100), was wiederum darauf hindeutet, dass nur etwa 30 % der Oberfläche im Verlauf der Dosierung mit Acetylen-Inseln bedeckt sind. Gekennzeichnet durch den Pfeil in Abb. 7.49 wird zusätzlich zu der Absorption bei 3228 cm^{-1} ausschließlich in p-Polarisation eine weitere, breitere Bande bei 3192.3 cm^{-1} beobachtet, die somit um mehr als 100 cm^{-1} relativ zur entsprechenden Gasphasenwellenzahl (siehe Tab. 4.6) rotverschoben ist. Das zugehörige Dipolmoment steht senkrecht auf der Oberfläche. Da diese Absorption in reinen Acetylen-Filmen nicht beobachtet wurde, liegt es nahe, sie C_2H_2 -Molekülen zuzuordnen, die mit dem CO_2 -Adsorbat

wechselwirken. Denkbar wäre, dass sie von Acetylen stammt, das auf den CO₂-Clustern adsorbiert. Allerdings ist damit nicht die starke Rotverschiebung dieser Bande zu erklären, die sich in IR-Spektren von CO₂/C₂H₂-Filmen [201] im Bereich der ν_3 -Mode des C₂H₂ nämlich nicht findet. Möglich ist ferner die Zuordnung dieser Bande zu Molekülen, die an den Rändern der Acetylen-Inseln das CO₂-Adsorbat verdrängen und dabei über Substratanionen senkrecht zur Oberfläche orientiert sind, wobei die Stabilisierung des senkrecht orientierten Acetylen-Moleküls durch Wechselwirkung mit einem CO₂-Molekül erreicht wird. Ein auf dieser Annahme basierender Strukturvorschlag wird in Abschnitt 7.4.5 wieder aufgegriffen werden.

7.4.4 Potentialrechnungen

Um zu einem besseren Verständnis der Struktur von Multilagenn Acetylen auf KCl(100) zu gelangen, wurden im Rahmen dieser Arbeit Potentialrechnungen auf der Grundlage von klassischen Paar-Potentialen durchgeführt.

Potential-Modell

In der Literatur finden sich eine Anzahl unterschiedlicher Wechselwirkungspotentiale für Acetylen [104, 133, 202–206]. Teilweise beruhen diese auf empirischen Daten, teilweise wurden sie aus *ab initio* Berechnungen gewonnen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst unterschiedliche Potentialansätze getestet. Wie auch in der Literatur diskutiert [202, 204, 206], haben diese Modelle die Eigenschaft, dass sie die Stabilität der orthorhombischen und kubischen Phase des Acetylens in der falschen Reihenfolge wiedergeben, d. h. kubisches Acetylen scheint Potentialrechnungen zufolge eine betragsmäßig höhere Bindungsenergie zu besitzen als orthorhombisches Acetylen und sollte somit entgegen dem experimentellen Befund stabiler sein. Im Hinblick auf das Vorhaben, die Struktur von Acetylen-schichten auf KCl(100) zu untersuchen, war somit davon auszugehen, dass existierende Acetylen-Potentiale, wiederum entgegen dem experimentellen Befund, Filmstrukturen mit zur Oberfläche geneigten Molekülen begünstigen und somit nicht aussagekräftig sind. In der Tat war dies etwa für die von DYKSTRA und SHULER entwickelten Potentiale [205, 206] der Fall und ebenfalls für das semiempirische Potential von MUENTER [133]. Wie weiter unten ausführlich gezeigt wird, führt auch der Potentialansatz von GARRISON und SANDLER [104] (im folgenden als M-C6-Potential bezeichnet) zu kubischem Acetylen als der stabileren der beiden Festkörperphasen. Angewendet auf Cluster und Filme auf der KCl(100)-Oberfläche führt dieses Potential allerdings zu Strukturen mit parallel

	ϵ [kJ mol ⁻¹]	σ [Å]
K ⁺	0.358	3.355
Cl ⁻	0.194	4.962
C	0.366	3.582
H	0.153	2.696

Tab. 7.14: Lennard-Jones Parameter für die Homopaare von C,H,K⁺,Cl⁻, welche zur Berechnung der Molekül-Oberflächen-Wechselwirkung verwendet wurden.

zur Oberfläche ausgerichteten Molekülen.

Das M-C6-Potential zwischen zwei Molekülen s und s' ist ein Morse-C6-Potential der Form

$$V_{MM}^{ss'} = \sum_i^5 \sum_j^5 \epsilon_{ij} \left([1 - e^{f_{ij}(r_{ij}-r)}]^2 - 1 \right) - f_6(d_{6,ij}r_{ij}) \frac{C_{6,ij}}{r_{ij}^6} + f_1(d_{1,ij}r_{ij}) \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (7.13)$$

wobei sich die Indizes i und j auf die jeweils fünf Wechselwirkungszentren der Moleküle beziehen, die mit Positionen der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome zusammenfallen. Das fünfte Wechselwirkungszentrum fällt mit dem molekularen Schwerpunkt zusammen. Die Werte für die Parameter ϵ_{ij}, f_{ij} und $C_{6,ij}$ wurden [104] entnommen, $f_6(x)$ und $f_1(x)$ sind Tang-Toennies Dämpfungsfunktionen nach Gl. 3.14. Der Parameter q_i ist eine Punktladung im Zentrum i , die für Wasserstoffe $+0.267e$, für C-Atome $-0.267e$ angenommen wird [104]. Das Zentrum im Molekülschwerpunkt trägt keine elektrische Ladung.

Die Wechselwirkungsenergie zwischen den Molekülen und der KCl(100)-Oberfläche wird durch einen elektrostatischen Term und ein Lennard-Jones 6–12 Potential zwischen den Ionen des KCl- Substrats und den Atomzentren beschrieben.

Lennard-Jones (LJ) Parameter der Homopaare ϵ_{ii} bzw. σ_{ii} von C,H,K⁺,Cl⁻ finden sich in Tabelle 7.14. die LJ-Parameter der Heteropaare wurden aus den Berthelot Summationsregeln berechnet. Die LJ-Parameter für die ionischen Spezies wurden der Arbeit von WALTHER et al. entnommen [207], die des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs basieren auf den Parametern von PARLINSKI und CHAPUIS [202] und von PICAUD [28], wobei Optimierungen hinsichtlich der experimentell ermittelten Bindungsenergie der Monolage Acetylen/KCl(100) und dem experimentell ermittelten Abstand der Moleküle zur Oberfläche vorgenommen wurden.

Die KCl(100)-Oberfläche wurde als starr angenommen, kein *Rumpling* der Oberfläche wurde berücksichtigt. Die elektrostatische Wechselwirkungsenergie eines Acetylen-Moleküls auf der KCl(100)-Oberfläche wurde mit Hilfe der Beziehung

von LENNARD-JONES und DENT berechnet (Gl. 3.18).

Ergebnisse der Potentialrechnungen: Isolierte Cluster und Bulk

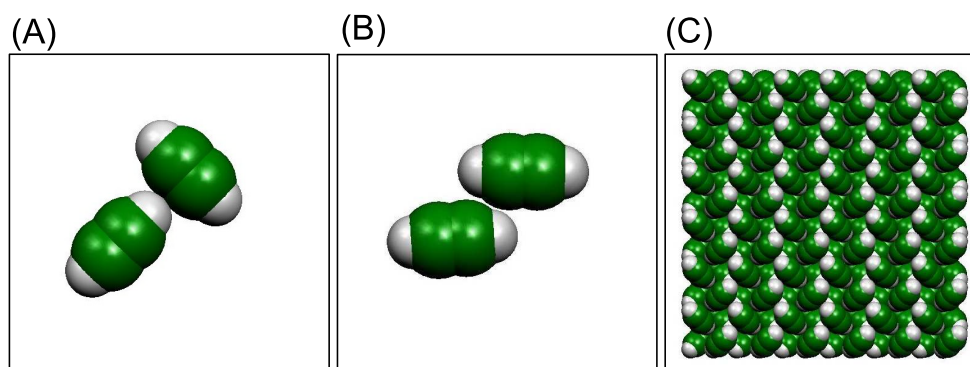


Abb. 7.50: Struktur freier Dimere und festen Acetylens aus Potentialrechnungen. A: Energetisch günstigste Konfiguration (*T-shaped*). B: *slipped-parallel* Konfiguration. C: Energetisch günstigste Festkörperstruktur (kubisch).

Ehe das oben beschriebene Potentialmodell auf Filme adsorbiert auf KCl(100)-Oberflächen angewendet wurde, wurden wie schon im Falle von CO₂ (Abschnitt 7.2.2) eine Reihe von Tests durchgeführt. Für die energetisch günstigste Struktur des Acetylen-Dimers wurde von GARRISON und SANDLER ein Gleichgewichtsabstand der Molekülschwerpunkte von 4.4 Å angegeben [104], ein Wert, der in sehr guter Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Wert von 4.404 Å ist [208]. Der im Rahmen dieser Arbeit mit dem M-C6-Potential reproduzierte Gleichgewichtsabstand der Moleküle im Dimer beträgt 4.428 Å. Die Struktur ist in Abb. 7.50 A dargestellt. Anders als beim CO₂ Dimer ist die günstigste Struktur durch eine T-förmige Orientierung der Moleküle zueinander charakterisiert. Die Wechselwirkungsenergie zwischen den Molekülen beträgt in dieser Konfiguration $-5.75 \text{ kJ mol}^{-1}$, in guter Übereinstimmung mit den in [104] tabellierten Ergebnissen von ab initio Rechnungen. In Abb. 7.50 B ist eine zweite Dimer Geometrie dargestellt (*slipped-parallel*), die ein lokales Minimum der Wechselwirkungsenergie ist, die mit $-5.64 \text{ kJ mol}^{-1}$ nur wenig über der in der T-förmigen Struktur liegt. Der Molekülabstand ist mit 4.2583 Å in der *slipped-parallel* Konfiguration etwas kleiner als in der T-förmigen.

Im Zusammenhang mit der Untersuchung von dünnen Acetylen-Filmen ist die Struktur festen Acetylens von Interesse, die mit dem M-C6 Potentialmodell bisher noch nicht untersucht worden war. Ausgehend von Startgeometrien nahe der orthorhombischen α -Phase und der kubischen β -Phase wurden zunächst die Positionen und Orientierungen der jeweils vier Moleküle der Einheitszelle optimiert, wobei die Wechselwirkung mit 1330 benachbarten Bildeinheitszellen berücksichtigt wurde. Die drei Gittervektoren der Einheitszelle wurden ebenfalls frei variiert. Die so erhaltenen optimierten Strukturdaten der orthorhombischen Phase sind in Tabelle 7.15 dargestellt und stehen in sehr guter Übereinstimmung mit Ergebnissen von Neutronenstreuexperimenten [132, 206]. Die größte Abweichung bei den Gittervektoren besteht für die c -Achse (\vec{g}_3), für die im Experiment eine Länge von 5.58 Å ermittelt wurde, während sie aus der Potentialrechnung mit 5.72 Å um 3 % zu groß ermittelt wird. Die experimentellen Azimutwinkel von $\pm 39.7^\circ$ sind um ca. 6 % kleiner als berechnet, während die Moleküle nahezu parallel zur z -Achse sind. Die gesamte Bindungsenergie beträgt $-24.3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die orthorhombische Struktur bleibt kein lokales Minimum der Energie in einer Optimierung mit einer Superzelle von $2 \times 2 \times 2$ Einheitszellen, in deren Verlauf die Moleküle aus ihrer Orientierung parallel zur c -Achse herausgedreht werden und schließlich einen Tiltwinkel von ca. $\theta = 35^\circ$ einnehmen, der für die kubische Pa3-Struktur erwartet wird. Die erhaltenen optimierten Strukturdaten der kubischen Einheitszelle sind ebenfalls in Tab. 7.15 dargestellt. Die Länge der Gittervektoren sind gegenüber dem experimentellen Wert von 6.09 Å [132, 206] um 3 % zu klein. Die Abweichungen von der exakten kubischen Symmetrie deuten möglicherweise auf eine nicht vollständig relaxierte Struktur hin, obgleich das Minimum mit einer Toleranz von $1 \times 10^{-5} \text{ kJ mol}^{-1}$ lokalisiert wurde.

Ergebnisse der Potentialrechnungen: Monomer- und Monolagen-Adsorption

In Abbildung 7.51A ist der ermittelte stabilste Adsorptionsplatz eines einzelnen Acetylen-Moleküls auf der KCl(100)-Oberfläche dargestellt. Er liegt 3.16 Å über dem K^+ Kation. Die Orientierung des Monomers ist in (100)-Richtung, d.h. in Richtung zu den nächstgelegenen Cl^- Anionen. Dieses Ergebnis weicht teilweise von früheren Potentialrechnungen ab [24], in denen mit einem Lennard-Jones Punkt-Quadrupol-Wechselwirkungspotential (LJ/PQ) eine bevorzugte Ausrichtung in (110)-Richtung gefunden wurde, wohingegen mit einem Lennard-Jones Potential und verteilten Multipolen (*distributed multipole approach*, LJ/DMA) die günstigste Ausrichtung des Monomers ebenfalls entlang (100)-Richtung ist. Abbildung 7.52 zeigt die Bindungsenergie des Monomers über dem Kation als Funktion des Abstands zur Oberfläche für die beiden Orientierungen in (100)-

*Orthorhombische Phase*Gesamtenergie: $-24.3 \text{ kJ mol}^{-1}$

Gittervektor	x [\AA]	y [\AA]	z [\AA]		
\vec{g}_1	6.05	0.01	-0.03		
\vec{g}_2	-0.03	6.20	-0.01		
\vec{g}_3	-0.05	0.02	5.72		
Basis	x [\AA]	y [\AA]	z [\AA]	θ [$^\circ$]	ϕ [$^\circ$]
Molekül 1:	0.10	0.03	0.00	0.2	42.6
Molekül 2:	3.13	3.13	-0.05	-0.2	-41.3
Molekül 3:	3.08	0.04	2.91	-0.0	42.9
Molekül 4:	0.02	3.14	2.95	0.1	-41.7

*Kubische Phase*Gesamtenergie: $-26.1 \text{ kJ mol}^{-1}$

Gittervektor [\AA]	x [\AA]	y [\AA]	z [\AA]		
\vec{g}_1	5.91	0.04	0.03		
\vec{g}_2	-0.04	5.94	0.02		
\vec{g}_3	-0.04	-0.02	5.92		
Basis	x [\AA]	y [\AA]	z [\AA]	θ [$^\circ$]	ϕ [$^\circ$]
Molekül 1:	0.01	0.22	-0.05	35.3	45.5
Molekül 2:	2.96	3.19	-0.02	-34.8	-44.6
Molekül 3:	2.96	0.22	2.93	-34.8	45.5
Molekül 4:	0.01	3.19	2.92	35.3	-44.6

Tab. 7.15: Strukturdaten des Acetylen-Festkörpers aus Potentialrechnungen mit dem M-C6-Potential [104]. Dargestellt sind die drei Gittervektoren, die mit optimiert wurden, sowie die Koordinaten der Schwerpunkte der jeweils vier Moleküle in der Basis, deren Tilt-Winkel θ sowie deren Azimutwinkel ϕ . Oben: Orthorhombische Phase aus der Optimierung einer Basiseinheitszelle. Unten: Kubische Phase aus der Optimierung einer Supereinheit aus $2 \times 2 \times 2$ Einheitszellen

bzw. (110)-Richtung. Die Minima liegen jeweils in einem Abstand von 3.11 \AA bei $-16.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (in (100)-Richtung) bzw. bei $-15.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (in (110)-Richtung). Die in [24] berichteten Bindungsenergien für ein Monomer liegen bei $-14.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ (LJ/DMA) und $-16.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ (LJ/PQ) und sind daher in etwa vergleichbar mit den Werten dieser Arbeit. Allerdings liegen die Adsorptionsplätze der in [24] berichteten Monomerstrukturen etwas höher bei 3.37 \AA (LJ/PQ) bzw. 3.32 \AA (LJ/DMA). Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für einen Platzwechsel des Monomers wurde die Bindungsenergie des Moleküls entlang der Hochsymmetrierichtungen der 2D-Substrateinheit zelle bestimmt (vergleiche auch Abb. 7.18). Als Übergangszustand für die Migration des Moleküls auf einen benachbarten Adsorptionsplatz ergibt sich die in Abb. 7.51B dargestellte Geometrie des Monomers im Muldenplatz zwischen zwei Kationen. Die Bindungsenergie beträgt an dieser Stelle -8.1 kJ mol^{-1} , das Molekül befindet sich in einer Höhe von 3.68 \AA über der Substratoberfläche und ist entlang der Verbindungsline benachbarter Anionen ausgerichtet. Somit resultiert als Aktivierungsenergie für den Platzwechsel eines Acetylen-Monomers auf der KCl(100)-Oberfläche ein Wert von $E_a = 8.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, der in etwa doppelt so groß ist wie der für ein CO_2 -Molekül ermittelte Wert. Dies deutet darauf hin, dass Acetylen auf der KCl(100)-Oberfläche eine deutlich geringere Mobilität besitzt als CO_2 .

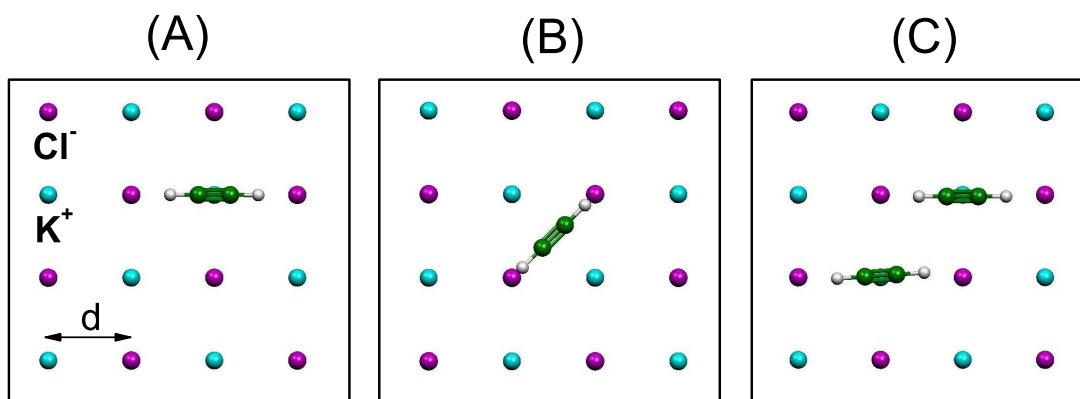


Abb. 7.51: Adsorptionsplätze von Acetylen Molekülen auf der KCl(100)-Oberfläche, bestimmt aus Potentialrechnungen. (A): Monomer-Adsorptionsplatz mit größter Bindungsenergie (siehe Abb. 7.52). (B): Übergangszustand des Monomers beim Wechsel des Adsorptionsplatzes. (C): Energetisch günstigste Struktur eines Dimers auf der KCl(100)-Oberfläche.

Lehrreich ist es ferner, die Adsorption von Acetylen-Clustern auf der KCl(100)-Oberfläche wie dem Dimer zu untersuchen. Die Dimer-Struktur mit niedrigster Bindungsenergie ist in Abb. 7.51C dargestellt. Die Moleküle sind wiederum 3.11

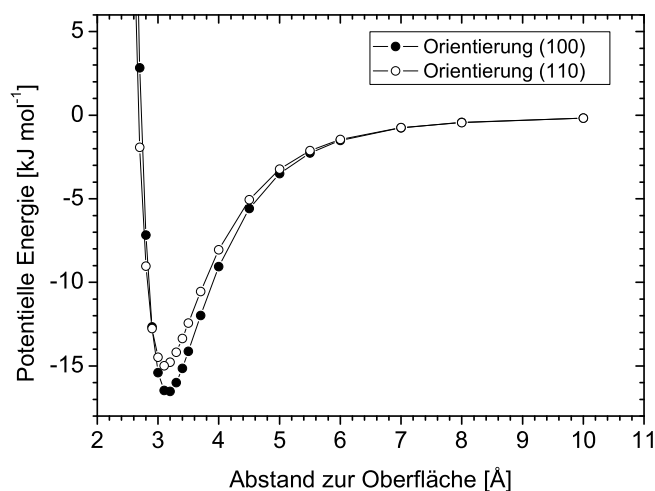


Abb. 7.52: Potentielle Energie als Funktion des Abstands zur KCl(100) Oberfläche für ein Acetylen-Monomer adsorbiert über einem K^+ Kation.

Å über der Oberfläche gebunden und parallel zu ihr entlang (100)-Richtung ausgerichtet, was wie oben gezeigt, die Wechselwirkung mit dem Substrat optimiert. Diese Struktur entspricht der *slipped parallel*-Geometrie des isolierten Acetylen Dimers, die Gesamtenergie beträgt $-19.36 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die im Falle von isolierten Molekülen energetisch günstigere *T-shaped* Dimerstruktur würde hingegen eine Ausrichtung der Moleküle entlang (110)-Richtung erfordern und ist deshalb energetisch ungünstiger. Weitere Rechnungen ergaben allerdings, dass bereits kleinere isolierte Inseln mit 8 Molekülen und mehr die experimentell ermittelte Struktur der Monolage Acetylen/KCl(100) besitzen sollten, d. h. parallele Ausrichtung zur Oberfläche mit *T-förmiger* Anordnung benachbarter Moleküle entlang der Linien, die benachbarte Kationen verbinden.

Monolage und Bilage

Zur Untersuchung der Struktur der Monolage Acetylen auf KCl(100) wurden sowohl die Gesamtenergie einer periodischen Struktur mit zwei Molekülen in einer $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Einheitszelle optimiert als auch größere Inseln ohne Beschränkung der Gittersymmetrie. In beiden Fällen waren die Ergebnisse hinsichtlich der Struktur und der Gesamtenergie identisch, woraus geschlossen werden kann, dass in Übereinstimmung mit dem Experiment die Monolage eine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Struktur mit zwei Molekülen je Einheitszelle enthält (siehe Abb. 7.53A). Die Mo-

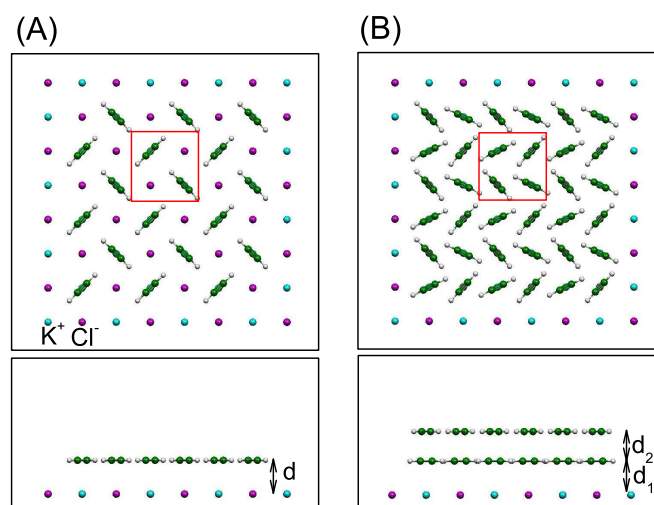


Abb. 7.53: Struktur dünner Acetylen-Adsorbatfilme auf der KCl(100)-Oberfläche aus Potentialrechnungen. A) Monolage mit $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Symmetrie. Die Einheitszelle (rot angedeutet) enthält zwei Moleküle, die $d=3.11 \text{ \AA}$ über den Kationen parallel zur Oberfläche orientiert sind. Ihre Molekülachsen schließen einen Winkel von 90° ein. B) Bilage mit $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Symmetrie. Die Basis (rot markiert) enthält vier Moleküle, die parallel zur Oberfläche orientiert sind, zwei in der ersten Lage $d_1=3.12 \text{ \AA}$ über den Kationen, zwei über den Anionen mit einem vertikalen Abstand $d_2=2.71 \text{ \AA}$ zur ersten Lage.

leküle sitzen 3.11 \AA über den K^+ Kationen und sind flach zur Oberfläche unter einem Winkel von 90.0° zueinander orientiert. Die nach Gl. 3.22 berechnete Gesamtenergie pro Molekül beträgt $-28.0 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Die optimale Struktur einer Bilage ist in Abb. 7.53B dargestellt. Die Moleküle der zweiten Lage befinden sich 5.83 \AA über den Cl^- -Anionen und sind ebenfalls parallel zur Oberfläche ausgerichtet. Die Gesamtenergie der Bilage ist mit $-26.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ etwas ungünstiger als die der Monolage.

Multilagen und Cluster

In Abschnitt 7.4.2 wurde bereits die Möglichkeit einer irregulären lateralen Orientierung von Adsorbatschichten in Multilagenfilmen erwogen. Relaxiert man die in Abb. 7.41 dargestellten Strukturmodelle mit Hilfe des M-C6/LJ-Potentials, so

	z [Å]	θ [deg]	ϕ [deg]	V_{ges} [kJ mol ⁻¹]	V_{MM} [kJ mol ⁻¹]
Monomer	3.16 (K ⁺)	0.0	0.0	-16.6	-
Dimer	3.11 (K ⁺)	0.0	2.3	-19.4	-5.6
	3.11 (K ⁺)	0.0	2.3	-19.4	-5.6
Monolage	3.11 (K ⁺)	0.0	+45.0	-28.0	-26.0
	3.11 (K ⁺)	0.0	-45.0	-28.0	-26.0
Bilage	3.12 (K ⁺)	0.0	+26.4	-32.9	-34.4
	3.12 (K ⁺)	0.0	-26.4	-32.9	-34.4
	5.83 (Cl ⁻)	0.0	+47.4	-19.5	-36.8
	5.83 (Cl ⁻)	0.0	-47.4	-19.5	-36.8

Tab. 7.16: Struktur, Molekül-Molekül-Wechselwirkungsenergie V_{MM} sowie Beitrag zur Gesamtenergie V_{ges} von Acetylen-Molekülen auf der KCl(100)-Oberfläche, berechnet mit dem M-C6/LJ-Potential für ein Monomer, ein Dimer, sowie die Monolage und die Bilage, letztere jeweils mit $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie.

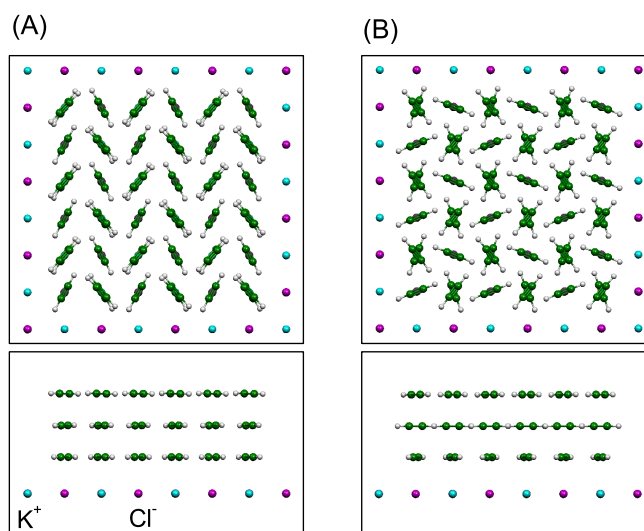


Abb. 7.54: Mit dem M-C6/LJ-Potential optimierte Strukturen von Filmen mit drei Lagen und $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie. (A): Film mit regulär orientierten Lagen (vergleiche Abb. 7.41A). Gesamtenergie -25.6 kJ mol⁻¹. (B): Film mit irregulär orientierter dritten Lage (vergleiche Abb. 7.41B). Gesamtenergie -25.7 kJ mol⁻¹.

ergeben sich die in Abb. 7.54 dargestellten Strukturen. Der in Abb. 7.54A dargestellte regulär orientierte Film mit drei Lagen besitzt eine Gesamtenergie von $-25.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, während der in Diagramm B dargestellte Film mit einer irregulär orientierten dritten Lage mit $-25.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ nahezu dieselbe Gesamtenergie besitzt. Unter diesem Gesichtspunkt ist es durchaus plausibel, dass Acetylen-Filme auf der KCl(100)-Oberfläche auch mit fehlorientierten Lagen existieren können.

Obgleich sich die Energien perfekter orthorhombischer Filmstrukturen auf der KCl(100)-Oberfläche nicht wesentlich von jenen von Filmen mit irregulär orientierten Moleküllagen unterscheiden, könnte es dennoch sein, dass kleine Inseln im Anfangsstadium des Wachstums einer neuen Moleküllage abhängig von ihrer Orientierung unterschiedlich stark an die Oberfläche gebunden sind, woraus ggf. auf ein bevorzugtes Aufwachsen einer Lage in regulärer oder irregulärer Weise geschlossen werden könnte. Um dies zu überprüfen wurde mit Hilfe von Potentialrechnungen die Struktur und Bindungsenergie einzelner C_2H_2 -Moleküle und kleiner Inseln auf einem zwei Moleküllagen dicken Film untersucht. Dazu wurde eine 5×5 Einheitszellen umfassende Superzelle der in Abb. 7.53 rechts dargestellten Doppellage relaxiert, wobei Wechselwirkungen mit den 8 benachbarten Bild-Superzellen berücksichtigt wurden. Im Zentrum dieser Superzelle wurden nacheinander die Adsorptionsplätze von einem Molekül, einem Dimer und fünf Molekülen optimiert, wobei alle Moleküle der Unterlage mitrelaxiert wurden. Die Optimierungen im Falle der Inseln mit fünf Molekülen begannen im einen Fall von der regulären, im anderen Fall von der irregulären Lagenorientierung. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in den Abbildungen 7.55(A) bis (D) dargestellt, Details zur Bindungsenergie der Moleküle finden sich in Tab. 7.17. In allen Rechnungen ergaben sich nur geringfügige Relaxationen der Moleküle in der zweiten Lage, in allen Fällen sind die Moleküle in der Adsorbatinsel nahezu flach orientiert. Die Orientierungen des Monomers und der Moleküle im Dimer entsprechen nicht derjenigen des darunterliegenden Moleküls in der ersten Lage, sondern sind nahezu entlang (010)-Richtung entsprechend der Ausrichtung des Monomers und des Dimers bei direkter Adsorption auf der KCl(100)-Oberfläche (vgl. Abb. 7.51). Zwar ist die Gesamtenergie der Struktur Doppellage + Dimer (Abb. 7.55(B)) etwas ungünstiger als die des Monomers, doch sind die Bindungsenergien der Moleküle im Dimer um mehr als 2 kJ mol^{-1} gegenüber dem Monomer abgesenkt. Die Gesamtenergien der Strukturen (C) und (D), also der regulär bzw. irregulär orientierten Pentamere, unterscheiden sich um weniger als 0.04 kJ mol^{-1} , wobei die reguläre Orientierung etwas günstiger ist. Dagegen ist die mittlere Bindungsenergie der Moleküle in der Adsorbatinsel mit irregulärer Orientierung um 0.01 kJ mol^{-1} günstiger als in der regulären Struktur, was zur Hälfte auf die stärkere Bindung des zentralen Moleküls Nr. 2 zurückzuführen ist. Generell sind die ener-

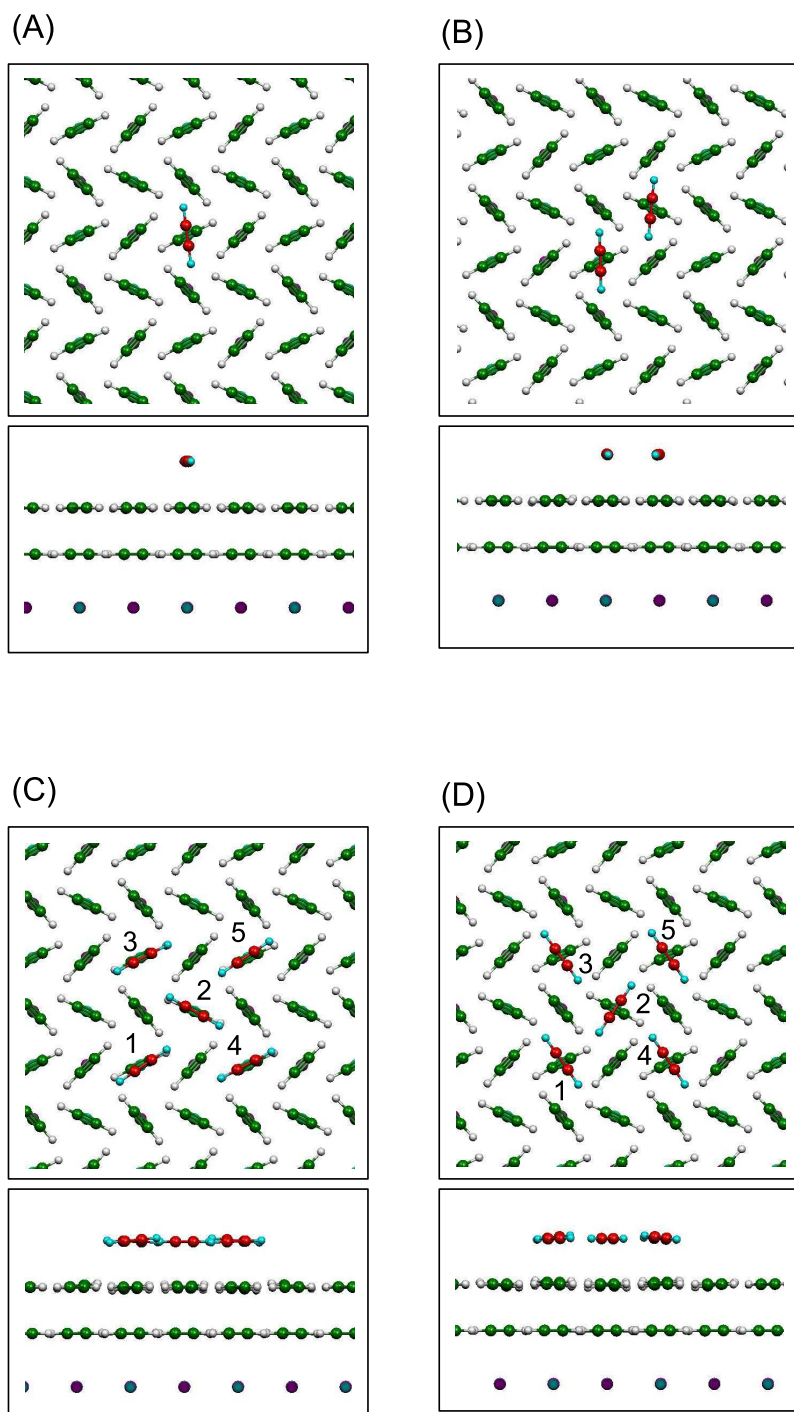


Abb. 7.55: Struktur von C_2H_2 -Clustern, adsorbiert auf einer Doppellage Acetylen auf der $KCl(100)$ -Oberfläche, optimiert in Potentialrechnungen mit dem M-C6-Potential [104]. (A): isoliertes Monomer. (B): Dimer-Konfiguration. (C): Insel aus 5 Molekülen in regulärer Orientierung zur Unterlage. (D): Insel aus 5 Molekülen in irregulärer (gekreuzter) Orientierung zur Unterlage.

getischen Unterschiede jedoch äußerst gering. Die Ursache hierfür ist wiederum in der Tatsache zu finden, dass die Stabilisierung der Struktur über die intraplanare Wechselwirkung stattfindet, während die Molekül-Molekül-Wechselwirkung mit der Unterlage von untergeordneter Bedeutung ist. Bei der Anlagerung weiterer Moleküle an eine Adsorbatinsel ist davon auszugehen, dass dies deren laterale Orientierung, ob regulär oder irregulär, nicht mehr ändert. Vom Standpunkt der Potentialrechnungen bei 0 K kann daher angenommen werden, dass regulär und irregulär orientierte Acetylen-Lagen mit der gleichen Häufigkeit auf der KCl(100)-Oberfläche vorkommen sollten.

7.4.5 Cluster Hartree-Fock Rechnungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erste quantenchemische Rechnungen zur Wechselwirkung von Acetylen-Molekülen mit der KCl(100)-Oberfläche durchgeführt.

Methode

Die Cluster Hartree-Fock Methode ist ein verbreitetes Verfahren zur Berechnung der geometrischen und elektronischen Struktur von adsorbierten Atomen und Molekülen. Sie wurde z. B. jüngst auf die Bindung eines Chlor-Atoms an einen (NaCl)₉-Cluster angewendet [164]. Standard für *Ab initio*-Systeme dieser Größe ist das HF/MP2-Level mit 6-311G(d,p)-Basissätzen. Die Grundzüge der Hartree-Fock-Methode wurde oben in Kapitel 3 bereits beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde sie auf die in Abb. 7.56 dargestellten Systeme angewendet, nämlich zweilagige (KCl)₉- bzw. (KCl)₂₅-Cluster mit einem bzw. fünf Acetylen-Molekülen. In den SCF-Rechnungen wurden alle Elektronen berücksichtigt. Dabei wurde die c_{2v} -Symmetrie der Clustergeometrien ausgenutzt, wodurch der Rechenaufwand deutlich reduziert wurde. Für Chlor bzw. für Kalium wurden die (8-6-511G)- bzw. (8-6-311G)-Basissätze von PRENCIPE et al. verwendet [92], die in Tabelle 3.1 definiert sind. Kohlenstoff- und Wasserstoffatome wurden mit 6-311G(d,p)-Basissätzen dargestellt.

Ergebnisse

Zunächst wurde die Adsorptionsgeometrie eines einzelnen Acetylen-Moleküls anhand der beiden (KCl)₉C₂H₂-Cluster in Abb. 7.56 auf dem HF- und dem HF/MP2-Level optimiert. Die Positionen der Substrat-Ionen, konsistent mit einem Nächst-nachbarabstand von 3.14 Å (vgl. Tab. 4.1), wurden dabei eingefroren. Die Ladungen der Substrat-Ionen ergeben sich in den Rechnungen zu $\pm 1e$ mit einer

Monomer auf Doppellage
Gesamtenergie: -26.06001 kJ mol⁻¹

Molekül	V_{MS} [kJ mol ⁻¹]	V_{MM} [kJ mol ⁻¹]	V_{ges} [kJ mol ⁻¹]
1	-0.32121	-6.55646	-6.87766

Dimer auf Doppellage
Gesamtenergie: -25.98641 kJ mol⁻¹

Molekül	V_{MS}	V_{MM}	V_{ges}
1	-0.32179	-9.33849	-9.66027
2	-0.32398	-9.31172	-9.63571

5 Moleküle, regulär orientiert
Gesamtenergie: -25.77356 kJ mol⁻¹

Molekül	V_{MS}	V_{MM}	V_{ges}
1	-0.31762	-9.88527	-10.20289
2	-0.32991	-17.49188	-17.82179
3	-0.32840	-9.82398	-10.15238
4	-0.32783	-9.81940	-10.14722
5	-0.31880	-9.88667	-10.20547

5 Moleküle, irregulär orientiert
Gesamtenergie: -25.76993 kJ mol⁻¹

Molekül	V_{MS}	V_{MM}	V_{ges}
1	-0.32783	-9.85179	-10.17963
2	-0.32812	-17.54192	-17.87004
3	-0.31902	-9.90668	-10.22570
4	-0.31804	-9.83620	-10.15423
5	-0.32847	-9.82637	-10.15484

Tab. 7.17: Bindungsenergien von auf einer Doppellage Acetylen adsorbier- ten Acetylen-Molekülen auf der KCl(100)-Oberfläche aus Potentialrechnungen. V_{MS} ist die Molekül-Substrat-Wechselwirkungsenergie, V_{MM} die aus dem M-C6- Potential folgende intermolekulare Wechselwirkungsenergie, V_{ges} die Gesamtener- gie. Alle Energien sind in kJ mol⁻¹ angegeben. Die jeweils angegebene Gesam- tenergie ist die Kohäsionsenergie der gesamten relaxierten Struktur, siehe dazu auch die Abb. 7.55.

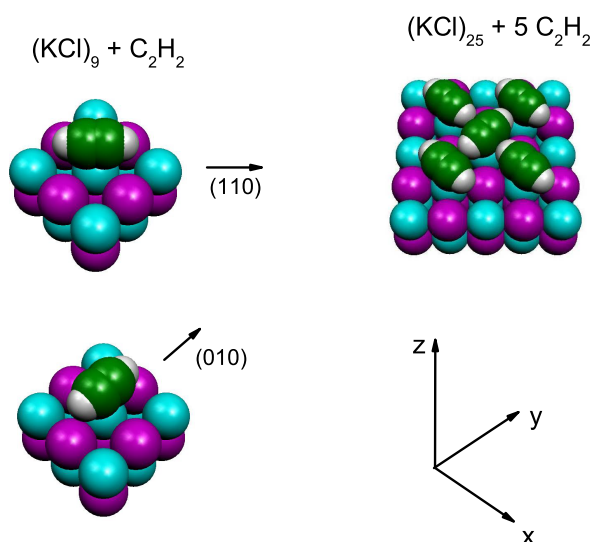


Abb. 7.56: Einige Strukturen, für die Cluster Hartree-Fock Rechnungen durchgeführt wurden. Links: Ein Acetylen-Molekül adsorbiert auf einem $(\text{KCl})_9$ -Cluster über einem K^+ -Kation (blau) mit Orientierung entlang (110)- bzw. (010)-Richtung. Rechts: Fünf Acetylen-Moleküle in T-förmiger Anordnung, adsorbiert auf einem $(\text{KCl})_{25}$ -Cluster. Alle Cluster-Geometrien gehören der Punktgruppe c_{2v} an.

	Geometrie 1		Geometrie 2	
	HF	HF/MP2	HF	HF/MP2
z [Å]	3.55	3.43	3.46	3.25
r_{CH} [Å]	1.05	1.05	1.05	1.06
r_{CC} [Å]	1.18	1.18	1.18	1.21
E_{ges} [H]	-9605.6258	-9606.1890	-9605.6268	-9606.1946

Tab. 7.18: Optimierte Struktur eines einzelnen Acetylen-Moleküls in den beiden in Abb. 7.56 dargestellten $(\text{KCl})_9\text{C}_2\text{H}_2$ Clustern. Geometrie 1 entspricht der Orientierung des Moleküls in (110)-Richtung, Geometrie 2 der Orientierung in (010)-Richtung.

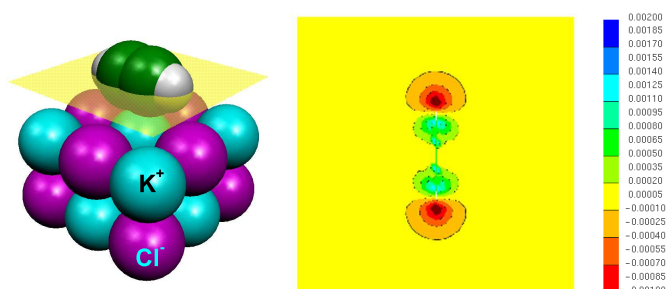


Abb. 7.57: Links: Optimierte Geometrie eines $(\text{KCl})_9\text{C}_2\text{H}_2$ -Clusters aus HF/MP2-Rechnungen. Rechts: Differenz $\Delta n(\vec{r})$ der elektronischen Dichten des gesamten Clusters, des isolierten C_2H_2 -Moleküls sowie des $(\text{KCl})_9$ -Clusters in der molekularen Ebene (siehe das linke Diagramm).

Abweichung von höchstens 1 % sowohl aus der Mulliken- als auch der Löwdin-Populationsanalyse. In Geometrie 1 ist die Achse des C_2H_2 -Moleküls parallel zur Verbindungslinie zweier benachbarter Kationen orientiert (110-Richtung), in Geometrie 2 ist sie in (010)-Richtung orientiert. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tab. 7.18 zusammengefasst. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Potentialrechnungen ist die Orientierung des Moleküls in Geometrie 2 günstiger als in Geometrie 1, in den HF-Rechnungen um ca. 1 mH (2.6 kJ mol^{-1}), in den HF/MP2-Rechnungen sogar um 6 mH (15.8 kJ mol^{-1}). Der optimale Abstand des Moleküls zur Oberfläche folgt in den HF-Rechnungen zu 3.46 \AA , bei Berücksichtigung der Elektronenkorrelation in MP2-Näherung ist das Molekül deutlich näher an die Oberfläche gebunden mit $z=3.25 \text{ \AA}$. In allen Rechnungen bleibt das Acetylen-Molekül nahezu linear mit C-C-H-Bindungswinkeln von max. 1.4° . Bindungslängen entsprechen weitgehend denen des isolierten Moleküls (siehe Tab. 3.2). Abb. 7.57 zeigt im linken Diagramm die optimierte Geometrie des Clusters (Geometrie 2) und im rechten Diagramm die Differenz der elektronischen Dichten des ganzen Clusters und der isolierten Teilsysteme Substrat ($(\text{KCl})_9$) und Adsorbat (C_2H_2), $\Delta n = n((\text{KCl})_9\text{C}_2\text{H}_2) - n((\text{KCl})_9) - n(\text{C}_2\text{H}_2)$. Offenbar kommt es bei der Bindung des Monomers an den KCl-Cluster zu einer Abnahme der elektronischen Dichte bei den Wasserstoffen und einer Zunahme an den Kohlenstoffen.

Im nächsten Schritt wurde der $(\text{KCl})_{25}(\text{C}_2\text{H}_2)_5$ -Cluster nach Abb. 7.56 optimiert, wobei die Rechnungen wegen der Größe des Systems, das insgesamt 970 Elektronen umfasst, nur noch auf dem HF-Level durchgeführt werden konnten. Unter der Nebenbedingung der c_{2v} -Symmetrie und eingefrorenen Positionen der Substrat-Ionen ergab sich für den Abstand der Adsorbat-Moleküle wieder-

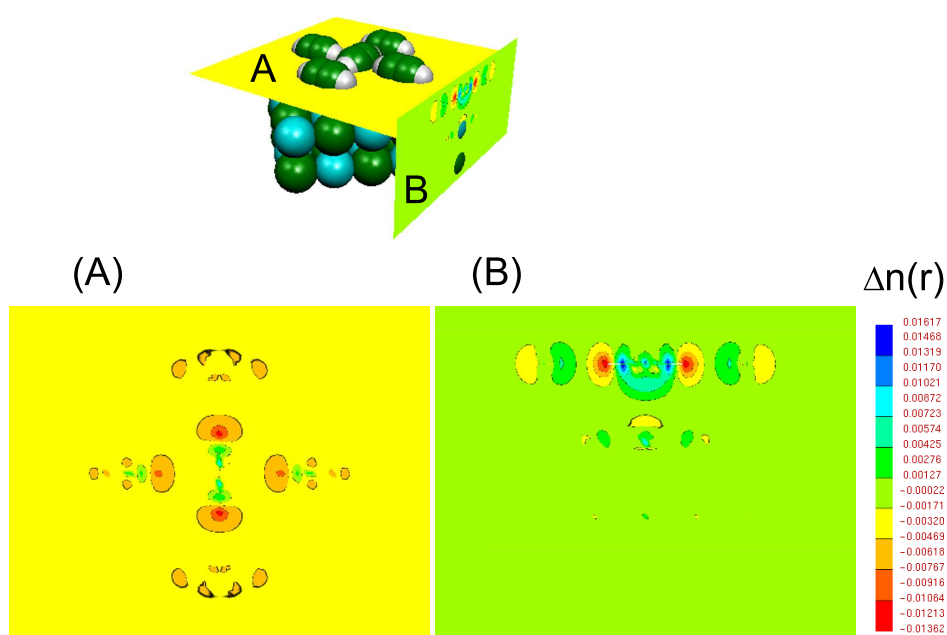


Abb. 7.58: Hartree-Fock-Rechnungen eines $(\text{KCl})_{25}(\text{C}_2\text{H}_2)_5$ -Clusters. Dargestellt ist die Differenz der elektronischen Dichten $\Delta n(\vec{r})$ des vollen *Ab initio*-Systems, des isolierten zentralen Moleküls und des Clusters ohne das zentrale Molekül (siehe Text). (A): $\Delta n(\vec{r})$ in einer Ebene parallel zur Oberfläche. (B): $\Delta n(\vec{r})$ in der seitlichen Projektion.

um ein optimaler Wert von $z = 3.55 \text{ \AA}$, in Übereinstimmung mit dem in Tab. 7.18 für Geometrie 1 erhaltenen Wert. Um Einblick in die Natur der Wechselwirkung der Moleküle mit dem Substrat einerseits und andererseits der Molekül-Molekül-Wechselwirkung zu erhalten, wurden in der optimalen Geometrie die SCF-Rechnungen jeweils für den gesamten Cluster (R1), das isolierte zentrale C_2H_2 -Molekül (R2), sowie den Cluster ohne das Zentralmolekül (R3) durchgeführt. Abb. 7.58 zeigt die Differenz der elektronischen Dichte $\Delta n = n_{R1} - n_{R2} - n_{R3}$ einerseits in der Ebene der Adsorbatmoleküle parallel zur Oberfläche sowie in seitlicher Projektion. Wie erwartet gibt es keine Hinweise auf die Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen den Monomeren oder zum Substrat. Eine genaue Analyse zeigt vielmehr, dass ein Austausch von elektronischer Dichte auf das Adsorbat nur in geringem Umfang stattfindet: Eine Mulliken-Populationsanalyse ergibt einen Transfer von 0.3 me auf das Substrat, die Löwdin-Analyse einen Austausch von 2 me in derselben Richtung. Dies zeigt, dass die Natur der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat wiederum vor allem elektrostatischer Natur ist. Deutlich erkennbar kommt es innerhalb des Zentralmoleküls zu einer Abnahme der Ladungsdichte bei den H-Atomen und einer Zunahme bei den C-Atomen. Dieses Verhalten wird zwar auch bei der Bindung eines einzelnen Moleküls an das Substrat beobachtet (siehe Abb. 7.57), allerdings ist der Effekt bei der Anwesenheit von benachbarten Molekülen deutlich stärker und kennzeichnet die Ausbildung von schwachen H-Brückenbindungen zwischen H-Atomen und C-C-Bindungen benachbarter Moleküle [136]. Derselbe Transfer findet teilweise auch in den beiden benachbarten Molekülen statt, deren H-Atome hin zur C-C-Bindung des zentralen Moleküls orientiert sind. Von den beiden anderen Molekülen wird elektronische Dichte auf das Zentralmolekül abgezogen. Die Ladungstransfers zwischen den Molekülen bewegen sich dabei in der Größenordnung weniger me . Insgesamt nimmt die Ladung im Zentralmolekül um 11 (Mulliken-Analyse) bzw. um 4 me (Löwdin-Analyse) zu.

Ogleich sich der Ladungstransfer zwischen Substrat und Adsorbat im betrachteten Fall als vergleichbar mit dem in Abschnitt 7.3.4 für $\text{CO}_2/\text{KCl}(100)$ berechneten ergibt, unterscheiden sich die Systeme $\text{C}_2\text{H}_2/\text{KCl}(100)$ und $\text{CO}_2/\text{KCl}(100)$ insofern, dass es bei letzteren zu einer Hybridisierung zwischen Adsorbat- und Substrat-Orbitalen kommt. Der Grund hierfür ist die Überschneidung der Orbitalenergien der Acetylen- π -Molekülorbitale (MO) und der Cl-3p-Atomorbitale im KCl-Cluster (siehe Abb. 7.59, linkes Diagramm). Rechts in Abb. 7.59 ist ein Hybridorbital vom Symmetriotyp A_1 (Orbitalenergie -0.4153 H) dargestellt, das aus einer Linearkombination von Cl-3p_x, -3p_y sowie Acetylen- π_z entsteht. Aufgrund der räumlichen Trennung der beteiligten Atomorbitale weist dieses MO

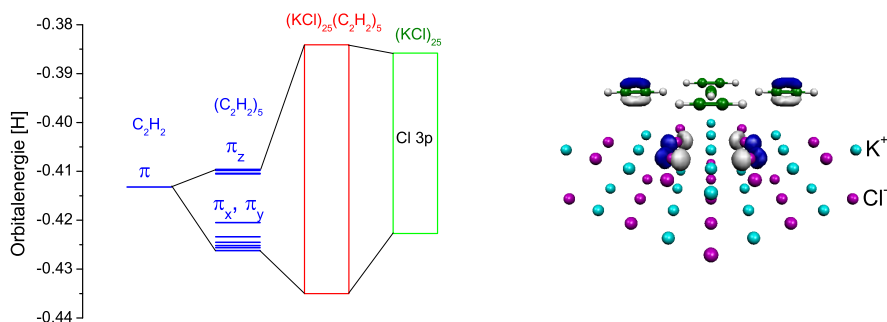


Abb. 7.59: Links: Hybridisierung von Acetylen- π -Orbitalen und Cl-3p-Orbitalen im System $(\text{KCl})_{25}(\text{C}_2\text{H}_2)_5$ aus Cluster-Hartree-Fock-Rechnungen. Rechts: Molekülorbital (Symmetrietyp A_1 , Orbitalenergie -0.4153 H), das aus einer Mischung aus $3p_x$ -, $3p_y$ -Orbitalen des Chlor sowie π_z -Orbitalen zweier Acetylen-Moleküle resultiert. Die Orbitale sind als blaue bzw. graue Oberflächen dargestellt.

jedoch keinerlei bindenden Charakter auf. Auf derartige Vermischungen der Cl- und Acetylen-Orbitale weist auch ALLOUCHE [209] in seiner Arbeit über die Wechselwirkung zwischen Acetylen und NaCl(100) hin. Er betont, dass – anders als die Chlor-Anionen – die Kationen lediglich "sterisch" die Substrat-Adsorbat-Wechselwirkung beeinflussen. Dies scheint auch für das System Acetylen/KCl zu gelten: So ist mindestens aus den Hartree-Fock-Rechnungen keinerlei Mischung der sich räumlich am nächsten kommenden Kalium- $3p_z$ -Orbitale (Orbitalenergien -1.17 H) mit den Acetylen- π -MO ableitbar, auch nicht mit deren σ -MO (Orbitalenergien -0.89 H)¹².

Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten Acetylen-Molekülen werden als Ursache für die Rotverschiebung der ν_3 -Streckschwingung bzw. den starken Anstieg der IR-Intensität dieser Mode angeführt [136]. Deswegen wurde in weiteren Rechnungen die Dynamik des $(\text{C}_2\text{H}_2)_5(\text{KCl})_{25}$ -Clusters (siehe Abb. 7.60) in harmonischer Näherung (HF-Level) untersucht, wobei die PHVA-Methode von JENSEN [96] angewendet wurde (siehe auch Abschnitt 3.1.1). Die Ergebnisse für einige innere und äußere Schwingungsmoden des zentralen Moleküls Nr. 1 sind in Tab. 7.19 zusammengefasst. Die Wellenzahlen und Intensitäten der ν_3 - und der ν_5 -Mode können direkt mit den in Tab. 3.2 angegebenen Daten (HF/6-311G(d,p))

¹²Die Ergebnisse der HF/MP2-Rechnungen für den $(\text{KCl})_9\text{C}_2\text{H}_2$ -Cluster (Tab. 7.18) deuten auf eine mögliche engere Bindung der Acetylen-Moleküle an die KCl-Oberfläche hin, ebenso der experimentelle Befund aus der Tensor-LEED-Analyse (Abschnitt 7.4.1). Inwieweit es hier zu einer größeren elektronischen Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat kommt, müssen spätere Rechnungen zeigen.

Mode	Symmetriotyp	Wellenzahl [cm^{-1}]	IR-Intensität [darks]
<i>C₂H₂</i> :			
ν_3	B ₂	3520.1	25448
$\nu_{5 }$	B ₁	905.2	10066
$\nu_{5\perp}$	A ₁	889.2	17882
Libration \perp	B ₂	29.4	3
Frustr. Transl. \perp	A ₁	73.6	9
Frustr. Transl. $ $ (x)	B ₁	103.8	135
Frustr. Transl. $ $ (y)	B ₂	105.1	145
Libration $ $	A ₂	136.7	0
<i>C₂D₂</i> :			
ν_3	B ₂	2586.8	13245
$\nu_{5 }$	B ₁	663.1	5191
$\nu_{5\perp}$	A ₁	651.1	9040
Libration \perp	B ₂	27.1	1
Frustr. Transl. \perp	A ₁	73.6	9
Frustr. Transl. $ $ (x)	B ₁	99.4	117
Frustr. Transl. $ $ (y)	B ₂	100.6	123
Libration $ $	A ₂	118.2	0

Tab. 7.19: Wellenzahlen und IR-Intensitäten einiger innerer und äußerer Schwingungsmoden des zentralen Moleküls in dem in Abb. 7.56 dargestellten $(\text{KCl})_{25}(\text{C}_2\text{H}_2)_5$ -Clusters aus Hartree-Fock-Rechnungen in harmonischer Näherung.

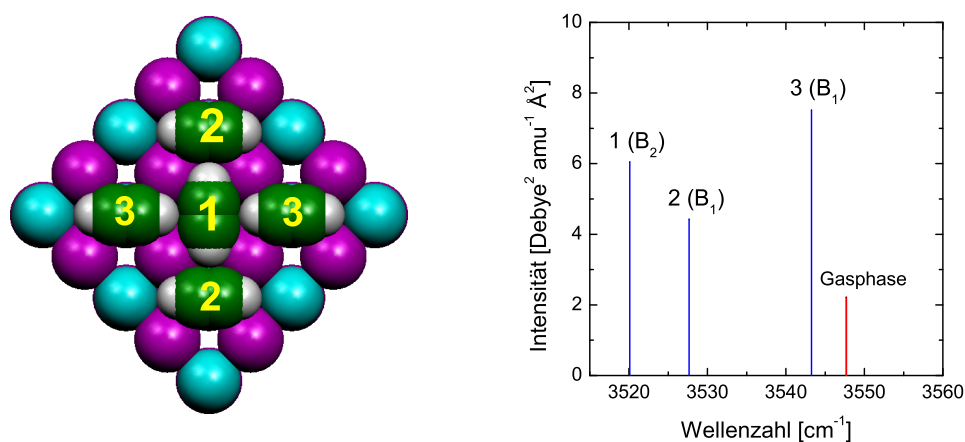


Abb. 7.60: Links: $(\text{KCl})_{25}(\text{C}_2\text{H}_2)_5$ -Cluster mit c_{2v} -Symmetrie und drei inäquivalenten Molekülen. Rechts: IR-*Stick*-Spektrum im Bereich der ν_3 -Mode von C_2H_2 aus einer HF/6-311G(d,p)-Rechnung. Schwingungskopplungen treten nur zwischen äquivalenten Molekülen auf, weshalb die IR-Absorptionen direkt den Molekülen des Clusters zugeordnet werden können (Symmetriety in Klammern).

verglichen werden. Danach kommt es zu einer Rotverschiebung der ν_3 -Mode von 27.6 cm^{-1} und einer Erhöhung der IR-Intensität um den Faktor 2.7. Im Fall des C_2D_2 beträgt die Rotverschiebung 18.1 cm^{-1} und die IR-Intensität erhöht sich um den Faktor 2.6. Für C_2H_2 zeigt das linke Diagramm in Abb. 7.60 das *Stick*-Spektrum im Bereich der ν_3 -Mode. Die den außen liegenden Molekülen Nr. 2 und Nr. 3 zugeordneten IR-Absorptionen weisen geringere Rotverschiebungen relativ zur Gasphasenwellenzahl auf.

Im Bereich der ν_5 -Biegeschwingungen kommt es zu einer Blauverschiebung und darüber hinaus zu einer Aufspaltung der in der Gasphase entarteten parallel und senkrecht polarisierten Moden. Allerdings muss bei der Interpretation der in Tab. 7.19 dargestellten Daten für die ν_5 -Mode berücksichtigt werden, dass anders als bei der ν_3 -Mode eine nicht vernachlässigbare Kopplung der Schwingungen zwischen den Molekülen vorliegt.

Im Bereich der äußeren Moden ist im Zusammenhang mit der Diskussion der I(V)-Analyse der Monolagenstruktur $\text{C}_2\text{D}_2/\text{KCl}(100)$ die Wellenzahl der Librationsmode parallel zur Oberfläche (Symmetriety A_2) von Interesse (Seite 193 f.). Im Falle von C_2H_2 ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Frequenz dieser Mode mit publizierten Werten [24].

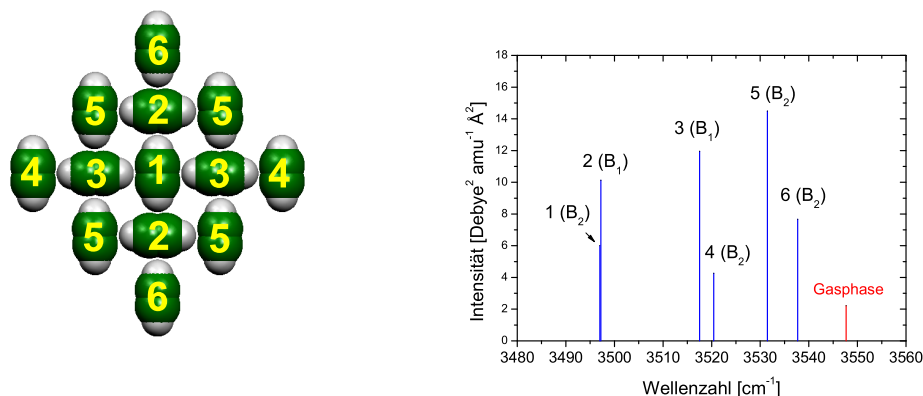


Abb. 7.61: Links: Optimierte Geometrie eines planaren $(\text{C}_2\text{H}_2)_{13}$ -Cluster mit c_{2v} -Symmetrie mit 6 inäquivalenten Molekülen. Rechts: *Stick*-Spektrum der harmonischen Frequenzen im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 von C_2H_2 aus HF/6-311G(d,p)-Rechnungen. Die IR-Absorptionen sind mit den links abgebildeten Nummern der inäquivalenten Moleküle samt Symmetrietyp bezeichnet. Eingezeichnet ist auch die IR-Absorption eines isolierten Moleküls (vgl. Tab. 3.2).

Schließlich wurde die Dynamik eines isolierten $(\text{C}_2\text{H}_2)_{13}$ -Clusters mit planarer Struktur und c_{2v} -Punktsymmetrie nach Abb. 7.61 in einer HF/(6311-G(d,p))-Rechnung untersucht. Während der Optimierung, die sich als sehr langwierig erwies, blieb die Struktur exakt planar. Der Abstand zwischen den Schwerpunkten benachbarter Moleküle ergibt sich mit 4.62 \AA um 0.2 \AA größer als der Abstand im Acetylen-Dimer [104]. Änderungen ergaben sich für die C–H-Bindungslängen der insgesamt 6 inäquivalenten Moleküle: So kommt es zu einer Verlängerung der C–H-Bindungen des zentralen Moleküls Nr. 1 sowie der Moleküle mit Nr. 2 um 0.003 \AA auf 1.057 \AA . Bei den beiden Molekülen Nr. 3 ist die dem Zentralmolekül zugewandte C–H-Bindung ebenfalls 1.057 \AA lang, während die andere C–H-Bindung 0.001 \AA kürzer ist. Die Moleküle Nr. 4 und 5 besitzen dagegen Bindungslängen der unverbrückten C–H-Bindungen von 1.055 \AA , während die unverbrückte C–H-Bindung der Moleküle Nr. 6 mit 1.054 \AA so lang ist wie die entsprechende Bindungslänge des isolierten Moleküls. Die BSSE-korrigierte Molekül-Molekül-Wechselwirkungsenergie V_{MM} folgt aus der HF-Rechnung zu $-13.9 \text{ kJ mol}^{-1}$, beträgt somit nur etwa 50 % des Wertes, der sich mit dem M-C6-Potential für ein Molekül der Monolage C_2H_2 ergibt (siehe Tab. 7.16).

Die berechneten IR-aktiven Moden des Clusters im Bereich der ν_3 -Mode sind

in Form eines *Stick*-Spektrums in Abb. 7.61 dargestellt. Schwingungskopplungen werden aufgrund der großen Frequenzunterschiede nur zwischen äquivalenten Molekülen beobachtet, weshalb die Absorptionen im Spektrum direkt den Molekülen zugeordnet werden können. Die Rotverschiebung für das zentrale Acetylen-Molekül "1" ist mit 50.7 cm^{-1} fast doppelt so groß wie in dem oben beschriebenen $(\text{C}_2\text{H}_2)_5(\text{KCl})_{25}$ -Cluster (Abb. 7.60), ist jedoch immer noch etwas kleiner als die experimentell in der Monolage beobachtete Rotverschiebung von ca. 66 cm^{-1} (vgl. Tab. 4.6 und Tab. 7.13). Dagegen ist die IR-Intensität gegenüber dem isolierten Molekül wie in der Rechnung für den $(\text{C}_2\text{H}_2)_5(\text{KCl})_{25}$ -Cluster um den Faktor 2.7 erhöht. Die Rotverschiebung der Frequenz von Molekül Nummer "2" ist praktisch identisch mit der von Molekül 1, allerdings nimmt die IR-Intensität je Molekül lediglich um den Faktor 2.3 zu. Die Rotverschiebung von Molekül Nummer "3" beträgt dagegen nur 30.2 cm^{-1} , obgleich die IR-Intensität je Molekül ebenfalls dem 2.7-fachen des Gasphasenwerts entspricht. Von besonderem Interesse sind die Werte für Molekül Nummer "5", dessen ν_3 -Absorption um den Faktor 1.6 gegenüber dem Gasphasenwert erhöht ist. Die Rotverschiebung beträgt nur 16 cm^{-1} . Dies wird unten im Zusammenhang mit der Struktur der ersten Lage Acetylen auf NaCl(100) wieder aufgegriffen werden.

Im Zusammenhang mit den Experimenten zur Koadsorption von Acetylen und CO_2 auf der KCl(100)-Oberfläche (Abschnitt 7.4.3) ist die Struktur von CO_2 - C_2H_2 -Clustern auf KCl(100) von Interesse. Waren in allen bisherigen Studien zur Adsorption von Acetylen auf KCl(100) [20, 24, 25, 39] Adsorptionsgeometrien beschrieben worden, die von parallel zur Oberfläche orientierten Molekülen ausgehen, so zeigen die IR-Spektren in Abb. 7.49 erstmals eine IR-Absorption im Bereich der ν_3 -Streckschwingung des Moleküls, die nur in p-Polarisation sichtbar und fast 100 cm^{-1} gegenüber der zugehörigen Gasphasenfrequenz rotverschoben erscheint. Da das zugehörige induzierte Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche steht, liegt es nahe, die Bande Molekülen zuzuordnen, die mit CO_2 -Molekülen in Wechselwirkung stehen und senkrecht auf der KCl(100)-Oberfläche orientiert sind. Um diese Möglichkeit näher zu untersuchen, wurde zunächst die Geometrie eines CO_2 - C_2H_2 -Clusters in einer HF/MP2/6-311G(d,p)-Rechnung optimiert, wobei eine c_{2v} -Punktsymmetrie des Clusters angenommen wurde. Sowohl Acetylen als auch CO_2 -Moleküle sind elektrische Quadrupole. Jedoch sind in CO_2 die negativen Partialladungen auf den Sauerstoffen, während die positive Partialladung in der Mitte im Kohlenstoff lokalisiert ist. Im Acetylen-Molekül ist die negative Partialladung dagegen eher in der Mitte bei den Kohlenstoffen bzw. im π -System konzentriert, während außenliegende Wasserstoffe positive Partialladungen tragen. Eine Cluster-Geometrie, die eine besonders günstige elektrostatische Wech-

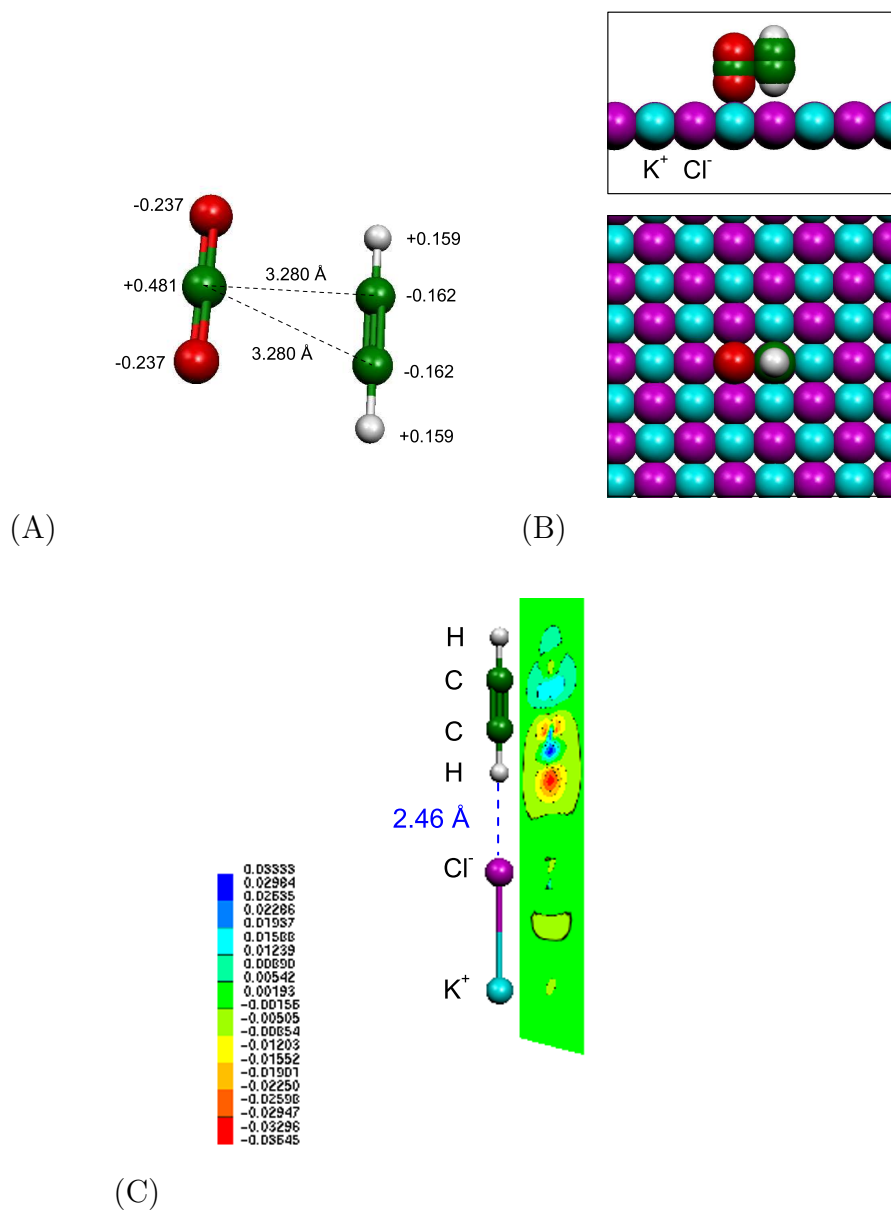


Abb. 7.62: (A): Struktur eines $C_2H_2-CO_2$ -Komplexes aus HF/MP2-Rechnungen. Die Zahlen bezeichnen Abstände und Partialladungen. (B): Mögliche Struktur eines $CO_2-C_2H_2$ -Komplexes auf der KCl(100)-Oberfläche. (C): Struktur eines Acetylen-Moleküls in Wechselwirkung mit einem KCl-Molekül.

selwirkung zwischen den beiden Molekülen impliziert, ist daher durch parallel zueinander ausgerichtete Molekülachsen charakterisiert. Die Geometrieoptimierung ergibt einen optimalen Abstand der beiden Moleküle von 3.21 Å, wobei beide Moleküle nahezu linear bleiben. Die optimale Cluster-Geometrie ist in Abb. 7.62A dargestellt. Die BSSE-korrigierte Wechselwirkungsenergie ergibt sich zu -4.6 kJ mol^{-1} und ist damit vergleichbar mit den Bindungsenergien in den Dimeren $(\text{CO}_2)_2$ sowie $(\text{C}_2\text{H}_2)_2$ [103, 104]. Darüberhinaus steht die in Abb. 7.62A dargestellte Cluster-Geometrie in guter Übereinstimmung mit spektroskopisch ermittelten Strukturdaten des $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_2$ -Komplexes von PRICHARD et al. [210], aus denen sich ein Abstand der Moleküle von 3.28 Å und eine schiefparallele Geometrie ergibt. Eine Berechnung der Schwingungsfrequenzen des Clusters ergibt für die Acetylen- ν_3 -Streckschwingung mit einem Wert von 3430 cm^{-1} nur eine geringe Rotverschiebung von 2 cm^{-1} gegenüber der Gasphasenfrequenz des isolierten Moleküls, die nach Tab. 3.2 mit derselben Methode und identischen Basisätzen zu 3432 cm^{-1} bestimmt wurde. Für die asymmetrische Streckschwingung des CO_2 -Moleküls ergibt sich keine nennenswerte Änderung der Schwingungsfrequenz, sie erfährt eine Rotverschiebung von 1 cm^{-1} .

Aufgrund der Geometrie eines isolierten $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_2$ -Clusters liegt es nahe, die in Abb. 7.62B dargestellte Adsorptionsgeometrie eines an die KCl(100)-Oberfläche gebundenen Clusters in Erwägung zu ziehen, in der das Acetylen-Molekül senkrecht über dem Cl^- -Anion und das CO_2 -Molekül senkrecht über dem K^+ -Kation orientiert ist: Der Nächstnachbarabstand zweier Kationen und Anionen auf der KCl(100)-Oberfläche entspricht mit 3.14 Å bis auf 2 % dem optimalen Abstand der Moleküle im $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_2$ -Komplex. Potentialrechnungen auf Grundlage des SAPT-s/LJ-Potentials belegen, dass die günstigste Orientierung eines CO_2 -Moleküls über einem K^+ -Kation tatsächlich senkrecht zur Oberfläche ist, wobei die Bindungsenergie $-10.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ beträgt (Punkt 1 in Abb. 7.18). Potentialrechnungen mit dem M-C6/LJ-Potential belegen für ein Acetylen-Molekül über einem Cl^- -Anion ebenfalls eine senkrechte Orientierung zur Oberfläche, wobei hier die Bindungsenergie nur -5 kJ mol^{-1} beträgt. Unter diesem Gesichtspunkt scheint die Möglichkeit eines Acetylen-Moleküls, das durch die Wechselwirkung mit einem CO_2 -Molekül in einer senkrechten Orientierung zur KCl(100)-Oberfläche stabilisiert wird, durchaus plausibel zu sein. Eine Zuordnung der Bande bei 3192 cm^{-1} in Abb. 7.49 zu Acetylen-Molekülen in einer Geometrie ähnlich der in Abb. 7.62 erfordert den Nachweis, dass letztere zu einer deutlichen Rotverschiebung der asymmetrischen Streckschwingung des Acetylen-Moleküls führt. Großangelegte Cluster-HF-Rechnungen konnten hierzu im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden, da diese aufgrund der geringen Lagesymmetrie relativ aufwendig sind. Wie die oben dargestellten Rechnungen zeigen, ist

alleine aufgrund der Wechselwirkung mit einem CO₂-Molekül nicht mit einer deutlichen Rotverschiebung der ν_3 -Mode des Acetylens zu rechnen. Jedoch ist es möglich, dass ein über einem Cl⁻-Anion senkrecht adsorbiertes Acetylen-Molekül eine Wasserstoff-Brücke zu letzterem ausbilden kann, die die Rotverschiebung der Streckschwingung induziert. Um dies zu überprüfen wurde in einer weiteren HF/MP2-Rechnung die Geometrie eines C₂H₂-Moleküls optimiert, das über das Cl⁻-Anion an ein KCl-Molekül gebunden ist, wie dies in Abb. 7.62C dargestellt ist. Der Rechnung zufolge kommt es zu einer Verlängerung der dem Anion zugewandten C–H-Bindung auf 1.074 Å, der Schwerpunkt des Acetylen-Moleküls befindet sich ca. 4.1 Å über dem Cl⁻, das eine Ladung von -1.007 *e* trägt. Ebenfalls dargestellt in der Abbildung ist die Änderung der elektronischen Dichte bei der Anlagerung, wonach es – typisch für die Ausbildung einer H-Brücke – zu einer relativen Verarmung der elektronischen Dichte am Brücken-H-Atom kommt. In einer weiteren HF/MP2-Rechnung wurden die harmonischen Schwingungsfrequenzen des Clusters berechnet. Für die ν_3 -Streckschwingung des Acetylen-Moleküls ergibt sich eine Wellenzahl von 3334 cm⁻¹. Nach Tab. 3.2 ergibt sich dagegen für das isolierte Molekül auf dem HF/MP2/6-311G(d,p)-Level eine entsprechende Wellenzahl von 3432 cm⁻¹, sodass im KCl-C₂H₂-Komplex eine Rotverschiebung der ν_3 von 98 cm⁻¹ resultiert. Gleichzeitig steigt der zugehörige Absorptionsquerschnitt im Vergleich zum isolierten Molekül um den Faktor 3.5 an. Weitere Rechnungen sind nötig, die die Adsorptionsgeometrie eines Acetylen-Kohlendioxid-Komplexes auf einem größeren KCl-Cluster untersuchen. Jedoch zeigen bereits die oben beschriebenen Rechnungen, dass für ein senkrecht über einem Anion orientiertes Acetylen-Molekül durchaus mit einer Rotverschiebung der C–H-Streckschwingung von 100 cm⁻¹ zu rechnen ist. Somit kann festgehalten werden, dass die Zuordnung der Bande bei 3192 cm⁻¹ in Abb. 7.49 zu einem senkrecht orientierten CO₂-C₂H₂-Komplex nach Abb. 7.62B durchaus plausibel ist.

7.4.6 Diskussion

Eine ausführliche Diskussion der oben dargestellten Ergebnisse für das System Acetylen-KCl(100) wird unten in Abschnitt 7.7 in Zusammenhang mit den Ergebnissen für andere Systeme erfolgen.

7.5 Das System Acetylen/NaCl(100)

In Zusammenarbeit mit CABELLO-CARTAGENA wurde die Adsorption von Acetylen auf der NaCl(100)-Oberfläche mit Hilfe von Beugung langsamer Elektronen

(LEED) und FTIR-Spektroskopie untersucht. Für die ersten Lagen Acetylen auf NaCl(100) hatten DUNN und EWING zuvor einen Strukturvorschlag gemacht [27], der auf der semiquantitativen Interpretation von PIRS-Spektren dieses Adsorbatsystems beruhte. Sie wiesen im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 des Acetylen-Moleküls ein Triplet von Absorptionen nach, von denen sie die beiden niederfrequenten Banden bei 3227.2 und 3230.2 cm^{-1} den Molekülen der ersten Lage zuordneten, während die höherfrequente Mode bei 3248.8 cm^{-1} den Molekülen der halbgefüllten zweiten Lage zugeordnet wurde. Ihr Strukturvorschlag sah eine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie dieser Bilage vor. Heliumstreuexperimente von GLEBOV [29, 30] indessen, die unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt wurden, wiesen im Bereich der 2D-Adsorption zwei geordnete Adsorbatsymmetrien nach, ein $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Gitter bei niedrigeren Bedeckungen, und eine $(7\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie bei höheren Bedeckungen. Diese Experimente führten zu alternativen Strukturvorschlägen, die für die weniger dichte, als Phase I bezeichnete Phase eine Belegung von 4 oder 5 Molekülen je Einheitszelle (effektive Bedeckung $2/3$ oder $5/6$ Monolagen) und für die dichtere Phase II Monolagenbedeckung annahmen. Ungeklärt war bisher, welchen der beiden mit HAS nachgewiesenen Überstrukturen die von DUNN et al. beschriebenen IR-Spektren zuzuordnen sind. Somit wurden im Rahmen dieser Arbeit eine Beugungsmethode (LEED) und IR-Spektroskopie miteinander kombiniert, um eine eindeutige Zuordnung von IR-Spektren zu Beugungsbildern zu ermöglichen und damit Klarheit über die verschiedenen Strukturvorschläge für das Adsorbat Acetylen auf NaCl(100) gewinnen zu können. Die folgenden experimentellen Ergebnisse sind weitgehend der Master-Arbeit von CABELLO-CARTAGENA [211] entnommen.

Die Adsorption von Acetylen mit der NaCl(100)-Oberfläche wurde ferner auch theoretisch von PICAUD et al. mit Potentialrechnungen [28] und von ALLOUCHE mit *ab initio*-Rechnungen [209] untersucht. Den Potentialrechnungen zufolge ergibt sich als stabilste Monolagenstruktur eine Adsorbatgeometrie aus zwei Molekülen in einer $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie [28]. Als wahrscheinlichste Struktur mit der im Beugungsexperiment beobachteten $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie finden die Autoren von [28] eine Struktur mit vier Molekülen je Adsorbateinheitszelle, die sich aus einem der beiden Strukturvorschläge von GLEBOV [29] für Phase I ableitet. Auch im Rahmen dieser Arbeit wurden Potentialrechnungen auf Grundlage des M-C6-Potentials von GARRISON und SANDLER [104] durchgeführt, das oben in Abschnitt 7.4.4 eingeführt wurde. Aus diesen Untersuchungen ergibt sich ein neuer Strukturvorschlag für Phase I, der mit allen experimentellen Ergebnissen in Einklang gebracht werden kann.

Die Bedeutung des Systems $\text{C}_2\text{H}_2/\text{NaCl}(100)$ liegt nicht zuletzt in seiner relativen Komplexität: Aufgrund der Gitterfehlpassung zwischen Adsorbat und Substrat

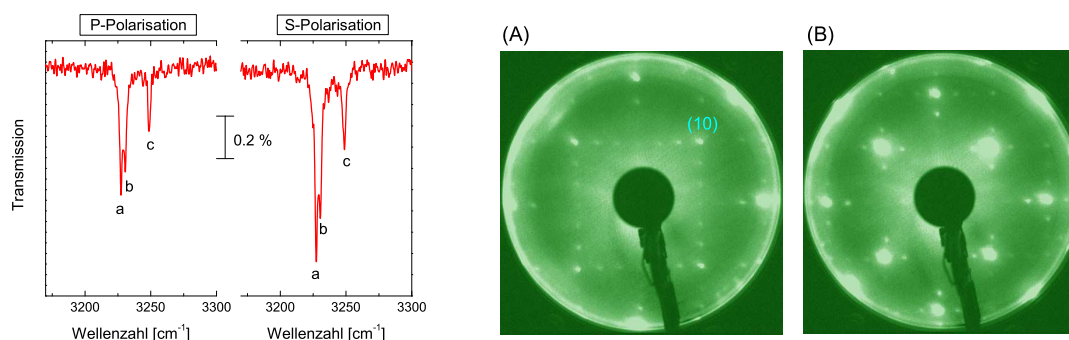


Abb. 7.63: Links: PIRS-Spektren der geordneten 2D-Phase C_2H_2 auf $NaCl(100)$, aufgenommen bei $T = 75$ K und einem Druck von 1×10^{-8} mbar. Einfallswinkel des IR-Lichts: $\beta = 45^\circ$. Rechts: Beugungsbilder der Oberfläche konsistent mit einer $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie, aufgenommen bei Elektronenenergien von 100 eV (A) und 130 eV (B).

kommt es wie im System $CO_2/KCl(100)$ zu einer Struktur mit einer vergleichsweise großen Einheitszelle und mehreren energetisch inäquivalenten Adsorptionsplätzen. Anders jedoch als im Falle des CO_2 -Moleküls hängen die infrarotoptischen Eigenschaften der Acetylen-Moleküle empfindlich von ihrer Adsorptionsgeometrie ab, insbesondere von der Zahl ihrer H-Brücken, die sie mit benachbarten Molekülen eingehen. Dies macht die Interpretation der experimentellen IR-Spektren, auf die sich alle oben erwähnten Arbeiten zu diesem System beziehen, schwieriger als im Falle von CO_2 -Filmen.

7.5.1 LEED- und PIRS-Experimente

Alle Experimente wurden in der Apparatur GÜNTHER durchgeführt. Dazu wurde ein $NaCl$ -Kristall der Firma Korth-Kristalle auf seiner Vorder- und Rückseite entlang (100)-Richtung gespalten und zügig in die UHV-Kammer eingebaut. Nach dem Ausheizen war der Basisdruck unter Messbedingungen besser als 1×10^{-10} mbar.

Abb. 7.63 zeigt im linken Diagramm ein PIRS-Spektrum, das bei einer Kristalltemperatur von 75 K und einem C_2H_2 -Partialdruck von 1×10^{-8} mbar unter einem Einfallswinkel von $\beta = 45^\circ$ aufgenommen wurde. Es zeigt drei Absorptionen a, b und c bei 3227.3 , 3230.5 bzw. 3248.7 cm^{-1} . Die Halbwertsbreiten der Peaks liegen zwischen 2 und 3 cm^{-1} , die A_s/A_p -Verhältnisse liegen zwischen 1.5 und 1.7 und deuten somit auf parallel zur Oberfläche orientierte induzierte Dipolmomente und damit parallel zur Oberfläche ausgerichtete Moleküle hin. Das in Abb. 7.63 dar-

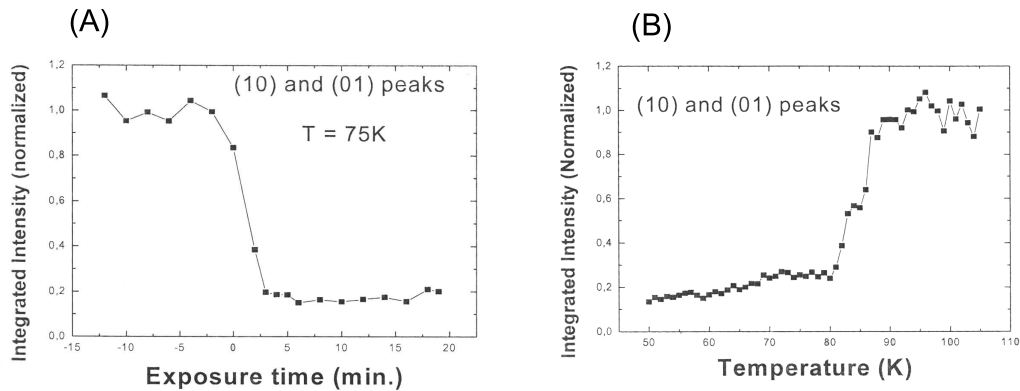


Abb. 7.64: A: Integrale Intensität der (10)-Reflexe als Funktion der Dosierzeit bei Adsorption von 1×10^{-8} mbar C_2H_2 auf die NaCl(100)-Oberfläche. Elektronenenergie: 120 eV. B: Desorption des 2D-Adsorbats von der NaCl-Oberfläche durch Erhöhen der Temperatur bei geschlossenem Gaseinlassventil. Die Abbildungen sind [211] entnommen.

gestellte Spektrenpaar ist konsistent mit den von DUNN et al. beschriebenen IR-Spektren [27]. Die integralen Absorptionen betragen in s-Polarisation $0.079 \pm 0.003 \text{ cm}^{-1}$, in p-Polarisation $0.050 \pm 0.002 \text{ cm}^{-1}$ [211]. Geht man davon aus, dass die Absorptionsquerschnitte der Moleküle in der 2D-Phase näherungsweise den Werten für die Monolage C_2H_2 auf KCl(100) entsprechen ($\sigma = 5.4 \times 10^{-17} \text{ cm}$, siehe Tab. 7.13), so ergibt eine einfache Abschätzung der Bedeckung mit Hilfe von Gl. 2.2 unter Vernachlässigung der Polarisationsabhängigkeit einen Wert von $\theta = 0.4 \pm 0.1$ Monolagen. DUNN et al. ermittelten mit der gleichen Methode eine größere Bedeckung der Oberfläche von 1.5 Monolagen [27], da sie ihrer Abschätzung einen kleineren Absorptionsquerschnitt zugrundelegten.

Ebenfalls bei einer Kristalltemperatur von 75 K wurden LEED-Experimente durchgeführt, wobei die reine NaCl(100)-Oberfläche Acetylen bei 1×10^{-8} mbar ausgesetzt wurde. Unter diesen Bedingungen wurden bereits im Verlauf von wenigen Minuten Überstruktureflexe beobachtet. Abb. 7.63 zeigt Beugungsbilder, die bei Elektronenenergien von 100 bzw. 130 eV aufgenommen wurden. Die Überstruktureflexe, die in einem weiten Energiebereich zwischen 80 und 200 eV beobachtet wurden, sind konsistent mit einer $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie des Adsorbats. Abb. 7.64 zeigt den Verlauf der integralen Intensität des (10)-Reflexes bei Gasadsorption auf die reine NaCl(100)-Oberfläche, der unter diesen Bedingungen durch

einen rapiden Rückgang der Intensität auf ca. 20 % der Ausgangsintensität im Verlauf von 2 bis 3 Minuten charakterisiert ist. Anhand des Partialdrucks von Acetylen und der Annahme eines Haftkoeffizienten von eins kann man mit Hilfe einer zu Gl. 7.2 analogen Beziehung die maximale Bedeckung abschätzen, die nach Einstellen der Sättigung der Beugungsreflexintensität in dieser Zeit erzielt werden kann. Danach ergibt sich eine maximale Bedeckung für die 2D-Phase von 0.7 ± 0.1 Monolagen oder 4 ± 1 Molekülen je Einheitszelle.

In Abb. 7.64 ist auch das Verhalten der integralen Intensität der LEED-(10)-Reflexe bei Desorption dargestellt. Bis ca. 80 K steigt die Intensität langsam, dann im Bereich zwischen ca. 82 K und 90 K stark an, konsistent mit der Desorption des Acetylen-Films. Aus der Desorptionstemperatur des Films kann die Aktivierungsenergie der Desorption E_A^{des} auf Grundlage der Redhead-Gleichung [212]

$$\frac{E_A^{des}}{RT_{des}^2} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_A^{des}}{RT_{des}}\right) \quad (7.14)$$

für eine Desorptionskinetik erster Ordnung abgeschätzt werden. E_A^{des} entspricht im Falle von physisorbierten Molekülen in guter Näherung der Adsorptionsenergie der Moleküle, A ist der Frequenzfaktor, für den häufig ein Wert von 1×10^{13} angenommen wird. Anschaulich entspricht er der Anzahl der Versuche je Sekunde, die ein Molekül unternimmt, um von der Oberfläche zu desorbieren. Näherungsweise kann man A mit den Frequenzen der äußeren Moden in Zusammenhang bringen, insbesondere der frustrierten Translation senkrecht zur Oberfläche, für die aus *ab initio*-Rechnungen im System $C_2H_2/KCl(100)$ ein Wert um 80 cm^{-1} , entsprechend einer Frequenz von 2.4×10^{12} ermittelt wurde (siehe Tab. 7.19). β ist die Heizrate, die im vorliegenden Fall 1 K min^{-1} beträgt. Für Frequenzfaktoren zwischen 1×10^{12} und 1×10^{13} ergeben sich aus der mittleren Desorptionstemperatur von 85 K Aktivierungsenergien der Desorption zwischen 23 und 25 kJ mol^{-1} . Diese Werte sind etwas kleiner als die Bindungsenergie von 27 kJ mol^{-1} , die für Acetylen-Moleküle auf der $KCl(100)$ -Oberfläche ebenfalls aus der Thermodesorption bestimmt wurde [20, 24].

7.5.2 Potentialrechnungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die intermolekulare Wechselwirkung mit dem oben beschriebenen fünf-Zentren M-C6-Potential nach Gl. 7.13 und verteilten Punktladungen behandelt, während die Substrat-Adsorbat-Wechselwirkung mit Hilfe von Lennard-Jones-Potentialen beschrieben wurde. Die Lennard-Jones-Parameter für die Wechselwirkungszentren sind den Tab. 7.4 (Na^+ und Cl^-) und

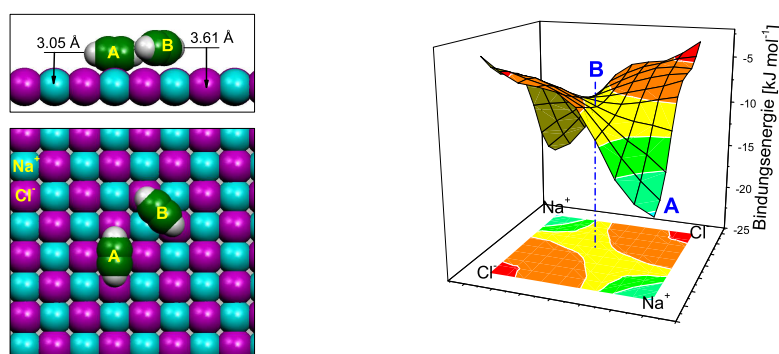


Abb. 7.65: Links: Günstigste Adsorptionsgeometrie (Molekül A) eines einzelnen Acetylen-Moleküls auf der NaCl(100)-Oberfläche, berechnet mit dem M-C6/LJ-Potential. Molekül B stellt den günstigsten Übergangszustand des Moleküls beim Wechsel des Adsorptionsplatzes dar. Rechts: Potentialoberfläche eines isolierten Acetylen-Moleküls auf der NaCl(100)-Oberfläche. Der günstigste Adsorptionsplatz (Punkt A) ergibt sich über dem Na-Ion (Bindungsenergie $-16.7 \text{ kJ mol}^{-1}$), der günstigste Migrationsweg zu einem benachbarten Adsorptionsplatz ist entlang der Verbindungslinie Na^+-Na^+ , die Aktivierungsenergie beträgt 8.5 kJ mol^{-1} .

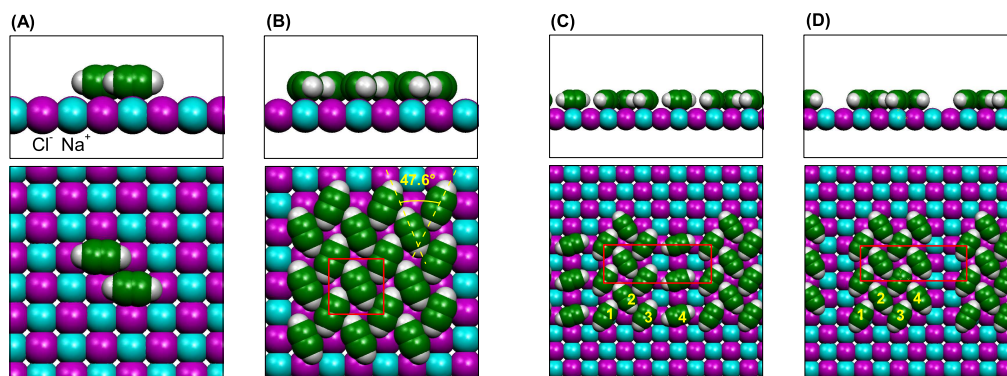


Abb. 7.66: Strukturen adsorbierter Acetylen-Moleküle auf der NaCl(100)-Oberfläche aus der Minimierung der Gesamtenergie mit dem M-C6/LJ-Potential. (A) Dimer in *slipped parallel*-Geometrie. (B) Monolage mit zwei Molekülen und $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie. Gesamtenergie: $-24.8 \text{ kJ mol}^{-1}$. (C): Struktur mit der im Experiment beobachteten $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie und vier Molekülen je Einheitszelle. Gesamtenergie: $-23.4 \text{ kJ mol}^{-1}$. (D): Struktur mit der im Experiment beobachteten $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie und vier Molekülen je Einheitszelle. Gesamtenergie: $-24.7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Rot umrandet dargestellt ist jeweils eine Einheitszelle.

7.14 (C und H) zu entnehmen. Mit ihnen ergibt sich der optimale Adsorptionsplatz eines einzelnen C_2H_2 -Moleküls auf der $NaCl(100)$ -Oberfläche 3.04 \AA über einem Na^+ -Ion, in sehr guter Übereinstimmung mit dem Abstand, den PICAUD et al. für ein Monomer angeben [28]. Die Orientierung des isolierten Moleküls ist in Abb. 7.65 dargestellt (Molekül A) und ist – wie auf der $KCl(100)$ -Oberfläche – entlang der Verbindungslinie zweier nächster Nachbarn. Die potentielle Energie ergibt sich mit $-16.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ um 1.4 kJ mol^{-1} größer als in [28] angegeben. Eine Analyse der in Abb. 7.65 dargestellten Potentialoberfläche ergibt eine Aktivierungsenergie für den Platzwechsel von 8.5 kJ mol^{-2} , wobei der Migrationsweg entlang der Verbindungslinie benachbarter Kationen liegt. Die Lage eines C_2H_2 -Monomers im Übergangszustand beim Wechsel des Adsorptionsplatzes ist als Molekül B in Abb. 7.65 dargestellt.

Die Geometrie eines Dimers ist in Abb. 7.66A dargestellt. Die beiden Moleküle sitzen über benachbarten Na^+ -Ionen und sind in einer *slipped parallel*-Geometrie entlang der Verbindungslinie Na^+-Cl^- ausgerichtet. Wie im Monomer ist die Orientierung der Moleküle parallel zur Oberfläche. Die Gesamtenergie des Dimers folgt zu $-19.4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Von besonderem Interesse sind periodische Strukturen. Zunächst wurde die Struktur einer Monolage mit $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie mit der Powell-Methode optimiert. Die günstigste Struktur mit einer Gesamtenergie von $-24.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ist in Abb. 7.66B dargestellt. Sie kann mit der Struktur der Monolage Acetylen auf $KCl(100)$ verglichen werden, in der die Achsen benachbarter Moleküle einen Winkel von 90° einschließen. Da die Gitterkonstante von $NaCl(100)$ um 10 % kleiner ist als die der $KCl(100)$ -Oberfläche, wird die Adsorbatstruktur auf der $NaCl(100)$ -Oberfläche *gestaucht*, um die Fehlanpassung zu kompensieren. Benachbarte Moleküle schließen infolgedessen nur noch einen Winkel von 47.6° ein.

Im LEED-Experiment wurde eine $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie der ersten Lage Acetylen auf $NaCl(100)$ beobachtet, wobei eine Abschätzung der Bedeckung auf eine effektive Belegung von weniger als einer Monolage schließen lässt. GLEBOV macht in [29] zwei Strukturvorschläge für diese Adsorbatphase. Der von ihm letztlich favorisierte Vorschlag sieht vier Moleküle je Adsorbateinheit vor, wobei drei Moleküle in T-förmiger Struktur angeordnet sind und ein Molekül nahezu isoliert bleibt. Die Optimierung dieser Struktur führt zu einer Adsorptionsgeometrie, die in Abb. 7.66C dargestellt ist. Die berechnete Gesamtenergie ist mit $-23.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ deutlich größer als die der Monolage, wobei die potentielle Energie des isolierten Molekül Nr. 4 aufgrund der schwächeren Molekül-Molekül-Wechselwirkung um ca. 10 kJ mol^{-1} ungünstiger ist als die der anderen Moleküle. Zwar bleibt die Struktur in Abb. 7.66C ein Minimum der Gesamtenergie, wenn

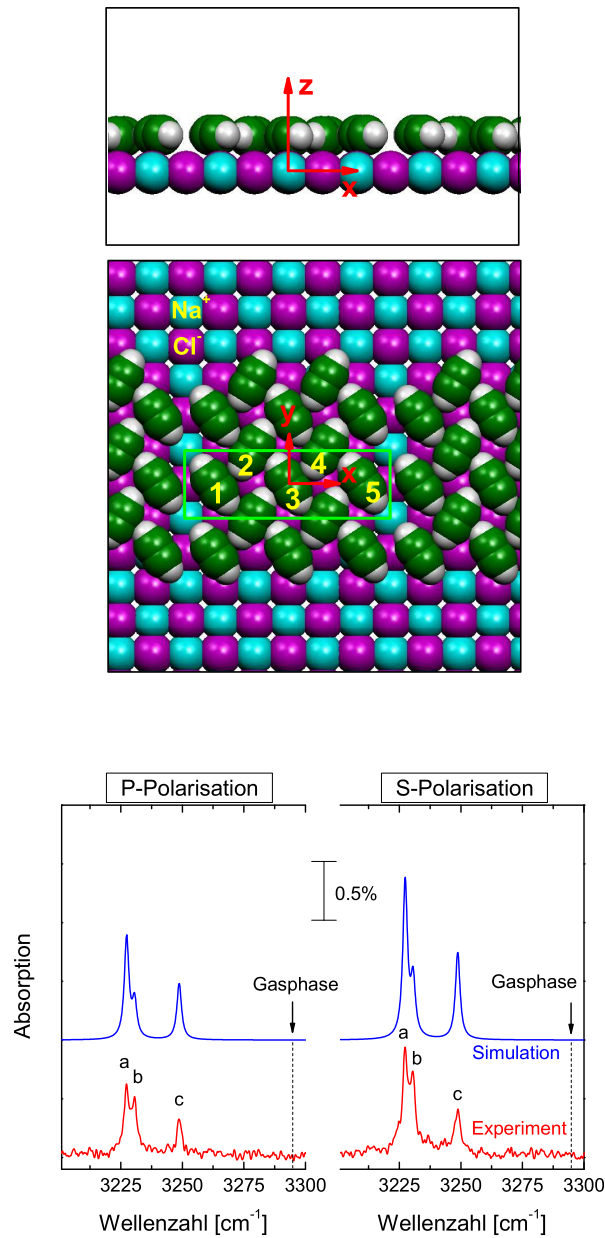


Abb. 7.67: Oben: Adsorbatstruktur mit der im Experiment beobachteten $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie und fünf Molekülen je Einheitszelle. Gesamtenergie: $-25.2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Grün umrandet dargestellt ist eine Einheitszelle. Unten: Mit dem Exzitonmodell und den in Tab. 7.21 angegebenen Parametern berechnete IR-Spektren für die oben dargestellte Struktur im Vergleich mit den Abb. 7.63 entnommenen experimentellen IR-Spektren.

Molekül	1	2	3	4	5
<i>Struktur:</i>					
x [Å]	-6.07	-2.98	-0.00	2.98	6.06
y [Å]	-0.07	2.78	-0.00	2.82	0.07
z [Å]	3.07	2.95	2.93	2.95	3.06
θ [°]	-0.2	0.1	0.0	-0.2	0.1
ϕ [°]	-55.8	58.5	-58.9	58.6	-56.0
<i>Wechselwirkung:</i>					
V_{MS} [kJ mol ⁻¹]	-13.5	-15.7	-16.2	-15.8	-13.5
V_{MM} [kJ mol ⁻¹]	-16.7	-23.3	-22.5	-23.3	-16.7
V_{ads} [kJ mol ⁻¹]	-30.2	-39.0	-38.7	-39.1	-30.2

Tab. 7.20: Struktur und Wechselwirkungsenergien der fünf inäquivalenten Moleküle in der in Abb. 7.67 dargestellten Adsorbatstruktur mit $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie. Die strukturellen Daten beziehen sich auf das in der Abbildung eingezeichnete Koordinatensystem. Der Azimutwinkel ϕ wird relativ zur langen Kante der grün eingezeichneten Einheitszelle gemessen, die Neigungswinkel θ relativ zur Oberfläche. V_{MS} ist die Molekül-Substrat-Wechselwirkungsenergie inklusive der Induktionsenergie, V_{MM} der Anteil der Molekül-Molekül-Wechselwirkung an der in Gl. 3.23 definierten Adsorptionsenergie eines Moleküls.

man die Optimierung in einer größeren Einheitszelle durchführt, doch stellt die Struktur lediglich ein lokales Minimum dar: Durch Anlagerung von Molekül Nr. 4 an Molekül Nr. 3 erhält man eine Struktur, die in Abb. 7.66D dargestellt ist. Mit -24.7 kJ mol⁻¹ ist sie fast genauso stabil wie die Monolage in Abb. 7.66B. Wie in allen anderen Strukturen ergibt sich eine parallele Ausrichtung der Moleküle relativ zur Oberfläche, in Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten A_s/A_p -Verhältnissen in den IR-Spektren.

Der zweite Strukturvorschlag von GLEBOV, der sich nur in [29], nicht in [28, 30] findet, geht von fünf Molekülen je Adsorbateinheitszelle aus. Die daraus resultierende optimierte Struktur ist in Abb. 7.67 dargestellt und ist mit einer Gesamtenergie von -25.2 kJ mol⁻¹ die stabilste unter allen getesteten Adsorptionsgeometrien und um 1.8 kJ mol⁻¹ günstiger als die Struktur in Diagramm C. Die Daten dieser Struktur sind ferner in Tab. 7.20 zusammengefasst. Danach sind die Moleküle Nr. 1 und 5 um ca. 9 kJ mol⁻¹ schwächer gebunden als die Moleküle Nr. 2 bis 4 – die Adsorptionsenergie der ersteren beträgt danach bei 0 K etwa 30 kJ mol⁻¹. Alle Moleküle außer Molekül Nr. 3 sind in x-Richtung um 0.2 Å (Molekül Nr. 2 und 4) bzw. 0.4 Å (Molekül Nr. 1 und 5) relativ zu den Na⁺-Ionen lateral verschoben, wodurch die Gitterfehlانpassung kompensiert wird.

7.5.3 Spektrensimulation

Die Interpretation der in IR-Experimenten beobachteten Triplet-Struktur im Bereich der ν_3 -Mode (vgl. Abb. 7.63 und die Spektren in [27]) ist in allen bisherigen Arbeiten über das System Acetylen/NaCl(100) [27–30] ausschlaggebend für die jeweiligen Strukturvorschläge gewesen. DUNN und EWING gingen von einer Bedeckung im Bereich der 2D-Phase von 1.5 Monolagen und einer $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie aus¹³ und wiesen die beiden niederfrequenten Banden a und b bei 3227.3 bzw. 3230.5 cm^{-1} den beiden Molekülen in der ersten Lage ihrer vorgeschlagenen Struktur zu, während die hochfrequente Absorption c bei 3248.7 cm^{-1} einem dritten Molekül in der zweiten, halbgefüllten Lage zugewiesen wurde, das keine H-Brücken zu benachbarten Molekülen ausbilden kann, weshalb die C–H-Streckschwingung dieses Moleküls weit weniger gegenüber der Gasphasenfrequenz des C_2H_2 -Moleküls von 3294.8 cm^{-1} (siehe Tab. 4.6) rotverschoben ist.

In ähnlicher Weise argumentieren GLEBOV et al. [28–30] bei der Diskussion ihres Strukturvorschlages für die 2D-Phase mit $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie. Eine der in Abb. 7.66C analoge Adsorbatstruktur besitzt ebenfalls ein relativ isoliertes Molekül, dem infolgedessen die hochfrequente Absorption c in den IR-Spektren zugeordnet werden kann, während die Moleküle 1-3 verbrückt sind. Ihnen wird das niederfrequente Dublett a und b zugewiesen. Die Tatsache, dass eine der in Abb. 7.67 analoge Struktur mit fünf verbrückten Molekülen je Adsorbateinheit zelle *kein* isoliertes Molekül aufweist, gibt letztlich den Ausschlag, die Struktur in Abb. 7.66C als wahrscheinlichste Adsorptionsgeometrie anzusehen. GLEBOV argumentiert, dass die zu erwartenden Aufspaltungen im Bereich der C–H-Streckschwingung für eine Struktur wie in Abb. 7.67 zu klein wären um im Experiment aufgelöst zu werden, da alle Moleküle auf energetisch nahezu äquivalenten Plätzen sitzen. Diese Annahme ist jedoch im Lichte des in Abb. 7.61 dargestellten, aus HF/6-311G(d,p)-Rechnungen folgenden *Stickspektrums* eines planaren $(\text{C}_2\text{H}_2)_{13}$ -Clusters in Zweifel zu ziehen. Danach ergibt sich eine signifikante Aufspaltung zwischen der ν_3 -Mode des vierfachverbrückten zentralen Moleküls 1 und der des zweifach-verbrückten Randmoleküls 5 von ca. 35 cm^{-1} . Dieses Verhalten ist nicht überraschend, wenn man es beispielweise mit den infrarotoptischen Eigenschaften von kleinen H_2O -Clustern vergleicht, in denen die Rotverschiebungen der O–H-Streckschwingungen ebenfalls deutlich vom Grad der Verbrückung der Moleküle abhängen [213]. Die Moleküle Nr. 1 und Nr. 5 in Abb. 7.67 sind wie das Molekül Nr. 5 in Abb. 7.61 zweifach verbrückt. Dagegen sind die Moleküle Nr. 2, 3 und 4 vierfach verbrückt, weshalb angenommen werden kann, dass sich

¹³Die HAS-Experimente, die andere Gittersymmetrien als eine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ zeigten, wurden erst nach der Arbeit von DUNN und EWING durchgeführt.

Molekül	$\tilde{\nu}_0$ [cm] ⁻¹	α_{vib} [Å ³]
1,5	3249.2	0.0563
2,4	3229.2	0.0809
3	3229.2	0.0950

$\Delta\tilde{\nu}=2.0$ cm⁻¹
 $\beta = 45^\circ$

Tab. 7.21: Optische Parameter, wie sie für die Simulation der in Abb. 7.67 blau dargestellten IR-Spektren eingesetzt wurden. Ebenfalls zu entnehmen ist die angenommene Linienbreite $\Delta\tilde{\nu}$ sowie der Einfallswinkel β des IR-Lichts.

die Singleton-Frequenzen der Moleküle 2, 3 und 4 sowie der Moleküle Nr. 1 und 5 signifikant unterscheiden.

Da die in Abb. 7.67 dargestellte Struktur den Potentialrechnungen zufolge die stabilste Struktur mit der im Experiment beobachteten ($3\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°-Symmetrie darstellt, konzentrieren sich die im folgenden vorgestellten Spektrensimulationen auf diese Adsorbatgeometrie. In Abb. 7.67 sind im linken Diagramm blau simulierte IR-Spektren dargestellt, die mit dieser Adsorptionsgeometrie mit Hilfe des Exzitonen-Modells der dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung (Abschnitt 6.3.2) berechnet wurden. Der Satz der optischen Parameter für die fünf Moleküle ist in Tab. 7.21 dargestellt. Dieser Parametersatz basiert auf folgenden Annahmen und Anpassungen: Für die doppeltverbrückten Moleküle wurde angenommen, dass ihre Schwingungspolarisierbarkeiten gegenüber dem Wert für Molekül 3 um ca. 40 % reduziert sind, jene der Moleküle 2 und 4 um ca. 15 %. Die Schwingungspolarisierbarkeit des mittleren Moleküls von 0.095 Å³ wurde so gewählt, dass die experimentell beobachtete Aufspaltung der beiden niederfrequenten Absorptionen a und b möglichst gut reproduziert wird. Die Singletonfrequenzen wurden so gewählt, dass die simulierte Absorptionen gut mit den im Experiment beobachteten Absorptionen übereinstimmen.

Da die Adsorbatstruktur in Abb. 7.67 $S = 5$ translatorisch inäquivalente Moleküle besitzt, ergeben sich aus dem Exzitonen-Modell auch fünf unterschiedliche Eigenvektoren für die Besetzungszahlparameter c_s in Gl. 6.49. Daher mag es zunächst überraschen, dass das simulierte Spektrum – wie im Experiment beobachtet – nur drei intensive Absorptionen aufweist. Die fünf Eigenvektoren sind in Tab. 7.22 wiedergegeben sowie in Abb. 7.68 dargestellt. Danach wird die im Experiment beobachtete Absorption a dem Exziton $s = 1$ zugeordnet, das nahezu vollständig auf die inneren Moleküle 2, 3 und 4 lokalisiert ist. Relativ zu Molekül Nr. 3 schwingen die beiden Moleküle Nr. 2 und 4 außer Phase, sodass

Exziton	s=1	s=2	s=3	s=4	s=5
Wellenzahl [cm^{-1}]	3227.4	3229.5	3230.6	3248.7	3249.8
A_p [cm^{-1}]	0.031	$<10^{-6}$	0.011	0.017	$<10^{-6}$
A_s [cm^{-1}]	0.047	$<10^{-6}$	0.017	0.026	$<10^{-6}$
Eigenvektor					
c_1	0.014334	0.038006	0.013071	0.706643	0.706283
c_2	-0.527815	0.707781	0.468021	0.001515	-0.037553
c_3	0.663793	0.000849	0.747412	-0.027450	0.000114
c_4	-0.529517	-0.704407	0.471140	0.001909	0.038023
c_5	0.014006	-0.037567	0.013678	0.707034	-0.705910
<i>Experiment</i> [211]					
Wellenzahl [cm^{-1}]	3227.3 (a)	-	3230.5 (b)	3248.7 (c)	-
A_p [cm^{-1}]	0.020	-	0.018	0.012	-
A_s [cm^{-1}]	0.034	-	0.026	0.019	-

Tab. 7.22: Berechnete Schwingungsexzitonen der in Abb. 7.67 dargestellten Adsorbatstruktur im Vergleich zu experimentellen Daten, die [211] entnommen sind.

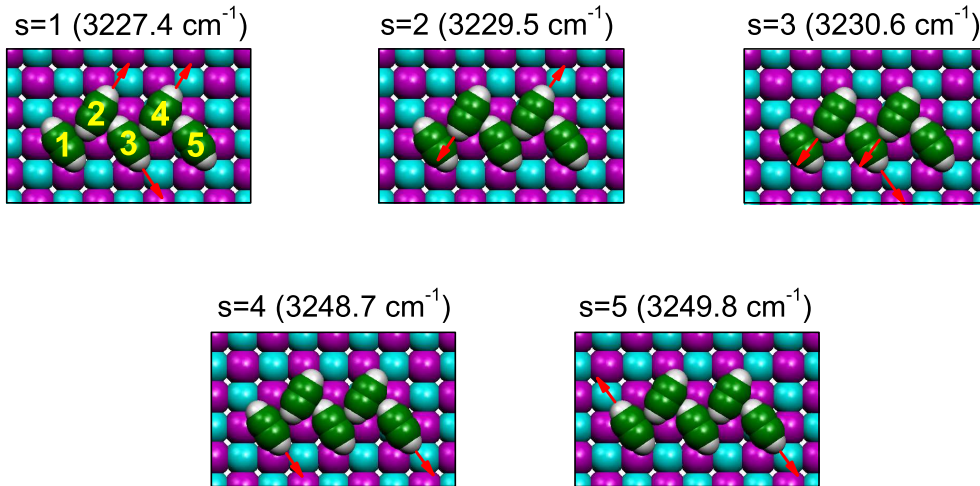


Abb. 7.68: Graphische Darstellung der in Tab. 7.22 beschriebenen Schwingungsexzitonen der in Abb. 7.67 dargestellten Adsorbatstruktur mit $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie und fünf Molekülen je Einheitszelle.

das resultierende induzierte Dipolmoment in etwa parallel zur langen Kante der Einheitszelle gerichtet ist. Exziton $s = 2$ stellt eine außer-Phase-Schwingung der beiden Moleküle Nr. 2 und 4 dar, deren induzierte Dipolmomente sich kompensieren, sodass die Anregung *de facto* IR-inaktiv ist. Exziton $s = 3$ wird Absorption b zugeordnet und stellt eine in-Phase Schwingung der Moleküle Nr. 2, 3 und 4 dar, deren induziertes Dipolmoment in etwa parallel zur kurzen Kante der Einheitszelle gerichtet ist. Exziton $s = 4$ ist fast zu 100 % auf die Moleküle Nr. 1 und 5 konzentriert, in der die beiden Moleküle gleichphasig schwingen. Diese Anregung wird der im Experiment beobachteten hochfrequenten Absorption c zugeordnet. Dagegen schwingen die beiden Moleküle in Exziton $s = 5$ gegenphasig, sodass die Mode IR-inaktiv ist.

Im Vergleich mit den experimentellen Daten ergibt sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung hinsichtlich der gesamten integralen Absorption, die sich aus der Rechnung ca. 16 % zu groß ergibt. Die berechnete IR-Absorption der niederfrequenten Bande a ist zu groß, jene von Bande b zu klein. Dagegen ergibt sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung hinsichtlich der relativen integralen Absorptionen zwischen Peak c im Vergleich zu den Absorptionen a und b: Der Spektrenentfaltung zufolge besitzt Bande c im experimentellen Spektrum in Abb. 7.67 eine größere Halbwertsbreite von $\Delta\tilde{\nu} = 3 \text{ cm}^{-1}$ im Vergleich zu den Breiten der Peaks a und b von 2 cm^{-1} , daher täuschen die relativen Peakhöhen.

7.5.4 Diskussion

Im Zuge der Untersuchungen zur Adsorption von Acetylen auf NaCl(100) wurden sowohl LEED- als auch IR-Experimente am gleichen Kristall unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Sie erlauben erstmals eine Zuordnung des bereits von DUNN und EWING beschriebenen Banden-Triplets (Abb. 7.63) im Bereich der ν_3 -Mode zu einer $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Gittersymmetrie der Adsorbatstruktur, die erstmals in HAS-Experimenten beobachtet worden war [30]. Relativ zur Gasphasenwellenzahl der ν_3 -Mode (Tab. 4.6) sind die Absorptionen a, b und c 67.6, 64.3 bzw. 46.1 cm^{-1} rotverschoben. Während für die Aufspaltung der beiden niederfrequenten Banden a und b Dipol-Dipol-Kopplung verantwortlich ist [27], weist die hochfrequente Absorption c auf die Existenz zweier energetisch inäquivalenter Adsorptionsplätze in der Filmstruktur hin. Wie oben bereits diskutiert, führte dieser Befund zu unterschiedlichen Strukturvorschlägen für Phase I.

Strukturoptimierungen auf Grundlage von Potentialmodellen hoher Qualität stellen derzeit die zuverlässigste theoretische Methode zur Bestimmung von Adsorbatstrukturen mit großen Einheitszellen dar [28]. Das im Rahmen dieser Ar-

beit verwendete M-C6/LJ-Potentialmodell ergibt für ein isoliertes Monomer eine um weniger als 10 % reduzierte Molekül-Substrat-Wechselwirkung im Vergleich zu [28], führt jedoch zu der gleichen Geometrie für den Adsorptionsplatz, wonach das Monomer ca. 3 Å über dem Na⁺-Ion parallel zur Oberfläche gebunden ist (Abb. 7.65). Seine Molekülachse ist – entgegen den Ergebnissen der *ab initio*-Rechnungen von ALLOUCHE [209], jedoch in Übereinstimmung mit den HF- und HF/MP2-Rechnungen am verwandten System C₂H₂/KCl (Tab. 7.18) – entlang der Verbindungslinie benachbarter Na⁺- und Cl⁻-Ionen. Die Energiebarriere zwischen benachbarten Adsorptionsplätzen ergibt sich mit $E_a=8.5$ kJ mol⁻¹ genau so groß wie auf der KCl(100)-Oberfläche. Auch für periodische Strukturen, in denen die Modellierung der Molekül-Molekül-Wechselwirkung an Bedeutung gewinnt, ergeben sich zunächst ähnliche Resultate: In Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund sind die optimierten Adsorbatstrukturen durch parallel zur Oberfläche orientierte Moleküle charakterisiert. Trotz der Gitterfehlpassung in der Größenordnung von 10 % ist die $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ eine der stabilsten Strukturen (Abb. 7.66B). Die Gitterfehlpassung kann jedoch nur durch eine laterale Umorientierung der Moleküle kompensiert werden. Als stabilste Struktur (0.4 kJ mol⁻¹ günstiger als die Monolage) ergibt sich mit dem M-C6/LJ-Potentialmodell jedoch eine Struktur mit $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie, die fünf Moleküle je Adsorbateinheit zelle enthält (Abb. 7.67). Durch die etwas geringere effektive Bedeckung (83 % einer Monolage) kann die Spannung in der Adsorbatstruktur nun auch durch eine leichte laterale Versetzung der Moleküle reduziert werden. Gleichzeitig besitzt jedes Molekül mindestens zwei nächste Nachbarn. Der Vergleich der Gesamtenergien der Strukturen in den Abbildungen 7.66C und D zeigt, dass offene Geometrien mit isolierten Molekülen wie Struktur C um mehrere kJ mol⁻¹ ungünstiger sind als geschlossene. Unter diesem Gesichtspunkt wird für Phase I die in Abb. 7.67 dargestellte Struktur mit $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie und fünf Molekülen je Einheitszelle vorgeschlagen.

Bereits in Abschnitt 7.4.5 wurde auf den Zusammenhang zwischen infrarotoptischen Eigenschaften und Wasserstoffbrückenbindungen in kleinen Acetylen-Clustern eingegangen. Die Ergebnisse der dort vorgestellten HF-Rechnungen können nicht direkt auf das System C₂H₂/NaCl(100) übertragen werden. Dennoch belegen sie deutliche Unterschiede der IR-Intensitäten und Rotverschiebungen der C–H-Streckschwingungen der Moleküle, abhängig von der Anzahl ihrer nächsten Nachbarn. Für zweifach verbrückte Randmoleküle wie Nr. 1 und Nr. 5 in Abb. 7.67 kann angenommen werden, dass ihre C–H-Streckschwingungen signifikant geringere Rotverschiebungen relativ zur Gasphasenfrequenz aufweisen als die vierfach verbrückten Moleküle Nr. 2 bis 4. Die Tab. 7.21 zu entnehmenden optischen Parameter können auf Grundlage des Exziton-Modells der Dipol-Dipol-

Kopplung und der aus Potentialrechnungen ermittelten Adsorbatgeometrie das experimentell beobachtete Banden-Triplet weitgehend reproduzieren. Danach unterscheiden sich die Singleton-Frequenzen der zweifach- und vierfachverbrückten Moleküle um 20 cm^{-1} , wodurch eine fast vollständige Schwingungsentkopplung resultiert. Gleichzeitig ergeben sich die Schwingungspolarisierbarkeiten und damit die Absorptionsquerschnitte der Randmoleküle um ca. 60 % kleiner als die des mittleren Moleküls. Gestützt wird diese neue Interpretation der IR-Spektren zusätzlich durch experimentelle Befunde aus der Gasphasen-Spektroskopie, die für kleine Acetylen-Cluster einen klaren Trend zwischen Cluster-Größe und Rotverschiebung erkennen lassen [124]: Acetylen-Dimeren werden Rotations-Schwingungsübergänge im Bereich zwischen 3271 und 3274 cm^{-1} zugeschrieben, Trimeren im Bereich zwischen 3265 und 3267 cm^{-1} , Tetrameren und Pentameren schließlich im Bereich zwischen 3260 und 3263 cm^{-1} .

7.6 Zur Wasseradsorption auf Erdalkalihalogeniden

7.6.1 Wasser-Adsorption auf der $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche

Wasseradsorption auf den Oberflächen von Isolator kristallen ist vor allem im Zusammenhang mit Fragestellungen der Physik und Chemie der Atmosphäre von Bedeutung. Die Gitterkonstanten von $\text{BaF}_2(111)$ und von Eis I_h besitzen nur eine Fehlanpassung von wenigen Prozent. Dies macht die Wechselwirkung von Wasser mit der $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche interessant in bezug auf eine mögliche Eignung von Bariumfluorid als Material zur *Wolkenimpfung* (engl. *cloud seeding*), d. h. zur gezielten Beeinflussung von Wetterphänomenen [1].

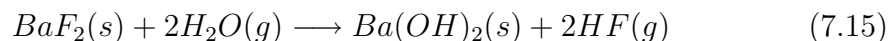
Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Wachstum von Wasserfilmen auf der (111)-Oberfläche von BaF_2 im Bereich ultradünner Schichtdicken mit Hilfe der Helium-Atomstrahl-Streuung (HAS) untersucht. Die im folgenden dargestellten Ergebnisse wurden in der Fachzeitschrift *Journal of Chemical Physics* veröffentlicht [32]. Parallel zu den HAS-Experimenten führte HENNING [214] IR-spektroskopische Messungen zur Adsorption von H_2O auf der $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche unter denselben experimentellen Bedingungen durch, über die hier auch berichtet wird.

Stand der Forschung

Experimentell wurde die Adsorption von Wasser auf der $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche mit einer Reihe von Methoden untersucht, ohne allerdings zu einem konsistenten Bild der Struktur von Wasser auf diesem Substrat zu führen. ZINK, REIF und MATTHIAS fanden mit Hilfe der Technik der Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG) Hinweise auf ein pseudomorphes epitaktisches Wachstum von Wasser auf $\text{BaF}_2(111)$ [215] bei Raumtemperatur. SADTCHENKO, CONRAD und EWING untersuchten das Wachstum von Wasserfilmen auf BaF_2 unter ambienten Bedingungen mit Hilfe der Infrarotspektroskopie. Bei sehr dünnen Filmen, deren Bedeckung der einer vollen Eis-Bilage entspricht, ähneln deren IR-Spektren jenen, die von DEVLIN und BUCH für eine klassische Bilage theoretisch vorhergesagt wurden [216]. Spektren dickerer Filme jedoch ähneln eher jenen von flüssigem Wasser [217, 218]. In weiteren Arbeiten wurde aus spontanen Änderungen der Spektrenprofile bei 208 K auf eine Instabilität von Eisfilmen auf der $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche für Schichtdicken größer als 100 nm geschlossen, derzufolge ein geschlossener Eisfilm größerer Dicke sich binnen Minuten zu isolierten Eis-Kristalliten umformt [31].

Beugungsexperimente zur Adsorption von Wasser auf $\text{BaF}_2(111)$ wurden bisher vor allem mit Hilfe der Helium Atomstrahlstreuung (HAS) von KÖNIG, LEHMANN, FAHSOLD und RIEDER durchgeführt [153, 154], denenzufolge Wasser bei tiefen Temperaturen in einer (1×1) Struktur auf der $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche vorliegt. Diese Adsorbatphase mit (1×1) Symmetrie wurde einer Eis-Bilage zugeordnet. Beobachtet wurde ein starker Rückgang der spekularen Intensität während der Dosierung von 1 L Wasser. Ein Anstieg der spekularen Intensität, welcher bei der Vollendung einer geordneten Eis-Bilage zu erwarten wäre [219], wurde allerdings erst nach einer Dosis von 1000 L und Drücken von 10^{-7} mbar beobachtet, was unverstanden blieb.

Aus den HAS-Experimenten wurde nicht auf eine irreversible Schädigung als direkte Folge der Wasseradsorption geschlossen. Dagegen deuteten WU, MAYER, GARFUNKEL und MADEY [220] XPS-Spektren von polierten, gesputterten und ausgeheilten $\text{BaF}_2(111)$ -Oberflächen, die nach Wasseradsorption von 10 L bei 130 K und anschließender Desorption molekularen Wassers einen $\text{O}1s$ -Peak bei 531.6 eV aufwiesen, als Hydroxylierung der $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche infolge Wasseradsorption:



Den XPS-Experimenten zufolge führt erst eine Wassergabe von 10^7 L zu einer kompletten Ersetzung der obersten Fluor-Lage durch Sauerstoff bzw. Hydroxyl-

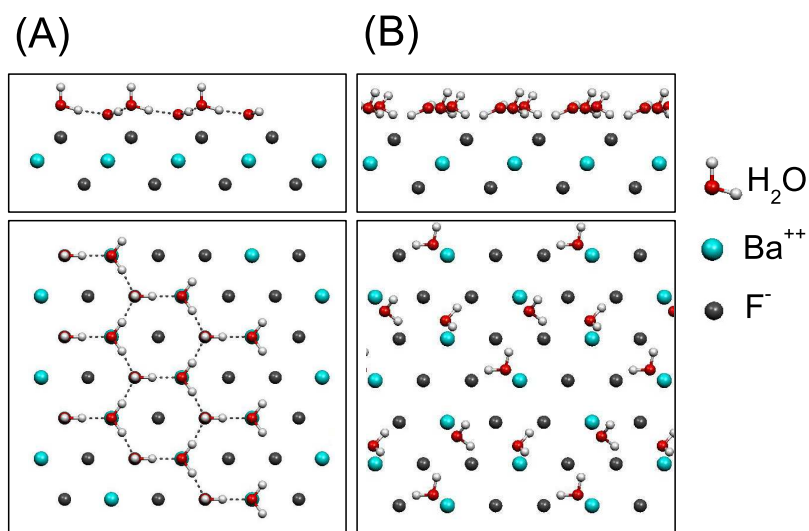


Abb. 7.69: Zwei unterschiedliche Modelle der Struktur von H₂O auf der BaF₂(111)-Oberfläche, die im Text diskutiert werden. (A): Klassische Bilage mit (1×1) Symmetrie. (B) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° Monolagenstruktur mit drei inäquivalenten Wassermolekülen aus Potentialrechnungen von NUTT [34, 35].

Spezies. Da die Reaktion nach Gl. 7.15 nicht exotherm ist, wird davon ausgegangen, daß der Austausch von Fluor durch OH auf der defektfreien BaF₂(111)-Oberfläche wenig effektiv ist und zunächst an Fluor-Fehlstellen (F-Zentren) durch dissoziative Wasseradsorption beginnt [220]. LEED-Experimente wurden von diesen Autoren offenbar nur an der frisch präparierten BaF₂(111)-Oberfläche durchgeführt und nicht am Wasseradsorbat bzw. an der geschädigten Oberfläche.

DEMIRDJIAN [221] hat aus Auger-Experimenten an BaF₂(111) Einkristallspaltflächen ebenfalls auf einen teilweisen Austausch von Fluor durch Sauerstoff-Spezies infolge von Wasseradsorption geschlossen. LEED-Experimente der mit Wasser bedeckten Oberfläche zeigten in Übereinstimmung mit den HAS-Ergebnissen für das Wasseradsorbat Beugungsbilder mit (1×1) Symmetrie, ebenso wie LEED-Experimente von HENNING [214].

Theoretische Arbeiten zur Struktur von Wasser auf BaF₂(111) wurden von WASSERMANN, REIF und MATTHIAS [181] sowie NUTT und STONE [33–35] durchgeführt. Molekulardynamik-Simulationen auf der Grundlage von klassischen Paarpotentialen von WASSERMANN et al. sagen für Monolagenbedeckung eine ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Struktur gebildet aus Wassertrimeren voraus [181], die zyklisch um Fluor-Ionen der obersten Lage angeordnet sind. Für eine Bedeckung von 2

Monolagen erhalten sie eine klassische Bilage, wobei nicht-verbrückte Wasserstoffe (*dangling bonds*) über den Fluor-Ionen der dritten Lage zum Substrat hin orientiert sind.

NUTT und STONE [33] stellen die Zuverlässigkeit der Ergebnisse dieser Molekulardynamik-Studie allerdings weitgehend in Frage, da die dort benutzten Potentiale die Wechselwirkung der Moleküle mit der $\text{BaF}_2(111)$ nicht ausreichend genau beschreiben. Ihre 0K-Potentialrechnungen auf Grundlage von Paarpotentialen hoher Qualität zeigen, dass eine klassische Bilage wie jene in Abb. 7.69A auf der $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche nicht stabil ist, sondern in Strukturen mit hoher Fehlordnung zerfällt. Im Bereich der Monolagenbedeckung folgt aus diesen Rechnungen eine Struktur mit $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Symmetrie als stabilste Form (siehe Abb. 7.69B), die sich von der von WASSERMANN et al. ermittelten allerdings deutlich unterscheidet. Während in letzterer infolge Clusterbildung und Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Molekülen die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung entscheidend zur Stabilisierung beiträgt, sind Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen in der Struktur in Abb. 7.69B eher klein, und die Adsorbatgeometrie der Moleküle wird entscheidend durch die Substrat-Adsorbat-Wechselwirkung beeinflusst.

HAS-Experimente

Heliumstreuexperimente zur Adsorption von Wasser auf $\text{BaF}_2(111)$ wurden in der HAS-Apparatur Helios (Abb. 2.12) durchgeführt. Dazu wurde ein Bariumfluoridkristall (10 mm \times 10 mm \times 10 mm) in der Targetkammer der HAS-Apparatur im UHV gespalten. Der Basisdruck lag während der Experimente bei 1×10^{-10} mbar. Mittels Kühlung der Probe mit flüssigem Helium konnten Kristalltemperaturen zwischen 35 K und 500 K mit einer Stabilität von 0.5 K eingestellt werden. Die Temperatur wurde im Kristall mit einem NiCr:Ni-Thermoelement gemessen, wobei ein maximaler Messfehler von 2 K angenommen wird.

Wasserfilme wurden auf der BaF_2 -Oberfläche durch integralen Einlass von gasförmigem Wasser in die Targetkammer durch ein Dosierventil präpariert. Dazu wurde mehrfach destilliertes Wasser verwendet, das zuvor durch Abpumpen von flüchtigen Verunreinigungen befreit wurde.

Die Struktur der reinen $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche war im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe von quantitativer LEED Strukturanalyse untersucht worden (vergleiche Abschnitt 5.8) und lässt sich aus der Volumenstruktur des kubischen BaF_2 ableiten (Abb. 4.2). Aus der Gitterkonstante des BaF_2 von 6.20 Å (siehe Tab. 4.2) ergibt sich für den Gitterparameter der 2D Einheitszelle ein Wert von 4.38

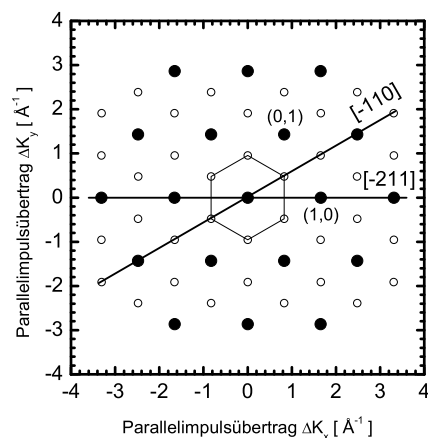


Abb. 7.70: Schema des reziproken Gitters der $\text{BaF}_2(111)$ (1×1) Oberfläche (schwarze Punkte) und den zusätzlichen Reflexen (weiße Punkte), welche sich für eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur ergeben. Letztere sind nur in Winkelverteilungen entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung zu erwarten, nicht aber entlang der $[\bar{2}11]$ -Richtung.

Ä. Abb. 7.70 zeigt schematisch die mit diesen Werten errechneten Positionen von Beugungsreflexen der reinen BaF_2 -Oberfläche (schwarze Punkte). Ebenfalls eingezeichnet (weiße Punkte) sind die Positionen von zusätzlichen Beugungsreflexen bei Vorliegen einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Überstruktur, die unter anderem in $[\bar{1}10]$ -Richtung liegen, während entlang $[\bar{2}11]$ -Richtung keine zusätzlichen Reflexe auftreten.

Diagramm A in Abb. 7.71 zeigt eine Winkelverteilung der $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche vor der Adsorption von Wasser entlang $[\bar{2}11]$ -Richtung, aufgenommen mit einer Strahlenergie der Heliumatome von 19.0 meV (Düsentemperatur 87 K) bei einer Proben temperatur von 125 K. Zu erkennen sind die Beugungsreflexe der (1×1) -Struktur an den für die $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche erwarteten Positionen (vergleiche Abb. 7.70). Die unterschiedlichen Reflexintensitäten beispielsweise der (10) - und $(\bar{1}0)$ -Reflexe deuten auf eine asymmetrische Korrugation der BaF_2 -Oberfläche entlang dieser Richtung hin, in Übereinstimmung mit dem Strukturmodell der $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche in Abb. 4.2. Dies ist bemerkenswert, da gemeinhin angenommen wird, dass Heliumatome aufgrund ihres Umkehrpunktes einige Å über der Oberfläche lediglich sensitiv auf Strukturmerkmale der obersten Lage seien, im Falle der $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche also auf das hexagonale Bravaisgitter der obersten Fluor-Ionen. Die asymmetrische Korrugation ergibt sich allerdings erst unter

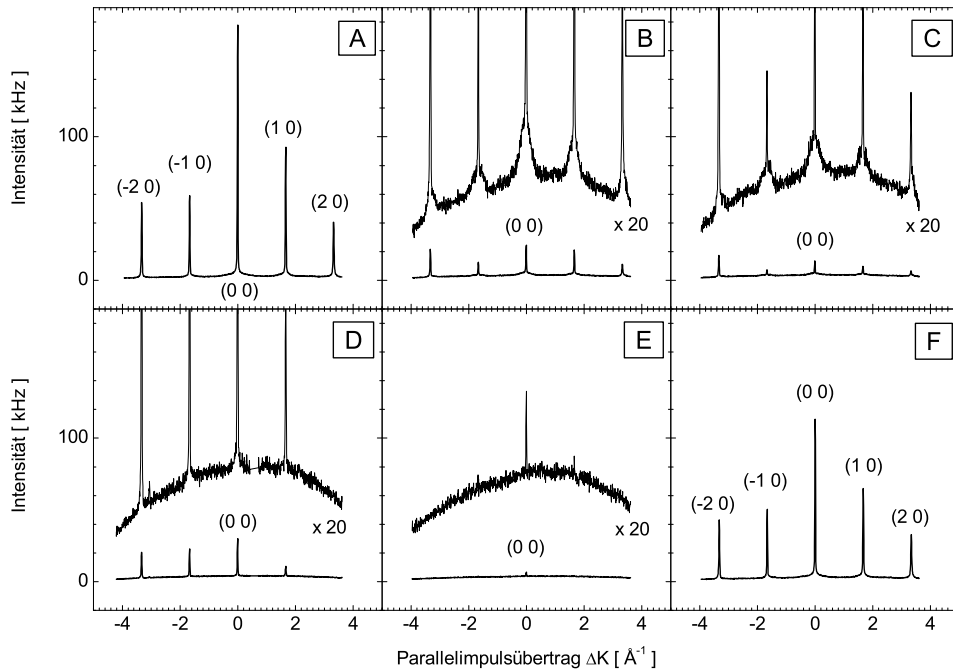


Abb. 7.71: HAS-Winkelverteilungen der reinen und wasserbedeckten $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche entlang $[\bar{2}11]$ -Richtung. $E_i = 19.0\text{meV}$. (A): Vor Adsorption, Proben-temperatur 125 K. (B): Nach drei Minuten Dosierung bei $p(\text{H}_2\text{O}) = 1 \times 10^{-8}$ mbar. (C): Nach einer weiteren Minute Dosierung (gleicher Partialdruck). (D): Nach einer weiteren Dosierung von zwei Minuten (gleicher Partialdruck). (E): Nach einer weiteren Dosierung von ca. 12 Minuten. (F): Nach Desorption durch Heizen auf 230 K. Proben-temperatur: 230 K.

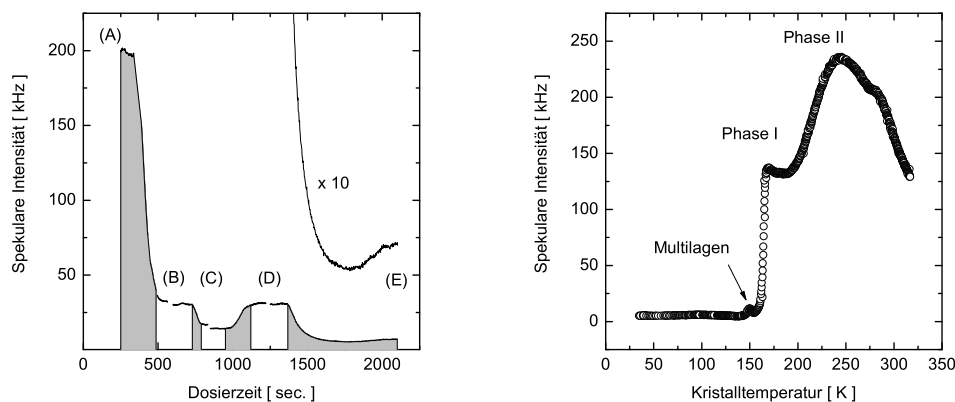


Abb. 7.72: Links: Spekulare Intensität als Funktion der Zeit im Verlauf der Adsorption von Wasser auf die reine $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche bei einer Kristalltemperatur von 125 K. Die grauen Bereiche kennzeichnen die Zeitabschnitte, in welchen Wasser mit einem Partialdruck von $p(\text{H}_2\text{O}) = 1 \times 10^{-8}$ mbar dosiert wurde. $E_i = 19.0$ meV. Rechts: Spekulare Intensität als Funktion der Proben temperatur während des Heizens der wasserbedeckten $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche (thermische Desorption). $E_i = 15.6$ meV.

Berücksichtigung der Positionen der Kationen in der zweiten Lage. Vergleichbare asymmetrische Beugungsbilder wurden für $\text{CaF}_2(111)$ und $\text{BaF}_2(111)$ allerdings bereits von König beschrieben [154].

Im Anschluss wurde bei einer Kristalltemperatur von 125 K für drei Minuten Wasser mit einem Partialdruck von 1×10^{-8} mbar dosiert. Der Verlauf der spekularen Intensität als Funktion der Zeit ist links in Abb. 7.72 dargestellt (Abschnitt zwischen den Markierungen (A) und (B)) und zeigt einen deutlichen Rückgang der Zählrate, wie er für die zunehmende Belegung der Oberfläche mit Molekülen erwartet wird [219]. Im Anschluss wurde die Wasserzugabe gestoppt und die Winkelverteilung B in Abb. 7.71 aufgenommen. Bei deutlich reduzierten Intensitäten der einzelnen Reflexordnungen haben sich die relativen Intensitäten der Beugungsreflexe verändert, was auf eine veränderte Korrugation der Oberfläche bei dieser Belegung hindeutet. Bemerkenswert ist der erhöhte Untergrund im Bereich der Beugungsreflexe, der auf eine erhöhte Unordnung auf der Oberfläche hinweist. Dieser ist auch noch in Winkelverteilung C sichtbar, die nach einer weiteren Dosierung von Wasser für eine Minute bei demselben Partialdruck aufgenommen wurde. Anhand des linken Diagramms in Abb. 7.72 wird deutlich, dass die spekulare Intensität nach dieser zweiten Dosierung minimal war und

im Verlauf einer dritten Wasserzugabe für weitere zwei Minuten $p_{H_2O}=1\times 10^{-8}$ mbar wieder anstieg. Beim Erreichen des Maximums wurde das Dosierventil geschlossen und Winkelverteilung D in Abb. 7.71 aufgenommen. Sie zeigt anhand der veränderten relativen Reflexintensitäten eine erneute Änderung der Oberflächenkorngation an. Ferner ist der vormalig beobachtete erhöhte Untergrund im Bereich der Beugungsreflexe weitgehend verschwunden, woraus auf eine hohe Ordnung in der Adsorbatstruktur geschlossen werden kann. Die Adsorbat-schicht, welche Winkelverteilung D zugeordnet werden kann, wird im folgenden als Phase I bezeichnet. Der scheinbar ausgelöschte (20)-Reflex wurde später bei der Wiederholung dieses Experimentes mit einer anderen Strahlenergie eindeutig nachgewiesen. Winkelverteilung F zeigt wie schon Diagramm A nur ganzzahlige Beugungsreflexe. Ebenso waren im Bereich der Phase I in $[\bar{1}10]$ -Richtung auch nur ganzzahlige Beugungsreflexe nachweisbar. Daher besitzt Phase I ganz offenbar (1×1) Symmetrie. Nach einer weiteren Wasserdosierung nahm die spekulare Intensität infolge eines weiteren Filmwachstums wieder ab, um nach ca. sechs Minuten ein weiteres, schwach ausgeprägtes Minimum zu durchlaufen. Winkelverteilung E, die im Anschluss an diese letzte Dosierung aufgenommen wurde, zeigt neben dem schwachen spekularen Reflex nahezu ausgelöschte Beugungsreflexe, was auf das Fehlen einer langreichweitigen Ordnung im Wasserfilm unter diesen Bedingungen hindeutet. Im Anschluss wurde der Wasserfilm durch Heizen der Probe auf 230 K weitgehend entfernt. Winkelverteilung F in Abb. 7.71, aufgenommen nach der Desorption durch Heizen bis zu einer Temperatur von 230 K, zeigt dasselbe Reflexprofil wie Winkelverteilung A vor der Adsorption. Die geringeren absoluten Reflexintensitäten sind mit niedrigeren Debye-Waller-Faktoren bei höheren Temperaturen erklärbar. Bei einer erneuten Abkühlung der Probe wurden nahezu die gleichen Zählraten wie in Diagramm A erreicht.

Das rechte Diagramm in Abb. 7.72 zeigt den Verlauf der spekularen Intensität während der Desorption eines Wasserfilms durch Heizen der Probe bei geschlossenem Dosierventil. Der schwache Peak bei einer Proben-temperatur von 150 K zeigt die Desorption von Multischichten an, während der steile Anstieg der Zählraten zwischen 165 K und 170 K mit der Desorption von Phase I in Zusammenhang gebracht werden kann. Danach fällt die Zählrate nur leicht und steigt erst oberhalb von 200 K wieder deutlich an. Offenbar desorbiert in diesem Temperaturbereich stärker gebundenes Wasser einer zweiten als Phase II bezeichneten Spezies. Ab einer Temperatur von 230 K nimmt die spekulare Intensität aufgrund des Debye-Waller-Verhaltens kontinuierlich ab.

Weitere Hinweise auf stärker an die $BaF_2(111)$ -Oberfläche gebundenes Wasser

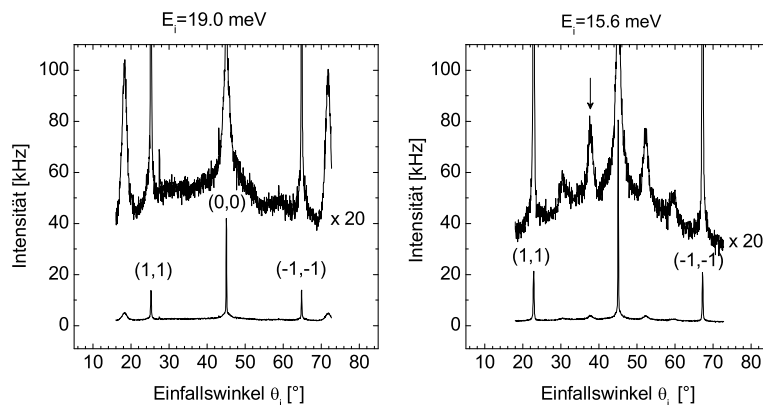


Abb. 7.73: Winkelverteilungen der wasserbedeckten $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche nach Desorption von Phase I, aufgenommen in $[\bar{1}10]$ -Richtung. Proben­temperatur: 170 K. Links: $E_i=19.0$ meV. Rechts: $E_i=15.6$ meV. Der Pfeil in dem rechten Diagramm ($\theta_i = 37.95^\circ$) kennzeichnet den Einfallswinkel, unter welchem die Intensitätsverläufe in Abb. 7.74 gemessen wurden.

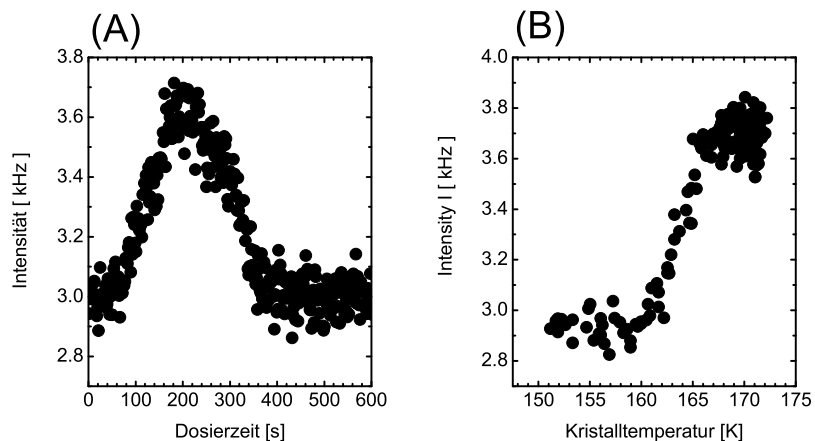


Abb. 7.74: Intensitätsverlauf des $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ -Reflexes während der Adsorption von Wasser mit $p(\text{H}_2\text{O}) = 1 \times 10^{-8}$ mbar bei einer Kristalltemperatur von 150 K (Diagramm A) und während des Heizens der wasserbedeckten $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche von 150 K auf 170 K (Diagramm B).

geben Winkelverteilungen, die nach der Desorption von Phase I in $[\bar{1}10]$ -Richtung aufgenommen wurden (Abb. 7.73). Die Proben­temperatur betrug 170 K. In dieser Scanrichtung erkennt man neben den scharfen ganzzahligen Beugungsreflexen zusätzlich eine relativ breite, in ihrer Gesamtintensität jedoch sehr ausgeprägte Überstruktur, deren Maxima mit einer Genauigkeit von 0.01 \AA^{-1} auf den Positionen $(\pm\frac{1}{3}, \pm\frac{1}{3}), (\pm\frac{2}{3}, \pm\frac{2}{3})$ und $(\pm\frac{4}{3}, \pm\frac{4}{3})$ liegen (vgl. Abb. 7.70). Anhand Abb. 7.70 wird deutlich, dass die einfachste Struktur, die mit den beobachteten Beugungsbildern in Einklang steht, eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur ist.

Zum Nachweis, dass das Auftreten dieser Überstruktur eindeutig eine Folge der Adsorption von Wasser ist, wurde die Intensität des $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ -Reflexes als Funktion der Zeit gemessen, während bei einer Proben­temperatur von 150 K wiederum Wasser mit einem Partialdruck von 1×10^{-8} mbar dosiert wurde (Abb. 7.74A). Danach steigt bis ca. 200 s nach Öffnen des Doiventils die Peakintensität dieses Reflexes kontinuierlich an, um im Verlauf weiterer 200 s wieder abzunehmen. Im Bereich der Phase I ist keine Überstruktur mehr zu erkennen, konsistent mit einer (1×1) Symmetrie von Phase I. Desorbiert man Phase I durch Heizen des Kristalls ohne weitere Wasserzugabe, so steigt die Zählrate im Bereich des $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ -Reflexes zwischen 160 K und 165 K wieder kontinuierlich an (Abb. 7.74B), also genau in jenem Temperaturbereich, in dem Phase I desorbiert. Ganz offenbar handelt es sich bei der Wasserschicht, der die in Abb. 7.73 dargestellte Überstruktur zuzuordnen ist, um Phase II.

Diskussion der HAS-Experimente

Die HAS-Experimente zur Adsorption von Wasser auf der $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche zeigen, dass Adsorption von H_2O auf diesem Substrat bei Temperaturen um 150 K zur Ausbildung einer hochgeordneten (1×1) -Struktur führt. Dieser Befund steht in Einklang mit den Ergebnissen von KÖNIG, der als erster die $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche und die Adsorption von Wasser auf Bariumfluorid untersucht hat [153, 154]. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente zeigen jedoch, dass sich diese als Phase I bezeichnete (1×1) -Struktur bereits nach einer Gabe von 3 L weitgehend ausgebildet hat. Dagegen wird in [153, 154] berichtet, dass es in diesem Temperaturbereich erst nach einer Dosis von 1000 L und deutlich höheren Wasser-Partialdrücken zur Ausbildung eines geordneten Wasserfilms kommt. Auf die möglichen Ursachen dieses scheinbaren Widerspruchs wird weiter unten noch eingegangen werden.

Auf der Grundlage der statistischen Gastheorie und der Anzahl­dichte der Oberflächeneinheitszellen von $6.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ lässt sich unter der Annahme eines bedeckungsunabhängigen Haftkoeffizienten berechnen, wievielen Monolagen eine

Dosis von 3 L entspricht. Es gilt [212]

$$\frac{d\Theta}{dt} = \frac{S p(H_2O)}{\sqrt{2\pi m_{H_2O} k_B T_{Gas}}} \quad (7.16)$$

Nimmt man einen Haftkoeffizienten von $S = 1$ an, was für Probertemperaturen kleiner als 150 K vernünftig ist [2], so erhält man eine maximale Bedeckung der Oberfläche von 2.4 Monolagen. Die Zuordnung von Phase I zu einer Bilage ist unter diesem Aspekt also durchaus realistisch. Mit den gleichen Annahmen ergibt sich für die Dosis von 1.5 L, welche aus dem Peakwert Abb. 7.74A für die Bildung von Phase II errechnet wird, eine Bedeckung von 1.2 Monolagen. Die Zuordnung von Phase II zu der ersten Lage Wasser auf BaF₂(111) mit einer Bedeckung von einer Monolage ist unter diesem Gesichtspunkt also realistisch.

Weitere experimentelle Informationen können aus den Desorptionstemperaturen der einzelnen Phasen erhalten werden. Die thermische Desorption von Multischichten wurde bei einer Temperatur von 150 K beobachtet, jend der Phase I bei einer Temperatur von ca. 167 K. Auf Grundlage der Redhead-Gleichung [212] und der Annahme einer Desorptionskinetik erster Ordnung,

$$\frac{d\Theta}{dt} = -A\Theta \exp\left(-\frac{E_A^{des}}{k_B T}\right), \quad (7.17)$$

die für die thermische Desorption von physisorbierten Schichten plausibel ist, kann daraus die Aktivierungsenergie für die Desorption E_A^{des} abgeschätzt werden, welche ihrerseits näherungsweise der Bindungsenergie der Moleküle in diesen Phasen entspricht. Unter Berücksichtigung der experimentellen Heizraten und einem angenommenen 'normalen' präexponentiellen Faktor von $A = 1 \times 10^{13}$ Hz [1] erhält man für die Bindungsenergie im Bereich der Multilagen einen Wert von 42 ± 2 kJ mol⁻¹, in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen der Thermodesorptionsspektroskopie an Eis [1] adsorbiert auf einer Vielzahl unterschiedlicher Materialien. Für die Bindungsenergie von Wasser in der Phase I ergibt sich ein leicht höherer Wert von 46 ± 2 kJ mol⁻¹, der sich ebenfalls im Rahmen typischer experimentell ermittelter Bindungsenergien von physisorbiertem Wasser bewegt [1].

Problematisch ist die Interpretation der unerwartet hohen Desorptionstemperatur von Phase II. Weder Annahmen über die Desorptionskinetik noch über den präexponentiellen Faktor können auf Grundlage der vorliegenden Daten gemacht werden. Hierzu sind weitere TDS-Experimente notwendig, in denen die Desorptionstemperatur bei unterschiedlichen Bedeckungen gemessen wird. Sicher scheint allerdings zu sein, dass die Bindungsenergie von Phase II größer ist als jene von Phase I, was die Zuordnung von Phase II zu der ersten Lage Wasser, welche di-

rekt an das Substrat gebunden ist, stützt. Auch SADTCHENKO, CONRAD und EWING kommen aufgrund ihrer IR-Experimente zum Schluss, dass die Bindung von Wasser an die Bariumfluoridoberfläche 'stark' sein muss, die erste Lage Wasser sei regelrecht auf das Substrat 'genagelt' [217]. Diese Autoren haben mittels der IR-spektroskopischen Messung von Adsorptionsisothermen unter ambienten Bedingungen auch die Entropie der Wasserschicht als Funktion der Bedeckung ermittelt und kommen zum Ergebnis, dass die Entropie in den ersten Lagen des Wasserfilms ein Minimum durchläuft, und dass die Ordnung hier höher sein muss als die in Eis I_h . Mindestens qualitativ scheint dies in Einklang mit der Beobachtung dieser Arbeit zu stehen, dass die Phase II offenbar ein hohes Maß an Fehlordnung besitzt, während Phase I hochgeordnet ist und die dritte und sehr wahrscheinlich auch weitere Lagen kaum noch eine langreichweitige Ordnung zeigen.

Nach KÖNIG et al. bildet sich eine geordnete (1×1) Struktur von Wasser auf der $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche bei 150 K erst nach einer Wasserdosierung von 1000 L und Drücken von 10^{-7} mbar [153, 154]. Eine mögliche Erklärung des scheinbaren Widerspruchs zu den Ergebnissen dieser Arbeit ergibt sich aus den Beobachtungen von EWING et al., wonach sich die IR-Spektren dickerer Wasserfilme binnen Minuten spontan ändern [31]. Spektrensimulationen der transformierten Schicht geben die beste Übereinstimmung mit einer Oberflächenmorphologie, die nur zu einem geringen Anteil mit großen Eiskristalliten bedeckt ist, während der überwiegende Teil der Oberfläche mit einer nur dünnen, wenige Monolagen dicken geschlossenen Wasserschicht belegt ist. Für Beugungsexperimente wie HAS oder LEED würden unter diesen Umständen tatsächlich die Eiskristallite weitgehend unsichtbar bleiben, während bei Vorliegen einer langreichweitigen Ordnung in der dünnen Wasserschicht tatsächlich Beugung zu erwarten wäre. Hinweise auf eine derartige spontane Transformation von Multilagenfilmen aus Wasser auf $\text{BaF}_2(111)$, wie sie von EWING und Mitarbeitern aus IR-Spektren geschlossen werden, wurden aus den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten HAS-Experimenten allerdings nicht erhalten. Die in Diagramm E in Abb. 7.71 abgebildete Winkelverteilung wurde bei einer maximalen Bedeckung von sieben bis acht Monolagen aufgenommen. Die nahezu vollständige Auslöschung der (10)- und (20)-Reflexe zeigt den weitgehenden Verlust der langreichweitigen Ordnung in diesem Film an, was in Einklang mit den Potentialrechnungen von NUTT und STONE steht [33, 35]. Dagegen gibt es keinen Hinweis auf ein epitaktisches Wachstum von hexagonalem Eis I_h , wie es aus den Molekulardynamik-Rechnungen von WASSERMANN et al. [181] vorhergesagt wurde.

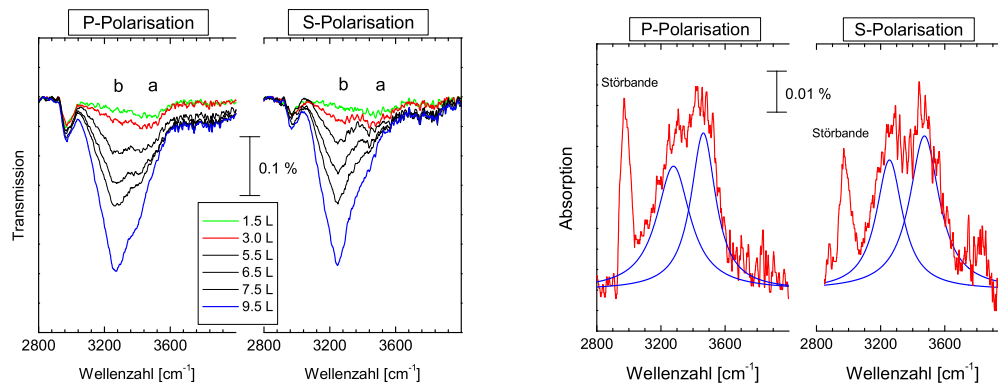


Abb. 7.75: Links: Basislinienkorrigierte PIRS-Spektren dünner Wasserfilme auf der BaF₂(111)-Oberfläche bei T=125 K und unterschiedlichen Gasdosierungen aus Experimenten von HENNING [214]. Rechts: Entfaltung des 3L-Spektrums in zwei Absorptionen.

FTIR-Experimente

Zeitgleich mit den HAS-Experimenten wurden von HENNING [214] FTIR-Experimente zur Adsorption von H₂O auf BaF₂(111) unter denselben Bedingungen in Apparatur GÜNTHER durchgeführt. Abb. 7.75 zeigt PIRS-Spektren dünner H₂O-Filme im Bereich der OH-Streckschwingungen. Die Filme wurden bei einer Kristalltemperatur von T=125 K durch Adsorption aus der Gasphase erzeugt. Im Anschluss wurden IR-Spektren mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹ bei unterbrochener Gasdosierung aufgenommen. Einige IR-Spektren sind in Abb. 7.75 dargestellt. Bei der breiten Absorption bei ca. 3000 cm⁻¹ handelt es sich um eine zeitlich instabile Störbande des Interferometers. Nach einer Dosierung von 1.5 L ist schwach eine Absorption a zwischen 3400 und 3600 cm⁻¹ zu erkennen (grünes Spektrum), die eventuell eine niederfrequente Schulter besitzt. Nach einer Dosis von 3 L (rotes Spektrum) wächst aus der Schulter eine Absorption b zwischen 3200 und 3400 cm⁻¹. Im Verlauf weiterer Gasdosierungen wächst diese Absorption stark an und bildet eine hochfrequente Schulter bei ca. 3500 cm⁻¹ mit einer deutlichen Polarisationsabhängigkeit aus (blaues Spektrum). Die Peak-Absorptionen sind ebenfalls polarisationsabhängig und liegen in p-Polarisation bei 3265, in s-Polarisation bei 3245 cm⁻¹.

Das in Abb. 7.75 rot dargestellte Spektrenpaar stimmt in seinem Profil sehr gut mit IR-Spektren von EWING et al. [222] überein, die diese unter ambienten Bedingungen an BaF₂(111)-Kristallspaltflächen gemessen haben. Des weiteren entsprechen die experimentellen Bedingungen in HENNINGS PIRS-Experiment weitestgehend den Bedingungen, unter denen die HAS-Winkelverteilungen in Abb. 7.71

aufgenommen wurden. Das nach einer Gasdosierung von 3 L aufgenommene rote Spektrum in Abb. 7.75 kann Winkelverteilung D in Abb. 7.71 und somit der oben beschriebenen Phase I zugeordnet werden, die als Bilage gedeutet wurde. Es ist im linken Diagramm von Abb. 7.75 gesondert dargestellt. Ebenfalls eingezeichnet sind je zwei Lorentzkurven einer mittleren Halbwertsbreite von 200 cm^{-1} , mit denen die Spektren versuchsweise entfaltet wurden. Die niederfrequente Bande bei $3265\pm 10\text{ cm}^{-1}$ besitzt in s-Polarisation eine integrale Absorption von $0.10\pm 0.01\text{ cm}^{-1}$, in p-Polarisation $0.12\pm 0.01\text{ cm}^{-1}$ und besitzt somit ein A_s/A_p -Verhältnis, das bei einem Einfallswinkel des IR-Lichts von $\beta=50^\circ$ einem Neigungswinkel des zugehörigen Dipolmoments von $30\pm 5^\circ$ entspricht. Die hochfrequente Bande hat ihr Zentrum bei $3470\pm 10\text{ cm}^{-1}$, ihre integrale Absorption beträgt in s-Polarisation $0.13\pm 0.01\text{ cm}^{-1}$, in p-Polarisation $0.11\pm 0.01\text{ cm}^{-1}$, sodass das A_s/A_p -Verhältnis einem Neigungswinkel des induzierten Schwingungsdipolmoments von $21\pm 5^\circ$ entspricht. Allerdings muss an dieser Stelle eingeräumt werden, dass die aus diesem schwierigen Experiment abgeleiteten Daten einem deutlich größeren systematischen Fehler unterworfen sein könnten. Die hochfrequente Bande, die bereits in dem grünen Spektrum in Abb. 7.75 ausgeprägt ist, kann H_2O -Molekülen zugeordnet werden, die schwächere Wasserstoffbrücken ausbilden als in kristallinem Eis [121]. Da ferner die Stärke der IR-Absorption ebenfalls vom Grad der Verbrückung abhängt [121] – die IR-Absorption der Moleküle nimmt mit der Stärke der H-Brücken zu – kann davon ausgegangen werden, dass der Anteil der H_2O -Moleküle, die zu der höherfrequenten Bande beitragen, deutlich größer ist als dass dies die relative Stärke dieser Absorption suggeriert¹⁴. Anhand ihrer Lage kann die niederfrequente Absorption entsprechend Wassermolekülen mit H-Brückenbindungen zugeordnet werden, deren Stärke denen in kristallinem Eis entspricht. Das blaue IR-Spektrum, das nach einer Gasdosierung von insgesamt 9.5 L aufgenommen wurde und somit bei einem angenommenen Haftkoeffizienten von $S = 1$ einer Bedeckung zwischen sieben und acht Monolagen entsprechen dürfte, entspricht in seinem Profil weitgehend dem von kristallinem Eis. Auf die merkliche Polarisationsabhängigkeit dieser Festkörperspektren wird im nächsten Abschnitt eingegangen. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass Winkelverteilung E in Abb. 7.71 wie das blaue Spektrenpaar ebenfalls nach einer integralen Dosis von etwa 9 L aufgenommen wurde. Die Winkelverteilung zeigt einen schwachen spekularen Peak und nur noch äußerst schwache (10)- und ($\bar{1}0$)-Reflexe des Substrats. Dies legt nahe, dass der dünne Eisfilm die $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche unter diesen Bedingungen offenbar weitgehend bedeckt.

¹⁴Photometrische Bedeckungsabschätzungen, wie sie etwa in [222] vorgenommen werden, sind daher mit großen Unsicherheiten verbunden.

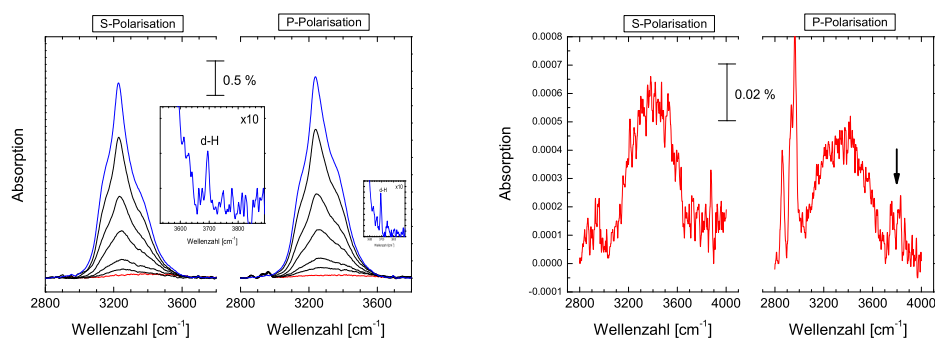


Abb. 7.76: Links: Basislinienkorrigierte PIRS-Spektren dünner Wasserfilme auf der $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche bei $T=125$ K und unterschiedlichen Gasdosierungen aus Experimenten von HENNING [214]. Rechts: Vergrößerte Darstellung des roten Spektrums.

7.6.2 Wasser-Adsorption auf der $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Adsorption von H_2O -Eis auf der $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche IR-spektroskopisch in Zusammenarbeit mit HENNING untersucht. Dabei wurden auch IR-Spektren von Filmen aufgenommen, die in Koadsorption mit CO präpariert wurden.

Filme aus reinem H_2O -Eis

In einem ersten Experiment wurde auf die reine $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche bei einer Temperatur von 125 K H_2O in definierten Mengen aufdosiert. Anschließend wurde das Dosierventil geschlossen und IR-Spektren in p- und in s-Polarisation aufgenommen. Abb. 7.76 zeigt im linken Diagramm eine Serie dieser IR-Spektren im Bereich der OH-Streckschwingungen des Wassermoleküls. Die jeweils rot dargestellten Spektren wurden nach einer Wasser-Dosierung von ca. 2.3 L aufgenommen und sind im rechten Diagramm vergrößert dargestellt. In s- und in p-Polarisation ist eine breite Absorption mit dem Zentrum bei ca. 3400 cm^{-1} erkennbar. Die integrale Absorption dieser Bande beträgt in s-Polarisation 0.23 cm^{-1} , in p-Polarisation 0.20 cm^{-1} und ist in ihrer Stärke und Polarisationsabhängigkeit somit weitgehend vergleichbar mit den IR-Absorptionen in dem roten Spektrum in Abb. 7.75, das einem 2D-Film aus H_2O auf der $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche zugeordnet wird. Die scharfen niederfrequenten Banden in p-Polarisation sind Störungen, die durch die Instabilität der Grundlinie bedingt sind. Dagegen ist nicht zu klären, inwiefern die mit einem Pfeil markierte erhöhte Intensität bei

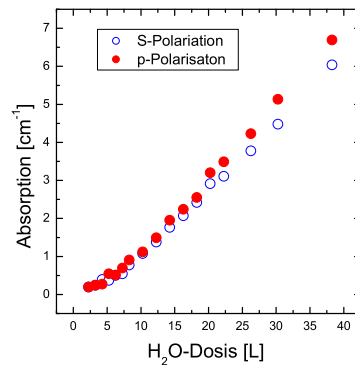


Abb. 7.77: Verlauf der gemessenen integralen Absorptionen im Bereich der H₂O-Streckschwingungen (3000 bis 3600 cm⁻¹) als Funktion der Dosis bei der Präparation von H₂O-Filmen auf der CaF₂(111)-Oberfläche.

3700 cm⁻¹ eine reale Absorption darstellt, die evt. OH-Schwingungen der *dangling*-H zugeordnet werden könnte. Im Verlauf weiterer Wasser-Dosierungen verschiebt sich das Zentrum der breiten Hauptabsorption hin zu kleineren Wellenzahlen (3230 cm⁻¹ in s-Polarisation, 3240 cm⁻¹ in p-Polarisation). Gleichzeitig werden in beiden Polarisationsrichtungen Schultern bei ca. 3150 und 3350 cm⁻¹ erkennbar. Die blau dargestellten Spektren mit der größten Absorption, die nach einer Dosis von insgesamt 30 L aufgenommen wurden, entsprechen weitgehend den IR-Spektren von kristallinem Eis I_h (vergleiche Abschnitt 4.2.1) mit Partikelgrößen von mindestens 40 bis 80 Å [121]. Vergrößert dargestellt ist der Bereich um 3700 cm⁻¹. Hier erkennt man einen schwachen aber scharfen Peak (d-H) bei 3693 cm⁻¹, der der freien OH-Schwingung zugeordnet werden kann [121].

In Abb. 7.77 ist die Zunahme der integralen Absorption als Funktion der Wasser-Dosis dargestellt, die anders als z. B. beim Filmwachstum von CO₂ auf NaCl(100) (Abb. 7.3) nichtlinear verläuft. Anfangs beträgt das A_s/A_p -Verhältnis eins und fällt mit zunehmender Belegung auf Werte um 0.9. Die IR-Spektren von kristallinem Eis besitzen eine deutliche Polarisationsabhängigkeit. In dem blauen Spektrenpaar in Abb. 7.76 ist die hochfrequente Schulter in p-Polarisation intensiver als in s-Polarisation. Der nichtlineare Anstieg der integralen Absorptionen in Abb. 7.77 kann einerseits damit zusammenhängen, dass der molekulare Absorptionsquerschnitt im Bereich der OH-Schwingungen des Wassers für geringe Belegungen kleiner ist als in Eis I_h (vergleiche Abschnitt 4.2.1). Dafür spricht auch die zunehmende Rotverschiebung des Zentrums der Hauptbande mit wachsender Bedeckung. Eine alternative Erklärung bestünde in einer bedeckungsabhängigen

Haftwahrscheinlichkeit der H₂O-Moleküle. Allerdings ist dies weniger wahrscheinlich, da bei einer Kristalltemperatur von 125 K die Haftwahrscheinlichkeit eher bei eins liegt [2,32,223]. Die integralen Absorptionen betragen in den in Abb. 7.76 rechts dargestellten Spektren, die nach einer Dosis von nur 2.3 L aufgenommen wurden, bereits 0.23 cm⁻¹ (s-Polarisation) und 0.20 cm⁻¹ (p-Polarisation). Unter der Annahme einer Haftwahrscheinlichkeit von eins beträgt die Belegung nach dieser Dosis auf der Vorder- und der Rückseite zusammengenommen etwa 2.1×10¹⁵ Moleküle je cm², was einer effektiven Bedeckung von zwei bis drei Monolagen auf beiden Kristallseiten entspricht¹⁵. Unter Vernachlässigung der Polarisationsabhängigkeit ergibt sich mit Gleichung 2.2 ein molekularer Absorptionsquerschnitt von $\sigma=1.3\times 10^{-16}$ cm, in guter Übereinstimmung mit dem Wert für flüssiges H₂O von 1.57×10⁻¹⁶ cm [223]. Dieselbe Abschätzung ergibt für das blaue Spektrenpaar in Abb. 7.76, das bei größeren effektiven Belegungen von ca. 40 Monolagen aufgenommen wurde, einen etwa doppelt so großen Absorptionsquerschnitt von $\sigma=2.5\times 10^{-16}$ cm, wiederum in guter Übereinstimmung mit dem Referenzwert für kristallines Eis von 2.3×10⁻¹⁶ cm [223]. Somit ergibt sich vom Standpunkt der IR-Spektroskopie an H₂O-Filmen auf CaF₂(111) folgendes Bild: Dünne Wasserfilme mit geringen Belegungen im Bereich von zwei bis drei Monolagen zeigen die Charakteristika von flüssigem Wasser. Filme mit größerer Belegung zeigen bei einer Temperatur von 125 K die charakteristischen Spektren von kristallinem Eis bzw. Eispartikeln von mindestens 40 Å Durchmesser, die nach [121] einen kristallinen Kern besitzen. Der Eisfilm scheint auf der CaF₂(111)-Oberfläche wie auch auf der BaF₂(111)-Oberfläche nicht geschlossen zu sein, da LEED-Bilder unter diesen Bedingungen immer noch das (1×1)-Beugungsmuster der CaF₂(111)-Oberfläche zeigen, allerdings mit deutlich geschwächten Reflexintensitäten. Aufladungsphänomene, die bei geschlossenen Multilagen-Adsorbatfilmen wie z. B. bei Acetylen auf der KCl(100)-Oberfläche beobachtet wurden, wurden für H₂O-Filme auf CaF₂(111) nicht beobachtet.

LEED-Experimente im Bereich geringer Bedeckungen geben keine Hinweise auf Überstruktur, insbesondere keine (4×4)-Symmetrie, wie sie von KÖNIG et al. mit Heliumstreuung nachgewiesen wurde [154,224] und regelmäßig angeordneten H₂O-Hexameren zugeordnet wurden. In einem LEED-Experiment wurde bei einer Kristall-Temperatur von 150 K Wasser bei 1×10⁻⁸ mbar dosiert. Im Verlauf von sechs Minuten verringerten sich dabei die Beugungsreflexintensitäten um ca. 40 % und blieben dann konstant, konsistent mit der Bildung eines dünnen Wasserfilms auf der Oberfläche. Anschließend wurden die in Abb. 7.78 blau dargestellten I(V)-

¹⁵Die Monolagenkapazität der CaF₂(111)-Oberfläche beträgt 3.87×10¹⁴ Einheitszellen cm⁻¹.

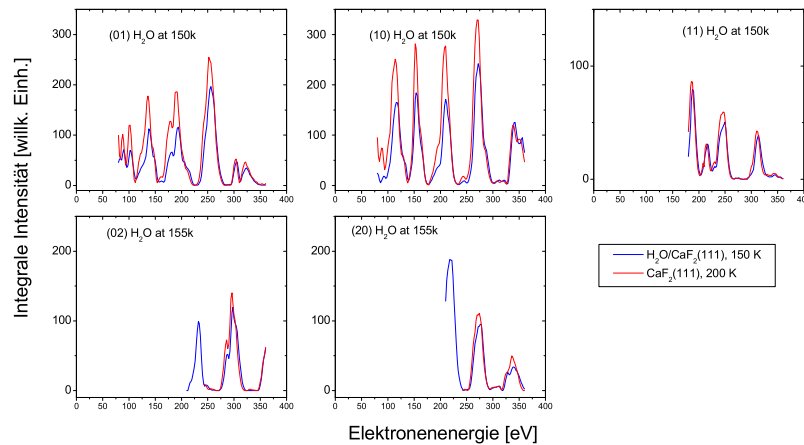


Abb. 7.78: Vergleich zwischen LEED-I(V)-Kurven der wasserbedeckten CaF₂(111)-Oberfläche (blau) bei 150 K und der reinen CaF₂(111)-Oberfläche (rot) bei 200 K.

Kurven aufgenommen. Anschließend wurde die Temperatur bei geschlossenem Dosierventil schrittweise erhöht. Dabei war zwischen 160 und 170 K ein deutlicher Anstieg der Reflexintensitäten zu verzeichnen, konsistent mit der Desorption des Wasserfilms.

Der Vergleich der I(V)-Kurven der wasserbedeckten und der reinen CaF₂-Oberfläche in Abb. 7.78 zeigt keine wesentlichen Unterschiede in der Lage von Peaks, die mit strukturellen Veränderungen an der Oberfläche einhergehen. Es scheint, als wäre das Wasseradsorbat im LEED-Experiment – abgesehen von der allgemeinen Schwächung von Reflexintensitäten – unsichtbar.

”Dirty ice” – Filme aus H₂O/CO

In diesem Abschnitt wird über ein IR-Experiment berichtet, in dem ein Eisfilm aus H₂O/CO auf der CaF₂(111)-Oberfläche bei einer Temperatur von 25 K präpariert wurde. Das Experiment wurde in Zusammenarbeit mit CABELLO-CARTAGENA und WROBEL durchgeführt. PIRS-Spektren wurden abwechselnd in s- bzw. p-Polarisation mit einer Auflösung von 0.2 cm⁻¹ aufgenommen, während CO und H₂O mit einem Partialdruck von $p_{CO}=5 \times 10^7$ mbar dosiert wurden. Abb. 7.79 zeigt IR-Spektren im Bereich der Streckschwingung des CO sowie der OH-Streckschwingungen des H₂O während des Filmwachstums. Bei geringsten Bedeckungen wird im Bereich des CO eine Absorption a bei 2138 cm⁻¹ beobachtet. Erst mit zunehmender Bedeckung bildet sich ausschließlich in p-Polarisation bei

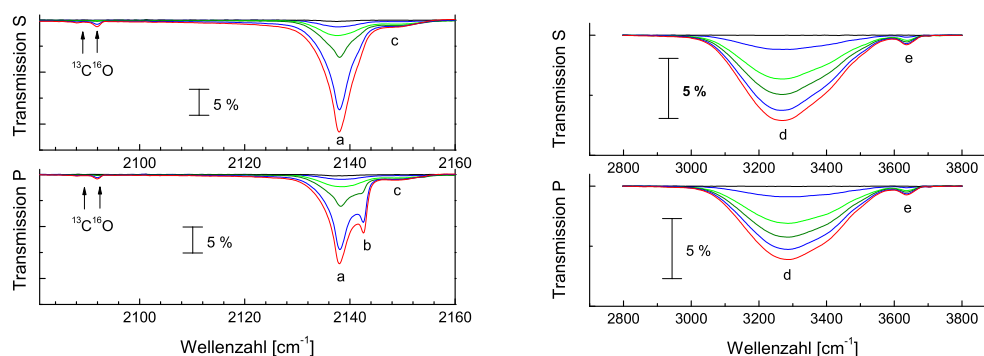


Abb. 7.79: Adsorption von CO, CO₂ und H₂O auf der CaF₂(111)-Oberfläche bei 25 K. Dargestellt sind IR-Spektren bei wachsender Belegung. Links: IR-Spektren im Bereich der Streckschwingung des CO Rechts: IR-Spektren im Bereich der OH-Streckschwingungen des H₂O-Moleküls.

2142.5 cm⁻¹ eine zusätzliche Absorption *b*, die als die LO-Mode des kristallinen α -CO identifiziert werden kann (vergleiche Abb. 6.3). Des weiteren tritt auf der hochfrequenten Seite eine dritte Bande *c* bei 2149 cm⁻¹ in Erscheinung, die in IR-Spektren von reinem α -CO nicht nachweisbar ist (siehe z. B. [200]). Sie kann der Wechselwirkung zwischen CO- und Wasser-Molekülen zugeordnet werden [43], die zu einer Blauverschiebung der ν_1 -Mode des CO führt. Im Bereich des Isotopomers ¹³CO sind zwei schwache Absorptionen nachweisbar (Pfeilmarkierungen in Abb. 7.79) bei 2092 cm⁻¹ und, schwächer, bei 2088 cm⁻¹. Die niederfrequenter Banden ist ¹³CO-Molekülen in kristalliner Umgebung zuzuordnen [200], da sie bei der Desorption des Films durch Heizen zusammen mit der Absorption *b* schwächer wurde und schließlich ganz verschwindet. Dagegen ist die Absorption bei 2092 cm⁻¹ sehr wahrscheinlich den ¹³CO-Molekülen zuzuordnen sind, die in H₂O-Eis eingeschlossen und darauf adsorbiert sind.

Im Bereich der OH-Streckschwingungen des Wasser-Moleküls dominiert eine massive breite Absorption *d* mit einem Zentrum bei 3285 cm⁻¹ und einer hochfrequenten Schulter. Bandenform und Lage ist nicht kristallinem Eis *I_h* sondern amorphem Eis zuzuordnen, (vgl. z. B. die Spektren in [225]). Bemerkenswert ist ferner die Absorption *e* bei 3636 cm⁻¹, die den Streckschwingungen von OH-Bindungen zugeordnet werden können, die nur schwache Wasserstoffbrücken zu Nachbarmolekülen ausbilden, möglicherweise auch zu koadsorbierten CO-Molekülen [186]. Ihr Auftreten könnte ferner ein Hinweis auf eine hohe Porosität des Wasser-Eisfilms sein [226]. Die freie OH-Schwingung ist wiederum nur ganz schwach bei 3702 cm⁻¹ nachweisbar. Die IR-Spektren zeigen im Bereich der

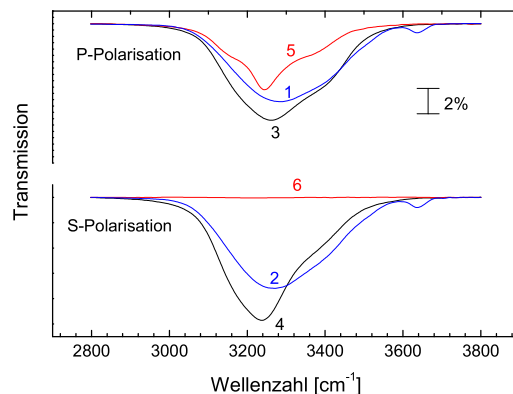


Abb. 7.80: IR-Spektren von H_2O -Eis während der Desorption von der $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche zwischen 120 K und 150 K. Die Numerierung der Spektren entspricht der Reihenfolge ihrer Aufnahme. 1 und 2: amorphes mikroporöses Eis in Koadsorption mit CO. 3 und 4: Rekonstruktion und Desorption von eingeschlossenem CO. 5: Desorbierendes kristallines Eis (siehe auch Abb. 7.76).

ν_3 -Mode des CO_2 eine einzelne leicht asymmetrische Bande bei 2344.5 cm^{-1} , die nicht kristallinem kubischem CO_2 , sondern isolierten CO_2 -Molekülen bzw. kleinen Clustern zugeordnet werden kann.

Ein interessantes Verhalten war bei der Desorption der Schicht durch Erhöhung der Temperatur beobachtbar. Abb. 7.80 zeigt eine Serie von IR-Spektren, die während der Desorption des Films durch Heizen abwechselnd in p- und in s-Polarisation aufgenommen wurden. Unmittelbar vor der Desorption des Eisfilms ändern sich die Spektren im Bereich der O-H-Streckschwingung des Wassers und nehmen das Profil der in Abb. 7.76 dargestellten Spektren, die kristallinem Eis zugeordnet werden, an.

7.7 Diskussion

Die experimentellen und theoretischen Untersuchungen zum Wachstum von ultradünnen molekularen Filmen auf Isolatoreinkristalloberflächen belegen den Einfluss der Substratoberfläche auf das Filmwachstum.

Mit $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$ wurde erneut ein gut verstandenes Adsorbatsystem untersucht, das zurecht als Modellsystem der Physisorption gelten kann [12]. Aufgrund einer vernachlässigbaren Gitterfehlانpassung zwischen Adsorbat und Substrat kommt es im Bereich der 2D-Adsorption zur Ausbildung einer kompak-

ten, langreichweitig geordneten Struktur mit (2×1) -Gittersymmetrie [11]. Die Struktur dieser ersten Moleküllage ist aus Experimenten der Polarisations-FTIR-Spektroskopie [19, 59, 189] sowie der LEED-I(V)-Analyse [12] bekannt und steht darüberhinaus mit theoretischen Studien in guter Übereinstimmung [15–17]. Die Einheitszelle enthält zwei energetisch äquivalente, jedoch translatorisch inäquivalente Moleküle, die in einer Fischgrätenstruktur angeordnet sind (Abb. 7.4). Hieraus resultiert eine Aufspaltung der ν_3 -Mode des Monomers in ein Dublett einer in-Phase- und einer außer-Phase-Schwingung als Folge einer Korrelationsfeldaufspaltung der dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung (siehe Abb. 7.1). Der in Abschnitt 6.3.2 beschriebene, auf HEXTER [188] zurückgehende und bereits von BERG et al. [189] auf das System $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$ angewendete Schwingungsexzitonen-Ansatz ist eine effektive Methode zur Beschreibung des Banden-Dubletts als kollektive Schwingungsanregung des Adsorbats (Gleichungen 7.4 und 7.5). IR-Spektren von auf $\text{NaCl}(100)$ aufgewachsenen CO_2 -Multilagen sind in der Literatur beschrieben [19, 189, 193], allerdings wurde ihnen bisher weit weniger Aufmerksamkeit geschenkt als den strukturellen und optischen Eigenschaften der ersten Lage. Aus HAS-Experimenten ist bekannt [11], dass CO_2 -Filme kommensurabel auf das Substrat mit $c(2\times 2)$ -Periodizität aufwachsen. Während des Filmwachstums wird zunächst eine $p(2\times 2)$ -Struktur beobachtet, die als Superposition der (2×1) -Symmetrie der Monolage mit dem $c(2\times 2)$ -Beugungsbild der Multilagen gedeutet wurde [11]. Daraus wurde auf ein Stranski-Krastanov-Wachstum des CO_2 -Films in Form von Multilagen-Inseln auf der Monolage geschlossen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden CO_2 -Multilagenfilme gezielt bei 40 K auf die zuvor präparierte erste Lage aufgewachsen und mit FTIR-Spektroskopie untersucht (Abschnitt 7.2.1). Anhand der geringen Linienbreiten der dominierenden transversal-optischen- (TO) und der nur in p-Polarisation beobachteten longitudinal-optischen (LO)-Moden in den Filmspektren in Abb. 7.2 kann auf eine hohe Qualität und auf eine große Ausdehnung dieser Multilagen-Inseln geschlossen werden. Dabei bleibt das charakteristische Dublett der Monolage immer sichtbar, was die Annahme eines Stranski-Krastanov-Modus des Filmwachstums stützt. Darüberhinaus wurde erstmals im Bereich zwischen den TO- und LO-Moden eine Feinstruktur nachgewiesen, die aus einer veränderlichen Zahl schwacher Absorptionen besteht (Abb. 7.2). Die Analyse mit dem oben erwähnten Exzitonen-Modell der dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung erlaubt eine Zuordnung dieser Feinstruktur zu kollektiven lagenspezifischen Anregungen dieser quasi-2D-periodischen Filmstrukturen (Abb. 7.9). Während die Schwingungsexzitonen der LO- und TO-Mode über den gesamten Film verteilt sind, existieren offenbar Anregungen, die an den Grenzflächen Film/Substrat oder Film/Vakuum lokalisiert sind. Andere Moden zeigen Symmetrien der Anregungen von Molekülen

in unterschiedlichen Lagen und sind somit charakteristisch für Filme definierter Dicken (Mode bei 2369 cm^{-1} in Abb. 7.9). Dies zeigt, dass sich die infrarot-optischen Eigenschaften ultradünner Filme mit Dicken, die weit kleiner als die Wellenlänge des IR-Lichts sind, deutlich von denen des 3D-Festkörpers unterscheiden können. Um dem Rechnung zu tragen, wurde im Rahmen dieser Arbeit der Versuch unternommen, den für einen Film spezifischen Tensor der frequenz-abhängigen dielektrischen Funktion direkt aus den Eigenschaften der Filmstruktur und der molekularen Lichtabsorption zu berechnen (Gl. 6.31 und Gl. 6.63). Eine Anwendung hiervon ist die simultane Berechnung der Transmission und Reflexion des Dreischichtsystems Film-Substrat-Film (Abb. 6.1). Auf diese Art berechnete Reflexionsspektren eines $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Films stehen in zufriedenstellender Übereinstimmung mit experimentellen Reflexionsspektren dünner Filme unbekannter Dicke von KAMPSHOFF [193] (Abb. 7.10).

Auch die Struktur dünner molekularer Filme kann sich von der Volumenstruktur des Molekül-Kristalls unterscheiden. Insbesondere die untersten Lagen sind vom Substrat beeinflusst und können rekonstruiert sein. Hierzu wurden Potentialrechnungen durchgeführt, wobei auf ein modernes fünf-Zentren Potential (SAPTs) [103] zur Modellierung der intermolekularen Wechselwirkung zurückgegriffen wurde. Eine Reihe von Tests belegen die Anwendbarkeit des Potentialmodells auf das System $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$: Für CO_2 -Festkörper ergibt sich in Geometrieoptimierungen mit variabler 3D-Einheitszelle eine fast perfekt kubische Struktur mit der experimentell belegten Pa3-Struktur, wobei sich die Gitterkonstante um ca. 1 % zu klein im Vergleich zur 0K-Gitterkonstante nach Gl. 4.4 ergibt (siehe Tab. 7.3). Für das isolierte Monomer auf der $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche folgt der Muldenplatz zwischen benachbarten Kationen als der günstigste Adsorptionsplatz. Die Orientierung des Moleküls und die Bindungsenergie zur Oberfläche stehen in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten [17], die p(2 × 1)-Fischgrätenstruktur folgt als die stabilste 2D-periodische Monolagenstruktur (Abb. 7.4, linkes Diagramm), in Übereinstimmung mit dem Experiment [11, 12], den Arbeiten von SCHÖNEKÄS sowie [16] und [15]. Die Struktur von Multilagen war theoretisch bisher nur von HU et al. untersucht worden [15]. Diese Autoren favorisieren aus Monte-Carlo-Simulationen eine (2 × 1)-Symmetrie für die zweite Lage. Eine der in [15] beschriebenen Struktur ähnliche (2 × 1)-Geometrie wurde auch im Rahmen dieser Arbeit gefunden (Abb. 7.4, rechtes Diagramm), allerdings besitzen die in Abb. 7.5 dargestellten p(2 × 2)- und c(2 × 2)-Strukturen niedrigere Gesamtenergien (Abb. 7.6), wobei die c(2 × 2)-Struktur mit -26.5 kJ mol^{-1} mit Abstand die stabilste Struktur zu sein scheint. Die laterale Orientierung der Moleküle in dieser Bilage entspricht bereits weitgehend der Volumenstruktur von CO_2 in seiner kristallinen Pa3-Phase, sodass die Hinzunahme weiterer Schichten auf diese

Bilage zu einer weiteren Absenkung der Gesamtenergie und damit zu einer Stabilisierung führt. In einem achtlagigen Film sind bereits die Moleküle in der zweiten Lage so stark gebunden wie im 3D-Kristall (Abb. 7.6, rechtes Diagramm), die Moleküle der ersten Lage sind aufgrund der Substrat-Adsorbat-Wechselwirkung sogar noch fester gebunden. Dagegen steigt in Filmen mit $p(2\times 1)$ -Symmetrie die Gesamtenergie mit zunehmender Lagen-Anzahl stetig an. Letztlich kann nicht mit Sicherheit geklärt werden, ob beim Filmwachstum die Struktur der adsorbatbedeckten ersten Lage weitgehend erhalten bleibt (Abb. 7.5, linkes Diagramm), oder ob es zu einer Rekonstruktion der ersten Lage kommt. Letzteres ist jedoch durchaus wahrscheinlich. Eine Klärung dieses Punktes könnte eine genaue Analyse der IR-Spektren im linken Diagramm von Abb. 7.2 bringen, die nach einer zusätzlichen Dosierung von 2 min. aufgenommen wurden. Sie zeigen neben dem Dublett der Monolage mindestens zwei deutlich verbreiterte Banden, die der Bilage zuzuschreiben sind. Sicher ist, dass es im Verlauf des Wachstums einer zweiten Lage zu einer deutlichen Schwächung des der unbedeckten ersten Lage zugeordneten Dubletts ν_{3+} bzw. ν_{3-} von 30 bis 40 % der Ausgangsabsorption kommt, woraus sich ein Flächenanteil der mit Multilageng bedeckten NaCl(100)-Oberfläche in diesem Umfang ableiten lässt.

Die KCl(100)-Oberfläche besitzt im Vergleich zu NaCl(100) eine 11 % größere Gitterkonstante (Tab. 4.1), wodurch das Wachstum von CO₂-Filmen merklich beeinflusst wird: Die Beugungsexperimente zeigen im Bereich der gesättigten ersten Lage Interferenzmuster mit einer großen Anzahl von Überstruktur-Reflexen (Abb. 7.15, [19,20,36]), konsistent mit einer $(6\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie und damit einer Einheitszelle, die mit 237 \AA^2 sieben mal so groß ist wie die (2×1) -Einheitszelle des Adsorbats CO₂/NaCl(100). Eine solche Struktur könnte somit bis zu 14 Moleküle enthalten, jedoch ist über die Adsorbatgeometrie bisher wenig bekannt gewesen. Die IR-Spektren im Bereich der ν_3 -Mode zeigen neben einer Reihe weiterer Absorptionen eine intensive Hauptabsorption bei 2328.6 cm^{-1} (Abb. 7.13), aus deren A_s/A_p -Verhältnis auf eine nahezu parallele Ausrichtung der Moleküle relativ zur Oberfläche geschlossen werden kann. Eine direkte Interpretation der IR-Spektren wie im Falle von CO₂/NaCl(100) ist hier allerdings nicht mehr möglich, obgleich es naheliegt, dass die Spektrenprofile wiederum weitgehend aus der dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung erklärbar sein sollten.

Den Zugang zur Struktur der gesättigten 2D-Lage geben Potentialrechnungen, die auf Grundlage des SAPT-s/LJ Potentialmodells durchgeführt wurden (siehe Abschnitt 7.3.2), das sich nur in der Gitterkonstante des Substrats sowie den Lennard-Jones-Parametern des Substrat-Kations von jenem für das System CO₂/NaCl(100) unterscheidet. Damit folgt der Adsorptionsplatz des Monomers

wie auf der NaCl(100)-Oberfläche im Muldenplatz zwischen benachbarten Kationen. Der Migrationsweg beim Platzwechsel (Abb. 7.18) sowie die zugehörige Aktivierungsenergie $E_a=4.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ entsprechen ebenfalls weitgehend dem Verhalten eines CO_2 -Moleküls auf der NaCl(100)-Oberfläche, das SCHÖNEKÄS [17] beschreibt. Die unter Annahme von Monolagenbedeckung mit dem SAPT-s/LJ-Potential optimierte, in Abb. 7.21C dargestellte $(6\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur der gesättigten 2D-Phase ist ca. 0.4 kJ mol^{-1} günstiger als eine periodische Adsorbatgeometrie mit einer kompakten $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ -Einheitszelle (siehe Abb. 7.21B). Die experimentell beobachtete Gleitspiegelsymmetrie parallel zur längeren Kante der Einheitszelle ist nahezu, jedoch nicht in Strenge, erfüllt. Die Adsorptionsplätze der Moleküle finden sich in Muldenplätzen zwischen benachbarten Kationen, auf Brückenplätzen zwischen benachbarten Anionen und Kationen sowie auch über Anionen. Ein charakteristisches Merkmal der Adsorbatgeometrie, das in Abb. 7.24 gut sichtbar ist, ist die Ausbildung eindimensionaler streifenartiger Inselstrukturen, mit der die Gitterfehlانpassung des Adsorbats zum Substrat kompensiert wird. Monte-Carlo-Spektrensimulationen bei 80 K, die auf Grundlage dieses Strukturmodells mit dem Exziton-Ansatz durchgeführt wurden, zeigen eine sehr zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen IR-Spektren (siehe Abb. 7.25). Alle wesentlichen Merkmale inklusive der Anzahl der auftretenden Absorptionen werden reproduziert, wobei die verbleibenden Diskrepanzen bereits in Abschnitt 7.3.5 diskutiert wurden.

Eine weitere Konsequenz der Gitterfehlانpassung zwischen Adsorbat und Substrat ist die Möglichkeit der Ausbildung mehrerer 2D-Phasen bei unterschiedlichen Bedeckungen. Neben einer 2D-Gittergas-Phase, die auch im verwandten System $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$ beobachtet wird [18], kommt es im System $\text{CO}_2/\text{KCl}(100)$ bei Submonolagenbedeckung zur Ausbildung einer der gesättigten 2D-Phase vorgelagerten verdünnten Adsorbatphase. Bei Temperaturen zwischen 70 und 80 K ist sie charakterisiert durch einen stetigen Anstieg der Belegung mit dem CO_2 -Partialdruck in der Gasphase sowie einer breiten, asymmetrischen Absorption im Bereich der ν_3 -Mode (siehe Abb. 7.14). LEED-Experimente zeigen unter diesen Bedingungen eine nur ganz schwache Überstruktur mit halbzahligen, elliptisch verbreiterten Reflexen (siehe Abb. 7.15). Monte-Carlo-Spektrensimulationen eines ungeordneten Adsorbats bei einer Bedeckung von 0.5 Monolagen, das aus Monomeren, Dimeren und kleinen Clustern besteht (Abb. 7.26), sind ein Ansatz zur Erklärung der beobachteten experimentellen Spektrenprofile (siehe Abb. 7.27 und Abb. 7.14), die in einem Modell mit 5 Lorentz-Kurven entfaltet werden können. Zwei der Peaks bei 2341 bzw. 2348 cm^{-1} nehmen beim Einfrieren des Adsorbats an Stärke zu und besitzen einen Anteil von ca. 40 % an der Gesamtab-sorption (siehe Abb. 7.27). Das LEED-Experiment zeigt unter denselben Bedin-

gungen in Übereinstimmung mit HAS-Experimenten [20] eine nun ausgeprägte Überstruktur mit $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie und Gleitspiegelsymmetrie parallel zur längeren Kante der Einheitszelle. Die dieser Überstruktur zugrundeliegende mutmaßliche Adsorbatgeometrie ist in Abb. 7.20B dargestellt und besteht aus einer periodischen Anordnung zweier translatorisch inäquivalenter Monomere in Muldenplätzen. Entsprechend können die beiden IR-Banden bei 2341 und 2348 cm^{-1} als eine in-Phase und außer-Phase-Mode in dieser Adsorbatgeometrie gedeutet werden, ganz in Analogie zur Deutung der Monolagenspektren im System $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$. Denkbar ist ferner, dass diese Struktur mit einer $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur koexistiert (Abb. 7.20A), die dieselbe Gesamtenergie besitzt.

IR-Spektren im Bereich des Wachstums von Multilagfilmen zeigen ähnlich wie auf dem NaCl-Substrat neben den charakteristischen Festkörperabsorptionen LO und TO die Hauptbande der unbedeckten ersten Lage bei 2329 cm^{-1} (siehe Abb. 7.16). Durch Koadsorption von Acetylen, das das 2D-Adsorbat von den Terrassen verdrängt, kann diese Absorption jedoch entfernt werden (siehe Abb. 7.17), wodurch nachgewiesen ist, dass CO_2 auch auf der KCl(100)-Oberfläche in einem Stranski-Krastanov-Modus aufwächst. Bei gleicher Substrat-Temperatur von 40 K ist die Geschwindigkeit des Filmwachstums offenbar die gleiche wie auf der NaCl(100)-Oberfläche. Dennoch weisen die IR-Spektren gewisse Unterschiede auf: Die in CO_2 -Filmen auf NaCl(100) gefundene Feinstruktur zwischen der TO- und der LO-Mode fehlt, woraus auf eine geringere mittlere Ausdehnung der CO_2 -Cluster im Vergleich zu Filmen auf NaCl(100) geschlossen wurde. Die Strukturoptimierung mehrlagiger ausgedehnter CO_2 -Cluster ist aufgrund der nicht vorausgesetzten 2D-Symmetrie numerisch aufwendig. Die Optimierung eines 512 Moleküle umfassenden vierlagigen Clusters mit einer Fläche von ca. 1600 Å^2 (Abbildungen 7.28 und 7.29) zeigen, dass Multilagfilme aus CO_2 bereits ab der zweiten Lage weitgehend die Struktur von kristallinem CO_2 besitzen. Moleküle, die sich nicht an den Stirnflächen oder Kanten des Clusters befinden, sind vergleichbar fest gebunden wie Moleküle im 3D-Volumen. IR-Spektren von Clustern (Abb. 7.29) zeigen im Vergleich zu IR-Spektren von 2D-periodischen Filmen gleicher Dicke (Abb. 7.8) kleinere LO-TO-Aufspaltungen, wobei die LO-Bande – wie häufig im Experiment beobachtet – schärfer ist als die TO-Absorptionen.

Wie das CO_2 -Molekül ist das Acetylen-Molekül linear und unpolar. Anders als CO_2 besitzt es jedoch die Fähigkeit, Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Molekülen auszubilden. Der Einfluss von H-Brückenbindungen insbesondere auf die C–H-Streckschwingungen des Moleküls ist im Falle von Dimeren dokumentiert [136] und kann nur unter Einbeziehung der elektronischen Struktur der Moleküle verstanden werden. Danach kommt es zu intra- und intermoleku-

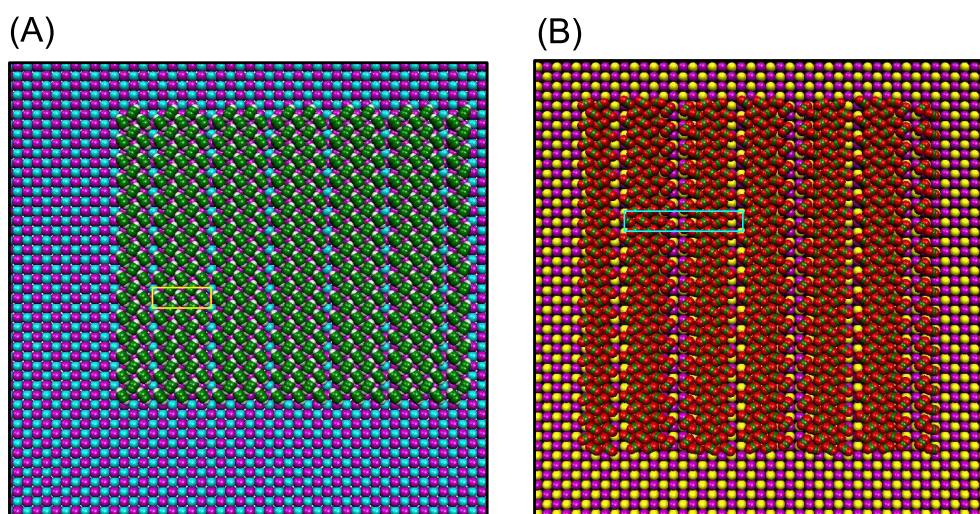


Abb. 7.81: Zweidimensionale Strukturen physisorbierter Moleküle auf Isolatoroberflächen bei Vorliegen einer moderaten Gitterfehlانpassung zwischen Adsorbat und Substrat. (A): Strukturvorschlag für $\text{C}_2\text{H}_2-(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ/\text{NaCl}(100)$. (B): Strukturvorschlag für $\text{CO}_2-(6\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ/\text{KCl}(100)$.

laren Transfers von elektronischer Ladungsdichte, wobei das Brücken-H-Atom eine relative Verarmung der elektronischen Dichte erfährt. Der Transfer elektronischer Dichte bewirkt eine Schwächung der C–H-Bindung und somit eine Rotverschiebung der Streckschwingung, einhergehend mit einer Zunahme des Absorptionsquerschnitts. Experimentell werden diese Trends in den IR-Spektren dünner Filme auf NaCl- und KCl-Oberflächen bestätigt, in denen die der ν_3 -Mode des C_2H_2 zugeordneten Absorptionen wie in Acetylen-Eis [135] meist zwischen 3220 und 3230 cm^{-1} beobachtet werden, ca. 70 cm^{-1} rotverschoben gegenüber der betreffenden Gasphasenfrequenz (siehe Tab. 4.6). Allerdings werden Ausnahmen beobachtet: Bei der Koadsorption von C_2H_2 mit CO_2 auf KCl(100) wird eine um 100 cm^{-1} rotverschobene Absorption bei 3192 cm^{-1} beobachtet (Abb. 7.49). Ihr induziertes Dipolmoment steht senkrecht auf der Oberfläche, da die Absorption nur in p-Polarisation auftritt. Auf der Grundlage erster *ab initio*-Rechnungen wurde diese Bande Acetylen-Molekülen zugeordnet, die stabilisiert durch ein CO_2 -Molekül senkrecht über einem Chlor-Anion orientiert sind und eine Wasserstoffbrücke zu letzterem ausbilden. Die berechnete Rotverschiebung von 98 cm^{-1} steht in guter Übereinstimmung zum Experiment. Diese Zuordnung wird zusätzlich gestützt durch einen Vergleich mit dem verwandten System

$C_2H_2/MgO(100)$, in welchem experimentelle und theoretische Studien die Möglichkeit senkrecht über O^{2-} -Anionen orientierter Acetylen-Moleküle in betracht ziehen, deren ν_3 -Streckschwingung infolge der Ausbildung einer H-Brücke zum Anion eine Rotverschiebung von knapp 140 cm^{-1} erfährt [227].

In Filmen aus reinem Acetylen ergibt sich aus den gemessenen A_s/A_p -Verhältnissen der IR-Absorptionen jedoch eine Orientierung der Moleküle parallel zur Oberfläche. Die IR-Spektren der ersten Lage Acetylen auf $NaCl(100)$ zeigen unter anderem eine Bande bei 3249 cm^{-1} , die somit eine deutlich geringere Rotverschiebung aufweist als die beiden anderen Absorptionen bei 3227 bzw. 3231 cm^{-1} (Abb. 7.63, [211]). In früheren Studien [27–29] wurde die Existenz dieser hochfrequenten Bande immer als Beleg für isolierte, unverbrückte Acetylen-Moleküle in der Filmstruktur gewertet. Geometrieoptimierungen, die im Rahmen dieser Arbeit auf Grundlage eines modernen Morse-C6-Potentials [104] für Acetylen durchgeführt wurden, favorisieren jedoch die in Abb. 7.67 dargestellte Struktur, die die experimentell mit LEED und HAS beobachtete $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie besitzt und fünf Moleküle je Einheitszelle enthält (effektive Belegung 83 % einer Monolage). Anhand von Spektrensimulationen mit dem Exziton-Modell kann gezeigt werden, dass diese Struktur weitgehend konsistent mit den experimentellen IR-Spektren ist, sofern man für die zweifachverbrückten Randmoleküle eine geringere Rotverschiebung als für vierfachverbrückte Moleküle in der Mitte der streifenartigen Adsorbatstrukturen annimmt. Dass dies gerechtfertigt ist zeigen die aus Cluster-HF-Rechnungen folgenden *Stick*-Spektren eines planaren $(C_2H_2)_{13}$ -Clusters in Abb. 7.61, denenzufolge zweifachverbrückte Randmoleküle IR-Absorptionen zugeordnet werden können, die deutlich schwächer rotverschoben sind als die entsprechenden Banden der vierfachverbrückten Moleküle.

Die Struktur der ersten Lage Acetylen auf $NaCl(100)$ nach Abb. 7.67 ist das Ergebnis einer moderaten Gitterfehlانpassung zwischen dem Adsorbat und dem Substrat, dessen 2D-Einheitszelle um ca. 12 % kleiner ist als die basale Fläche von orthorhombisch-kristallinem Acetylen (vergleiche Tab. 4.1 und Tab. 4.7). Eine volle Monolage Acetylen steht daher unter Spannung, die aber abgebaut wird, wenn Moleküle in der Adsorbatschicht fehlen und eine geringfügige Expansion der Adlage in einer lateralen Richtung möglich wird. Die hierdurch entstehende streifenartige Inselstruktur der ersten Lage ist kein charakteristisches Merkmal von Physisorbaten, sondern ein typisches Merkmal des Filmwachstums unter dem Einfluss von Gitterfehlانpassungen. Sie wird z. B. auch beim Wachstum von ultradünnen Filmen von Halbleitermaterialien wie Ge auf $Si(100)$ beobachtet [228]. Ein wichtiges Ergebnis dieser Arbeit ist, dass auch schwach durch Physisorption an ein Substrat gebundene Moleküle unter dem Einfluss einer moderaten Gitterfehlانpassung solche Strukturen auszubilden scheinen, wie dies in Abb. 7.81

dargestellt ist. Dabei ist zu bedenken, das es bisher nicht möglich war, diese empfindlichen Physisorbate mit mikroskopischen Techniken (STM, AFM) atomar aufgelöst abzubilden¹⁶. Denkbar ist dagegen eine Bestätigung des Strukturvorschlags für C_2H_2 ($3\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°/NaCl(100) durch LEED-I(V)-Analyse. Experimentelle Beugungsreflexintensitäten wurden in ersten Experimenten bereits ermittelt, allerdings aufgrund des zu erwartenden hohen numerischen Aufwands der TLEED-Analyse und des lange Zeit fehlenden Strukturvorschlags nicht weiter ausgewertet.

Eine vergleichbare Strukturanalyse gelang hingegen für das verwandte System C_2D_2 ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°/KCl(100), das eine kompaktere Einheitszelle besitzt. Alleine aufgrund der experimentellen Befunde des Vorliegens einer doppelten Gleitspiegelebene in den Beugungsbildern sowie dem Auftreten einer Singlett-Absorption im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 mit einem parallel zur Oberfläche orientierten induzierten Dipolmoment (siehe z. B. das rote Spektrum im linken Teil von Abb. 7.39) kann hier auch ohne die Hilfe der Theorie ein Strukturmodell abgeleitet werden, das im Grunde nur den Abstand der Moleküle zur Oberfläche und den Adsorptionsplatz entweder über den Kationen oder den Anionen unbestimmt lässt (Abb. 7.34). Eine I(V)-Analyse auf Grundlage dieses Strukturmodells ergibt eine sehr zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten I(V)-Kurven (siehe Abb. 7.37) für einen Adsorptionsplatz der Moleküle 3.14 ± 0.11 Å über den Kationen. Allerdings ergibt sich die beste Übereinstimmung nicht für eine exakt T-förmige laterale Orientierung der Moleküle mit einem Winkel von 90° zwischen den Achsen benachbarter Moleküle, wie dies aufgrund des beobachteten ν_3 -Singletts dringend gefordert wird. Benachbarte Moleküle schließen dem LEED-Experiment zufolge vielmehr einen Winkel von $62 \pm 9^\circ$ ein, was einerseits mit der begrenzten Empfindlichkeit der LEED-I(V)-Analyse auf laterale Strukturmerkmale erklärt werden könnte [12]. Darüberhinaus zeigt jedoch eine Analyse dieses Befunds auf Grundlage des *split positions*-Modells von OVER et al. [160], dass bei Berücksichtigung lateraler frustrierter Rotationen der Moleküle abweichende Ergebnisse zwischen LEED- und PIRS-Strukturanalyse sogar zu erwarten sind. Dieser Punkt wurde in Abschnitt 7.4.1 ausführlich diskutiert.

Auf die auf KCl(100) präparierte erste Lage Acetylen wachsen bei Temperaturen um 40 K weitere hochgeordnete Moleküllagen in einem Lage-für-Lage-Wachstumsmodus auf, wobei sich die ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°-Symmetrie der ersten Ad-

¹⁶Dagegen war es möglich, mit einem Tieftemperatur-Raster-Elektronen-Mikroskop Eiskristalle aus H_2O - und CO_2 auf der Größenskala von $1\mu m$ abzubilden, nachdem diese mit einer 2 bis 10 nm dicken Platinschicht bedampft wurden [229].

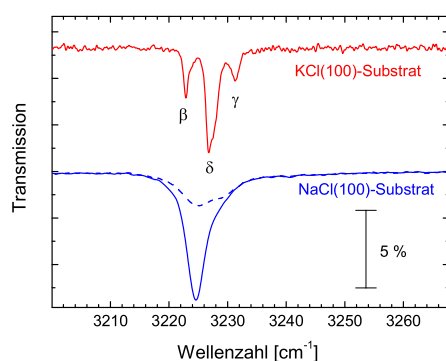


Abb. 7.82: IR-Spektren ultradünner C_2H_2 -Filme im Bereich der ν_3 -Mode auf KCl(100)-Substrat (rot) und auf NaCl(100)-Substrat (blau), bei geringerer Belegung (gestrichelt) und bei höherer Belegung (durchgezogen).

lage auch in höheren Lagen fortsetzt. Dies wurde in HAS-Experimenten [24] nachgewiesen und im Rahmen dieser Arbeit vor allem mit FTIR-Spektroskopie weiter untersucht. Der Grund für das Lage-für-Lage-Wachstum mit langreichweitiger Ordnung ist die vernachlässigbare Gitterfehlانpassung zwischen Substrat und Adsorbat in diesem System. PIRS-Spektren dünner C_2H_2 -Filme auf KCl(100) sind im Bereich der ν_3 -Mode in Abb. 7.38 dargestellt. Auf Grundlage eines aus der orthorhombischen Struktur (Abb. 4.8) abgeleiteten Strukturmodells (Abb. 7.41A) und Spektrensimulationen konnten die beiden Seitenbanden β und γ in den IR-Spektren perfekt kristallinem Acetylen zugeordnet werden können. In der Sprechweise der Dünnschichtspektroskopie können diese als transversal-optische Moden TO1 und TO2 interpretiert werden¹⁷. Vergleichbare Absorptionen fehlen in publizierten IR-Spektren von Acetylen-Eis [135] oder in Filmspektren, die mit der gleichen Präparationsmethode auf NaCl(100)-Substrat erhalten wurden und in Abb. 7.82 vergleichend dargestellt sind. Dies und die deutlich reduzierten Halbwertsbreiten in Spektren von Acetylen-Filmen auf KCl-Substrat zeigt, dass diese Filme eine höhere Qualität aufweisen als auf anderen Substraten, in denen die Bedingung des epitaktischen Wachstums nicht gegeben ist. Die Dynamische Dipol-Dipol-Kopplung, die wie oben bereits diskutiert, sehr genau die Spektren von CO_2 -Filmen aus deren Kristallstruktur erklären kann, kann auf Grundlage des Strukturmodells von Abb. 7.41A allerdings nicht die intensive zentrale Absorption δ z. B. in Abb. 7.82 erklären. Daher wurde das Strukturmodell unter Berücksichti-

¹⁷Dagegen wird eine nur in p-Polarisation sichtbare longitudinal-optische Mode (LO) in den Filmspektren aufgrund der parallelen Orientierung der Moleküle und der sich daraus ergebenden fehlenden induzierten Dipolmomente senkrecht zur Oberfläche nicht beobachtet.

gung aller experimentell abgesicherten Fakten dahingehend modifiziert, dass Moleküllagen mit gleicher Wahrscheinlichkeit regulär gemäß der orthorhombischen Kristallstruktur als auch irregulär mit einer lateralen Fehlorientierung relativ zur Unterlage aufwachsen können. Mit diesem modifizierten quasi-orthorhombischen Strukturmodell (Abb. 7.41B) ist eine deutliche Verbesserung zwischen experimentellen und simulierten Filmspektren im Bereich der ν_3 -Mode zu erzielen (siehe Abb. 7.43). Die Möglichkeit des Wachstums von fehlorientierten Lagen wurde mit Hilfe von Potentialrechnungen mit dem in Abschnitt 7.4.4 beschriebenen Morse-C6/LJ-Potential untersucht und weitgehend bestätigt. So besitzen Inselstrukturen aus fünf Molekülen, die auf einer geschlossenen Bilage $C_2H_2/KCl(100)$ adsorbiert sind (siehe Abb. 7.55 und Tab. 7.17), nahezu dieselben Gesamtenergien: Reguläre oder irreguläre Orientierung der Adlagen unterscheiden sich um weniger als 4 J mol^{-1} , ein Unterschied, der verglichen mit der thermischen Energie bei 40 K (333 J mol^{-1}) vernachlässigbar ist. Relaxationen der Unterlage wurden mitberücksichtigt, sind jedoch, wie Abb. 7.55 zu entnehmen ist, sehr klein. Der Grund für die geringen energetischen Unterschiede zwischen regulär und fehlorientiert aufwachsenden Moleküllagen ergibt sich aus der Schichtstruktur der orthorhombischen Phase des Acetylen, in der ein Molekül fast ausschließlich über intraplanare Molekül-Molekül-Wechselwirkung gebunden wird und fast nicht über interplanare Wechselwirkung mit den Molekülen der Unterlage. Einschränkend muss, wie bereits in Abschnitt 7.4.4 diskutiert, eingeräumt werden, dass das in dieser Arbeit verwendete Morse-C6-Potential von GARRISON und SANDLER [104] wie praktisch alle publizierten Acetylen-Potentiale ([133,203,205,206]) zur kubischen Phase als der stabilsten Phase kristallinen Acetylen führt (siehe Tab. 7.15) und nicht zur orthorhombischen Tieftemperaturphase. Dennoch ist mit dem Morse-C6-Potential eine Beschreibung von parallel zur $KCl(100)$ -Oberfläche orientierten Adlagen in Filmen bis zu sechs Lagen möglich. In dickeren Filmen beginnen sich die Moleküle während der Optimierung aufzurichten, wenn ausschließlich regulär orientierte Lagen angenommen werden. Dagegen bleiben die Moleküle in Filmen mit sechs Lagen, die mindestens eine irregulär orientierte Lage aufweisen, weitgehend flach.

Die Suche nach einem den Systemen $CO_2/NaCl(100)$ oder $C_2H_2/KCl(100)$ analogen Modellsystem für die Adsorption von H_2O auf einer Isolatoreinkristallspaltfläche unter der Bedingung einer vernachlässigbaren Gitterfehlانpassung führt zum System $H_2O/BaF_2(111)$, das zu Beginn dieser Arbeit experimentell mit IR-Spektroskopie von EWING und Mitarbeitern [31, 217, 218] und theoretisch von NUTT und STONE [33,35] mit Monte-Carlo-Simulationen untersucht worden war. Erste HAS-Experimente an diesem System waren in [153] knapp beschrieben wor-

den. Das H₂O-Molekül besitzt als gewinkeltes Molekül einen Rotationsfreiheitsgrad mehr als die bisher betrachteten linearen Moleküle, ist polar und kann wie das Acetylen-Molekül Wasserstoffbrücken zu benachbarten Molekülen und zum Substrat ausbilden. Daraus ergeben sich die bereits in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen IR-optischen Eigenschaften von Wasserfilmen, die starke Rotverschiebungen im Bereich der OH-Streckschwingungen und Änderungen der Absorptionsquerschnitte abhängig von der Stärke der Wasserstoffbrücken sowie stark verbreiterte Absorptionen beinhalten. Die Methoden zur Modellierung der IR-Spektren von H₂O-Filmen und -Clustern sind dieselben wie die in Kapitel 6 beschriebenen: DEVLIN et al. [121, 122] simulieren mit einem Exzitonmodell der dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung die IR-Spektren dieser Systeme. Die experimentell beobachteten Spektrenprofile sind im Bereich der OH-Streckschwingung stark verbreitert und scheinen weit weniger spezifisch für strukturelle Details zu sein als die IR-Spektren z. B. von CO₂-, CO- [200] oder C₂H₂-Filmen. In Abschnitt 7.6.1 wurde das Wachstum der ersten Lagen H₂O auf der BaF₂(111)-Oberfläche ausführlich beschrieben und diskutiert. Mit Hilfe der Helium-Atomstrahlstreuung, die noch oberflächensensitiver ist als LEED, konnten zwei 2D-Phasen unterschieden werden, eine ungeordnete Phase mit ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Symmetrie bei einer effektiven Bedeckung von einer Monolage und breiten Überstrukturreflexen, sowie bei einer Bedeckung von zwei Monolagen eine (1×1)-Phase mit scharfen Beugungsreflexen und daher langreichweitiger Ordnung. Eine Zuordnung der (1×1)-Phase zu einer Bilage nach Abb. 7.69A liegt nahe, steht jedoch in gewissem Widerspruch zu den Potentialrechnungen [33, 35], denen zufolge das Wasseradsorbat für eine Bedeckung von zwei Monolagen ungeordnet ist. IR-Experimente von HENNING [214], die in enger Absprache unter vergleichbaren Bedingungen wie jenen in den HAS-Experimenten durchgeführt wurden, zeigen im Bereich der OH-Streckschwingungen für eine Bedeckung von zwei Monolagen das im rechten Diagramm von Abb. 7.75 dargestellte Spektrenprofil, das in zwei Absorptionen bei 3265 und 3470 cm⁻¹ entfaltet werden kann und in guter Übereinstimmung mit Spektren in [217] steht, wo dieses Dublett einer Bilage zugeordnet wird. IR-Spektren, die von HENNING [214] unter ähnlichen Bedingungen nach einer Wasserdosis von 2.3 L an der CaF₂(111)-Oberfläche aufgenommen wurden (Abb. 7.76), deren Gitterkonstante 12 % kleiner ist als die von BaF₂(111), zeigen dieses Dublett nicht, oder mindestens nicht so stark ausgeprägt, dass es ohne Entfaltung sichtbar wäre. HAS-Experimente von KÖNIG [154, 224] ergaben bei 130 K nur für eine sehr geringe Wasserexposition von 0.08 L eine (4×4)-Struktur des H₂O-Adsorbats auf der CaF₂(111)-Oberfläche, das mit einem geordneten Wachstum von Clustern erklärt wurde. Für größere Expositionen der CaF₂(111)-Oberfläche wurde mit HAS nur noch diffuse Streuung von der Oberfläche beobachtet [154],

die durch das Vorliegen einer ungeordneten Adsorbatschicht erklärt werden kann. Aus den Experimenten kann daher geschlossen werden, dass eine dünne Wasserschicht von zwei Monolagen auf der $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche ungeordnet, auf der $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche dagegen geordnet vorliegt. Allerdings sind weitere Experimente sowie auch weitere theoretische Studien notwendig, um die Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment aufzuklären.

Wasserfilme, die bei einer Temperatur von 125 K sowohl auf der $\text{BaF}_2(111)$ - als auch auf der $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche präpariert wurden, zeigen bei höheren Bedeckungen die typischen Spektrenprofile von kristallinem Eis (Abbildungen 7.75 und 7.76, siehe auch Abschnitt 4.2.1). Die weitere Rotverschiebung des Absorptionsmaximums sowie die nichtlineare Zunahme der integralen Absorption mit der Wasser-Dosis (Abb. 7.77) sind ein Hinweis auf eine stärkere Verbrückung der Moleküle in Filmen mit höherer effektiver Belegung. Die Tatsache, dass die Spitzenwerte der Spektrenprofile in s- und in p-Polarisation sich um etwa 10 cm^{-1} unterscheiden, lässt auf einen zusammengesetzten Charakter der Absorptionsbanden schließen. Wie in Abschnitt 7.6.2 bereits diskutiert scheinen die Eisfilme nicht geschlossen zu sein, da LEED-Bilder ohne Aufladungserscheinungen selbst bei höheren Belegungen möglich sind.

Ganz unterschiedliche Spektrenprofile wurden im Bereich der OH-Streckschwingung in einem Experiment beobachtet, in dem die reine $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche bei tiefer Temperatur sowohl H_2O als auch CO ausgesetzt wurde (Abb. 7.79). Die Spektrenprofile, die amorphem mikroporösem Eis zugeordnet werden können, erscheinen weniger stark rotverschoben als die des kristallinen Eises. Ferner zeigen sie eine zusätzliche, als Bande e bezeichnete Absorption, die nur schwach verbrückten H_2O -Molekülen zugeordnet werden kann und auch von PALUMBO beschrieben wird [186].

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass im Rahmen dieser Arbeit der Einfluss des Substrats auf das Wachstum ultradünner Filme kleiner Moleküle anhand bewusst ausgesuchter Modellsysteme untersucht wurde, nämlich CO_2 - bzw. C_2H_2 -Filme auf $\text{NaCl}(100)$ - und $\text{KCl}(100)$ -Oberflächen sowie H_2O -Filme auf $\text{BaF}_2(111)$ - und $\text{CaF}_2(111)$ -Oberflächen. Für alle Adsorbate ist aus den Studien ein Einfluss des Substrats auf das Filmwachstum vor allem in den ersten Lagen ableitbar. Allerdings wird anhand dieser Modellsysteme deutlich, dass die aus den Experimenten erfahrbaren Informationen sich in mancher Hinsicht reziprok zur Komplexität der molekularen Bausteine und ihrer Wechselwirkung verhalten: Filme aus dem unpolaren CO_2 sind aus IR- und Beugungsexperimenten weitgehend gut charakterisierbar. Filme aus Acetylen, dessen IR-Absorption aufgrund der Fähigkeit zur Bildung von H-Brücken empfindlich von dessen Umgebung (Sub-

strat, Verbrückung etc.) abhängt, erfordern bereits eine deutlich differenziertere Betrachtung und stellen einen interessanten Gegenstand für zukünftige Studien dar. Das polare, H-Brücken ausbildende Wasser bildet auf Oberflächen Strukturen aus, die mit Methoden, die in anderen Systemen erfolgreich eingesetzt wurden (HAS, FTIR-Spektroskopie), ungleich schwerer zu charakterisieren sind.

Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Adsorbatsysteme seien die wesentlichen Ergebnisse nochmals kurz zusammengefasst:

Das System CO₂/NaCl(100): Die erste Lage CO₂ besteht bei Temperaturen um 80 K aus einer hochgeordneten p(2×1)-Struktur mit Gleitspiegelebene parallel zur längeren Kante der Einheitszelle [11,12]. Multischichten wachsen bei 40 K in einem Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus auf, wonach Teile der Substratoberfläche nur mit der ersten Lage bedeckt vorliegen. Die Filme besitzen eine hohe Ordnung und zeigen nach [11] eine c(2×2)-Symmetrie. Die infrarotoptischen Eigenschaften der Filme ergeben sich im Rahmen der Theorie der dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung aus der Geometrie der ersten Lage sowie der Struktur des kristallinen CO₂.

Das System CO₂/KCl(100): Im Bereich der Submonolagenbedeckung bildet CO₂ auf KCl(100) bei 80 K eine weitgehend ungeordnete Phase aus Clustern (Dimeren, Trimeren, etc.) aus. Bei 40 K liegt das Adsorbat partiell geordnet in einer (2√2 × √2)R45°-Struktur vor, in der zwei Moleküle auf energetisch äquivalenten Adsorptionsplätzen sitzen. Im Bereich der Sättigungsbedeckung bildet das 2D-Adsorbat bei 80 K eine Phase mit (6√2 × √2)R45°-Symmetrie aus, die 12 Moleküle je Einheitszelle auf 6 energetisch inäquivalenten Adsorptionsplätzen enthält. Multischichten wachsen wie auf NaCl(100) bei 40 K in einem Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus auf, wonach Teile der Substratoberfläche lediglich mit einer Lage bedeckt sind. Die infrarotoptischen Eigenschaften der Filme ergeben sich im Rahmen der Theorie der dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung aus den Adsorbatstrukturen.

Das System Acetylen/KCl(100): Im Bereich der 2D-Adsorption bildet Acetylen bei 75 K eine hochgeordnete (√2 × √2)R45°-Struktur mit zwei Molekülen auf energetisch äquivalenten Adsorptionsplätzen aus. Multilagen wachsen bei 40 K in einem Lage-für-Lage-Wachstumsmodus auf und bedecken die gesamte Substratoberfläche. Die infrarotoptischen Eigenschaften der Filme ergeben sich im Rahmen der Theorie der dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung aus der Struktur der Filme. Die Spektren im Bereich der C-H-Streckschwingung sind deutlich durch

Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten Molekülen beeinflusst. In Koadsorption mit CO_2 bildet Acetylen sehr wahrscheinlich Wasserstoffbrücken mit Substratanionen aus.

Das System Acetylen/NaCl(100): Im Bereich der 2D-Adsorption bildet Acetylen bei 75 K eine geordnete $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur mit fünf Molekülen auf drei energetisch inäquivalenten Adsorptionsplätzen aus. Die infrarotoptischen Eigenschaften der Filme ergeben sich im Rahmen der Theorie der dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung aus der Struktur der Filme und der Berücksichtigung unterschiedlich starker H-Brückenbindungen zwischen den energetisch inäquivalenten Molekülen.

Das System $\text{H}_2\text{O}/\text{BaF}_2(111)$: Aus den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten HAS-Experimenten folgt, dass die erste Lage H_2O auf $\text{BaF}_2(111)$ in einer wenig geordneten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur vorliegt, die fest an das Substrat gebunden ist und erst oberhalb von 200 K desorbiert. Mit der zweiten Lage H_2O wird das Adsorbat besser geordnet und besitzt eine (1×1) -Symmetrie. Weitere Moleküllagen wachsen ungeordnet auf. Die infrarotoptischen Eigenschaften der Filme sind stark durch Wasserstoffbrückenbindungen beeinflusst. Die IR-Spektren im Bereich der OH-Streckschwingung zeigen im Bereich der Bilage ein Dublett breiter Banden bei 3265 und 3470 cm^{-1} , deren Halbwertsbreiten 200 cm^{-1} betragen. Im Bereich dickerer Filme entsprechen die IR-Spektren jenen von kristallinem Eis.

Das System $\text{H}_2\text{O}/\text{CaF}_2(111)$: Nur im Bereich geringer Bedeckungen liegt nach [224] H_2O auf der $\text{CaF}_2(111)$ in einer langreichweitigen Ordnung mit (4×4) -Symmetrie vor. Für eine vollständige erste oder zweite Lage ist das Adsorbat ungeordnet. IR-Spektren zeigen im Bereich der OH-Streckschwingungen eine 400 cm^{-1} breite Bande bei ca. 3400 cm^{-1} , deren Lage und Gesamtabsorption in etwa der von flüssigem Wasser entspricht. Im Bereich dickerer Filme entsprechen die IR-Spektren denen von kristallinem Eis.

8 Ausblick

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit ergeben sich eine Reihe neuer Ansätze und Fragestellungen für zukünftige Forschungsarbeiten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden überwiegend Adsorbatsysteme betrachtet, die aus einem wohldefinierten Substrat und nur einer molekularen Spezies bestehen. In zwei Fällen (Abschnitte 7.4.3 und 7.6.2) wurden heterogene Filmzusammensetzungen untersucht und in beiden Fällen wurde aus signifikanten Änderungen in den IR-Spektren auf strukturelle Unterschiede der Koadsorbate im Vergleich zu den reinen Adsorbaten geschlossen. Vom Standpunkt der Theorie der intermolekularen Wechselwirkung aus sind Koadsorptionsstudien an definierten Systemen interessante Untersuchungsobjekte. Weiterführende Untersuchungen sind daher im System $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_2/\text{KCl}(100)$ besonders lohnenswert. Experimentell wurde bisher nur die Koadsorption für eine spezielle Zusammensetzung der Gasphase untersucht. Durch systematische Variation der Partialdrücke kann ein Phasendiagramm dieses Systems erstellt werden. Acetylen-Inseln scheinen auf den Terrassen stabiler an die $\text{KCl}(100)$ -Oberfläche gebunden zu sein, als CO_2 -Inseln. Auf der $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche sind die Verhältnisse möglicherweise umgekehrt. Verdrängt daher auf $\text{NaCl}(100)$ Kohlendioxid Acetylen von der Substratoberfläche oder spielen kinetische Effekte wie z. B. eine geringere Mobilität des C_2H_2 eine Rolle? Weitere theoretische Modellierungen sind ferner lohnenswert. Sie könnten einerseits den ausgearbeiteten Strukturvorschlag senkrecht orientierter $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_2$ -Komplexe auf der $\text{KCl}(100)$ -Oberfläche weiter untermauern und andererseits klären, weshalb und auf welche Weise Acetylen das CO_2 -Adsorbat von der KCl -Oberfläche verdrängt. Hierzu wäre die Entwicklung eines $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_2$ -Potentials aus *first principles*-Rechnungen wünschenswert, das wiederum in 0K-Potentialrechnungen sowie Monte-Carlo-Simulationen eingesetzt werden kann.

Viele theoretische Studien, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, waren durch die zur Verfügung stehende Computer-Hardware limitiert. Es ist absehbar, dass die rasante Weiterentwicklung der Technologie auf diesem Gebiet in Zukunft die Behandlung komplexerer Systeme ermöglichen wird, die somit näher am Experiment sind als die Modellierungen, die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommen wurden. In Kürze wird für derartige Studien ein Linux-Cluster mit bis zu 64 *dual core*-Prozessoren zur Verfügung stehen.

In Vorbereitung sind ferner Studien mit RbF(100)-Substraten. Eine Bestimmung der Oberflächenstruktur mit LEED-I(V)-Analyse ist von besonderem Interesse, wird doch dem Rubidium-Kation eine größere Polarisierbarkeit zugewiesen als dem kleinen Fluorid-Anion [148]. Zu erwarten wäre wie in Abschnitt 5.8 diskutiert daher ein negatives *Rumpling* der RbF(100)-Oberfläche, d. h. eine leichte Einwärtsrelaxation des Anions, wohingegen alle bisher untersuchten Alkalihalogenide tendenziell auf ein positives *Rumpling* hatten schließen lassen [37, 42, 138, 144, 172, 173]. LEED-I(V)-Analysen von Ionenkristallobereflächen basierten in der Vergangenheit auf Streuphasen, die aus Muffin-Tin-Potentialen von neutralen Atomen abgeleitet wurden. Der Grund hierfür ist in erster Linie rein technischer Natur und prinzipiell durch Modifikationen des BARBIERI/VAN HOVE-Streuphasen-Pakets behebbar. In zukünftigen Studien soll untersucht werden, ob die Verwendung ionischer Streuphasen zu einer besseren Beschreibung von LEED-Reflexintensitäten in diesen Systemen führt.

Das Alkalihalogenid Rubidiumfluorid besitzt nahezu dieselbe Gitterkonstante wie NaCl(100). Daher lohnt es sich, Untersuchungen z. B. von CO₂-, C₂H₂-, und H₂O-Adsorbaten auf RbF(100) den bereits vorliegenden Ergebnissen zu den entsprechenden Physisorptionssystemen auf NaCl(100)-Substrat vergleichend gegenüberzustellen, um mögliche Unterschiede im Filmwachstum, die dann nicht auf die Gitterfehlانpassung zurückgeführt werden können, zu untersuchen. Zu nennen ist hier insbesondere die Adsorption von H₂O auf RbF(100) im Vergleich zu den Systemen H₂O-c(4×2)/NaCl(100) bzw. H₂O-(1×1)/NaCl(100), deren Struktur und Beeinflussbarkeit durch langsame Elektronen trotz intensiver experimenteller [9, 36] und theoretischer Bemühungen erst in Ansätzen verstanden sind [230–233].

Weitgehend unerforscht sind Adsorbatstrukturen kleiner Moleküle auf Erdalkali-fluorid-Oberflächen. Eine Ausnahme bilden lediglich die Systeme H₂O/BaF₂(111) und H₂O/CaF₂(111). Erste Experimente von HENNING [214] gaben keine Hinweise auf die Ausbildung geordneter 2D-Adsorbatstrukturen von CO, CO₂ oder C₂H₂ auf CaF₂- und BaF₂-Substraten. Denkbar wäre jedoch, dass aromatische Kohlenwasserstoffe geordnete Strukturen auf diesen Oberflächen ausbilden, die mit Beugung langsamer Elektronen und IR-Spektroskopie charakterisiert werden könnten. Hochgeordnete Filme aus organischen Molekülen könnten dann wiederum als Substrate z. B. für die Adsorption von H₂O dienen.

9 Anhang

9.1 Anhang A

MITTLERE SCHWINGUNGSSAMPLITUDENQUADRATE IN ISOTROPER NÄHERUNG

Auslenkungen von Ionen aus ihren Gleichgewichtspositionen im Kristallgitter haben Einfluss auf die Intensitäten von Beugungsreflexen in LEED-Experimenten. Üblich im Rahmen der Theorie der I(V)-Analyse ist ihre Berücksichtigung in *isotroper Näherung*, wonach die mittleren Schwingungsamplituden in allen drei Richtungen x , y und z gleich sind: $\langle u_x^2 \rangle = \langle u_y^2 \rangle = \langle u_z^2 \rangle = \sigma^2$. Dabei nimmt man die Auslenkungen eines Ions als normalverteilt an (vgl. die Gleichungen 5.6, 5.7 und 5.8). Die Wahrscheinlichkeit, ein Ion im Volumenintervall zwischen x und $x + dx$, y und $y + dy$, z und $z + dz$ anzutreffen, ist gegeben durch

$$W(x, y, z) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}\sigma^3} \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{x^2 + y^2 + z^2}{\sigma^2}\right] dx dy dz. \quad (9.1)$$

Von Interesse für die Berechnung von LEED-Reflexintensitäten ist das mittlere Amplitudenquadrat $\langle u^2 \rangle$ definiert als der Erwartungswert des Abstandsquadrats $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ des Ions von seiner Gleichgewichtsposition. Es gilt

$$\langle u^2 \rangle = \langle r^2 \rangle = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}\sigma^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (x^2 + y^2 + z^2) \exp\left[-\frac{x^2 + y^2 + z^2}{2\sigma^2}\right] dx dy dz \quad (9.2)$$

In sphärischen Koordinaten (r, θ, ϕ) mit $dx dy dz = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$ folgt nach Integration über die Winkelkoordinaten

$$\langle u^2 \rangle = \frac{4\pi}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}\sigma^3} \int_0^{\infty} r^4 \exp\left[-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right] dr. \quad (9.3)$$

Mit $\int_0^{\infty} x^4 \exp[-ax^2] dx = \frac{3\sqrt{\pi}}{8a^{\frac{5}{2}}}$ folgt dann

$$\langle u^2 \rangle = 3\sigma^2. \quad (9.4)$$

Tab. 9.1: Liste einiger Naturkonstanten

Bezeichnung	Symbol	Zahlenwert
Avogadro-Konstante	N_A	$6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Atomare Masseneinheit	m_u	$1.660538 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Bohr-Radius	a_0	$0.529177 \times 10^{-10} \text{ m}$
Boltzmann-Konstante	k_B	$1.38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Elementarladung	e	$1.602176 \times 10^{-19} \text{ C}$
Elektrische Feldkonstante	ϵ_0	$8.854187817 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
Lichtgeschwindigkeit	c	$2.9979258 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Masse des Elektrons	m_e	$9.109382 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Plancksches Wirkungsquantum	h	$6.626068 \times 10^{-34} \text{ J s}$
	$\hbar = \frac{h}{2\pi}$	$1.054572 \times 10^{-34} \text{ J s}$

Tab. 9.2: Liste gebräuchlicher Energie-Einheiten und ihre Umrechnung in spektroskopische Größen

Bezeichnung	Symbol	Zahlenwert
Elektronenvolt	1 eV	$= 1.602176 \times 10^{-19} \text{ J}$
Hartree	1 H	$= 27.211 \text{ eV} = 4.359681 \times 10^{-18} \text{ J}$
Rydberg	1 Ry	$= 13.605 \text{ eV} = 2.179840 \times 10^{-18} \text{ J}$
Kalorie	1 cal	$= 4.18680 \text{ J}$
Wellenzahl	1 cm^{-1}	$= 1.986 \times 10^{-23} \text{ J} = 1.24 \times 10^{-4} \text{ eV}$

Liste gebräuchlicher Abkürzungen

AFM: Atomic force microscopy, Raster-Kraft-Mikroskopie

ATLEED: Automated tensor LEED [83]

BFGS: Optimierungsverfahren nach Broyden, Fletcher, Goldfarb und Shanno

BSSE: Basis set superposition error, siehe Abschnitt 3.1.1

BSTE: Basis set truncation error, siehe Abschnitt 3.1.1

DFT: Dichtefunktionaltheorie [90]

ETLEED: Erlangen Tensor LEED Programm [77]

FTIR: Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie

GAMESS: General Atomic and Molecular Electronic Structure System, Quantenchemie-Code [95]

GTO: Gaussian type orbital

HAS: Helium-Atomstrahl-Streuung

HF: Hartree-Fock-Näherung

IRRAS: Infrared reflection absorption spectroscopy

I(V): Quantitative Analyse von Reflexintensitäten in LEED-Experimenten

LEED: Low-energy electron diffraction, Beugung langsamer Elektronen [63]

MCPLEED: Micro-Channelplate-LEED
MCT: Mercurium-Cadmium-Tellurit-Infrarot-Detektor
MD: Molecular Dynamics, Molekular-Dynamik-Simulation
MMC: Metropolis Monte-Carlo Methode [108]
MO: Molekül-Orbital
MP2: Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung
MSA: Mean Square Amplitude, Schwingungsamplitudenquadrat
PHVA: Partial Hessian Vibrational Analysis nach JENSEN [96]
PIRS: Polarisations-Infrarot-Spektroskopie
PWSCF: Plane-wave self consistent field Methode [101]
RFS: Renormalized Forward Scattering in der LEED-I(V)-Analyse
SAPT: Symmetry adapted perturbation theory
SCF: Self consistent field Methode
SM: Shell model, Schalen-Modell-Rechnung
SFM: Scanning Force Microscopy, Raster-Kraft-Mikroskopie
STM: Scanning tunneling microscopy, Raster-Tunnel-Mikroskopie
STO: Slater type orbital
TDS: Thermo-Desorptions-Spektroskopie
UHV: Ultrahochvakuum
XPS: X-Ray photoelectron spectroscopy, Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

9.2 Dank

Mein Dank gilt Prof. Helmut Weiss, in dessen Abteilung die meisten der hier dargestellten Ergebnisse erarbeitet wurden, insbesondere auch für die Unterstützung der aufwendigen Experimente. Des weiteren danke ich Prof. J.-Peter Toennies für die Nutzung und spätere Leihgabe der HAS-Apparatur HELIOS.

Den Herren Jörn Henning, Aldo-Gustavo Cabello-Cartagena sowie Stephan Härtel bin ich zu großem Dank verpflichtet. Ein Teil der in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse entstand mit ihrer Zusammenarbeit. Ebenso danke ich Milica Hadnadiev, die als Praktikantin an den Experimenten zur Adsorption von CO₂ auf KCl(100) beteiligt war.

Prof. George Ewing (Bloomington, Indiana, USA), Prof. Anthony Stone (Cambridge), Dr. David Nutt (Cambridge), Dr. George Darling (Liverpool), Dr. Pepa Cabrera-Sanfeliix (Liverpool) verdanke ich wertvolle Diskussionen und Denkanstöße. Mein besonderer Dank gilt Prof. Kersti Hermansson (Uppsala, Schweden), Dr. Mika Baudin (Uppsala) und vor allem Dr. Anders Gotte (Uppsala).

Mein innigster Dank gilt meinen Eltern Marta und Hans-Paul Vogt, die immer ein offenes Ohr für die Probleme hatten, die eine Forschungsarbeit dieses Formats mit sich bringt, sowie meiner Schwester Dr. Katrin Vogt.

Mein zutiefst empfundener Dank gilt jedoch meiner lieben Frau Birgit, die selbst Physikerin ist, und mich während dieser Arbeit mit Rat, Fürsorge und viel Geduld begleitet hat.

9.3 Lebenslauf

Name:	Jochen Vogt
Eltern:	Geboren am 11. April 1970 in Aalen (Ostalbkreis) Hans-Paul Vogt und Marta Elfriede Vogt (geb. Dörr)
Familienstand:	verheiratet mit Birgit Vogt (geb. Gehring)
Schulbildung:	
1976 bis 1980	Besuch der Grundschule Adelmansfelden
1980 bis 1989	Besuch des Hariolf-Gymnasiums Ellwangen/Jagst Abiturprüfung im Mai 1989
Wehrdienst:	Reinhardt-Kaserne in Ellwangen/Jagst von 1989 bis 1990
Studium:	
1990 bis 1996	Studium der Physik an der Universität Ulm
1995 bis 1996	Diplomarbeit in der Abteilung <i>Chemische Physik</i> der Universität Ulm Thema: <i>Molekulare optische Polarisierbarkeiten mit dem Cotton-Mouton-Effekt</i>
Akademischer Werdegang	
1997 bis Oktober 2001	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am <i>Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie</i> der Uni- versität Hannover und Arbeit an der Promoti- on zum Thema <i>Strukturuntersuchungen an rei- nen und adsorbatbedeckten NaCl-, KCl-, KBr- und LiF-Einkristalloberflächen mittels Beugung langsamer Elektronen und Fourier-Transform- Infrarotspektroskopie</i>
2001 bis 2003	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am <i>Chemischen In- stitut der Universität Magdeburg</i> , Lehrstuhl für Physikalische Chemie
Seit April 2003	Wissenschaftlicher Assistent am <i>Chemischen Insti- tut der Universität Magdeburg</i> , Lehrstuhl für Phy- sikalische Chemie

Literaturverzeichnis

- [1] P. A. THIEL, T. E. MADEY, *The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects*, Surf. Sci. Rep. **7** (1987), 211
- [2] M. A. HENDERSON, *The Interaction of Water with Solid Surfaces: Fundamental Aspects revisited*, Surf. Sci. Rep. **46** (2002), 1
- [3] A. VERDAGUER, G. M. SACHA, H. BLUHM, M. SALMERON, *Molecular Structure of Water at Interfaces: Wetting at the Nanometer Scale*, Chem. Rev. **106** (2006), 1478
- [4] V. BUCH, J. P. DEVLIN (Eds.), *Water in confining geometries*, Springer, Berlin, 2003
- [5] J. E. MANSON, *Ice nucleation and the structure of nuclei crystal faces* in H. WEICKMANN, W. SMITH (Eds.), *Artificial stimulation of rain*, Pergamon, London, 1957
- [6] C. G. SUITS(Ed.), *The collected works of Irving Langmuir*, Pergamon, New York, 1960
- [7] P. J. FEIBELMAN, *Partial Dissociation of Water on Ru(0001)*, Science **295** (2002), 99
- [8] D. MENZEL, *Water on a Metal Surface*, Science **295** (2002), 58
- [9] J. P. TOENNIES, F. TRAEGER, J. VOGT, H. WEISS, *Low-energy electron induced restructuring of water monolayers on NaCl(100)*, J. Chem. Phys. **120** (2004), 11347
- [10] F. TRAEGER, D. LANGEBERG, Y. K. GAO, CH. WÖLL, *Water on a closed-packed Ru surface: A high order commensurate adlayer with a high sensitivity towards electron beam damage*, Phys. Rev. **76** (2007), 033410

- [11] G. LANGE, D. SCHMICKER, J. P. TOENNIES, R. VOLLMER, H. WEISS, *The structure and dynamics of CO₂ on NaCl(100) studied by helium atom scattering*, J. Chem. Phys. **103** (1995), 2308
- [12] J. VOGT, H. WEISS, *The monolayer structure of CO₂ adsorbed on the NaCl(100) single crystal surface: a tensor low-energy electron diffraction analysis*, J. Chem. Phys. **119** (2003), 1105
- [13] J. HEIDBERG, E. KAMPSHOFF, R. KÜHNEMUTH, O. SCHÖNEKÄS, *Structure and potential energy of the monolayer CO₂ on NaCl(100)*, Surf. Sci. **251/252** (1991) 314
- [14] J. HEIDBERG, E. KAMPSHOFF, R. KÜHNEMUTH, O. SCHÖNEKÄS, *Polarization-FTIR-spectroscopic study of the 2D-gas-solid transition in CO₂ on NaCl(100): reorientation, correlation field breakdown, heats of adsorption and 2D-condensation*, Surf. Sci. **272** (1992) 306
- [15] W. HU, M.-A. SABERI, A. JAKALIAN, D. B. JACK, *The monolayer and multilayer structure of CO₂/NaCl(001)*, J. Chem. Phys. **106** (1997), 2547
- [16] A. VIGIANI, G. CARDINI, V. SCETTINO, *A molecular dynamics study of the CO₂/NaCl(001) system*, J. Chem. Phys. **106** (1997), 5693
- [17] O. SCHÖNEKÄS, *Potentielle Energie, Struktur und Normalschwingungen der Adsorbate CO₂-NaCl(100) und CH₄-NaCl(100) – Infrarot-Spektroskopie am System Methan-Natriumchlorid*, Dissertation, Universität Hannover, 1992
- [18] R. KÜHNEMUTH, *FTIR-Spektroskopische Untersuchungen zur Thermodynamik, Struktur und Dynamik des Adsorbats CO₂/NaCl(100)*, Dissertation, Universität Hannover, 1992
- [19] M. HUSTEDT, *Zur Adsorption von CO₂ auf NaCl(100) und KCl(100)-Einkristallspaltflächen*, Dissertation, Universität Hannover, 1998
- [20] F. TRAEGER, *Streuexperimente mit Wasserstoff- und Heliumstrahlen zur Untersuchung der Wechselwirkung von H₂, N₂ und C₂H₂ mit den (001)-Oberflächen von LiF, NaCl, KCl und MgO*, Dissertation, Universität Göttingen 2001
- [21] M. THOMAS, *Untersuchungen von Monolagen und Submonolagen der Adsorbate CO-NaCl(001) und CO-KCl(001) in Transmissions- sowie*

- ATR- Geometrie – Polarisations-FTIR-Spektroskopie, Diodenlaserspektroskopie, Einfluß höherer Strahlungsintensitäten*, Dissertation, Universität Hannover, 2000.
- [22] D. FERRY, P. N. M. HOANG, J. SUZANNE, J. P. BIBERIAN, M. A. VAN HOVE, *Structure of Physisorbed Molecules on an Oxide Surface from Potential Calculations and Dynamical Low-Energy Electron Diffraction Analysis: Acetylene on MgO(100)*, Phys. Rev. Lett. **78** (1997), 4237
- [23] D. FERRY, S. PICAUD, P. N. M. HOANG, C. GIRARDET, L. GIOR-DANO, B. DEMIRDJIAN, J. SUZANNE, *Water monolayers on MgO(100): structural investigations by LEED experiments, tensor LEED dynamical analysis and potential calculations*, Surf. Sci. **409** (1998), 101
- [24] A. L. GLEBOV, V. PANELLA, J. P. TOENNIES, F. TRAEGER, H. WEISS, S. PICAUD, P. N. M. HOANG, C. GIRARDET, *Experimental and theoretical studies of acetylene layers adsorbed on KCl(100)*, Phys. Rev. B **61** (2000), 14028
- [25] J. P. TOENNIES, F. TRAEGER, H. WEISS, S. PICAUD, P. N. M. HO-ANG, *Helium atom scattering experiments and molecular dynamics simulations of the structure and lattice dynamics of 15-layer acetylene films on KCl(100)*, Phys. Rev. B **65** (2002), 165427
- [26] J. VOGT, *Polarization infrared spectroscopy study of quasi-orthorhombic acetylene thin films on KCl(100)*, Phys. Rev. B **73** (2006), 85418
- [27] S. K. DUNN, G. E. EWING, *Infrared Spectra and Structure of Acetylene on NaCl(100)*, J. Phys. Chem. **96** (1992), 5284
- [28] S. PICAUD, P. N. M. HOANG, C. GIRARDET, A. GLEBOV, R. E. MIL-LER, J. P. TOENNIES, *Phonon-libron dynamics of acetylene adsorbed on NaCl(200)*, Phys. Rev. B **57** (1998), 10090
- [29] A. GLEBOV, *Wechselwirkung von Atomen und Molekülen mit Isolatoroberberflächen: Resonante Streuung, Adsorption und Schichtwachstum*, Dissertation, Universität Göttingen, 1997
- [30] A. GLEBOV, R. E. MILLER, J. P. TOENNIES, *Two phases of acetylene adsorbed on NaCl(001) studied by high-resolution helium atom scattering*, J. Chem. Phys. **106** (1997), 6499

- [31] V. SADTCHENKO, G. E. EWING, D. R. NUTT, A. J. STONE, *Instability of Ice Films*, Langmuir **18** (2002), 4632
- [32] J. VOGT, *Helium atom scattering study of the interaction of water with the BaF₂(111) surface*, J. Chem. Phys. **126** (2007), 244710
- [33] D. R. NUTT, A. J. STONE, *Adsorption of water on the BaF₂(111) surface*, J. Chem. Phys. **117** (2002), 800
- [34] D. R. NUTT, Private Mitteilungen.
- [35] D. R. NUTT, Dissertation, University of Cambridge, 2002.
- [36] J. VOGT, *Strukturuntersuchungen an reinen und adsorbatbedeckten NaCl-, KCl-, KBr- und LiF-Einkristalloberflächen mittels Beugung langsamer Elektronen und Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie*, Dissertation, Hannover, 2001
- [37] J. VOGT, H. WEISS, *The structure of NaCl(100) and KCl(100) single crystal surfaces: a tensor low energy electron diffraction analysis*, Surf. Sci. **491** (2001), 155
- [38] R. BENNEWITZ, *Structured surfaces of wide band gap insulators as templates for overgrowth of adsorbates*, J. Phys.: Condens. Matt. **18** (2006), R417
- [39] J. VOGT, J. HENNING, H. WEISS, *The structure of CaF₂(111) and BaF₂(111) single crystal surfaces: A tensor low energy electron diffraction study*, Surf. Sci. **578** (2005), 57
- [40] A. GOTTE, M. BAUDIN, A. G. CABELLO-CARTAGENA, J. VOGT, H. WEISS, *Theoretical and experimental studies of the structure and dynamics of the CaF₂(111) surface*, Surf. Sci. **601** (2007), 411
- [41] S. HÄRTEL, *Beugung langsamer Elektronen an wohldefinierten SrF₂(111)-, RbI(100)- und RbBr(100)-Einkristallspaltflächen*, Diplomarbeit, Universität Magdeburg, 2007.
- [42] J. VOGT, *Tensor LEED study of the temperature dependent dynamics of the NaCl(100) single crystal surface*, Phys. Rev. B **75** (2007), 125423
- [43] A. G. TIELENS, A. T. TOKUNAGA, T. R. GEBALLE, F. BAAS, *Interstellar solid CO: polar and nonpolar interstellar ices*, ApJ **381** (1991), 181

-
- [44] T. Y. BROOKE, A. T. TOKUNAGA, H. A. WEAVER, J. CROVISIER, D. BOCKELEEE-MORVAN, D. CRISP, *Detection of acetylene in the infrared spectrum of comet Hyakutake*, *Nature* **383** (1996), 606
- [45] E. SEDLMAYR, D. KRÜGER, *Formation of Dust Particles in Cool Stellar Outflows* in J. T. BERNATOWICZ, E. ZINNER (Eds.), *Astrophysical Implications of the Laboratory Study of Presolar Materials*, American Institute of Physics, Woodbury, New York, 1997
- [46] E. HERBST, *Chemistry in the interstellar medium*, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **46** (1995), 27
- [47] G. A. BARATTA, M. E. PALUMBO, *Infrared optical constants of CO and CO₂ thin icy films*, *J. Opt. Soc. Am. A* **15** (1998), 3076
- [48] G. A. BARATTA, M. E. PALUMBO, G. STRAZZULLA, *Laboratory and astronomical IR spectra: an experimental clue for their comparison*, *Astron. Astrophys.* **357** (2000), 1045
- [49] N. BOUDIN, W. A. SCHUTTE, J. M. GREENBERG, *Constraints and abundances of various molecules in interstellar ice: laboratory studies and astrophysical implications*, *Astron. Astrophys.* **331** (1998), 741
- [50] R. K. KHANNA, M. J. OSPINA, G. ZHAO, *Infrared band excitations and complex refractive indices of crystalline C₂H₂ and C₄H₂*, *Icarus* **73** (1988), 527
- [51] K. M. PONTOPPIDAN, H. J. FRASER, E. DAROIS, W.-F. THI, E. F. VAN DISHOECK, A. C. BOOGERT, L. D'HENDECOURT, A. G. TIELENS, S. E. BISSCHOP, *A 3-5 μ m VLT spectroscopic survey of embedded young low mass stars I – structure of CO ice*, *Astron. Astrophys.* **408** (2003), 981
- [52] W. E. GIFFORD, H. O. MCMAHON, *A new low-temperature gas expansion cycle*, *Adv. cryog. eng.* **5** (1960), 354
- [53] Y. J. CHABAL, *Surface infrared spectroscopy*, *Surf. Sci. Rep.* **8** (1988), 8
- [54] V. P. TOLSTOY, I. V. CHERNYSHOVA, V. A. SKRYSHEVSKY, *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2003

- [55] T. DUMELow, T. J. PARKER, S. R. P. SMITH, D. R. TILLEY, *Far-infrared spectroscopy of phonons and plasmons in semiconductor superlattices*, Surf. Sci. Rep. **17** (1993), 151
- [56] *The Bruker IFS 120 HR*, Gerätebeschreibung, Bruker analytische Messtechnik GmbH, 1991
- [57] D. WETTER, *Zur Adsorption von Wasser, Methan und Ammoniak an der im Ultrahochvakuum erzeugten MgO(100)-Oberfläche*, Dissertation, Universität Hannover, 1996
- [58] W. DEMTRÖDER, *Laser spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, 1996
- [59] E. KAMPSHOFF, *Linienform der Infrarotabsorption und Struktur der an NaCl(100) adsorbierten Monoschichten CO₂ und CO*, Dissertation, Hannover, 1992
- [60] M. BORN, *Optik*, Nachdruck der dritten Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1985
- [61] P. JONA, M. GUSSONI, G. ZERBI, *Interpretation of Infrared Intensities of Acetylene, Propyne, and 2-Butyne. A Common Set of Electrooptical Parameters*, J. Phys. Chem. **85** (1981), 2210
- [62] D. M. BISHOP, L. M. CHEUNG, *Vibrational Contributions to Molecular Dipole Polarizabilities*, J. Phys. Chem. Ref. Data **11** (1982), 119
- [63] M. A. VAN HOVE, W. H. WEINBERG, C. M. CHAN, *Low-Energy Electron Diffraction - Experiment, Theory and Surface Structure Determination*, Springer-Verlag, Berlin, 1986
- [64] J. B. PENDRY, *Low energy electron diffraction*, Academic Press, London, 1974
- [65] H. LÜTH, *Surfaces and interfaces of solid materials*, Springer-Verlag, Berlin, 1993
- [66] M. G. LAGALLY, J. A. MARTIN, *Instrumentation for low-energy electron diffraction*, Rev. Sci. Instrum. **54** (1983), 1273
- [67] C. J. DAVISSON, *Are electrons waves?*, Franklin Institute Journal **205** (1928), 597

-
- [68] B. W. HOLLAND, D. P. WOODRUFF, *Missing Spots in Low Energy Electron Diffraction*, Surf. Sci. **36** (1973), 488
- [69] E. A. WOOD, *Vocabulary of Surface Crystallography*, J. Appl. Phys. **35** (1964), 1306
- [70] M. A. VAN HOVE, S. Y. TONG, *Surface Crystallography by LEED*, Springer-Verlag, Berlin, 1979
- [71] S. Y. TONG, *Theory of Low-Energy Electron Diffraction*, Progr. Surf. Sci. **7** (1975), 1
- [72] J. B. PENDRY, *Reliability factors for LEED calculations*, J. Phys. C: Solid St. Phys. **13** (1980), 937
- [73] J. L. BEEBY, *The diffraction of low-energy electrons by crystals*, J. Phys. C Ser. 2 **1** (1968), 82
- [74] C. COHEN-TANNOUJJI, B. DIU, F. LALOË, *Quantenmechanik*, de Gruyter-Verlag, Berlin, 1999
- [75] Barbieri/Van Hove phase shift package, available from M. A. Van Hove.
- [76] V. FRITZSCHE, *Treatment of thermal vibrations and local static disorder within tensor LEED*, Phys. Rev. B **50** (1994), 1922
- [77] V. BLUM, K. HEINZ, *Fast LEED intensity calculations for surface crystallography using Tensor LEED*, Comp. Phys. Commun. **134** (2001), 392
- [78] P. J. ROUS, J. B. PENDRY, *The theory of Tensor LEED*, Surf. Sci. **219** (1989), 355
- [79] P. J. ROUS, *The Tensor-LEED approximation and surface crystallography by low-energy electron diffraction*, Progr. Surf. Sci. **39** (1992), 3
- [80] M. A. VAN HOVE, W. MORITZ, H. OVER, P. J. ROUS, A. WANDER, A. BARBIERI, N. MATERER, U. STARKE, G. A. SOMORJAJ, *Automated determination of complex surface structures by LEED*, Surf. Sci. Rep. **19** (1993), 191
- [81] P. J. ROUS, J. B. PENDRY, *Tensor LEED I: A technique for high speed surface structure determination by low energy electron diffraction*, Comput. Phys. Commun. **54** (1989), 137

- [82] P. J. ROUS, J. B. PENDRY, *Tensor LEED II: A technique for high speed surface structure determination by low energy electron diffraction*, Comput. Phys. Commun. **54** (1989), 157
- [83] *Symmetrized automated tensor LEED package*, erhältlich von M. A. VAN HOVE
- [84] M.J.D. POWELL, *An efficient method for finding the minimum of a function of several variables without calculating derivatives*, Comput. J. **7** (1964), 155
- [85] I. ESTERMANN, O. STERN, *Beugung von Molekularstrahlen*, Z. Phys. **61** (1930), 95
- [86] E. HULPKE (Ed.), *Helium atom scattering from surfaces*, Springer, Berlin, 1992
- [87] R. VOLLMER, *Phasenübergänge und Dynamik von Festkörperoberflächen und physisorbierten Schichten*, Dissertation, Universität Göttingen, 1992
- [88] J. P. TOENNIES, *Experimental Determination of Surface Phonons by Helium Atom and Electron Energy Loss Spectroscopy* in W. KRESS, F. W. DE WETTE (Eds.), *Surface Phonons*, Springer, Berlin, 1991
- [89] A. STONE, *The theory of intermolecular forces*, Oxford-University Press, Oxford, 1996
- [90] W. KOHN, *Nobel lecture: electronic structure of matter – wave functions and density functionals*, Rev. Mod. Phys. **71** (1999), 1253
- [91] J. GROTENDORST, S. BÜGEL, D. MARX (Eds.), *Computational Nanoscience: Do it Yourself!*, John von Neumann Institute for Computing, NIC Series **31**, ISBN 3-00-017350-1
- [92] M. PRENCIPE, A. ZUPAN, R. DOVESI, E. APRA, V. R. SAUNDERS, *Ab initio study of the structural properties of LiF, NaF, KF, LiCl, NaCl, and KCl*, Phys. Rev. B **51** (1995), 3391
- [93] C. BARRIENTOS, J. A. SORDO, *On the application of the counterpoise correction for the basis set superposition error in geometry optimization calculations of molecular systems: some inconsistent results*, Theor. Chem. Account **118** (2007), 118

- [94] S. F. BOYS, F. BERNARDI, *The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors*, Mol. Phys. **19** (1970), 553
- [95] M.W.SCHMIDT, K.K.BALDRIDGE, J.A.BOATZ, S.T.ELBERT, M.S.GORDON, J.H.JENSEN, S.KOSEKI, N.MATSUNAGA, K.A.NGUYEN, S.J.SU, T.L.WINDUS, M.DUPUIS, J.A.MONTGOMERY, *General atomic and molecular electronic structure system* J. Comput. Chem. **14** (1993), 1347
- [96] H. LI, J. H. JENSEN, *Partial Hessian vibrational analysis: the localization of the molecular vibrational energy and entropy*, Theor. Chem. Acc. **107** (2002), 211
- [97] W. KOHN, L. J. SHAM, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, Phys. Rev. **140** (1965), A1133
- [98] J. M. L. MARTIN, T. J. LEE, P. R. TAYLOR, *A purely ab initio spectroscopic quality quartic force field for acetylene*, J. Chem. Phys. **108** (1998), 676
- [99] M. HERMAN, A. CAMPARGUE, M. I. EL IDRISSE, J. VANDER AUWERA, *Vibrational Spectroscopic Database on Acetylene, $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$ ($^{12}\text{C}_2\text{H}_2$, $^{12}\text{C}_2\text{D}_2$, and $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$)*, J. Phys. Chem. Ref. Data, **32** (2003), 921
- [100] A. V. NEMUKHIN, B. L. GRIGORENKO, A. A. GRANOVSKY, *Molecular modeling by using the PC GAMESS program: From diatomic molecules to enzymes*, Moscow University Chemistry Bulletin **45** (2004), 75
- [101] S. BARONI, A. DAL CORSO, S. DE GIRONCOLI, P. GIANNOZZI, C. CAVAZZONI, G. BALLABIO, S. SCANDOLO, G. CHIAROTTI, P. FOCHER, A. PASQUARELLO, K. LAASONEN, A. TRAVE, R. CAR, N. MARZARI, A. KOKALJ, <http://www.pwscf.org>
- [102] D. MONCRIEFF, S. WILSON, *On the accuracy of the algebraic approximation in molecular electronic structure calculations: IV. An application to a polyatomic molecule: the CO₂ molecule in the Hartree-Fock approximation*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. **28** (1995), 4007
- [103] R. BUKOWSKI et al., *Intermolecular potential of carbon dioxide dimer from symmetry-adapted perturbation theory*, J. Chem. Phys. **110** (1999), 3785

- [104] S. L. GARRISON, S. I. SANDLER, *An Accurate Acetylene Intermolecular Potential for Phase Behavior Predictions from Quantum Chemistry*, J. Phys. Chem. B **108** (2004), 18972
- [105] K. T. TANG, J.-P. TOENNIES, *The van der Waals potentials between all the rare gas atoms from He to Rn*, J. Chem. Phys. **118** (2003), 4976
- [106] F. L. HIRSHFELD, K. MIRSKY, *The Electrostatic Term in Lattice-Energy Calculations: C₂H₂, CO₂, and C₂N₂*, Acta Cryst. A **35** (1979), 366
- [107] J. E. LENNARD-JONES, B. M. DENT, *Cohesion at a crystal surface*, Trans. Faraday Soc. **24** (1928), 92
- [108] N. METROPOLIS, S. ULAM, *The Monte Carlo Method*, J. Am. Stat. Assoc. **44** (1949), 335
- [109] W. P. PETERSEN, *Lagged Fibonacci random number generators for the NEC SX-3*, Int. J. High Speed Computing, **6** (1994), 287
- [110] N. W. ASHCROFT, N. D. MERMIN, *Solid State Physics*, W. B. Saunders, Philadelphia, 1976
- [111] E. D. PALIK (Ed.), *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, Orlando, 1985
- [112] KORTH KRISTALLE GmbH, Herstellerangaben
- [113] W. HAYES, *Crystals with the fluorite structure*, Clarendon Press, Oxford, 1974
- [114] D. R. BOSOMWORTH, *Far-Infrared Optical Properties of CaF₂, SrF₂, BaF₂, and CdF₂*, Phys. Rev. **157** (1967), 709
- [115] S. WIESNER, *Rasterkraftmikroskopische und FTIR-Spektroskopische Untersuchungen zur Wechselwirkung von Wasser mit MgO-, NaCl- und KCl-Oberflächen*, Dissertation, Universität Hannover, 2000
- [116] J.B. ENGELHARDT, H. DABRINGHAUS, WANDEL, *Atomic force microscopy study of the CaF₂(111) surface: from cleavage via island to evaporation topographies*, Surf. Sci. **448** (2000), 187
- [117] R. BENNEWITZ, M. REICHLING, E. MATTHIAS, *Force microscopy of cleaved and electron-irradiated CaF₂(111) surfaces in ultra-high vacuum*, Surf. Sci. **387** (1997), 69

- [118] R. M. OVERNEY, H. HAEFKE, E. MEYER, H.-J. GÜNTHERODT, *Cleavage faces of alkaline earth fluorides studied by atomic force microscopy*, Surf. Sci. Lett. **277** (1992), L29
- [119] M. GUSSONI, M. RUI, G. ZERBI, *Electronic and relaxation contribution to linear molecular polarizability. An analysis of the experimental values*, J. Mol. Struct. **447** (1998), 163
- [120] M. R. PEDERSON, T. BARUAH, P. B. ALLEN, C. SCHMIDT, *Density-Functional-Based Determination of Vibrational Polarizabilities in Molecules within the Double-Harmonic Approximation: Derivation and Application*, J. Chem. Theory Comput. **1** (2005), 590
- [121] J. P. DEVLIN, V. BUCH, *Ice nanoparticles and ice adsorbate interactions: FTIR spectroscopy and computer simulations* in V. BUCH, J. P. DEVLIN (Eds.), *Water in confining geometries*, Springer-Verlag, Berlin, 2003
- [122] V. BUCH, J. P. DEVLIN, *A new interpretation of the OH stretch spectrum of ice*, J. Chem. Phys. **110** (1999), 3437
- [123] M. JAMES, K. MAUERSBERGER, *A survey and new measurements of ice vapor pressure at temperatures between 170 and 250 K*, Geophys. Res. Lett. **20** (1993), 363
- [124] D. G. PRICHARD, R. N. NANDI, J. S. MUENTER, *Microwave and infrared studies of acetylene dimer in a T-shaped configuration*, J. Chem. Phys. **89** (1988), 115
- [125] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Kohlenstoff, Part C1*, Verlag Chemie, Weinheim, 1970
- [126] H. YAMADA, W. B. PERSON, *Absolute Infrared Intensities of the Fundamental Absorption Bands in Solid CO₂ and N₂O*, J. Chem. Phys. **41** (1964), 2478
- [127] J. E. HARRIES, *The quadrupole moment of CO₂ measured from the far infrared spectrum*, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **3** (1970), L150
- [128] K. SCHÄFER, E. LAX (Herausg.), *Landolt-Börnstein, Band II, 4. Teil: Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen, kalorische Zustandsgrößen*, Springer-Verlag, Berlin 1961

- [129] W. J. LAFFERTY, R. J. THIBAUT, *High resolution infrared spectra of $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$, $^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_2$, and $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$* , J. Mol. Spect. **14** (1964), 79
- [130] H. G. M. EDWARDS, *Vibration-rotational Raman spectra of acetylene, $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$* , Spectrochim. Acta A **46** (1990), 90
- [131] R. I. KEIR, D. W. LAMB, G. L. D. RITCHIE, J. N. WATSON, *Polarizability anisotropies, magnetizability anisotropies and molecular quadrupole moments of acetylene, methylacetylene and dimethylacetylene*, Chem. Phys. Lett. **279** (1997), 22
- [132] R. K. McMULLAN, Å. KVICK, P. POPELIER, *Structures of Cubic and Orthorhombic Phases of Acetylene by Single-Crystal Neutron-Diffraction*, Acta Cryst. B **48** (1992), 726
- [133] J. S. MUENTER, *An intermolecular potential function model applied to the acetylene dimer, carbon dioxide dimer, and carbon dioxide acetylene*, J. Chem. Phys. **94** (1991), 2781
- [134] M. ITO, T. YOKOYAMA, M. SUZUKI, *Raman spectra of acetylene crystals I and II*, Spectrochim. Acta **26A** (1970), 695
- [135] G. L. BOTTGER, D. F. EGGERS, *Infrared Spectra of Crystalline C_2H_2 , C_2HD and C_2D_2* , J. Chem. Phys. **40** (1964), 2010
- [136] S. SCHEINER, S. J. GRABOWSKI, *Acetylene as potential hydrogen-bond proton acceptor*, J. Mol. Struct. **615** (2002), 209
- [137] D. FERRY, J. SUZANNE, V. PANELLA, A. BARBIERI, M. VAN HOVE, J.-P. BIBÉRIAN, *MgO(001) surface relaxation by symmetrized automated tensor low energy electron diffraction analysis*, J. Vac. Sci. Technol. A **16** (1998), 2261
- [138] J. G. ROBERTS, S. HOFFER, M. A. VAN HOVE, G. A. SOMORJAI, *Tensor low-energy electron diffraction analysis of the surface structure of NaCl(100) thin films grown on Pd(100) and Pt(111)*, Surf. Sci. **437** (1999), 75
- [139] E. MADELUNG, *Die atomistische Konstitution einer Kristalloberfläche*, Physik. Zeitschr. **20** (1919), 494
- [140] I. N. STRANSKI, K. MOLIERE, *Über die Strukturabweichungen in den Oberflächen von Ionenkristallen*, Z. Phys. **124** (1948), 421

-
- [141] D. WOLF, *Reconstruction of NaCl surfaces from a dipolar solution to the Madelung problem*, Phys. Rev. Lett. **68** (1992), 3315
- [142] G. C. BENSON, P. I. FREEMAN, E. DEMPSEY, *Calculation of surface distortion in an alkali halide crystal bounded by a free (100) face*, J. Chem. Phys. **39** (1963), 302
- [143] F. W. DE WETTE, W. KRESS, U. SCHRÖDER, *Relaxation of the rocksalt (001) surface: Alkali halides, MgO, and PbS*, Phys. Rev. B **32** (1985), 4143
- [144] T. OKAZAWA, Y. HOSHINO, T. NISHIMURA, Y. KIDO, *Surface structure and dipole moments of RbI(001) determined by high-resolution medium-energy ion scattering*, J. Phys.: Cond. Matt. **13** (2001), 9835
- [145] T. OKAZAWA, S. OHNO, Y. HOSHINO, T. NISHIMURA, Y. KIDO, *Lattice dynamics of RbI(001) surface studied by high-resolution medium energy ion scattering and molecular dynamics simulation*, Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B **183** (2001), 108
- [146] Y. W. TSANG, L. M. FALICOV, *Calculation of the lattice energy on stepped surfaces of Ar and NaCl*, Phys. Rev. B **12** (1975), 2441
- [147] F. W. DE WETTE, W. KRESS, U. SCHRÖDER, *Relaxation of the rocksalt (001) surface: Alkali halides, MgO, and PbS*, Phys. Rev. B **32** (1985), 4143
- [148] C. R. A. CATLOW, K. M. DILLER, M. J. NORGETT, *Interionic potentials for alkali halides*, J. Phys. C.: Solid State Phys. **10** (1977), 1395
- [149] T. YANAGIHARA, K. YOMOGITA, *Calculation of ion displacements in the stepped and kinked sodium chloride crystal surfaces*, Surf. Sci. **219** (1989), 407
- [150] G. DARLING, persönliche Mitteilungen
- [151] P. CABRERA-SANFELIX, persönliche Mitteilungen
- [152] P. CABRERA-SANFELIX, *Molecular Modelling of Water Ice in Atmospheric and Astrophysical Environments*, Dissertation, Universität Liverpool, 2004
- [153] A. LEHMANN, G. FAHSOLD, G. KÖNIG, K. H. RIEDER, *He-scattering studies of the BaF₂(111) surface*, Surf. Sci. **369** (1996), 289

- [154] G. KÖNIG, *Untersuchung der Struktur und Dynamik reiner und adsorbatbedeckter (111)-Oberflächen von CaF₂ und BaF₂ mit He-Atomstreuung und Flugzeitspektroskopie*, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1995.
- [155] P. W. TASKER, *The stability of ionic crystal surfaces*, J. Phys. C: Solid State Phys. **12** (1979), 4977
- [156] C. BARTH, A. S. FOSTER, A. L. SHLUGER, *Contrast formation in atomic resolution scanning force microscopy on CaF₂(111)*, J. Phys.: Condens. Matt. **13** (2001), 2061
- [157] R. K. GUPTA, *Mean square amplitudes of vibration for ionic crystals*, Phys. Rev. B **12** (1975), 4452
- [158] P. D. PATHAK, J. M. TRIVEDI, *Debye θ of some alkali halides by x ray diffraction and the law of corresponding states*, J. Phys. C **4** (1971), L219
- [159] M. A. VAN HOVE, *Enhanced Vibrations at Surfaces with Back-Bonds Nearly Parallel to the Surface*, J. Phys. Chem. B **108** (2004), 14265
- [160] H. Over, M. Gierer, H. Bludau, G. Ertl, *Anisotropic thermal displacements of adsorbed atoms and molecules on surfaces studied by low-energy electron diffraction*, Phys. Rev. B **52** (1995), 16812
- [161] W. PIES, A. WEISS, *Landolt-Börnstein Vol. III/7a: Crystal Structure Data of Inorganic Compounds: Halides and Complex Halides*, Springer, Heidelberg 1973
- [162] H. TANG, X. BOUJU, C. JOACHIM, C. GIRARD, J. DEVILLERS, *Theoretical study of the atomic-force-microscopy imaging process on the NaCl(001) surface*, J. Chem. Phys. **108** (1998), 359
- [163] V. E. PUCHIN, A. L. SHLUGER, N. ITOH, *Theoretical studies of atomic emission and defect formation by electronic excitation at the (100) surface of NaCl*, Phys. Rev. B **47** (1993), 10760
- [164] B. LI, A. MICHAELIDES, M. SCHEFFLER, *A Density Functional Theory Study of Flat and Stepped NaCl(001)*, Phys. Rev. B **76** (2007), 75401
- [165] T. S. CHEN, G. P. ALLDREDGE, F. W. DE WETTE, R. E. ALLEN, *Surface mean-square amplitudes of vibration for NaCl*, Phys. Rev. B **6** (1972), 623

-
- [166] T. S. CHEN, G. P. ALLDREDGE, F. W. DE WETTE, *Studies of vibrational surface modes in ionic crystals*, Surf. Sci. **57** (1976), 25
- [167] P. D. SCHULZE, *Surface mean square displacements for NaCl*, Phys. Rev. B **14** (1976), 794
- [168] J. P. PERDEW, K. BURKE, M. ERNZERHOF, *Generalized gradient approximation made simple*, Phys. Rev. Lett. **77** (1996), 3865
- [169] H. J. MONKHORST, J. D. PACK, *Special points for Brillouin-zone integrations*, Phys. Rev. B **13** (1976), 5188
- [170] P. L. GUTSHALL, G. E. GROSS, *Cleavage Surface Energy of NaCl and MgO in Vacuum*, J. Appl. Phys. **36** (1965), 2459
- [171] M. J. COOPER, K. D. ROUSE, B. T. M. WILLIS, *Neutron Diffraction Studies of Anharmonic Temperature Factors in BaF₂*, Acta Cryst. A **24** (1968), 484
- [172] J. VOGT, H. WEISS, *The structure of KBr(100) and LiF(100) single crystal surfaces: a tensor low energy electron diffraction analysis*, Surf. Sci. **501** (2002), 203
- [173] J. G. ROBERTS, M. A. VAN HOVE, G. A. SOMORJAI, *Surface structural analysis of LiF(100) thin films grown on Pt(111)*, Surf. Sci. **518** (2002), 49
- [174] F. W. DE WETTE, *Study of surface phonons by the slab method* in W. KRESS, F. W. DE WETTE(Ed.), *Surface Phonons*, Springer-Verlag, Berlin, 1991
- [175] F. W. DE WETTE, A. D. KULKARNI, U. SCHRÖDER, W. KRESS, *New surface mode on the (001) surfaces of RbBr and RbI*, Phys. Rev. B **35** (1987), 2476
- [176] G. CHERN, J. G. SKOFRONICK, W. P. BRUG, S. A. SAFRON, *Surface phonon modes of the RbBr(001) crystal surface by inelastic He-atom scattering*, Phys. Rev. B **39** (1989), 12838
- [177] T. KUMARA SWAMY, K. SRINIVAS, K. G. SUBHADRA, D. B. SIRDESHMUKH, *Debye-Waller factors and Debye temperatures of rubidium halides*, Acta Cryst. A **52** (1996), 88
- [178] S. HÄRTEL, persönliche Mitteilungen

- [179] H. SHI, R. I. EGLITIS, G. BORSTEL, *Ab initio calculations of the BaF₂ bulk and surface F centers*, J. Phys. Cond. Matt. **18** (2006), 8367
- [180] P. W. TASKER, *The structure and properties of the fluorite crystal surface*, J. Phys. **41** (1980), C6-488
- [181] B. WASSERMANN, J. REIF, E. MATTHIAS, *Different modes of water aggregation on (111) surfaces of fluorite structures*, Phys. Rev. B **50** (1994), 2593
- [182] PUCHIN V. E. PUCHIN, A. V. PUCHINA, M. HUISINGA, M. REICHLING, *Theoretical modelling of steps on the CaF₂(111) surface*, J. Phys. Cond. Matt. **13** (2001), 2081
- [183] H. SHI, R. I. EGLITIS, G. BORSTEL, *Ab initio calculations of the CaF₂ electronic structure and F centers*, Phys. Rev. B **72** (2005), 45109
- [184] A. JOCKISCH, U. SCHRÖDER, F. W. DE WETTE, W. KRESS, *Relaxation and dynamics of the (111) surfaces of the fluorides CaF₂ and SrF₂*, J. Phys. Cond. Matt. **5** (1993), 5401
- [185] A. GOTTE, *Dynamics in Ceria and Related Materials from Molecular Dynamics and Lattice Dynamics*, Dissertation, Universität Uppsala (Schweden), 2006
- [186] M. E. PALUMBO, *The morphology of interstellar water ice*, J. Phys.: Conf. Ser. **6** (2005), 211
- [187] B. N. J. PERSSON, R. RYBERG, *Vibrational interaction between molecules adsorbed on a metal surface: The dipole-dipole interaction*, Phys. Rev. B **24** (1981), 6954
- [188] R. M. HEXTER, *Intermolecular Coupling of Vibrations in Molecular Crystals: A Vibrational Exciton Approach*, J. Chem. Phys. **33** (1959), 1833
- [189] O. BERG, R. DISSELKAMP, G. E. EWING, *Anharmonic libration of CO₂ in domains on NaCl(100)*, Surf. Sci. **277** (1992), 8
- [190] O. STENZEL, *Das Dünnschichtspektrum*, Akademie-Verlag, Leipzig, 1996
- [191] J. D. JACKSON, *Classical electrodynamics*, John Wiley & Sons, New York, 1962

-
- [192] D. W. BERREMAN, *Infrared Absorption at Longitudinal Optic Frequency in Cubic Crystal Films*, Phys. Rev. **130** (1963), 2193
- [193] E. KAMPSHOFF, *Schwingungsspektroskopie an der Natriumchlorid-Einkristalloberfläche (100) adsorbierten Kohlendioxids*, Diplomarbeit, Universität Hannover, 1988
- [194] E. ANDERSON, Z. BAI, C. BISCHOF, S. BLACKFORD, J. DEMMEL, J. DONGARRA, J. DU CROZ, A. GREENBAUM, S. HAMMARLING, A. MCKENNEY, S. OSTROUCHOV, D. SORENSEN, *LAPACK users' guide*, 3. Auflage, SIAM, Philadelphia, USA, 1999
- [195] J. B. HUDSON, *Surface Science*, Wiley-Verlag, New York, 1998
- [196] Z. ZHANG, Z. DUAN, *An optimized molecular potential for carbon dioxide*, J. Chem. Phys. **122** (2005), 214507
- [197] D. E. SMITH, L. X. DANG, *Computer simulations of NaCl in polarizable water*, J. Chem. Phys. **100** (1994), 3757
- [198] S. KONESHAN, J. C. RASAI AH, R. M. LYNDEN-BELL, S. H. LEE, *Solvent Structure, Dynamics, and Ion Mobility in Aqueous Solutions at 25 °*, J. Phys. Chem. B **102** (1998), 4193
- [199] R. LeSar, *Calculated high-pressure properties of solid acetylene and possible polymerization paths*, J. Chem. Phys. **86** (1987), 1485.
- [200] J. VOGT, H. WEISS, *Physisorption of small molecules on single crystal alkali halide surfaces: CO and N₂ adsorbed on KCl(100)*, Z. Phys. Chem. **218** (2004), 973
- [201] T. E. GOUGH, T. E. ROWAT, *Measurements of the infrared spectra and vapor pressure of the system carbon dioxide–acetylene at cryogenic temperatures*, J. Chem. Phys. **109** (1998), 6809
- [202] K. PARLINSKI, G. CHAPUIS, *Calculations of the phonon dispersion curves of C₂H₂, OC(ND₂)₂, and Na₂CO₃ from generic force field*, J. Chem. Phys. **110** (1999), 6406
- [203] Z. GAMBA, H. BONA DEO, *Lattice dynamics and phase transition of acetylene*, J. Chem. Phys. **76** (1982), 6215

- [204] G. FILIPPINI, C. M. GRAMACCIOLI, M. SIMONETTA, *Application of semiempirical atom-atom potentials to crystals of acetylene*, J. Chem. Phys. **73** (1980), 1376
- [205] K. SHULER, C. E. DYKSTRA, *Interaction Potentials and Vibrational Effects in the Acetylene Dimer*, J. Phys. Chem. A, **104** (2000), 4562
- [206] K. SHULER, C. E. DYKSTRA, *A Model Study of Aggregation of Acetylene Molecules*, J. Phys. Chem. A, **104** (2000), 11522
- [207] J. H. WALTHER, T. WERDER, R. L. JAFFE, P. GONNET, M. BERGDORF, U. ZIMMERLI, P. KOUMOUTSAKOS, *Water-carbon interactions III: The influence of surface and fluid impurities*, Phys. Chem. Chem. Phys. **6** (2004), 1988
- [208] G. T. FRASER, R. D. SUENRAM, F. J. LOVAS, A. S. PINE, J. T. HUEGEN, W. J. LAFFERTY, J. S. MUENTER, *Infrared and microwave investigations of interconversion tunneling in the acetylene dimer*, J. Chem. Phys. **89** (1988), 6028
- [209] A. ALLOUCHE, *Quantum ab initio study of acetylene adsorption on NaCl(100) I. Topology and adsorption energy*, Surf. Sci. **374** (1997), 117
- [210] D. G. PRICHARD, R. N. NANDI, J. S. MUENTER, B. J. HOWARD, *Vibration-rotation spectrum of the carbon dioxide-acetylene van der Waals complex in the 3μ region*, J. Chem. Phys. **89** (1988), 1245
- [211] A. G. CABELLO-CARTAGENA, *Acetylene on NaCl(100): a FTIR and LEED Investigation*, Master Thesis, Universität Magdeburg, 2006
- [212] M. HENZLER, W. GÖPEL, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner-Verlag, Stuttgart, 1994
- [213] U. BUCK, C. STEINBACH, *Vibrational Spectroscopy in Reactions of Water Clusters* in V. BUCH, J. P. DEVLIN (Eds.), *Water in Confining Geometries*, Springer-Verlag, Berlin, 2003
- [214] J. HENNING, unveröffentlichte Ergebnisse
- [215] J. C. ZINK, J. REIF, E. MATTHIAS, Phys. Rev. Lett. **68** (1992), 3595.
- [216] J. P. DEVLIN, V. BUCH, *Vibrational Spectroscopy and Modeling of the Surface and Subsurface of Ice and Ice-Adsorbate Interactions*, J. Phys. Chem. **101** (1997), 6095

-
- [217] V. SADTCHENKO, P. CONRAD, G. E. EWING, *H₂O adsorption on BaF₂(111) at ambient temperatures*, J. Chem. Phys. **116** (2002), 4293
- [218] G. E. EWING, *Thin film water*, J. Phys. Chem. B **108** (2004), 15953
- [219] B. POELSEMA, G. COMSA, *Scattering of Thermal Energy Atoms from Disordered Surfaces*, Springer, Berlin 1989
- [220] Y. WU, J. T. MAYER, E. GARFUNKEL, T. E. MADEY, *X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Water Adsorption on BaF₂(111) and CaF₂(111) Surfaces*, Langmuir **10** (1994), 1482
- [221] B. Demirdjian, Dissertation, Université de la Méditerranée Aix-Marseille II, 2000.
- [222] G. E. EWING, M. FOSTER, W. CANTRELL, V. SADTCHENKO, *Thin Film Water on Insulator Surfaces* in V. BUCH, J. P. DEVLIN (Eds.), *Water in confining geometries*, Springer-Verlag, Berlin, 2003
- [223] W. HÄSER, *FTIR-spektroskopische Untersuchungen zur Thermodynamik und Struktur des Adsorbats D₂O an NaCl*, Dissertation, Universität Hannover, 1992
- [224] A. LEHMANN, G. KÖNIG, K.-H. RIEDER, *Water adsorption on perfect CaF₂(111) studied with He scattering: experimental evidence for ordering of nanoclusters*, Phys. Rev. Lett. **73** (1994), 3125
- [225] R. S. SMITH, Z. DOHNALEK, G. A. KIMMEL, G. TEETER, P. AYOTTE, J. L. DASCHBACH, B. D. KAY, *Molecular beam studies of nanoscale films of amorphous solid water* in V. BUCH, J. P. DEVLIN (Eds.), *Water in confining geometries*, Springer-Verlag, Berlin, 2003
- [226] B. ROWLAND, J. P. DEVLIN, *Spectra of dangling OH groups at ice cluster surfaces and within pores of amorphous ice*, J. Chem. Phys. **94** (1991), 812
- [227] S. CAI, K. M. NEYMAN, H. KNÖZINGER, N. RÖSCH, *Density functional model cluster study of adsorption of acetylene on magnesium oxide*, Surf. Sci. **479** (2001), 169
- [228] F. LIU, F. WU, M. G. LAGALLY, *Effect of strain on structure and morphology of ultrathin Ge films on Si(001)*, Chem. Rev. **97** (1997), 1045

- [229] E. ERBE, A. RANGO, J. FOSTER, E. G. JOSBERGER, C. POOLEY, W. P. WERGIN, *Collecting, Shipping, Storing, and Imaging Snow Crystals and Ice Grains With Low-Temperature Scanning Electron Microscopy*, *Micro. Res. Techn.* **62** (2003), 19
- [230] O. ENKVIST, A. J. STONE, *Adsorption of water on NaCl(100). I. Intermolecular potentials and low temperature structures*, *J. Chem. Phys.* **110** (1999), 12089
- [231] A. PRAMANIK, R. P. KALAGI, V. J. BARGE, S. R. GADRE, *Adsorption of water on sodium chloride surfaces: electrostatics-guided ab initio calculations*, *Theor. Chem. Acc.* **114** (2005), 129
- [232] Y. YANG, S. MENG, E. G. WANG, *Water adsorption on a NaCl(100) surface: a density functional theory study*, *Phys. Rev.* **74** (2006), 245409
- [233] P. CABRERA-SANFELIX, A. ARNAU, G. R. DARLING, D. SANCHEZ-PORTAL, *On the structure of the first hydration layer on NaCl(100): role of hydrogen bonding*, *J. Chem. Phys.* **126** (2007), 214707

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Informationen sind als solche kenntlich gemacht.

Insbesondere habe ich nicht die Hilfe einer kommerziellen Habilitationsberatung in Anspruch genommen.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form als Habilitationsschrift eingereicht und ist als Ganzes auch noch nicht veröffentlicht.

Magdeburg, den 23. September 2008