

Polarisations-FTIR-Spektroskopie und SPA-LEED
zur Wechselwirkung von Schwefeldioxid mit den Oberflächen
CsF(100), NaCl(100), MgO(100) und MgO(110)

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

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Heiner Henseler

geboren am 27. September 1968

in Oldenburg

1998

Referent: Prof. Dr. J. Heidberg

Korreferent: Prof. Dr. R. Imbihl

Tag der Promotion: 15. Juli 1998

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Prof. Dr. J. Heidberg in der Zeit von April 1994 bis Mai 1998 am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. J. Heidberg für die Anregung, diese interessanten Themen zu bearbeiten, sowie sein stetes Interesse an den Fortschritten,

Herrn Prof. Dr. R. Imbihl für die Bereitschaft, das Korreferat zu übernehmen,

Frau Dr. B. Redlich für ungezählte experimentelle Hilfestellungen und vor allem für die geschickten Hände beim blitzschnellen Einbau der widerspenstigen Kristalle,

Herrn Dr. M. Grunwald, Herrn Dr. O. Schönekas, Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Weiß und Herrn J. Vogt für Korrekturen am Manuskript,

Herrn M. Hustedt für die Unterstützung bei der Anwendung theoretischer Modelle zur Interpretation der Meßergebnisse und seine stetige Diskussionsbereitschaft,

den Herren Dres. M. Grunwald und R. Harmening für die mir gewährten Lehrjahre im naturwissenschaftlichen und sozialen Umfeld,

allen bisher nicht genannten Mitgliedern des Arbeitskreises für ihre Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima,

allen Angestellten des Instituts, insbesondere der technischen Werkstätten, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre, und

Sonja.

Kurzzusammenfassung

Die Wechselwirkung des Umweltgiftes SO_2 mit den definierten Isolator-Einkristall-Oberflächen $\text{CsF}(100)$, $\text{NaCl}(100)$, $\text{MgO}(100)$ und $\text{MgO}(110)$ wurde mittels polarisationsabhängiger Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (PIRS) und Beugung niederenergetischer Elektronen (SPA-LEED) untersucht. Hauptaugenmerk lag auf der Adsorption an der erstmals im UHV präparierten (100)-Spaltfläche des extrem hygroskopischen und sehr basischen CsF . Neben der reinen Oberfläche wurde hier die Adsorption der Gase SO_2 , CO_2 , CO , N_2O und H_2O analysiert.

Die Primary-Bragg-Peaks der $\text{CsF}(100)$ -Oberfläche liegen bei 57, 95, 140 und 194 eV. Die mittlere Stufenhöhe ist einatomar, die Terrassenweite beträgt durchschnittlich 230 Å.

Bei 80 K wächst CO_2 auf $\text{CsF}(100)$ in Inseln auf. Im Spektralbereich der asymmetrischen Streck-schwingung ν_3 entstammt eine Bande (2324.0 cm^{-1}) der Defektplatz-Adsorption. Zwei weitere Spektrallinien bei 2330.0 und 2332.5 cm^{-1} mit einem integralen Intensitätsverhältnis von 1:50 können dem symmetrischen bzw. antisymmetrischen Exciton einer dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung zugeordnet werden. Die Absorptionen bei 666.1 und 647.9 cm^{-1} , letztere nur in p-Polarisation detektierbar, resultieren aus einer Kristallfeld-Aufspaltung der Knickschwingung ν_2 . Es liegt eine $(\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur mit zwei Gleitspiegelebenen (pgg-Symmetrie) vor. Unterstützt durch eine Spektrensimulation auf Basis der klassischen Elektrodynamik wird für die Monolage ein Strukturvorschlag gemacht. Die zwei Moleküle der Überstruktur-Zelle sind zur Oberfläche um $5^\circ \pm 5^\circ$ geneigt, der intermolekulare Winkel beträgt ca. 170° .

Das SO_2 bildet auf $\text{CsF}(100)$ bei 101 K und einem Druck von 1.3×10^{-9} mbar drei Adsorptionsphasen aus. 'Phase I' ist zunächst an Spektrallinien der asymmetrischen (ν_3) und symmetrischen Streck-schwingung (ν_1) bei 1278 und 1141 cm^{-1} zu erkennen, welche einer über das S-Atom gebundenen Spezies zuzuordnen sind. Ab 5 L ($1\text{ L} = 1\times 10^{-6}$ Torr·s) wird sie von 'Phase II' (1175 und 1100 cm^{-1}) verdrängt. Das SO_2 liegt hierbei stark chemisorbiert als Fluorosulfinat (SO_2F^-) vor. In 'Phase III' mit zusätzlichen Banden bei 1328 und 1149 cm^{-1} physisorbiert weiteres SO_2 , vermutlich in zweiter Schicht auf der Phase II. Die Winkel der O–O-Verbindungs-linien zur Oberfläche betragen $25^\circ \pm 10^\circ$ (Phase II) bzw. $30^\circ \pm 10^\circ$ (Phase III), die der C_2 -Achse des SO_2 0° in Phase II und $20^\circ \pm 10^\circ$ in Phase III. Bei 205 K bildet sich lediglich Phase II. Die Sättigungsbelegung nach 12000 L ist doppelt so hoch wie bei 101 K. Bei einem SO_2 -Partialdruck von 2×10^{-8} mbar zerfällt das Sulfinat bei etwa 265 K, was statistisch verteilte Punktdefekte an der Oberfläche erzeugt.

Die Monolage $\text{CO-CsF}(100)$ weist unterhalb 48 K eine (1×1) -Überstruktur auf, $\text{N}_2\text{O-CsF}(100)$ bei 77 K eine $(\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur mit zwei Gleitspiegelebenen (pgg). Mittels SPA-LEED ist für $\text{H}_2\text{O-CsF}(100)$ bei 155 und 205 K lediglich die Existenz einer Adsorptionsphase nachweisbar.

Das Adsorbat $\text{SO}_2\text{-NaCl}(100)$ zeigt Inselwachstum in zwei Phasen, deren druck- bzw. temperaturabhängige Existenzbereiche bei 94 und 101 K untersucht wurden. Die vermutlich 8 Spezies der 'Phase I' weisen im Bereich der ν_3 8 (in s-Polarisation 7) Spektrallinien zwischen 1321.6 und 1346.3 cm^{-1} auf, im Bereich der ν_1 mindestens 6. Die O–O-Verbindungs-linien sind bei 5 der Moleküle parallel zur Oberfläche ausgerichtet, bei einem senkrecht, bei zweien um $16^\circ \pm 5^\circ$ bzw. $43^\circ \pm 5^\circ$ geneigt. Die Phase II zeichnet sich durch eine (2×2) -Überstruktur mit drei SO_2 -Molekülen pro Elementarzelle sowie Absorptionen bei 1340.2 , 1330.3 und 1320.7 cm^{-1} (ν_3) bzw. 1157.6 , 1144.5 und 1140.9 cm^{-1} (ν_1) aus. Die O–O-Verbindungs-linien der Moleküle schließen Winkel von $23^\circ \pm 5^\circ$, $29^\circ \pm 5^\circ$ und $10^\circ \pm 5^\circ$, die C_2 -Achsen $2^\circ \pm 10^\circ$, $14^\circ \pm 10^\circ$ und $15^\circ \pm 10^\circ$ zur Oberfläche ein.

Auf $\text{MgO}(100)$ kann bei 100 K anhand der Banden bei 1331 und 1155 cm^{-1} die Physisorption des SO_2 an Mg^{2+} -Terrassenplätzen nachgewiesen werden. Der mittlere Neigungswinkel der O–O-Verbindungs-linie zur Oberfläche beträgt $20^\circ \pm 5^\circ$. Für die Überstruktur sind mittels SPA-LEED zwar Zusatzspots erkennbar, eine eindeutige Strukturaufklärung gelingt jedoch nicht.

Für die $\text{MgO}(110)$ -Fläche wurden Primary-Bragg-Peaks bei 146, 265 und 416 eV ermittelt. Die Spektrallinien des SO_2 -Adsorbats ($T = 100\text{ K}$) werden bei 1330 und 1149 cm^{-1} detektiert, was wiederum für Mg^{2+} -Physisorption spricht. Die Moleküle schließen zur Oberfläche mittlere Neigungswinkel von $18^\circ \pm 5^\circ$ (O–O-Verbindungs-linie) bzw. $7^\circ \pm 10^\circ$ (C_2 -Achse) ein. Die thermische Desorption findet oberhalb 130 K ausschließlich als SO_2 statt.

Schlagworte:

Oberflächenanalytik; Schwefeldioxid; Katalyse

Abstract

The interaction of the environmental pollutant SO₂ with the defined insulator single crystal surfaces CsF(100), NaCl(100), MgO(100) and MgO(110) was investigated using polarization Fourier-transform infrared spectroscopy (PIRS) and low energy electron diffraction (SPA-LEED). The main interest lay in the adsorption on the (100) cleavage plane of the extremely hygroscopic and very basic CsF which was prepared in UHV for the first time. Next to the pure surface the adsorption of the gases SO₂, CO₂, CO, N₂O and H₂O was analysed.

The Primary-Bragg-Peaks of the CsF(100) surface are at 57, 95, 140 and 194 eV. The steps are one atom high on average, the mean terrace width is 230 Å.

At 80 K island growth of CO₂ on CsF(100) is observed. In the spectral range of the asymmetric stretching mode ν_3 one band (2324.0 cm⁻¹) originates from defect site adsorption. Two additional spectral lines at 2330.0 and 2332.5 cm⁻¹ with an integrated intensity ratio of 1:50 can be attributed to the symmetric and asymmetric exciton of a dynamic dipole-dipole coupling. The absorptions at 666.1 and 647.9 cm⁻¹, the latter only detectable with p-polarized light, are due to a crystal field splitting of the bending mode ν_2 . The superstructure is ($\sqrt{2}\times\sqrt{2}$)R45° with two glide planes (symmetry pgg). With the aid of computed spectra on the basis of classical electrodynamics the adsorbate structure can be suggested. The two molecules of the superstructure cell are tilted by an angle of 5° ±5° with respect to the surface; the intermolecular angle is about 170°.

On CsF(100) at 101 K and a pressure of 1.3×10⁻⁹ mbar SO₂ shows three adsorbate phases. The spectral lines of 'phase I' are located at 1278 and 1141 cm⁻¹ and can be attributed to the asymmetric (ν_3) and symmetric (ν_1) stretching vibration of a species bound via the S-atom. At a dosage of more than 5 L (1 L = 1×10⁻⁶ torr·s) phase I is replaced by 'phase II' (1175 and 1100 cm⁻¹). Here SO₂ is strongly chemisorbed as fluorosulfinate (SO₂F⁻). In 'phase III' with additional bands at 1328 and 1149 cm⁻¹ further SO₂ adsorbs presumably in a second layer on top of phase II. The tilt angles of the O–O connection lines with respect to the surface are 25° ±10° (phase II) and 30° ±10° (phase III) respectively; the C₂ axis of the SO₂ is inclined by 0° in phase II and 20° ±10° in phase III. At 205 K only phase II is formed. The saturation coverage after 12000 L is twice the amount of 101 K. At a partial pressure of 2×10⁻⁸ mbar and 265 K the sulfinate decomposes; this generates statistical point defects at the surface.

Below 48 K the monolayer CO-CsF(100) shows a (1×1) superstructure; N₂O-CsF(100) has a ($\sqrt{2}\times\sqrt{2}$)R45° superstructure with two glide planes (pgg) at 77 K. For H₂O-CsF(100) at 155 and 205 K only the existence of an adsorbate phase can be proved by SPA-LEED.

The adsorbate SO₂-NaCl(100) is characterized by island growth in two phases of which the pressure and temperature dependent ranges of existence at 94 and 101 K were investigated. Presumably 8 species generate 'phase I' showing 8 spectral lines in the ν_3 region (7 with s-polarized light) between 1321.6 and 1346.3 cm⁻¹ and at least 6 in the ν_1 region. The O–O connection lines of 5 of the molecules are aligned parallel to the surface; one is perpendicular and two are tilted by 16° ±5° and 43° ±5° respectively. Phase II reveals a (2×2) superstructure with three SO₂ molecules per unit cell and absorptions at 1340.2, 1330.3, 1320.7 cm⁻¹ (ν_3) and 1157.6, 1144.5, 1140.9 cm⁻¹ (ν_1). The tilt angles of the O–O connection lines with respect to the surface are 23° ±5°, 29° ±5° and 10° ±5°, the C₂ axes are inclined by 2° ±10°, 14° ±10° and 15° ±10°.

On MgO(100) at 100 K the physisorption of SO₂ on Mg²⁺ terrace sites can be proved by means of the bands at 1331 and 1155 cm⁻¹. The average tilt angle of the O–O connection line with respect to the surface is 20° ±5°. Additional spots of the adsorbate could be detected using SPA-LEED but an unambiguous determination of the superstructure was impossible.

The Primary-Bragg-Peaks of the MgO(110) surface are at 146, 265 and 416 eV. The spectral lines of the SO₂ adsorbate (T = 100 K) were detected at 1330 and 1149 cm⁻¹, which again is indicating Mg²⁺ physisorption. The mean tilt angles of the molecules with respect to the surface are 18° ±5° (O–O connection line) and 7° ±10° (C₂ axis). Desorption occurs above 130 K exclusively as SO₂.

Keywords:

surface analysis; sulfur dioxide; catalysis

INHALTSVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG.....	1
2.	DIE VERWENDETEN SUBSTANZEN.....	5
2.1.	DIE ADSORBENTIEN	5
2.1.1.	DAS CÄSIUMFLUORID.....	8
2.1.1.1.	ALLGEMEINES	8
2.1.1.2.	DARSTELLUNG DES CÄSIUMFLUORIDS.....	9
2.1.1.3.	PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN.....	9
2.1.1.4.	CHEMISCHES VERHALTEN	12
2.1.1.5.	DIE OBERFLÄCHE.....	14
2.1.1.6.	KATALYTISCHE AKTIVITÄT	14
2.1.1.7.	TOXIKOLOGIE.....	17
2.1.2.	DAS NATRIUMCHLORID.....	18
2.1.3.	DAS MAGNESIUMOXID	18
2.2.	DIE ADSORPTIVE.....	19
2.2.1.	DAS SCHWEFELDIOXID	19
2.2.1.1.	PHYSIKALISCHE DATEN.....	20
2.2.1.2.	SPEKTROSKOPISCHE EIGENSCHAFTEN	22
2.2.1.3.	CHEMISCHES VERHALTEN	24
2.2.1.4.	TOXIKOLOGIE.....	25
2.2.1.5.	DAS UMWELTGIFT SCHWEFELDIOXID.....	25
2.2.2.	DAS KOHLENDIOXID	31
3.	ANGEWANDTE METHODEN DER OBERFLÄCHENANALYTIK	32
3.1.	FTIR-SPEKTROSKOPIE	32
3.1.1.	FUNKTIONSPRINZIP.....	32
3.1.2.	SPEKTRENBEARBEITUNG	34
3.1.3.	QUALITATIVE UND QUANTITATIVE ANALYSE VON IR-SCHWINGUNGSSPEKTREN	35

Inhaltsverzeichnis

3.2.	BEUGUNG NIEDERENERGETISCHER ELEKTRONEN (LEED)	41
3.2.1.	DAS ELEKTRON ALS WELLE	41
3.2.2.	DAS REZIPROKE GITTER	43
3.2.3.	STRUKTURINFORMATIONEN	45
3.2.4.	EINFLUß VON DEFECTEN	47
3.2.4.1.	DIE INSTRUMENTENFUNKTION	47
3.2.4.2.	STUFEN	48
3.2.4.3.	TEMPERATUREFFEKTE	49
3.2.5.	I/V-KURVEN	50
3.2.6.	LEED AN ISOLATOREN	51
4.	EXPERIMENTELLE VORGEHENSWEISE	52
4.1.	DIE VAKUUMSYSTEME	52
4.1.1.	UHV-PUMPSTAND 1	52
4.1.2.	UHV-PUMPSTAND 2	54
4.2.	BESTIMMUNG VON GASZUSAMMENSETZUNG UND TEMPERATUR	56
4.3.	FTIR-SPEKTROMETER	60
4.3.1.	DAS IFS 113V	62
4.3.2.	DAS IFS 120 HR	63
4.3.3.	AUFNAHME DER SPEKTREN	65
4.3.4.	BEARBEITUNG DER SPEKTREN	66
4.4.	SPA-LEED	67
4.4.1.	AUFBAU	67
4.4.2.	FUNKTIONSWEISE	68
4.4.3.	DATENAUFNAHME	70
5.	VERÖFFENTLICHUNGEN ZUR ADSORPTION VON SO ₂	72
5.1.	ADSORBATE AN METALLEN	75
5.2.	ADSORBATE AN METALLOXIDEN	76
5.3.	ADSORBATE AN ALKALIMETALL-HALOGENIDEN	78
5.4.	ZUSAMMENFASSENDER ÜBERBLICK	80

6.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	83
6.1.	UNTERSUCHUNGEN AM CsF.....	83
6.1.1.	BISHERIGE VERÖFFENTLICHUNGEN	83
6.1.2.	PROBENPRÄPARATION.....	84
6.1.3.	DIE REINE CsF(100)-OBERFLÄCHE	85
6.1.4.	DAS ADSORBAT CO ₂ -CsF(100)	87
6.1.4.1.	FTIR-SPEKTROSKOPIE AN DER MONOLAGE BEI 80 K.....	87
6.1.4.2.	FTIR-SPEKTROSKOPIE BEI 80-108 K.....	93
6.1.4.3.	FTIR-SPEKTROSKOPIE AN CO ₂ -MULTISCHICHTEN.....	94
6.1.4.4.	SPA-LEED AN DER MONOLAGE BEI 80 K	96
6.1.4.5.	IR-SPEKTRENSIMULATION DER MONOLAGE	99
6.1.4.6.	STRUKTURVORSCHLAG FÜR DIE MONOLAGE BEI 80 K	101
6.1.5.	DAS ADSORBAT SO ₂ -CsF(100).....	102
6.1.5.1.	FTIR-SPEKTROSKOPIE BEI 101 K.....	102
6.1.5.2.	DAS FLUOROSULFINAT-ANION.....	106
6.1.5.3.	SPA-LEED BEI 100 K	109
6.1.5.4.	FTIR-SPEKTROSKOPIE UND SPA-LEED BEI 205 K UND 293 K.....	111
6.1.5.5.	FTIR-SPEKTROSKOPIE ZUR PHASENUMWANDLUNG UND THERMISCHEN DESORPTION.....	114
6.1.5.6.	EINFLUß DER SO ₂ -EXPOSITION AUF DIE QUALITÄT DER CsF(100)-OBERFLÄCHE.....	116
6.1.6.	WEITERE MITTELS SPA-LEED UNTERSUCHTE ADSORBATE AN CsF(100)	120
6.1.6.1.	DAS ADSORBAT CO-CsF(100)	120
6.1.6.2.	DAS ADSORBAT N ₂ O-CsF(100).....	123
6.1.6.3.	DAS ADSORBAT H ₂ O-CsF(100).....	126
6.2.	UNTERSUCHUNGEN AM NaCl.....	130
6.2.1.	PROBENPRÄPARATION.....	130
6.2.2.	DAS ADSORBAT SO ₂ -NaCl(100).....	130
6.2.2.1.	FTIR-SPEKTROSKOPIE BEI 94 K.....	130
6.2.2.2.	FTIR-SPEKTROSKOPIE BEI 101 K.....	131
6.2.2.3.	BANDENSTRUKTUR UND EXISTENZBEREICHE DER ZWEI PHASEN	135

6.2.2.4. FTIR-SPEKTROSKOPIE AN PHASE II UNTER SENKRECHTER LICHTINZIDENZ.....	141
6.2.2.5. SPA-LEED ZUR STRUKTUR DER BEIDEN PHASEN	144
6.2.2.6. FTIR-SPEKTROSKOPIE ZUR AUSBILDUNG UND STABILITÄT DER PHASEN.....	148
6.2.2.7. FTIR-SPEKTROSKOPIE ZUR REVERSIBILITÄT DER PHASENUMWANDLUNG	153
6.2.2.8. EINFLUß AUF DIE OBERFLÄCHEN-QUALITÄT	155
6.3. UNTERSUCHUNGEN AM MGO	158
6.3.1. PROBENPRÄPARATION.....	158
6.3.2. DAS ADSORBAT SO ₂ -MGO(100)	158
6.3.2.1. FTIR-SPEKTROSKOPIE BEI 100 K.....	158
6.3.2.2. SPA-LEED BEI 100 K.....	161
6.3.2.3. EINFLUß DER SO ₂ -ADSORPTION AUF DIE OBERFLÄCHEN-QUALITÄT ..	163
6.3.3. DIE REINE MGO(110)-OBERFLÄCHE	166
6.3.3.1. SPA-LEED BEI SENKRECHTEM EINFALL DES ELEKTRONENSTRAHLS	166
6.3.3.2. SPA-LEED BEI VARIIERENDEM EINFALL DES ELEKTRONENSTRAHLS.....	169
6.3.4. DAS ADSORBAT SO ₂ -MGO(110)	172
6.3.4.1. FTIR-SPEKTROSKOPIE BEI 100 K UND 140 K.....	172
6.3.4.2. SPA-LEED BEI 100 K.....	174
6.3.4.3. THERMISCHE DESORPTION DER SÄTTIGUNGSBELEGUNG.....	175
6.3.5. VERGLEICH DER SO ₂ -ADSORPTION AN MGO(100) UND MGO(110)	177
6.4. SO ₂ -MULTISCHICHTEN-ADSORPTION	178
6.4.1. DIE MULTISCHICHTEN IM VERGLEICH	178
6.4.2. KOADSORPTION VON CO ₂	180
7. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	182
7.1. ZUSAMMENFASSUNG.....	182
7.2. AUSBLICK	187
LITERATURVERZEICHNIS	189

HÄUFIG VERWENDETE ABKÜRZUNGEN

AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
AFM	Atomic Force Microscope
ATR	Attenuated Total Reflection
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
FK	Festkörper
FT	Fourier-Transformation
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
FWHM	Halbwertsbreite
HAS	Helium-Atomstrahl-Streuung
HREELS	High Resolution EELS
IR	Infrarot
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen
LHe	Flüssiges Helium
LN ₂	Flüssiger Stickstoff
ML	Monolage
NEXAFS	Near Edge EXAFS
PIRS	Polarisationsabhängige Infrarot-Spektroskopie
SEM	Scanning Electron Microscopy
SNR	Signal-Rausch-Verhältnis
SPA-LEED	Spot Profile Analysis-LEED
STM	Scanning Tunneling Microscope
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie
UV	Ultraviolett
W_{Ion}	Ionisierungswahrscheinlichkeit
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
$\Delta\nu_{\text{Streck}}$	Wellenzahldifferenz der beiden OSO-Streckschwingungen des SO ₂

1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Die Untersuchung der chemischen und physikalischen Prozesse an Grenzflächen hat sich in den letzten Jahrzehnten zu einer der innovativsten Sparten der Naturwissenschaft entwickelt. Nicht zuletzt an der enormen Anzahl veröffentlichter Ergebnisse kann dies abgelesen werden [1-3], sondern auch an der Würdigung bedeutender Wissenschaftler, die die Fortentwicklung der 'Surface Science' vorangetrieben haben. Irving Langmuir erhielt bereits 1932 den Nobelpreis in Chemie „für seine Entdeckungen und Untersuchungen in der Oberflächenchemie“. Die Ehrungen in Physik (1937) wurden C.J. Davisson und Sir G.P. Thomson für die Klärung der Elektronenstreuung an Kristallen verliehen, der Grundlage für die heute vielfach angewandte 'Beugung niederenergetischer Elektronen' (LEED). In jüngster Vergangenheit (1986) wurden als Laureaten G. Binnig und H. Rohrer „für ihre Konstruktion des Scanning Tunneling Microscope“ (STM), der ersten direkt abbildenden und atomar auflösenden oberflächensensitiven Methode, mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.

Wichtige natürliche und technische Prozesse laufen ausschließlich an der Grenzschicht der beteiligten Stoffe ab. Neben der Schmelzung sind die Sinterung, Elektrodenprozesse (z.B. in der stark an Bedeutung gewinnenden Brennstoffzelle), Korrosion und heterogene Katalyse zu nennen. Technische Materialien wie Katalysatoren sind im allgemeinen sehr porös und auf atomarer Ebene kaum regelmäßig strukturiert. Zum Verständnis der ablaufenden Umsetzungen wird allerdings ein vereinfachtes Modell benötigt, an welchem die Elementarschritte unter genau definierten Bedingungen untersucht und verstanden werden können. J.W. Gibbs formulierte dies wie folgt: „One of the principal objects of ... research in any department of knowledge is to find the point of view from which the subject appears in its greatest simplicity“ [4].

Man arbeitet in der Oberflächenchemie an wohldefinierten Einkristall-Spaltflächen, die möglichst in-situ unter Ultrahochvakuum-Bedingungen (UHV) erzeugt werden, um störende Einflüsse soweit wie möglich ausschließen zu können. Zu den beobachteten Einzelschritten gehören die Adsorption und Desorption von Edukten und Produkten, deren Dissoziation, Rekombination und Diffusion, die Entstehung von Zwischenprodukten sowie Störprozesse (z.B. katalytische Vergiftungseffekte).

Zur Analyse der Vorgänge an Oberflächen stehen eine ganze Reihe verschiedener Methoden zur Verfügung. Die chemische Zusammensetzung der beteiligten Spezies kann mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) oder Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) bestimmt

werden. Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS) gibt Aufschluß über elektronische Zustände. Wiederkehrende Periodizitäten an der Oberfläche, d.h. Translationssymmetrien können mit beugenden Verfahren wie LEED (s.o.) oder Helium-Atomstrahl-Streuung (HAS) erfaßt werden. Ein 'direktes' Abbild der Grenzschicht liefert bei elektrisch leitenden Materialien das STM (s.o.), bei Isolatoren das Atomic-Force-Microscope (AFM). Übersichten der Methoden sind z.B. in [5] oder [6] zu finden.

Schwingungszustände in Adsorbaten sind mittels (hochauflösender) Elektronenverlust-Spektroskopie ((HR)EELS) zugänglich. Wie viele andere mit Elektronen probende Verfahren ist die Anwendung an Isolatoren jedoch nur eingeschränkt möglich. Von herausragender Bedeutung, gerade um diese Materialien zu untersuchen, ist die nicht destruktive Infrarot-Spektroskopie [7-9]. Die hohe erreichbare Auflösung und Empfindlichkeit macht die Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIRS) zu einer besonders effizienten Methode. Wird polarisierte Strahlung verwendet, kann außerdem eine detaillierte Analyse der räumlichen Ausrichtung angeregter Dipole vorgenommen werden (PIRS). An Isolatoren gelten im Gegensatz zu den Metallen die 'Auswahlregeln' [10] nicht, was häufig eine vollständige Strukturaufklärung ermöglicht.

In der Arbeitsgruppe Heidberg wird die Polarisations-FTIR-Spektroskopie unter Zuhilfenahme weiterer oberflächensensitiver Techniken wie z.B. (Spot-Profile-Analysis-) SPA-LEED, XPS und AFM auf eine Reihe verschiedenster Adsorbate angewandt [11, 12]. Durch die Eigenkonstruktion zusätzlicher optischer Module (s. z.B. Heidberg et al. [13]) können an den Proben Messungen in Transmission, äußerer oder innerer Reflexion (ATR; Attenuated Total Reflection) durchgeführt werden. Eingehend untersucht sind z.B. die Adsorbate CO-NaCl(100) [14-22], CO₂-NaCl(100) [13, 16, 19, 23-28], D₂O- bzw. H₂O-NaCl(100) [29-31], CH₄-NaCl(100) [19, 32, 33], HN₃-NaCl(100) [34-36], H₂-NaCl(100) [37], CO-MgO(100) [38-40], N₂O- bzw. CO₂-MgO(100) [41-45], D₂O- bzw. H₂O-MgO(100) [45-49] an den Isolator-Einkristallflächen, sowie D₂ bzw. H₂ am NaCl-Film [50, 51] oder CO-Graphit [52].

Die Ergebnisse geben Auskunft über die an den Oberflächen ablaufenden Fundamentalprozesse. Dies sind wichtige Schritte zum vollständigen Verständnis der bisher meist auf Empirie beruhenden Entwicklung neuer und besserer Katalysatoren.

Schwefeldioxid ist eine der Hauptverunreinigungen in der atmosphärischen Luft. Es entsteht in großen Mengen als Abgas der großtechnischen Energieerzeugung, bei der Schwefelsäure-Produktion (über 100 Millionen Tonnen jährlich zur Düngemittelherstellung), sowie in Metallhütten. Die angewandten Techniken zur Reduktion des SO₂-Ausstoßes können zwar einen

Großteil des Gases zurückhalten. Aufgrund der immer weiter steigenden Produktion müssen die Methoden ständig verfeinert werden, da jede noch so geringe Emission dieses Umweltgiftes unerwünscht ist. Die wichtigsten Verfahren zur Abgasreinigung basieren auf der (irreversiblen) Adsorption an basischen Materialien wie Kalk (CaO), Magnesiumoxid (MgO) oder anderer oxidischer Minerale wie Dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), die bei den hohen Temperaturen der Abgase zu den reinen Oxiden dissoziieren [53]. Daneben wird versucht, reversible Verfahren zu entwickeln, um die Problematik der Deponierung beladener Adsorber zu lösen. Großtechnisch angewandt werden z.B. die Adsorption an Aktivkohle oder an Kupferoxid. Ein Überblick wird in Kapitel 2.2.1.5 gegeben.

Im Verhältnis zur Bedeutung der verschiedenen Prozesse, bei denen es sich meist um reine Oberflächen-Umsetzungen handelt, sind systematische Studien zu den Elementarvorgängen der SO_2 -Adsorption unter definierten Bedingungen in der Literatur bisher kaum vertreten (s. Kapitel 5). Die Wechselwirkung mit der CaO(100)-Oberfläche wurde mittels XPS untersucht [54, 55], für das MgO(100) ist bisher lediglich eine theoretische Abhandlung erschienen [56]. Daneben gibt es einige Veröffentlichungen zur Adsorption an den pulverförmigen Substraten, an Kohlenstoff [57] und an CuO [58].

Die korrodierende Wirkung durch Zerstörung schützender Oxid-Schichten [59] und die Blockierung aktiver Zentren verschiedenster Katalysatoren sind meist die Motivation der Arbeiten an metallischen Substraten. So ist die Korrosionsrate von Nickel in einer SO_2 -Atmosphäre um einen Faktor 10^4 - 10^6 höher als in 1 atm Sauerstoff [60]. Auf reinen Metalloberflächen wie Pt(111) [61, 62], Pd(111) [63], Cu(111) [64] oder Ag(100), (110) bzw. (111) [65] bilden sich aus SO_2 -Adsorbaten bereits bei relativ geringen Temperaturen festhaftende Schwefel-Belegungen, die extrem hohe Desorptionsenergien besitzen (von Ag-Folie $>247 \text{ kJ/mol}$ [66]; von Pt(111) 415 kJ/mol [61]).

Neben der Lösung dieser ungeheuren Schadstoff-Problematik besteht großes Interesse an einer grundlegenden Analyse der Bindungseigenschaften des SO_2 . Kaum ein kleines Molekül koordiniert in einer derart großen strukturellen Variationsbreite mit verschiedensten Substraten [67]. Es ist eine Bindungsprobe für Übergangsmetall-Komplexe, da die Vielfalt der Wechselwirkung unerreicht ist [68]. In Adsorbaten kann die SO_2 -Koordination als Indikator für die Basizität der Oberfläche genutzt werden [69].

Das Ziel dieser Arbeit sollte zum einen sein, die Elementarprozesse der Wechselwirkung des SO_2 mit der (100)-UHV-Spaltfläche des basischen Adsorbens MgO zu untersuchen. In einem

nächsten Schritt wurde die Analyse mit der (110)-Oberfläche auf definierte Fehlstellen dieses Substrats ausgeweitet, da Defekte in der Oberflächenchemie eine wichtige Rolle spielen.

Einen Schwerpunkt bildete die Erweiterung des Forschungsbereiches auf neue, bisher nicht zum Zweck der SO₂-Retention verwendete Proben. Nachdem in der Arbeitsgruppe Heidberg die Adsorption an CsCl-Filmen bereits vielversprechende Ergebnisse liefern konnte [70-72], wurde jetzt das basischste aller Alkalimetall-Halogenide, das Cäsiumfluorid (CsF) untersucht. Besondere Anforderungen mußten aufgrund der extremen Hygroskopie des CsF an die experimentellen Vorgehensweisen gestellt werden. Die (100)-Oberflächen sollten in-situ erzeugt werden. Aufgrund der großen Elektronegativitätsdifferenz der beiden Ionensorten und der hohen Basizität des Kristalls konnten starke reaktive Wechselwirkungen erwartet werden.

Um das Adsorptionsverhalten des Gases genauer verstehen zu lernen, wurde mit dem Natriumchlorid ein sehr gut untersuchtes Substrat verwendet. An der NaCl(100)-Oberfläche sollten weitere Erkenntnisse zu den spektroskopischen Eigenschaften des SO₂ gewonnen werden.

2. DIE VERWENDETEN SUBSTANZEN

2.1. DIE ADSORBENTIEN

Als Adsorbentien wurden die Alkalihalogenide Cäsiumfluorid und Natriumchlorid sowie das Erdalkalioxid MgO verwendet. Das Kochsalz und das Magnesiumoxid sind als Substrate vorangegangener Dissertationen bereits ausführlich behandelt worden (z.B. NaCl: [26]; MgO: [43, 47]). Hier soll daher lediglich eine Kurzbeschreibung gegeben werden. Das CsF ist aufgrund der Schwierigkeiten im experimentellen Umgang bisher selten untersucht worden, weshalb auf dieses Substrat detaillierter eingegangen wird. Die wichtigsten Eigenschaften der drei Adsorbentien sind in Tabelle 2.1 vergleichend gegenübergestellt.

Die obigen Substanzen kristallisieren im NaCl-Gitter (kubisch flächenzentriert, fcc) mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Hermann-Mauguin-Symbol) bzw. O_h^5 (Schoenflies-Symbol). Die Koordinationszahl beider Ionensorten ist 6, d.h. sie sind oktaedrisch von ihren Gegenionen umgeben. Im NaCl-Typ bildet die größere Ionensorte (z.B. Cl^-) eine hexagonal-dichteste Kugelpackung, in der alle Oktaederlücken durch das kleinere Ion (z.B. Na^+) besetzt sind. Dies ergibt eine Stapelfolge $A\gamma B\alpha C\beta$ [73].

Bei ionischen Kristallen hängt die eingenommene Struktur im wesentlichen von drei verschiedenen Größen ab. Den energetischen Vorteil, den ein Kristallverband gegenüber den einzelnen isolierten Ionenpaaren besitzt, kann man an der Madelung-Konstante ablesen. Größere Werte (CsCl-Typ: 1.7627 [73]) sollten gegenüber kleineren (NaCl-Typ: 1.7476 [73]) stets bevorzugt sein. Sterische Gründe können allerdings das NaCl- gegenüber dem CsCl-Gitter begünstigen. Dies ist der Fall, wenn das Radienverhältnis von Kation zu Anion den Wert 0.732 unterschreitet. Ist es kleiner als 0.414, gewinnt der Sphalerit-Typ an Vorteil. Als letzter Faktor geht die Gitterenergie in die Stabilität der Struktur mit ein.

In der Kristallographie werden die sogenannten Miller-Indizes h , k und l verwendet, um Netzebenen und Oberflächen von Kristallen zu kennzeichnen. Sie sind über die Schnittpunkte der Ebene mit den Basisvektoren \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} des Koordinatensystems bestimmbar und ergeben sich aus den Anteilen $|\vec{a}|/h$, $|\vec{b}|/k$ und $|\vec{c}|/l$. Bei Parallelität zu einer Achse wird der zugehörige Index gleich Null gesetzt; negative Vorzeichen stehen über dem Index. Das Indextripel (hkl) in runden Klammern definiert eine bestimmte Ebene, $\{hkl\}$ in geschweiften Klammern die Gesamtheit der

parallelen Kristallflächen. Achsen gibt man in eckigen Klammern in der Form $[hkl]$ an (s. Abb. 2.1).

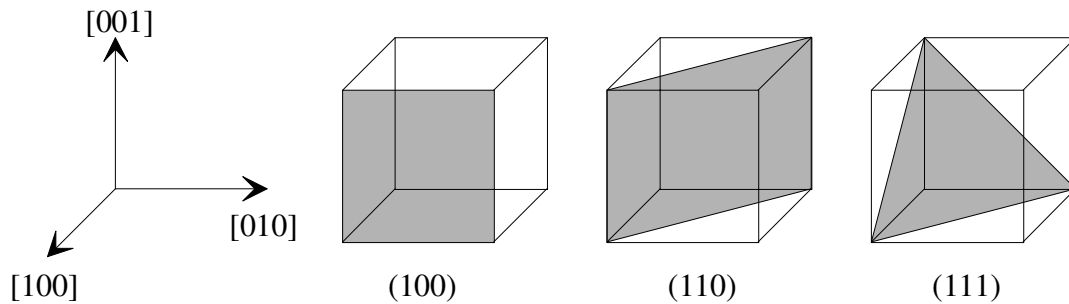


Abb. 2.1: Indizierung von Kristallachsen und -flächen

Bei trigonalen und hexagonalen Kristallen muß ein vierter Index i ($i = -h-k$) eingefügt werden; man erhält die Bravais-Indizes $(hkil)$. Im allgemeinen sind die Oberflächen am energieärmsten, welche kleinste Indizes besitzen. So ist allen NaCl-isotypen Festkörpern gemein, daß sie eine vollständige Spaltbarkeit senkrecht zur $[100]$ -Kristallachse besitzen, alle übrigen Oberflächen müssen durch Sägen o.ä. erzeugt werden.

Der Aufbau der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Oberflächen ist Abbildung 2.2 zu entnehmen. Für das Größenverhältnis der Teilchen wurden die Ionenradien des MgO verwendet.

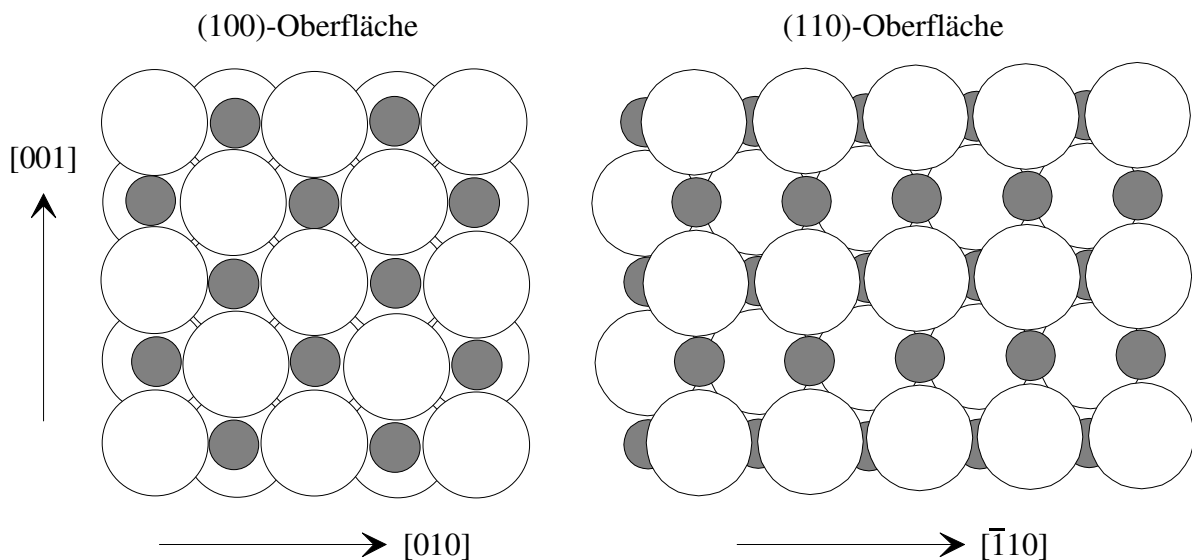


Abb. 2.2: Struktur der (100)- und (110)-Oberfläche NaCl-isotyper Kristalle; abgebildet sind jeweils die ersten beiden Schichten

Allgemeine Daten	CsF	NaCl	MgO
Molmasse [g/mol] [74]	151.90	58.44	40.30
Dichte [g/cm ³] [74]	4.115	2.165 (298 K)	3.58 (298 K)
Härte [Mohs/Knoop]	2 [75] / -	2.6 / 18.2 [76]	5 / 370 [74]
Schmelzpunkt [K] [74]	976	1073.7	3099
Siedepunkt [K] [74]	1524	1686	3873
Gitterkonstante [pm]	600.8 ±0.6 (300 K) [77]	564.0 (300 K) [78] 560.1 (200 K) [78] 560.1 (100 K) [78]	420.34 (295 K) [79] 419.96 (219 K) [79] 419.76 (100 K) [79]
Ionenradien [pm] [73]	167 (Cs ⁺) 133 (F ⁻)	102 (Na ⁺) 181 (Cl ⁻)	72 (Mg ²⁺) 140 (O ²⁻)
Bildungsenthalpie [kJ/mol] [74] (298.15 K)	-553.5	-411.2	-601.6
Gitterenergie [kJ/mol] [74]	744 (ber.); 740 (exp.)	769; 786	3795; 3791
Löslichkeit in H ₂ O [g/100 cm ³] [74]	367 (291 K)	35.7 (273 K)	0.00062
Wärmekapazität [J/K·mol] [74] (298.15 K)	51.1	50.5	37.2
Linearer thermischer Expansionskoeffizient [10 ⁻⁵ K ⁻¹]	3.385 (283 K) [80] 2.135 (85 K) [80]	3.910 (283 K) [80] 2.181 (85 K) [80]	1.05 [81]

Spektroskopische Daten	CsF	NaCl	MgO
Debye-Temperatur [K]	423 [77]	321.5 ±0.5 [78]	743 [81]
Bandlücke [eV]	9.8 [82]	8.97 [78]	7.698 (85 K) [81]
Gitterphononen [cm ⁻¹]	179 (berechnet) [77] 185 (berechnet) [77]	129.8 (L, A) [83] 165.3 (T, O) [83] 262.1 (L, O) [83]	401-402 (T, O) (295 K) [81] 718-725 (L, O) (295 K) [81]
Brechungsindex (Realteil) (soweit möglich im Bereich von SO ₂ - oder CO ₂ -Fundamentalmoden)	1.478 ±0.005 (16969 cm ⁻¹ ; 291 K) [74] 1.4683 (λ→∞) [84]	1.5442 (16969 cm ⁻¹) [74] 1.52174 (2500 cm ⁻¹) [85] 1.50842 (1316 cm ⁻¹) [85] 1.50210 (1136 cm ⁻¹) [85] 1.4514 (666.7 cm ⁻¹) [85] 1.5255 (λ→∞) [84]	1.736 (16969 cm ⁻¹) [74] 1.6679 (2500 cm ⁻¹) [86] 1.509 (1320 cm ⁻¹) [86] 1.418 (1140 cm ⁻¹) [86] 0.143 (670 cm ⁻¹) [86]

Tab. 2.1: Einige ausgewählte physikalische Daten der Adsorbentien im Vergleich

2.1.1. DAS CÄSIUMFLUORID

2.1.1.1. Allgemeines

Das Element Cäsium wurde im Jahre 1860 von W. Bunsen und G. R. Kirchhoff durch Spektralanalyse entdeckt und der Name nach der Flammenfärbung gewählt (lat. caesius = himmelblau). Die erste Reindarstellung erfolgte 1882.

Mit einem Anteil von etwa $7 \times 10^{-4}\%$ in der Erdkruste [87] zählt Cäsium zu den selteneren Elementen. Es kommt aufgrund seiner Reaktivität (s.u.) nur in gebundener Form vor. Das wichtigste Mineral ist der Pollucit ($2\text{Cs}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), der zu über 30% aus Cs_2O besteht. Meerwasser enthält ca. $1 \mu\text{g Cs}$ pro Liter. Das bekannte radioaktive Isotop ^{137}Cs (Halbwertszeit 30.1 Jahre, schwacher β - und γ -Strahler) entsteht ausschließlich bei Kernspaltungsprozessen und wurde z.B. bei der Reaktorkatastrophe von Tschernobyl freigesetzt. Es ist eines der gefährlichsten Radionuklide, da es nach Aufnahme mit der Nahrung vom Magen-Darm-Trakt vollständig resorbiert wird [88].

Die Darstellung des Metalls, welches in der Natur isotopenrein als $^{133}_{55}\text{Cs}$ vorkommt, erfolgt allgemein durch Reduktion des Hydroxids oder des Dichromats mit Magnesium oder Zirkonium, wobei das Cäsium aufgrund seines niedrigen Schmelz- und Siedepunktes (28.45°C bzw. 705°C [89]) abdestilliert.

Als schwerstes Element der ersten Hauptgruppe des Periodensystems - Francium kommt in der Natur nur als kurzlebige radioaktives Abzweigungsprodukt der Actinium-Zerfallsreihe vor - ist Cäsium das unedelste und reaktivste Metall. Es setzt sich sehr heftig mit den meisten Elementen um, wobei es häufig zur Entflammung oder Explosion kommt. In Berührung mit Wasser bildet das reine Metall in schneller Reaktion das Hydroxid, die stärkste bisher bekannte Base [87].

Die Verbindungen des Cäsiums finden vielfältige Verwendung in verschiedensten Bereichen. Ein wichtiger Grund ist die extrem niedrige Ladungsdichte des voluminösen einfach positiv geladenen Ions. Als Zusatz bei der Ultrazentrifugation zur DNA- und RNA-Isolierung sind die Salze ebenso nützlich wie in der Glasherstellung, in der vor allem das Nitrat zugesetzt wird, um beispielsweise den Brechungsindex zu beeinflussen oder die Oberflächen zu schützen [90]. CsI wird als Prisma in IR-Spektrometern eingesetzt. In Naturwissenschaft und Medizin wird die Eigenschaft des Iodids und des Fluorids genutzt, verschiedene Strahlungsarten zu absorbieren und die aufgenommene Energie im sichtbaren Wellenlängenbereich zu emittieren, womit diese Stoffe als

Szintillationszähler dienen. Auf die besondere Bedeutung des CsF in der Katalyse soll in einem separaten Abschnitt eingegangen werden.

2.1.1.2. Darstellung des Cäsiumfluorids

Reines Fluorid wird beispielsweise hergestellt, indem das Nitrat in einem Platintiegel in das Oxid überführt und dieses anschließend in wässriger Flußsäure gelöst wird. Das entstehende CsF isoliert man durch Eindampfen der Schmelze. Völlig wasserfrei wird es, wenn man die Hydrate in trockenem Wasserstoff-Strom auf 180-200°C erwärmt.

2.1.1.3. Physikalische Eigenschaften

Das CsF-Molekül besitzt ein Dipolmoment von $7.884 \text{ D} \pm 1\%$ [74] bei einem Kernabstand von 257 pm und einer Dissoziationswärme der Größe 536.3 kJ/mol [77]. Im Molekül sollte somit noch ein gewisser kovalenter Bindungsanteil vorliegen, da man rechnerisch für das Dipolmoment nach $\mu = q \cdot l$ ($q = e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$) einen Wert von 12.34 D erhält, der deutlich höher ist als der experimentell bestimmte.

Kristallines CsF ist in vielerlei Hinsicht ein Extremfall unter den Alkalihalogeniden. Es stellt wie das KF und das RbF einen „inversen“ NaCl-Typ dar, da im Gegensatz zu den anderen Halogeniden das Kation größer als das Anion ist (s. Tab. 2.1). Zudem hängt in dieser Gruppe die elektronische Polarisierbarkeit im allgemeinen vom Beitrag des Halogenid-Ions ab, beim CsF jedoch vom positiv geladenen Cäsium-Ion (Werte z.B. in [84]).

Das Cäsium hat die niedrigste Ionisierungsenergie aller Elemente (375.7 kJ/mol [91]) und nach den Edelgasen die niedrigste Elektronegativität (EN). Das Fluor besitzt die größte EN aller Elemente und nach dem Chlor die höchste Elektronenaffinität (327.9 kJ/mol [91]). Aufgrund der enormen Elektronegativitätsdifferenz (3.24 [91]) sollte man eine rein ionische Bindung erwarten. Die Gitterkonstante beträgt 600.8 pm [92] mit einem mittleren linearen Ausdehnungskoeffizienten von $3.17 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ zwischen 30°C und 75°C [77]. Bei Hochdruck-Experimenten mit verschiedenen Alkalihalogeniden wurde beobachtet, daß auch das CsF unter hohem Druck die dichtere CsCl-Struktur (einfach kubisch, sc) mit einer Gitterkonstanten von 339 pm einnimmt [93]. Am Umwandlungspunkt bei ca. 20 kbar findet eine Volumenkontraktion von 10% statt. Die

Gitterenergie beträgt -13.05×10^{-5} J in der NaCl-Form bzw. -13.80×10^{-5} J in der CsCl-Form. Zwischen 630 K und 830 K beträgt der Dampfdruck [94]:

$$\log(p/\text{atm}) = (7.239 \pm 0.072) - (9883 \pm 72) \text{ K/T} \quad (2.1)$$

Im gleichen Temperaturintervall sind die Sublimationsenthalpien und -entropien angegeben. Eine graphische Auftragung der Dampfdruckkurve befindet sich in Abbildung 2.3.

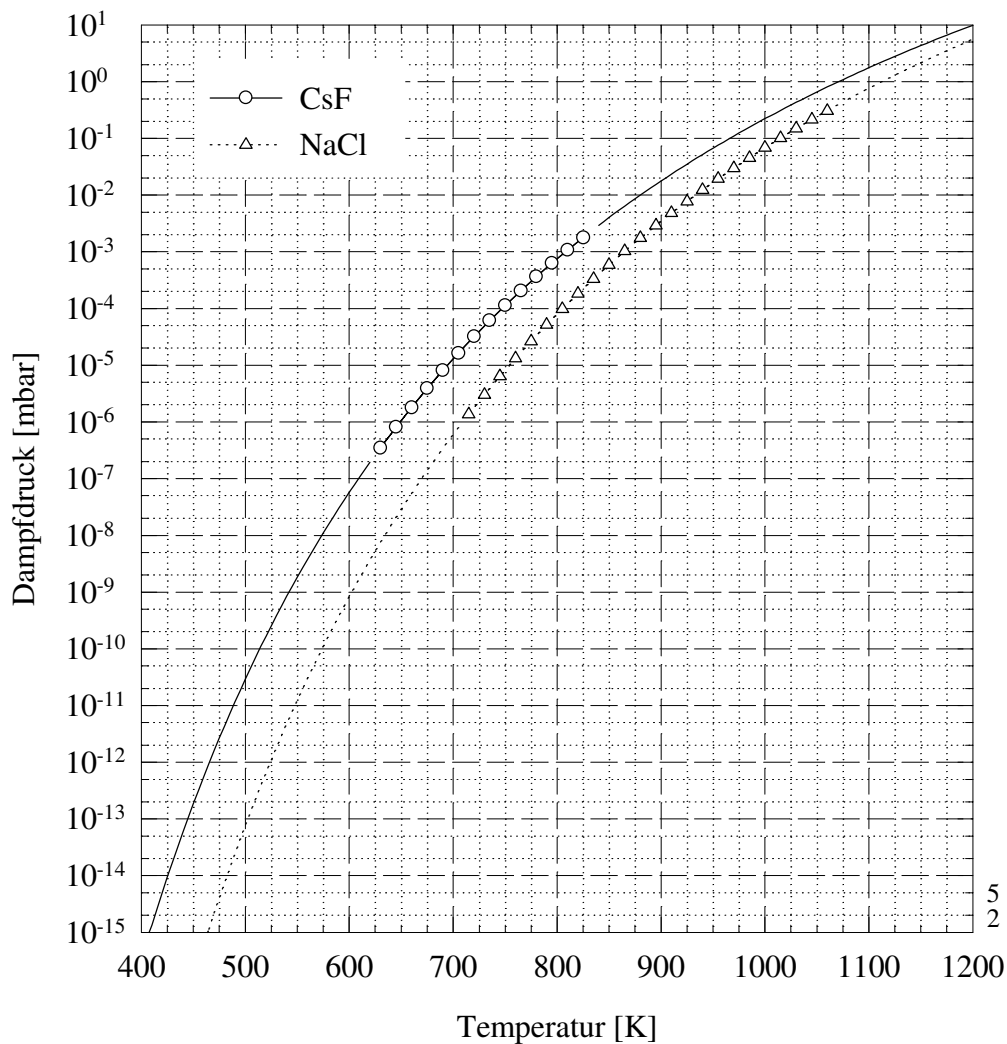


Abb. 2.3: Dampfdruckkurven von CsF und NaCl im Vergleich; die Gültigkeitsbereiche der Gleichungen (2.1) [94] und (2.2) [95] sind durch Symbole gekennzeichnet

Zu den optischen Eigenschaften des CsF ist in der Literatur recht wenig zu finden. Der Brechungsindex ist für die Natrium-D-Linie ($\approx 16969 \text{ cm}^{-1}$) mit 1.478 ± 0.005 angegeben [74]. Max Born und Werner Heisenberg bestimmten im Jahre 1924 für den Grenzfall unendlicher Wellenlänge den Wert $n = 1.4683$ [84]. Das IR-Spektrum des gasförmigen CsF zeigt eine Absorption bei $352.61558 \text{ cm}^{-1}$ [96]. Die Lagen der Gitterphononen können einigen Arbeiten mit IR- und Raman-Spektren zu Reaktionen des CsF in Edelgas-Matrix entnommen werden. Eine intensive Bande liegt bei 313 cm^{-1} , ein weniger intensives Dublett wurde bei 245 cm^{-1} und 205 cm^{-1} [97, 98] bzw. bei 250 cm^{-1} und 211 cm^{-1} [99] beobachtet. Das Transmissionsspektrum eines Einkristalls (Dicke 1-1.5 cm) im mittleren IR wurde für die vorliegende Arbeit aufgenommen und ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Die Absorptionen bei 3710 cm^{-1} , 1415 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} und 1103 cm^{-1} können aufgrund der Lage von OH- und CO-Schwingungen stammen (Hydroxid- oder Carbonat-Verunreinigungen).

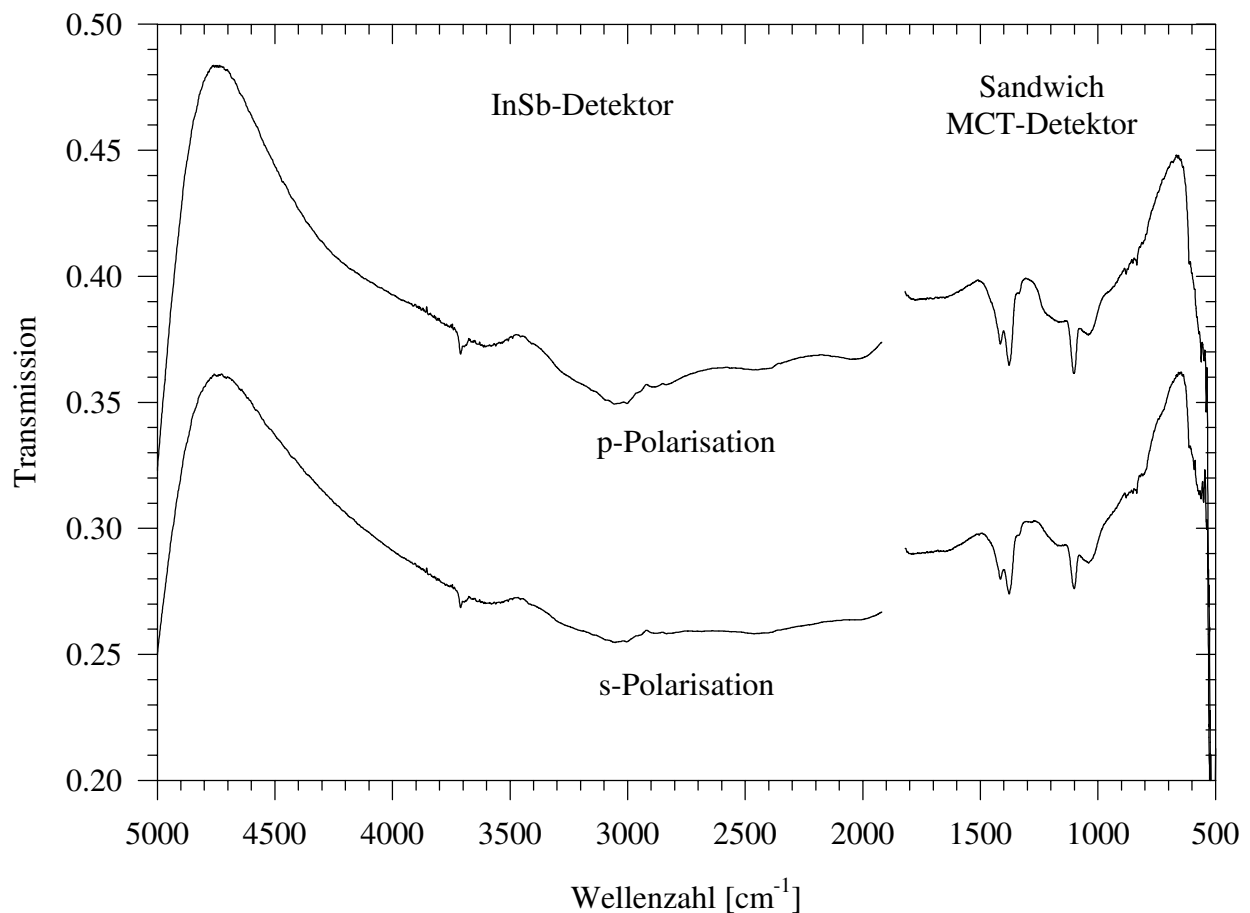


Abb. 2.4: Polarisationsabhängige Transmissionsspektren eines im UHV gespaltenen CsF(100)-Einkristalls; ($T = 77 \text{ K}$; Aufl.: 2.0 cm^{-1} ; Einfallswinkel $\alpha: 45^\circ$)

Messungen zur Phononendispersion durch inelastische Neutronenstreuung am Einkristall können in [100] gefunden werden. Das Lumineszenz-Spektrum unter Beschuß mit niederenergetischen Elektronen (100 eV) zeigt eine starke Bande bei 4.60 eV [101], das UV-Spektrum Absorptionen der Wellenlängen 110 nm, 118 nm und 136 nm [102].

2.1.1.4. Chemisches Verhalten

Besonders bemerkenswert ist die hohe Affinität des CsF zum Wasser. Es wird allgemein als außerordentlich hygroskopisch beschrieben und eine Aufbewahrung unter Ar-Schutzgas dringend empfohlen. Hygroskopisch sind Salze, die in Wasser sehr leicht löslich sind und deren Lösungen bei Raumtemperatur einen Wasserdampf-Partialdruck besitzen, der geringer ist als der in der Luft. Der Wasserdampf der Umgebung kondensiert demnach auf dem betreffenden Salz unter Bildung einer gesättigten Lösung, so daß das Salz langsam zerfließt. In Abbildung 2.5 ist der H₂O-Partialdruck über CsF bei verschiedenen Temperaturen nach [103] und [104] dargestellt. Als Vergleich kann der Wert für das stärkste bekannte wasserentziehende Mittel (P₂O₅) herangezogen werden, welcher kleiner als 10⁻⁶ Torr ist [89].

Die Löslichkeit in Wasser bei Raumtemperatur übertrifft mit 367 g pro 100 cm³ (d.h. 78.6%ige Lösung !) die aller übrigen Alkalimetall-Halogenide bei weitem [74]. Die gesättigte Lösung ist an der Oberfläche an Salz verarmt; es gibt in diesem Bereich zwei reine H₂O-Schichten [105]. Isolierbar sind neben dem wasserfreien Salz die Hydrate CsF·²/₃H₂O und CsF·1¹/₂H₂O; die Hydratationsenthalpien bei 288 K betragen 35.04 kJ/mol, 17.71 kJ/mol und 4.14 kJ/mol [77]. Die enorme Löslichkeit ergibt sich im wesentlichen aus der großen Hydratationsenthalpie, die bei der Lösung des Salzes frei wird, während die aufzuwendende Gitterenergie relativ klein ist. Dies ist immer dann der Fall, wenn die Radienquotienten deutlich von eins verschieden sind [91]. Die totale freie Hydratationsenergie der Alkalimetall-Halogenide wurde in [106] berechnet und ergab für das CsF den größten Wert (235.31 kJ/mol). Die wässrige Lösung zeigt die stärkste alkalische Reaktion in dieser Gruppe [107]. Der Grund ist zum einen die hohe Protonenaffinität des Fluorid-Ions [91, 98], zum anderen die sehr niedrige Affinität des Cs-Ions zum Fluorid-Ion [108].

Auch in einigen organischen Lösungsmitteln weist das CsF eine gewisse Löslichkeit auf (Aceton: 4.0×10⁻⁵ mol/l (291 K); Pyridin, Dioxan: unlöslich) [77]. In Ethanol ist es mit 2.5 mol/l (300 K) besser als die übrigen Alkalimetall-Fluoride löslich [109 (1, S. 121)]. Auch in wasserfreien organischen Säuren wird die Azidität durch die Protonenaffinität des Fluorid-Ions gesenkt.

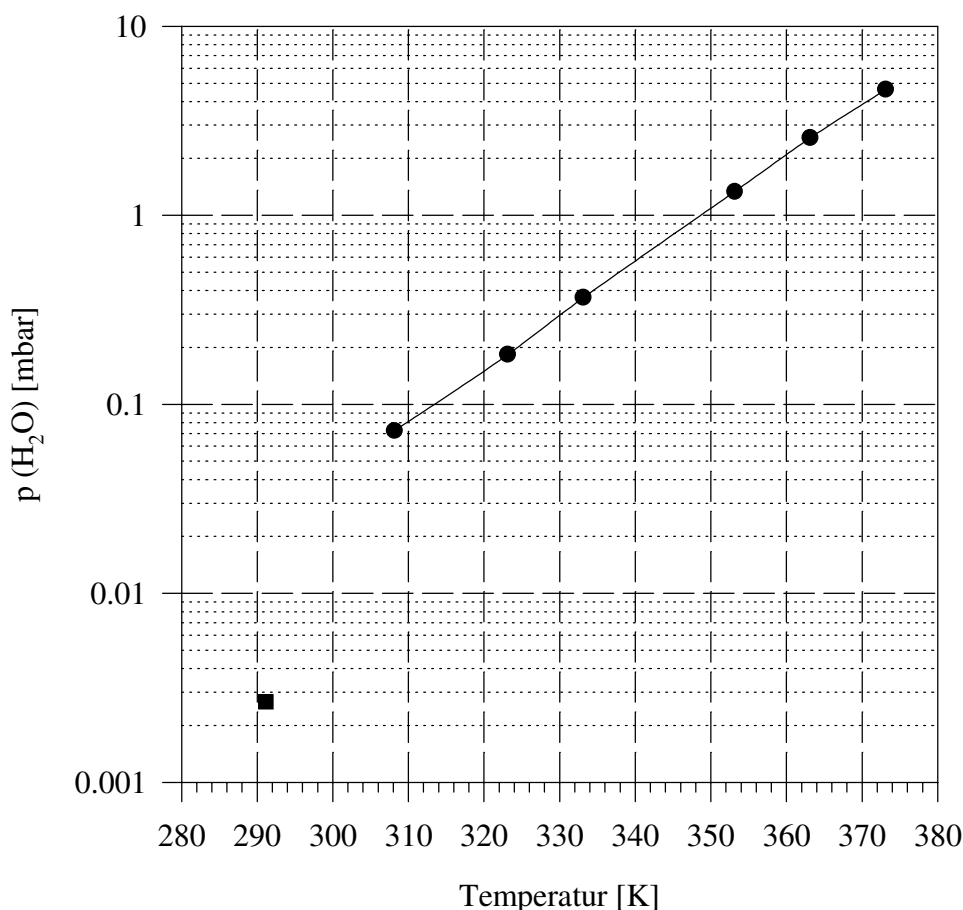


Abb. 2.5: Wasserdampf-Partialdruck über CsF als Funktion der Temperatur;
nach [103] (308-373 K) und [104] (291 K)

In CsF-katalysierten Halogenierungen mit elementarem Brom stellte sich heraus, daß dieses bei Raumtemperatur unter Bildung glänzender, gelb-orange gefärbter Kristalle vom CsF absorbiert wird und nur schwer wieder entfernt werden kann [110, 111]. Es handelt sich hierbei um eine stöchiometrische 1:1-Intercalationsverbindung. Das Br₂ ist Gastmolekül ohne nennenswerten kovalenten Bindungsanteil zum Wirtsgitter. Zu erkennen ist dies an der nur wenig verlängerten Br–Br-Bindung (232.4 pm [112]); der Cs–Br-Abstand ist sehr groß. Der Cs–F-Abstand sinkt auf einen Wert, der nahezu identisch ist mit dem der Hochdruckmodifikation (CsCl-Typ, s.o.) des CsF [113]. Auch eine CsF-I₂ 1:1-Verbindung konnte nachgewiesen werden, die Einkristall-Züchtung gelang jedoch nicht.

An dieser Stelle seien abschließend noch die Cäsium-Hydrofluoride vom Typ CsF·HF bzw. CsF·1¹/₂HF genannt, die kristallisierbar und ebenfalls hygroskopisch sind [77].

2.1.1.5. Die Oberfläche

Wie bei allen NaCl-isotypen Kristallen liegt Spaltbarkeit nach (100) vor. Da die Gitterenergie dabei nur um 6% sinkt, ist dies sogar sehr leicht möglich [113]. Die rechnerisch bestimmte Oberflächenenergie beträgt nach [114] 0.134 J/m^2 (NaCl: 0.167 J/m^2) und nach [115] 0.092 J/m^2 (NaCl: 0.222 J/m^2). Eine Veränderung des Abstands relativ zur Gitterkonstante zeigen nur die beiden oberflächennahen Schichten, wobei die erste leicht in Richtung Volumen, die zweite etwas in der Gegenrichtung verschoben ist (qualitativ vergleichbar mit dem NaCl) [116].

Die Gesamtladung der hydratisierten Oberfläche der Alkalihalogenide war Gegenstand einer aktuellen, sehr intensiven theoretischen Arbeit, womit versucht werden sollte, die Vorgänge beim Flotationsverfahren zur Trennung von Sylvin (KCl) und Steinsalz (NaCl) zu klären [106]. Über die Berechnung der totalen freien Hydratationsenergie konnten die experimentellen Tatsachen nachvollzogen werden, die für das NaCl eine positive, für das KCl eine negative Ladung auf der Oberfläche zeigen. Wie bereits oben angegeben ist, zeigt das CsF die größte Hydratationsenergie. Der Energiegewinn rührt hauptsächlich von der Hydratation der Fluorid-Ionen her. Da diese somit stärker hydratisiert, d.h. in anderen Worten 'abgeschirmt' sind, ist die Gesamtladung an der Oberfläche positiv, also dem NaCl ähnlich.

Die einzige in der Literatur zu findende Untersuchung an einer CsF(100)-Einkristall-Oberfläche ist eine HAS-Messung [117]. Auch hier zeigte sich nur eine leichte Korrugation. Verglichen mit seinem „Mirror-Compound“ NaI ließen sich keine allzugroßen Übereinstimmungen erkennen. Eine theoretische Behandlung des Experiments lieferte vergleichbare Ergebnisse [118].

Zu den Eigenschaften von CsF-Filmen gab es Veröffentlichungen über EELS- [82], SEM- [119], und BET-Untersuchungen [120-122].

2.1.1.6. Katalytische Aktivität

Die Verbindungen des Cäsiums sind in einer Vielzahl verschiedenster Reaktionen katalytisch aktiv. Als Reinstoffe werden sie in homogener, heterogener und Phasen-Transfer-Katalyse eingesetzt. In der heterogenen Katalyse finden sie außerdem Verwendung als alkalische Promotoren oder oberflächenreiche Filme auf Trägermaterialien wie Al_2O_3 [90, 123, 124].

Das Cäsium kann wegen seines geringen Ionisierungspotentials als Promotor verwendet werden und stabilisiert gleichzeitig hohe Oxidationszustände von Oxo-Anionen der Übergangsmetalle. Als alkalischer Promotor wirkt es effektiver als das Kalium. Mit diesen Eigenschaften unterstützt

es unter anderem die Konversion von SO_2 zu SO_3 . Die hohe Stabilität des Kations begründet die recht universelle Anwendbarkeit in der organischen Synthese, da es die Löslichkeit vieler Anionen in organischen Lösungsmitteln drastisch erhöht, so daß auch die starken Cs-Basen genutzt werden können. In einer Reihe von Reaktionen sind die Cs-Verbindungen den entsprechenden Stoffen der übrigen Alkalimetalle überlegen. Ein Vorteil gegenüber organischen Verbindungen ist die Vermeidung von Nebenprodukten und die leichte Wiedergewinnung. Man bezeichnet die verschiedenen Vorteile auch als „Cäsium-Effekt“ [124].

Cäsiumfluorid wird in der organischen Synthese sehr häufig zur Unterstützung basisch katalysierter Reaktionen angewandt. Dabei wird die Basizität des Fluorid-Ions genutzt, die aufgrund seiner großen Protonen-Affinität vorliegt [109 (1, S. 933)]. Das CsF ist in diesen Fällen den übrigen Alkalimetall-Fluoriden wegen höherer Ausbeuten vorzuziehen, was vor allem mit der extrem geringen Fluoridaffinität des Cäsium-Ions zu begründen ist [108]. Ein weiterer Vorteil liegt in der häufig besseren Handhabbarkeit. Es kann aufgrund seiner hohen Reaktivität auch kristallin eingesetzt werden und weist in dieser Form pro cm^3 einen um den Faktor 2.5 höheren Fluorid-Anteil auf als das pulverisiert zuzusetzende KF [90].

Das CsF ist einer der stärksten Fluorierungskatalysatoren [113]. Es dient entweder als Fluorid-Quelle oder als reiner Katalysator zur Beschleunigung von Metall-Fluorid-Reaktionen [90]. Wegen des hohen Radienverhältnisses von Kation zu Anion zeigt es eine starke Tendenz zur Bildung größerer Anionen. Die Vielzahl permanenter anionischer Fluorkomplexe vom Typ $\text{Cs}_x^+ \text{AF}_y^-$ mit Elementen des gesamten Periodensystems ist immens.

Die Mechanismen heterogen katalysierter Fluorierungen wurden am Beispiel des SF_4 untersucht [120, 126, 127]. Als aktive Zentren dieser reinen Oberflächen-Reaktion erwiesen sich die Fluorid-Ionen [122]. Die gleichen Ergebnisse fand man bei Alkalimetallfluorid-Filmen auf Al_2O_3 -Trägern [119, 128]. Die katalytische Aktivität steigt mit zunehmendem Radius des Kations.

Weitere Untersuchungen zu Mechanismen heterogen geführter Halogenierungen [111] und Fluorierungen [108, 129, 130] bestätigten die hohe Effizienz des Katalysators. Teilweise ermöglichte erst das eingesetzte CsF Reaktionen zu neuen Verbindungen, in denen andere Fluorid-Katalysatoren keine Wirkung zeigten [110, 131]. In oxidativen Fluorierungen wurden F_3^- -Ionen als Intermediate IR- und Raman-spektroskopisch nachgewiesen [97].

Beispiele für CsF-unterstützte Reaktionen finden sich in der Literatur in großer Vielzahl, eine Übersicht liefert [109] (angegeben in der Form: 'Band X, Seite Y'):

Veresterung	als Alternative zur Diazomethan-Methode, da CsF in Carbonsäuren sehr gut löslich ist, diese somit als Lösungsmittel dienen können; die Reaktionen sind teilweise sehr spezifisch [<u>17</u> , 68]
Umesterung	u.a. von Phosphat-Triestern, wichtigen Zwischenprodukten in der Nukleotid-Synthese [<u>7</u> , 57; <u>8</u> , 81], bei optisch aktiven Substanzen ohne Racemisierung [<u>10</u> , 81]
Umlagerung	(nach Claisen) von Phenolen zu o-Hydroxy-Aldehyden, in der sich kein anderes Fluorid als wirksam erwies [<u>16</u> , 69]
Desilylierung	einer ganzen Reihe verschiedenster Zwischenprodukte, z.B. in Ylid-Reaktionen [<u>9</u> , 100; <u>10</u> , 434], stereoselektiver Fragmentierung [<u>11</u> , 116], sehr selektiver Reduktion von Carbonyl-Gruppen zu Alkoholen [<u>11</u> , 554], Darstellung von Sulfoxid oder Sulfon [<u>13</u> , 68] und von Thioaldehyden [<u>13</u> , 286]
O-Alkylierung	von Phenolen und Alkoholen in Lösung (selektive Monoalkylierung) [<u>14</u> , 79] oder mit CsF auf Al ₂ O ₃ -Träger [<u>11</u> , 434; <u>12</u> , 407]
Kondensation	durch C-C-Knüpfung in basisch katalysierten Reaktionen nach Knoevenagel [<u>1</u> , 121, 933] oder Michael [<u>10</u> , 81; <u>12</u> , 108; <u>13</u> , 69], Zyklisierung [<u>2</u> , 346; <u>6</u> , 100] oder Cross-Aldol-Reaktion zu α -, β -ungesättigten Ketonen [<u>10</u> , 81]

Bei allen Reaktionen wird die gute Löslichkeit des CsF in (aprotischen) organischen Lösungsmitteln genutzt. Das alternativ verwendete KF muß in diesen Fällen mit Kronenethern in Lösung gebracht werden. Tertiäre Amin-Fluoride haben neben schlechterer Handhabung und oft höheren Kosten [128] den Nachteil der (langkettigen) organischen Reste, die zu Nebenprodukten führen können. Beide Alternativen sind selten von vergleichbarer Aktivität.

2.1.1.7. Toxikologie

Man findet als besondere Gefahrenhinweise und daraus folgende Sicherheitsratschläge bei Umgang mit CsF (z.B. in [132]):

R 23/24/25: Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.

R 34: Verursacht Verätzungen.

S 26: Bei Berührung mit den Augen sofort mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.

S 36/37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/ Gesichtsschutz tragen.

S 45: Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich das Etikett vorzeigen).

Die Gefährlichkeit rührt allein vom Fluorid-Ion her, da für das Cäsium und seine Verbindungen keine toxische Wirkung auf den menschlichen Organismus bekannt ist [133]. Die Giftigkeit von Fluor-Verbindungen ist direkt mit ihrer Löslichkeit korreliert. Man teilt sie in vier Gruppen ein. In den beiden ersten stehen die gasförmigen Fluoride mit Ausnahme des wasserunlöslichen SF₆ und die extrem giftigen Fluorid-Lösungen, gefolgt von den sehr giftigen löslichen Salzen und den (fast) ungiftigen unlöslichen Substanzen wie CaF₂ [134]. Neben der Ca-Ausfällung ist die Hemmung vieler Enzyme ein Grund für die außerordentliche Giftigkeit [87]. Akute Wirkungen sind Erbrechen oder auch Atemlähmung bei oraler Aufnahme, tiefgehende Verbrennungen III. Grades bei Berührung mit der Haut oder Atemnot und Lungenödem bei Inhalation von HF-Dämpfen [133]. Chronische Zufuhr kann zur Verarmung des Körpers an löslichem Calcium führen, so daß Osteoporose oder Fluorose (brüchige Zähne, Nägel) die Folge sind. Der letale Fluor-Gehalt des Blutes liegt unabhängig von der Art der Aufnahme bei 4-5 ppm [134]. Der MAK-Wert (Liste 1995) beträgt 2 mg Fluorwasserstoff pro m³ Luft [135].

Gegenmaßnahmen sind alkalische Lösungen (z.B. von NaHCO₃) bei Verätzung oder Ca-Gabe in jeder Form (am besten als Glukonat) bei Ingestion; kein Erbrechen herbeiführen, keine Magenspülung [88].

2.1.2. DAS NATRIUMCHLORID

Das NaCl ist nicht hygroskopisch und der Kristall eine rein ionische Verbindung; die EN-Differenz beträgt allerdings nur 1.82 (vgl. Kap. 2.1.1.3). Riesige Vorkommen befinden sich in den Ozeanen (ca. 3.6×10^{16} Tonnen) oder Lagerstätten, die meist aus eingetrockneten Meeresteilen entstanden sind (ca. 10^{15} Tonnen) [89]. Die Gewinnung erfolgt durch bergmännischen Abbau oder Eindunsten von Lösungen (Solen).

Das Salz ist Ausgangsmaterial für die Darstellung fast aller übrigen Natrium-Verbindungen und wird daher hauptsächlich als Grundstoff der chemischen Industrie verwandt. Es hat daneben konservierende Eigenschaften und dient als Kältemittel oder Streusalz.

Die Dampfdruckkurve ist von 713 K bis 1073 K berechenbar nach

$$\log(p/\text{mbar}) = -12450 \text{ K}/T + 14.445 - 0.9 \cdot \log(T/\text{K}) - 4.6 \times 10^{-4} \cdot (T/\text{K}) \quad (2.2)$$

[95], mit recht guter Übereinstimmung bis herab zur Raumtemperatur [78]. Die graphische Auftragung zeigt Abbildung 2.3.

Für Untersuchungen mittels IR-Licht ist es als Substrat gut geeignet, da Kristalle einer Stärke von 1 mm zwischen 47600 cm^{-1} und 500 cm^{-1} mehr als 50%ige Transparenz aufweisen [136]. In HAS zeigt die (100)-Oberfläche eine Korrugation von $(34 \pm 1) \text{ pm}$ [137]. An einer Luftspaltfläche konnte eine Aufladung von ca. 9 e (Elementarladungen) pro μm^2 mit negativer Ladung auf dem größeren Bruchstück nachgewiesen werden [138].

2.1.3. DAS MAGNESIUMOXID

MgO wird technisch durch Rösten von MgCO_3 dargestellt. Dabei spielt es eine große Rolle, bei welcher Temperatur dieser Prozeß durchgeführt wird. Bei 600°C entsteht „Magnesia usta“, ein lockeres, in der Medizin als Neutralisationsmittel verwendetes Pulver. Zwischen 800°C und 900°C erhält man die mit Wasser abbindende „kaustische Magnesia“ und bei etwa 1600°C ein durch Zusammensintern festes Produkt, das zu feuerfesten Steinen oder Laboratoriumsgeräten verarbeitet wird, die sogenannte „Sintermagnesia“ [89].

MgO ist eine Verbindung mit erheblichem kovalentem Bindungsanteil. Die effektive Ladung im Festkörper wird mit 1.6-1.9 e angegeben [139, 140], die Werte der (100)-Oberfläche liegen nach theoretischen Arbeiten bei etwa 1.00-1.25 e [141-143]. Zusätzliche Abweichungen ergeben sich,

wenn man Oberflächen-Defekte berücksichtigt, d.h. die ideale Terrassenstruktur (5-fach koordinierte Ionen) mit Plätzen auf Stufen (4-fach) oder auf Ecken (3-fach) vergleicht. Dabei wurden signifikante Veränderungen für Eckenplätze errechnet, bei stärkerem Einfluß auf die Anionen [144].

Das MgO hat die höchste gemessene Sekundärelektronen-Rate aller Materialien. Sie liegt bei einigen hundert eV zwischen 12 und 24 [3].

Nach Literaturdaten liegt eine mindestens 50%ige Transparenz im IR zwischen 30000 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} vor (2 mm dicker Kristall) [145]. Messungen bei Raumtemperatur und einem Einfallswinkel von 90° lieferten im mittleren IR die folgenden Werte [47]:

Kristallstärke	20.0 mm	10.8 mm	7.2 mm	1.2 mm
50% Transmission bei	1660 cm^{-1}	1560 cm^{-1}	1500 cm^{-1}	1150 cm^{-1}

2.2. DIE ADSORPTIVE

Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag beim Schwefeldioxid. Es sollen daher vor allem die Eigenschaften dieses Adsorptivs beschrieben werden. Das ebenfalls verwendete Kohlendioxid wird nur kurz vorgestellt. Für genauere Angaben kann z.B. [26] herangezogen werden.

2.2.1. DAS SCHWEFELDIOXID

Der Schwefel und sein Verbrennungsprodukt SO_2 sind seit tausenden von Jahren bekannt; eine erste Referenz ist bereits im Alten Testament zu finden:

„... ließ der Herr auf Sodom und Gomorra Schwefel und Feuer regnen, vom Herrn, vom Himmel herab.“ (Genesis XIX, 24)

Für die Alchimisten war Schwefel einer der vier Hauptbestandteile der Chemie. Alles Brennbares sollte demnach Schwefel enthalten. Obwohl von Lavoisier (1783) oder Gay-Lussac (1810) bereits früh die elementare Natur erkannt wurde, war diese Tatsache aufgrund der stets enthaltenen (Sauerstoff-) Verunreinigungen bis ins 20. Jahrhundert umstritten [146].

Die Darstellung des Dioxids erfolgt in großem Maßstab durch Verbrennung von Schwefel an Luft oder durch Rösten sulfidischer Erze; beide Reaktionen verlaufen stark exotherm. Im Labor erhält man es in größerer Reinheit durch Reduktion konzentrierter Schwefelsäure mit Metallen [89].

Verwendung findet es bei der Raffinierung von Erdöl, zur Desinfektion in der Lebensmittelindustrie (Wein, Bier, Früchte, ...) und zur Ungezieferbekämpfung, vor allem aber als Ausgangsprodukt für Schwefelsäure. Diese wird im riesigen Maßstab (über 100 Millionen Tonnen jährlich) als Zwischenprodukt der Düngemittelherstellung benötigt.

Nach der natürlichen Verteilung der S- und O-Isotope [89] besteht SO_2 aus einem Gemisch der folgenden Isotopomere:

Isotopomer	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$	$^{33}\text{S}^{16}\text{O}_2$	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$	$^{36}\text{S}^{16}\text{O}_2$
Anteil	94.57%	4.19%	0.75%	0.19%	0.04%	0.02%

2.2.1.1. Physikalische Daten

Gas	SO_2	CO_2
Molmasse [g/mol]	64.06	44.01
Dichte [g/l]	1.434	1.101
Schmelzpunkt [K]	200.45	216.55 (5.2 atm)
Siedepunkt [K]	263.15	194.65 (Sublimation)
Kritische Temperatur [K]	430.8	304.14
Kritischer Druck [MPa]	7.884	7.375
Kritisches Volumen [cm ³ /mol]	122	94
Bindungslänge [pm]	143.08 ± 0.02 [147]	116.00
Bindungswinkel	119° 19' ± 2' [147]	180°
Moleküldurchmesser [pm]	429.0 [148]	389.7 [148]
Dipolmoment [D]	1.63305 ± 4 × 10 ⁻⁵ [149]	0
Punktgruppe	C_{2v}	$\text{D}_{\infty h}$
Festkörper		
Struktur	orthorhombisch	kubisch
Raumgruppe	C_{2v}^{17} (Aba) [150]	T_h^6 (Pa3) [151]
Gitterkonstanten [pm]	a = 607 [150] b = 594 [150] c = 614 [150]	556.8 (77 K) [151]

Tab. 2.2: Ausgewählte physikalische Daten der Adsorptive im Vergleich (sofern nicht anders angegeben aus [74])

Eine Übersicht der wichtigsten Kenngrößen des SO_2 , dem CO_2 vergleichend gegenübergestellt, ist der Tabelle 2.2 entnehmbar. Die Standard-Bildungsenthalpie des gewinkelten Moleküls (Punktgruppe C_{2v}) beträgt $(-296.98 \pm 0.2) \text{ kJ/mol}$. Der Molekülquerschnitt soll 19.2 \AA^2 betragen [152, 153], obwohl sich aus dem gemessenen Durchmesser (s. Tab. 2.2) ein kleinerer Wert ergibt. Die Dissoziationsenergien sind mit $(552 \pm 8) \text{ kJ/mol}$ (OS–O) und $(521.7 \pm 4.2) \text{ kJ/mol}$ (S–O) relativ hoch (vgl. OC=O : $(532.2 \pm 0.4) \text{ kJ/mol}$) [74]. Im Experiment zeigt sich jedoch eine recht große Empfindlichkeit des Moleküls gegen Elektronenbeschuss bei AES und LEED (s. Kap. 5). Der Dampfdruck (in Torr) als Funktion der absoluten Temperatur gehorcht nach [154] der Gleichung (s. Abb. 2.6):

$$\log(p/\text{Torr}) = 43.88522 - 2378.72 \text{ K}/T - 14.11350 \cdot \log(T/\text{K}) + 0.0083319 \cdot T/\text{K} \quad (2.3)$$

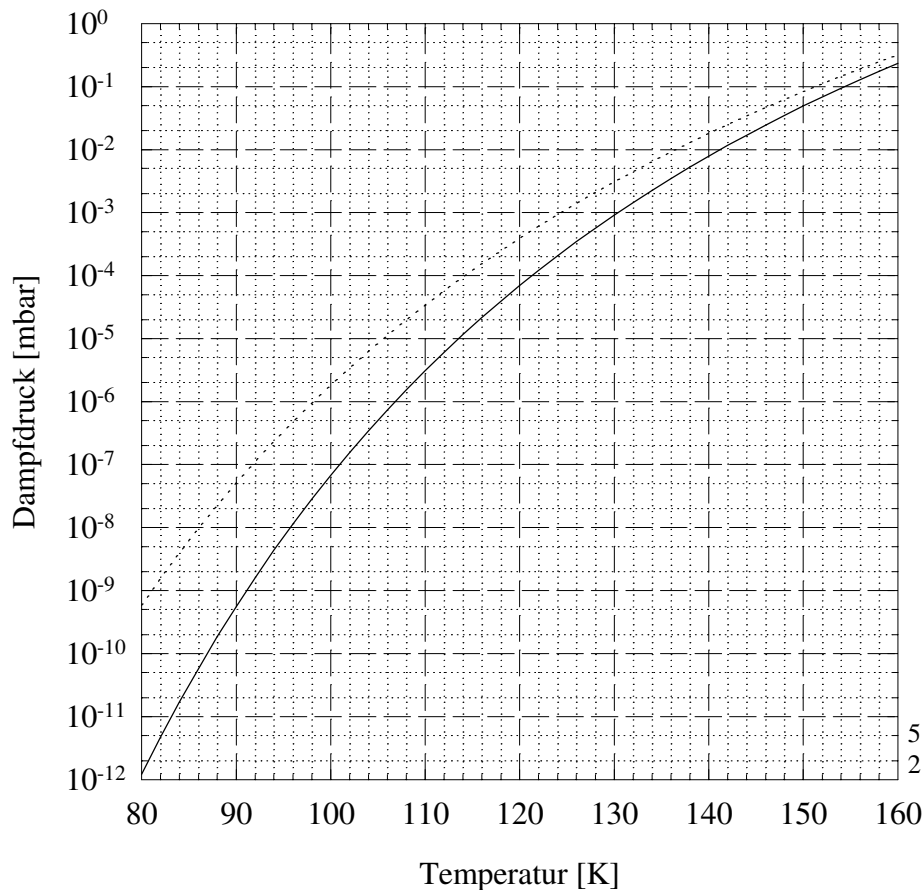


Abb. 2.6: Dampfdruckkurven von Schwefeldioxid (durchgezogen: [154]; punktiert: [155])

Die elektronische und geometrische Struktur war Gegenstand intensiver theoretischer Arbeiten (z.B. [156] oder [157]). Das SO_2 besitzt mit $(1.107 \pm 0.008) \text{ eV}$ eine relativ hohe Elektronenaffinität [158] und ein erstes Ionisierungspotential von $(15.992 \pm 0.003) \text{ eV}$ [159].

Im festen SO_2 befinden sich 4 Moleküle pro Einheitszelle (2 in der primitiven) auf Plätzen der Symmetrie C_2 (Abb. 2.7). Translatorisch inäquivalente Moleküle können über Gleitspiegelebenen ineinander überführt werden. Die molekularen Dipolvektoren liegen alle parallel zur Koordinate c und weisen in die gleiche Richtung [150].

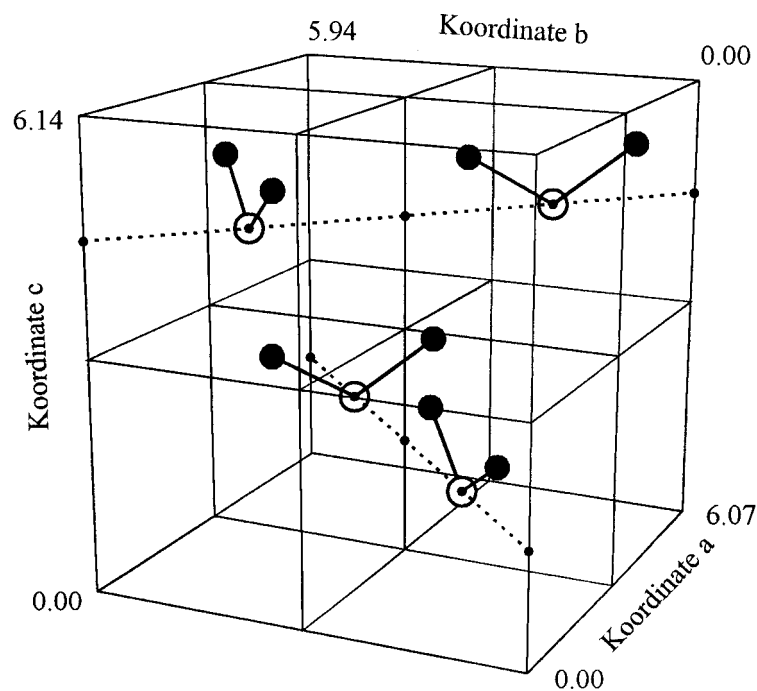


Abb. 2.7: Elementarzelle von festem SO_2 [150]; (Angaben in \AA)

2.2.1.2. Spektroskopische Eigenschaften

Ein Molekül der C_{2v} -Gruppe besitzt 3 IR-aktive Grundschwingungen, die symmetrische Streckschwingung ν_1 (Symmetrie A_1), die Knickschwingung ν_2 (Symmetrie A_1) und die asymmetrische Streckschwingung ν_3 (Symmetrie B_1). Deren Lagen und die der Obertöne sind für das $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ recht genau bekannt. Die Banden des schwereren ^{34}S -Isotopomers konnten im

gemessenen Spektrum nicht aufgelöst werden, da die Frequenzbereiche der Hauptbanden sie überlappten [160].

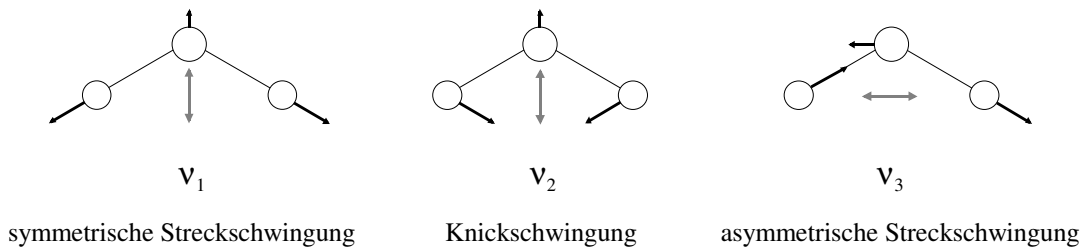


Abb. 2.8: Die drei Grundschwingungen des SO_2 mit den Ausrichtungen der resultierenden Übergangsdipolmomente (graue Doppelpfeile)

Im Festkörperspektrum sollten alle Fundamentalmoden aufspalten. Die ν_1 - und ν_2 -Dubletts sind jedoch nur Raman-aktiv. Im IR zeigt sich jeweils ein Singulett. Das Dublett der ν_3 ist sowohl Raman- als auch IR-aktiv. Man kann 9 optische Gittermoden vorhersagen, von denen 7 IR-aktiv sind [161]. Die Lage der wichtigsten Gas-Absorptionsbanden des $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ -Isotopomers, teilweise unter Angabe der Intensität, sind der Tabelle 2.3 zu entnehmen; als Vergleich sind die Werte für $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ebenfalls angegeben.

		$^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$
ν_1 [cm^{-1}] (I_{Gas} [darks])	Gas	1151.38 [160] (2500 [162])	
	FK	1147 (A_1); 1160 (LO) [161]	
ν_2 [cm^{-1}] (I_{Gas} [darks])	Gas	517.69 [160] (2520 [162])	667.379 [163] (5390 [163])
	FK	525 (A_1); 546 (LO) [161]	654.9; 660.1 [164]
ν_3 [cm^{-1}] (I_{Gas} [darks])	Gas	1361.76 [160] (18900 [162])	2349.142 [151] (66500 [163])
	FK	1313 (B_1); 1327 (B_2); 1358 (LO) [161]	2344.8 [164]
$\nu_2 + \nu_3$ [cm^{-1}] (I_{Gas} [darks])	Gas	1875.55 [160] (26 [162])	
	FK	1850 [165]	
$2\nu_1$ [cm^{-1}] (I_{Gas} [darks])	Gas	2295.88 [160] (25 [162])	
	FK	2288.0 [165]	
$\nu_1 + \nu_3$ [cm^{-1}] (I_{Gas} [darks])	Gas	2499.55 [160] (96 [162])	3714.782 [151] (1086 [163])
	FK	2456.5 [165]	
Gittermoden:			
Translation [cm^{-1}]		67; 102.5 [161]	69; 114 [166]
Rotation [cm^{-1}]		80; 86; 138; 159 [161]	

Tab. 2.3: Einige spektroskopische Daten der Adsorptive im gasförmigen Zustand und als Festkörper (jeweils das häufigste Isotopomer)

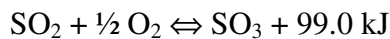
Eine Auswahl der Banden schwererer SO₂-Isotopomere findet man in Tabelle 2.4. Die Werte sind zum Teil wegen experimenteller Schwierigkeiten (s.o.) aus Molekülkonstanten berechnet.

		³⁴ S ¹⁶ O ₂	³² S ¹⁶ O ¹⁸ O	³² S ¹⁸ O ₂
ν ₁ [cm ⁻¹]	Gas	1165.2 [160] (ber.)	1122 [167]	
	FK	1136; 1140.5 [161]	1120.6 [165]	1099 [165]
ν ₂ [cm ⁻¹]	Gas	519.3 [160] (ber.)	506.8 [167]	
	FK	517 [161]	514.3 [165]	505.5 [165]
ν ₃ [cm ⁻¹]	Gas	1363.4 [160] (ber.)	1341.1 [167]	1316 [167]
	FK	1304 [161]	1302.8 (1306.0) [165]	1280.9 [165]
ν ₁ + ν ₃ [cm ⁻¹]	Gas		2451 [167]	
	FK	2433.5 [165]	2412.6 [165]	2367.3 [165]

Tab. 2.4: Absorptionsfrequenzen IR-aktiver Schwingungen einiger seltenerer Isotopomere des gasförmigen und festen SO₂

2.2.1.3. Chemisches Verhalten

Schwefeldioxid ist das Verbrennungsprodukt des elementaren Schwefels, obwohl die Oxidationsstufe +VI bei Raumtemperatur stabiler ist. Dies liegt daran, daß das Gleichgewicht



durch die hohen Temperaturen, die bei der Verbrennung von Schwefel vorliegen, auf die Seite des Dioxids verschoben wird. Dieses wirkt in Reaktionen im allgemeinen reduzierend, nur in Gegenwart extrem starker Reduktionsmittel (unedle Metalle etc.) oxidierend.

In Wasser ist SO₂ recht gut löslich. Die Löslichkeit hängt stark von der Temperatur ab und sinkt von 15.66 Gew.-% bei 20°C auf 5.7 Gew.-% bei 40°C [146]. Die Lösung reagiert sauer, obwohl nur zu einem verschwindend geringen Anteil „Schweflige Säure“ H₂SO₃ vorliegt, welche in reiner Form nicht zu isolieren ist. Es kommt vor allem zu einer Physisorption undissoziierten Gases, was man auch im IR-Spektrum der Lösung erkennt [168]. Das hydratisierte SO₂ befindet sich zu einem geringen Anteil im Gleichgewicht mit der Säure. Diese reagiert mit Wasser fast vollständig in Säure-Base-Gleichgewichten zu mindestens fünf verschiedenen Spezies in sehr unterschiedlicher Konzentration [169].

In Komplexen zeigt sich der amphotere Charakter des koordinativ ungesättigten Moleküls. Durch Ausbildung einer Zwölferschale am S-Atom wirkt es als Lewis-Säure, bei Bindungsbildung über dessen freies Elektronenpaar als Lewis-Base.

Flüssiges SO₂ kann wegen seiner Autodissoziation in SO²⁺ und SO₃²⁻ als polares Lösungsmittel ($\epsilon_r = 14.3$) verwendet werden. In der Treibstoffindustrie setzt man es als schwefelentziehenden Reaktionspartner ein [146].

2.2.1.4. Toxikologie

Für den Umgang mit Schwefeldioxid werden folgende Gefahrenhinweise und daraus folgende Sicherheitsratschläge gegeben (z.B. in [132]):

R 23: Giftig beim Einatmen.

R 36/37: Reizt die Augen und die Atmungsorgane.

S 7/9: Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.

S 45: Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich das Etikett vorzeigen).

Ab 10 ppm wirkt es stark schleimhautreizend, was zu Atemnot und Bewußtlosigkeit führen kann. Letale Wirkung ist ab 400 ppm innerhalb kurzer Zeit zu erwarten; sie ist auch durch Ersticken möglich [133].

2.2.1.5. Das Umweltgift Schwefeldioxid

Mit dem Beginn des Industriezeitalters stieg die Luftverschmutzung stark an und führte in der Mitte des vergangenen Jahrhunderts zur ersten Wahrnehmung der Folgen durch die Bevölkerung. Als Ursache des Absterbens der Vegetation war in der ersten Untersuchung zu dieser Thematik (des sog. „Freiberger Hüttenrauchs“) um 1850 bereits das Schwefeldioxid nachgewiesen worden. Auch der ‘Londoner Smog’ um 1900 zeigte die Auswirkungen der Industrialisierung. Der Begriff Ökologie wurde 1866 von Ernst Haeckel geprägt: „Unter Oecologie verstehen wir die gesamte Wissenschaft von den Beziehungen des Organismus zur umgebenden Außenwelt, ...“. Es dauerte allerdings noch lange, bis sich dieser Begriff durchsetzte. Zunächst stand die ‘Politik der hohen

Schornsteine' im Vordergrund; man glaubte irrtümlich an die unendliche Verdünnung in der Luft. So blieb bis in die 20er Jahre dieses Jahrhunderts das Hauptaugenmerk auf sichtbare Verschmutzungen (Staub, Ruß) gerichtet.

Anfang der 70er Jahre wurden in der Bundesrepublik erste Gesetze zur Verbesserung der Umweltqualität erlassen, die u.a. den maximalen SO₂-Gehalt der Luft festschrieben. Seit der Änderung des Grundgesetzes 1972 liegt die Zuständigkeit der Umweltgesetzgebung beim Bund, nur nicht abgedeckte Themen obliegen den Ländern. Das dem Bundesrecht übergeordnete EG-Recht gewinnt in den letzten Jahren an Bedeutung. Die Luftreinhaltung in Deutschland wird im wesentlichen im Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG) geregelt. Es gliedert sich in anlagenbezogenen, produktbezogenen und gebietsbezogenen Immissionsschutz. EG-weit gelten die Bestimmungen der Kommission der Europäischen Gemeinschaft.

Die SO₂-Immission dient in epidemiologischen Studien häufig als Leitindikator für die allgemeine Luftverschmutzung in den untersuchten Gebieten [53]. Es war ferner das bestimmende Kriterium bei der Festsetzung der ersten Immissionsbegrenzung in Deutschland, der 'Maximalen Immissionskonzentration' MIK (1961). Einige in Deutschland gültige Grenzwerte bzw. Kenngrößen für das SO₂ sollen im folgenden aufgeführt werden (aus [53]).

Die 'Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft' (TA-Luft) schreibt zum Schutz vor Gesundheitsgefahren im Jahresmittel als Maximum 0.14 mg/m³ vor. Das Tagesmittel von 0.08-0.12 mg/m³ darf nach den Immissionsgrenzwerten der EG nicht überschritten werden. Die MIK-Werte der 'Kommission Reinhaltung der Luft' im VDI und DIN liegen bei 1.0 mg/m³ bzw. 0.3 mg/m³ für das ½- bzw. 24-stündige Mittel. Nach der 'Maximalen Arbeitsplatz-Konzentration' (MAK-Wert), jährlich von einer Kommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft erarbeitet, dürfen bei täglich 8-stündiger Arbeit (40 h pro Woche) 5 mg/m³ in der Luft vorhanden sein (Liste 1995). Die Auslösewerte für Smogalarm liegen bei 0.6 mg/m³ (Vorwarnstufe), 1.2 mg/m³ (1. Alarmstufe) und 1.8 mg/m³ (2. Alarmstufe) im 3-stündigen Mittel. Der maximale Tagesmedian in Hannover während einer Smogperiode im Januar 1985 lag bei 1.1 mg/m³, das Jahresmittel 1992 bei 0.019 mg/m³.

Die Ermittlung des SO₂-Gehalts der Luft kann mit verschiedenen kontinuierlichen Verfahren durchgeführt werden [53]. Neben der Bestimmung der UV-Fluoreszenz dient eine wegintegrierende Fernmessung über die Licht-Absorption als optische Methode. Desweiteren findet die Konduktometrie Verwendung, bei der die gesteigerte Leitfähigkeit einer H₂O₂-haltigen Schwefelsäure nach Durchleiten der Probenluft ermittelt wird.

Die Wirkung der Immissionen auf den Menschen sind bereits im vorangegangenen Kapitel beschrieben worden. Die Wahrnehmbarkeitsschwelle liegt bei etwa $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ (Geruch, Geschmack) [53]. Bei der Wirkung schadstoffhaltiger Luft auf Sachgüter (direkt oder über sauren Regen) spielt das SO_2 die dominierende Rolle. Bauten verwittern schneller durch die Reaktion der Säure mit dem Gestein (z.B. Lösen des CaCO_3). Metalle korrodieren verstärkt, vor allem in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit und Wärme. Durch die sauren und oxidierenden Eigenschaften der Gase SO_2 , NO_2 und O_3 werden Farben geschädigt.

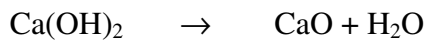
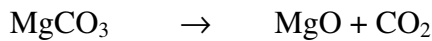
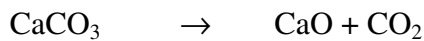
Pflanzen reagieren wesentlich sensibler auf Luftverunreinigungen als Mensch und Tier. Bis etwa $0.02 \text{ mg}/\text{m}^3$ kann SO_2 noch als S-Lieferant einiger Wildpflanzen dienen, höhere Konzentrationen führen zum Abbau von Chlorophyll und damit zum Absterben von Gewebepartien [53].

An Staub oder andere Partikel gebunden findet eine trockene Deposition des SO_2 statt, die vor allem zur Versauerung der Wälder in der Größenordnung von 1 kmol H^+ pro ha und Jahr beiträgt [53]. Eine vergleichbare Menge gelangt nach Oxidation durch Luftsauerstoff als Schwefelsäure über die nasse Deposition in die Vegetation. Die direkte Wirkung an Blättern und Nadeln (Interzeptionsdeposition) führt zu Verätzung, Nekrosen (Absterben von Gewebe) und der Auswaschung von Nährstoffen. Die indirekte Wirkung erfolgt über die Versauerung des Bodens durch den sogenannten 'Sauren Regen'. Während der pH-Wert des Niederschlags normalerweise bei etwa 5-5.6 liegt, hat er in Europa und den USA mittlerweile einen Durchschnittswert von 4-4.5 erreicht, in Extremfällen bis unter 3 [53]. Zwar können Böden und auch die Blätter der Bäume geringe pH-Schwankungen puffern, es kommt dann allerdings zu sehr ungünstigen Nebeneffekten. Die Pflanzen führen die Protonen über Kationenentzug dem Boden zu, so daß dieser über die Wurzeln versauert. Der direkt in den Boden gelangende Säureanteil löst zusätzlich Carbonate und Silikate, so daß vermehrt austauschbare Kationen ausgewaschen werden. Schadstoffe wie Al, Mn und Fe werden bis zu toxisch wirkenden Konzentrationen freigesetzt. Neben der Erosionsanfälligkeit in Hanglagen führt die Abnahme der mikrobiellen Aktivität zu schwerwiegenden Schädigungen.

Die Haupt-Emissionsquellen sind Heizwerke und industrielle Feuerungsanlagen sowie die Schwefelsäure-Produktion. Im Abgas des Straßenverkehrs liegt der Anteil des SO_2 mit 0.002% (Otto-Motor) bzw. 0.01% (Diesel) sehr niedrig. Neben der präventiven Vermeidung hat die Verringerung der SO_2 -Emissionen durch Reinigung von Abgasen große Bedeutung. Die rasch fortschreitende Entwicklung kann ein Blick auf die Emissionsmengen in der Bundesrepublik verdeutlichen. Von 1970 bis 1990 sank der Ausstoß von $3.75 \text{ Mt}/\text{a}$ auf $0.94 \text{ Mt}/\text{a}$, d.h. um fast 75%, was bei keinem anderen Schadstoff in dieser Größenordnung gelang [53]. Im folgenden sind

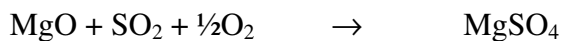
einige Verfahren zur SO₂-Retention aus Abgasen aufgeführt. Unterschieden werden trockene, halbtrockene und nasse Methoden. Eine vertiefende Übersicht der verschiedenen Varianten liefern z.B. [170], [171] und [172].

In Verbrennungsprozessen wird oft die trockene Entschwefelung eingesetzt. Man verwendet die basischen Adsorbentien Kalkstein (CaCO₃), Kalkmilch (Ca(OH)₂), Kalk (CaO) oder Dolomit (CaCO₃·MgCO₃). In Zukunft könnte auch Calcium-Magnesium-Acetat (CMA; Ca(CH₃CO₂)₂·Mg(CH₃CO₂)₂) an Bedeutung gewinnen. Die Anwendung ist jedoch bisher nicht großtechnisch untersucht [173]. Bei den hohen Temperaturen in Entschwefelungsanlagen kommt es durch Dissoziation zunächst stets zur Calcinierung oder Dehydratisierung. Beim CMA findet beides statt.



Als Reagens liegt stets das reine Oxid vor. Durch das herausdiffundierende Gas entstehen offene Porenstrukturen und somit sehr unterschiedliche freie Oberflächen. Diese sind stark von der Temperatur abhängig. Das Maximum liegt bei den Carbonaten zwischen 800-1000°C vor, beim Hydroxid um 500-700°C [170]. Bei zu großer Erwärmung geht die Porosität der Materialien durch beginnende Sinterung wieder zurück.

Das heiße Reaktionsgemisch reagiert im Abgasstrom mit Sauerstoff zum Sulfat:



Entscheidend für die Wirksamkeit der Reagentien ist der SO₂-Partialdruck des Sulfats, der bei der Ca-Verbindung etwas kleiner ist als beim MgSO₄, so daß letzteres nur für geringere Reaktionstemperaturen geeignet ist.

Die Umsetzung erfolgt immer an der inneren Oberfläche der porösen Substrate. Am effektivsten ist es, wenn Oxid-Bildung und SO₂-Adsorption gleichzeitig ablaufen. Da CaSO₄ ein größeres Molvolumen besitzt als die Oxide, verengt die Produktschicht allmählich die Poren. Der Diffusionswiderstand steigt, bis schließlich die Poren verschlossen sind. Aus diesem Grund müssen stets überstöchiometrische Mengen des Adsorbens, meist das 2-5-fache, zugegeben

werden. Der Umsatz ist um so höher, je kleiner die Partikel. Beachtet werden muß dabei allerdings ein möglicher Reagensverlust in Wirbelschicht-Feuerungen bei Unterschreiten einer Mindestgröße. Die Berechnung der trockenen Entschwefelungsverfahren erfolgt meist über das Poren- oder das Kugelmodell, die beide in [170] beschrieben sind.

Ein typisches Beispiel für ein irreversibles Verfahren ist das Eindüsen von Kalkstein in den Feuerungsraum einer Verbrennungsanlage bei hohen Temperaturen. Bei einer Aufenthaltszeit von einigen Sekunden im Abgasstrom liegen die Entschwefelungsgrade bei 60-70%. Bessere Ausbeuten ($\leq 95\%$) liefert das spätere Eindüsen in den leicht abgekühlten Abgasstrom in zirkulierender Wirbelschicht. Die Abscheidung erfolgt in beiden Varianten mit Elektro- oder Gewebefiltern. Vorteile sind die einfache Verfahrenstechnik und hohe Betriebssicherheit sowie der mögliche Verkauf des Produkts (Gips) bei ausreichender Reinheit. Diese ist häufig nicht gegeben, da auch andere gasförmige Komponenten simultan adsorbiert werden (z.B. Pb, Hg, Zn, HCl, HF, SO₃, Dioxine und Furane). Dadurch ist das Abgas zwar sehr rein, das Reaktionsprodukt muß jedoch teuer deponiert werden.

Ein weit verbreitetes, reversibel geführtes Verfahren ist die Adsorption mittels Aktivkohle oder -koks bei ca. 150°C. Der bisher wenig erforschte Mechanismus verläuft über den katalytischen Umsatz von SO₂, H₂O und O₂ zu Schwefelsäure, welche als Produkt die Poren füllt. Die Regeneration wird in einem separaten Reaktionsschritt bei etwa 350°C durchgeführt. Es desorbiert ein SO₂-Reichgas mit H₂O- und CO₂-Anteilen. Ein industrielles Beispiel ist das Bergbau-Forschungs-Verfahren (BF-Verf.), in dem das SO₂-Reichgas in einer Claus-Anlage zu Schwefel reduziert oder in einer Schwefelsäureanlage zur hochkonzentrierten Säure umgesetzt wird. Im Sulfocarbon-Verfahren wird das beladene Adsorbens bei etwa 150°C mit H₂S zu elementarem Schwefel und Wasserdampf reduziert und der Schwefel anschließend bei 450°C im Wasserstoff-Strom als H₂S entfernt. Das Sulfacid-Verfahren beinhaltet eine kontinuierliche Regeneration im Festbett. Durch Besprühen mit Wasser wird die Schwefelsäure ausgewaschen, am Boden entnommen und aufkonzentriert. Eine Methode der Shell AG arbeitet mit Kupferoxid als Reagens, welches bei 350°C zum Sulfat reagiert. Der beladene Adsorber wird bei 440°C mit Wasserdampf überströmt, so daß wiederum ein SO₂-Reichgas entweicht. Nachteilig ist die geringe Lebensdauer des Kupferoxids.

In den halbtrockenen Verfahren wird das Sorbens als Suspension in einer Waschflüssigkeit in den heißen Reaktionsraum eingedüst, so daß das Wasser unter Kühlung des Abgases verdampft. Das SO₂ löst sich in den Tropfen und reagiert dort. Das beladene Adsorbens verläßt den Reaktionsraum trocken und kann mit Filtern entfernt werden. Als Suspension werden Kalkmilch

oder Kalkstein in Wasser eingesetzt. Die Zugabe der Flüssigkeit erfolgt im Gleich-, Gegen- oder Mischstrom. Der große Nachteil ist die schwierige Verfahrensführung, da das System sehr sensibel auf die Kontaktzeit zwischen Gas und Adsorbens reagiert und somit sehr stör anfällig ist. Die Reinigungswirkung ist meist nur mäßig. Von Vorteil sind die hohen Abscheideraten anderer Komponenten wie HF, HCl, Hg, Cd, Tl, Se, As und Dioxine.

Die nasse Entschwefelung ist mit reinem Wasser nicht möglich, da nur eine geringe Physisorption vorliegt. Die Wirksamkeit organischer Lösungsmittel wie z.B. Tetraglyme (Solinox-Verfahren der Linde AG) ist größer. Die Regeneration erfolgt durch Austreiben des SO₂ mit Wasserdampf, was allerdings sehr energieaufwendig ist. Bei geringen SO₂-Anteilen im Abgas sinkt zudem die gelöste Menge, so daß die Wirtschaftlichkeit abnimmt. Besser ist die chemische Absorption in wässrigen alkalischen Lösungen. Die reinigende Wirkung ist wesentlich stärker als bei der reinen Physisorption, da der SO₂-Partialdruck über der Lösung stark herabgesetzt ist. Als Salze können z.B. NaOH und NaSO₃ zugesetzt sein (Wellmann Lord-Verfahren), Ca(OH)₂, CaCO₃, CaSO₃ oder auch Mg(OH)₂. Im Walter-Verfahren wird dem Abgasstrom Ammoniak zugegeben. Von Nachteil sind häufig Wandablagerungen der unlöslichen Carbonate und Sulfate.

Abschließend seien noch die äußerst selten genutzten elektrochemischen Verfahren genannt, in denen der Schadstoff (z.B. SO₂, Cl₂, NO) reduziert und dann in Wasser gelöst wird [173]. Es entstehen die Säuren H₂SO₄, HCl und HNO₃. Die Ausbeuten können gesteigert werden durch Zugabe von Elektrolyten (z.B. Cu-Salze). Aktivkohlepulver kann als Zwischenspeicher für das SO₂ dienen.

2.2.2. DAS KOHLENDIOXID

Das Molekül ist linear gebaut. Es weist im IR aufgrund seiner Punktsymmetrie lediglich zwei Fundamentalmoden auf, da es kein permanentes Dipolmoment besitzt. Die symmetrische Streckschwingung ν_1 ist IR-inaktiv, die Knickschwingung ν_2 zweifach entartet. Die Entartung kann in anisotroper Umgebung aufgehoben sein (sog. Kristallfeld-Aufspaltung), was z.B. bei Adsorption an einem Festkörper beobachtbar ist. Die Lage der Banden ist der Tabelle 2.3 zu entnehmen.

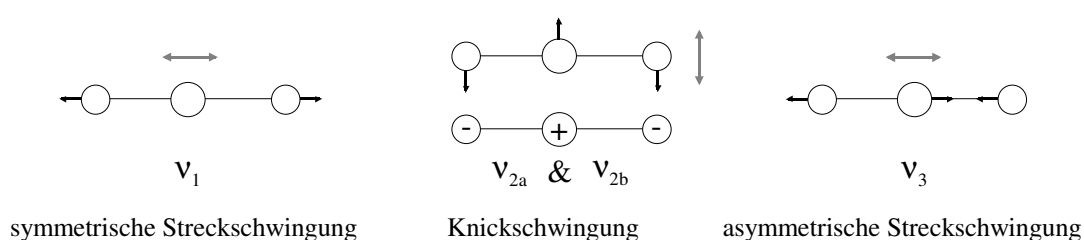


Abb. 2.9: Die drei Grundschwingungen des CO₂ mit den Ausrichtungen der resultierenden Übergangsdipolmomente (graue Doppelpfeile)

Für den van der Waals-Radius findet man neben der Angabe aus Tabelle 2.2 auch andere Werte (z.B. 161.7 pm [174]). Der Festkörper enthält vier Moleküle pro Elementarzelle und sublimiert unter Normaldruck. Im Bereich zwischen 87 K und 195 K beträgt der Dampfdruck (in mbar) abhängig von der absoluten Temperatur [95]:

$$\log(p/\text{mbar}) = -1408 \text{ K}/T + 9.005 + 0.87 \cdot \log(T/\text{K}) - 0.0039 \cdot T/\text{K} \quad (2.4)$$

Die Isotopomere besitzen folgende Häufigkeit (berechnet nach [89]):

Isotopomer	¹² C ¹⁶ O ₂	¹³ C ¹⁶ O ₂	¹² C ¹⁶ O ¹⁸ O	¹² C ¹⁶ O ¹⁷ O
Anteil	98.43%	1.09%	0.20%	0.04%

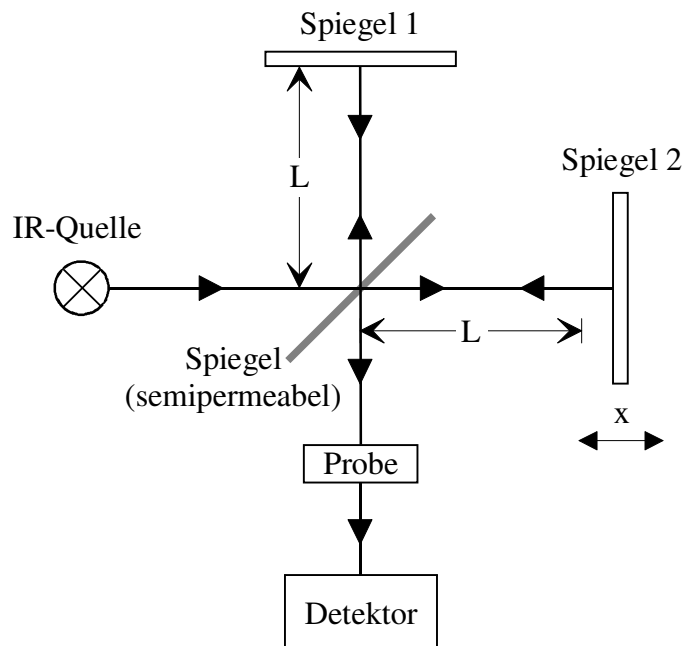
3. ANGEWANDTE METHODEN DER OBERFLÄCHENANALYTIK

3.1. FTIR-SPEKTROSKOPIE

In diesem Kapitel sollen kurz die wesentlichen Merkmale der Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie erläutert und vor allem deren Vor- und Nachteile diskutiert werden. Für eine vertiefte Studie sei auf frühere Dissertationen [26, 47, 175] oder auf Spezialliteratur (z.B. [176-179]) verwiesen.

3.1.1. FUNKTIONSPRINZIP

Das Hauptelement der Optik ist das Interferometer (nach A.A. Michelson; Nobelpreis Physik 1907). Die von der Lichtquelle (z.B. Wolfram-Lampe im NIR oder Globar im MIR) emittierte Strahlung wird von einem semipermeablen Strahlteiler je zur Hälfte auf den festen Spiegel 1 und den entlang x beweglichen Spiegel 2 gelenkt. Nach Passieren der Strecken $2 \cdot L$ bzw. $2 \cdot (L+x)$ kommt es bei erneutem Auftreffen auf den Strahlteiler zur Interferenz der Teilstrahlen. Diese sind zwar räumlich kohärent, weisen aber eine Wegdifferenz von $2 \cdot x$ auf. Die von der Auslenkung x abhängige Intensität nach Transmission des Probenraumes mißt ein Detektor. Die Daten des sogenannten Interferogramms werden digital registriert. Zur Bestimmung der genauen Position des Spiegels 2 wird simultan das Interferenzmuster eines frequenzstabilen He-Ne-Lasers aufgezeichnet, dessen Nulldurchgänge die Meßpunkte triggern. Der monochromatische Laser sorgt gleichzeitig für eine sehr genaue absolute Skalierung der daraus abgeleiteten Wellenzahlskala, was als „Connes-Vorteil“ bezeichnet wird. A.A. Michelson bestimmte mit einer ähnlichen Methode die Länge des Urmeters.



Die Datenanalyse basiert auf einem mathematischen Theorem nach Jean Baptiste Fourier, welches besagt, daß sich jede Wellenform als spezifischer Satz von Sinus- und Cosinus-Funktionen approximieren läßt. Man überführt durch die Fourier-Transformation (FT) eine Funktion der Ortskoordinate (x) in einen von der Frequenz (oder Wellenzahl $\tilde{\nu}$) abhängigen Datensatz. Die Cosinus-Funktionen werden als „Realteil“ und die Sinus-Funktionen als „Imaginärteil“ des resultierenden Spektrums bezeichnet. Ihre Verknüpfung heißt Phasenkorrektur. Im sogenannten Power-Spektrum bestimmt man die Quadratwurzel aus der Summe der einzelnen, vorher quadrierten Beiträge. Die Anteile der beiden trigonometrischen Funktionen verschiedener Frequenz werden mit einem Multiplikations-Integrations-Verfahren ermittelt und bilden die Koeffizienten der FT, deren allgemeine Form

$$I(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x) \cdot e^{-2\pi i x \tilde{\nu}} dx \quad (3.1)$$

lautet.

Die diskontinuierliche Speicherung der vom Detektor gemessenen Intensität erfordert jedoch die Anwendung der diskreten FT (DFT), welche die Ortskoordinaten als Vielfache n der zwischen zwei Digitalisierungspunkten zurückgelegten Wegstrecke Δx mißt. Letztere ist der Quotient aus dem Spiegelhub X (Maximalauslenkung) und der Zahl der Meßpunkte N . Der Ansatz der DFT

$$I(k\Delta\tilde{\nu}) = \sum_{n=0}^{N-1} I(n\Delta x) \cdot e^{-2\pi i n k / N} \quad (3.2)$$

beinhaltet demnach eine Summe anstatt des Integrals.

Alle von der Quelle emittierten Frequenzen treffen gleichzeitig auf den Detektor, so daß zur Aufnahme eines Spektrums prinzipiell eine einzige Auslenkung des beweglichen Spiegels ausreicht, was sehr schnelle Aufnahmen ermöglicht. Die vom Spiegel zurückgelegte Wegstrecke beeinflusst lediglich über die Beziehung

$$\Delta\tilde{\nu} = (N \cdot \Delta x)^{-1} \quad (3.3)$$

die Auflösung des resultierenden Spektrums, nicht die Frequenzbreite. Kreisförmige Aperturen ermöglichen ein sehr hohes Signal-Rausch-Verhältnis (SNR), das nach

$$\text{SNR} \propto \Delta\tilde{\nu} \cdot \sqrt{t} \quad (3.4)$$

über die Auflösung und die Meßzeit beeinflusst werden kann.

3.1.2. SPEKTRENBEARBEITUNG

Es sei vorangestellt, daß die Überführung der gemessenen Information von der Orts- in die Frequenzabhängigkeit ein hohes Maß an Sorgfalt verlangt, da Manipulationen im Interferogramm-Bereich leicht zu Artefakten im Spektrum führen.

Das sogenannte Aliasing, vereinfacht als Spiegelsymmetrie eines Spektrums aufzufassen, ist eine Folge des Nyquist-Theorems. Dies besagt, daß zur eindeutigen Beschreibung einer Wellenfunktion pro Oszillation (mindestens) zwei Punkte gemessen werden müssen. Den alltäglichen Nachweis sieht man bei Drehbewegungen in Fernsehaufzeichnungen. Die Bilder werden mit einer Frequenz von 30 Hz gefilmt und können somit Rotationen nur bis zu 15 Hz korrekt wiedergeben. Höhere Frequenzen scheinen zum Stillstand oder zur Richtungsumkehr zu führen. In der FTIR-Spektroskopie ist diese 'Nyquist-Grenze' (ν_{max}) durch die Wellenlänge des He-Ne-Lasers vorgegeben und liegt bei 15800 cm^{-1} . Bei Verkleinerung der Datenmenge über sogenanntes Sample-Spacing (SSP) wird die Maximalfrequenz weiter verringert (z.B. 7900 cm^{-1} bei SSP = 1). Man muß durch Setzen geeigneter Filter darauf achten, daß oberhalb ν_{max} keine spektrale Information vorhanden ist, da diese ansonsten in das niederfrequente Gebiet zurückgefaltet wird und die Ergebnisse verfälscht.

Die endliche Auflösung eines Scans wirkt sich mathematisch wie die Faltung des unendlichen Interferogramms mit einer begrenzenden Funktion aus, die im einfachsten Fall der Rechteckfunktion entspricht. Bei der FT erzeugt diese Spektrometerfunktion jedoch scheinbare Intensitäten beiderseits des Hauptpeaks („Leakage“). Verbesserung können andere, stetig abklingende Funktionen wie die nach Blackman und Harris bringen, welche gleichzeitig zu geringerem Rauschen im Spektrum führen (digitales Filtern); allerdings verschlechtert diese „Apodisation“ die maximale Auflösung.

Ein letztes Beispiel ist die Elimination von „Fringes“. Es handelt sich um sinusförmige Schwingungen im Spektrum, die durch „Echo-Peaks“ im Interferogramm ausgelöst werden. Ursachen können Multireflexionen an planparallelen Schichten (Fenster, dünne Proben etc.) oder auch elektronische Einflüsse (Schaltimpuls eines Vorverstärkers) sein. Sind die Peaks genau zu lokalisieren, können sie durch Nullen oder Erzeugen einer Geraden ersetzt werden, was die Fringes beseitigt. Die ungefähre Lage des Echo-Peaks wird über

$$\text{Punkte}_{\text{Echo-Peak}} = \frac{1/\lambda_{\text{Laser}}}{\text{SSP} \cdot \Delta\tilde{\nu}} + \text{CB} \quad (3.5)$$

zugänglich. Die Symmetrie des Interferogramms zum Peakmaximum (CB) macht eine Korrektur sehr langwelliger Fringes, welche im Rahmen dieser Arbeit auftraten, jedoch unmöglich.

3.1.3. QUALITATIVE UND QUANTITATIVE ANALYSE VON IR-SCHWINGUNGSSPEKTREN

Die nachfolgende Beschreibung der für diese Arbeit wichtigsten physikalischen Grundlagen folgt im wesentlichen den sehr detaillierten Ausführungen in [16, 26, 38].

In einem IR-Spektrum wird gegen die Wellenzahl (in cm^{-1}) als Abszisse entweder die Transmission T oder die Absorption A aufgetragen.

$$T = \frac{I_{\text{Probe}}}{I_{\text{Referenz}}} \quad \text{bzw.} \quad A = 1 - T \quad (3.6)$$

Bei der Messung registriert ein Detektor die wellenzahlabhängige Intensität I des Lichtstrahls nach Durchqueren des Probenraumes. Bei Aufnahme eines Spektrums in Transmissionsanordnung, d.h. bei Durchstrahlen eines im IR transparenten Kristalls, kommt es zu Intensitätsverlusten durch

- Reflexion an den zwei Grenzflächen Vakuum/Kristall und Kristall/Vakuum,
- Absorption des Kristalls und
- Resonante Schwingungsanregung im Adsorbat.

Als Referenz wird im folgenden das Spektrum des unbelegten Kristalls bezeichnet. Sie wird aufgenommen, um die beim Experiment unveränderten (Absorptions-) Eigenschaften des gesamten Lichtweges nicht berücksichtigen zu müssen.

Betrachtet man den Energiefluß Φ des Lichtes, welcher der vom Detektor registrierten Strahlung proportional ist, so lassen sich die Reflexionsverluste mittels zweier Faktoren beschreiben, die den Transmissionsanteil an der Vorder- bzw. Rückseite des Festkörpers darstellen.

$$\Phi_{\text{Referenz}} = \Phi_0 \cdot T_V \cdot T_R \quad (3.7)$$

Sie sind über die Fresnel-Gleichungen (s.u.) zugänglich.

Die zusätzliche Reduktion des Flusses bewirkt die resonante Energieaufnahme durch die Admoleküle, wiederum sowohl an der Vorder- als auch an der Rückseite.

$$\Phi_{\text{Probe}} = [(\Phi_0 - E_V) \cdot T_V - E_R] \cdot T_R \quad (3.8)$$

Daß der Summand E_R vor dem Transmissionsfaktor T_R erscheint, folgt aus dem Huygens'schen Prinzip bei Brechung und Reflexion von Licht. Zur vollständigen Beschreibung müssen die Wellenzüge vor und hinter der Grenzfläche berücksichtigt werden, die in einer der Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung entsprechenden Umgebung interferieren. Da die Schichtdicke typischer Adsorbate um mehr als drei Zehnerpotenzen geringer ist, findet die Resonanz „vor“ der Brechung bzw. Reflexion statt.

Nicht jedes elektrische Wechselfeld mit der Frequenz ω_0 einer Molekülschwingung führt zu deren Anregung. Man kann die Wahrscheinlichkeit für den Übergang aus dem Schwingungszustand m in den Zustand n mit Hilfe Fermi's Goldener Regel angeben.

$$W = \frac{2\pi}{\hbar^2} \cdot \left| \langle m | (-\vec{\mu}\vec{E}) | n \rangle \right|^2 \cdot \delta(\omega - \omega_0) \quad (3.9)$$

Neben der Zustandsdichte $\delta(\omega - \omega_0)$ in der Umgebung der Schwingungsfrequenz ist vor allem das Skalarprodukt aus Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ und elektrischem Feldvektor \vec{E} , d.h. deren gegenseitige Ausrichtung entscheidend. Sind beide Vektoren orthogonal, ist die Übergangswahrscheinlichkeit somit Null.

Die im folgenden verwendeten Orts- und Winkelvariablen seien an Abbildung 3.1 erläutert. Die x- und y-Achse des Koordinatensystems spannen die Oberfläche des Kristalls auf, die z-Achse bildet die Oberflächen-Normale. Der Einfallswinkel des Lichtes sei α , der Brechungswinkel, unter dem die Strahlung durch den Kristall läuft, β . Auftreffender und reflektierter Lichtstrahl spannen die Einfallsebene auf. Bei nicht senkrechter Inzidenz ($\alpha \neq 0$) sind xz- und Einfallsebene identisch. Man spricht von p-polarisiertem Licht, wenn dessen elektrischer Feldvektor in der Einfallsebene liegt (Polarisationswinkel $\delta = 90^\circ$), steht der Vektor senkrecht zu ihr, nennt man dies s-Polarisation ($\delta = 0^\circ$). Das Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ wird neben seinem Betrag durch den Neigungswinkel ϑ zur Oberflächen-Normalen und den Azimutwinkel φ beschrieben.

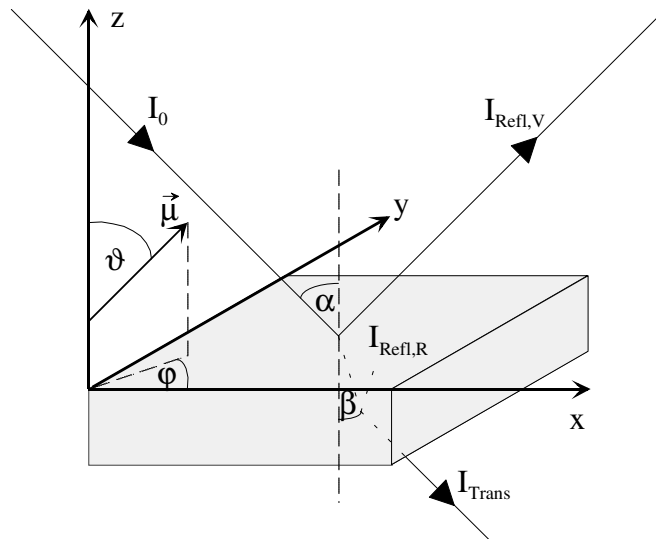


Abb. 3.1: Skizze zur Definition der Variablen bei IR-Messung in Transmission;
 einfallendes Licht der Intensität I_0 mit Einfallswinkel α und Brechungswinkel β ;
 Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ mit Neigungswinkel ϑ und Azimutwinkel φ

Die Komponenten des elektrischen Feldes in Richtung der drei kartesischen Koordinatenachsen lassen sich mit Hilfe der Fresnel-Gleichungen herleiten. Danach lauten die Reflexions(ρ)- bzw. Transmissions(τ)-Verhältnisse für p(\parallel)- und s(\perp)-Polarisation allgemein [180]:

$$\rho_{\parallel} = \frac{n_2 \cdot \cos \gamma_1 - n_1 \cdot \cos \gamma_2}{n_1 \cdot \cos \gamma_2 + n_2 \cdot \cos \gamma_1} \quad \rho_{\perp} = \frac{n_1 \cdot \cos \gamma_1 - n_2 \cdot \cos \gamma_2}{n_1 \cdot \cos \gamma_1 + n_2 \cdot \cos \gamma_2} \quad (3.10 \text{ a})$$

$$\tau_{\parallel} = \frac{2n_1 \cdot \cos \gamma_1}{n_1 \cdot \cos \gamma_2 + n_2 \cdot \cos \gamma_1} \quad \tau_{\perp} = \frac{2n_1 \cdot \cos \gamma_1}{n_1 \cdot \cos \gamma_1 + n_2 \cdot \cos \gamma_2} \quad (3.10 \text{ b})$$

Als zusätzliche Variablen tauchen die Brechungsindizes n und die Winkel γ des Lichtes relativ zur Oberflächen-Normalen in den beiden beteiligten Ausbreitungsmedien 1 und 2 auf. Auf der Vorderseite steht daher Index 1 für die Vakuumseite und Index 2 für das Kristallinnere, auf der Rückseite gilt der Umkehrschluß. Als Vereinfachung kann jeweils $n_{\text{Vakuum}} \equiv 1$ gesetzt werden.

Für die Feldstärkenquadrate erhält man

$$\begin{aligned} E_{Vx}^2 &= |\tau_{\parallel}|^2 \cdot \cos^2 \beta & \text{und} & & E_{Rx}^2 &= |\tau_{\parallel}|^2 \cdot n \cdot \cos \alpha \cdot \cos \beta \\ E_{Vy}^2 &= |\tau_{\perp}|^2 & & & E_{Ry}^2 &= |\tau_{\perp}|^2 \cdot n \cdot \frac{\cos \beta}{\cos \alpha} \\ E_{Vz}^2 &= |\tau_{\parallel}|^2 \cdot n^4 \cdot \sin^2 \beta & & & E_{Rz}^2 &= |\tau_{\parallel}|^2 \cdot n \cdot \sin^2 \alpha \cdot \frac{\cos \beta}{\cos \alpha} \end{aligned} \quad (3.11)$$

an der Vorderseite an der Rückseite

des Kristalls mit dem Brechungsindex n .

Die Komponenten des Übergangsdipolmoments können über die Transformation in sphärische Polarkoordinaten erhalten werden:

$$\begin{aligned} \mu_x &= |\vec{\mu}| \cdot \sin \vartheta \cdot \cos \varphi \\ \mu_y &= |\vec{\mu}| \cdot \sin \vartheta \cdot \sin \varphi \\ \mu_z &= |\vec{\mu}| \cdot \cos \vartheta \end{aligned} \quad (3.12)$$

Man erhält mit diesen Ansätzen und unter Berücksichtigung der Vierfach-Symmetrie an der NaCl(100)-Oberfläche das folgende Ergebnis, da bei Gleichverteilung vorhandener Domänen die auftretenden Summanden $2 \cdot \mu_i \mu_j \cdot E_i E_j$ (mit $i, j = x, y, z$ und $i \neq j$) gleich Null sind.

$$\begin{aligned} |\vec{\mu} \cdot \vec{E}|^2 &= (\mu_x E_x + \mu_y E_y + \mu_z E_z)^2 \\ &= \frac{1}{2} \cdot |\vec{\mu}|^2 \cdot \cos^2 \vartheta \cdot (E_x^2 + E_y^2) + |\vec{\mu}|^2 \cdot \sin^2 \vartheta \cdot E_z^2 \end{aligned} \quad (3.13)$$

Für die Spezialfälle p- und s-Polarisation (Einfallswinkel α) lassen sich Strukturparameter wie Molekülzahl N pro Flächeneinheit F oder Absorptionsquerschnitt σ über die integralen Intensitäten ermitteln, wenn in den Bestimmungsgleichungen

$$A_p = \frac{\sigma \cdot \frac{N}{F}}{\cos \alpha} \cdot \left[\frac{1}{2} \cdot \sin^2 \vartheta \cdot (E_{Vx}^2 + E_{Rx}^2) + \cos^2 \vartheta \cdot (E_{Vz}^2 + E_{Rz}^2) \right] \quad (3.14)$$

$$A_s = \frac{\sigma \cdot \frac{N}{F}}{\cos \alpha} \cdot \left[\frac{1}{2} \cdot \sin^2 \vartheta \cdot (E_{Vy}^2 + E_{Ry}^2) \right] \quad (3.15)$$

die übrigen Variablen bekannt sind. Um den Neigungswinkel ϑ der Moleküle zur Oberflächen-Normalen zu ermitteln, ist es einfacher, das Verhältnis A_s/A_p zu bilden. Dieses stellt bei bekanntem Einfallswinkel und Brechungsindex des Kristalls eine eindeutige Funktion von ϑ dar (Abb. 3.2). Der Azimutwinkel φ ist über die integralen Absorptionen nicht zugänglich.

Da die obigen Ansätze eine Domänengleichverteilung voraussetzen, muß diese experimentell nachgewiesen werden, bevor man ϑ bestimmt. Der Nachweis ist bei einer Messung unter senkrechter Lichtinzidenz möglich. In diesem Fall hat der elektrische Feldvektor keine z-Komponente und der Unterschied zwischen x- und y-Komponente ist aufgehoben. Man sollte demnach keine Abhängigkeit der integralen Intensität vom Polarisationswinkel δ erkennen können. Liegen demgegenüber bevorzugte Domänen vor, oszilliert der Verlauf $A_{\text{int}} = f(\delta)$ nach einer $\cos^2(\delta)$ -Funktion.

Abschließend sollen noch einige in der Ergebnisdiskussion (Kap. 6) verwendete Begriffe erläutert werden. Liegt eine Absorptionsbande, die im Gas als Singulett auftritt, im Adsorbat als Multipllett vor, kann dies verschiedene Ursachen haben.

Auf die Möglichkeit der Aufhebung einer im Gas vorliegenden Entartung (Kristallfeld-Aufspaltung) wurde bereits in Kapitel 2.2.2 hingewiesen.

Adsorbieren die Moleküle auf energetisch unterschiedlichen Plätzen des Adsorbens, so sollte jede Schwingung pro eingenommenem Platz eine eigene Absorptionsfrequenz zeigen. Diese Art der Aufspaltung kann relativ leicht daran erkennbar sein, daß die Besetzung in der Reihenfolge ihrer Bindungsstärke erfolgt.

Die dynamische Wechselwirkung oszillierender Dipole, die energetisch gleichwertig zum Substrat gebunden sind, kann zur Korrelationsfeld- oder Davydov-Aufspaltung führen. Die Kopplung der Dipolvektoren zweier translatorisch inäquivalenter Moleküle hat eine In-Phase-

und eine Außer-Phase-Mode zur Folge (symmetrisches bzw. antisymmetrisches Exciton). Angeregt wird im ersten Fall ein Dipol, der aus der vektoriellen Addition der Einzelvektoren resultiert, im zweiten Fall aus deren Subtraktion. Nachweisbar ist eine solche Aufspaltung durch ihr Verschwinden in Isotopomerenmischexperimenten. Bei sinkender Isotopomerenreinheit des Adsorptivs liegt auch im Adsorbat vermehrt eine statistische Verteilung der unterschiedlichen Spezies vor, welche die Kopplung der jeweiligen Dipole verringert.

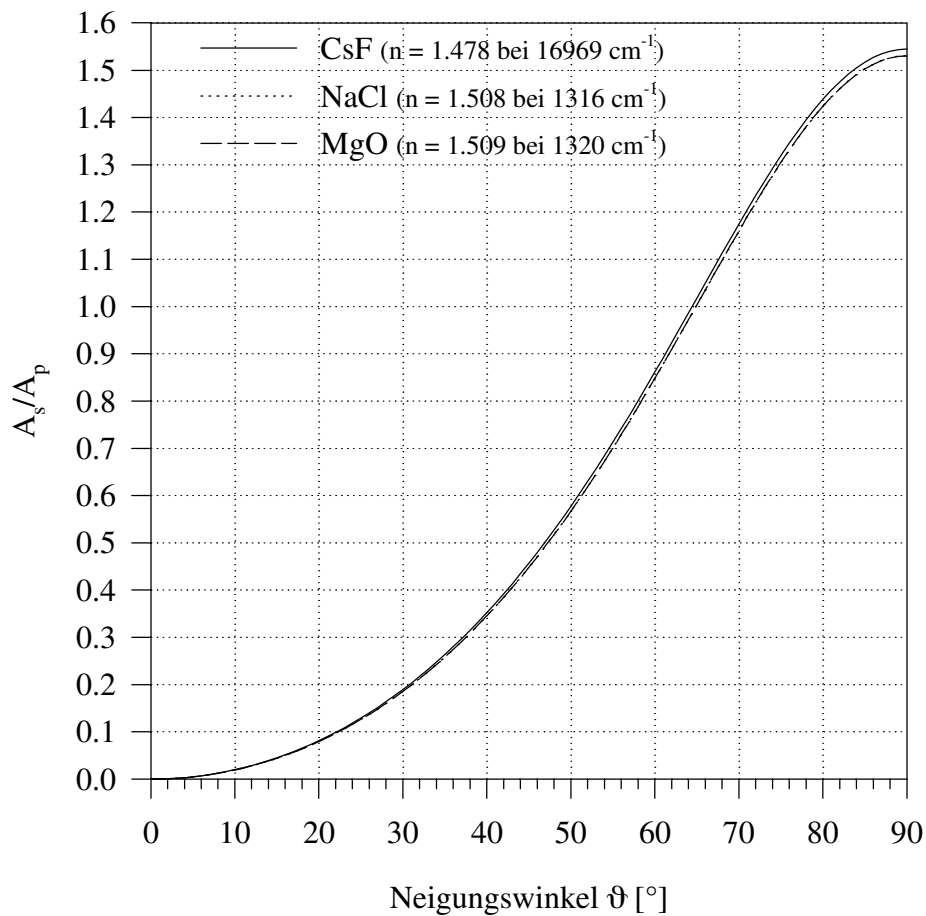


Abb. 3.2: Winkel des Übergangsdipolmoments zur Oberflächen-Normalen als Funktion des A_s/A_p -Verhältnisses für die drei verwendeten Substrate;
 beim CsF im Bereich der Natrium-D-Linie,
 beim NaCl und MgO im Bereich der SO_2 -Grundschrwingungen

3.2. BEUGUNG NIEDERENERGETISCHER ELEKTRONEN (LEED)

Die nachfolgenden Kapitel sollen neben notwendigen Grundlagen vor allem die für diese Arbeit wichtigen Aspekte behandeln; ausführlichere Erläuterungen sind z.B. [181] entnehmbar. Die Ausarbeitung folgt im wesentlichen den Angaben in [5] und [6]; zur weiterführenden Studie eignen sich zudem [182, 183].

3.2.1. DAS ELEKTRON ALS WELLE

Die Beugung von Elektronen ist eine Folge des Welle/Teilchen-Dualismus. Nach de Broglie hat ein Elektron der Masse m_e und der Geschwindigkeit v eine Wellenlänge (in m)

$$\lambda = \frac{h}{m_e \cdot v} = \frac{1,226 \times 10^{-9}}{\sqrt{U}}, \quad (3.16)$$

die somit nur von der Beschleunigungsspannung U (in Volt) abhängt. LEED nutzt Spannungen zwischen 20-500 V (Wellenlänge der Elektronen: 275-55 pm), so daß atomare Periodizitäten abbildbar sind. Besonders vorteilhaft sind Energien unterhalb 100 eV, da die Eindringtiefe der Elektronen bei 50-70 eV ein Minimum besitzt. Sie liegt dann nahezu stoffunabhängig bei etwa 500 pm [182] und macht die Elektronenbeugung zu einer sehr oberflächensensitiven Methode. Genaue Angaben für alle Alkalimetall-Halogenide im Energiebereich 200-1500 eV sind in [184] zu finden.

Zur theoretischen Beschreibung mit ebenen Wellen führt man den Streuvektor

$$\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0 \quad (3.17)$$

ein, der als Differenz des reflektierten und einfallenden Wellenvektors definiert ist. Der Betrag

$$|\vec{k}| = |\vec{k}_0| = 2\pi/\lambda \quad (3.18)$$

der Vektoren ist konstant (elastische Streuung). Die ebenen Wellen mit den Streuvektoren \vec{K} entstehen als Folge der konstruktiven Überlagerung von Streuwellen der Oberflächenatome.

Die Wellenfunktion der einfallenden Elektronenwelle lautet am Ort \vec{r} :

$$\Psi_p = \Psi_{p,0} \cdot e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} \quad (3.19)$$

Nach Festlegung eines Atoms 0 als Ursprung ist die zugehörige Streuwelle in großem Abstand

$$\Psi_0 = f_0(\vec{k}_0, \vec{k}, \vec{r}) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (3.20)$$

mit dem Atomformfaktor f_0 . Mit den Phasenverschiebungen $\vec{k}_0 \cdot \vec{R}_i$ und $\vec{k} \cdot \vec{R}_i$ kann bei gleichartigen Atomen i deren Streuwelle bestimmt werden.

$$\Psi_i = \Psi_0 \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \quad (3.21)$$

Der Abstand \vec{R}_i vom Ursprung ist die Linearkombination $\vec{R}_i = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2$ der Basisvektoren. Das Absolutquadrat der Wellenamplitude, aufsummiert über alle gleichartigen Zellen i und die (verschiedenen) Atome j der Einheitszelle, liefert die detektierte Intensität.

$$I = |\Psi|^2 = \left| \sum_i \Psi_i \right|^2 = \left| \sum_j \Psi_{0j} \right|^2 \cdot \left| \sum_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \right|^2 = |F|^2 \cdot |G|^2 \quad (3.22)$$

Der Strukturfaktor $|F|^2$ enthält Informationen über Mehrfachstreuung, inelastische Streuung und Dämpfungsprozesse, d.h. die für die Bestimmung der Atompositionen in der Basis nötigen Angaben. Er ist nur sehr schwer bestimmbar. Der Gitterfaktor $|G|^2$ liefert Informationen über die Anordnung identischer Einheiten, d.h. Periodizitäten, und ist relativ leicht zu ermitteln. In Abhängigkeit von \vec{K} weist er scharfe Maxima auf, während $|F|^2$ nur wenig variiert. Die Spotverteilung hängt somit im wesentlichen vom Gitterfaktor ab, die Intensitäten vom Strukturfaktor.

Eine vollständige Beschreibung der Intensitätsverteilung eines Beugungsbildes ist sehr aufwendig. Das in der sogenannten 'Dynamischen Theorie' entwickelte Verfahren erfordert hohe

Rechenkapazität. Eine wesentliche Vereinfachung stellt die ‘Kinematische Theorie’ dar, in der die Informationen des Strukturfaktors vernachlässigt werden, indem $|F|^2$ als konstant angesehen wird. Es sind daher keine Strukturbestimmungen unter Angabe der absoluten Positionen möglich, sehr wohl aber Periodizitäten ermittelbar und Defektstrukturen über Spot-Profil-Analyse nachweisbar.

Die nachfolgenden Diskussionen sind auf der Basis der Kinematischen Theorie geführt.

3.2.2. DAS REZIPROKE GITTER

Voraussetzungen für maximale Intensität bei der Beugung von Wellen an periodischen Strukturen sind über die Laue-Bedingungen gegeben. Sie lauten allgemein

$$\vec{K} \cdot \vec{a}_i = 2\pi \cdot h_i \quad (3.23)$$

bei einer Periodenlänge a_i im i -dimensionalen Realraum ($i, h_i =$ ganze Zahl). An Oberflächen kann man als Ansatz

$$\vec{K} = h_1 \vec{a}_1^* + h_2 \vec{a}_2^* \quad (3.24)$$

formulieren. Die Lösung liefert die Gleichungen für das ‘Reziproke Gitter’ mit dessen Vektoren \vec{a}^* .

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_i^* = 2\pi \quad \text{und} \quad \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 0 \quad (\vec{a}_j^* \perp \vec{a}_i) \quad (3.25)$$

Bei rechtwinkliger Einheitszelle im Realraum gilt:

$$\vec{a}_i^* = \frac{2\pi}{|\vec{a}_i|^2} \cdot \vec{a}_i \quad (3.26)$$

Allgemein folgt mit der Bedingung $\vec{a}_i \cdot \vec{a}_i^* = 2\pi$ und dem Winkel γ zwischen \vec{a}_i und \vec{a}_j

$$|\vec{a}_i^*| = \frac{1}{|\vec{a}_i| \cdot \sin \gamma} \quad (3.27)$$

Der Winkel im Reziproken Raum ist $\gamma^* = \pi - \gamma$ ($\Rightarrow \sin \gamma^* = \sin \gamma$), so daß für die Flächen gilt:

$$A^* = A^{-1} \quad (3.28)$$

Das Reziproke Gitter besteht im Falle idealer Oberflächen an den Stellen \vec{K} aus unendlichen Stangen (\vec{a}_3^* beliebig), d.h. man kann bei jeder Wellenlänge alle möglichen Maxima erwarten. Im Realfall führt die endliche Eindringtiefe der Elektronen in einen Kristall unter Berücksichtigung einer dritten Laue-Bedingung zu Stangenabschnitten, so daß bestimmte Reflexe im LEED-Bild fehlen können.

Ein Modell zur Entstehung des Beugungsbildes ist die Ewald-Kugel (Abb. 3.3). Im Abstand $-\vec{k}_0$ vom Ursprung im Reziproken Raum wird eine Kugel mit dem Radius $2\pi/\lambda$ konstruiert. Die Schnittpunkte liefern die mögliche Zahl der Beugungsreflexe, deren Richtung und Indizes.

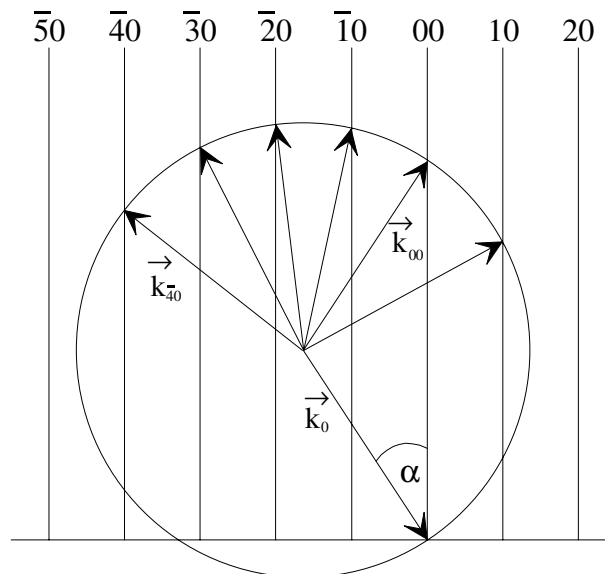


Abb. 3.3: Ewald-Konstruktion zur Ermittlung des Beugungsbildes;
einfallender Wellenvektor \vec{k}_0 mit Einfallswinkel α

Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 3.4 Ausschnitte der Beugungsmuster der (100)- und der (110)-Oberfläche NaCl-isotyper Kristalle dargestellt. Das der höher indizierten Fläche entspricht einer Ausrichtung wie in Abbildung 2.2. Für die in Kapitel 6 verwendete Nomenklatur gilt, daß runde Klammern einen bestimmten Reflex kennzeichnen. In geschweiften Klammern wird die Gesamtheit der Spots einer Beugungsordnung angegeben.

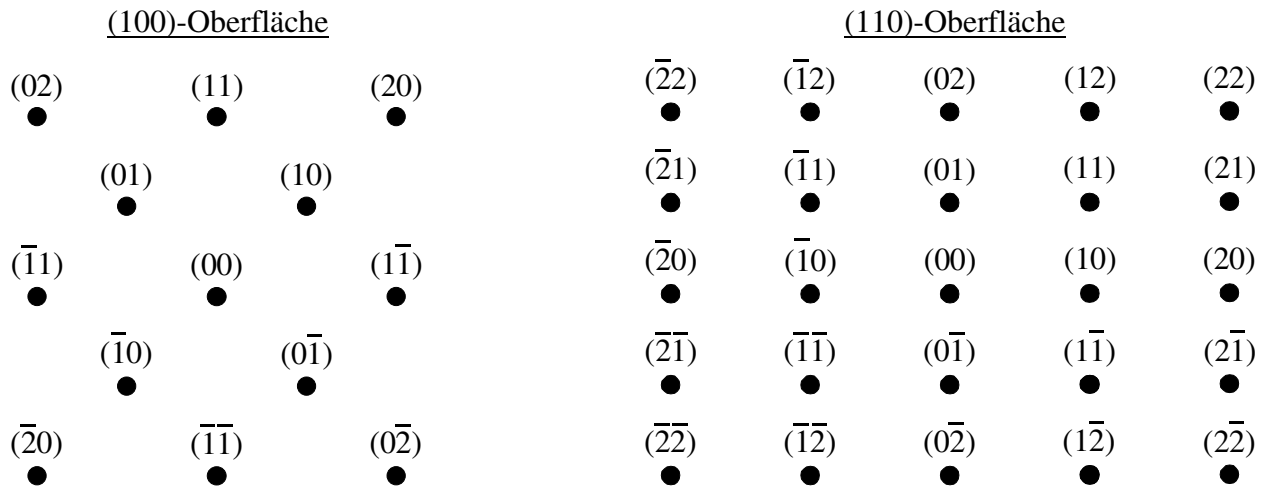


Abb. 3.4: Zu erwartende Beugungsbilder der (100)- und (110)-Oberfläche NaCl-isotyper Kristalle; bei der (110)-Fläche wird die Ausrichtung aus Abbildung 2.2 vorausgesetzt

3.2.3. STRUKTURINFORMATIONEN

Die Translationssymmetrie ist im zweidimensionalen Raum mit 5 Bravais-Gittern beschreibbar:

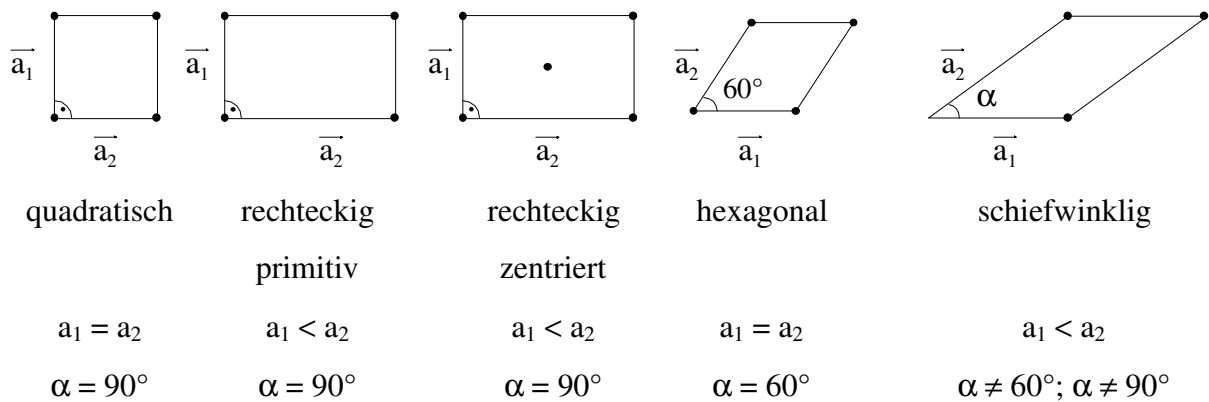


Abb. 3.5: Die fünf Bravais-Gitter der Oberfläche

Die Ortsvektoren aller Punkte des Gitters sind über

$$\vec{r} = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 \quad (3.29)$$

mit den ganzen Zahlen m_1 und m_2 gegeben. Eine Überstruktur ist in entsprechender Weise durch ein zweites Gitter mit den Vektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 darstellbar. Die Beziehung zwischen beiden Strukturen kann in einer Matrix-Schreibweise $\vec{b} = M \cdot \vec{a}$ mit den Elementen

$$\vec{b}_1 = m_{11} \vec{a}_1 + m_{12} \vec{a}_2 \quad \text{und} \quad \vec{b}_2 = m_{21} \vec{a}_1 + m_{22} \vec{a}_2 \quad (3.30)$$

dargestellt werden. Es werden zwei Fälle unterschieden. Sind alle m_{ij} rational, spricht man von „kommensurablen“ Strukturen, sind sie irrational, nennt man dies „inkommensurabel“. Einfache Überstrukturen von Adsorbaten können mit einer Nomenklatur nach Wood

$$\text{Adsorbens(hkl)} - \left(\frac{|\vec{b}_1|}{|\vec{a}_1|} \times \frac{|\vec{b}_2|}{|\vec{a}_2|} \right) R\beta - z \cdot \text{Adsorptiv} \quad (3.31)$$

veranschaulicht werden. Durch eine Rotation um β erhält man aus der Orientierung der Substrat-Elementarzelle die des Adsorptivs mit ihren z Molekülen. Zentrierte Strukturen werden mit einem ‘c’ vor dem Klammerausdruck gekennzeichnet.

3.2.4. EINFLUß VON DEFECTEN

3.2.4.1. Die Instrumentenfunktion

Die experimentell gemessene Intensität ist die Faltung

$$I_{\text{Exp}}(\vec{K}) = T(\vec{K}) * I_{\text{Ideal}}(\vec{K}) \quad (3.32)$$

der von einem Kristall hervorgerufenen Verteilung bei idealem Gerät mit der sogenannten Instrumentenfunktion $T(\vec{K})$. Sie beschreibt den Einfluß, den das reale Meßgerät auf die Form der Beugungsreflexe ausübt. Die Nicht-Idealität kommt zustande durch

- die Energieverteilung im Primär-Elektronenstrahl und
- die endliche Breite von Quellen- und Detektor-Öffnung.

Eine wichtige Größe stellt die Invers-Fourier-Transformierte der Instrumentenfunktion dar. Diese sogenannte Transferfunktion $t(\vec{r})$ ist ein Maß für die Größe des Bereichs, über den Periodizitäten erfaßt werden können. Ihre Halbwertsbreite t_w wird Transferweite genannt und entspricht der maximalen Auflösung des Gerätes. Berücksichtigt man den üblichen Durchmesser des Elektronenstrahls auf der Probe (≈ 1 mm), so ist ersichtlich, daß bei einer typischen Transferweite von maximal 10 nm bei einer Messung über ca. 10^{10} Bereiche des Kristalls gemittelt wird [5]. Die Größenordnung von t_w kann man errechnen nach

$$t_w = \frac{a_0 \cdot K_{10}}{K_{\frac{1}{2},\text{min}}} \quad (3.33)$$

mit der Oberflächen-Gitterkonstante a_0 und dem zugehörigen Abstand K_{10} im Reziproken Raum. Im Nenner befindet sich die bei möglichst idealer Oberfläche gemessene kleinste Halbwertsbreite des Beugungsreflexes.

3.2.4.2. Stufen

Den Einfluß von Stufen kann man durch Einbeziehen einer dritten Laue-Bedingung

$$\vec{K} \cdot \vec{a}_3 = 2\pi \cdot h_3 \quad (|\vec{a}_3| \hat{=} d) \quad (3.34)$$

berücksichtigen, wobei der Vektor \vec{a}_3 senkrecht zur Oberfläche orientiert ist und sein Betrag der Stufenhöhe d entspricht. Man kann für den Betrag des Streuvektors senkrecht zur Oberfläche zwei wichtige Fälle unterscheiden (s. Abb. 3.6).

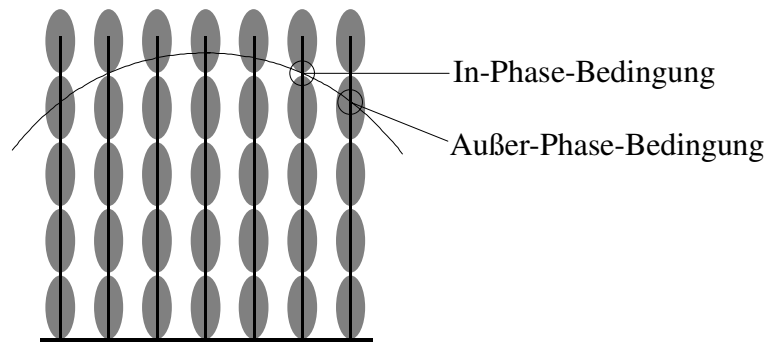


Abb. 3.6: Ausschnitt der Ewald-Kugel bei Vorliegen einer gestuften Oberfläche mit statistisch variierender Terrassenweite

Zunächst sei die In-Phase-Bedingung

$$K_{\perp} = n \cdot \frac{2\pi}{d} \quad (3.35)$$

genannt, bei der die Stufe keine Auswirkung auf die Spotform ausübt und die Halbwertsbreite minimal ist. Vorliegen der Außer-Phase-Bedingung

$$K_{\perp} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot \frac{2\pi}{d} \quad (3.36)$$

führt zu maximaler Spotverbreiterung. Die Halbwertsbreite oszilliert somit in Abhängigkeit der Elektronenenergie.

Für die sogenannte Phase n gilt

$$n = \frac{K_{\perp} \cdot d}{2\pi} \quad (3.37)$$

und unter Beachtung des Einfallswinkels α des Primärstrahls zur Oberflächen-Normalen

$$K_{\perp} = 2 \cdot |\vec{k}_0| \cdot \cos \alpha = 2 \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \cos \alpha \quad (3.38)$$

sowie der Gleichung (3.16):

$$n = \frac{2d \cdot \sqrt{U}}{1.226 \times 10^{-9}} \cdot \cos \alpha \quad (3.39)$$

Aus einer Auftragung der Halbwertsbreite des (00)-Spots gegen n kann anhand der Periodenlänge die Stufenhöhe ermittelt werden. Die Minima der Kurve liefern Wertepaare zur Bestimmung der Transferweite nach Gleichung (3.33), während die Maxima eine Abschätzung der mittleren Terrassenweite zulassen.

3.2.4.3. Temperatureffekte

Die Schwingungen der Atome senken die Intensitäten aller Beugungsreflexe; das Rauschniveau steigt demgegenüber an. Die Halbwertsbreiten sollten nicht beeinflusst sein. In der kinematischen Näherung führt man zur quantitativen Erfassung den Debye-Waller-Faktor e^{-2M} ein, um über

$$I(T) = I(0) \cdot e^{-2M} \quad (3.40)$$

die Temperatureinflüsse zu berücksichtigen. Der Exponent des Debye-Waller-Faktors ist nach

$$2M \propto \frac{|\vec{K}|^2 \cdot T}{m_a \cdot \Theta_D^2} \quad (3.41)$$

proportional zur Temperatur und zum Quadrat des Streuvektors. Im Nenner steht neben der Masse der schwingenden Atome die Debye-Temperatur. Sie ist ein Maß für die Anregbarkeit des Kristalls zu Schwingungen und daher an der Oberfläche geringer als im Festkörper, es gilt [185]:

$$\Theta_D(\text{Oberfläche}) \approx \frac{\Theta_D(\text{Festkörper})}{\sqrt{2}} \quad (3.42)$$

Der Zusammenhang konnte beim MgO weitestgehend bestätigt werden [181]. Bei einem gegebenen Substrat ist eine Beeinflussung der Intensität über T oder \vec{K} möglich. Ein transmittierender Strahl wird nicht beeinflusst ($|\vec{K}| = 0$). Die Wirkung des Streuvektors zeigt sich im gebeugten Strahl

- maximal bei senkrechtem Einfall oder hohen Energien ($|\vec{K}|$ maximal),
- minimal bei streifendem Einfall oder niedrigen Energien ($|\vec{K}|$ minimal).

3.2.5. I/V-KURVEN

Eine Auftragung der Spotintensität gegen die Elektronenenergie liefert nach vollständiger Anpassung mit Hilfe der Dynamischen Theorie absolute Atompositionen in der Einheitsmasche, was allerdings enormen Rechenaufwand erfordert. Qualitativ sollten Strukturänderungen an einer Veränderung des Kurvenverlaufs nachweisbar sein. Eine Ausdehnung des Kristallgitters durch Erwärmung (<1%) ist beispielsweise an einer Verschiebung der Intensitätsspitzen („Primary-Bragg-Peaks“) um ca. 1 eV erkennbar [182].

Die Maxima des (00)-Reflexes können näherungsweise berechnet werden, wenn man ähnlich wie in Kapitel 3.2.4.2 die dritte Laue-Bedingung

$$\vec{K} \cdot \vec{d} = n \cdot 2\pi \quad (3.43)$$

berücksichtigt, in der mit \vec{d} die Periodizität senkrecht zur Oberfläche gegeben ist.

Umformen der Gleichung (3.39) liefert als Ergebnis

$$U = \frac{1.503 \times 10^{-18} \text{ Vm}^2 \cdot n^2}{4d^2 \cdot \cos^2 \alpha}, \quad (3.44)$$

worin d der kleinste Schichtabstand (in m) und α wiederum der Einfallswinkel zur Oberflächen-Normalen ist. Die ermittelten Werte liegen meist etwas zu hoch, da die Elektronen aufgrund des „inneren Potentials“ des Kristalls eine zusätzliche Beschleunigung erfahren, also kurzwelliger sind. Die Abnahme der Intensität mit zunehmender Energie (steigendem n) läßt sich mit dem Debye-Waller-Faktor erklären (s.o.).

3.2.6. LEED AN ISOLATOREN

Die Probe ist einem ständigen Beschuß mit Ladungsträgern ausgesetzt. Normalerweise wird eine Aufladung durch Erdung des Kristalls vermieden, was beim Isolator nicht möglich ist. Es stellen sich somit abhängig von der Elektronenenergie verschiedene Zustände ein, die kurz beschrieben werden sollen. Entscheidend ist die Sekundärelektronen-Rate, d.h. die Anzahl Elektronen, die von jedem auftreffenden Elektron aus dem Kristall geschlagen werden. Ist die Rate größer als 1, lädt sich die Oberfläche positiv auf, was vermehrt Elektronen anzieht, so daß sich ein stationärer Zustand einstellt. Bei einer Rate unter 1 ist die Oberfläche negativ geladen, so daß die Elektronen zunehmend abgestoßen werden. Dieser Prozeß ist nicht selbstregulierend. Das Beugungsbild wird diffuser bis es gänzlich verschwindet. Die entstandene „Ladungswolke“ muß mit stark erhöhter Primärspannung beseitigt werden (Hysterese).

Bei Energien deutlich unter 100 eV ist die Sekundärelektronen-Rate sehr gering, um bis ca. 100 eV auf ungefähr 1 anzusteigen. Ihr Maximum (5-6) erreicht sie bei einigen Hundert eV und sinkt anschließend wieder langsam auf 1 ab [186]. Die Oberfläche ist demzufolge meist auf einem partiell positiven Potential U_{OF} , das von der Primärenergie abhängt, so daß auftreffende Elektronen eine leichte Beschleunigung erfahren.

4. EXPERIMENTELLE VORGEHENSWEISE

4.1. DIE VAKUUMSYSTEME

Die Untersuchungen wurden in zwei verschiedenen UHV-Pumpständen durchgeführt. Im Pumpstand 1 kann man UHV-Kristallspaltungen in-situ vornehmen, in den zweiten Rezipienten können nur ex-situ, d.h. an Luft präparierte Proben eingebaut werden. Demgegenüber bietet der Pumpstand 2 den großen Vorteil, daß an den Substraten ohne Temperatur- oder Druckänderung, d.h. an demselben Adsorbat, IR- und SPA-LEED-Messungen durchführbar sind.

4.1.1. UHV-PUMPSTAND 1

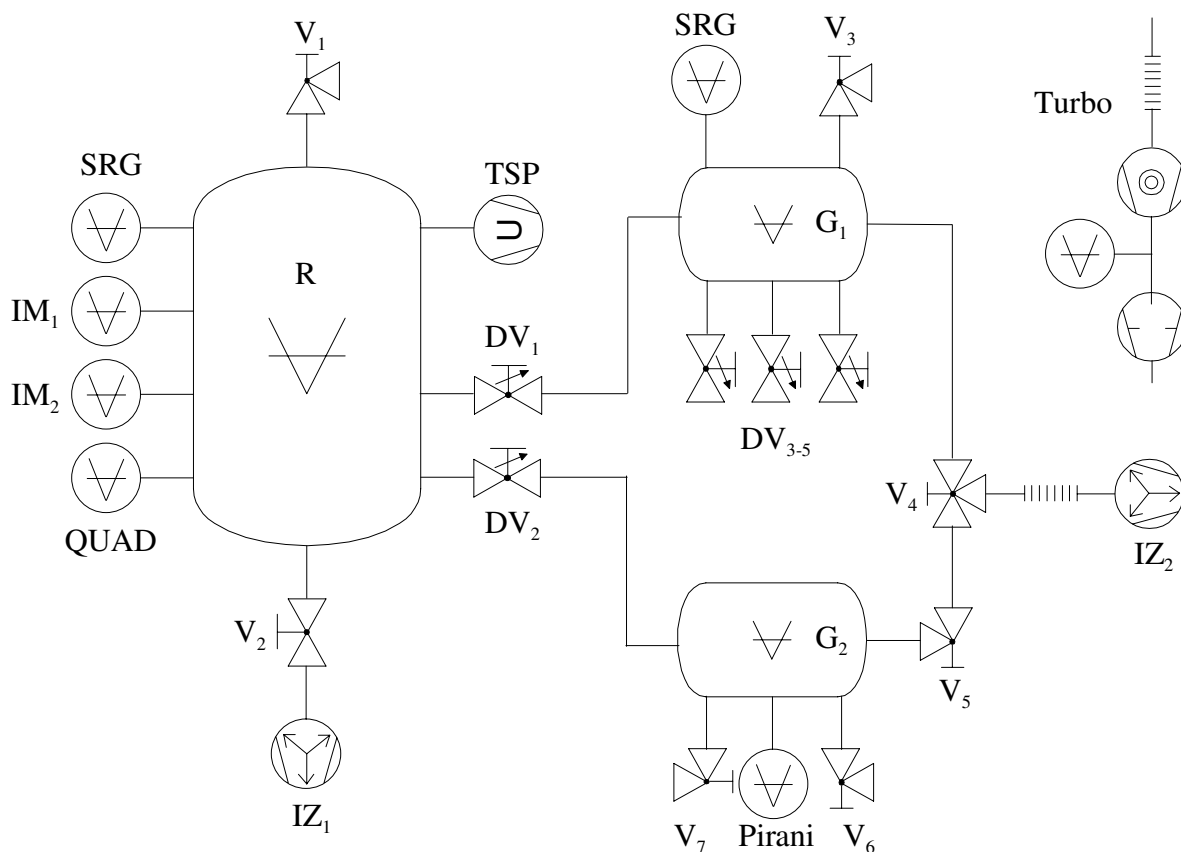


Abb. 4.1: Blockscha der wichtigsten Komponenten des Pumpstands 1

Im Pumpstand 1 wurden sowohl IR- als auch SPA-LEED-Messungen an den CsF(100)- und MgO(100)-Oberflächen durchgeführt. Diese konnten durch Spalten unter UHV hergestellt werden, was deren große Reinheit garantierte. Die beiden Untersuchungsmethoden mußten allerdings an unterschiedlichen Kristallen angewandt werden. Ursache ist die voluminöse Ausführung des SPA-LEED (Aufbau s. Kap. 4.4.1). Dessen Metall-Ummantelung beschneidet in eingebautem Zustand den IR-Lichtweg stark, da im Pumpstand 1 nur eine Meßebene vorhanden ist. Für die IR-Spektroskopie muß das LEED-System somit vorher entfernt werden.

Ein Blockdiagramm des Vakuumsystems gibt Abbildung 4.1 schematisch wieder. Der Rezipient R (Durchmesser $\varnothing \approx 30$ cm) besteht aus zwei über einen Bauchflansch verbundenen Edelstahltöpfen. Zur Vakuumerzeugung dienen eine Ionenzerstäuberpumpe (IZ₁; 150 l/s; Fa. Varian), welche über ein Plattenventil (V₂) separierbar ist, und eine Titansublimationspumpe (TSP; Fa. Varian). Der Arbeitsbereich beider Pumpen beginnt im mittleren Hochvakuum, das über eine an das Eckventil V₁ anflanschbare Turbomolekularpumpe (Turbo) erreicht wird. Zur Messung des Gesamtdrucks sind zwei Ionisationsmanometer (IM) vom Bayard-Alpert-Typ und ein Gasreibungsmannometer (SRG; Fa. MKS-Instruments) vorhanden. Ein Quadrupol-Massenspektrometer (QUAD; QMG 111B, Fa. Balzers) analysiert die Partialdrücke. Der erreichbare Basisdruck nach etwa dreitägigem Ausheizen bei maximal 150°C liegt nahe 1×10^{-10} mbar.

Am unteren Ende eines in unserem Hause konstruierten Durchfluß-Kryostaten (Aufbau z.B. in [43]) ist ein aus OFHC-Kupfer (Oxxygen Free High Conductivity) gefertigter Probenhalter fest verschraubt. Im Bereich der Probe ist er 6 mm breit, was eine thermische Kontaktfläche von etwa 1.2 cm² ergibt. Detaillierte Skizzen sind in [38] und [43] nachzuschlagen. Das Einspannen der Substrate an ihrer Ober- und Unterseite geschieht durch Stauchen zweier über Gewindestangen geführter Molybdän-Federn. Diese elastische Bindung lockert sich auch bei mehrmaligen Heiz- und Kühlzyklen nicht. Die an der Probe erreichbaren Temperaturen liegen mit flüssigem Stickstoff (LN₂) als Kühlmittel bei ca. 75 K, mit flüssigem Helium (LHe) bei etwa 20 K. Das Kühlmittel wird von einer Ölrotationspumpe durch ein in den Kryostaten eingesetztes Rohr bis an den am unteren Ende festgelöteten Kaltkopf gesaugt. Das gegenströmende noch sehr kalte Gas dient zur Vorkühlung. Mit Hilfe einer Wolfram-Wendel (\varnothing 0.2 mm), die isoliert in einem Sinterkeramik-Rohr durch den Probenhalter geführt ist, können die Substrate bei laufender Kühlung auf Temperaturen oberhalb der Siedepunkte der verflüssigten Gase erwärmt oder zwischen den Messungen bis maximal 700 K ausgeheizt werden. Temperaturkontrolle erfolgt über je ein NiCr/NiAl- und ein AuFe/NiCr-Thermoelement-Paar am Probenhalter und an der

Probe, beim CsF nur am Probenhalter (s. Kap. 6.1.2). Die Netzgeräte bieten gleichzeitig die Möglichkeit der Temperaturregelung.

Der Kryostat ist über einen CF35-Flansch (Conflat) mit einer vitongedichteten und differentiell gepumpten Drehdurchführung verbunden, was prinzipiell volle Drehbarkeit um 360° zuläßt. Aufgrund der elektrischen Zuleitungen ist sie meist geringer. Kleine Stellschrauben ermöglichen Verkipfung der Kühleinheit. Ein Manipulatoraufsatz mit Membranbalg, der das Bindeglied zwischen Drehdurchführung (CF35) und Rezipient (CF100) darstellt, läßt über eine Gewindestange eine Höhenvariation von maximal 6 cm zu. Zwei Mikrometerschrauben erlauben horizontale Verschiebung in zwei Richtungen (jeweils bis zu 2 cm).

In den Probenhalter können Kristalle mit einer Breite von 1-2 cm, einer Höhe von 1-1.5 cm und 1-2 cm Tiefe eingesetzt werden. Das Erzeugen definierter Oberflächen unter UHV geschieht, indem ein Amboß den Kristall von einer Seite arretiert, während von der Gegenseite mit einer Klinge gespalten wird. Messer und Amboß sind mit langen Gewindestangen in Membranbälgen befestigt, so daß sie relativ frei beweglich sind. Für IR-Messungen in Transmission muß der Kristall jeweils an Vorder- und Rückseite gespalten werden. Die erreichbare minimale Tiefe der Probe beträgt wegen der Breite des Probenhalters an dieser Stelle 6 mm (s.o.). Bei nicht vollständig IR-transparenten Stoffen wie MgO hat dies Auswirkungen auf den zugänglichen Frequenzbereich (s. Kap. 2.1.3).

Die Gaszufuhr aus den (über Ventil V_5) voneinander trennbaren Einlaßvolumina G ist durch zwei Dosierventile ($DV_{1,2}$) möglich. Das Vorvakuum erzeugt wiederum eine an V_3 bzw. V_6 anflanschbare mobile Turbomolekularpumpe; Enddrücke im Bereich 10^{-9} mbar ermöglicht IZ₂. Die Gase können in Druckdosen, Kleinstahlflaschen oder Glaskolben (mit Glas/Metall-Übergang) an die Dosierventile DV_{3-5} (CF16-Flansch) oder über Swagelok-Verbindung an Ventil V_7 angeschlossen werden. Ein SRG bzw. ein Pirani-Manometer dienen zur Druckmessung.

4.1.2. UHV-PUMPSTAND 2

Im Pumpstand 2 (Blockschema in Abb. 4.2) wurden die unter trockenem Stickstoff gespaltenen NaCl(100)-Oberflächen, sowie die kommerziell erworbene MgO(110)-Probe untersucht. Von großem Vorteil sind die zwei verschiedenen Meßebenen, so daß Adsorbate beispielsweise unter IR-Kontrolle präpariert und anschließend ohne Temperatur- oder Druckvarianz in die SPA-

LEED-Ebene heruntergefahren werden können. Dem steht der Nachteil entgegen, daß keine Spaltung unter UHV-Bedingungen möglich ist.

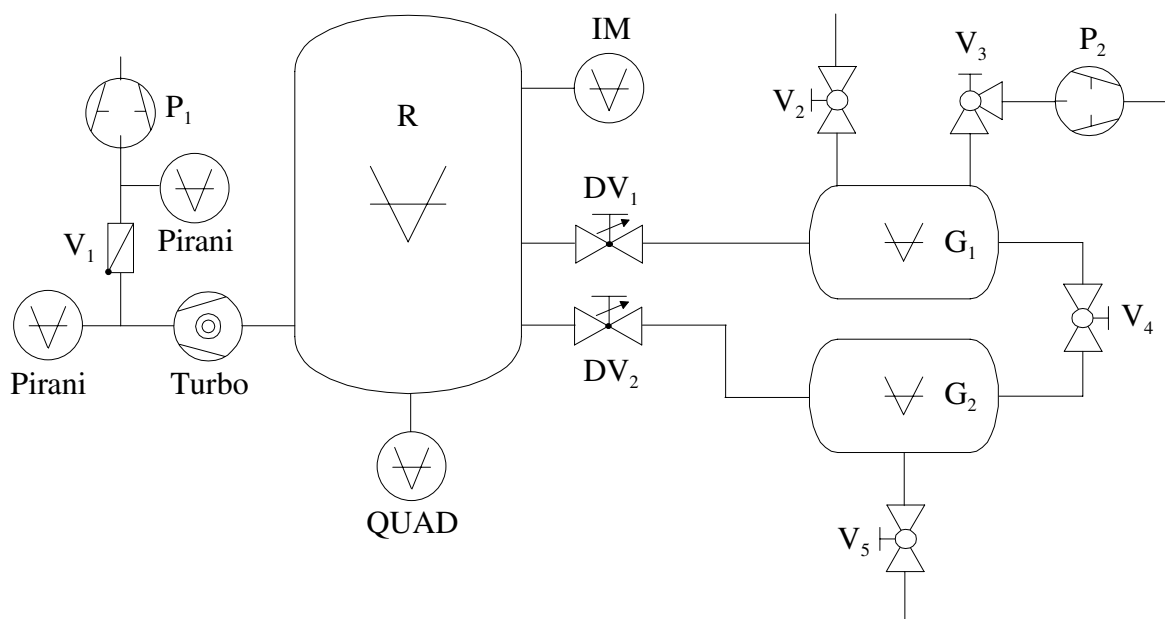


Abb. 4.2: Blockscha der wichtigsten Komponenten des Pumpstands 2

Eine fest angeflanschte Turbomolekularpumpe (Turbo; Turbovac 360, Fa. Leybold-Heraeus) erzeugt das UHV nach Vorevakuieren durch eine Ölrotationspumpe, die gleichzeitig die differentielle Drehdurchführung pumpt. Ein Basisdruck unter 10^{-10} mbar ist schon nach zweitägigem Ausheizen bei maximal 130°C erreichbar. Über das Magnetventil V_1 ist die Turbomolekularpumpe und der gesamte Pumpstand bei Stromausfällen vor einströmender Luft und rückdiffundierendem Öl geschützt. Als Druckmeßgerät dient ein Bayard-Alpert-Ionisationsmanometer (IM), zur Partialdruck-Analyse ein Quadrupol-Massenspektrometer (QUAD; Quadruvac Q200, Fa. Leybold-Heraeus).

Die Kühleinheit ist ähnlich aufgebaut wie im Pumpstand 1. Ein Vorteil ist die Durchführung der elektrischen Zuleitungen durch den Kryostaten. Sie ermöglicht die leichtere Rotation der Probe mit Hilfe der differentie gepumpten Drehdurchführung, da sie ein Verdrillen der Kabel verhindert. Mit Stellschrauben kann der Kryostat verkippt werden. Ein Manipulator mit Membranbalg ist wie im Pumpstand 1 die Verbindung zum Rezipienten. Der z-Hub über eine Gewindestange beträgt maximal 20 cm; x- und y-Auslenkung um ca. 3 cm erlauben Feingewinde.

Der OFHC-Probenhalter klemmt mittels dreier Schrauben die Proben an Vorder- und Rückseite zwischen zwei Kupferscheiben ein. Dies ergibt eine thermische Kontaktfläche von insgesamt etwa 1.6 cm². Es können Substrate bis zu einer Breite von 2 cm und einer Dicke von etwa 5 mm befestigt werden. Kühlung erfolgt wie im Pumpstand 1 mit LN₂ oder LHe. Gegenheizen auf höhere Temperaturen ist mit einer in Sinterkeramik geführten Wolfram-Wendel (Ø 0.1 mm) möglich. Die Steuerung der Heizleistung kann von einem Regelgerät (Variotemp HR1, Leybold-Heraeus) vorgenommen werden. Es bestimmt über einen nahe an der Probe isoliert angebrachten Pt100-Widerstand die Temperatur. Zusätzliche Kontrolle der Temperatur ermöglichen ein NiCr/NiAl- und zwei AuFe/NiCr-Thermoelemente.

Die Gaszugabe erfolgt mit zwei Dosierventilen (DV) aus den Einlaß-Volumina G. Deren Vakuum erzeugt eine Ölrotationspumpe (P₂). An die Ventile V₂ und V₅ können über Swagelok-Verbindungen Gase in Druckdosen oder Kleinstahlflaschen angeschlossen werden.

4.2. BESTIMMUNG VON GASZUSAMMENSETZUNG UND TEMPERATUR

Der Gesamtdruck im Rezipienten wird über Ionisationsmanometer (IM) bestimmt (Meßbereich: 10⁻⁴-10⁻¹¹ mbar). Durch Stoßionisation mit beschleunigten Elektronen werden positiv geladene Teilchen erzeugt, deren Ionenstrom mit einem auf negativem Potential liegenden Detektor gemessen wird.

Die Zusammensetzung des Gases kann mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (QUAD) nachgewiesen werden. Das Funktionsprinzip entspricht dem eines IM, mit dem Unterschied, daß die Ionen vor der Detektion nach ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis (m/e) getrennt werden. Dazu durchlaufen sie ein Massenfilter mit vier hyperbolischen Stabelektroden. Die paarweise gegensinnigen Spannungen bestehen aus einem Gleichspannungsanteil, der von einer hochfrequenten Wechselspannung (MHz-Bereich) überlagert ist. Das Auflösungsvermögen kann rein elektrisch über das Verhältnis der Spannungsamplituden beeinflusst werden; bei Abschalten der Gleichspannung erfolgt eine Totaldruckmessung (integrales Spektrum). Die Ionen werden meist von einem Sekundärelektronen-Vervielfacher (SEV) detektiert, der eine Zeitauflösung bis 10⁻⁸ s zuläßt [187].

Man muß bei der Auswertung von Massenspektren berücksichtigen, daß

- in der Ionenquelle (Elektronenenergie 50-150 eV) neben dem einfachen Molekülion M^+ auch doppelt geladene Teilchen M^{++} und Bruchstücke erzeugt werden,
- alle Ionisationsdruckmeßgeräte „stickstoffäquivalente“ Druckwerte liefern, die mit Hilfe der Ionisierungswahrscheinlichkeiten (W_{Ion}) umgerechnet werden müssen und
- eine konstante Linienbreite im gesamten Spektrum nur durch proportional zur Masse steigende Auflösung gelingt, was bei hohen Massen leicht zu erniedrigten Spitzenintensitäten führen kann („Massendiskriminierung“ [187]).

Man erhält den Partialdruck p_i des Gases i nach folgender Gleichung:

$$p_i = p_{\text{IM}} \cdot \frac{W_{\text{Ion}}^{-1} \cdot \sum_j I_{i,j}}{\sum_i \left(W_{\text{Ion}}^{-1} \cdot \sum_j I_{i,j} \right)} \quad (4.1)$$

Neben den Ionisierungswahrscheinlichkeiten müssen die Fragmentierungsmuster der Gase bekannt sein. Sie geben Aufschluß über die Fragmente j der Gase i . Tabellierte Daten sind in der Literatur nachzuschlagen (z.B in [188]). Die einzelnen Ionenströme I sind dem Massenspektrum zu entnehmen, während der Gesamtdruck p_{IM} am Ionisationsmanometer abgelesen wird.

Die Ionisierungswahrscheinlichkeit des SO_2 bei 100 eV Elektronenenergie beträgt [187]:

$$W_{\text{Ion}} = 2.1$$

Die wichtigsten Fragmente mit den zugehörigen relativen Peakintensitäten sind nach [188] (das Hauptfragment ist hervorgehoben):

m/e	16	24	32	34	48	49	50	64	65	66
relative Intensität	52	8	104	4	493	4	23	1000	9	49

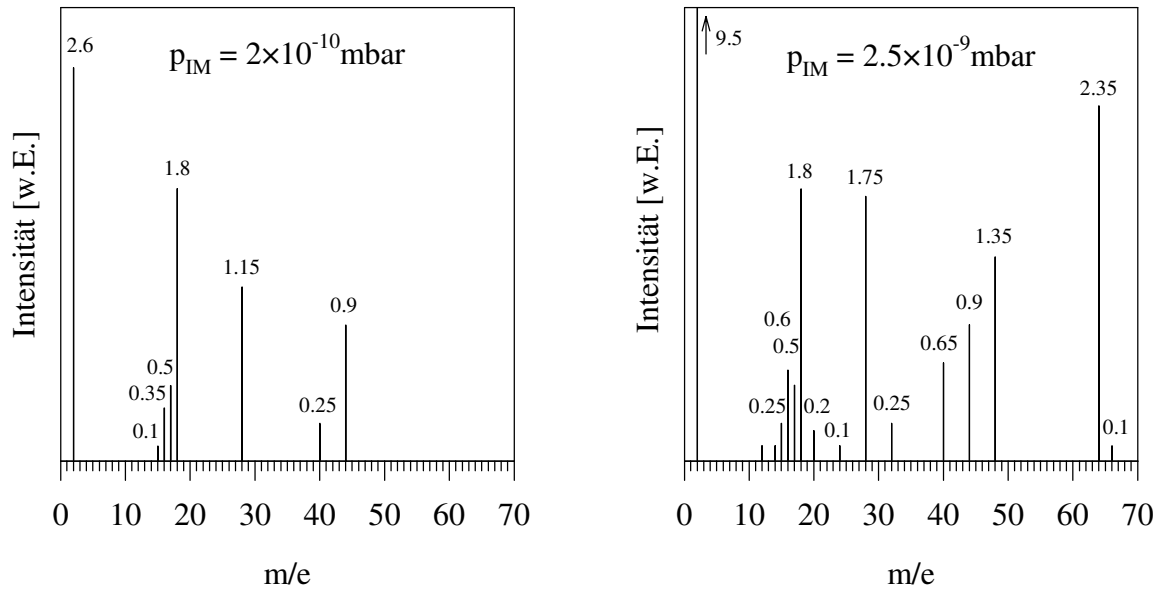


Abb. 4.3: Massenspektren vor und nach Zugabe von SO_2 mit Angabe der (relativen) Intensitäten

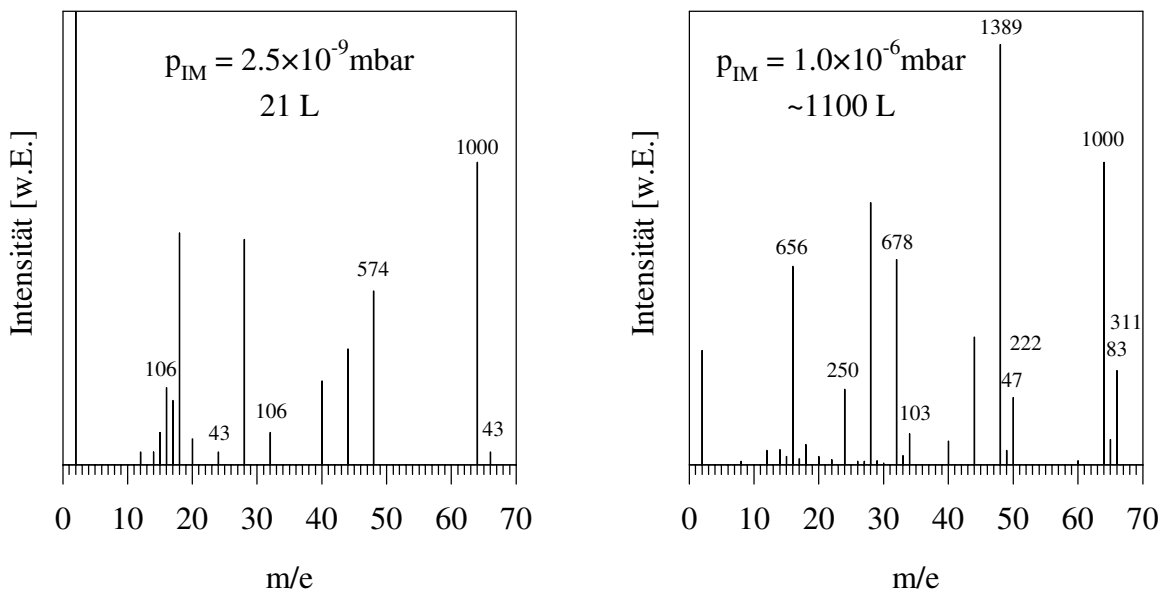


Abb. 4.4: Massenspektren nach Zugabe von SO_2 ($1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr}\cdot\text{s}$); die angegebenen relativen Intensitäten der SO_2 -Fragmente beziehen sich auf das Hauption ($m/e = 64$; $I \equiv 1000$); bereits vor SO_2 -Zugabe registrierte Peaks wurden subtrahiert

Die Spektren der Abbildungen 4.3 und 4.4 wurden im Pumpstand 1 mit CsF als Adsorbens gemessen. Sofern nicht anders angegeben wurden die folgenden Parameter gewählt:

Emission	0.5 mA	Elektrometerverstärkung	10^{-11}
Auflösung	5.5 SkT	SEV-Spannung	1.5 kV

Zunächst soll auf die Reinheit des verwendeten Schwefeldioxids eingegangen werden. Nach Firmenangaben (Fa. Praxair) hatte das Gas eine Reinheit von mindestens 99.98% mit den Hauptverunreinigungen H_2O (60 ppmv) und H_2SO_4 (10 ppmv). In Abbildung 4.3 sind exemplarisch Massenspektren vor und nach Gaszugabe abgebildet. Die wichtigste Erkenntnis ist, daß keine störenden Gase wie H_2O oder CO_2 mit dem zugegebenen SO_2 in den Probenraum gelangten, da die Intensität ihrer Hauptfragmente konstant blieb. Die Zunahmen der Massen 2 (H_2) und 28 (eher N_2 als CO , da auch $m/e = 14$ intensiver) kann mit der Desorption der Gase von den Wänden des Rezipienten erklärt werden; sie stören die Experimente in keiner Weise. Eine zusätzliche Reinigung des Schwefeldioxids war demnach nicht nötig.

Die experimentell ermittelten Fragmentierungsmuster bei verschiedenen Gesamtdrücken sind Abbildung 4.4 entnehmbar. Die Zahlen stellen die relativen Intensitäten der wichtigsten Fragmente des SO_2 dar. Skaliert wurde jeweils auf das Hauption ($m/e = 64$; $I \equiv 1000$). Als Vergleich sind die Literaturdaten aus [188] hinzuzuziehen (s. Tabelle oben).

Während bei niedrigen Drücken die Literaturdaten recht gut bestätigt werden konnten, ist im rechten Spektrum deutlich eine Massendiskriminierung erkennbar, was eine quantitative Partialdruckbestimmung erschwert.

Die in Kapitel 6 angegebenen SO_2 -Drücke sind durch Halbierung des am IM angezeigten Gesamtdrucks entstanden ($W_{\text{Ion}} \approx 2$). In Kombination mit der Dampfdruckkurve des SO_2 konnte so eine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Sublimationspunkten bei verschiedenen Temperaturen gefunden werden.

Abschließend soll kurz auf die Genauigkeit der in Kapitel 6 angegebenen Temperaturen eingegangen werden. Die Art der Temperaturmessung und -regelung ist den Kapiteln 4.1.1 und 4.1.2 entnehmbar. Durch wechselseitigen Vergleich der Dampfdruckkurve des SO_2 mit den angezeigten Temperaturen und Drücken konnte sowohl die absolute Temperaturgenauigkeit als auch deren Schwankung während einer Messung abgeschätzt werden. Es ergaben sich die folgenden Werte:

	Absolute Temperatur	Schwankung während der Messung
Pumpstand 1	± 1.0 K	± 1.0 K
Pumpstand 2	± 1.0 K	± 0.5 K

4.3. FTIR-SPEKTROMETER

Für die IR-Untersuchungen dienten zwei Spektrometer der Firma Bruker, das IFS 113v und das IFS 120 HR. Mit dem IFS 113v wurden die CsF(100)-, NaCl(100)- und MgO(100)-Transmissionsmessungen vorgenommen, am hochauflösenden IFS 120 HR das MgO(110) in Transmission und das MgO(100) in Reflexion untersucht. Da beide Geräte schon beschrieben wurden (z.B. in [47, 175]), sollen nur die wesentlichen Aspekte wiedergegeben werden. Nach einer Erläuterung ihrer Gemeinsamkeiten folgen die Besonderheiten in eigenen Kapiteln.

Beide Spektrometer sind durch Optiken modifiziert worden, die das IR-Licht aus ihren internen Probenkammern auskoppeln (Details in den nachfolgenden Kapiteln). Über vitongedichtete Aluminium-Flansche und vakuumstabile PVC-Schläuche erfolgt die Adaption der Pumpstände in Höhe ihrer IR-transparenten Fenster, die in der Regel aus KBr sind. Sie haben einen lichten Durchmesser von 35 mm und eine Dicke von 5 mm. Das aus der Probenkammer austretende Licht kann die im Fokus befindliche Probe transmittieren und gelangt auf der gegenüberliegenden Seite durch baugleiche IR-Fenster und Vakuumschläuche in die externen Detektor-Boxen.

Als IR-Quellen dienen

- eine Wolfram-Lampe (VIS und nahes IR; $20000-2100$ cm^{-1}),
- ein Globar (mittleres IR; $9000-100$ cm^{-1}) und
- im IFS 113v zusätzlich eine Quecksilber-Dampfampe (fernes IR; $700-10$ cm^{-1}).

Die W-Lampe wird ferner bei belüftetem Spektrometer zur Justierung der Spiegel bis zur Detektorbox verwendet.

Die Aperturen befinden sich ebenfalls auf Wechselrädern und können

- von 1.2-5.0 mm (in 4 Stufen; IFS 113v) bzw.
- von 0.5-12.5 mm (in 16 Stufen; IFS 120 HR)

variiert werden. Im IFS 120 HR befindet sich ein zweites Wechselrad am Ende der Interferometer-Kammer.

Der Abbildungsmaßstab der Quellenapertur auf der Probe beträgt

- 1.5 (IFS 113v) bzw.
- 1.67 (IFS 120 HR).

Als wichtigste Strahlteiler seien

- KBr/Ge (4800-450 cm^{-1}) und
- CaF_2/Si (10000-1200 cm^{-1})

genannt. Auf die Interferometer-Spiegel wird in den nachfolgenden Kapiteln eingegangen. Optische Filter sind vorhanden, wurden aber in den Messungen nicht benutzt.

Als Polarisatoren wirken sogenannte wire-grids, d.h. auf einem Substrat aufgedampfte dünne Metallgitter. Sie lassen nur senkrecht polarisierte Strahlung durch, was zu erheblichen Strahlungsverlusten von ca. 50% führt. Substrate sind

- BaF_2 (10000-750 cm^{-1}) und
- KRS-5 (10000-250 cm^{-1}).

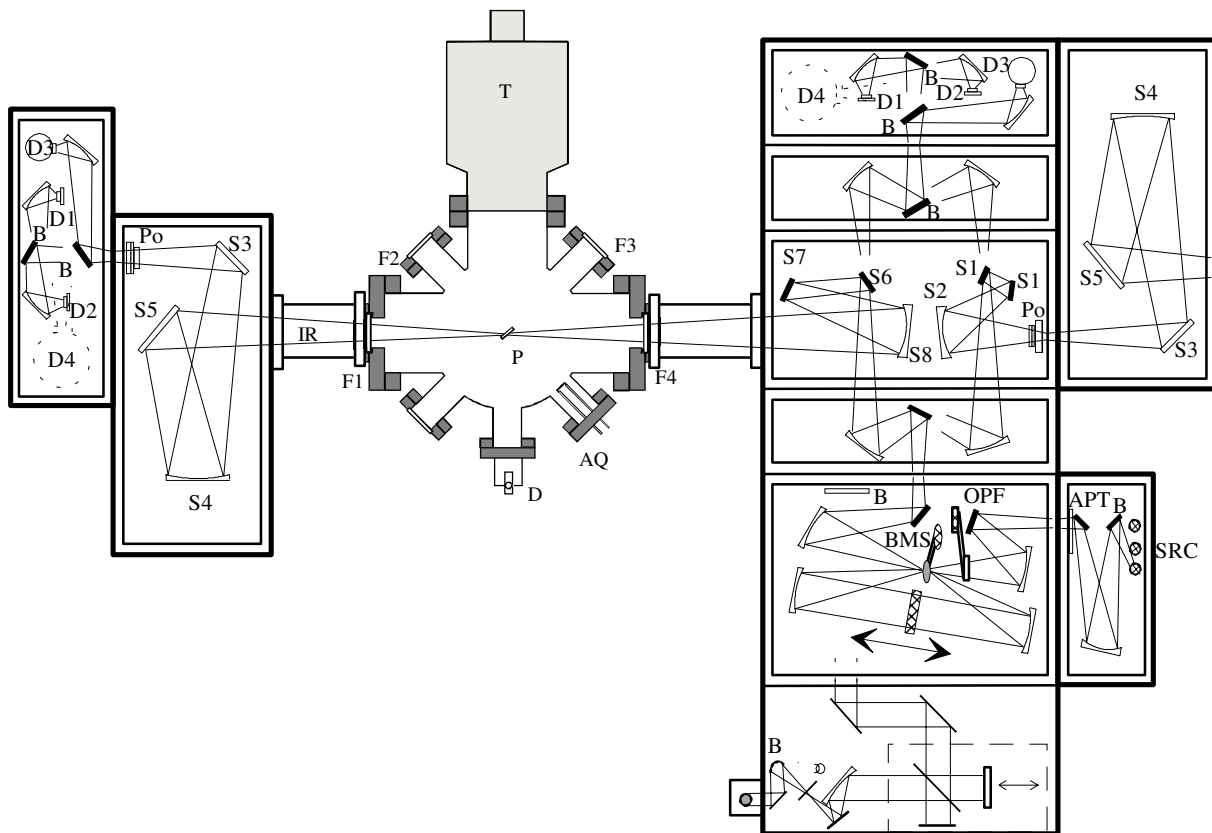
Letzteres besitzt eine etwas geringere Transmittivität.

In den externen Boxen, die mittels Ölrotationspumpen evakuierbar sind ($p \leq 0.1$ mbar), können verschiedene Detektoren Verwendung finden. Für diese Arbeit kamen die LN_2 -gekühlten

- InSb- (10000-1850 cm^{-1}) und
- MCT-Elemente (5000-850 cm^{-1})

in Frage. Im Verlauf der Experimente erwies es sich als vorteilhaft, im niederfrequenten Bereich auf die sogenannten Sandwich-Detektoren zurückzugreifen, die eine größere Detektivität zwischen 1500 cm^{-1} und 500 cm^{-1} besitzen. In ihnen sind (in Strahlrichtung) hintereinander sowohl ein InSb- als auch ein MCT-Element vorhanden. Deren gleichzeitige Verwendung ist leider nicht möglich, da vor dem Experiment auf eines justiert werden muß. Außerdem verbindet die rechnergestützte Ansteuerung das Umschalten auf einen neuen Detektor-Typ mit einem Umlenken des Lichtes auf einen anderen Stellplatz. Das MCT-Element kann nur den Bereich unterhalb 1850 cm^{-1} detektieren, da es hinter dem InSb-Element angeordnet ist. Im fernen IR können Messungen mit Hilfe des LHe-gekühlten Ge:Cu-Detektors (4000-450 cm^{-1}) oder des Si- bzw. Ge-Bolometers (370-20 cm^{-1}) durchgeführt werden.

4.3.1. DAS IFS 113V



SRC:	Strahlungsquellen	S1, S3, S5-S7:	Planspiegel
APT:	Apertur-Wechselrad	S2, S4, S8:	Sphärische Spiegel
OPF:	Optische Filter	D1-D4:	Stellplätze für Detektoren
BMS:	Strahlteiler	T:	Turbomolekularpumpe
B:	Klappspiegel	F1-F6:	Fensterflansche
P:	Polarisator	P:	Probe

Abb. 4.5: FTIR-Spektrometer IFS 113v mit Umlenkoptik nach Heidelberg, Hoge und Warskulat [13] und angekoppeltem Pumpstand 2

Das Interferometer des IFS 113v ist vom Genzel-Typ. Bei dieser Ausführung wird der bewegliche Spiegel sowohl auf seiner Vorder- als auch auf seiner Rückseite vom Lichtstrahl getroffen. Es sind 16 optische Geschwindigkeiten zwischen 0.235-3.164 cm/s einstellbar. Die optische Wegdifferenz entspricht dem Vierfachen der mechanischen Auslenkung, so daß mit dem maximalen Spiegelhub von 8.4 cm eine Auflösung von 0.03 cm^{-1} erreicht werden kann. Da der Scanner auf einem Stickstoff-Polster gleitet, ist das Hauptgerät nur bis auf 5-10 mbar evakuierbar. Dies kann zu störenden Restgasabsorptionen durch H_2O oder CO_2 in deren Frequenzbereichen führen. Die sehr kompakte Bauweise dieser Geräte erlaubt die Verwendung kleiner Strahlteiler, die somit auf einem Wechselrad montiert sind und ohne Belüften der Kammer ausgetauscht werden können.

Eine weitere Besonderheit des IFS 113v ist die Möglichkeit der gleichzeitigen Adaption zweier Pumpstände, so daß im schnellen Wechsel an verschiedenen Proben gemessen werden kann. Die interne Umlenkoptik wurde von Heidberg, Hoge und Warskulat entwickelt und beinhaltet sechs bzw. drei Spiegel für die beiden Seiten [13]. Das Umschalten ist über einen Klappspiegel von außen steuerbar. Der Polarisator befindet sich am Ausgang der Auskoppeloptik.

Für die Datenaufnahme dient ein Aspect 3000-Computer. Als Software ist das multitaskingfähige ATS unter dem Betriebssystem Adakos installiert. Nach Umwandlung der Spektren in das ASCII-Format können diese mit handelsüblicher Software analysiert werden.

4.3.2. DAS IFS 120 HR

Bemerkenswert ist die große Auflösung des IFS 120 HighResolution, die unterhalb 0.002 cm^{-1} liegt. Gewährleistet ist sie durch die große maximale Spiegelauslenkung des Interferometers vom Michelson-Typ (285 cm). Die Beweglichkeit des Spiegelschlittens mit 10 optischen Geschwindigkeiten zwischen 0.139-5.06 cm/s ist rein mechanisch gewährleistet, so daß das Hauptgerät auf Drücke unter 10^{-2} mbar evakuierbar ist. Dies führt zu großer Basislinienstabilität und vermeidet störende Restgasabsorptionen. Bei geringer Auflösung ($\geq 1.5 \text{ cm}^{-1}$) wird nur der Kopf des Schlittens ausgelenkt, was die Meßzeit verringert. Eine Zeitersparnis bei sehr hoher Auflösung kann man dadurch erreichen, daß auch während der Rückwärtsbewegung des beweglichen Spiegels gescannt wird. Beide Interferometer-Spiegel sind als „cube-corners“ ausgeführt, was mechanisches Verkippen beim Scannen kompensiert. Der Polarisator befindet sich in der Detektorbox.

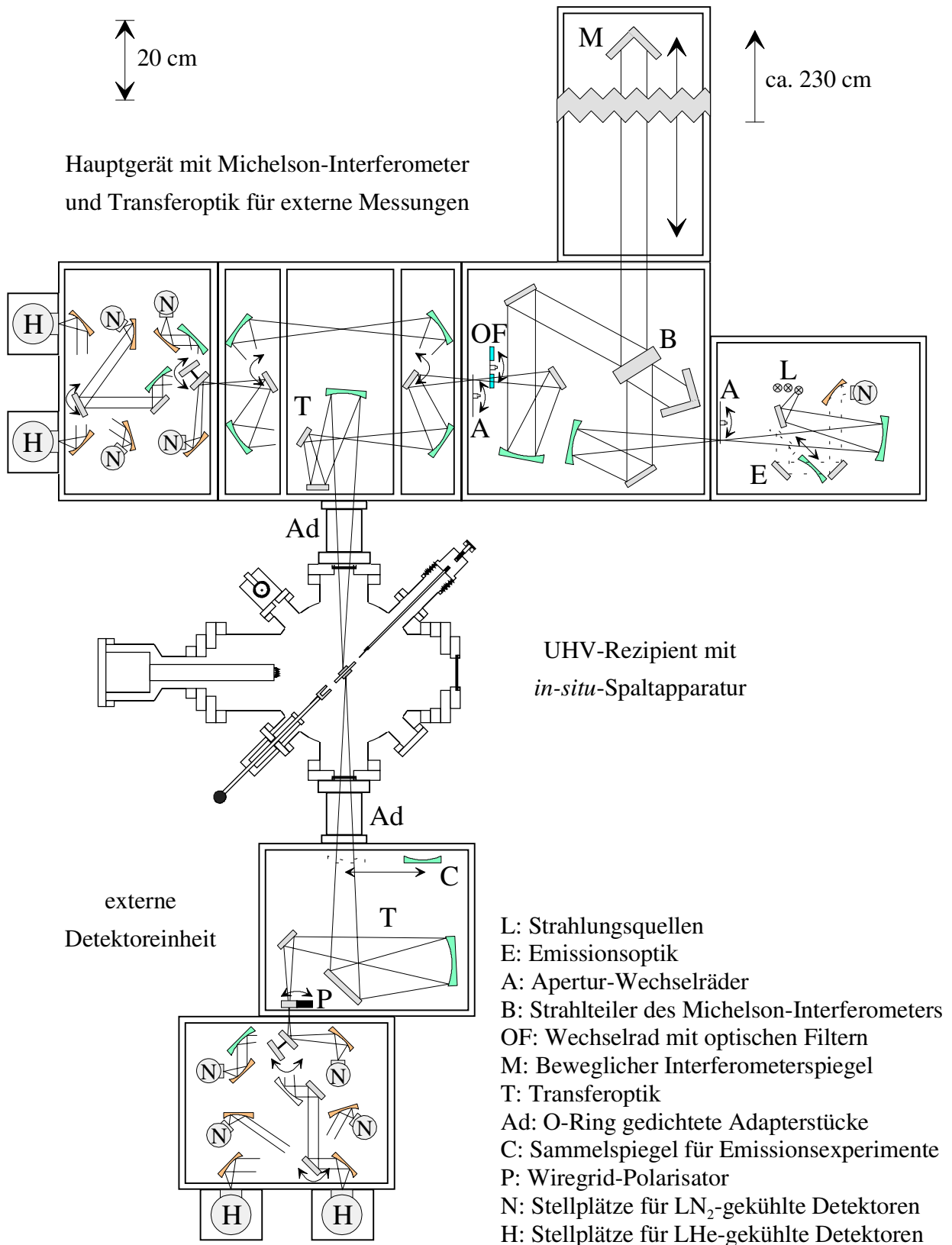


Abb. 4.6: FTIR-Spektrometer IFS 120 HR mit Umlenkoptik nach Heidelberg und angekoppeltem Pumpstand

Ein Nachteil sind die großen Strahlteiler. Bei neu eingebauter Probe muß zunächst mit sichtbarem Licht justiert werden, was nur mit dem CaF_2 -Strahlteiler möglich ist. Zur Messung im Bereich unterhalb 1400 cm^{-1} , in dem auch die Fundamentalmoden des SO_2 liegen, muß anschließend nach Belüften der Interferometerkammer der CaF_2 - durch den KBr -Strahlteiler ausgetauscht werden, was neben Zeit- zu Intensitätsverlusten führen kann. Die Umlenkung des IR-Strahls in den Rezipienten gewährleistet eine von Heidberg entwickelte Auskoppeloptik.

Für die Spektrenerfassung und -bearbeitung steht ein PC mit der Software Opus unter dem Betriebssystem OS/2 zur Verfügung.

4.3.3. AUFNAHME DER SPEKTREN

Nach Adaption des Pumpstands an Spektrometer und Detektorbox erfolgte zunächst die Justierung der Spiegel bis zu den Detektoren im VIS-Licht (W-Lampe). Anschließend wurden Detektorspiegel und -position im IR-Strahl (Globar) auf maximale Intensität ausgerichtet und Interferometer sowie Detektorbox evakuiert (meist über Nacht). Referenzen wurden bei bereits eingekühltem, adsorbatfreiem Substrat für jeden gewählten Detektor und die gewünschten Polarisationen aufgenommen, danach die entsprechenden Proben-Spektren. Die überwiegend verwendeten Komponenten und Meßparameter sind Tabelle 4.1 zu entnehmen.

		$< 1850\text{ cm}^{-1}$	$> 1850\text{ cm}^{-1}$
Quelle		Globar	
Apertur [mm]	IFS 113v	3.8 (5.0)	
	IFS 120 HR	5.0 (4.0)	
Optische Filter		offen	
Strahlteiler		KBr/Ge	
Optische Spiegel- geschwindigkeit [cm^2/s]	IFS 113v	2.2379	1.5824
	IFS 120 HR	2.532	
Detektor		Sandwich-MCT	InSb

Tab. 4.1: Verwendete Spektrometerkomponenten und Meßparameter

4.3.4. BEARBEITUNG DER SPEKTREN

Die Messungen am IFS 113v erforderten im Bereich der SO₂-Schwingungen eine sehr intensive Korrektur der Spektren, da immer mindestens zwei verschiedene „Fringes“ (s. Kap. 3.1.2) auftraten. Sie wurden, falls möglich, durch Erzeugen einer Geraden an den Stellen der zugehörigen „Echo-Peaks“ behoben. Deren Lage im Interferogramm konnte mit Hilfe der Gleichung (3.5) nach Ausmessen der „Fringe“-Länge ($\Delta\tilde{\nu}$) lokalisiert werden. Der Sample-Spacing Faktor (SSP) betrug bei den Messungen 4. Es wurde nach jeder Manipulation ein Vergleich mit dem Original-Spektrum durchgeführt, um eine Veränderung der Absorptionsbanden auszuschließen.

Der sehr große Nachteil der beiden Sandwich-Detektoren ist die planparallele Anordnung von InSb- und MCT-Typ. Bei Verwendung des hinteren MCT-Elements entsteht so im Interferogramm ein zusätzlicher Peak bei 435-465 Punkten, der eine Korrektur erfordert. Neben Gainswitch (800 Pkt.), Polarisator (8020-8050 Pkt.), KBr-Fenster (5800-6500 Pkt.) und einem nicht zuzuordnenden Peak (1390-1530 Pkt.) mußten teilweise so viele Manipulationen im Interferogramm vorgenommen werden, daß dies zu Schwebungen im Spektrum führte, die nicht zu beheben waren.

Parameter für die FT der Interferogramme waren, sofern nicht anders angegeben:

$$\text{ZFF} = 2$$

$$\text{APF} = \text{Blackman-Harris 4-Term}$$

Bei der abschließenden Basislinienkorrektur stand die möglichst geringe Beeinflussung der Absorptionsbanden im Vordergrund.

4.4. SPA-LEED

Das Spot Profile Analysis-LEED unterscheidet sich von einem optischen Gerät dadurch, daß die gebeugten Elektronen nicht durch Nachbeschleunigung (einige kV) auf einem fluoreszierenden Schirm sichtbar gemacht werden, sondern als Counts Per Second (cps) mit einem PC erfaßt werden.

4.4.1. AUFBAU

In der Elektronenkanone befindet sich eine spitze Wolfram-Wendel (Abb. 4.7). Der Primärstrahl wird mittels einer Extraktor-Linse und des 'Fokus 1' gebündelt und auf die Energie E_P beschleunigt. Er durchläuft nun zwei Oktopol-Systeme; das Längenverhältnis der Schirm- und Kristall-Platten beträgt 1:2. Die Spannungen sind so eingestellt, daß die Ladungen auf gegenüberliegenden Platten eines Oktopol-Systems und auf benachbarten Platten verschiedener Systeme gegensinnig sind. Das Verhältnis der Spannungen beider Oktopole wird konstant gehalten. Nach Beugung am Kristall passieren die Elektronen die Systeme in entgegengesetzter Richtung. Die Kristall-Linsen ('Fokus 2') fokussieren die Elektronenquelle im Verhältnis 1:1 auf die Öffnung der Detektereinheit. Diese besteht aus einem Channeltron-Elektronenvervielfacher, der ortsfest montiert ist. Zusätzlich ist mit einem Fluoreszenz-Schirm noch die Möglichkeit gegeben, das Gerät als optisches LEED zu betreiben. Vor dem Detektor befindet sich zur Abstoßung inelastisch gestreuter Elektronen ein Repeller, der auf ein Gegenpotential knapp unterhalb der Beschleunigungsspannung gesetzt werden kann. Die Achsen von Kanone und Channeltron bilden einen festen Winkel von 7.5° und treffen sich 15 mm vor der Elektronen-Austrittsöffnung. In diesem Abstand sollte sich daher die Probe befinden.

Im Channeltron-Betrieb hat das SPA-LEED viele Vorteile. Der Detektor besitzt einen großen dynamischen Bereich mit Zählraten bis 10^6 cps. Diese Empfindlichkeit erlaubt Messungen bei Stromstärken unterhalb 100 pA auf der Probe [19], was die Störeinflüsse auf empfindliche Adsorbate minimiert. Ein weiterer Vorteil ist die hohe Auflösung des Geräts, die im wesentlichen nur von der Kohärenz des Elektronenstrahls limitiert ist. Im Gegensatz zum optischen LEED ist immer das gesamte Beugungsbild sichtbar, da keine abbildenden Elemente Teile der Optik abschatten. Als letztes sei die digitale Speicherung genannt, die eine komfortable nachträgliche Bearbeitung ermöglicht.

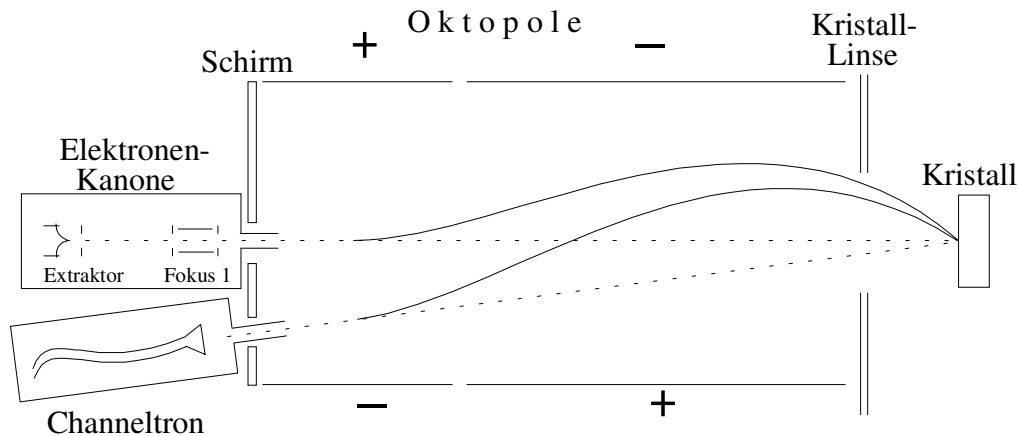


Abb. 4.7: Schematischer Aufbau des SPA-LEED

Dem steht der große Nachteil der meist sehr langen Meßzeit gegenüber. Während auf einem Fluoreszenz-Schirm das Bild direkt sichtbar ist, dauert der zeilenweise Bildaufbau hochaufgelöster Aufnahmen beim SPA-LEED viele Minuten oder gar Stunden. Das kann dazu führen, daß Adsorbate im Verlauf der langen Messung gestört werden. Die Aufnahme von I/V-Kurven gestaltet sich recht zeitaufwendig, da jeder Meßpunkt des Frequenzspektrums einzeln gescannt werden muß, möglichst nach vorheriger Justierung. Ein weiteres Problem ist die 'Wanderung' des Elektronenstrahls auf der Probe, so daß beim Rastern des Bildes gleichzeitig die Oberfläche in geringem Ausmaße abgetastet wird. Dies kann zu Differenzen der beobachteten Intensitäten oder Spot-Profile in verschiedenen Bereichen des Beugungsmusters führen [181].

4.4.2. FUNKTIONSWEISE

Während der Aufnahme führt die Variation der Oktopolspannungen zu einem Abrastern des Beugungsbildes durch das ortsfeste Channeltron. Als Modell kann man den Bildaufbau als zeilenweises Schwenken des Reziproken Raumes über den Detektor auffassen. Das Prinzip ist in [189] veröffentlicht.

Der Betrag des Streuvektors \vec{K} ist konstant und beträgt

$$|\vec{K}| = 2|\vec{k}_0| \cdot \cos\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \cos 3.75^\circ, \quad (4.2)$$

so daß eine Modifizierung der Ewald-Konstruktion nötig ist (Abb. 4.8). Eine Kugel mit dem Radius $|\vec{K}|$ wird um den Ursprung des Reziproken Gitters gelegt. Mögliche Beugungsreflexe sind die Schnittpunkte der Gitterstangen.

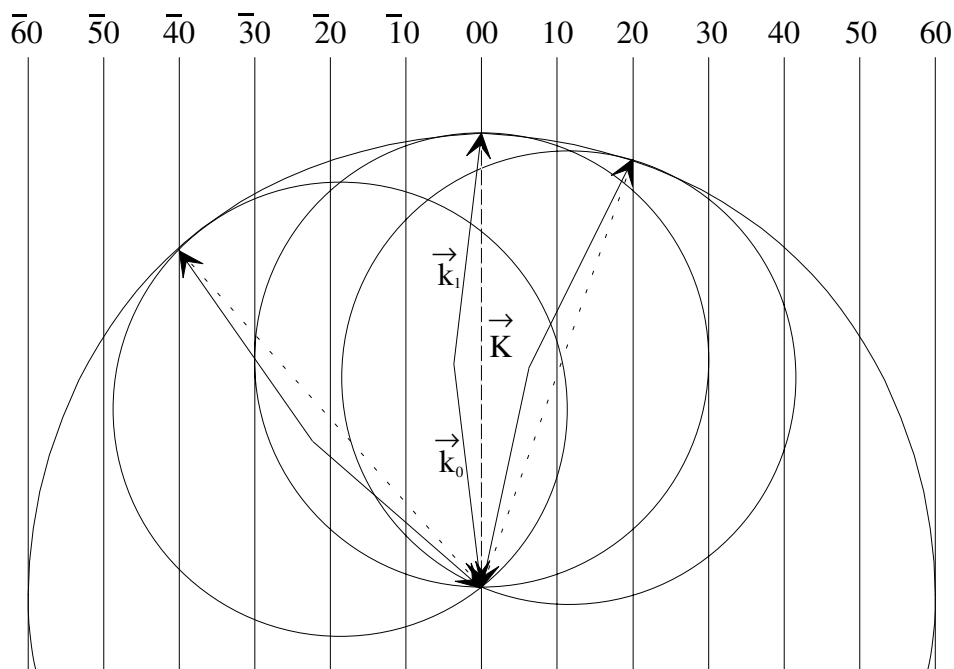


Abb. 4.8: Ewald-Konstruktion für das SPA-LEED

Abschließend soll noch kurz auf die Ermittlung von Realraum-Periodizitäten aus SPA-LEED Bildern eingegangen werden. Die sogenannte Ablenkempfindlichkeit

$$S = \frac{\Delta U}{\Delta k_{\parallel}} \quad (4.3)$$

definiert das Verhältnis der ablesbaren Differenz der Ablenkspannungen (ΔU) zum zugehörigen Abstand im Reziproken Raum [190]. Sie ist proportional zur Quadratwurzel der Elektronenenergie E_p .

In einem Performance-Test des für diese Arbeit verwendeten Geräts betrug ihr Wert

$$S = 1.697 \times 10^{-9} \text{ Vm} \quad (\text{bei } E_P = 95.3 \text{ eV}). \quad (4.4)$$

Als Bestimmungsgleichung erhält man also mit Gleichung (3.23)

$$a = \frac{1.697 \times 10^{-9} \text{ Vm}}{\sqrt{95.3 \text{ eV}}} \cdot \sqrt{E_P} \cdot \frac{2\pi \cdot n}{\Delta U}. \quad (4.5)$$

4.4.3. DATENAUFNAHME

Die Speicherung der Zählrate (cps) erfolgt über einen PC mit einer Burr-Brown AD/DA-Wandlerkarte und der DOS-Software „SPALEED“. Dargestellt werden kann die gemessene Intensität in 1D- oder 2D-Scans, wobei aus letzteren „3D“-Konturplots erstellbar sind. Die Auflösung ist auf maximal 350×350 Punkte beschränkt. Das Signal-Rausch-Verhältnis läßt sich durch Verlängerung der „Gatetime“ (in ms) verbessern. Die Meßzeit ergibt sich aus der Multiplikation von Punkten und Gatetime. Sie liegt für Gesamtscans üblicherweise zwischen 30 Minuten und 60 Minuten. Der Scan-Ausschnitt des Reziproken Raumes ist über die „Scan-Länge“ (in V) variierbar; die maximale Spotdichte ist aber in jedem Fall durch die Schnittpunkte der Ewald-Konstruktion (s.o.) gegeben.

Nachträgliche Manipulation der Daten ermöglicht eine bessere Darstellung intensitätsarmer Aufnahmen. Dazu dient die Skalierung der Zählrate und eine Glättung der Bilder zur Rauschunterdrückung. Da mit dem PC auch eine externe Einstellung der Primärspannung möglich ist, können Reihmessungen (z.B. über Nacht) bei verschiedenen Energien automatisiert werden, was für I/V-Plots enorm hilfreich ist.

Zur Bestimmung der Intensitätsänderung eines Spots läßt sich dessen integrale Zählrate als Funktion der Zeit aufnehmen. Der untersuchte kreisförmige Bereich kann mit dem einstellbaren Radius der Problemstellung angepaßt werden. Mit dieser Technik ist die Adsorbatbildung bei LEED-Messungen in I/t-Plots kontrollierbar.

Abschließend seien die am häufigsten verwendeten Parameter genannt, mit denen die Darstellungen im Kapitel 6 aufgenommen oder nachträglich bearbeitet wurden. Sofern nicht anders angegeben, gelten die Angaben in Tabelle 4.2. Die I/t-Plots wurden mit einem Radius von 5 V um den (00)-Reflex als Zentrum bei 2.25 A Primärstrom aufgenommen.

Primärstrom	2.25 A	Auflösung	350×350 Punkte
Skalierung	1000 cpshigh	Gatetime	15 ms oder 20 ms
	0 cpslow	⇒ Scandauer	31 min oder 41 min
Glättung	ohne		

Tab. 4.2: Meß- und Bearbeitungsparameter der SPA-LEED Ergebnisse

5. VERÖFFENTLICHUNGEN ZUR ADSORPTION VON SO₂

Es gibt mittlerweile recht zahlreiche Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten des SO₂. Diese sind primär motiviert durch die außerordentlichen Probleme, die das Gas als Umweltschadstoff und Katalysatorgift hervorruft.

Im folgenden sollen vorab die allgemeingültigen Aussagen herausgestellt werden, die vor allem durch Messungen mit schwingungsanregenden Methoden wie IR-Spektroskopie und (HR)EELS getroffen werden können. Es sollen ferner kurz die Probleme der Techniken angesprochen werden, die mit beschleunigten Elektronen proben, vor allem AES und LEED. In den nachfolgenden Kapiteln werden die Ergebnisse zu verschiedenen Adsorbat-Systemen zusammengefaßt.

Es gibt nur wenige kleine Moleküle, die in Komplexen zu einer größeren Anzahl von Substraten in gleicher Vielfalt koordinieren wie das SO₂ [67]. Als Strukturklassen konnten 5 verschiedene Geometrien durch Röntgenbeugung nachgewiesen werden (Abb. 5.1).

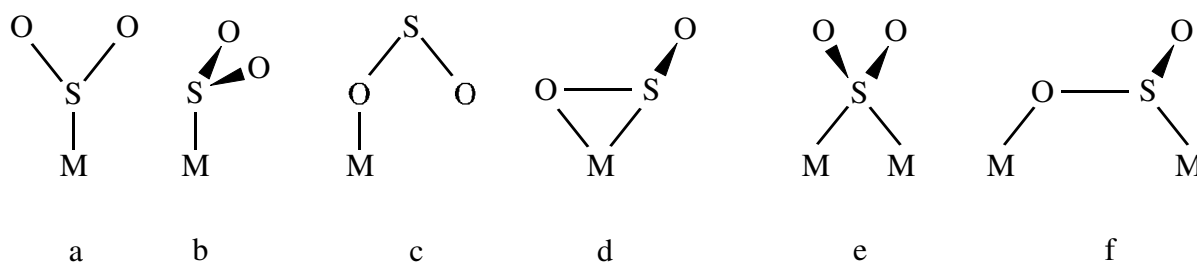


Abb. 5.1: Typische SO₂-Metall-Komplexstrukturen (nach [191]);

a: η^1 -planar; b: η^1 -pyramidal; c: η^1 -O-gebunden; d: η^2 -(S,O)-gebunden; e: η^1 -bridged; f: (S,O)-bridged

Als Komplex-Ligand zeigt das SO₂ seinen amphoteren Charakter. In der η^1 -planar- und der η^2 -Anordnung wirkt es als Lewis-Base. Die Bindung wird durch Wechselwirkung eines Elektronenpaares aus dem 4a₁-Orbital des SO₂ mit einem freien σ -Orbital des Metalls, sowie dessen π -Rückbindung in das 2b₁-Orbital gebildet. Im η^1 -pyramidal Komplex führt eine σ -Donorbindung vom Metall zur Rehybridisierung des S-Atoms zu sp³; der Ligand wirkt als Lewis-Säure. Das SO₂ ist mit seiner unerreichten Zahl an Strukturvarianten eine „Bindungssonde“ für verschiedene Komplexe [68]. Vor allem eignet sich die nicht-destruktive IR-Spektroskopie zur Analyse der

vorliegenden Bindungsarten. Als allgemeine Tendenz gilt für die zu erwartenden Frequenzshifts der Absorptionsbanden verschiedener SO₂-Spezies:

ν_1 (gebunden) < ν_1 (Gas)	Symmetrische Streckschwingung
ν_2 (gebunden) > ν_2 (Gas)	Knickschwingung
ν_3 (gebunden) < ν_3 (Gas)	Asymmetrische Streckschwingung

Dies ist sowohl für koordinativ gebundenes SO₂ als auch für den Festkörper gültig [68, 165]. Es gibt nur wenige Ausnahmen. Je größer die Elektronegativität des Bindungspartners, desto höher die Frequenz. In Extremfällen führt dies zu einem Blaushift der Streckschwingungen, wie es z.B. beim SO₂F₂ zu beobachten ist (ν_1 : 1269 cm⁻¹; ν_3 : 1501 cm⁻¹ [192]). Eine einzelne Bande läßt keine definitive Deutung der vorliegenden Bindung zu, was insbesondere für die Knickschwingung zutrifft, da bisher nur sehr wenige Untersuchungen veröffentlicht wurden.

Ein erstes Kriterium zur Ermittlung der Bindungsart ist die Wellenzahldifferenz der beiden OSO-Streckschwingungen, kurz $\Delta\nu_{\text{Streck}}$ [193]:

$\Delta\nu_{\text{Streck}} > 190 \text{ cm}^{-1}$	Bindung über O (η^1) oder S und O (η^2)
$\Delta\nu_{\text{Streck}} < 190 \text{ cm}^{-1}$	Bindung über S (η^1),

Dieser Unterschied resultiert aus dem Verlust der Symmetrieebene des SO₂ im ersten Fall. Diese Regel konnte auch auf Adsorbate an (Isolator-) Oberflächen erfolgreich angewendet werden [193]. Eine Analyse aller bis dato veröffentlichten Ergebnisse führte zu einem verfeinerten Schema, das in Abbildung 5.2 dargestellt ist [67, 68].

Es gibt folgende Merkmale:

- η^2 ist durch $\Delta\nu_{\text{Streck}} \geq 190 \text{ cm}^{-1}$ und den starken Rotshift am leichtesten zu erkennen; das Vorliegen der ν_1 -Absorptionsbande unterhalb 950 cm⁻¹ ist relativ eindeutig
- η^1 (O-gebunden) mit $\Delta\nu_{\text{Streck}} > 190 \text{ cm}^{-1}$ wurde bisher nur beim SbF₅ gefunden [193, 194]
- η^1 (S-gebunden) mit $\Delta\nu_{\text{Streck}} < 190 \text{ cm}^{-1}$ liegt bei der großen Mehrzahl vor; es gibt 3 Arten dieser Struktur, für die einige allgemeine Regeln in Metall-Komplexen gefunden werden konnten (Tab. 5.1)

	η^1 -pyramidal	η^1 -(co)planar	η^1 -bridged
Bandenlage	mittlerer Bereich	hochfrequent	mittlerer Bereich
Bindungsstärke	reversibel	irreversibel	(zu wenig Daten)
Bindungsabstand	groß (235-250 pm)	klein (200-210 pm)	(zu wenig Daten)
Säure/Base-Verhalten	Lewis-Säure	Lewis-Base	(zu wenig Daten)
Sulfatbildung mit H ₂ O	leicht	nicht möglich	nicht möglich

Tab. 5.1: Typische Eigenschaften S-gebundener η^1 -Strukturen in Metall-Komplexen [67]

Die Anwendbarkeit geht verloren, wenn eine sehr schwache Bindung zum Substrat vorliegt. Die Frequenzshifts sind dann sehr gering, die Banden liegen um 1330 cm⁻¹ bzw. 1150 cm⁻¹ und $\Delta\nu_{\text{Streck}}$ ist nahe 190 cm⁻¹.

Kommt es zu einer Reaktion an der Oberfläche, so müssen zur Identifikation der Produkte die typischen Banden der höheren Schwefeloxide bekannt sein (Tab. 5.2).

	ν_1 [cm ⁻¹]	ν_2 [cm ⁻¹]	ν_3 [cm ⁻¹]	ν_4 [cm ⁻¹]	Symmetrie
SO ₃ (Gas) [195]	1069	652	1330	532	D _{3h}
SO ₃ ²⁻ (frei) [196]	961	633	1010	496	C _{3v}
SO ₄ ²⁻ (frei) [195]	981	451	1104	613	T _d
η^2 -SO ₄ [197]	850-1000 (m)	440-550 (w)	1200-1300 (s)	600-670 (s)	C _{2v}
η^3 -SO ₄ [197]	750-900 (m)	—	1250-1350 (s)	600-670 (s)	C _{3v}

Tab 5.2: Schwingungsfrequenzen höherer Schwefeloxide

Es soll noch kurz auf die Spektroskopie mit beschleunigten Elektronen eingegangen werden (AES, LEED). Bei ihrer Anwendung hat sich in vielen Experimenten gezeigt, daß diese Methoden auf SO₂-Adsorbate sehr destruktiv wirken. So führte AES auf verschiedenen Metall-Oberflächen zur Dissoziation [66, 198, 199] oder auch Desorption [198]. Im LEED-Elektronenstrahl zeigten sich ganz ähnliche Effekte [63, 64, 200, 201], so daß recht wenige Ergebnisse vorliegen. Diese Methoden bergen also immer die Gefahr der Beeinflussung oder Zerstörung des Adsorbats.

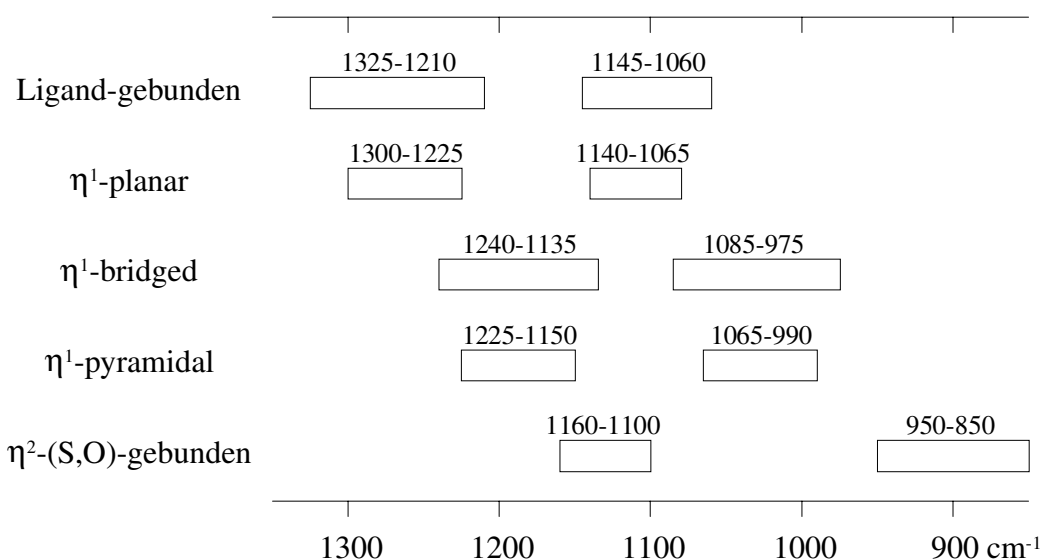


Abb. 5.2: Charakteristische Bandenlagen von SO₂ Koordinationsgeometrien

5.1. ADSORBATE AN METALLEN

Es gibt zu diesem Thema sehr viele Veröffentlichungen, die auch definierte Einkristall-Oberflächen behandeln. Im Mittelpunkt stehen meist die Edelmetalle, um die Ursache der Blockierung von Katalysatoren aufzufinden.

Auf polykristallinem Ag bildet sich bei Raumtemperatur Sulfit und etwas Sulfat [202]. Bei höherer Temperatur erfolgt Zerfall in Sulfid und atomaren Sauerstoff [66, 203]. Auf den drei einfachen Einkristall-Oberflächen liegt bei 100 K immer molekulare Adsorption in 2 Phasen vor. An Ag(100) konnte im LEED eine $(3\sqrt{2}\times 2\sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur der Phase 1 und eine (3×1) -Struktur für die Koadsorption beider Phasen gefunden werden [204, 205]. Auf Ag(110) wurde die Struktur mittels HREELS [206, 207] und polarisationsabhängiger NEXAFS [208] genauer bestimmt und in [209] rechnerisch ermittelt. In erster Schicht ist das SO₂ η¹-planar über das S-Atom gebunden; der Azimutwinkel liegt entlang der [001]-Achse. In der darüberliegenden Schicht ist er um 55° gegen diese Kristallrichtung gedreht. LEED zeigte im ersten Fall eine (2×1) -, für beide Schichten gemeinsam eine (1×1) -Struktur [200]. Bei erhöhter Temperatur bildet sich in Gegenwart von Sauerstoff zunächst Sulfit, später Sulfat [210].

In der Monolage an Pd(100) bzw. an Pt(111) bei 100 K zeigt sich jeweils eine η²-bridged-Anordnung, gebunden über S und O [191, 199]. Den strukturellen Unterschied zum η¹-planaren Ag(110)-Adsorbat sieht man mittels EELS an der beim Pd detektierbaren asymmetrischen

Streckschwingung ν_3 . Diese Mode ist am Ag wegen der auf Metallen gültigen Auswahlregeln [10] nicht anregbar, da hier die O–O-Achse und damit das Übergangsdipolmoment der ν_3 parallel zur Oberfläche ausgerichtet ist. Auf Pt(111) war kein LEED-Bild erhältlich [62]. Bei erhöhter Temperatur erfolgt Dissoziation des SO₂ [62, 211]. Auf Pd(100) bildet sich SO₄, das oberhalb 450 K dissoziiert [197].

An polykristallinem Zn, Cd und Cu [212], Ni [213, 214], Fe [215] und W [216] ist bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur Dissoziation und Sulfatbildung zu beobachten.

Die Ni(100)- und Ni(111)-Submonolage zeigen eine η^1 -bridged-Anordnung mit Bindung über das S-Atom im Abstand von 217 pm zur Oberfläche, wobei im Gegensatz zu allen bisherigen Strukturen die Molekülebene parallel zur Oberfläche liegen soll [217]. Das Ni(110)-Adsorbat zeigt im LEED eine $c(2 \times 2)$ -Struktur. Die Bindung ist wiederum η^1 -bridged, die Molekülebene aber senkrecht angeordnet [201].

Nach Modellrechnungen zur Adsorptionswärme an Metallen liegt stets eine η^2 -bridged Anordnung vor mit Bindung des SO₂ über die beiden O-Atome [218]. Es soll damit das im einleitenden Kapitel eingeführte System der Strukturanalyse durch die IR-Bandenlagen in Frage gestellt sein. Die vielen Widersprüche der experimentellen Ergebnisse werden u.a. mit den angewandten destruktiven Methoden (AES, LEED) begründet.

5.2. ADSORBATE AN METALLOXIDEN

Im Mittelpunkt der Untersuchungen dieser Adsorbate steht meist die Aufklärung der Elementarprozesse in der heterogenen SO₂-Retention aus Industrieabgasen oder bei der Blockierung oxidischer Katalysatoren.

Bei Raumtemperatur zeigen sich am MgO-Pulver neben einem Physisorbat 3 chemisorbierte Spezies [219]. Ein zunächst η^1 -planar über sein S-Atom an den Oberflächen-Sauerstoff gebundenes SO₂ reagiert unter Extraktion des O-Atoms zu ebenem Sulfit (η^2 -bridged) und dann zum η^1 -Sulfit (pyramidal), gebunden über S an das Mg²⁺-Ion [153]. Im Gegensatz zum CaO bildet sich Sulfat erst bei erhöhten Temperaturen und diffundiert dann in den Festkörper [220]. Durch Elektroneneinfang unter UV-Licht bildet sich aktiviertes (blaues) MgO, auf dem mittels EPR die Bildung des SO₂⁻-Radikals auf Defektplätzen nachgewiesen wurde [221]. Dieses wird als Intermediat bei der Oxidation und Reduktion am MgO vermutet.

Berechnungen zur MgO(100)-Oberfläche zeigen, daß das SO₂ bei tiefen Temperaturen auf Terrassenplätzen über seine beiden O-Atome η^2 -bridged an zwei Mg²⁺-Ionen physisorbiert [56]. Das S-Atom befindet sich 309.2 pm über der Oberfläche. Die C₂-Achse ist senkrecht zur Oberfläche orientiert, die Molekül-Ebene liegt entlang der [011]-Kristallrichtung. Der molekulare Winkel ist gegenüber dem Gaswert leicht verkleinert (117°), der S–O-Abstand etwas vergrößert (141.2 pm). Auf MgO-Stufen sind demgegenüber durch Bindung des S-Atoms an ein O-Atom der Oberfläche zwei verschieden orientierte Sulfit-Spezies stabil. Die Symmetrieachse des weniger stark gebundenen Moleküls ($E_{\text{Ad}} = 77 \text{ kJ/mol}$) ist parallel zur Stufenkante ausgerichtet, seine Ebene fast senkrecht. Der S–O-Abstand zur Oberfläche beträgt 172.1 pm, der im Molekül 145.3 pm (OSO-Winkel 110°). Bei der zweiten Spezies ($E_{\text{Ad}} = 151 \text{ kJ/mol}$) liegen Molekül-Achse und -Ebene nahezu senkrecht zur Stufenkante im Abstand von 168.4 pm. Der intramolekulare Winkel beträgt 118°, der S–O-Abstand 146.6 pm. Die Unterscheidung zwischen Physi- und Chemisorbat sollte anhand der angegebenen Frequenzshifts im IR möglich sein (s. Kap. 5.4).

Auf CaO-Pulver chemisorbiert SO₂ bei Raumtemperatur und bildet pyramidales Sulfit; dieses ist mit seinem S-Atom η^1 -bridged an zwei Ca²⁺-Ionen gebunden [152]. Daneben wird auch Sulfat gefunden [222] mit einer Gesamt-Schichtstärke von ca. 700 pm [223]. Beim Heizen in Gegenwart von O₂ entsteht mikrokristallines CaSO₄ [152]. Auch auf der definierten Ca(100)-Oberfläche (CaO kristallisiert NaCl-isotyp) konnte Sulfat bei Raumtemperatur nachgewiesen werden [54]. Eine Vorbelegung durch metallische Adatome (Fe, Na) fördert die SO₄-Bildung, wobei das Fe Adsorptionsplätze blockiert, während das SO₂ anscheinend durch die Natrium-Schicht hindurchdiffundieren kann [55].

Auch bei den Übergangsmetalloxiden zeigt sich bei Raumtemperatur ein recht unterschiedliches Verhalten. Auf CuO-Pulver liegt neben chemisorbiertem SO₂ Oberflächen-Sulfat und -Sulfit vor, welches beim Heizen in festes Sulfat übergeht [58]. Auf einer NiO(100) UHV-Spaltfläche wurde nur molekular adsorbiertes SO₂ detektiert [224], während es auf den Defektplätzen einer Luftspaltfläche zu einem geringen Anteil auch zur Dissoziation kam [225]. Nach Berechnungen zur Struktur auf einem (NiO)₂₁-Cluster sollte eine η^1 -planare Anordnung durch Bindung des S-Atoms zum Ni²⁺-Ion mit einem Ni–S-Abstand von 205 pm vorliegen [60]. Es liegt netto ein Übertrag von 0.3 Elementarladungen vom Schwefel- zum Nickel-Atom vor, d.h. SO₂ zeigt sich in Übereinstimmung mit den Angaben in Tabelle 5.1 als Lewis-Base.

Polarisationsabhängige NEXAFS-Messungen erlaubten die schrittweise Aufdeckung der Reaktion auf einer TiO₂(110)-Oberfläche. Bei 100 K chemisorbiert SO₂ η^1 -planar über eine S–Ti-

Bindung. Die Molekülebene liegt entlang der $[1\bar{1}0]$ -Kristallrichtung [226]. Beim langsamen Erwärmen entsteht intermediär durch „Hüpfen“ des SO₂ auf ein O-Atom einer sogenannten ‘Raised Row’ (ebenes) Sulfit [227], das bis Raumtemperatur unter Einbeziehen eines weiteren Atoms der Raised Row zu Sulfat reagiert. An Ti³⁺-Defekten entsteht durch dessen Oxidation auch das Sulfid [228-230].

Die Oxide der Korund-Struktur zeigen große Unterschiede; das SO₂ adsorbiert mit Haftwahrscheinlichkeiten zwischen 10⁻⁶ (α -Fe₂O₃ [231]) und 1 (Ti₂O₃ [232]). Während es auf der $(10\bar{1}2)$ -Oberfläche des Halbleiters Ti₂O₃ sehr rasch zur Dissoziation zu Sulfid kommt [232], bleibt diese Reaktion beim V₂O₃ aus [233]. Auf α -Fe₂O₃(0001) bildet sich unter Bindung zweier O-Atome der Oberfläche langsam Sulfat [234].

Beim Aluminiumoxid steht meist der wichtige Claus-Prozeß zur Schwefel-Gewinnung bzw. SO₂-Beseitigung im Vordergrund. Am häufigsten dient die Schwingungsspektroskopie als Nachweis der vorliegenden Spezies. Auf den pulverförmigen Proben zeigen sich bei Raumtemperatur neben physisorbiertem SO₂ [235], das auf sauren Oberflächenplätzen gebunden ist, 4 chemisorbierte Spezies. Eine davon ist auf basischen Plätzen gebundenes Sulfit [236]. Daneben existieren Bindungen von molekularem SO₂ an O-Atomen, auf Al-Clustern und auf Al-Ionen der Oberfläche [237]. Bei höheren Temperaturen entsteht Hydrogensulfit [238], dessen Menge direkt von der OH-Konzentration an der Oberfläche abhängt [239, 240]. Bei 600°C konnte eine Bindung über das S-Atom nachgewiesen werden [241]; es soll sich ohne O₂-Spuren allerdings kein Sulfat bilden [242]. Kristallines Al₂(SO₄)₃ entsteht erst bei wesentlich höheren Temperaturen [243].

Neben der IR-Spektroskopie werden auch die EPR- oder ESR-Methoden angewandt, da das Radikal SO₂⁻ als reaktives Intermediat vermutet wird [244]. Dessen Anteil liegt bei 0.1-1% [245], wird wahrscheinlich aus chemisorbiertem SO₂ gebildet [246] und ist mindestens bis 350°C stabil [247].

5.3. ADSORBATE AN ALKALIMETALL-HALOGENIDEN

Die Anzahl bisheriger Veröffentlichungen zu diesem Thema ist recht gering. Auf CsCl-Pulver zeigen sich bei 195 K die äußeren Moden zweier adsorbierter Spezies bei 220 cm⁻¹ (I; 0.1 Torr) und 308 cm⁻¹ (II; 1 Torr); sie werden Adsorptionen auf unterschiedlichen Gitterplätzen zugeordnet [248]. Höher aufgelöste Spektren, aufgenommen in der Arbeitsgruppe Heidberg [70, 72],

weisen eine reversible Phasenumwandlung bei 205 K nach. Oberhalb dieser Temperatur liegt ein Physisorbat I mit dieser Spektrallinie bei 302 cm⁻¹ vor. Nach einer Normalkoordinaten-Analyse von Singh [71] ist die chemisorbierte Spezies I η¹-planar an ein Chlorid-Ion der Oberfläche gebunden, was durch UV-Messungen gestützt werden konnte. Erst bei erhöhter Temperatur und ca. 0.15 mbar wandelt sich dieses Adsorbat in obige Spezies II (305 cm⁻¹) um. Bemerkenswert sind die sehr großen Rotshifts der SO₂-Banden, die für die ν₃ -58 cm⁻¹ (i), -65 cm⁻¹ (I) bzw. -103 cm⁻¹ (II) betragen. Erstmals wurden auch die Fundamentalschwingungen des ³⁴S-Isotops in einem Adsorbat aufgelöst. Die Banden liegen für die Spezies I bei 1283 cm⁻¹ (ν₃), 1136 cm⁻¹ (ν₁), 536 cm⁻¹ (ν₂) und 215 cm⁻¹ (äußere Mode).

Auf NaCl(100) und KCl(100) sollte ein einzelnes SO₂-Molekül über seine O-Atome senkrecht zur Oberfläche an das Kation gebunden sein [249]. Der Abstand beträgt auf NaCl(100) 324 pm und 339 pm auf KCl(100). Neuere Rechnungen zeigen für die NaCl(100)-Oberfläche eine η²-bridged-Geometrie mit senkrechter C₂-Achse, bei der die O-Atome über den Kationen angeordnet sind [250]. Der Molekülschwerpunkt liegt 303 pm über der Oberfläche. Im gleichen Artikel sind erste Untersuchungen zur Wechselwirkung von SO₂ mit einer NaCl(100)-Luftspaltfläche mittels polarisationsabhängiger FTIR-Spektroskopie veröffentlicht. Bei 106 K zeigte sich ein druckabhängiger Phasenübergang, der allerdings nicht völlig reversibel verlief, sondern eine ausgeprägte Hysterese aufwies. In der Phase I (p(SO₂) = 5×10⁻⁹ mbar) wurden 8 Banden für die ν₃ und eine ähnliche Zahl für die ν₁ detektiert. Die Banden mit Halbwertsbreiten (FWHM) von ca. 1 cm⁻¹ liegen jeweils über diffusem Untergrund (FWHM 30 cm⁻¹). Bei etwa 2×10⁻⁸ mbar bildet sich die Phase II, die in den Bereichen beider Streckschwingungen an 3 Spektrallinien (FWHM ≤1 cm⁻¹) erkennbar ist. Das Gesamtintegral dieser Absorptionen, zusammen mit dem wiederum vorhandenen Untergrund wird der Sättigungsbelegung (Θ ≡ 1.0) zugeordnet. Die Belegung der Phase I ist dann Θ = 0.90 und im Phasenübergang Θ = 0.98. Es wird bei beiden Phasen Inselwachstum angenommen, so daß jede der scharfen Banden unterschiedlichen SO₂-Spezies in der Elementarzelle entstammt. Gegen Adsorption auf verschiedenen Oberflächenplätzen spricht die gleichmäßige Intensitätszunahme der Peaks. Für die Phase II wird aus der Summe der integralen Absorptionen der scharfen Banden und des diffusen Untergrunds ein mittlerer Neigungswinkel zur Oberflächen-Normalen von 73° ±6° (C₂-Achse) bzw. 52° ±3° (O-O-Achse) bestimmt. Unter Berücksichtigung dieser Winkel und des Absorptionsquerschnitts von gasförmigem SO₂ wird errechnet, daß in der Sättigungsphase 1 SO₂-Molekül pro Na⁺Cl⁻-Ionenpaar gebunden ist.

5.4. ZUSAMMENFASSENDER ÜBERBLICK

Abschließend sollen grundlegende Tendenzen aller oben angegebenen Adsorbate sowie einige typische Größen, die diese Systeme charakterisieren, vergleichend gegenübergestellt werden. In Tabelle 5.3 sind experimentell und theoretisch bestimmte Adsorptions- bzw. Desorptionsenergien angegeben.

Reines SO₂			
ΔH_{Verd}	24.95 (am Smp.) [154]	ΔH_{Subl}	37.30 (bei 0 K) [251]
Adsorption an Metallen			
Ag(100)	40; 70 (2 Phasen) [205]	Rh(110)	225 [252]
Ag(110)	41 (2. Schicht) 52; 64 (1. Schicht) [253]	Cu(111)	37 (2. Schicht); 62 (1. Schicht) [64]; 125 (Defekte) [254]
Pd(100)	59; 66; 116; 140 (4 Phasen) [197, 199]	Pt(110)	225 [252]
Pd(111)	60 [63]	Pt(111)	58 [61]
Adsorption an Alkalimetall-Halogeniden			
NaCl(Pulver)	26-40 [255]	KCl(Pulver)	28.9 [249]
	29.9 [249]		
Berechnungen zur Adsorption an Isolatoren			
NaCl(100)	27.4 [249]	KCl(100)	25.0 [249]
	21.6 [250]		
MgO(100)	44 (Terrasse) 77; 151 (Stufe) [56]	NiO(100)	256 (auf Ni ²⁺) [60]

Tab. 5.3: Adsorptions- bzw. Desorptionsenergien verschiedener Adsorbate (in kJ/mol)

Die Anfangshafkoeffizienten der Adsorption liegen bei Metallen meist um 1.0 [64, 256], während sie auf Oxiden um Größenordnungen differieren (z.B.: 1 auf Ti₂O₃ [232]; 0.4 auf CaO(100) [54]; 10⁻⁵ auf NiO(100) [225]). Es ist bemerkenswert, daß als desorbierende Spezies in allen Experimenten ausschließlich SO₂ detektiert wurde, unabhängig von der im Adsorbat vorliegenden SO_x-Struktur. Im Falle von Metallen als Adsorbens konnte die Ursache in einer

Berechnung der Stabilität verschiedener Schwefel-Oxide an Einkristall-Oberflächen gefunden werden [218]. Demnach ist der Zerfall in SO₂ und atomaren Sauerstoff immer vor der Desorption als SO₃ bevorzugt.

Eine Übersicht typischer Schwingungsfrequenzen von physi- und chemisorbiertem SO₂ zeigt Tabelle 5.4.

	ν_3 [cm ⁻¹]	ν_1 [cm ⁻¹]	ν_2 [cm ⁻¹]	$\nu_{\text{Äußere Mode}}$ [cm ⁻¹]	
Ag(110)	1320	1145	530		Physisorption [253]
		985	505	210	Chemisorption [206]
Pd(100)	1275	1080	535	300	Chemisorption [199]
Pt(111)	1252	940	540	266	Chemisorption [191]
MgO(Pulver)	1336	1149			Physisorption [153]
	1323	1140			Chemisorption [153]
MgO(100) (berechnet)	1335	1150	546		Physisorption [56]
	1084	952	625; 551		Chemisorption [56]
CaO(Pulver)	1344	1150			Physisorption [152]
CuO(Pulver)	1360				Chemisorption [58]
Al ₂ O ₃ (Pulver)	1334	1148			Physisorption [237]
	1322	1140			Chemisorption [237]
CsCl(Film)	1304	1135	526	302	Physisorption [72]
	1297	1143	541	215	Chemisorption [72]
	1259	1119	537	305	Chemisorption [72]

Tab. 5.4: Schwingungsfrequenzen von adsorbiertem SO₂

Die Absorption der ν_3 von Sulfit-Spezies wird auf Oxiden meist im Bereich 1090-950 cm⁻¹ gefunden, die der ν_1 bei 960-920 cm⁻¹. In den Veröffentlichungen weichen die Zuordnungen von Spektrallinien zu Sulfat-Banden extrem voneinander ab und sind teilweise widersprüchlich.

Bei der Anwendung der zu Beginn des Kapitels 5 angegebenen Charakteristika auf die Adsorbate erweist sich vor allem die Frequenzdifferenz der Streckschwingungen ($\Delta\nu_{\text{Streck}}$) als sehr

aussagekräftig. Die auf diese Weise erhaltene Bindungsart stimmt in vielen Fällen mit der über andere Methoden ermittelten überein.

So konnten auf Ag(110) NEXAFS-Daten die Vermutung einer η^1 -Anordnung über das S-Atom bestätigen [206]. Eine Berechnung wies zudem einen Ladungsübertrag zum SO₂ nach (vgl. Tab. 5.1). Auf Pd(100) [199] und Pt(111) [191] konnte die Absorption der ν_3 detektiert werden, so daß eine η^2 -Bindung (über S und O) vorliegen sollte; die Frequenzdifferenzen (195 cm⁻¹ bzw. 312 cm⁻¹) unterstützen die Vermutung.

Auch beim CsCl [72] korreliert die theoretisch bestimmte η^1 -planare Anordnung der chemisorbierten Phase I sehr gut mit dem Wert $\Delta\nu_{\text{Streck}} = 154 \text{ cm}^{-1}$ (s. Tab. 5.4). Dieses System ist ein erstes Beispiel für die Anwendbarkeit der Bandencharakteristika aus Abbildung 5.2 auf Isolator-Oberflächen.

6. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Vorab einige kurze Anmerkungen zu den in den nachfolgenden Kapiteln verwendeten Begriffen und Abkürzungen. Die Gaszugabe erfolgte bei den Adsorptionsexperimenten stets integral, d.h. bei geöffneter IZ direkt in den Rezipienten. Die Dosierung ist in Langmuir ($1 \text{ L} = 1 \times 10^{-6} \text{ Torr}\cdot\text{s}$) angegeben. Bei der Diskussion werden die Abkürzungen FWHM für die Halbwertsbreiten und Monolage (ML) für eine Sättigungsbelegung verwendet.

Sofern nicht anders angegeben, wurde die IR-Spektroskopie mit den in Tabelle 4.1 aufgeführten Parametern unter einem Einfallswinkel α von 45° durchgeführt. Die LEED-Messungen wurden mit den Einstellungen der Tabelle 4.2 bei senkrechter Inzidenz des Elektronenstrahls aufgenommen, falls nicht gesondert vermerkt.

6.1. UNTERSUCHUNGEN AM CSF

6.1.1. BISHERIGE VERÖFFENTLICHUNGEN

Neben den Untersuchungen an der reinen Oberfläche des CsF, die bereits in Kapitel 2.1.1.5 aufgeführt sind, gibt es einige wenige Veröffentlichungen zu Adsorbaten.

Eine IR-spektroskopische Messung der Adsorption von HCl auf pulverförmigen Alkalimetall-Fluoriden im Hochvakuum zeigte, daß sich in einer Oberflächen-Reaktion FHF^- -Ionen bilden, die in Inseln aufwachsen [257]. Der Rotshift der ν_3 des Ions und der Blaushift der äußeren Mode des Adsorbats waren um so ausgeprägter, je größer das Kation, woraus man schließen konnte, daß innerhalb der untersuchten Gruppe die Bindung zum CsF am stärksten ist. Um Erkenntnisse zur Wirkungsweise des CsF in der heterogenen Katalyse zu gewinnen, wurde von Winfield et al. beispielhaft die Komplexbildungsreaktion des SF_4 an CsF-Pulver analysiert [120, 122, 127]. Es stellte sich heraus, daß eine reine Oberflächen-Reaktion vorliegt. Das Gas wird an den Fluorid-Ionen adsorbiert. Zum Teil werden sowohl an der Oberfläche als auch im Festkörper SF_5^- -Ionen gebildet [126]. In einer theoretischen Arbeit konnte die freie Hydratationsenergie der Oberflächen aller Alkalimetall-Halogenide berechnet werden [106]. Mit 235.31 kJ/mol ist der Wert beim CsF am höchsten (s. Kap. 2.1.1.4).

6.1.2. PROBENPRÄPARATION

Die CsF-Einkristalle (Reinheit 99.999%) wurden in Blöcken mit 20×20 mm² Stirnflächen und einer Länge von 30-40 mm kommerziell erworben (Kristallhandel Kelpin; Leimen). Wegen ihrer enormen Hygroskopie mußten sie unter Argon in einer Glove-Box aufbewahrt werden, da sie an Luft innerhalb weniger Sekunden milchig-trüb anliefen. In kürzester Zeit befand sich ein Wasserfilm auf der Oberfläche, der nach 1-2 Minuten zu tropfen begann.

Die Vorbereitung der Kristalle für den Einbau in den Probenhalter des Pumpstands 1 (s. Kap. 4.1.1) war in einer Ar-Box möglich. Dazu mußten neben einem Exsikkator zum späteren Transport der Probe ein Spaltmesser, ein Hammer (kein Holzgriff, um Wasserspuren zu vermeiden) und ein kleines Rohrgestell aus Aluminium eingeschleust werden. Letzteres war eigens angefertigt worden und trug zur stabilen Halterung des Kristalls beim Spaltvorgang bei. Von der Probe wurde nun parallel zu den Stirnflächen eine ca. 10 mm breite Scheibe abgetrennt. Diese konnte im Exsikkator, d.h. in Argon-Atmosphäre, zum Labor transportiert werden, ohne daß sichtbare Veränderungen durch Wasseradsorption auftraten. Nach Öffnen des Exsikkators wurde die Probe unter einem provisorisch errichteten Stickstoffzelt schnellstmöglich in dem Probenhalter befestigt. Sofort wurde der gesamte Manipulator auf den Rezipienten gesetzt, der Flansch angeschraubt und möglichst gleichzeitig die Turbomolekularpumpe angestellt. Der Kristall sollte innerhalb 2-3 Minuten unter Feinvakuum sein, um größere Zerstörungen der Probe durch Kondenswasser zu minimieren. Der durch den unvermeidbaren, dicken Wasserfilm zunächst noch klar erscheinende Kristall wurde bei Erreichen des Hochvakuum-Bereichs nach Abdampfen der Feuchtigkeit sehr trüb. Durch das spätere Spalten im UHV konnten die zerstörten Bereiche vollständig beseitigt und wieder klare Oberflächen hergestellt werden.

Da man die Substrate vor Einbau in den Probenhalter des Pumpstands 1 um 90° kippen muß, werden sie im UHV längs der Seitenflächen des Einkristall-Blocks gespalten. Weil die kristallografische Analyse unter Schutzgas nicht möglich war, bezog sich die vom Hersteller angegebene Ausrichtung (100) lediglich auf die beiden Stirnflächen; die gesägten Seiten wiesen zufällige Orientierung auf. Die UHV-Spaltflächen verliefen somit in nicht vorhersagbaren Richtungen durch den Kristall. Nachteilig war neben dem großen Materialverbrauch, daß auf jeder Seite des Probenhalters nur eine Spaltung möglich war. Bei anderen Proben (z.B. MgO) sind meist drei frische Oberflächen erzeugbar. Für die IR-Transmissionsmessungen konnten dank der guten Spaltbarkeit des CsF dennoch die zwei notwendigen planparallelen Oberflächen erhalten werden.

Um nach Beendigung der Versuche eine restlose Entfernung der CsF-Bruchstücke aus dem Rezipienten zu ermöglichen, befand sich unterhalb der Probe ein eigens konstruierter Auffangbehälter.

Zwischen den Messungen wurden Ausheiztemperaturen zwischen 160°C und 200°C gewählt. Die Temperaturbestimmung erfolgte über 2 Thermoelemente am Probenhalter. Auf die Befestigung eines weiteren Thermoelements direkt an der Probe mußte verzichtet werden, da dies beim Einbau zu viel Zeit in Anspruch genommen hätte.

6.1.3. DIE REINE CSF(100)-OBERFLÄCHE

Zu den optischen Eigenschaften sind wegen der experimentellen Schwierigkeiten kaum Daten veröffentlicht. Von einem Hersteller der Einkristalle war zu erfahren, daß das Material auf seinen Brechungsindex bei 390 nm ($n = 1.48$) getestet wird, da dies die Wellenlänge der Szintillations-emission des CsF ist. Eine Transmissionskurve war nicht verfügbar: „A crystal placed in our spectrometer would degrade faster than the instrument could produce a transmission curve“ (Mitteilung des Herstellers). Zu Beginn der IR-Experimente wurde daher zunächst eine solche Kurve aufgenommen (Abb. 2.4).

Die Morphologie der Einkristall-Oberfläche war bisher lediglich durch HAS untersucht worden ([117]; s. Kap. 2.1.1.5). Zur Kontrolle der Oberflächen-Struktur wurden für diese Arbeit erste LEED-Bilder an der reinen UHV-Spaltfläche aufgenommen.

Als Beschleunigungsspannungen wurden nach Gleichung (3.44) berechnete Werte eingestellt. Direkt nach der Spaltung waren durch eine (negative) Aufladung der Oberfläche keine Beugungsmuster erhältlich; dies änderte sich jedoch nach Tempern der Probe über Nacht. Am NaCl ist eine solche Ladungstrennung direkt nach dem Spalten an Luft experimentell nachgewiesen worden [138]. Ein weiterer Hinweis ergibt sich aus der Tatsache, daß kleinere Bruchstücke zunächst am CsF hafteten, die nur durch leichte Erschütterungen des Kryostaten zu beseitigen waren.

Einige Beugungsmuster, aufgenommen bei 80 K, sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Aus den Spotabständen konnte nach Gleichung (4.5) eine mittlere Gitterkonstante von 603 pm errechnet werden, welche gut mit dem Literaturwert (601 pm) übereinstimmt. Es lag somit reines CsF an der Oberfläche vor.

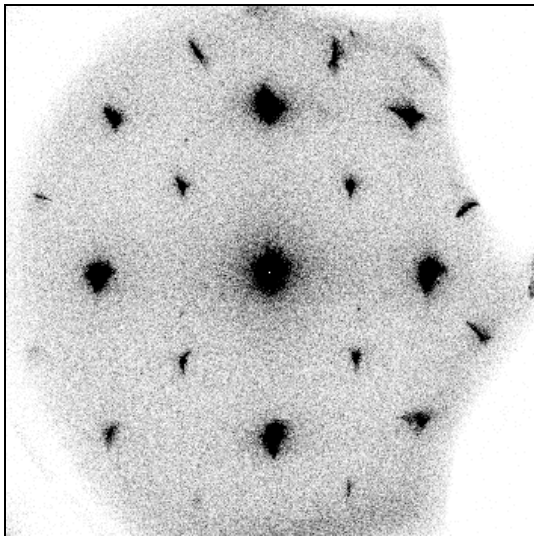
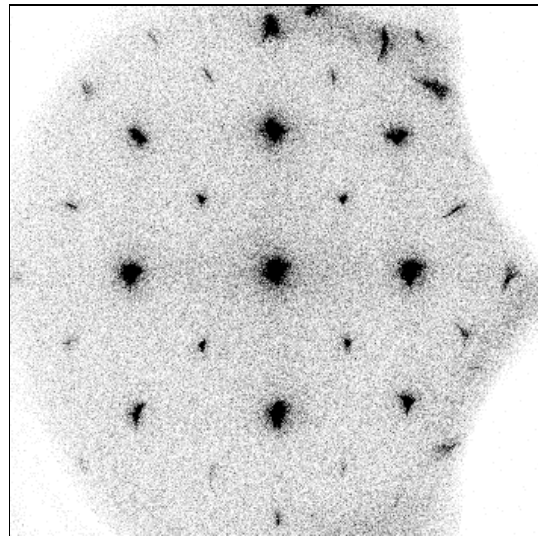
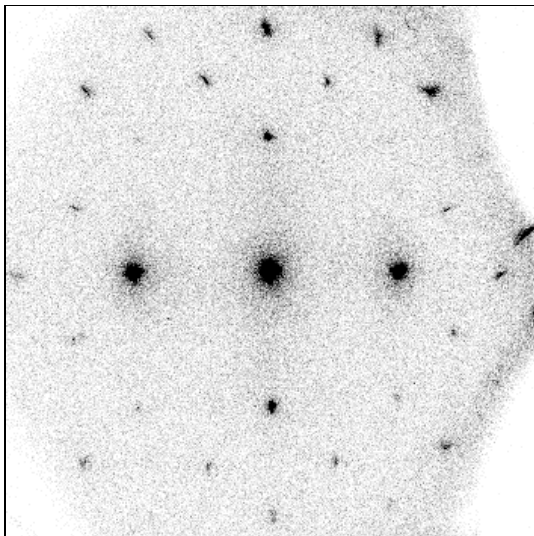
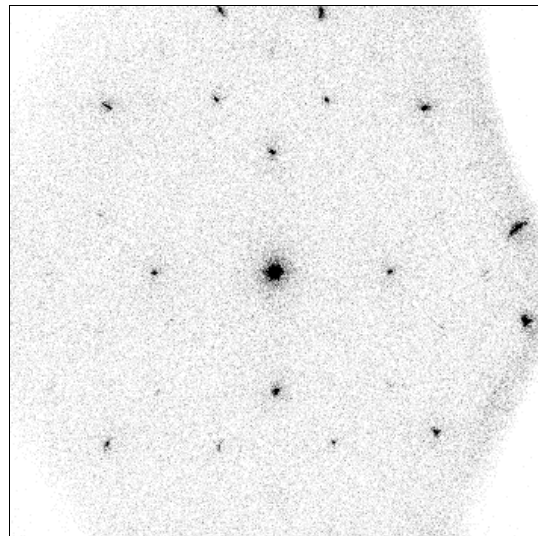
**61 eV** (Länge: 90 V; Scandauer: 41')**100 eV** (Länge: 140 V; Scandauer: 31')**144 eV** (Länge: 180 V; Scandauer: 31')**197 eV** (Länge: 240 V; Scandauer: 31')

Abb. 6.1: LEED-Aufnahmen der reinen CsF(100)-UHV-Spaltfläche bei 80 K, aufgenommen nach Temperung bei 160°C über Nacht; (Druck: 1×10^{-10} mbar)

Zur Auftragung eines I/V-Plots wurden zwischen 48 eV und 202 eV Messungen im Bereich des (00)-Spots durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Kapitel 6.1.5.6 diskutiert. Die gemessenen Primary-Bragg-Peaks dieses Bereichs liegen bei 57 eV, 95 eV, 140 eV und 194 eV. Das Nebenmaximum bei 88 eV ist auf Vielfachstreuung zurückzuführen. Die mittlere Stufenhöhe der UHV-Spaltfläche ist einatomar, die durchschnittliche Terrassenweite in der [010]-Kristallrichtung etwa 230 Å.

6.1.4. DAS ADSORBAT CO₂-CsF(100)

Da über das Adsorptionsverhalten am CsF bisher sehr wenig bekannt war, sollten vor Beginn der Experimente zur Wechselwirkung mit dem SO₂ einige grundlegende Charakteristika des Adsorbens geklärt werden. Als Testadsorptiv bietet sich das CO₂ an, da es weitreichende Erfahrungen zu dessen Adsorptionsverhalten gibt. So wurden in der Arbeitsgruppe Heidberg intensive Studien zur Adsorption am NaCl(100) [13, 16, 19, 23-28] und am MgO(100) [41-45] durchgeführt. Es stellte sich u.a. heraus, daß sich adsorbiertes CO₂ hervorragend eignet, um Aussagen über die Qualität einer Einkristall-Oberfläche treffen zu können. Linienbreite und Intensität der Absorption sind für die oben genannten Substrate eindeutige Kriterien. Am Ende dieses Kapitels folgt daher ein Vergleich der Ergebnisse am CsF mit den am NaCl und MgO gewonnenen Erkenntnissen.

6.1.4.1. FTIR-Spektroskopie an der Monolage bei 80 K

Die FTIR-Untersuchungen wurden im Pumpstand 1 an zwei verschiedenen UHV-Spaltflächen durchgeführt. Die gewählten Einstellungen sind Tabelle 4.1 zu entnehmen.

Das Aufwuchsverhalten von CO₂ auf CsF(100) bei 80 K, aufgenommen im Spektralbereich der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 mit einer Auflösung von 0.25 cm⁻¹ zeigt Abbildung 6.2. Die gleichzeitige Registrierung der Knickschwingung ν_2 war wegen des Aufbaus der Detektoren nicht möglich (s. Kap. 4.3). Der Basisdruck betrug 1×10⁻¹⁰ mbar vor der Gaszugabe mit 5×10⁻¹⁰ mbar.

Man erkennt neben einer Hauptbande (2332.5 cm⁻¹; FWHM 1.3 cm⁻¹), die dem ¹²C¹⁶O₂ zugeordnet werden kann, bei zunehmender Belegung zwei sehr kleine Nebenmaxima (2330.0 cm⁻¹ und 2324.3 cm⁻¹; FWHM ≤1 cm⁻¹). Die nicht abgebildete Absorption des ¹³C¹⁶O₂ liegt bei 2276.1 cm⁻¹ (FWHM 2 cm⁻¹); der Gasphasenwert ist 2283.48 cm⁻¹ [151]. Die Hauptbande zeigt im Verlauf der Adsorption keinerlei Frequenzshift und auch die Halbwertsbreite ist konstant, was auf ein Wachstum in Inseln hindeutet. Sättigungsbelegung ist nach 13-14 L erreicht. Das Auftreten der Nebenmaxima kann verschiedene Gründe haben. Zum einen kann es sich um die Adsorption von CO₂ an energetisch unterschiedlichen Substratplätzen handeln. Denkbar ist auch, daß (mindestens) eine der Banden zusammen mit dem Hauptpeak das Resultat einer Korrelationsfeld-Aufspaltung ist (s. Kap. 3.1.3). Die Diskussion wird weiter unten geführt.

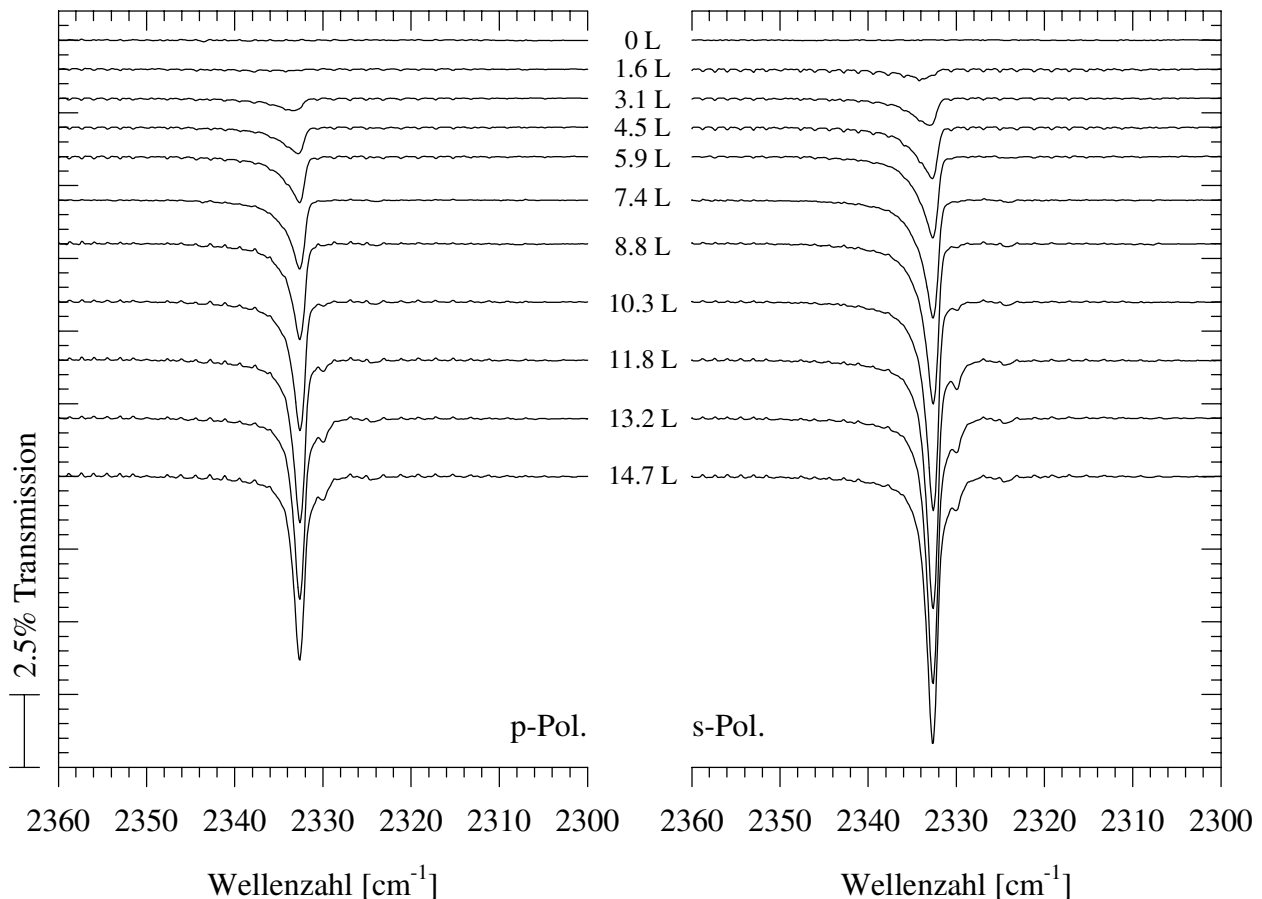


Abb. 6.2: Polarisationsabhängige Spektren zum Aufwuchsverhalten von CO₂ auf CsF(100) bei 80 K im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 (Aufl.: 0.25 cm^{-1} ; Basisdruck $1 \times 10^{-10} \text{ mbar}$; Gaszugabe mit $5 \times 10^{-10} \text{ mbar}$)

Die Strukturinformation, die aus den Spektren der Monolage gewonnen werden kann, soll Abbildung 6.3 verdeutlichen. Sie zeigt Spektrenpaare der ν_2 und der ν_3 , aufgenommen bei 80 K. Die Auflösung ist für den MCT-Detektor mit 1.0 cm^{-1} etwas geringer gewählt worden, um das SNR im Bereich der ν_2 -Absorption zu erhöhen. Durch Vergleich mit höher aufgelösten Spektren konnte sichergestellt werden, daß die Ergebnisse zu Bandenlage und integraler Absorption quantitativ gleich sind; es gibt lediglich eine Beeinflussung der Halbwertsbreiten durch die instrumentelle Auflösung. In Tabelle 6.1 sind die Peakpositionen neben ihren Halbwertsbreiten, den integralen Intensitäten und dem A_s/A_p -Verhältnis aufgeführt.

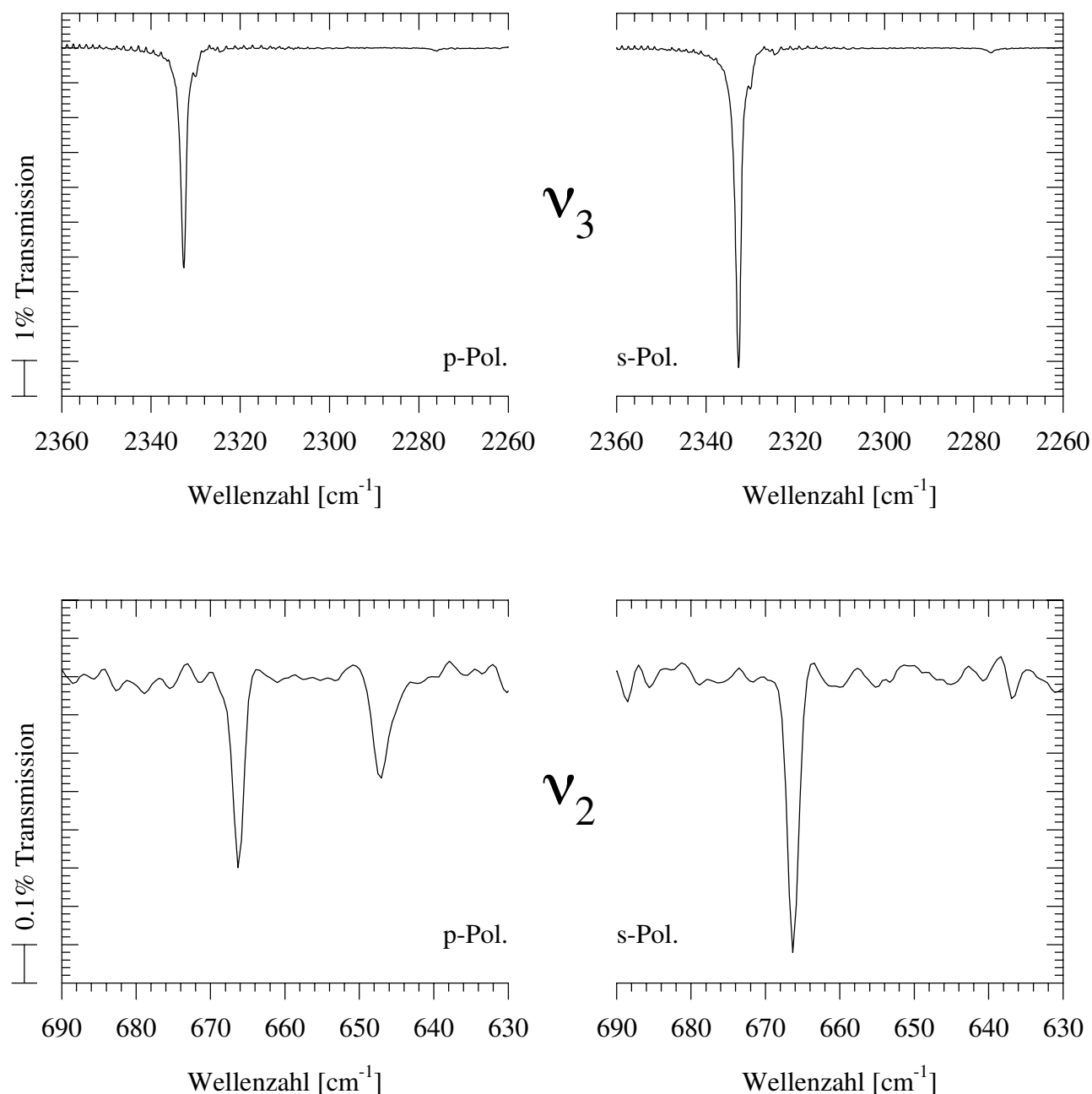


Abb. 6.3: Spektren der Monolage CO₂-CsF(100) bei 80 K; (Aufl.: 0.25 cm⁻¹ (ν_3), 1.0 cm⁻¹ (ν_2))

Die Spektren der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 sind bereits weiter oben beschrieben worden. Im Bereich der Knickschwingung erkennt man deutlich die Banden des ¹²C¹⁶O₂. Das ¹³C¹⁶O₂-Isotopomer (Gasfrequenz 648.52 cm⁻¹ [151]) konnte aufgrund des relativ schlechten SNR in diesem Spektralbereich nicht detektiert werden. Im mit p-polarisiertem Licht erhaltenen Spektrum ist ein Dublett mit einer etwas intensiveren höherfrequenten Bande bei 666.1 cm⁻¹ (FWHM 0.6 cm⁻¹) zu erkennen. Die dazu rotverschobene zweite Absorption (647.9 cm⁻¹; FWHM

1.7 cm⁻¹) ist im s-polarisierten Spektrum nicht nachweisbar. Sollte diese Bande von CO₂-Molekülen auf energetisch inäquivalenten Plätzen stammen, müßte das zugehörige Übergangsdipolmoment aufgrund des A_s/A_p-Verhältnisses (0) senkrecht zur Oberfläche orientiert sein, das Molekül also parallel (vgl. Abb. 2.9). Die ν₃-Absorption dieser Moleküle (Übergangsdipolmoment parallel zur Oberfläche) hätte somit sowohl in s- als auch in p-Polarisation zu einer intensiven zweiten Bande führen müssen, was definitiv nicht der Fall ist. Ein ausgeprägtes Korrelationsfeld-Dublett kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da dieses auch im Bereich der ν₃ detektierbar sein sollte. Man kann somit zwei Schlußfolgerungen ziehen. Zum einen ist das Dublett in p-Polarisation die Folge einer Kristallfeld-Aufspaltung der in der Gasphase entarteten Knickschwingung. Da die niederfrequente Bande in s-Polarisation nicht nachweisbar ist, muß das zugehörige Übergangsdipolmoment parallel zur Oberflächen-Normalen liegen, was nur möglich ist, wenn das Molekül flach auf dem Substrat liegt.

Lage [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	Pol.	Amplit. [%]	Int. Abs. [cm ⁻¹]	A _s /A _p
2332.5	1.3	s	11.0	0.2176	1.47
		p	7.5	0.1476	
2330.0	0.7	s	0.55	0.0042	1.35
		p	0.45	0.0031	
2324.0	1.0	s	0.17	0.0020	0.87
		p	0.13	0.0023	
666.1	0.6	s	1.4	0.0124	1.48
		p	1.0	0.0084	
647.9	1.7	s	0	0	0
		p	0.4	0.0103	

Tab. 6.1: Aus verschiedenen Monolagenspektren des Adsorbats CO₂-CsF(100) bei 80 K durch Bandenanpassung an die Spektrallinien gebildete Mittelwerte

Der Anteil der integralen Absorption des schwereren Isotopomers zum ¹²C¹⁶O₂ beträgt 1.3%, wie es auch aus der natürlichen Gaszusammensetzung zu erwarten ist (s. Kap. 2.2.2). Die IR-Spektren zeigten in Übereinstimmung zu den LEED-Ergebnissen, daß unmittelbar nach dem

Spalten durchgeführte Messungen eine schlechtere Probenqualität darlegen als nach Tempern über Nacht.

Die Möglichkeit der Bestimmung des Neigungswinkels der Moleküle aus dem A_s/A_p -Verhältnis ihrer Spektrallinien muß noch nachgewiesen werden (s. Kap. 3.1.3). Aus diesem Grund wurde die Polarisationsabhängigkeit der Spektren bei einem Einfallswinkel von 0° untersucht. An aufeinanderfolgenden Tagen erfolgten Messungen der ν_3 und der ν_2 bei 80 K mit einer Auflösung von 0.5 cm^{-1} . Nach Aufnahme von 10 Referenzen wurde die Monolage durch Gaszugabe bei 4.5×10^{-9} mbar präpariert und anschließend die Probenspektren der 10 unterschiedlichen Polarisationswinkel δ gescannt. Eine Auftragung der Banden gegen δ zeigt Abbildung 6.4.

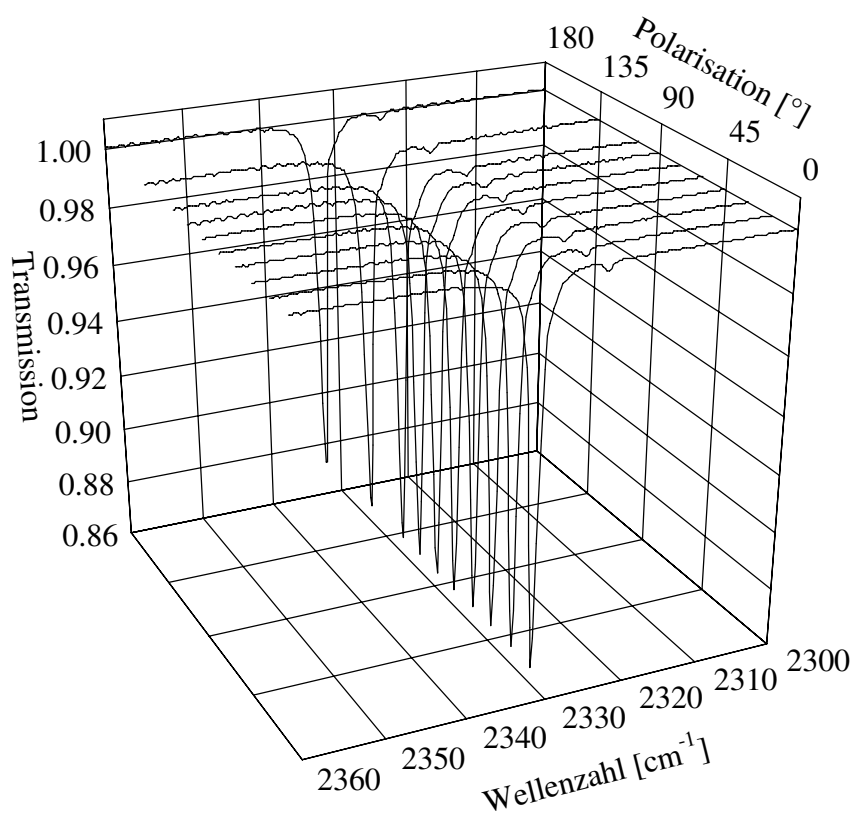


Abb. 6.4: Polarisationsabhängige Spektren der bei 80 K präparierten Monolage CO₂-CsF(100) bei senkrechtem Lichteinfall im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 ($\alpha = 0^\circ$; $\delta = 0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ, 90^\circ, 105^\circ, 135^\circ, 180^\circ$)

Die Absorption der Knickschwingung ν_2 zeigt ebenfalls keine Polarisationsabhängigkeit. Die Spektren sind aufgrund des schlechteren SNR und der wegen der hohen Auflösung erheblichen Probleme bei der Spektrenkorrektur hier nicht abgebildet. Die Auswertung der integralen Intensitäten durch Bandenfits zeigt keine Abhängigkeit von δ , sondern im Rahmen der Fehler-toleranz ($\pm 10\%$) Parallelen zur Abszisse für alle analysierten Peaks (Abb. 6.5).

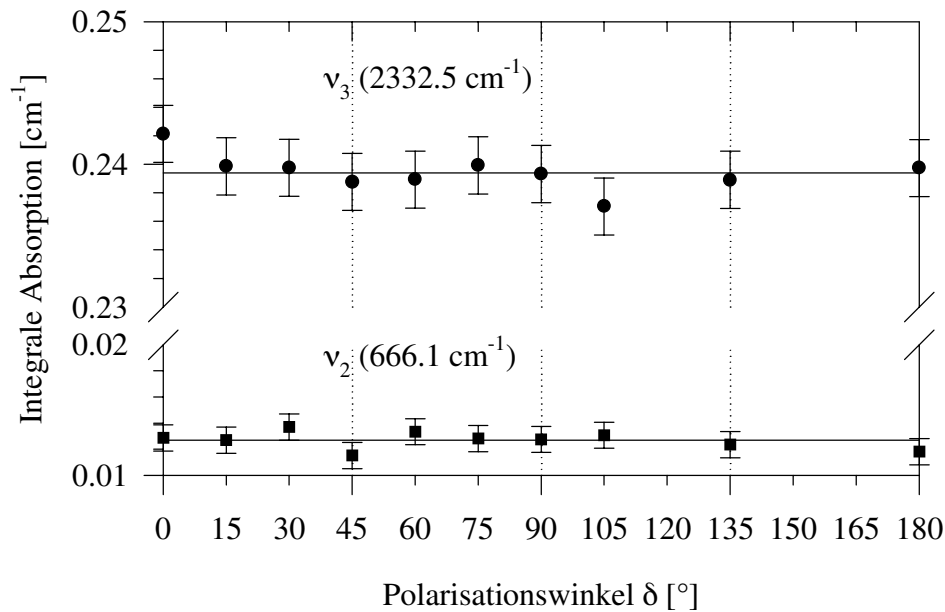


Abb. 6.5: Durch Bandenanpassung bestimmte integrale IR-Absorptionen der Monolage CO₂-CsF(100) bei 80 K im Bereich der ν_3 und ν_2 in Abhängigkeit des Polarisationswinkels δ bei einem Einfallswinkel α von 0°

Es konnte somit gezeigt werden, daß eine Anwendung der Gleichungen (3.14) und (3.15) gerechtfertigt ist. Mit den Abbildung 3.2 zugrundeliegenden Daten erhält man aus den A_s/A_p -Verhältnissen einen Neigungswinkel der Molekülachse zur Oberflächen-Normalen, der im Rahmen der Meßgenauigkeit sowohl aus der ν_2 als auch der ν_3 ermittelt

$$\vartheta = 82 \pm 5^\circ$$

beträgt. Der angegebene Fehler bezieht sich auf die Streuung der Ergebnisse unterschiedlicher Meßreihen. Berücksichtigt man weiterhin die Unsicherheit, mit der der in die Rechnung eingehende Brechungsindex behaftet ist, so muß die Fehlergrenze noch erweitert werden.

6.1.4.2. FTIR-Spektroskopie bei 80-108 K

Um die Temperaturabhängigkeit des Adsorbats zu untersuchen, wurden Monolagen bei 92 K, 101 K und 108 K präpariert und das Aufwachsverhalten mit dem bei 80 K verglichen (Abb. 6.6). Die Gaszugabe erfolgte schrittweise, mit minimal 5×10^{-10} mbar beginnend. Bei 101 K zeigte sich eine Adsorption erst oberhalb 4×10^{-9} mbar, bei 108 K mußten 1×10^{-7} mbar zugegeben werden. Die Spektren der Sättigungsbelegung zeigen kaum Differenzen der Bandenlagen oder Halbwertsbreiten. Es gibt allerdings ein unterschiedliches Verhalten der Nebenmaxima. Während die niederfrequente Bande (2324 cm^{-1}) stets eine gewisse Intensität aufweist, ist die Schulter des Hauptpeaks (2330 cm^{-1}) bei den beiden höchsten Temperaturen nicht zu sehen.

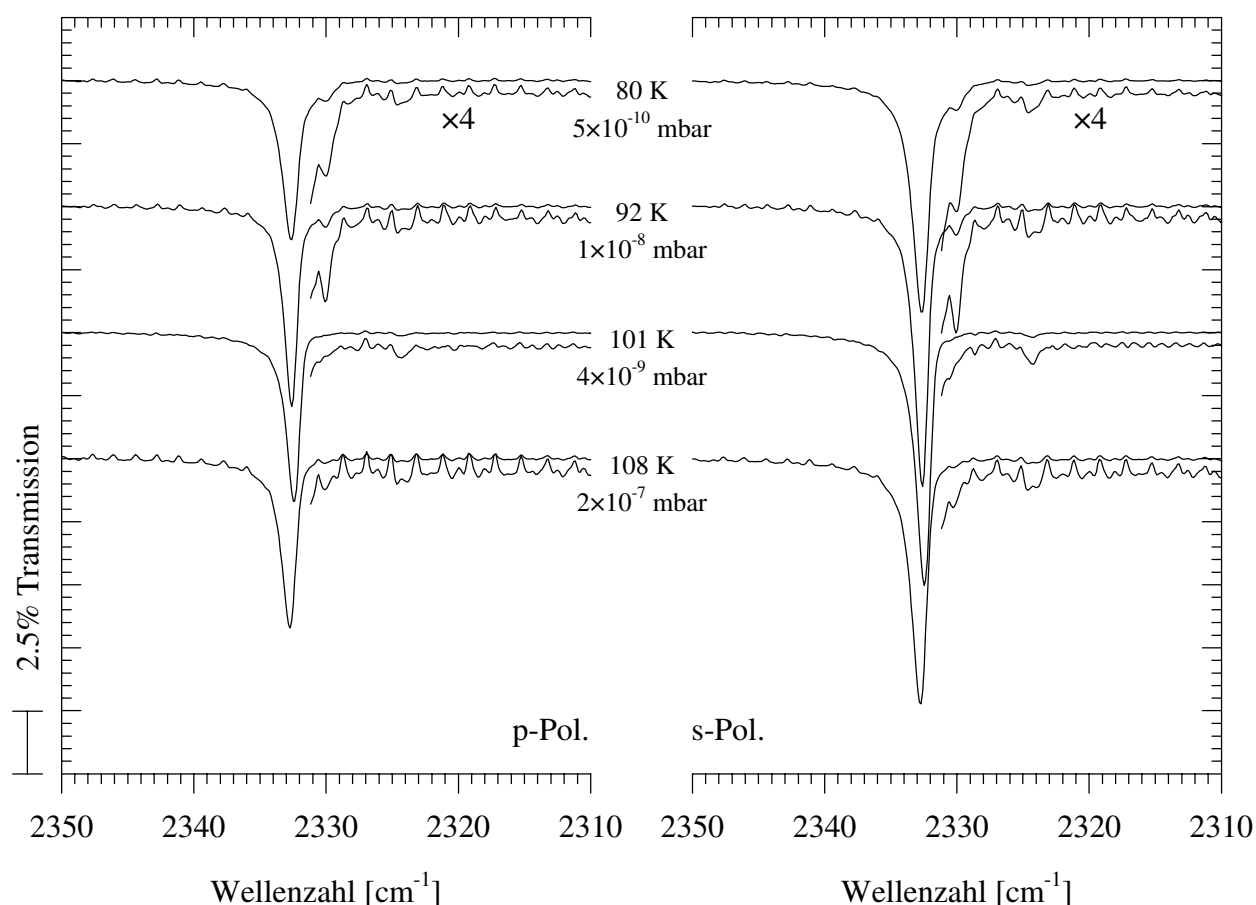


Abb 6.6: Temperaturabhängigkeit der Spektren der Monolage CO₂-CsF(100); der niederfrequente Bereich ist aus Gründen der Übersichtlichkeit zusätzlich 4-fach vergrößert dargestellt; (Aufl.: 0.25 cm^{-1})

In Kombination mit den Ergebnissen zum Aufwuchsverhalten bei 80 K kann eine Zuordnung der Nebenextrema vorgenommen werden. Die niederfrequente Bande erreicht bei 80 K die Sättigung bereits bei kleiner Gesamtbelegung der Oberfläche und ist auch bei erhöhten Temperaturen detektierbar. Dies deutet auf die Adsorption an Defektplätzen hin. Sowohl der Hauptpeak als auch sein Nebenmaximum zeigen ein davon abweichendes Sättigungsverhalten bei tiefer Temperatur. Ab 101 K ist lediglich ein Singulett zu erkennen. Beides sind Indizien dafür, daß die Banden einer Korrelationsfeld-Aufspaltung entstammen. Aufgrund des Inselwachstums kann es schon vor vollständiger Sättigungsbelegung zur Wechselwirkung der Dipole in der hochgeordneten Schicht kommen. Durch thermische Anregung ist die Ordnung zunehmend gestört; die kollektiven Schwingungen können nicht mehr angeregt werden. Denkbar ist ferner eine kontinuierliche Phasenumwandlung, die z.B. im Adsorbat CO-NaCl(100) zu beobachten ist [20]. Eine Unterscheidung kann durch Isotopomerenmischexperimente gelingen. Wegen der geringen Intensität der niederfrequenten Bande des Dubletts kann diese Methode für das hier vorliegende System nur schwer angewandt werden. Eine Spektrensimulation bietet eine weitere Möglichkeit, das Vorliegen eines Davydov-Dubletts zu überprüfen. Deren Ergebnisse werden nach Präsentation der Beugungsexperimente diskutiert (s.u.).

6.1.4.3. FTIR-Spektroskopie an CO₂-Multischichten

Bei 81 K und einem Druck von 3×10^{-6} mbar konnten Multischichten adsorbiert werden, die in Abbildung 6.7 der Monolage gegenübergestellt sind (Aufl.: 1.0 cm^{-1}). Durch Vergleich der integralen Absorptionen der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 kann die Schichtdicke zu 4-5 Lagen abgeschätzt werden. Die Spektrallinien der Monolage sind kaum beeinflusst. Daneben erkennt man das Singulett der Multischichten-Absorption der ν_3 (2344.8 cm^{-1} ; entspricht dem Literaturwert [164]) und das Korrelationsfeld-Dublett der Knickschwingung ν_2 (660.5 cm^{-1} , 655.2 cm^{-1} ; Lit.: 660.1 cm^{-1} , 654.9 cm^{-1} [164]). Der Peak der ν_3 des $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Isotopomers liegt bei 2282.5 cm^{-1} (Lit.: 2278.8 cm^{-1} [164]), während die Spektrallinien der ν_2 wegen des stark verrauschten Untergrunds nicht zu ermitteln waren (Lit.: 641.0 cm^{-1} , 636.4 cm^{-1} [164]). In den Bereichen $2365\text{-}2380 \text{ cm}^{-1}$ und 680 cm^{-1} liegen Multireflexionsbanden vor [26].

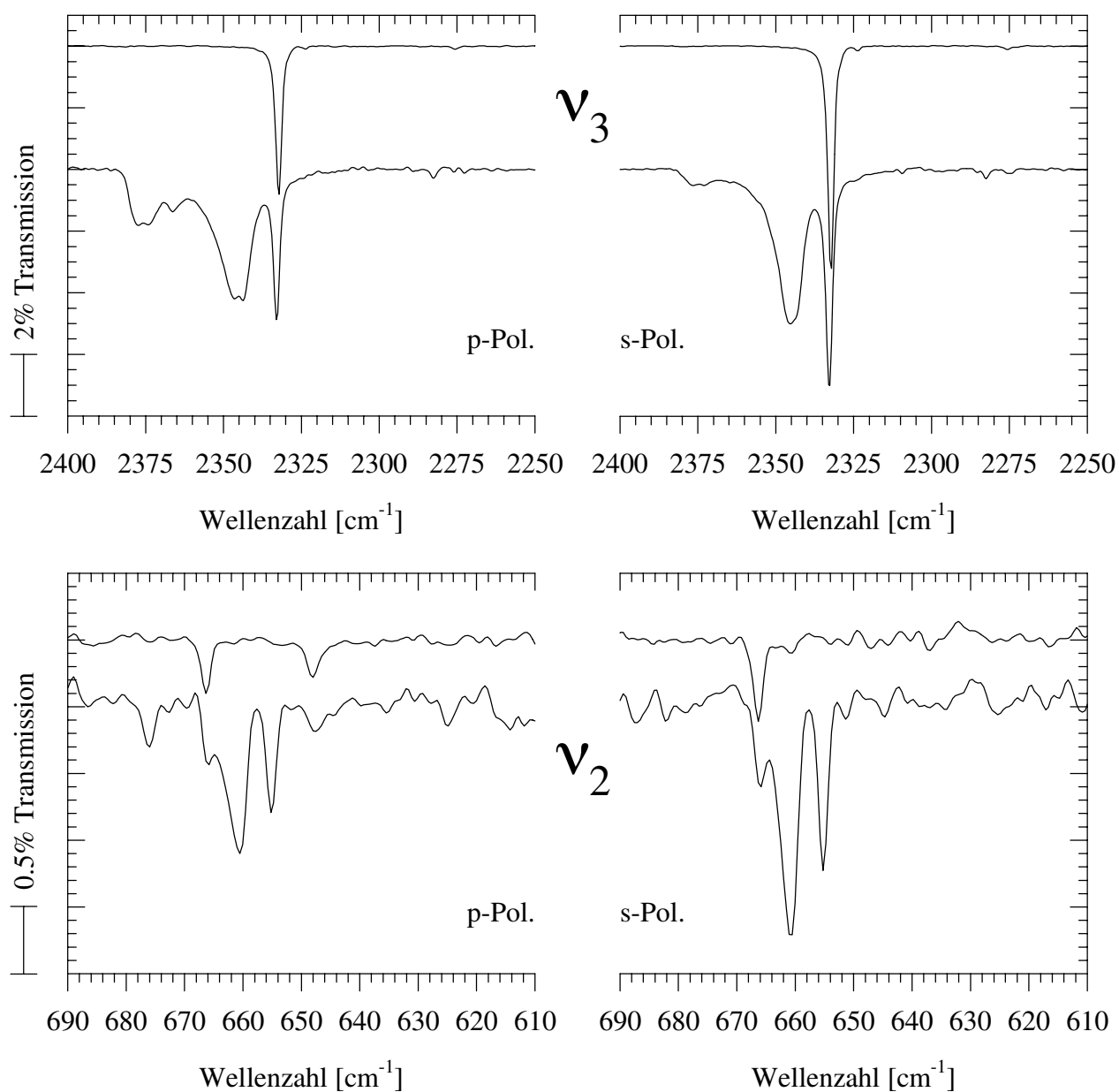


Abb. 6.7: Spektren von CO₂-CsF(100)-Multischichten bei 81 K, den Spektrallinien der Monolage gegenübergestellt (Schichtdicke: 4-5 Lagen; Aufl.: 1.0 cm⁻¹)

6.1.4.4. SPA-LEED an der Monolage bei 80 K

Für die LEED-Untersuchungen war die Probe nach dem Spalten über Nacht bei 115°C getempert worden, um Aufladungseffekte abzubauen (s. Kap. 6.1.3). Nach Einkühlen der Probe auf 80 K erfolgte zunächst die Aufnahme von 2D-Beugungsbildern verschiedener Wellenlänge bei unbelegter Probe. Die Bildung der Sättigungsbelegung wurde durch Speichern der integralen Intensität des (00)-Reflexes in einem Bereich mit dem Radius 7 V verfolgt. Nach 10 min Vorlaufzeit kann in Abbildung 6.8 die Zugabe von 4.5×10^{-9} mbar CO₂ an der Intensitätsabnahme erkannt werden. Sättigung ist bei etwa 10 L erreicht.

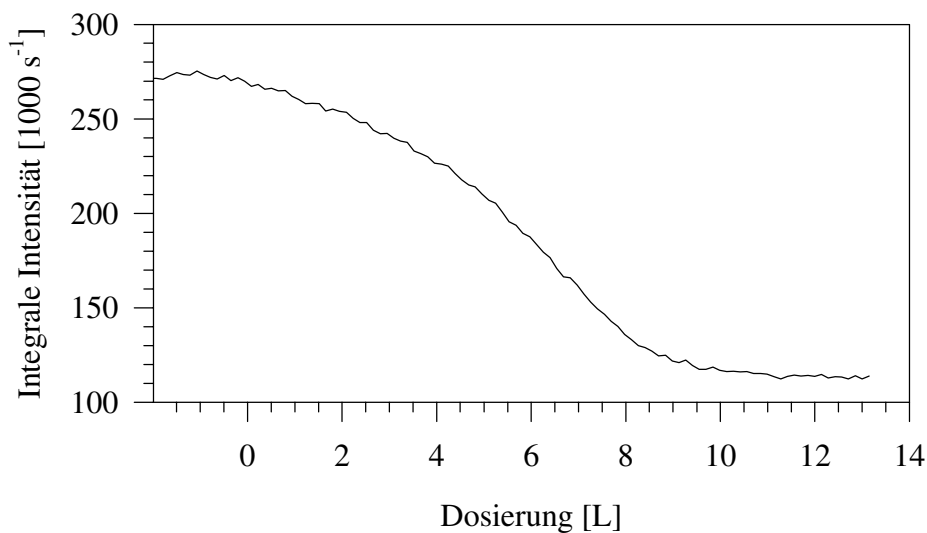


Abb. 6.8: Integrale Intensität des (00)-Spots der CsF(100)-Oberfläche während der Adsorption von CO₂ bei 80 K; (Elektronenenergie 61 eV, Basisdruck 1×10^{-10} mbar; Gaszugabe mit 4.5×10^{-9} mbar)

Anschließend wurden 2D-Scans des Adsorbats aufgenommen, die in Abbildung 6.9 gezeigt sind. Augenfällig ist das Fehlen jedes zweiten Überstruktur-Spots (0 n) und (n 0), d.h. entlang der durch den (00)-Reflex verlaufenden Vertikalen und Horizontalen. Diese Auslöschungsbedingung ist unter Berücksichtigung der Domänengleichverteilung ein Beweis für das Vorliegen zweier senkrecht zueinander verlaufender Gleitspiegelebenen entlang der [001]- und [010]-Kristallrichtungen. Somit liegt pgg-Symmetrie vor (vgl. [43] oder [258]).

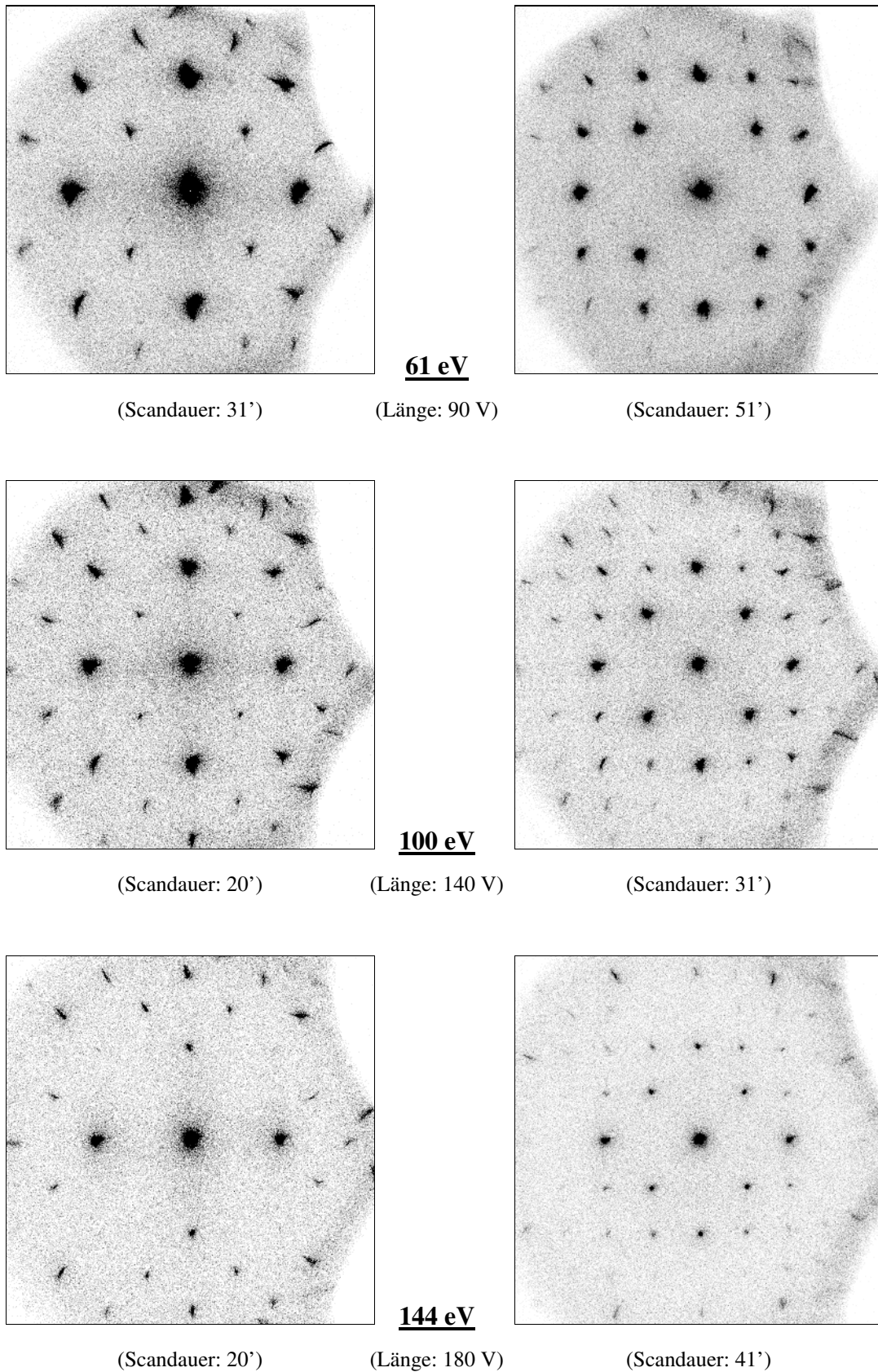


Abb. 6.9: Beugungsbilder vor (links) und nach (rechts) Adsorption einer Monolage CO₂ auf CsF(100) bei 80 K; ($p(\text{CO}_2) = 4.5 \times 10^{-9}$ mbar)

In Abbildung 6.10 ist eine Skizze des Beugungsbildes mit den reziproken Gittervektoren der CsF-Oberfläche (durchgezogen) und der Überstruktur (gestrichelt) zu sehen. Eine auf dieser Grundlage durchgeführte Auswertung der Spotverteilungen zeigt das Vorliegen einer $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur, die im rechten Teil abgebildet ist.

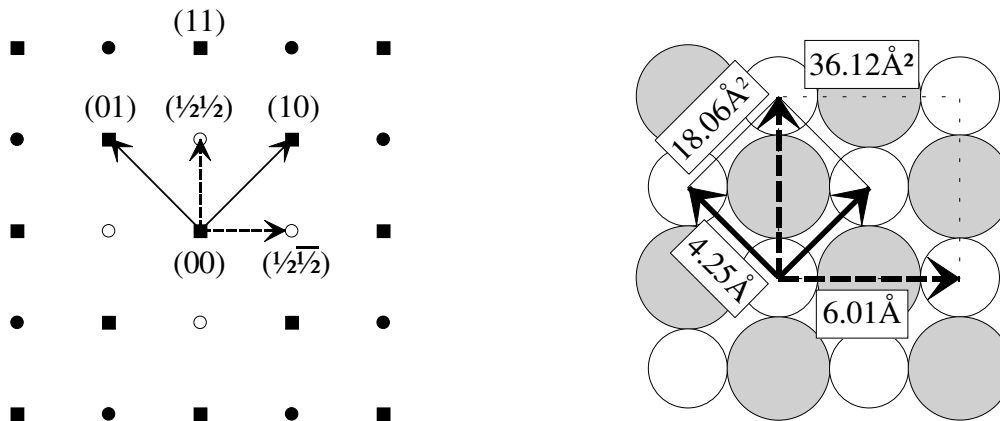


Abb. 6.10: LEED-Struktur der Monolage CO_2 -CsF(100) (links):

Quadrate: Normalreflexe der CsF(100)-Oberfläche;

Kreise: Zusätzliche Überstrukturreflexe;

Daraus resultierendes reales Gitter unter Angabe der Länge der Einheitsvektoren und der Fläche der Zellen (rechts):

Durchgezogen: CsF(100)-Oberfläche;

Gestrichelt: $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur

Da zwei Gleitspiegelebenen vorliegen, müssen sich in jeder Überstruktur-Elementarzelle mindestens 2 Moleküle befinden, d.h. 1 CO_2 pro Cs^+F^- -Ionenpaar. Auch eine Abschätzung über den Platzbedarf des CO_2 spricht für die Zahl 2. Jedes Molekül könnte in der hier vorliegenden Überstruktur 18.06 \AA^2 beanspruchen. Im reinen Festkörper ist der Wert 13.45 \AA^2 , in der Monolage auf NaCl(100) 15.91 \AA^2 [25] und auf MgO(100) 17.64 \AA^2 [44] (bei Annahme von ebenfalls 2 CO_2 -Molekülen pro Elementarzelle). Berücksichtigt man nun noch, daß die Moleküle in den beiden letztgenannten Adsorbaten einen deutlichen Neigungswinkel zur Oberfläche aufweisen (beim NaCl ca. 37°), kann man auch den erhöhten Platzbedarf der auf dem CsF flach angeordneten Moleküle verstehen.

6.1.4.5. IR-Spektrensimulation der Monolage

Mit Hilfe der obigen Zusatzinformationen wurden Spektrensimulationen im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 durchgeführt. Die Ergebnisse unter der Annahme zweier Moleküle pro Elementarzelle sind in Abbildung 6.11 einem gemessenen Monolagenspektrum gegenübergestellt; eine Berechnung mit vier CO₂ pro Zelle brachte keinerlei Übereinstimmung mit dem Experiment.

Um in der Simulation das Nebenmaximum auflösen zu können, mußte die Halbwertsbreite der Banden auf 0.5 cm^{-1} festgesetzt werden. Die Absorptionsmaxima erreichen somit fast den doppelten Wert der experimentellen Spektrallinien, so daß das obere Spektrennenpaar für die Darstellung auf die Hälfte gestaucht wurde. Die Nebenmaxima sind zur Verdeutlichung zusätzlich um den Faktor 5 vergrößert abgebildet.

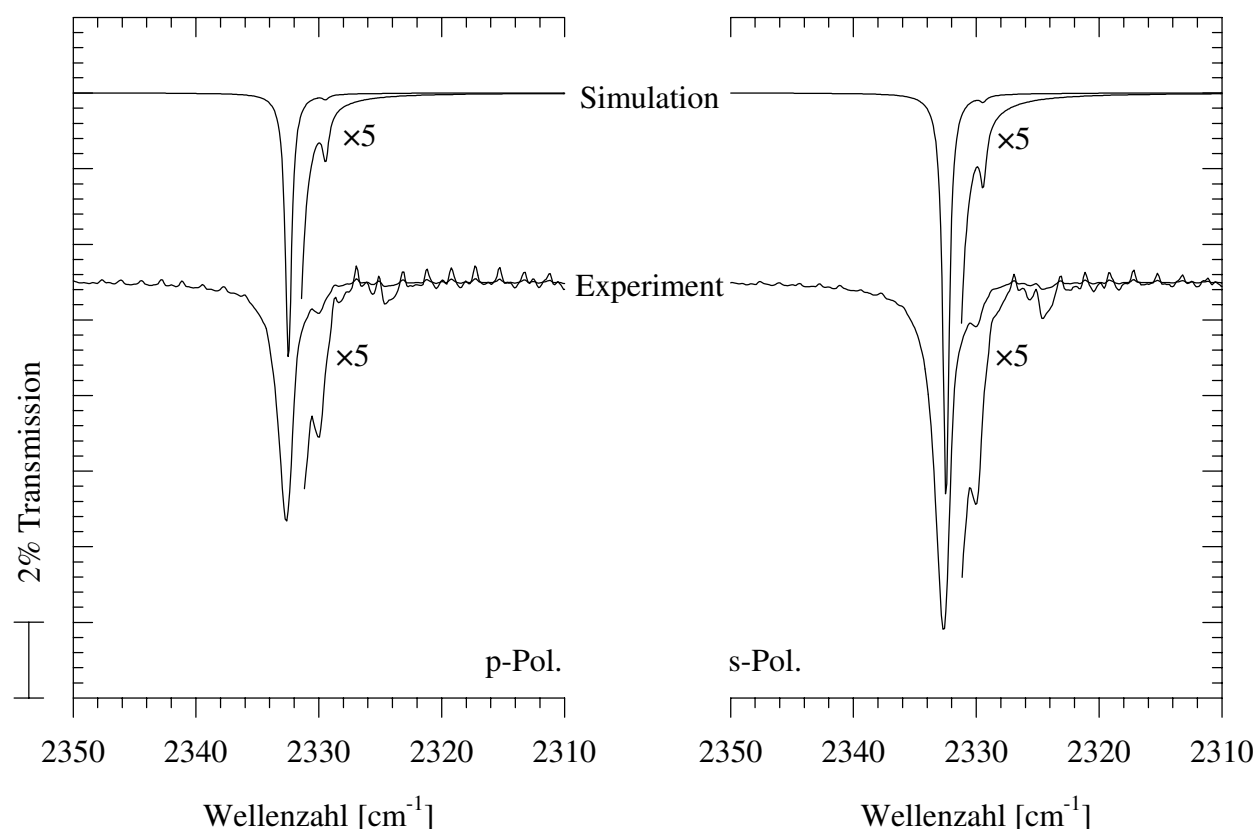


Abb. 6.11: Polarisationsabhängige Spektren der Monolage CO₂-CsF(100); Ergebnisse einer Simulation unter Annahme zweier Moleküle pro Überstruktur-Elementarzelle (oben) und des Experiments bei 80 K (unten)

Die extrem erhöhten Spitzenabsorptionen sind in dem verwendeten Berechnungsmodell für die Aussagekraft der Ergebnisse unwesentlich. Entscheidend ist, daß das Dublett erkennbar ist und vor allem, daß sowohl die Frequenzlagen als auch die integralen Absorptionen sehr gut mit dem Experiment vergleichbar sind, was anhand Tabelle 6.2 ersichtlich ist.

Die gute Übereinstimmung ist kein Beweis für die bereits weiter oben getroffene Zuordnung der Banden, aber die Ergebnisse unterstützen den Strukturvorschlag für die Monolage. Für die sogenannte Singleton-Frequenz, die ein einzelnes, isoliert adsorbiertes Molekül auf der Oberfläche zeigen sollte, wurde ein Wert von 2344.02 cm⁻¹ gefunden, für die Polarisierbarkeit 0.49 Å³. Der Winkel der Moleküle zur Oberflächen-Normalen beträgt den Berechnungen zufolge

$$\vartheta = 88^\circ$$

und stimmt sehr gut mit dem experimentell ermittelten Wert überein. Der intermolekulare Azimutwinkel liegt bei 170°. Mit Hilfe dieser Daten kann die niederfrequente Spektrallinie der In-Phase- und die höherfrequente der Außer-Phase-Schwingung der molekularen Dipol-Dipol-Kopplung zugeordnet werden.

	Hauptbande			Nebenbande		
	Lage	Int. Abs.	A _s /A _p	Lage	Int. Abs.	A _s /A _p
Experiment	2332.5	0.2176 (s) 0.1476 (p)	1.47	2330.0	0.0042 (s) 0.0031 (p)	1.35
Simulation	2332.5	0.2069 (s) 0.1350 (p)	1.53	2329.4	0.0026 (s) 0.0021 (p)	1.27

Tab. 6.2: Werte von Bandenanpassungen an die berechneten und experimentellen Spektrallinien der Monolage CO₂-CsF(100)

Der Winkel der Moleküle zur Oberfläche ist zu klein, um ein Kristallfeld-Dublett der Knickschwingung ν_2 in beiden Polarisierungen detektieren zu können. Seine geringe Größe ist auch der Grund dafür, daß im Beugungsbild zwei Gleitspiegelebenen vorgetäuscht werden, obwohl aufgrund der Neigung der Moleküle strenggenommen nur eine vorhanden ist (vgl. Abb. 6.12).

Durch die fast parallele Anordnung der Moleküle ist die schwache Korrelationsfeld-Aufspaltung zu erklären. Die Wellenzahldifferenz der Banden verschiedener Adsorbatmoden entspricht immer dem Verhältnis der Oszillatorstärken der Schwingungsübergänge [250]. Die Oszillatorstärke ist proportional zum totalen Absorptionsquerschnitt [259], von dem wiederum linear die gemessenen Intensitäten abhängen. Diese haben beim CO₂ ein Verhältnis von 1:12 ($\nu_2:\nu_3$). Die geringe Frequenzdifferenz von 2.5 cm^{-1} im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 (Tab. 6.1) sollte somit für die Knickschwingung ν_2 bei etwa 0.2 cm^{-1} liegen und ist daher nicht auflösbar.

6.1.4.6. Strukturvorschlag für die Monolage bei 80 K

Abbildung 6.12 zeigt einen aus allen Ergebnissen abgeleiteten Strukturvorschlag. Ob in der Elementarzelle die leicht höheren oder niedrigeren Enden der Moleküle aufeinander zuweisen, kann anhand des Modells nicht geklärt werden. Die verschiedenen Molekülspezies sind durch Kleinbuchstaben gekennzeichnet. Die Position der Überstrukturzelle auf der Unterlage und die absolute Anordnung der CO₂-Moleküle sind zwar relativ willkürlich gewählt, unterliegen aber den folgenden Bedingungen. Beide Moleküle müssen wegen der Korrelationsfeld-Aufspaltung energetisch äquivalent gebunden sein. Dies erlaubt ein Verschieben der Zelle nur parallel zu den beiden Seiten um ein Vielfaches ihrer halben Kantenlänge. Desweiteren sind die zwei Gleitspiegelebenen zu berücksichtigen. Die beiden Moleküle dürfen nur gleichzeitig parallel zu ihnen aufeinander zu oder voneinander weg bewegt werden. Natürlich verbieten sterische Gründe eine zu große Annäherung.

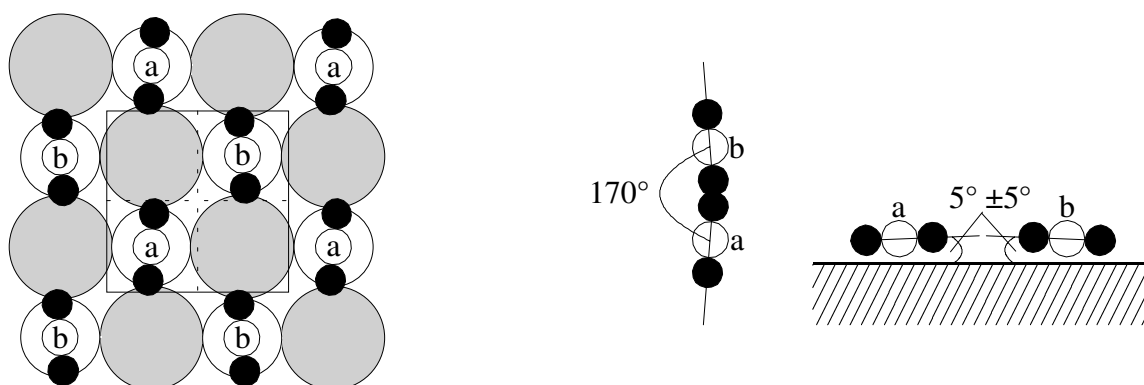


Abb. 6.12: Strukturvorschlag für die Monolage CO₂-CsF(100) bei 80 K

6.1.5. DAS ADSORBAT SO₂-CsF(100)

Nach der in den beiden vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Charakterisierung der CsF(100)-Oberfläche folgen die Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten des SO₂. Sie wurden an UHV-Spaltflächen in Transmission durchgeführt. Als Detektoren dienten wiederum sowohl ein MCT- als auch ein InSb-Detektor.

6.1.5.1. FTIR-Spektroskopie bei 101 K

Das Aufwachsverhalten bei 101 K ist in Abbildung 6.13 gezeigt. Die Auflösung betrug 2.0 cm⁻¹; das Gas wurde mit einem Partialdruck von 1.3×10⁻⁹ mbar bei einem Basisdruck von 10⁻¹⁰ mbar dosiert. Bei den beiden letzten Spektrenpaaren herrschten Drücke von 5.0×10⁻⁹ mbar und 5.0×10⁻⁸ mbar. Für die oberhalb 1.5×10⁻⁷ mbar beginnende Multischichten-Adsorption ist nur das mit s-polarisiertem Licht erhaltene Spektrum abgebildet (punktiert). Der Verlauf der integralen Absorptionen der asymmetrischen OSO-Streckschwingung in s-Polarisation kann Abbildung 6.14 entnommen werden. Alle angegebenen Werte weisen einen Fehler von mindestens ±10% auf, da in diesem Frequenzbereich die Basislinie sehr instabil und das Rauschen sehr groß ist.

Bereits im ersten Spektrenpaar kann das Aufwachsen einer 'Phase I' an zwei Banden α und β bei 1278 cm⁻¹ (FWHM 16 cm⁻¹) und 1141 cm⁻¹ (FWHM 6 cm⁻¹) erkannt werden. Sie erreichen ihre maximale Intensität von 0.0160 cm⁻¹ bzw. 0.0035 cm⁻¹ (s-Polarisation) nach 4.8 L. Anschließend geht die Absorption wieder zurück unter gleichzeitiger Ausbildung einer neuen 'Phase II', die bereits nach 5-6 L detektierbar ist. Die Banden A und B liegen zunächst um 1175 cm⁻¹ bzw. 1100 cm⁻¹ (FWHM 35 cm⁻¹ bzw. 25 cm⁻¹). Nach 16.2 L liegt die integrale Absorption des s-polarisierten Spektrums bei 0.0984 cm⁻¹ (A) und 0.0299 cm⁻¹ (B). Bei weiterem Zudosieren bildet sich ab etwa 15-20 L eine 'Phase III' aus mit Maxima bei 1328 cm⁻¹ (a) bzw. 1149 cm⁻¹ (b) und Halbwertsbreiten von 30 cm⁻¹ bzw. 10 cm⁻¹. Gleichzeitig driften die Banden A und B leicht zu geringeren Frequenzen (1173 cm⁻¹ bzw. 1093 cm⁻¹); sie erreichen ihre Sättigung von 0.0928 cm⁻¹ und 0.0475 cm⁻¹ nach 30 L. 50 L sind nötig, um mit Integralen in s-Polarisation von 0.0543 cm⁻¹ (a) und 0.0156 cm⁻¹ (b) auch die Adsorption der Phase III zu vervollständigen. Die 'Bande' um 1240 cm⁻¹ ist auf ein Artefakt bzw. eine Basislinieninstabilität zurückzuführen, da sie beim CsF nicht reproduzierbar auftrat und dieses Verhalten auch auf anderen Oberflächen wie MgO(110) zeigte (s. Abb. 6.62).

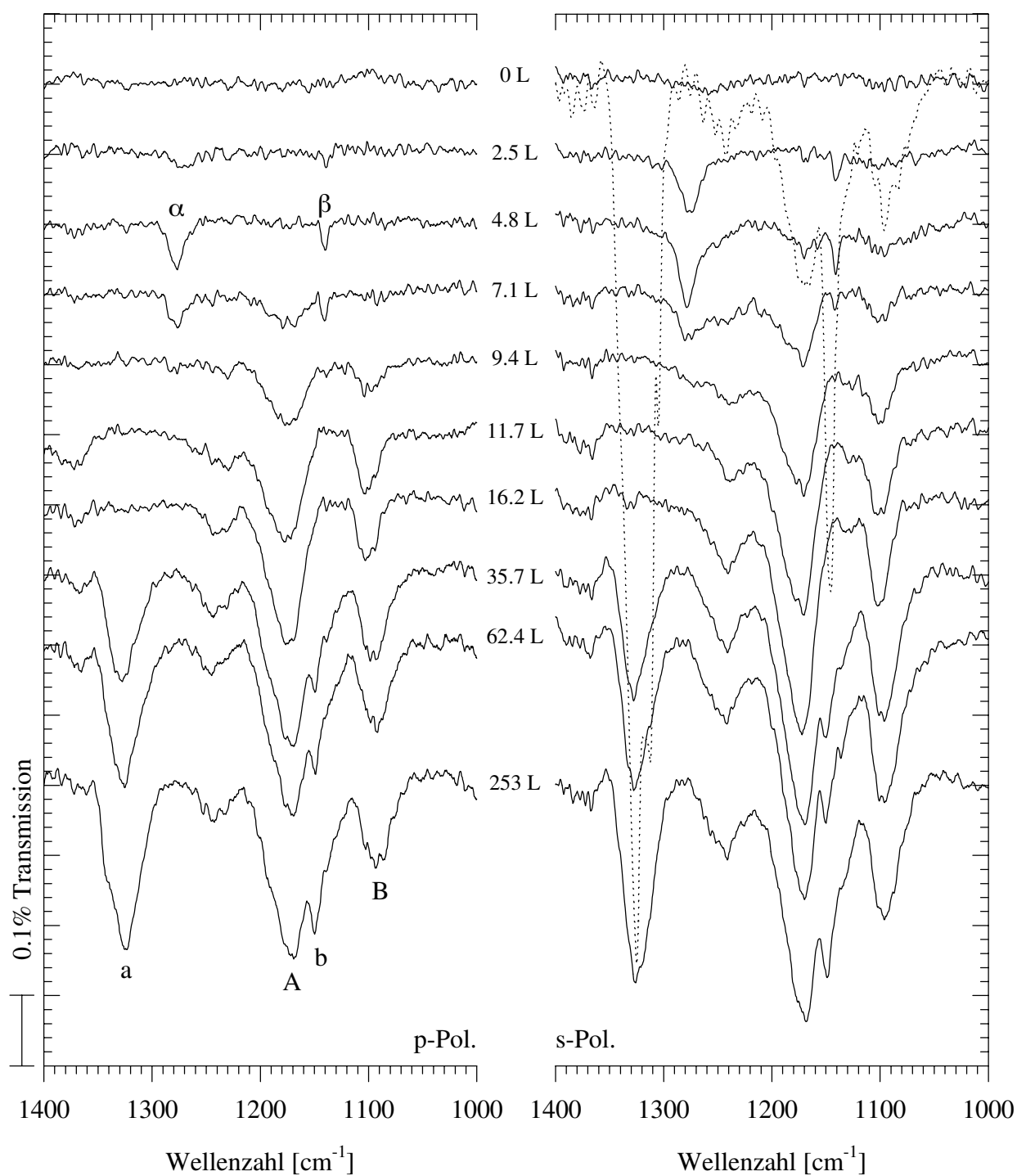


Abb. 6.13: Aufwuchsverhalten von SO₂ auf CsF(100) bei 101 K;
 Multischichten-Absorption punktiert (in s-Polarisation);
 (Aufl.: 2.0 cm⁻¹; Basisdruck 1×10⁻¹⁰ mbar; Gaszugabe mit 1.3×10⁻⁹ mbar, bei den
 letzten beiden Spektrenpaaren mit 5.0×10⁻⁹ mbar bzw. 5.0×10⁻⁸ mbar)

Für die Sättigungsbelegung konnten weder Absorptionen der Kombinationsschwingungen noch des $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ detektiert werden (vgl. Tab. 2.3, 2.4). Die Multischichten-Banden haben die gleichen Frequenzen wie die Phase III. Die Peaklagen und Intensitäten der Spektrallinien der Phase II bleiben bei Bildung des 3D-Festkörpers konstant.

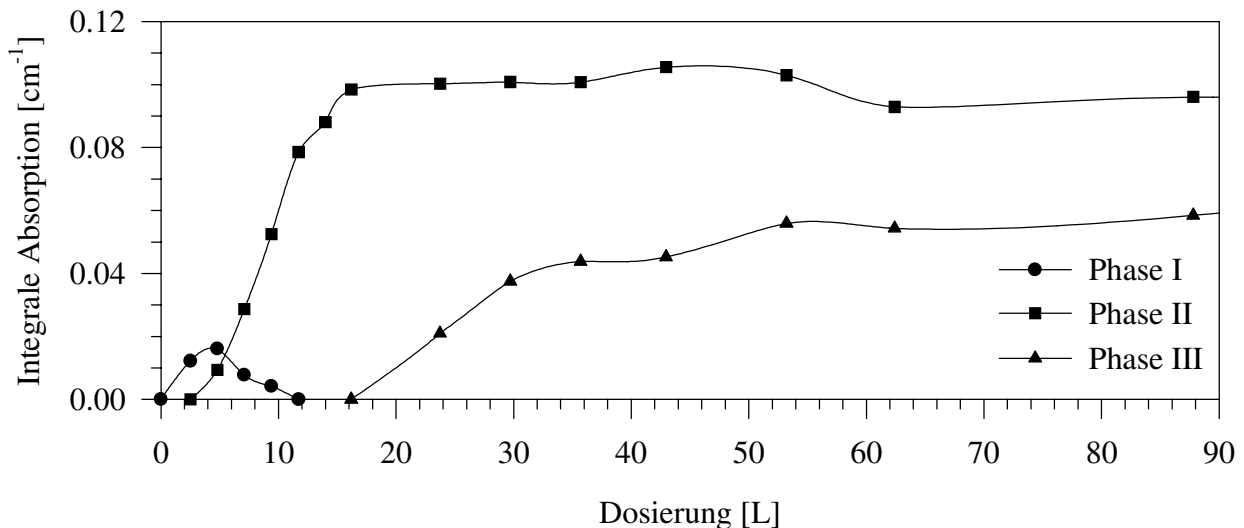


Abb. 6.14: Verlauf der integralen Absorption der mit s-polarisiertem Licht bei 101 K erhaltenen Spektren aus Abb. 6.13; jeweils die höherfrequenten Spektrallinien (Banden: α , A, a)

Da die Spektren mehrfach sowohl auf derselben als auch auf neu präparierten Proben reproduziert wurden, sind die zugehörigen Adsorbate thermodynamisch stabil.

Einen Überblick der Absorptionen aller drei beobachteten Phasen gibt Tabelle 6.3. Mit diesen Werten sollen unter Berücksichtigung der in Kapitel 5 erläuterten Kriterien mögliche Strukturen der adsorbierten Spezies erörtert werden. Die Bildung von Sulfit oder Sulfat kann ausgeschlossen werden, da alle beobachteten Spektrallinien zu hochfrequent sind.

Die Differenz $\Delta\nu_{\text{Streck}}$ beider Absorptionen der Phase I spricht für eine η^1 -Bindung über das S-Atom. Die Bandenlage ist der Chemisorptionsphase I des Adsorbats $\text{SO}_2\text{-CsCl}$ (1297 cm^{-1} und 1143 cm^{-1}) [72] ähnlich, für die eine η^1 -planare Struktur gefunden wurde. Auch nach Abbildung 5.2 ist diese Orientierung denkbar. Die symmetrische Streckschwingung ν_1 dürfte dann allerdings in s-Polarisation nicht detektierbar sein. Ihr Auftreten spricht daher eher für η^1 -pyramidal. Eine genaue Bestimmung des Neigungswinkels der Molekülachse über das A_s/A_p -Verhältnis der ν_1 ist nicht möglich, da bei keinem Spektrenpaar von einer konstanten Belegung der Oberfläche ausgegangen werden kann. Aus dem gleichen Grund ist die Ermittlung des

Winkels zwischen O–O-Achse und Oberfläche über die asymmetrische Streckschwingung ν_3 nicht erlaubt.

	Phase I		Phase II		Phase III	
	α	β	A	B	a	b
Lage [cm ⁻¹]	1278	1141	1173	1093	1328	1149
$\Delta\nu_{\text{Streck}}$ [cm ⁻¹]	137		80		179	
FWHM [cm ⁻¹]	16	6	35	25	30	10
Integrale	0.0160 (s)	0.0035 (s)	0.0928 (s)	0.0475 (s)	0.0543 (s)	0.0156 (s)
Absorption [cm ⁻¹]			0.0960 (p)	0.0302 (p)	0.0669 (p)	0.0139 (p)
A_s/A_p	nicht sinnvoll		0.97	1.57	0.81	1.12

Tab. 6.3: Daten von Bandenanpassungen an die Peaks der bei 101 K detektierten Phasen;

Phase I: Maximum bei 4.8 L

Phasen II und III: Sättigung nach 62.4 L

Im Falle der Phase II liegt der Frequenzunterschied der beiden Streckschwingungen ($\Delta\nu_{\text{Streck}}$) bei 80 cm⁻¹. Ein derart geringer Wert ist bisher für kein SO₂-Adsorbat veröffentlicht worden (vgl. Kap. 5). Er deutet wiederum auf eine η^1 -Bindung über das S-Atom sowie starke Chemisorption hin.

Für eine genauere Zuordnung der hier gemessenen Absorptionen wurden veröffentlichte IR-Spektren weiterer SO₂-Verbindungen ausgewertet. Es konnte dabei eine sehr gute Übereinstimmung mit den beiden höchstfrequenten Spektrallinien des Fluorosulfinat-Anions (SO₂F⁻) gefunden werden. Die Angaben zu den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Fluorosulfinate sind im folgenden Kapitel enthalten. Dort sind auch die IR-aktiven Absorptionen aufgeführt.

Die hier an der CsF(100)-Oberfläche gemessenen Frequenzen der Phase II lassen sich somit der ν_5 - (1173 cm⁻¹) und der ν_1 -Mode (1093 cm⁻¹) des SO₂F⁻-Ions zuordnen. Die Bindung erfolgt, wie bereits anhand der Differenz $\Delta\nu_{\text{Streck}}$ bestimmt, über das S-Atom. Der über das A_s/A_p -Verhältnis bestimmte mittlere Neigungswinkel der O–O-Achse zur Oberfläche beträgt 25° ± 10°. Die C₂-Achse des SO₂-Moleküls liegt parallel zur Oberfläche, d.h. die S–F-Bindung ist bei Berücksichtigung der Winkel des freien Anions um 72° geneigt.

Die Phase III zeigt das Verhalten des schwach physisorbierten SO₂. Die Frequenzen sind denen des freien Gases nahe. Die Frequenzdifferenz der beiden Streckschwingungen liegt bei 190 cm⁻¹. Die Neigungswinkel zur Oberfläche betragen 30° ± 10° (O–O-Achse) bzw. 20° ± 10° (C₂-Achse). Da die Banden der Multischichten-Adsorption fast identische Peaklagen zeigen, kann angenommen werden, daß die Adsorption der Phase III in zweiter Schicht über der Fluorosulfinat-Lage erfolgt. Die Frequenzen sollten deutlich verschieden sein, wenn die Moleküle der Phase III in die Phase II eingebettet wären, da eine starke laterale Beeinflussung vorliegen würde.

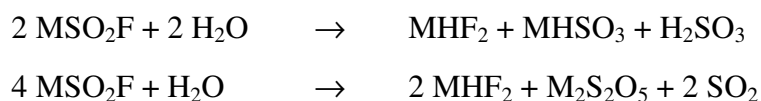
Der Verlauf der Adsorption bei 101 K kann somit wie folgt beschrieben werden. Zunächst wächst die kinetisch begünstigte Phase I auf, deren Moleküle nachfolgend schnell von denen der thermodynamisch stabileren Phase II (SO₂F⁻) verdrängt werden. Sollte die Phase I ein Übergangszustand der Phase II sein, so müßten die Spektrallinien α und β bis kurz vor Sättigung der Banden A und B detektierbar sein, da sich die Absorptionsfrequenzen beider Phasen nicht überlappen. Diese Möglichkeit ist also auszuschließen. Nach fast vollständiger Ausbildung der Phase II erfolgt Physisorption in zweiter Schicht (Phase III). Der Festkörper bildet sich ebenfalls auf der Fluorosulfinat-Lage aus.

6.1.5.2. Das Fluorosulfinat-Anion

Sulfinate sind die Salze der Sulfinensäuren X–SO–OH (X: einwertiges Anion), welche Derivate der Schwefligen Säure darstellen [89]. Freie Fluorosulfinensäure ist nicht beständig [260]. Die ersten Synthesen der Alkalimetall-Salze verschiedener Sulfinate wurden 1955 von F. Seel et al. veröffentlicht [260, 261]. Man erhält die Verbindungen durch Zugabe der Alkalimetall-Halogenide in flüssiges SO₂ oder durch längere Einwirkung von gasförmigem oder flüssigem SO₂ auf die trockenen Pulver der Halogenide. Für KSO₂F wird eine Darstellung durch Behandeln von KF mit einer Lösung von SO₂ in Dimethylsulfoxid oder Tetramethylsulfon empfohlen [262]. Die Chloro-, Bromo- und Iodosulfinate sind aufgrund interner Charge-Transfer-Übergänge stark gefärbt. Ihre Stabilität nimmt in der Reihenfolge I > Br > Cl ab [261]. Die relative Stärke der X-SO₂-Bindung hat den Verlauf F > Cl < Br < I [263].

Die Fluorosulfinate sind unter 1 atm SO₂-Druck bis 150°C beständig. Bei höherer Temperatur setzen sie sich mit SO₂ zu Fluorosulfonaten (MSO₃F) und elementarem Schwefel um; das SO₂ wirkt oxidierend. Mit Wasser reagieren sie zu Hydrogenfluoriden, Hydrogensulfiten und

Schwefliger Säure; durch die Feuchtigkeit der Luft entstehen Hydrogenfluorid, Disulfit und SO₂ [260]:



Die Fluorosulfinate bilden eine sehr interessante Verbindungsgruppe, da es sich um aktiviertes (Alkalimetall-) Fluorid handelt. Viele Fluorierungen sind mit ihrer Hilfe auf einfachere Weise durchführbar [260, 261]. So tauschen sie in Reaktionen mit Verbindungen, die anionbewegliches Halogen enthalten, dieses durch das Fluorid-Ion aus. Mit praktisch allen anorganischen und organischen Säurechloriden werden die Fluorverbindungen gebildet. Mit reinem Fluor, Chlor oder Brom entsteht Sulfurylfluorid (SO₂F₂), beim Cl₂ daneben auch Sulfurylchlorfluorid (ClSO₂F).

Das Fluorosulfinat-Anion ist pyramidal aufgebaut und besitzt als einziges Symmetrieelement eine Spiegelebene (Symmetrie C_s) [263]. In einer Normalkoordinaten-Analyse wurden die besten Ergebnisse mit folgenden Strukturparametern erhalten [264] (Abb. 6.15):

Abstände:	F–S	1.68 Å	S–O	1.45 Å
Winkel:	OSF	108°	OSO	112°

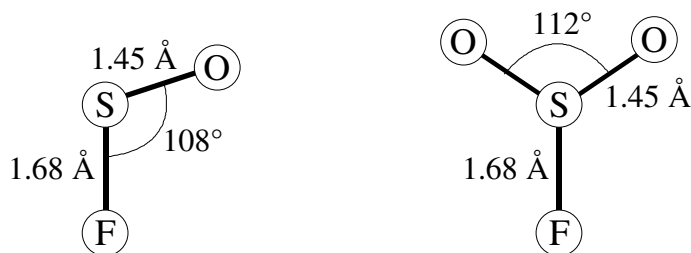


Abb. 6.15: Seitenansicht (links) und Draufsicht (rechts) des freien SO₂F⁻-Ions mit Angabe der Winkel und Bindungsabstände nach [264];

(pyramidal; Symmetrie: C_s (Schoenflies) bzw. m (Hermann-Mauguin))

Die Absorptionsfrequenzen der Normalschwingungen des freien SO₂F⁻-Anions haben bei Raumtemperatur diese Werte:

[264]:	[263]:			
265 cm ⁻¹	280 cm ⁻¹ (w)	v ₆	O-S-F	Asymmetrische Knickschwingung
350 cm ⁻¹	378 cm ⁻¹ (m)	v ₄	O-S-F	Symmetrische Knickschwingung
498 cm ⁻¹	496 cm ⁻¹ (s)	v ₃	O-S-O	Knickschwingung
593 cm ⁻¹	598 cm ⁻¹ (s)	v ₂	S-F	Streckschwingung
1101 cm ⁻¹	1100 cm ⁻¹ (vs)	v ₁	O-S-O	Symmetrische Streckschwingung
1180 cm ⁻¹	1170 cm ⁻¹ (vs)	v ₅	O-S-O	Asymmetrische Streckschwingung

Für kristallines CsSO₂F wurden die folgenden Daten erhalten [265]:

275 cm⁻¹ (v₆), 353 cm⁻¹ (v₄), 485 cm⁻¹ (v₃), 585 cm⁻¹ (v₂), 1090 cm⁻¹ (v₁) und 1163 cm⁻¹ (v₅)

Da auch die K- und Rb-Salze fast identische Bandenlagen aufweisen, wird auf das Vorliegen eines SO₂F⁻-Ions mit kovalenter Bindung geschlossen und damit der Annahme aus [266] widersprochen, nach der starke F-Brücken zwischen den Anionen existieren.

In einer Argonmatrix-Reaktion von CsF und SO₂ konnten im IR Spektrallinien bei

360 cm⁻¹ (v₄), 471 cm⁻¹ (v₃), 598 cm⁻¹ (v₂), 1100 cm⁻¹ (v₁) und 1178 cm⁻¹ (v₅)

beobachtet werden [267]. Durch ¹⁸O-angereichertes SO₂ wurde nachgewiesen, daß beide O-Atome des Anions äquivalent sind.

Die Beständigkeit der Fluorosulfinate nimmt in der Reihe K < Rb < Cs zu [265]. Auch NaSO₂F ist bei Normalbedingungen stabil. Die beobachtete langsame Umsetzung wird auf eine sehr hohe Aktivierungsenergie zurückgeführt. Festes CsSO₂F kristallisiert kubisch mit einer Gitterkonstanten von 461.4 pm und einem Molekül pro Zelle [260]. In 100 g flüssigem SO₂ lösen sich 127 mg des Salzes. Die Bildungsenthalpie aus CsF und SO₂ beträgt 97.1 kJ/mol [265]. Im Bereich zwischen 350 K und 550 K wurden ferner die SO₂-Partialdrücke über den festen K-, Rb- und Cs-Verbindungen ermittelt.

Für das CsSO₂F ergibt sich die Beziehung [265]:

$$\log(p/\text{Torr}) = 11.3 - 5070 \text{ K}/T$$

Eine Extrapolation der Gleichung bis 200 K zeigt Abbildung 6.16.

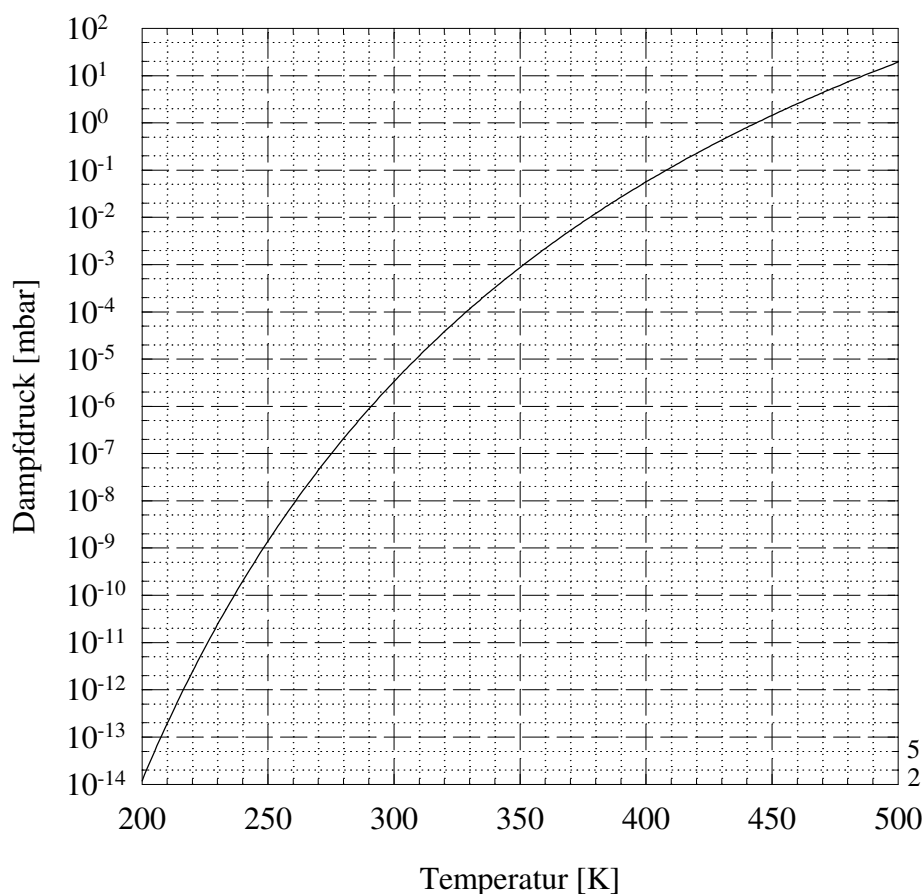


Abb. 6.16: SO₂-Partialdruck über festem CsSO₂F nach [265]; (die darin angegebene Gleichung ist aus experimentellen Daten zwischen 350 K und 550 K berechnet)

6.1.5.3. SPA-LEED bei 100 K

Zur Ermittlung der Translationssymmetrie des Adsorbats wurden SPA-LEED-Untersuchungen bei 100 K durchgeführt. Das Aufwachsen der SO₂-Schicht kann in Abbildung 6.17 am Intensitätsabfall des Integrals um den (00)-Spot erkannt werden. Die Präparationsbedingungen entsprechen denen der IR-Experimente bei 101 K; daher sind die dort erhaltenen integralen

Absorptionen ebenfalls dargestellt. Die Reproduzierbarkeit ist durch zwei Messungen bei verschiedenen Primärenergien verdeutlicht.

Die Spotintensität zeigt bei beiden untersuchten Beschleunigungsspannungen zunächst einen flacheren, dann einen steileren Verlauf. Legt man Tangenten an, so schneiden sie sich bei 5.5 L. Der Schnittpunkt fällt mit dem im IR beobachteten Übergang der Phase I zur Phase II zusammen, der somit auch mittels LEED gut beobachtbar ist. Sättigung ist nach 15 L erreicht, was dem beginnenden Aufwachsen der Phase III entspricht. Mit Adsorption dieser Phase zeigen sich bei niedrigerer Energie (61 eV) Aufladungsphänomene der Oberfläche, die am steilen Anstieg der integralen Intensität abgelesen werden können. Der weitere Verlauf der Kurve kann in dieser Skalierung nicht angegeben werden, da er extrem schwankend ist. Das Vorliegen der Sättigungsbelegung kann somit nachgewiesen werden. Nachfolgend aufgenommene 2D-Scans zeigten allerdings keine Überstrukturspots, sondern lediglich sehr intensitätsarme (00)-Reflexe bei 144 eV oder starke Aufladungseffekte bei 61 eV.

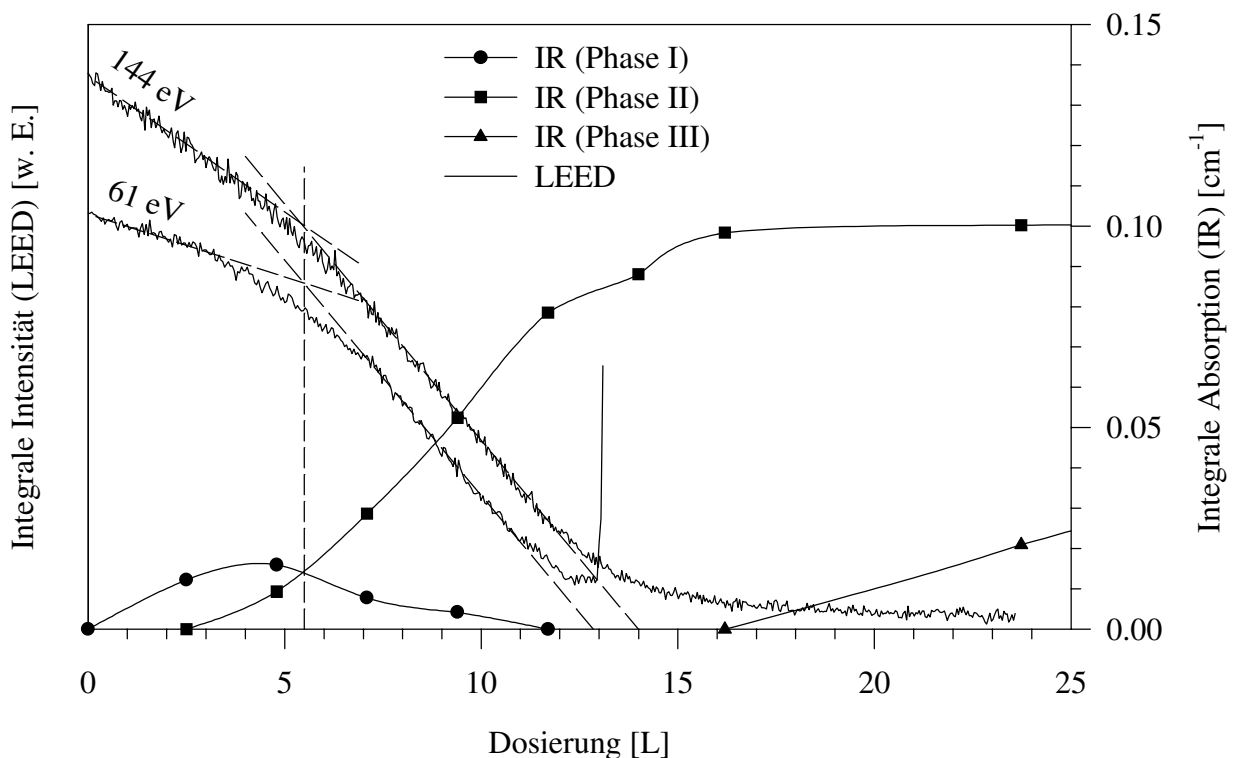


Abb. 6.17: Verlauf der integralen Intensität des (00)-Spots der CsF(100)-Oberfläche bei 100 K nach Zugabe von 1.3×10^{-9} mbar SO_2 , untersucht in 2 verschiedenen Experimenten bei 144 eV und 61 eV; als Vergleich sind die integralen IR-Absorptionen der asymmetrischen OSO-Streckschwingung der 3 Phasen bei 101 K ebenfalls abgebildet

6.1.5.4. FTIR-Spektroskopie und SPA-LEED bei 205 K und 293 K

Der Temperatureinfluß auf die Adsorption wurde in FTIR-Experimenten bei 205 K und Raumtemperatur untersucht. Bei 293 K kam es bis zu einem SO₂-Partialdruck von 5×10^{-6} mbar nicht zur Adsorption. Die bei 205 K erhaltenen Spektren zeigt Abbildung 6.18. Sie wurden mit einer Auflösung von 2.0 cm^{-1} und anfänglicher Gasdosierung von 2.5×10^{-9} mbar SO₂ gemessen. Vor Aufnahme der in Abbildung 6.18 leicht abgesetzten Spektrenpaare war der Druck auf 5×10^{-9} mbar, 1.5 und 5×10^{-8} mbar, 1.5 und 5×10^{-7} mbar bzw. 5×10^{-6} mbar erhöht worden. Die Auswertung der in Abbildung 6.19 dargestellten integralen Absorptionen zeigt allerdings, daß die Druckzunahmen lediglich zu schnellerer Adsorption führten; vor der Sättigung (ca. 12000 L) waren also keine Gleichgewichtsbelegungen erreicht worden. Daher ist wiederum eine Auftragung gegen die Dosierung in Langmuir gerechtfertigt.

Erkennbar sind nur zwei Banden A und B bei 1176 cm^{-1} (FWHM 35 cm^{-1}) und 1100 cm^{-1} (FWHM 20 cm^{-1}). Die Ergebnisse einer Bandenanalyse des letzten Spektrenpaares zeigt Tabelle 6.4.

Die Bandenlagen und Halbwertsbreiten entsprechen den Ergebnissen der Phase II bei 101 K vor Adsorption der Phase III. Die integrale Absorption ist bei 205 K jedoch bedeutend höher und erreicht etwa das Doppelte des Wertes bei 101 K. Sättigung ist erst nach ca. 12000 L zu erkennen. Der anfängliche Verlauf ist bei beiden Temperaturen fast identisch. Es liegt also auch hier die (Fluorosulfinat-) Phase II vor. Das Fehlen der Phase I festigt die Vermutung, daß sie nicht deren Vorstufe darstellt (s.o.). Auch die Spektrallinien der Phase III sind bis 5.0×10^{-6} mbar nicht zu beobachten. Der verwendete IZ-Pumpstand ließ keine höheren Partialdrücke zu. Es konnte daher nicht überprüft werden, ob bei Steigerung des Drucks das Physisorbat gebildet wird.

Die Entscheidung, wie hoch die absolute Belegungsdichte bei den verschiedenen Temperaturen ist, kann anhand der integralen Absorptionen nicht quantitativ gelingen, da das Anion einen vom Gasphasenwert stark differierenden Absorptionsquerschnitt besitzen dürfte. Aufgrund der gleichen Absorptionsfrequenzen müssen die Adsorbat-Spezies der Phase II bei 101 K und 205 K identisch sein. Auch die Neigungswinkel sind im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich. Berücksichtigt man, daß eine (kovalente) S-F-Bindung gebildet wird, kann die Wechselwirkung in beiden Fällen nur in erster Schicht erfolgen. Sollte demnach bei 205 K die volle Sättigungsbelegung ausgebildet sein ($\Theta = 1$), liegt dieser Wert bei 101 K um $\Theta = 0.5$.

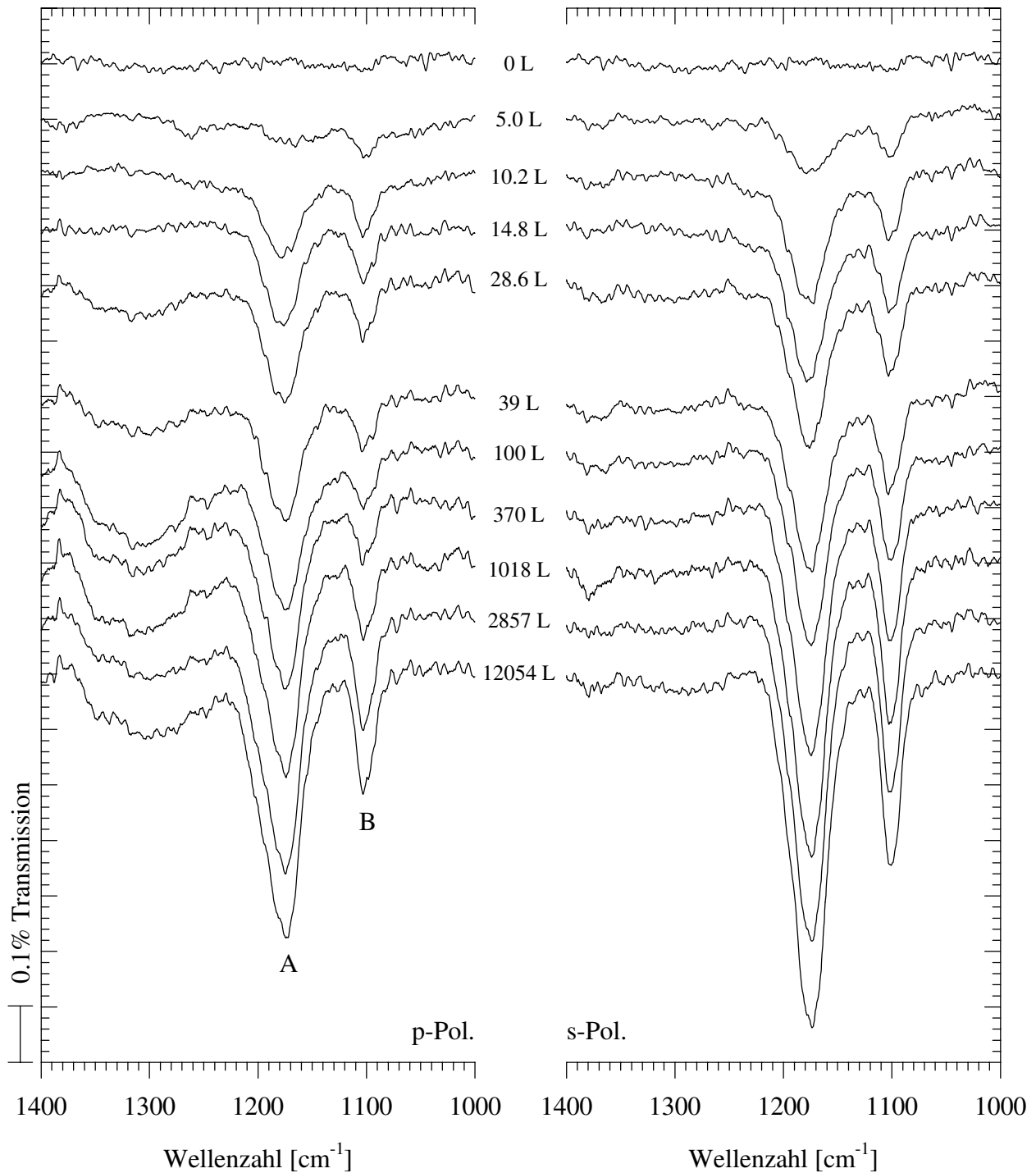


Abb. 6.18: Polarisationsabhängige Spektren zum Aufwuchsverhalten von SO₂ auf CsF(100) bei 205 K; Gaszugabe mit 2.5×10^{-9} mbar (Spektrenpaare 2-5) bzw. 5.0×10^{-9} mbar – 5.0×10^{-6} mbar (Spektrenpaare 6-11) (Aufl.: 2.0 cm^{-1} ; Basisdruck 1×10^{-10} mbar)

Die weitere Reaktion zum Fluorosulfinat ist bei dieser Temperatur durch die beginnende Adsorption des Physisorbats möglicherweise sterisch gehindert. Bei 205 K kann das Physisorbat demgegenüber bei den erreichten SO₂-Partialdrücken nicht gebildet werden.

Mittels SPA-LEED war von der Sättigungsbelegung bei 205 K und 5×10^{-10} mbar SO₂ kein Beugungsbild zu erhalten.

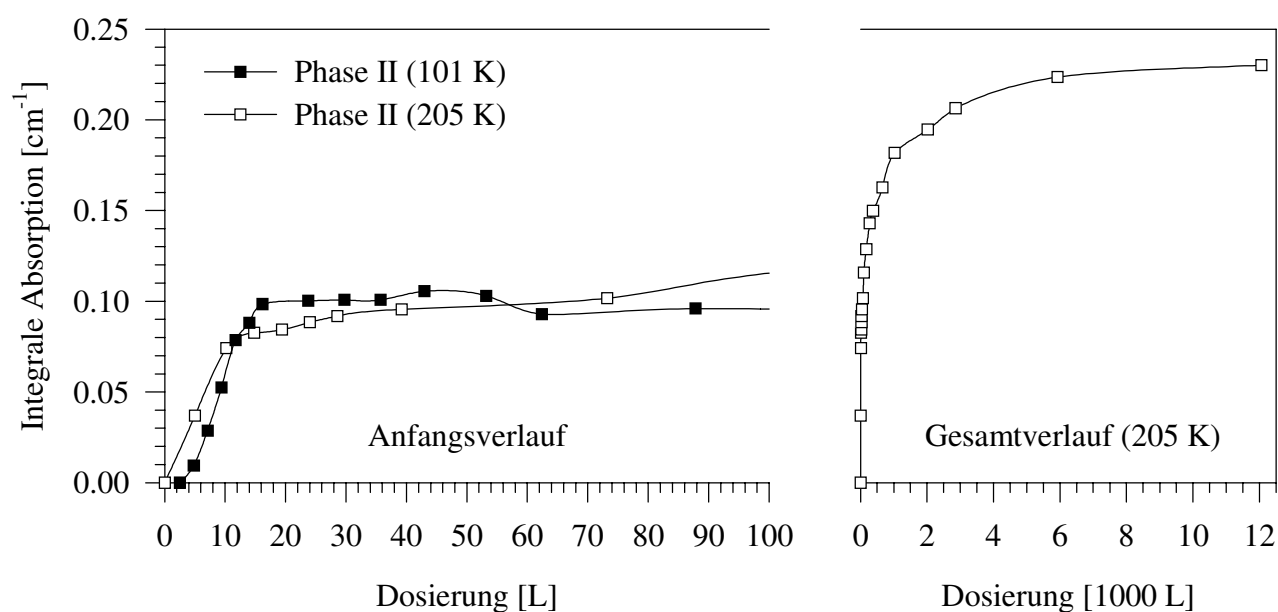


Abb. 6.19: Rechts: Verlauf der integralen Absorption (s-Polarisation) der asymmetrischen OSO-Streckschwingung der Phase II (SO₂F⁻) des Adsorbats SO₂-CsF(100) bei 205 K;

Links: Vergleich mit den bei 101 K gemessenen Werten

	Lage [cm ⁻¹]	$\Delta\nu_{\text{Streck}}$ [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	Integrale Absorption [cm ⁻¹]		A_s/A_p
A	1176	76	35	0.2301 (s)	0.1839 (p)	1.25
B	1100		20	0.0690 (s)	0.0399 (p)	1.72

Tab. 6.4: Bandenanpassung an die Spektrallinien der Sättigungsbelegung SO₂ auf CsF(100) bei 205 K

6.1.5.5. FTIR-Spektroskopie zur Phasenumwandlung und thermischen Desorption

Zur Untersuchung der Reversibilität der Adsorptionsphasen wurden IR-Messungen beim Heizen der bei 101 K bzw. 205 K vorliegenden Belegungen durchgeführt, deren s-polarisierte Spektren in Abbildung 6.20 zu sehen sind. Die ersten 6 Spektren sind nach Sättigung bei 101 K entstanden, die folgenden 3 nach vollständiger Belegung bei 205 K. Im Anschluß daran ist die Division zweier Referenz-Einkanalspektren aufeinanderfolgender Meßtage abgebildet, aufgenommen bei 101 K bzw. 100 K. Punktiert ist ein Ausschnitt der CsF(100)-Transmissionscharakteristik aus Abbildung 2.4 zu sehen.

Zunächst desorbiert die Phase III (Banden a und b) bei 114 K. Nachfolgend werden die Banden A und B der Phase II intensiver, um bei 226 K die Form der Sättigungsbelegung bei 205 K (Spektrum 7) anzunehmen. Das Adsorbat bei tieferer Temperatur ist demnach unter Beibehaltung eines geringen SO₂-Partialdrucks im Rezipienten in die dichtere Struktur bei 205 K überführbar. Dies muß in einem Desorptions-Adsorptions-Prozeß stattfinden, da zunächst Phase III vollständig abgebaut wird, bevor die Belegung der Phase II zunimmt. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die sterische Hinderung durch Phase III (s. vorangegangenes Kapitel).

Oberhalb 225 K sinkt die Intensität der Bande A zwar deutlich, Bande B scheint aber zuzunehmen. Auch in dem Referenzen-Spektrum liegt eine Absorption an dieser Stelle vor. Vergleicht man die Ergebnisse mit der Transmissionscharakteristik, so zeigt sich, daß sowohl die Spektrallinie im Bereich der Bande B als auch die zusätzlich erscheinenden Maxima oberhalb 1350 cm⁻¹ eine Folge des in diesem Bereich nicht vollständig transparenten Kristalls sind. Man kann also eine Basislinien-Instabilität als Ursache dieser Absorptionen in den Spektren 3-6 und 8-10 sehen, die durch die Aufnahme bei verschiedenen Temperaturen entstanden ist. Da auch während der LEED-Experimente die Desorption der Monolage erkennbar war (hier nicht gezeigt), ist die Adsorption der Fluorosulfinat-Phase zumindest im Rahmen der Meßgenauigkeit reversibel. Die deutliche Desorption bei 265 K und einem SO₂-Partialdruck von 2×10^{-8} mbar (Spektrum 9) zeigt eine bemerkenswert gute Übereinstimmung mit der in [265] ermittelten Dampfdruckkurve des festen CsSO₂F (s. Abb. 6.16). Die Bildung von Sulfat konnte zudem durch Vergleich der obigen Meßdaten mit IR-Spektren von Cs₂SO₄ ausgeschlossen werden (aus [268, 269]).

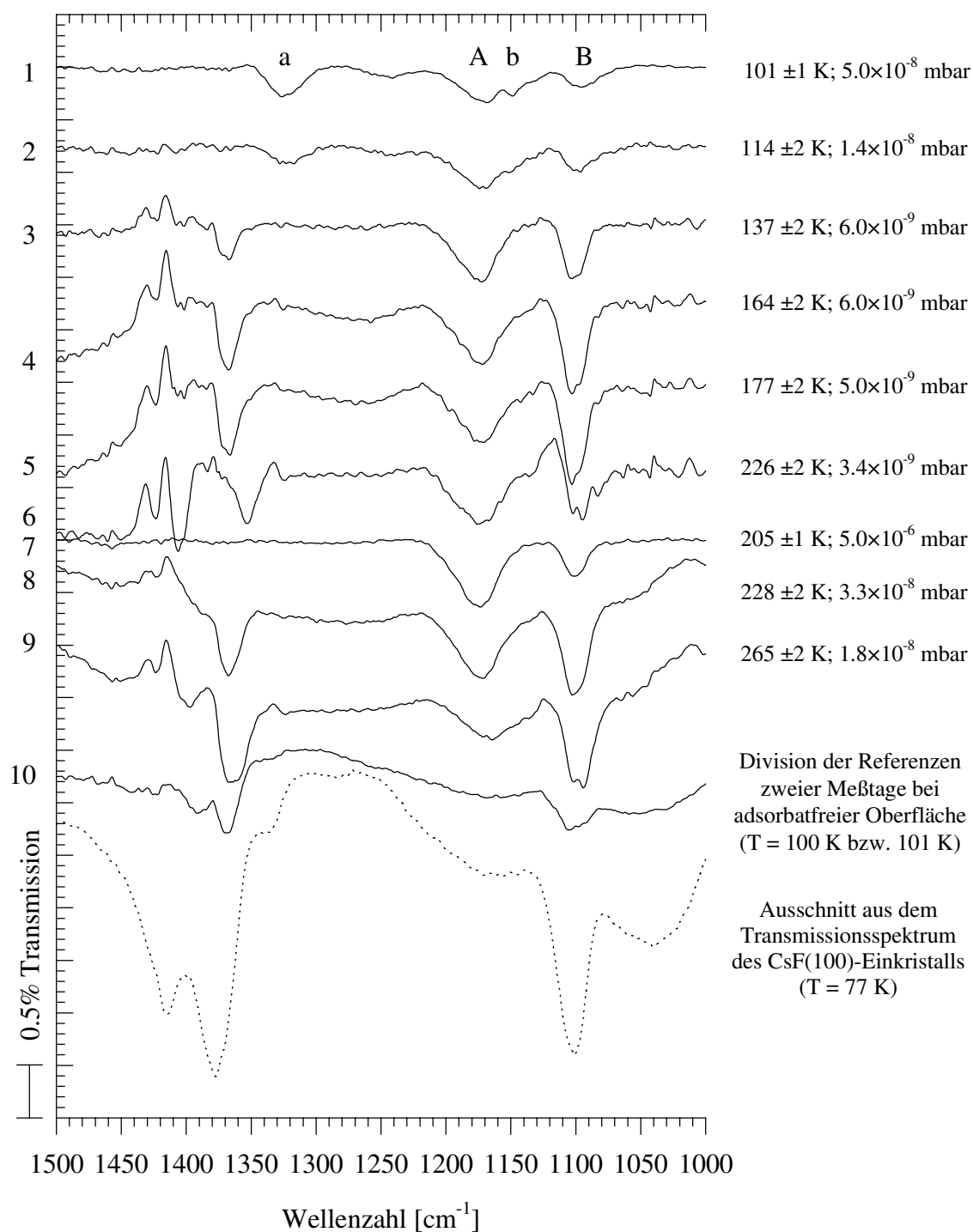


Abb. 6.20: IR-Spektren (s-Polarisation) beim Heizen der Sättigungsbelegungen SO₂-CsF(100);

(Aufl.: 2.0 cm⁻¹; punktiert ein Ausschnitt aus Abb. 2.4)

- 1: Sättigungsphasen II und III bei 101 K
- 7: Sättigungsphase II bei 205 K
- 2-6: Heizen der bei 101 K präparierten Sättigungsphasen
- 8-9: Heizen der bei 205 K präparierten Sättigungsphase

6.1.5.6. Einfluß der SO_2 -Exposition auf die Qualität der CsF(100)-Oberfläche

Ein Einfluß der SO_2 -Exposition auf die Probenqualität kann der veränderten CO_2 -Absorption entnommen werden (Abb. 6.21). Die Aufnahmen entstammen verschiedenen Experimenten vor und nach der SO_2 -Adsorption an derselben CsF(100)-Spaltfläche. Zur Steigerung der Oberflächenmobilität des Kristalls war die Probe schrittweise bei höheren Temperaturen ausgeheizt worden.

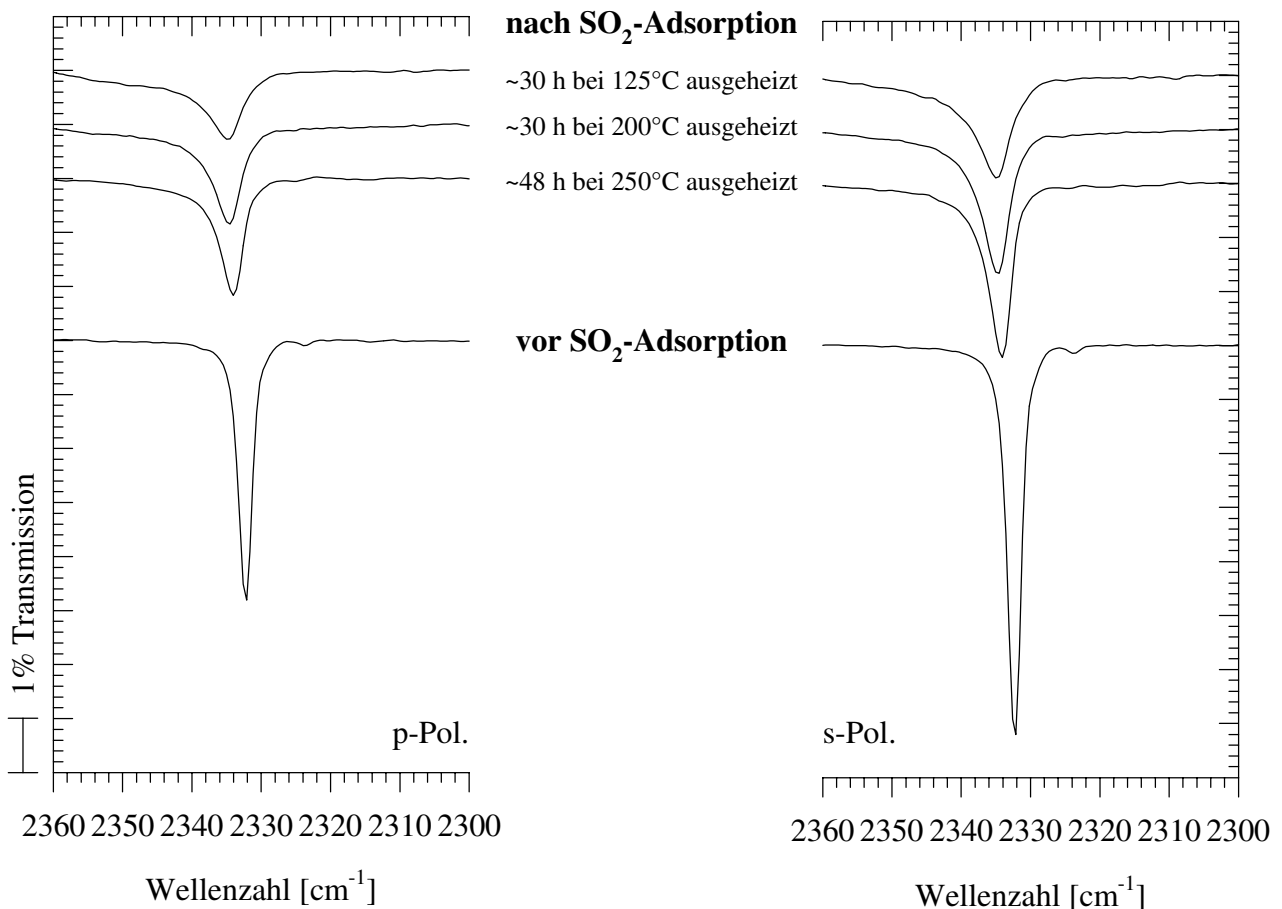


Abb. 6.21: Spektren der Monolage CO_2 -CsF(100) bei 81 K vor und nach SO_2 -Exposition und verschiedener zwischenzeitlicher Temperung der Probe (Aufl.: 2.0 cm^{-1})

Bei weitestgehend konstanter integraler Absorption driftet die Hauptbande leicht von 2332 cm^{-1} auf 2335 cm^{-1} . Die Halbwertsbreite steigt auf mehr als das Doppelte an und liegt beim obersten Spektrenpaar über 5 cm^{-1} (vorher 2.2 cm^{-1}). Man kann annehmen, daß statistisch verteilte Defekte an der Oberfläche entstanden sind, auf die die hochgeordnete CO_2 -Monoschicht (vgl.

Kap. 6.1.4) sehr empfindlich reagiert. Die Fehlstellen waren auch nach längerem Tempern bei 250°C nicht völlig ausheilbar.

Das Adsorptionsverhalten des SO₂ ist von der veränderten Oberflächen-Beschaffenheit unbeeinflusst. Die Spektren der Abbildung 6.13 konnten mehrfach an derselben Oberfläche reproduziert werden.

Zur Klärung, ob eine Veränderung der Oberflächen-Morphologie nach SO₂-Adsorption vorliegt, wurden bei 80 K mittels SPA-LEED I/V-Plots vor und nach der SO₂-Exposition aufgenommen (Abb. 6.22). Neben dem Ergebnis an der frischen, über Nacht getemperten UHV-Spaltfläche dient eine Meßreihe nach Adsorptionen von N₂O und H₂O mit anschließendem Tempern (s. Kap. 6.1.6) als Referenz.

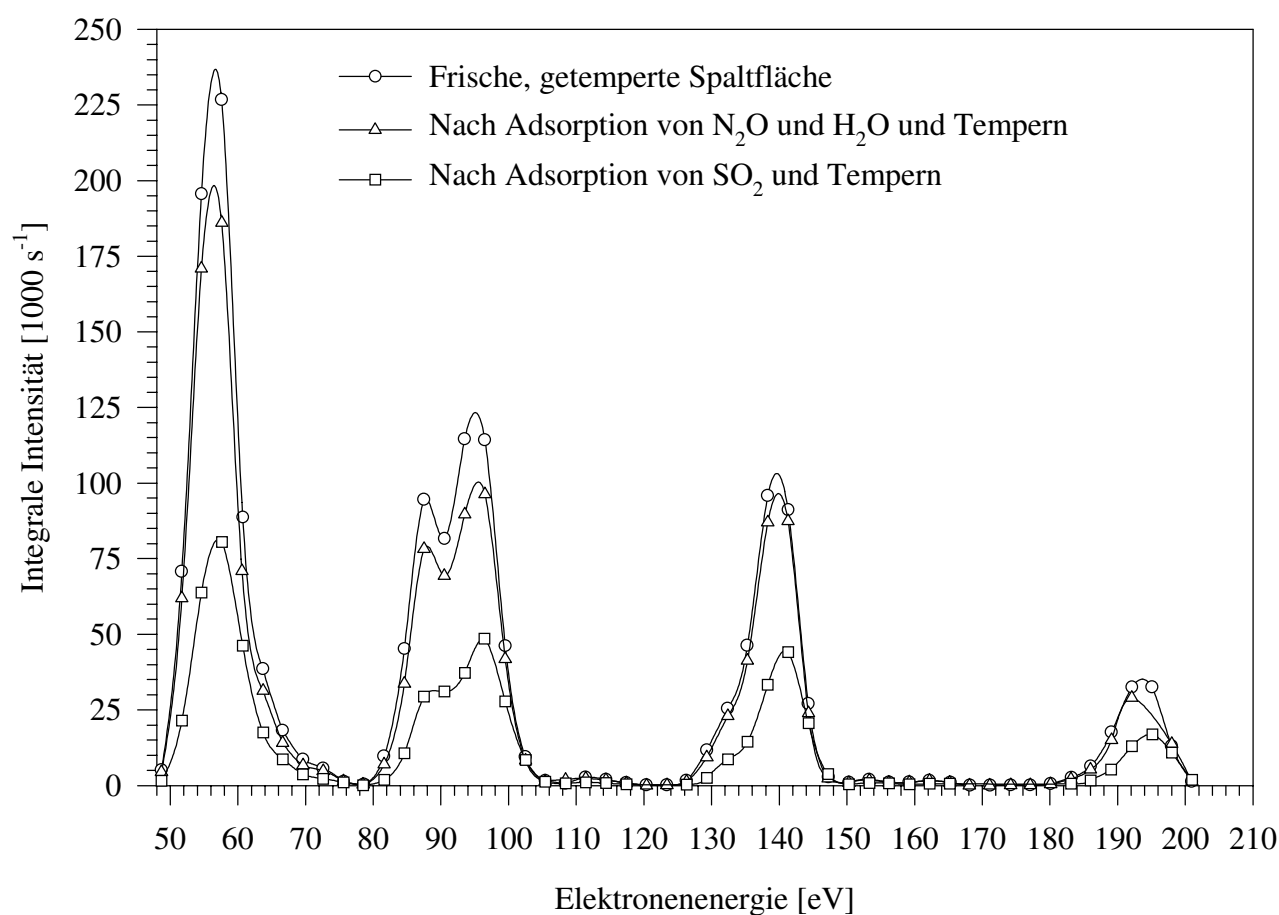


Abb. 6.22: I/V-Plots (LEED) vor und nach SO₂- bzw. N₂O- und H₂O-Adsorption auf CsF(100), gemessen bei 80 K nach zwischenzeitlichem Tempern der Probe; dargestellt ist die integrale Intensität der 1D-Scans durch den (00)-Reflex in der [010]-Kristallrichtung

Zur Erstellung der Kurven wurden zwischen 48 eV und 202 eV in 3 eV-Schritten sowohl die integrale Intensität als auch 1D-Scans des (00)-Spots aufgenommen. Nach jeweils 9 eV erfolgte eine Nachjustierung. Die 1D-Scans verliefen in [010]- und [001]-Richtung durch das Intensitätsmaximum. Die Integrale der Peaks wurden nachfolgend in Bandenanpassungen bestimmt und alle Kurvenverläufe miteinander verglichen. Die experimentellen integralen Intensitäten und die Bandenanpassungen lieferten übereinstimmende Resultate. Exemplarisch sind in Abbildung 6.22 die Verläufe der Bandenfits an die 1D-Scans in [010]-Kristallrichtung gezeigt.

Die Kurvenverläufe sind einander sehr ähnlich. Nach Gleichung (3.44) sind die Primary-Bragg-Peaks dieses Bereichs bei 67 eV, 105 eV, 151 eV und 205 eV zu erwarten. Die gemessenen Werte liegen mit 57 eV, 95 eV, 140 eV und 194 eV wegen des inneren Potentials (s. Kap. 3.2.5 und 3.2.6) leicht niederenergetischer. Das Nebenmaximum bei 88 eV ist auf Vielfachstreuung zurückzuführen.

Nach der Adsorption von SO₂ geht lediglich die absolute Intensität stark zurück, während der Effekt durch die Experimente mit dem N₂O und dem H₂O geringer ausfallen. Eine tiefgreifende Beeinflussung der Oberflächen-Beschaffenheit, z.B. durch Vorliegen einer neuen Verbindung an der CsF-Oberfläche sollte qualitativ an einem veränderten Kurvenverlauf erkennbar sein, was somit ausgeschlossen werden kann.

Die Abbildung 6.23 zeigt die aus den obigen 1D-Scans ermittelten Halbwertsbreiten als Funktion der Phase n (vgl. Kap. 3.2.4.2).

Man erkennt in allen Kurven Maxima der Halbwertsbreite bei halbzahligem und Minima bei ganzzahligem n , das typische Verhalten bei Vorliegen einatomarer Stufen. Besonders augenfällig ist, daß nach SO₂-Adsorption die Absolutwerte der Halbwertsbreiten zwar zunehmen, der erwartete Kurvenverlauf allerdings besonders ausgeprägt ist. Auch diese Ergebnisse widersprechen einer deutlichen Veränderung der Morphologie, z.B. durch Änderung der oberflächennahen Schichtabstände. Sie sind allerdings Indiz für statistisch verteilte Punktdefekte nach der SO₂-Adsorption.

Nach Gleichung (3.33) kann anhand der unteren Kurve die mittlere Terrassenweite der frisch gespaltenen Oberfläche berechnet werden. Sie läßt sich durch Einsetzen des Maximums der Halbwertsbreite bei $n = 4.4$ (81 eV) zu etwa 230 Å (in [010]-Kristallrichtung) abschätzen.

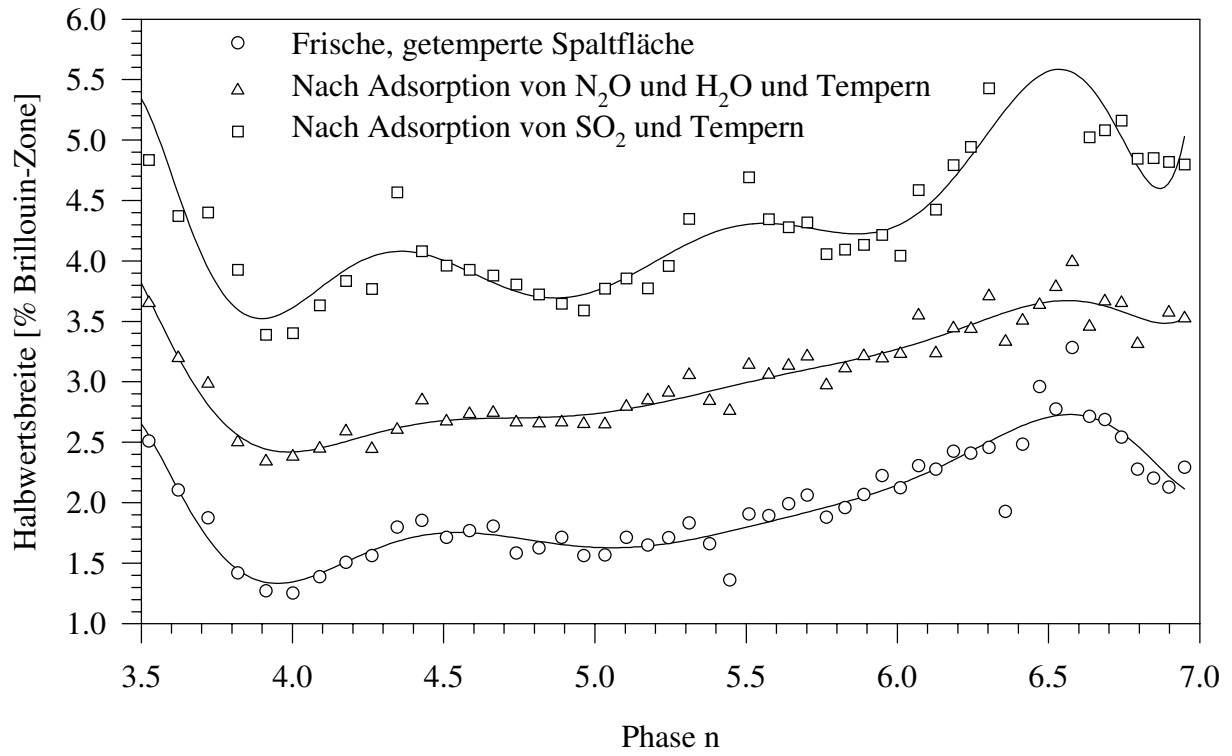


Abb. 6.23: Halbwertsbreiten des (00)-Spots in [010]-Richtung vor und nach SO_2 - bzw. N_2O - und H_2O -Exposition, aufgetragen gegen die Phase n nach Gleichung (3.39); ($T = 80 \text{ K}$)

6.1.6. WEITERE MITTELS SPA-LEED UNTERSUCHTE ADSORBATE AN CsF(100)

Um weitere Kenntnis zum Adsorptionsverhalten des CsF zu erlangen, wurden erste Experimente zur Adsorption der Gase CO, N₂O und H₂O durchgeführt. Zu diesen Adsorptiven sind bereits weitreichende Studien im Arbeitskreis Heidelberg vorgenommen worden (z.B. CO-NaCl(100) [14-22]; CO-MgO(100) [38-40]; N₂O-NaCl(100) [19, 270]; N₂O-MgO(100) [44, 45]; H₂O-NaCl(100) [29-31]; H₂O-MgO(100) [45-49]).

6.1.6.1. Das Adsorbat CO-CsF(100)

Die UHV-Spaltfläche war vor Beginn des Experiments 5 Tage bei 150°C getempert worden. Bei einem Basisdruck von 2×10^{-10} mbar wurde der Kristall zunächst mit flüssigem Helium (LHe) auf 50 K eingekühlt und 2D-Scans der Oberfläche bei 61 eV und 144 eV aufgenommen (Abb. 6.25; oben). Während der Messung der integralen Intensität des (00)-Reflexes erfolgte die Gaszugabe mit einem Partialdruck von 5.0×10^{-8} mbar. Da sich bei der relativ hohen Temperatur zunächst keine Adsorption zeigte, wurde das Substrat durch Erhöhung des Heliumdurchflusses langsam weiter abgekühlt (mittlere Kühlrate: $-0.5 \text{ K}/\text{min}$). Den Verlauf des Integrals als Funktion der Temperatur zeigt Abbildung 6.24.

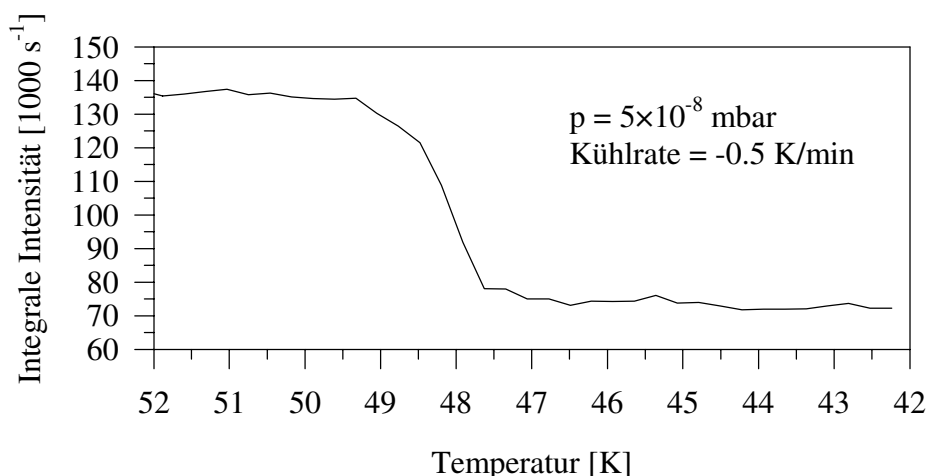


Abb. 6.24: Integrale Intensität des (00)-Spots der CsF(100)-Oberfläche beim Einkühlen unter einem CO-Partialdruck von 5.0×10^{-8} mbar; (Elektronenenergie: 61 eV)

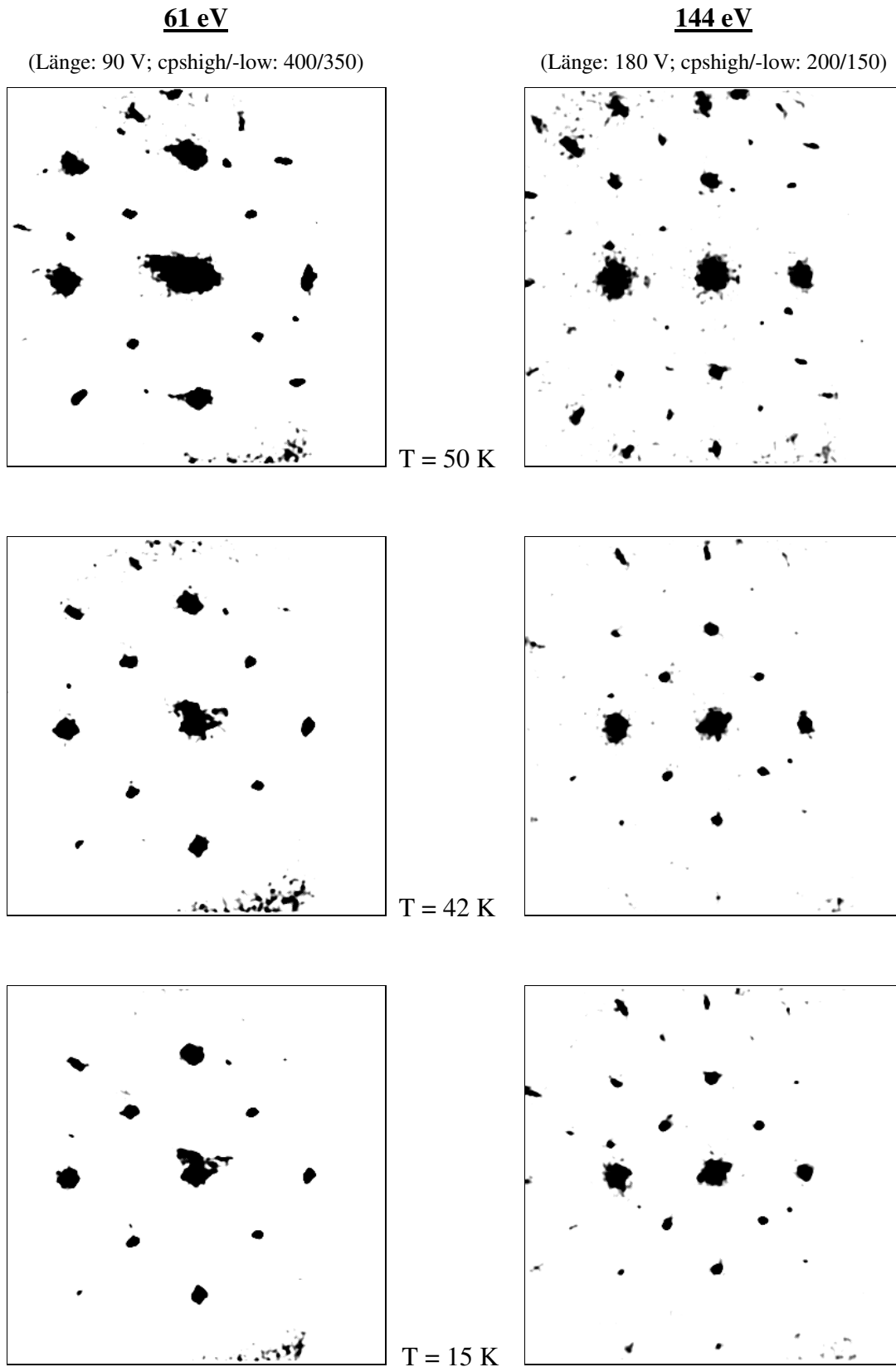


Abb. 6.25: Beugungsbilder vor (oben) und nach (mitte, unten) Adsorption der Sättigungsbelegung CO auf CsF(100) bei den angegebenen Temperaturen; (20'-Scans; 5×geglättet)

Man erkennt in Abbildung 6.24 deutlich die beginnende Adsorption unterhalb 48 K, welche schnell eine Sättigungsbelegung erreicht. Von der auf diese Weise präparierten Monolage wurden jetzt bei 42 K 2D-Beugungsbilder der angegebenen Energien (61 eV und 144 eV) gescannt, um mögliche Überstrukturen zu detektieren. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.25 (mitte) zu sehen.

Obwohl die Spotintensitäten nach Adsorption allgemein niedriger sind, ist vor allem bei 144 eV zu erkennen, daß einige Reflexe (vor allem die {10}-Beugungsordnung) deutlicher hervortreten. So steigt das Verhältnis der mittleren {10}- zur (00)-Intensität bei 144 eV um mehr als das 10-fache, bei 61 eV auf das 4-fache. Die auf der reinen Oberfläche geltenden Beugungsbedingungen führen zu destruktiver Interferenz und daher kaum sichtbaren {10}-Spots bei der höheren Energie. Ihr intensives Erscheinen nach Adsorbatbildung und das Fehlen zusätzlicher Maxima ist somit ein Anzeichen für die Ausbildung einer (1×1)-Überstruktur. Diese Symmetrie wurde auch am MgO(100) bei 50 K mittels HAS gefunden [40] und wird auf NaCl(100) oberhalb 45 K angenommen [20]. Da beide Adsorbate bei tieferer Temperatur eine Phasenumwandlung zeigen, wurde diese Möglichkeit auch am CsF(100) überprüft. Zu diesem Zweck wurde das System bei schrittweiser Drosselung der Gaszufuhr weiter abgekühlt. Die unteren Beugungsmuster der Abbildung 6.25 entstanden bei 15 K und einem Druck von 2×10^{-10} mbar im Rezipienten. Die Reflexstruktur zeigt keine Veränderung gegenüber den Scans der höheren Temperatur auf. Auch zwischenzeitliches, etwa halbstündiges Erwärmen auf 35 K unter erhöhtem Gasangebot (1×10^{-8} mbar) und nachfolgendes Kühlen auf 15 K bei geschlossenem Dosierventil veränderte das Bild nicht. Die Möglichkeit der Desorption konnte während des Heizens durch Verfolgen der (00)-Intensität ausgeschlossen werden.

Als Abschluß des Experiments sollte die Reversibilität der Adsorption überprüft werden. Bei einem konstanten CO-Partialdruck von $(4 \pm 1) \times 10^{-8}$ mbar wurde das System mit einer Heizrate von durchschnittlich $1.7 \text{ K}/_{\text{min}}$ erwärmt und die Intensität des Hauptmaximums gemessen. An Abbildung 6.26 kann abgelesen werden, daß das Adsorptiv oberhalb 47 K desorbiert. Es zeigt sich also eine vollständige Reversibilität, da die Maximalintensität wiederhergestellt wird. Weil die Desorptionstemperatur mit der der Adsorption sehr gut übereinstimmt, liegt auch keinerlei Hysterese vor.

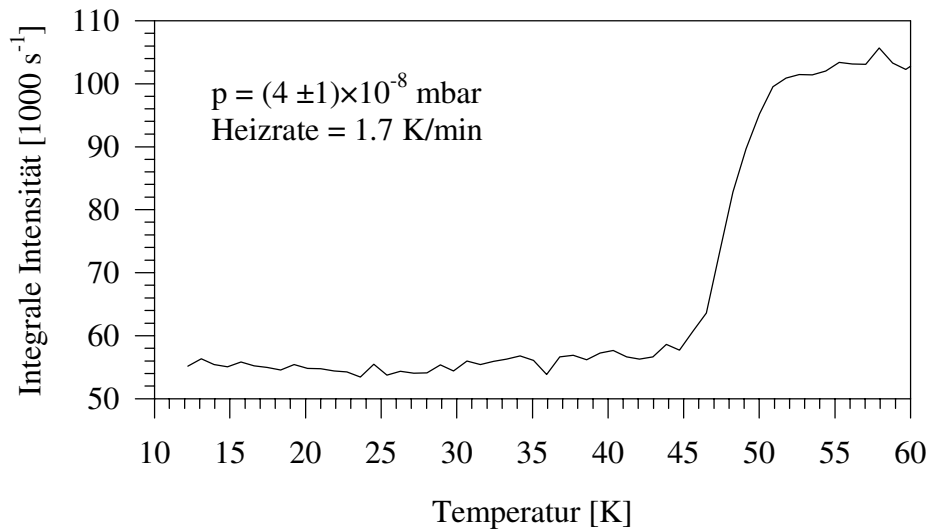


Abb. 6.26: Integrale Intensität des (00)-Reflexes der CsF(100)-Oberfläche bei thermischer Desorption der Sättigungsbelegung CO; (Elektronenenergie: 61 eV)

6.1.6.2. Das Adsorbat N₂O-CsF(100)

Die linearen isoelektronischen Moleküle N₂O und CO₂ weisen strukturell viele Ähnlichkeiten auf (z.B. Bindungslänge, Dampfdruck oder Gitterkonstante). Das beim N₂O im Gegensatz zum CO₂ vorhandene Dipolmoment stellt einen wichtigen Unterschied dar. Auch in einigen untersuchten Adsorbaten konnten bereits große Übereinstimmungen gefunden werden. So zeigten beide Adsorptive auf der NaCl(100)-Oberfläche fast identisches Adsorptionsverhalten. Sie bilden eine (2×1)-Überstruktur, in der sich pro Elementarzelle (mindestens) zwei Moleküle befinden, deren Neigungswinkel zur Oberfläche 37° (CO₂) bzw. 22° (N₂O) betragen [25, 270]. Der intermolekulare Azimutwinkel ist mit ca. 81° im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch. Auch auf MgO(100) liegt bei beiden adsorbierten Gasen die gleiche (2√2×√2)R45°-Struktur mit mindestens einer Gleitspiegelebene vor [41, 44]. Es wurden daher auch an CsF(100) beide Adsorptive verglichen.

Für diese Messung wurde eine frische UHV-Spaltfläche verwendet, die vorher über Nacht bei 130°C ausgeheizt worden war. Die Adsorption kann in Abbildung 6.27 deutlich am Abfall der integralen Intensität des (00)-Reflexes abgelesen werden. Die Zugabe des N₂O erfolgte bei etwa 77 K mit einem Partialdruck von 2×10^{-8} mbar (Basisdruck 3×10^{-10} mbar).

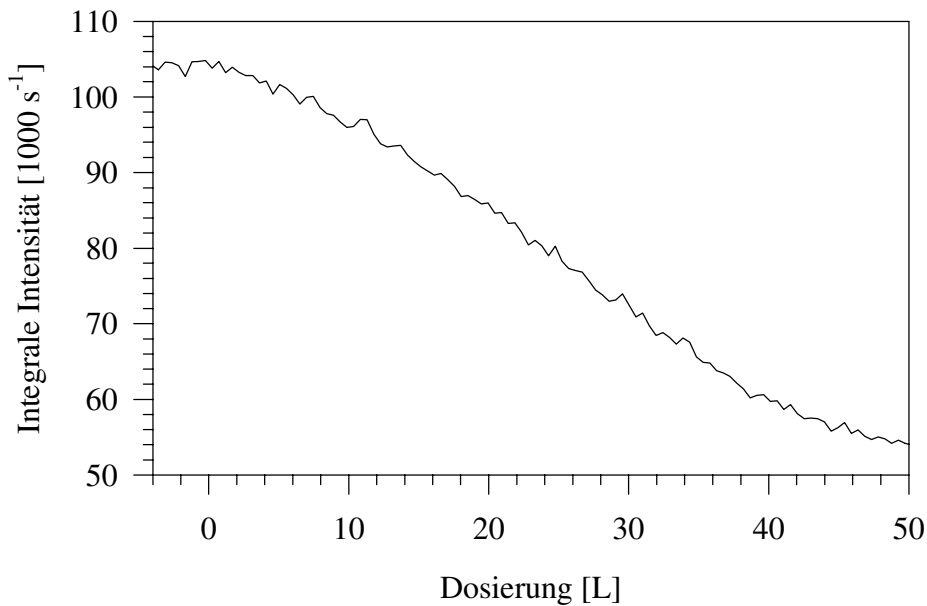
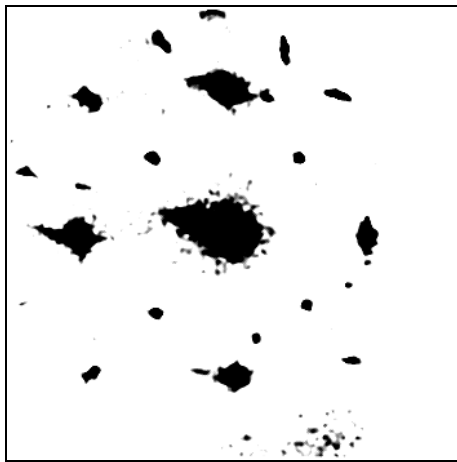


Abb. 6.27: Integrale Intensität des (00)-Spots der CsF(100)-Oberfläche während der Adsorption von N₂O bei 77 K;
(Elektronenenergie: 61 eV; Basisdruck 3×10^{-10} mbar; Gaszugabe mit 2×10^{-8} mbar)

Beugungsbilder der Monolage wurden anschließend bei 61 eV, 95 eV und 142 eV aufgenommen und sind in Abbildung 6.28 denen der reinen Oberfläche gegenübergestellt.

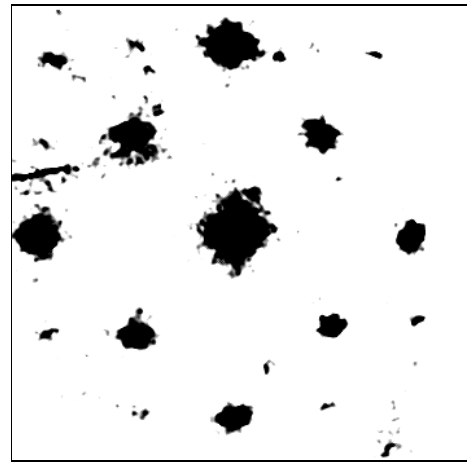
Es zeigt sich auch auf CsF(100) die erwartete Übereinstimmung mit dem CO₂-Adsorbat (vgl. Kap. 6.1.4.4). Man erkennt deutlich die Reflexe der $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur mit zwei Gleitspiegelebenen, also pgg-Symmetrie.

Die thermische Desorption des Adsorptivs ist Abbildung 6.29 zu entnehmen. Bei konstantem Druck von 5×10^{-8} mbar im Rezipienten desorbiert das Gas ab 90 K vollständig. Auf die Reversibilität der Adsorption wurde bereits im Kapitel 6.1.5.6 hingewiesen (vgl. Abb. 6.22 und 6.23).

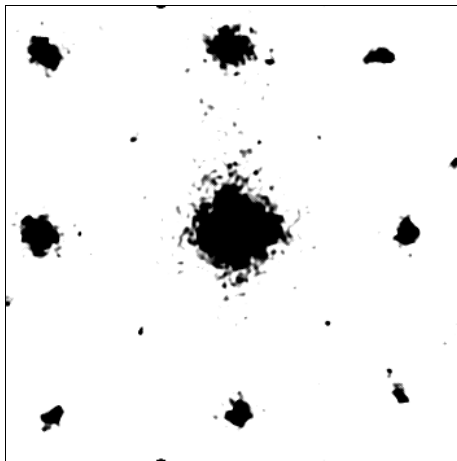


61 eV

(Länge: 70 V; cpshigh/-low: 300/250)

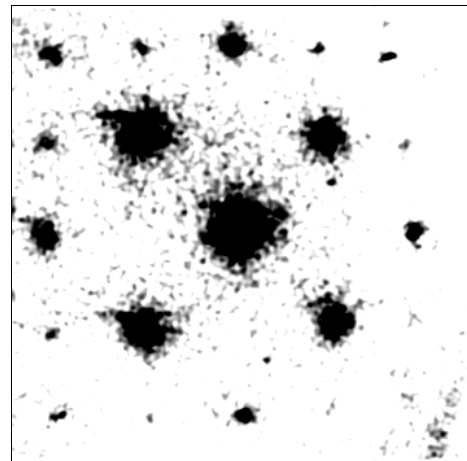


(Länge: 90 V; cpshigh/-low: 225/200)

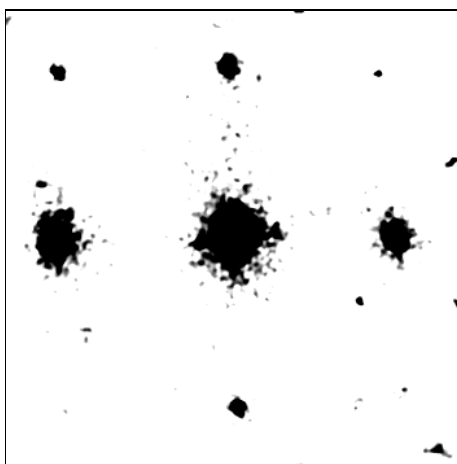


95 eV

(**T = 104 K**; 90 V; 250/200)

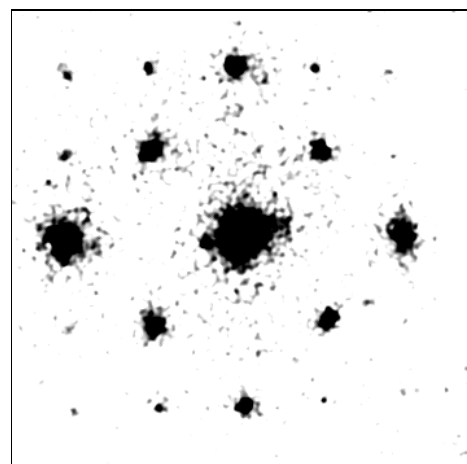


(90 V; 175/125)



142 eV

(120 V; 200/150)



(120 V; 150/100)

Abb. 6.28: LEED-Bilder vor (links) und nach (rechts) Adsorption der Sättigungsbelegung N₂O auf CsF(100) bei 77 K; (p(N₂O) = 2×10⁻⁸ mbar; 5×geglättet)

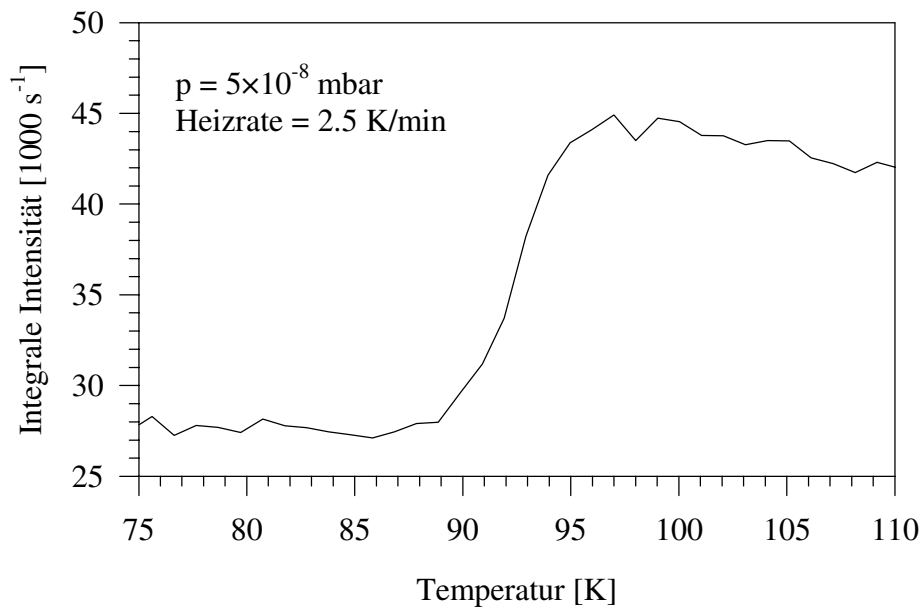


Abb. 6.29: Integrale Intensität des (00)-Reflexes der CsF(100)-Oberfläche bei thermischer Desorption der Sättigungsbelegung N₂O; (Elektronenenergie: 61 eV)

6.1.6.3. Das Adsorbat H₂O-CsF(100)

Auf der MgO(100)-Oberfläche bildet das Adsorptiv H₂O bei Temperaturen unter 185 K eine c(4×2)-Überstruktur. Bei höheren Temperaturen zeigt sich unter partieller Desorption ein Phasenübergang zu der weniger dichten (3×2)-Elementarzelle [46, 49]. Das Adsorbat am NaCl(100) bildet zwischen 140 K und 150 K eine c(4×2)-Überstruktur aus [31, 271].

Die Adsorption von H₂O auf der CsF(100)-UHV-Spaltfläche bei 155 K läßt sich anhand des Kurvenverlaufs in Abbildung 6.30 verfolgen. Nach einer geringen Vorlaufzeit bei einem Basisdruck von 3×10^{-10} mbar wurde das Gas mit einem Druck von 5×10^{-9} mbar zudosiert. Die Sättigung ist nach etwa 30 L erreicht. Es bildet sich demnach eine stabile Belegung aus. Dennoch war es nicht möglich, in den nachfolgend aufgenommenen 2D-Beugungsbildern (bei 61 eV und 144 eV) eine geordnete Überstruktur zu detektieren. Die Intensität aller Spots ging zurück, so daß nach einiger Zeit lediglich der Zentralpeak sichtbar war.

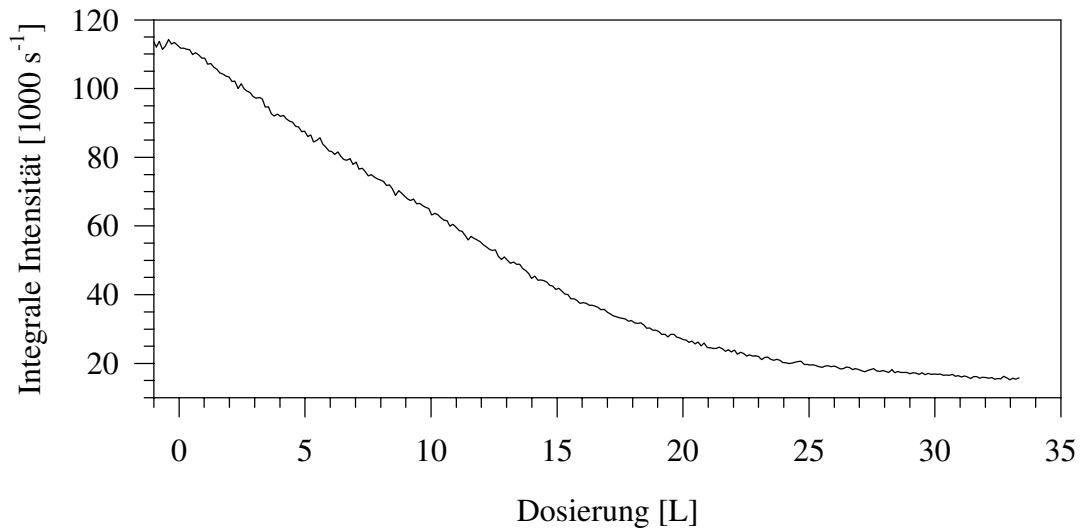


Abb. 6.30: Integrale Intensität des (00)-Spots der CsF(100)-Oberfläche während der Zugabe von 5×10^{-9} mbar H₂O bei 155 K; (Elektronenenergie: 58 eV; Basisdruck 3×10^{-10} mbar)

Auch die thermische Desorption läßt sich gut verfolgen, was Abbildung 6.31 verdeutlicht. In ihr sind die Ergebnisse zweier verschiedener Meßtage gegenübergestellt.

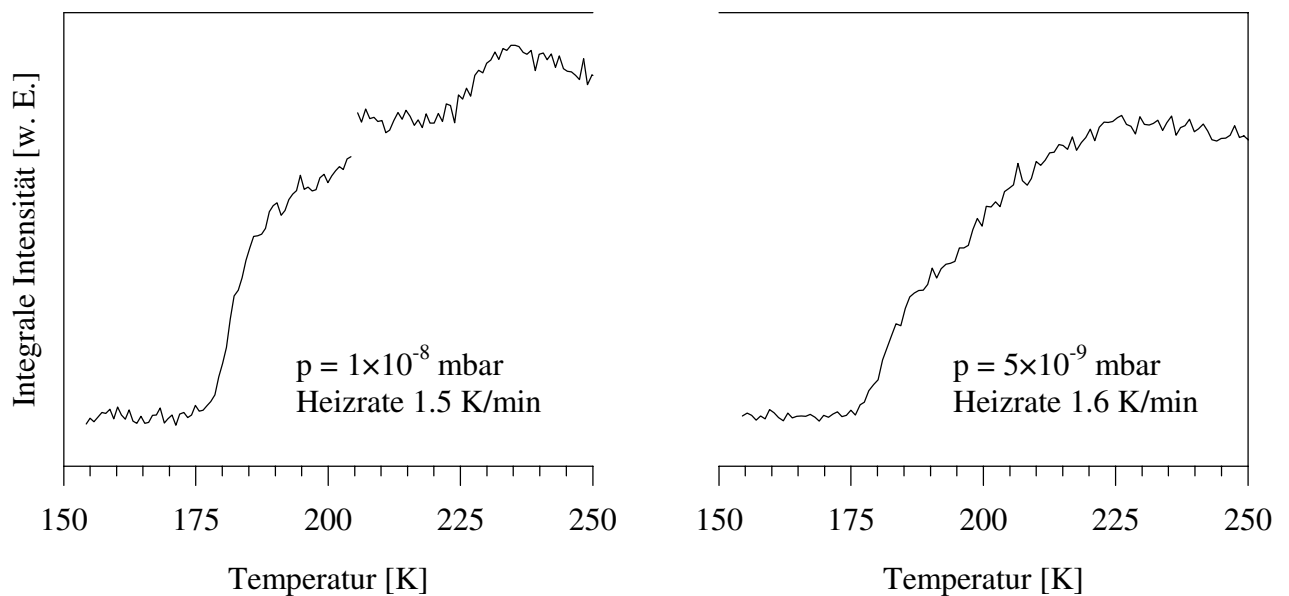


Abb. 6.31: Intensitätsverlauf des (00)-Reflexes während der thermischen Desorption der bei 155 K präparierten Sättigungsphase H₂O-CsF(100); (Elektronenenergie: 61 eV)

Im linken Teil ist ein Bruch der Kurve bei 205 K zu erkennen. Er rührt von einer kurzen Unterbrechung der Heizphase her. Nach der oberhalb 180 K erfolgten Desorption wurde erneut ein Beugungsbild gescannt, das allerdings ebenfalls nur die wenig intensiven Normalreflexe aufwies. Die nachfolgende weitere Erwärmung des Substrats läßt einen zusätzlichen Anstieg der Intensität deutlich werden. Berücksichtigt man den entgegenwirkenden Debye-Waller-Effekt bei höheren Temperaturen (s. Kap. 3.2.4.3), so kann man von einer deutlichen Verbesserung der Oberflächenstruktur im Bereich über 220 K ausgehen. Das Experiment im rechten Teil der Abbildung bestätigt dies. Nach einem recht steilen Anstieg der Kurve oberhalb 180 K wird das Maximum erst bei 225 K erreicht; der spätere Abfall der Intensität ist dem Debye-Waller-Effekt zuzuschreiben. Ob es sich um verschiedene H₂O-Adsorbatspezies handelt, deren sukzessive Desorption zu dem beobachteten Verlauf führt, kann ohne weiterführende Untersuchungen nicht geklärt werden.

Abschließend sollte die Adsorption bei erhöhter Substrattemperatur untersucht werden. Bei 205 K wurden schrittweise gesteigerte H₂O-Partialdrücke erzeugt (Basisdruck 4×10^{-10} mbar), deren Werte der rechten Ordinate der Abbildung 6.32 entnommen werden können.

Bis 1×10^{-6} mbar zeigt sich lediglich ein geringer Intensitätsverlust, der der kleiner werdenden mittleren freien Weglänge der Elektronen zuzuordnen ist. Die Adsorption kann an dem rapiden Abfall der Zählrate bei Steigerung auf 5×10^{-6} mbar abgelesen werden, die dann schnell ein konstantes Minimum erreicht. Auch von dieser Sättigungsbelegung konnte kein auswertbares Überstrukturbild erhalten werden. Die thermische Reversibilität der Adsorption war allerdings wiederum durch den Anstieg der integralen Intensität nachweisbar.

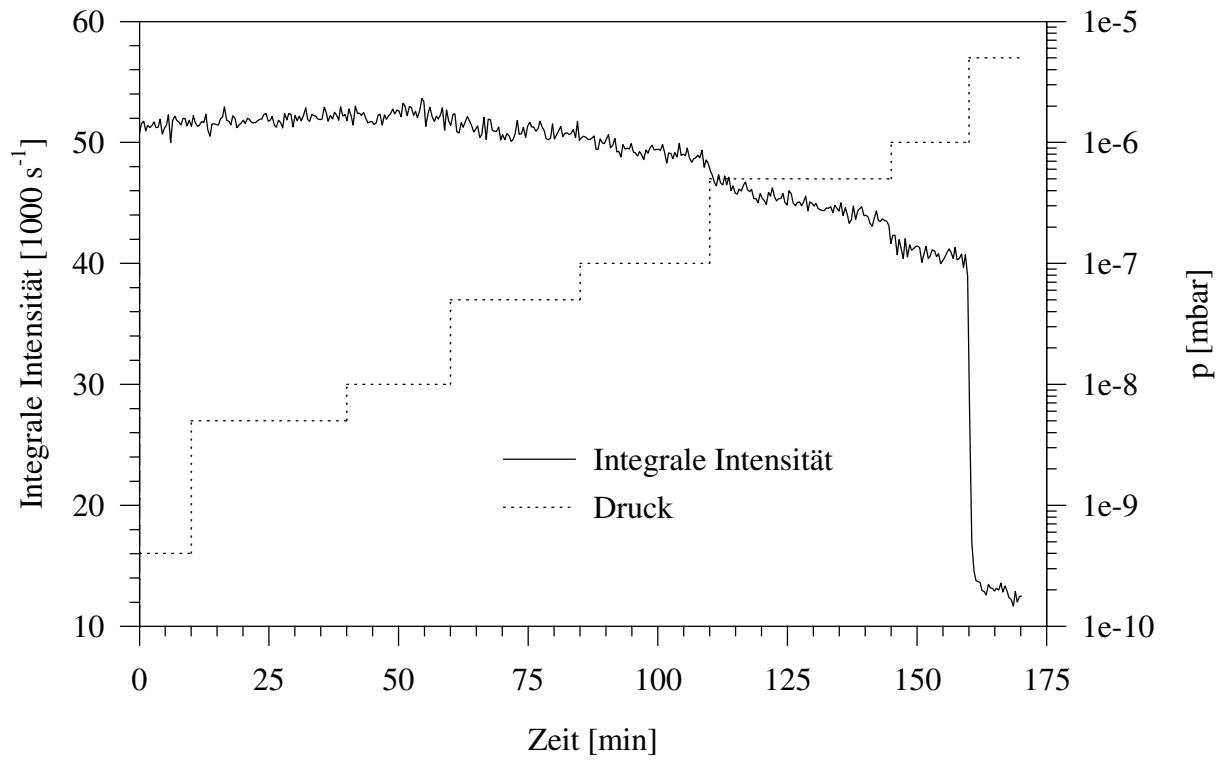


Abb. 6.32 Verlauf der integralen Intensität des (00)-Spots der CsF(100)-Oberfläche bei stufenweise gesteigertem H₂O-Partialdruck bei einer Temperatur von 205 K; (Elektronenenergie: 61 eV)

6.2. UNTERSUCHUNGEN AM NaCl

6.2.1. PROBENPRÄPARATION

Wie beim CsF wurden Blöcke der Größe 20×20×50 mm³ kommerziell erworben. Die Reinheit betrug nach Herstellerangaben (Kristalloptik Korth; Kiel) 99.99%. Von diesen Kristallen konnten unter trockener Stickstoff-Atmosphäre Scheiben von ca. 2 mm Stärke abgespalten werden, die dann in den Probenhalter des Pumpstands 2 eingesetzt wurden. Da chemisch reines NaCl nicht hygroskopisch ist, ist diese Arbeitsweise ausreichend, um wohldefinierte Oberflächen zu erzeugen. Die Reinigung im UHV erfolgte durch Ausheizen bei 180°C. Die Messungen wurden an zwei verschiedenen Spaltflächen durchgeführt.

6.2.2. DAS ADSORBAT SO₂-NaCl(100)

Bisher sind drei Untersuchungen [249, 250, 255] zu diesem Adsorptionssystem veröffentlicht, deren Ergebnisse bereits in den Kapiteln 5.3 und 5.4 zusammengefaßt wurden. Auf weitere Informationen, die bei der einzigen Messung an einem NaCl(100)-Einkristall (Luftspaltfläche) [250] gefunden werden konnten, wird im folgenden noch eingegangen.

6.2.2.1. FTIR-Spektroskopie bei 94 K

Das Aufwachsverhalten des SO₂ auf der (100)-Spaltfläche bei 94 K zeigt die Abbildung 6.33 (a und b) für die beiden Streckschwingungen ν_3 und ν_1 , aufgenommen mit einer Auflösung von 0.24 cm⁻¹. Das Gas wurde mit einem Partialdruck von 2.5×10⁻¹⁰ mbar zudosiert, der Basisdruck lag unter 1×10⁻¹⁰ mbar. Ab 0.7 L ist das Auftreten einer 'Phase I' an der zunehmenden Absorption mehrerer Spektrallinien zu erkennen, die gleichmäßig aufwachsen. Ihre Zahl liegt im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung (ν_3) in p-Polarisation bei 8, während in dem mit s-polarisiertem Licht erhaltenen Spektrum die höchstfrequente Bande fehlt. Die Halbwertsbreiten betragen 0.5-1.3 cm⁻¹. Ihre Maxima liegen zwischen 1321 cm⁻¹ und 1347 cm⁻¹ bei integralen Absorptionen von 0.001 cm⁻¹ bis 0.01 cm⁻¹ (s-Polarisation). Das Gesamtintegral der Peaks

beträgt 0.025 cm^{-1} . Neben diesen scharfen Spektrallinien ist ein breiter Untergrund um 1328 cm^{-1} (FWHM 25 cm^{-1}) mit einem Integral von ebenfalls etwa 0.025 cm^{-1} detektierbar, so daß die Gesamtabsorption 0.05 cm^{-1} beträgt.

Für die symmetrische Streckschwingung ν_1 können bis 2.2 L zwar mehrere Maxima bestimmt werden. Aufgrund der extrem niedrigen integralen Absorptionen ist eine genaue Analyse jedoch nicht möglich. Erschwerend kommt hinzu, daß bei höher aufgelösten Spektren sehr häufig ‘Spikes’ bei $1155\text{-}1160 \text{ cm}^{-1}$ auftraten.

Ab etwa 2 L beginnt das Wachstum einer ‘Phase II’, erkennbar im Bereich der ν_3 an drei gleichmäßig ansteigenden Absorptionen bei 1340.2 cm^{-1} , 1330.3 cm^{-1} und 1320.7 cm^{-1} (Banden A-C). Ihre Halbwertsbreiten betragen 0.8 cm^{-1} (Bande A) bzw. 1.1 cm^{-1} (Banden B und C); die integralen Intensitäten sind mit 0.01 cm^{-1} (C) bis 0.02 cm^{-1} (A) (s-Polarisation) deutlich größer als im Falle der Phase I; der Anteil des diffusen Untergrunds beträgt mit 0.007 cm^{-1} lediglich 13% des Gesamtintegrals von 0.052 cm^{-1} . Auch die ν_1 zeigt jetzt drei sehr scharfe Spektrallinien bei 1157.6 cm^{-1} , 1144.5 cm^{-1} und 1140.9 cm^{-1} (FWHM $0.5\text{-}0.7 \text{ cm}^{-1}$). Das Gesamtintegral der Banden Δ , Φ , und Γ beträgt hier mit 0.016 cm^{-1} (s-Polarisation) ungefähr das Dreifache des für den Untergrund bei 1144 cm^{-1} (FWHM 10 cm^{-1}) bestimmten Wertes.

Der kontinuierliche Phasenübergang ist sehr schön an dem mit s-polarisiertem Licht erhaltenen Spektrum nach 2.2 L zu erkennen (Abb. 6.33 a). Die Peaks A-C wachsen aus der Absorption der Phase I heraus, ohne daß letztere zunächst an Intensität verliert.

6.2.2.2. FTIR-Spektroskopie bei 101 K

In einem weiteren Experiment wurde bei leicht erhöhter Temperatur (101 K) zunächst wiederum mit einem SO₂-Partialdruck von 2.5×10^{-10} mbar dosiert. Die mit einer Auflösung von 0.11 cm^{-1} aufgenommenen Spektren zeigt Abbildung 6.34. Der Frequenzbereich unterhalb 1200 cm^{-1} soll hier nicht gezeigt werden, da ihm aufgrund des schlechten SNR keine zusätzlichen Informationen entnehmbar sind. Es ist zu erkennen, daß bei diesem Druck lediglich die Banden der Phase I aufwachsen. Die über mehrere Spektrenpaare konstanten integralen Absorptionen der Peaks und des Untergrunds sind in der Sättigungsphase allerdings wie bei 94 K wiederum von gleicher Größe (jeweils 0.025 cm^{-1}). Eine Verdoppelung des Drucks führt bei fast unverändertem Gesamtintegral zu einem Anwachsen des Untergrundanteils, so daß die scharfen Spektrallinien nur noch sehr schwach ausgebildet sind. Bei 1.8×10^{-9} mbar verschwinden sie völlig.

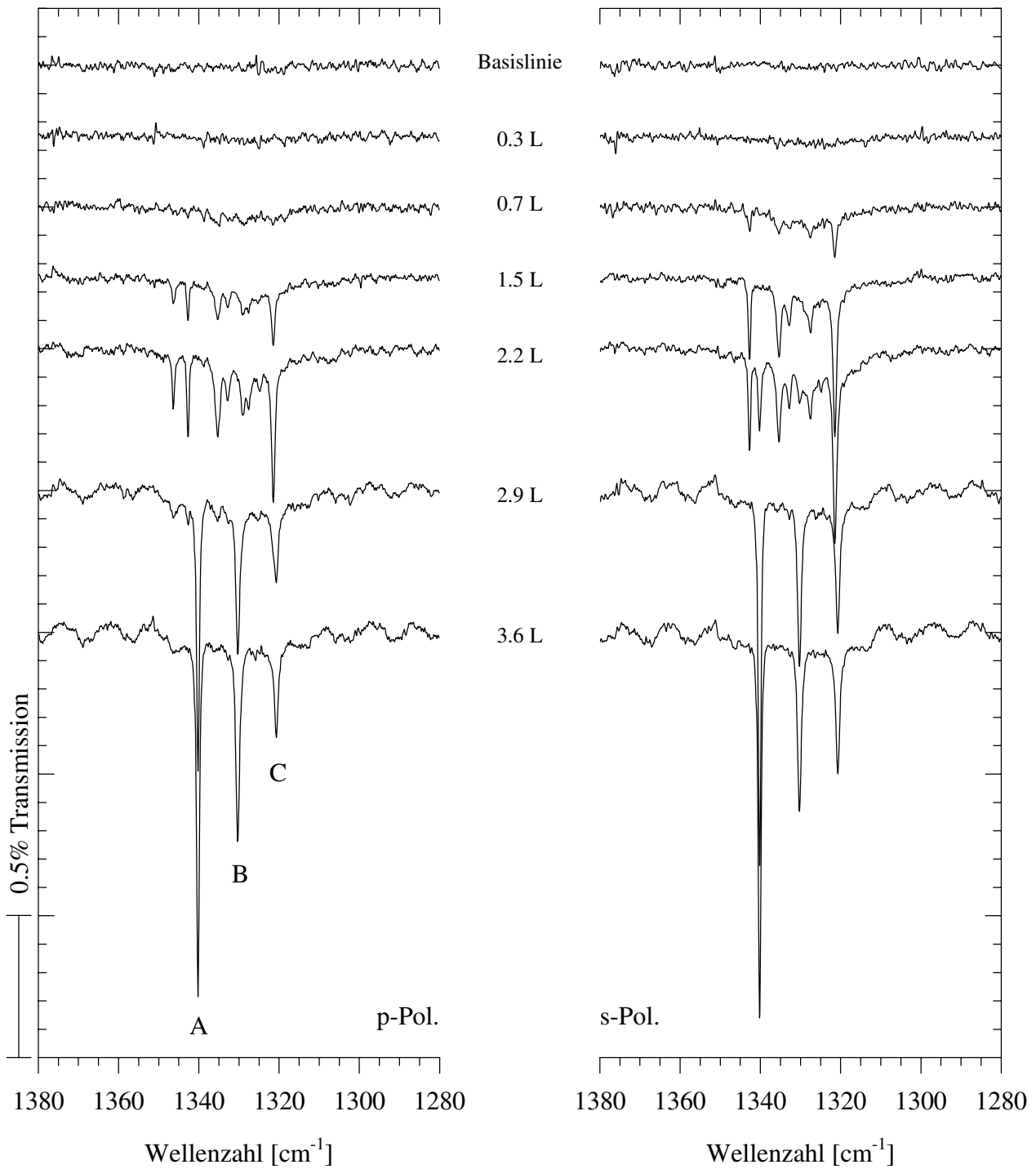


Abb. 6.33: a) Aufwuchsverhalten von SO_2 auf NaCl(100) bei 94 K im Frequenzbereich der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 ;
 (Aufl.: 0.24 cm^{-1} ; Basisdruck $<1 \times 10^{-10} \text{ mbar}$; Gaszugabe mit $2.5 \times 10^{-10} \text{ mbar}$)

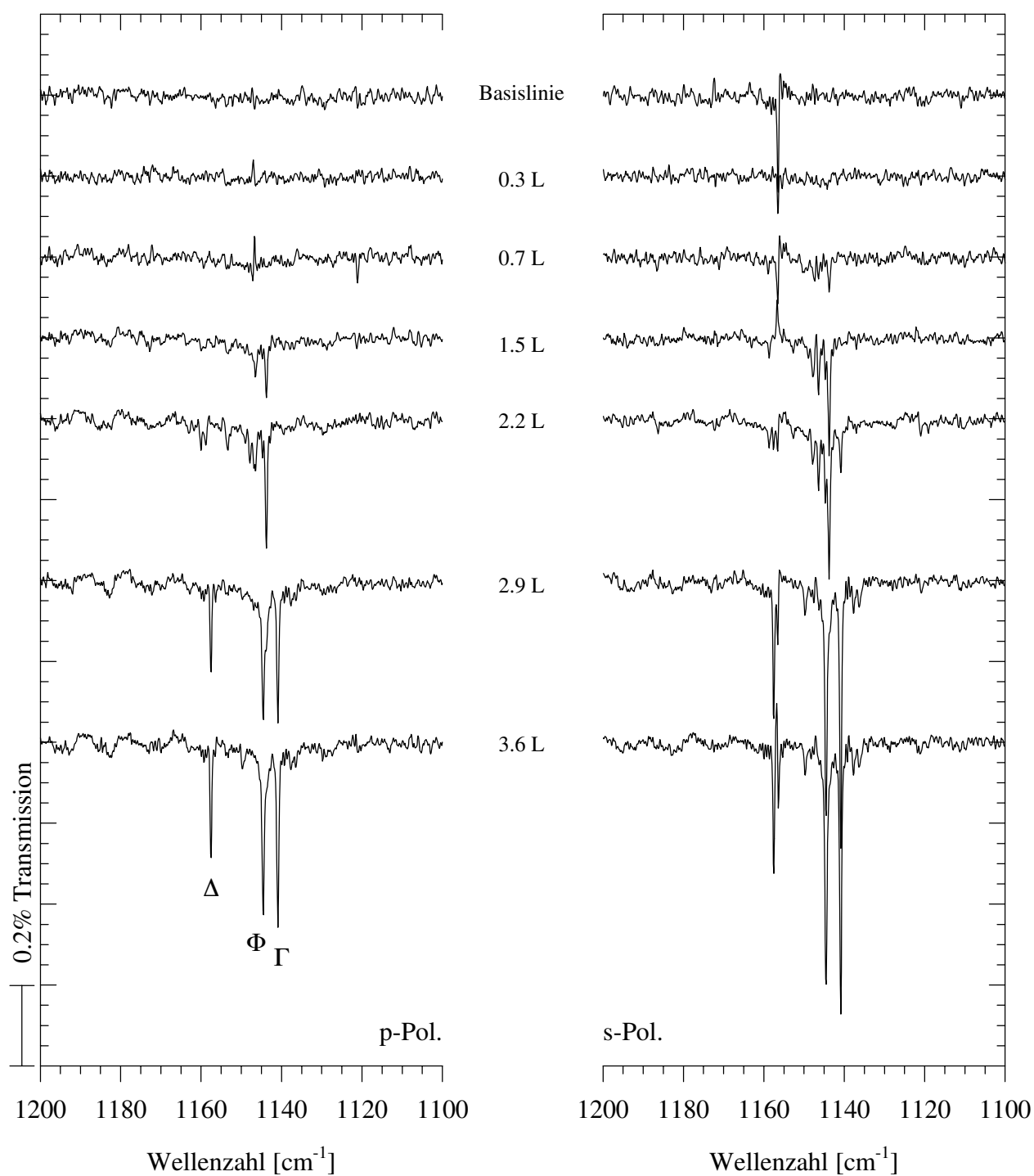


Abb. 6.33: b) Aufwuchsverhalten von SO₂ auf NaCl(100) bei 94 K im Frequenzbereich der symmetrischen Streckschwingung ν_1 ;
 (Aufl.: 0.24 cm^{-1} ; Basisdruck $< 1 \times 10^{-10} \text{ mbar}$; Gaszugabe mit $2.5 \times 10^{-10} \text{ mbar}$)

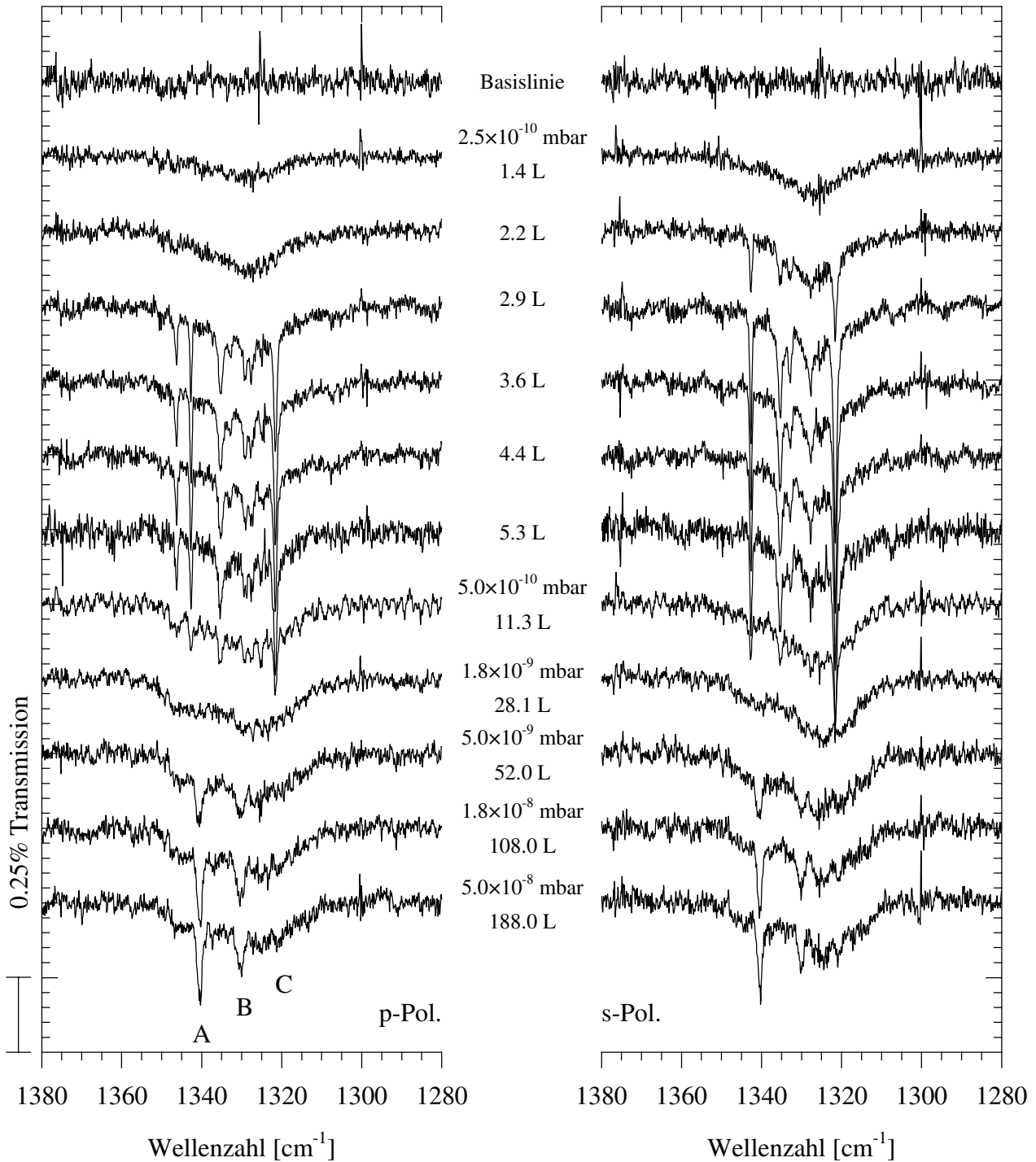


Abb. 6.34: Aufwuchsverhalten von SO₂ auf NaCl(100) bei einer Temperatur von 101 K im Frequenzbereich der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 ; (Aufl.: 0.11 cm⁻¹; Basisdruck 1×10^{-10} mbar)

Ab 5.0×10^{-9} mbar sieht man angedeutet die Struktur der Phase II, die bis 5.0×10^{-8} mbar stabil ist. Die Druckerhöhung macht sich vor allem in einem Rückgang des Untergrundanteils bemerkbar. Multischichten-Adsorption findet oberhalb 1.8×10^{-7} mbar statt; die Ergebnisse sind in Kapitel 6.4 dargestellt.

Ein Vergleich mit den Spektren bei tieferer Temperatur zeigt, daß die Phase I in beiden Fällen eine gleichartige Bandenstruktur aufweist. Die Absorptionen der Phase II sind demgegenüber bei 101 K wesentlich intensitätsärmer, ihre Halbwertsbreiten um 50% vergrößert.

6.2.2.3. Bandenstruktur und Existenzbereiche der zwei Phasen

Zur genauen Analyse der Absorptionsspektren beider Phasen werden im folgenden die Ergebnisse unterschiedlich präparierter Sättigungsbelegungen gegenübergestellt, um Artefakte ausschließen zu können.

In Abbildung 6.35 sind Spektrenpaare der Phase I gezeigt, die mit verschiedener Auflösung (0.24 cm^{-1} und 0.11 cm^{-1}) gescannt wurden. Beide sind an unterschiedlichen Meßtagen bei der höheren Temperatur von 101 K aufgenommen, da diese Phase bei der tieferen Temperatur keine Sättigungsbelegung ausbildet (s. Abb. 6.33). Nach Beendigung der mit s-polarisiertem Licht erhaltenen Spektren waren mit einem Partialdruck von 2.5×10^{-10} mbar 3 L SO₂ dosiert. Die Ergebnisse einer Bandenanalyse sind in Tabelle 6.5 zusammengefaßt.

Bande	Lage [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	A _s	A _p	A _s /A _p	ϑ
a	1346.3	0.6	0	0.00190	0	0°
b	1342.7	0.5	0.00368	0.00246	1.50	85°
c	1335.4	1.3	0.00579	0.00459	1.26	74°
d	1332.9	1.0	0.00218	0.00119	1.83	90°
e	1329.2	1.2	0.00124	0.00256	0.48	47°
f	1327.7	1.3	0.00376	0.00254	1.48	83°
g	1325.0	1.2	0.00186	0.00118	1.58	90°
h	1321.6	0.9	0.01018	0.00643	1.58	90°
Summe (a–h)			0.02868	0.02285		
Untergrund	1328	~25	0.02334	0.02924		
Summe Phase I			0.05202	0.05209		
φ	1143.8	0.4	0.00298	0.00258	1.16	70°

Tab. 6.5: Ergebnisse einer Bandenanalyse der Phase I des Adsorbats SO₂-NaCl(100); Mittelwerte zweier Fits an die Spektren mit einer Auflösung von 0.11 cm^{-1} ; (101 K)

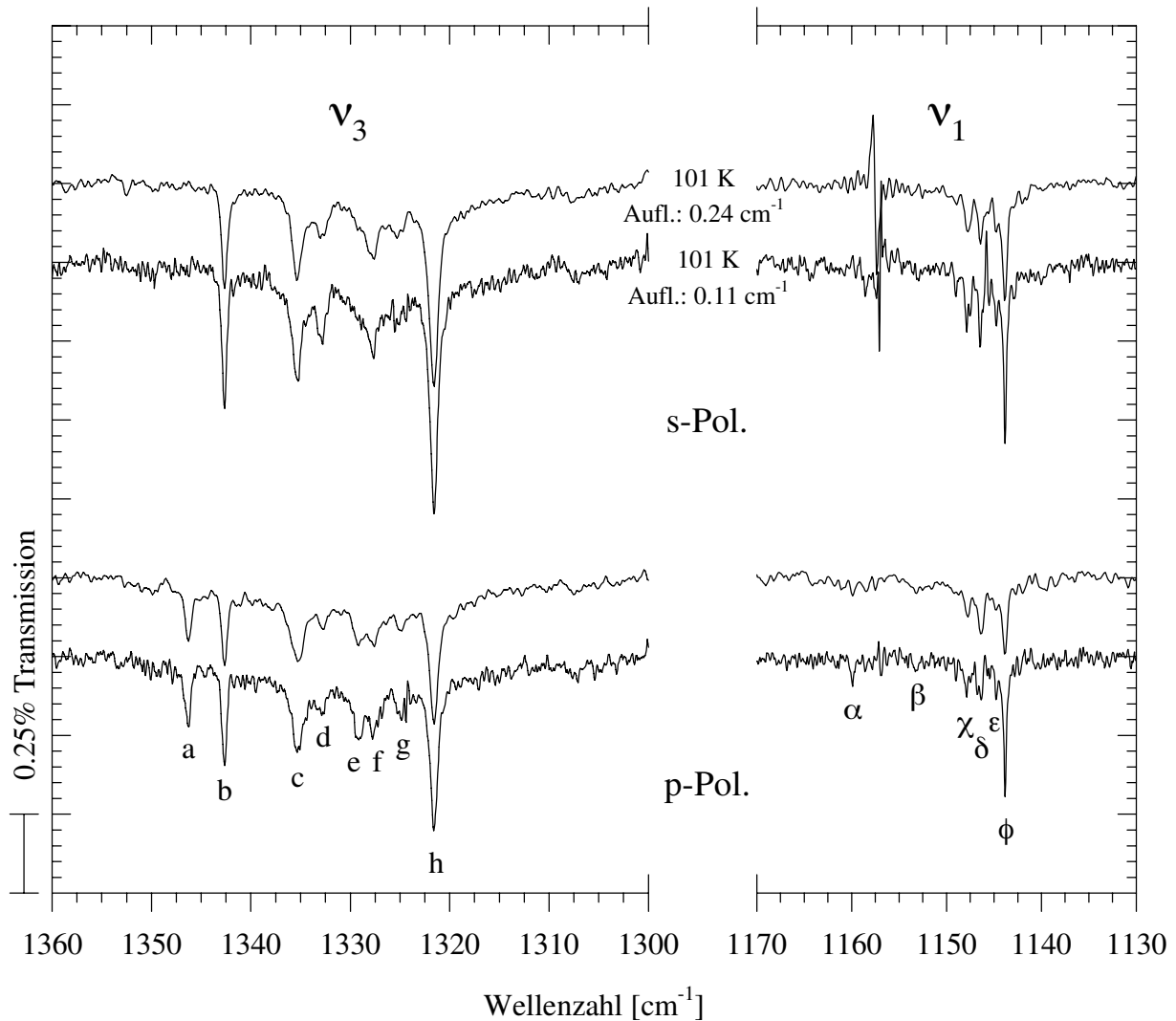


Abb. 6.35: Spektrenpaare der gesättigten Phase I des Adsorbats SO₂-NaCl(100) bei 101 K nach Zugabe von 3 L SO₂ mit einem Partialdruck von 2.5×10^{-10} mbar

Deutlich sind die 8 bzw. 7 Banden im Bereich der ν_3 zu erkennen (a-h). Trotz des vor allem in s-Polarisation deutlichen Spikes bei 1158 cm^{-1} können auch unterhalb 1160 cm^{-1} reproduzierbar 6 Absorptionen ($\alpha - \phi$) gefunden werden. In [250] wird für diesen Frequenzbereich lediglich davon gesprochen, daß die Halbwertsbreiten kleiner als 1 cm^{-1} sind und die Anzahl der Banden beider Streckschwingungen vergleichbar ist. Bei Annahme einer noch nachzuweisenden Domänengleichverteilung (s.u.) ergeben sich aus dem A_s/A_p -Verhältnis die angegebenen Neigungswinkel zur Oberflächen-Normalen. Sie deuten bis auf die Banden a, c und e auf eine nahezu parallele Orientierung des zugehörigen Übergangsdipolmoments (s. Abb. 2.8) zur Oberfläche hin. Die angegebenen integralen Absorptionen sind Mittelwerte zweier Bandenfits an die höher

aufgelösten Spektren. Die scharfen Spektrallinien wurden mittels Lorentz-Kurven angepaßt, der diffuse Untergrund im ersten Fall mit einer, im zweiten Fall mit drei Gauß-Kurven. Die Abweichungen der zwei Anpassungen von diesen Mittelwerten liegen zwischen 1.5% (h) und 14% (c). Die Differenzen ähnlicher Entfaltungen der geringer aufgelösten Spektren zu den tabellierten Werten betragen meist um 10% bis hinauf zu 60% (d). Trotz dieser erheblichen Unterschiede der Einzelfits zeigen die errechneten Neigungswinkel keine allzu großen Abweichungen. Die maximalen Differenzen verschiedener Messungen lassen auf einen Fehler von $\pm 3\text{-}4^\circ$ (a, b, d, e, h), $\pm 6\text{-}8^\circ$ (c, f, g) bzw. $\pm 10^\circ$ (Φ) schließen.

Es ist bei dieser Bandenvielfalt natürlich sehr schwer zu entscheiden, welchen Ursprungs jedes Maximum ist. Das gleichmäßige Wachstum der Peaks vor ihrer Sättigung spricht für eine Adsorption in Inseln mit (möglicherweise) 8 verschiedenen Molekülen pro Elementarzelle. Isotopomerenmischexperimente in Transmissionsanordnung sind aufgrund der geringen Intensitäten nicht vielversprechend. Im Verlauf der Untersuchungen zeigte sich, daß die beobachteten Phasen bei einer bestimmten Temperatur unabhängig von den Präparationsdrücken feste Existenzbereiche aufweisen, die in Tabelle 6.7 angegeben sind.

Abbildung 6.36 gibt die Ergebnisse gesättigter Monolagen der Phase II bei 94 K und 101 K wieder (Aufl.: 0.11 cm^{-1} bzw. 0.24 cm^{-1}). Die Daten einer Bandenanalyse sind nachfolgend tabelliert (Tab. 6.6).

Bande	Lage [cm^{-1}]	FWHM [cm^{-1}]	A_s	A_p	A_s/A_p	ϑ
A	1340.2	0.8	0.01974	0.01891	1.04	67°
B	1330.3	1.1	0.01357	0.01537	0.88	61°
C	1320.7	1.1	0.01119	0.00785	1.43	80°
Summe (A, B, C)			0.04450	0.04212		
Untergrund	1322	~20	0.00701	0.00378		
Summe Phase II			0.05151	0.04590		
Δ	1157.6	0.5	0.00308	0.00202	1.53	88°
Φ	1144.5	0.7	0.00710	0.00534	1.33	76°
Γ	1140.9	0.6	0.00567	0.00435	1.30	75°
Summe (Δ, Φ, Γ)			0.01584	0.01171		
Untergrund	1144	~10	0.00445	0.00113		
Summe Phase II			0.02029	0.01284		

Tab. 6.6: Ergebnisse einer Bandenanalyse der Phase II des Adsorbats SO₂-NaCl(100);

Mittelwerte zweier Fits an die Spektren bei 94 K (Aufl.: 0.24 cm^{-1})

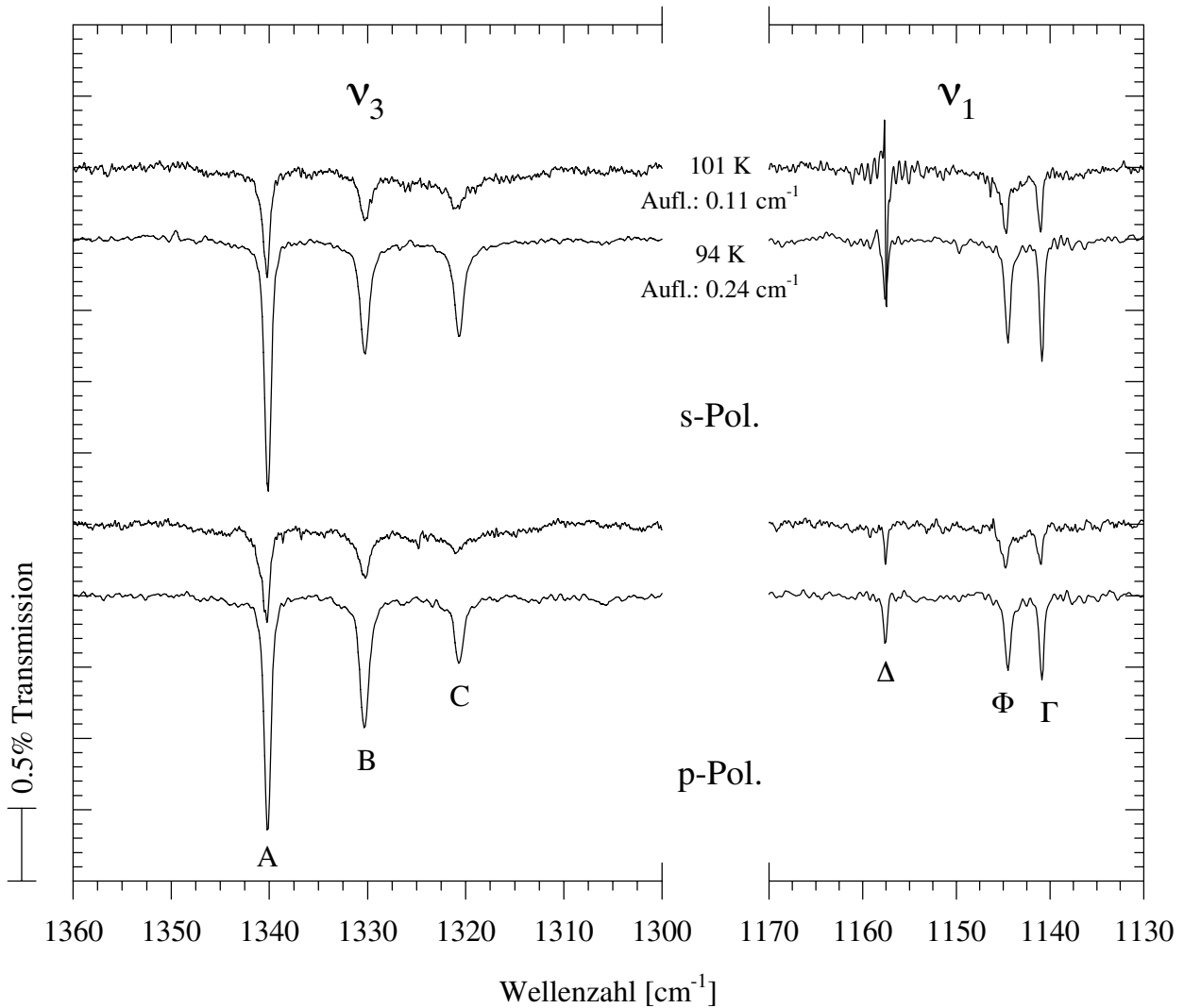


Abb. 6.36: Spektrenpaare der gesättigten Phase II des Adsorbats SO₂-NaCl(100);
bei 101 K nach 30 L mit einem Partialdruck von 5.0×10^{-9} mbar;
bei 94 K nach 4 L mit einem Partialdruck von 1.3×10^{-9} mbar

Im Bereich beider Streckschwingungen sind deutlich drei Spektrallinien erkennbar. Ein Artefakt (Spike) als Ursache der Bande Δ kann ausgeschlossen werden, da sie reproduzierbar auftrat und auch ihr Wachstum bei der Adsorption verfolgt werden konnte. Die Spitzenintensität beträgt 1.8% (Bande A). Während die Bandenlagen keine Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen zeigen, steigt der Anteil des Untergrunds bei höherer Temperatur deutlich an. Die Halbwertsbreiten vergrößern sich um 25%. Wiederum wurden für die Absorption der ν_3 Mittelwerte aus Fits mit drei Lorentz- bzw. Voigt-Funktionen für die scharfen Peaks sowie 2 Gauß-Kurven für den Untergrund gebildet. Die maximalen Abweichungen der ermittelten

Integrale liegen zwischen $\pm 2.5\%$ und $\pm 10\%$. Die an Spektren verschiedener Meßtage und Präparationsbedingungen ermittelten Neigungswinkel lassen eine Varianz von $\pm 3-5^\circ$ (ν_3) bzw. $\pm 10^\circ$ (ν_1) erkennen. Daß die drei Banden immer einen gleichmäßigen Intensitätsanstieg bei der Dosierung zeigen, deutet auf ein Wachstum in Inseln hin. Gegen das Vorliegen einer Korrelationsfeld-Aufspaltung als Ursache (einiger) der Banden spricht folgende Überlegung. Die Aufspaltungen in den Bereichen der beiden Streckschwingungen sollten in diesem Falle der Absorberstärke entsprechen (vgl. Kap. 6.1.4.5). Das Verhältnis der Intensitäten der Streckschwingungen ν_3 und ν_1 des gasförmigen SO₂ beträgt ungefähr 7.5 (s. Tab. 2.3), die Frequenzdifferenzen im Adsorbat sind demgegenüber von vergleichbarer Größe.

Für die Absorption des ³⁴S¹⁶O₂ konnten keine Hinweise gefunden werden.

Das Einkühlen der bei 100 K präparierten Monolage der Phase II auf 10 K zeigte keine signifikanten spektralen Unterschiede, nur die Halbwertsbreiten der Banden nahmen leicht ab [250].

Daß die Ausbildung der Phase II eine erhebliche Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen und außerdem eine Alterung (s. Kap. 6.2.2.6) zeigt, wurde bei der Auswahl der gezeigten Aufnahmen berücksichtigt, indem nur möglichst frisch gebildete Monolagen ausgewertet wurden. Der Existenzbereich ist bei tiefer Temperatur jedoch wie im Falle der Phase I relativ unabhängig von dem Dosierungsdruck (Tab 6.7).

	94 K	101 K	106 K [250]
Phase I	0.5 – 2.0 L Maximum: ~1.5 L	≥ 2.0 L bei $p \leq 1 \times 10^{-9}$ mbar	$p \leq 5 \times 10^{-9}$ mbar
Phase II	≥ 2.5 L Maximum: ~3.5 L	≥ 10 L bei $p \geq 5 \times 10^{-9}$ mbar	$p \geq 2 \times 10^{-8}$ mbar
Übergang	2.0 – 2.5 L kontinuierlich	$(1-5) \times 10^{-9}$ mbar diskontinuierlich	$(0.5-2) \times 10^{-8}$ mbar diskontinuierlich

Tab. 6.7: Existenzbereiche der Phasen des Adsorbats SO₂-NaCl(100)

Bei Überschreiten des nötigen Schwellendrucks wachsen die Phasen nach festen Dosierungen auf. Deutliche Abweichungen von diesem Schema zeigten sich lediglich auf einem Kristall mit wesentlich schlechterer Oberflächenqualität. Bei diesen Messungen verschoben sich die

Existenzbereiche zu höheren Werten, was sich vor allem in der Sättigung der Phase II zeigte (erst oberhalb 10 L bei 96 K).

Einen weiteren Nachweis der Gültigkeit der obigen Tabelle liefert Abbildung 6.37. Sie zeigt mit s-polarisiertem Licht erhaltene Spektren im Übergangsbereich der beiden Phasen. Als Bezug sind die Banden der gesättigten Monolagen angegeben. Das obige Spektrum wurde bei 101 K gescannt, alle übrigen bei 94 K mit Partialdrücken von 2.5×10^{-10} mbar bis 1.3×10^{-9} mbar.

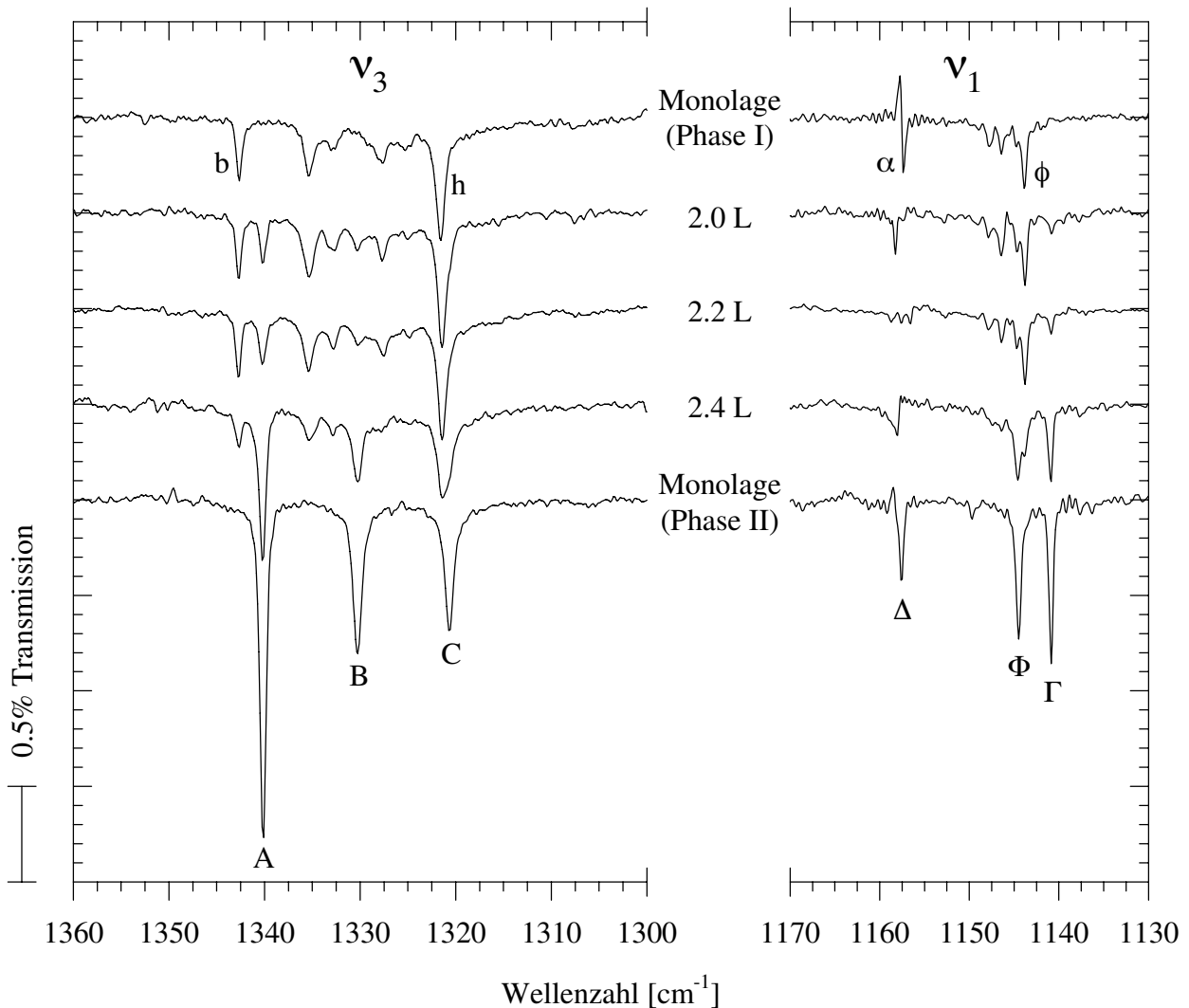


Abb. 6.37: Mit s-polarisiertem Licht erhaltene Spektren verschiedener Messungen im Übergangsbereich der beiden Phasen bei 94 K (Aufl.: 0.24 cm^{-1}); Präparation mit Partialdrücken von 1.3×10^{-9} mbar (Spektrum 2), 2.5×10^{-10} mbar (Spektrum 3) und 5.0×10^{-10} mbar (Spektrum 4); die Spektren der gesättigten Phasen I und II dienen als Vergleich

Ab etwa 2 L wachsen die Banden der Phase II aus der Absorption der Phase I heraus, ohne daß letztere zunächst an Intensität oder Struktur verliert. Die Gesamtintensität nimmt dabei um ca. 10% zu. Erst nachdem dieses Integral den Wert der Monolage der Phase II erreicht hat, geht die Intensität der 8 Banden der Phase I zurück. Die Anordnung der Moleküle in der Phase II ist somit dichter als in der Phase I. Dies wird bereits an den Existenzbereichen bei 101 K deutlich, da der Druck erhöht werden muß, um die Phasenumwandlung herbeizuführen. Ob es nach erfolgter Adsorption der zusätzlichen Moleküle zu einer Umorientierung der Phase I kommt oder ob es sich um einen Desorptions-Adsorptions-Prozeß handelt, läßt sich nur schwer beurteilen. Gegen den letzten Fall spricht die Tatsache, daß bei 101 K die Druckerhöhung zunächst eine dichtere diffuse Phase erzeugt, die bei weiterer Zugabe die Phase II ausbildet. Diese Beobachtung zeigt eindeutig, daß die Phase II nicht durch Umorientierung der Phase I entsteht.

In [250] wird davon ausgegangen, daß die diffuse Ad-Phase zunächst bis zu einer Belegung von $\Theta = 0.5$ aus Molekülen aufgebaut wird, die relativ fest an die Oberfläche gebunden sind. Es soll eine anfangs eingefrorene Unordnung vorliegen, da die Moleküle in amorpher Phase 'gefangen' werden. Der Ursprung der scharfen Peaks sind demnach schwächer gebundene Moleküle, die anschließend ($\Theta \geq 0.5$) mit geringerem Haftkoeffizienten adsorbieren. Sie sollen zunächst ebenfalls diffus angeordnet sein. Es erfolgt aber innerhalb von Minuten eine Umorientierung der Moleküle auf ihren festen Adsorbatplätzen, die in langreichweitiger Ordnung resultiert. Diesen Vermutungen kann mit weiter unten diskutierten Ergebnissen zur Bildung und Stabilität der Phasen widersprochen werden (Kap. 6.2.2.6).

6.2.2.4. FTIR-Spektroskopie an Phase II unter senkrechter Lichtinzidenz

Als Abschluß der FTIR-Untersuchungen zur Adsorbatgeometrie folgen nun die Ergebnisse einer bisher nicht durchgeführten polarisationsabhängigen Messung bei einem Einfallswinkel α des Lichtes von 0°. Dazu wurde nach Aufnahme von 10 Referenzen mit Polarisationswinkeln von 0-180° die Monolage der Phase II durch Zugabe des Gases unter einem Druck von 2.5×10^{-9} mbar bei 97 K präpariert und anschließend die zugehörigen Probenspektren gescannt. Diese zeigt die Abbildung 6.38 (a und b) in den Frequenzbereichen der Streckschwingungen ν_3 und ν_1 .

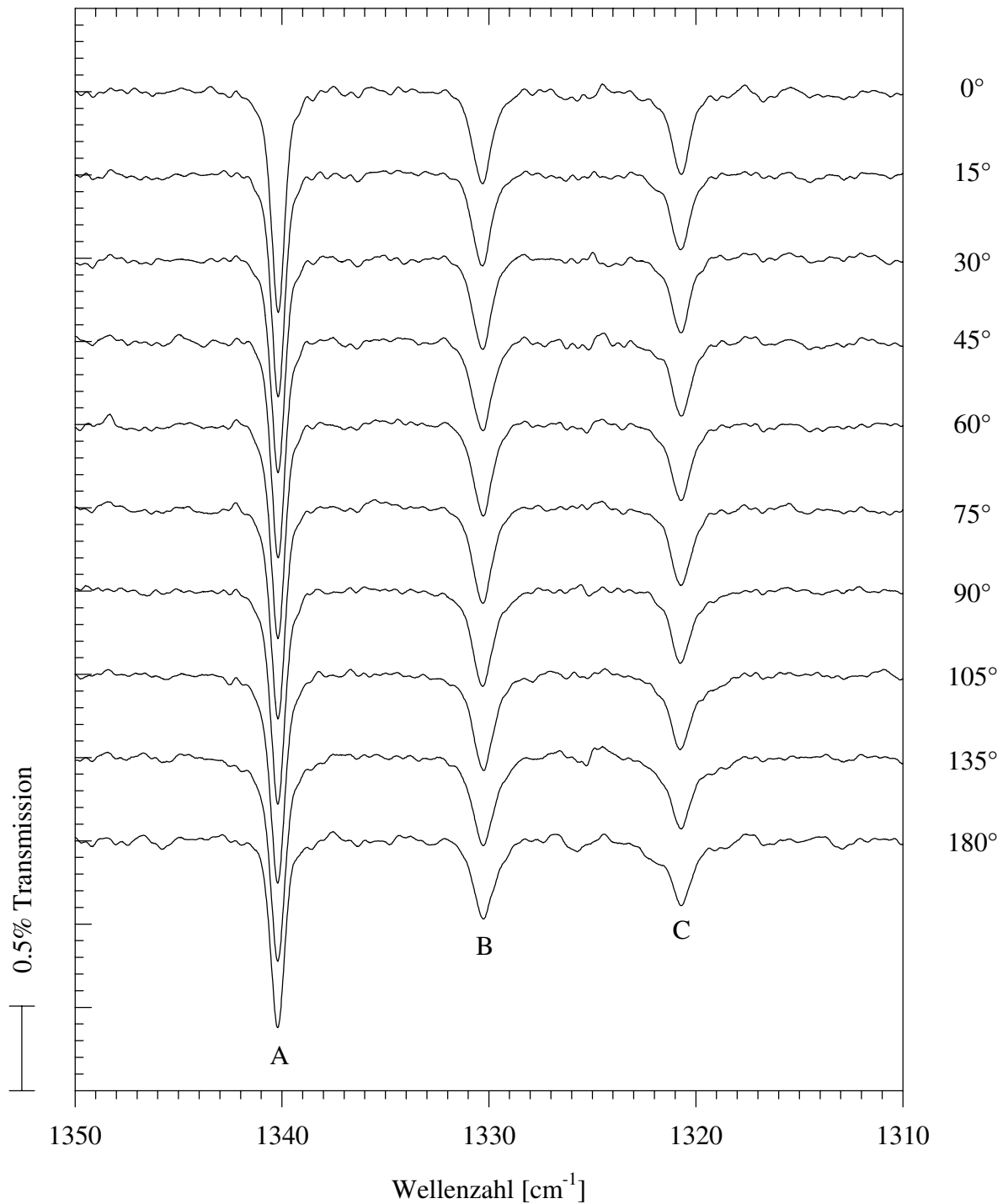


Abb. 6.38: Polarisationsabhängige Spektren der Phase II des Adsorbats SO₂-NaCl(100) bei einem Einfallswinkel α von 0° und einer Temperatur von 97 K; Präparation der Sättigungsbelegung mit 2.5×10^{-9} mbar; Dosierung zu Beginn (0°) 9.6 L, am Schluß (180°) 27.0 L; (Aufl.: 0.24 cm^{-1} ; ZFF: 8; APF: B4)

a) Spektren im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung ν_3

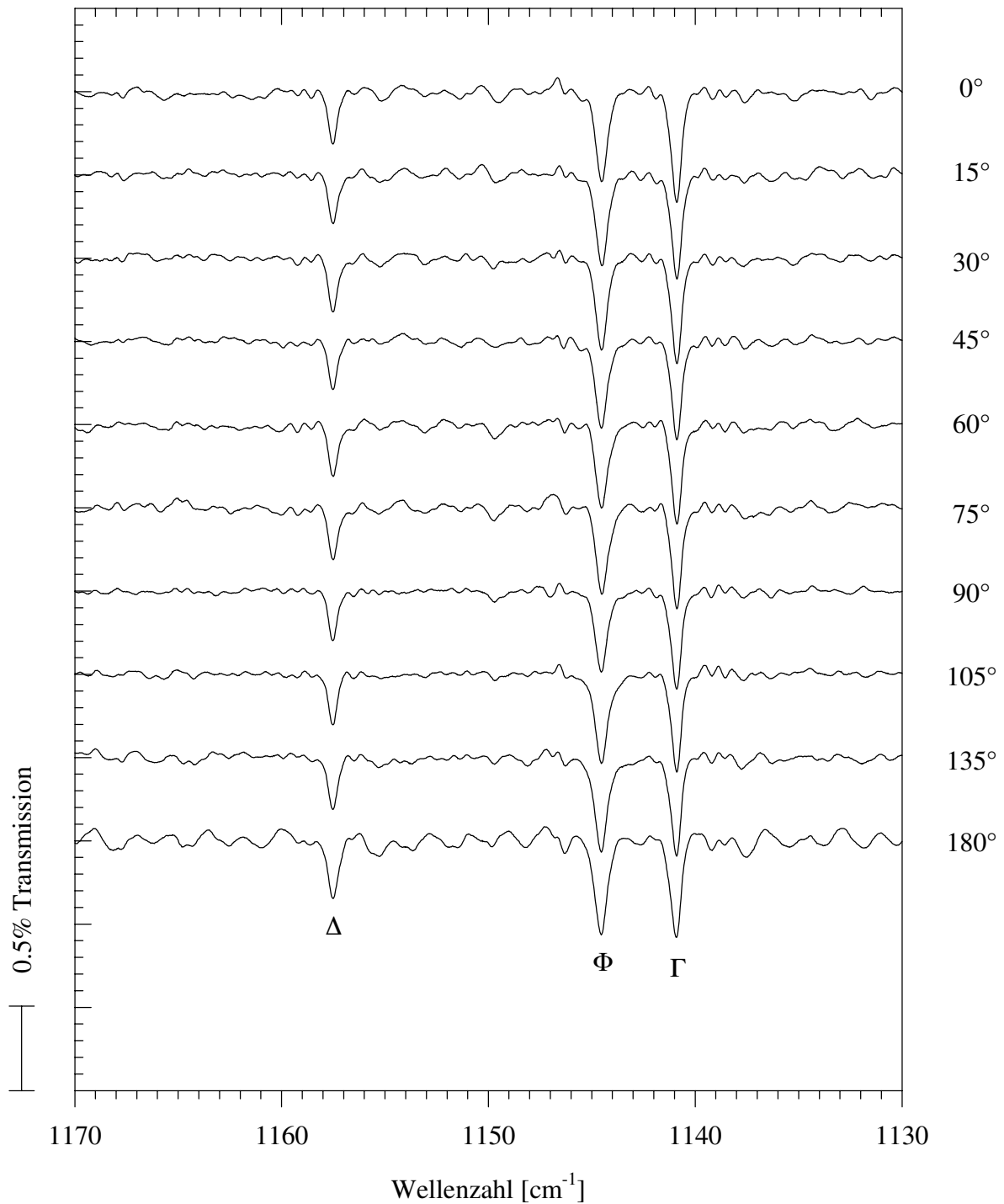


Abb. 6.38: Polarisationsabhängige Spektren der Phase II des Adsorbats SO₂-NaCl(100) bei einem Einfallswinkel α von 0° und einer Temperatur von 97 K; Präparation der Sättigungsbelegung mit 2.5×10^{-9} mbar; Dosierung zu Beginn (0°) 9.6 L, am Schluß (180°) 27.0 L; (Aufl.: 0.24 cm^{-1} ; ZFF: 8; APF: B4)

b) Spektren im Bereich der symmetrischen Streckschwingung ν_1

Den Spektren ist zu entnehmen, daß die integrale Intensität der sechs Banden bei allen untersuchten Polarisierungen im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich ist. Es zeigt sich allerdings der generelle Trend, daß die Spitzenintensitäten leicht abnehmen, was dem 'Altern' dieser Phase zugeschrieben werden kann (s. Kap. 6.2.2.6). Zu Beginn der Spektren waren 9.6 L dosiert, am Schluß 27.0 L. Eine Domänen gleichverteilung kann somit bewiesen werden, so daß die Berechnungen der in Tabelle 6.6 angegebenen Neigungswinkel über das spektrale A_s/A_p -Verhältnis gerechtfertigt sind.

Die endgültige Klärung der Frage, ob eine Korrelationsfeld-Aufspaltung vorliegt, könnte durch Isotopomerenmischexperimente geklärt werden.

6.2.2.5. SPA-LEED zur Struktur der beiden Phasen

Zur weiteren Klärung der Struktur beider Phasen sollen zunächst erste SPA-LEED-Ergebnisse an diesem System vorgestellt werden. In einem ersten Experiment wurde die Monolage unter Messung der integralen Intensität des (00)-Reflexes bei einer Beschleunigungsspannung von 69 V präpariert, was in Abbildung 6.39 zu sehen ist. Das Gas wurde mit 2.5×10^{-9} mbar zugegeben.

Man kann an den Kurvenverlauf verschiedene Tangenten anlegen, deren Schnittpunkte bei 0.5 L, 4.5 L und 8.0 L liegen. Die Existenzbereiche der Phasen können wie folgt abgelesen werden. Zu dem steilen Abfall der Intensität führt der zunächst adsorbierende ungeordnete Anteil der Phase I. Der Bereich 1-4 L repräsentiert ihre vollständige Ausbildung. Der Phasenübergang zeigt sich an einem erneuten starken Intensitätsabfall, bis oberhalb 8 L die Sättigung der Phase II zu sehen ist. Die nachfolgend aufgenommenen 2D-Scans lieferten sehr intensitätsarme Bilder, denen nur der (00)-Spot zu entnehmen war. Die im Vergleich mit Tabelle 6.7 vorliegende leichte Verschiebung der Existenzbereiche beider Phasen ist darauf zurückzuführen, daß diese LEED-Messung an einer NaCl-Probe schlechterer Qualität durchgeführt wurde (vgl. Kap. 6.2.2.8).

In einem weiteren Experiment wurde bei 101 K die Phase I unter IR-Kontrolle präpariert und die Monolage anschließend unter Beibehaltung von Druck und Temperatur in die LEED-Ebene überführt. Die Beugungsbilder zeigten lediglich sehr schwache Normalreflexe der NaCl(100)-Oberfläche und keine Anzeichen einer Überstruktur. Dieses Ergebnis war zu erwarten gewesen. Eine Elementarzelle, die 8 Moleküle aufnehmen kann, müßte relativ groß sein, was zu sehr vielen Zusatzspots führen würde. Das SO₂ hat sich allerdings neben seiner Empfindlichkeit gegen beschleunigte Elektronen als sehr schwacher Streuer erwiesen, so daß in der Literatur bisher kaum LEED-Ergebnisse vorliegen (s. Kap. 5).

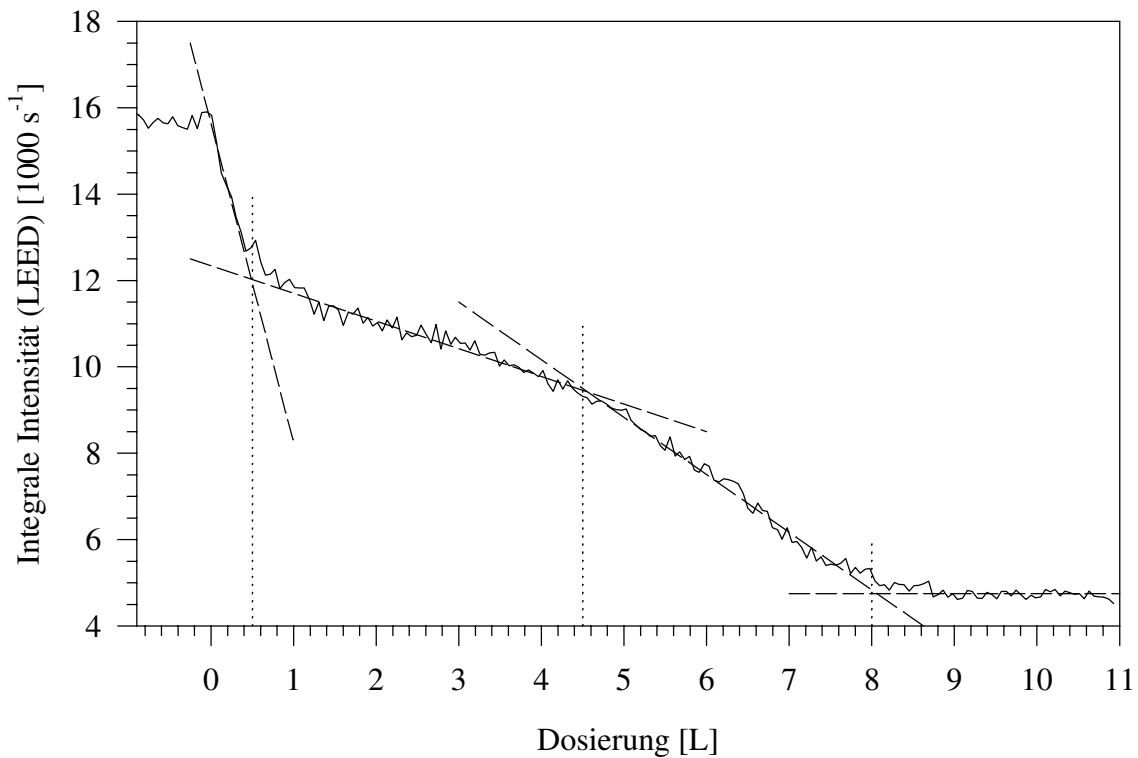
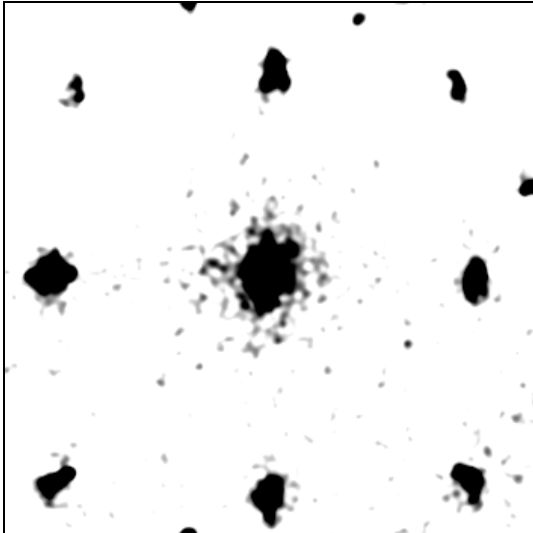


Abb. 6.39: Integrale Intensität des (00)-Reflexes der NaCl(100)-Oberfläche während der Adsorption von SO₂ bei 97 K;
(Elektronenenergie: 69 eV; Basisdruck 1×10^{-10} mbar; Gaszugabe mit 2.5×10^{-9} mbar)

Nach Ende der Messung wurden erneut IR-Spektren aufgenommen, die in Abbildung 6.42 (links) zu sehen sind. Die beiden Spektren entstanden nach einer Dosierung von 3.2 L bzw. 10.0 L. Man kann nach der Elektronenbeugung die Banden der Phase I zwar noch erkennen; ihre Struktur ist jedoch weit weniger ausgeprägt, eine Folge des destruktiven Einflusses der Elektronen.

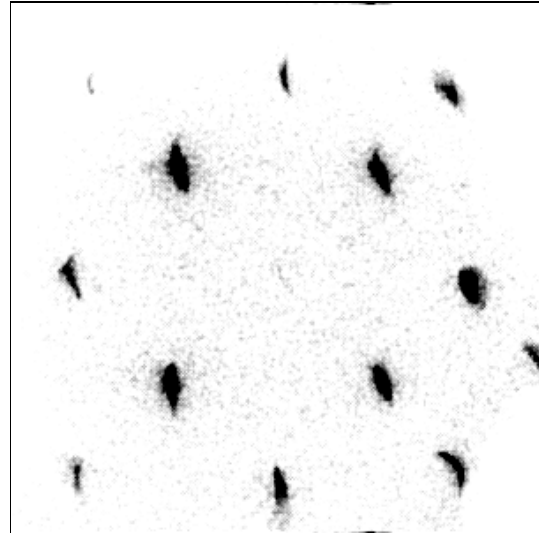
Die Phase II wurde ebenfalls zunächst unter IR-Kontrolle präpariert, um anschließend mittels SPA-LEED untersucht zu werden. Eine vergleichende Gegenüberstellung von 2D-Scans vor und nach Adsorption von SO₂ zeigt Abbildung 6.40. Die Aufnahmen der Monolage wurden bei einer Temperatur von 97 K erhalten, die der reinen Oberfläche bei 99 K (69 eV) bzw. 77 K (78 eV).

Das Vorliegen einer Translationssymmetrie im Adsorbat kann neben dem Auftreten zusätzlicher Reflexe an dem relativ intensiven (00)-Spot bei 78 eV erkannt werden. Er wird nach der dritten Laue-Bedingung bei dieser Energie an der reinen Oberfläche nicht beobachtet. Aus der Spottedichte nach Adsorption kann auf eine (2×2)-Überstruktur geschlossen werden. Man kann somit annehmen, daß in der hochgeordneten Phase II auf 4 Na⁺Cl⁻-Ionenpaare 3 SO₂-Moleküle kommen. Das zugehörige Modell der Reziprok- und Realraumstruktur bietet Abbildung 6.41.



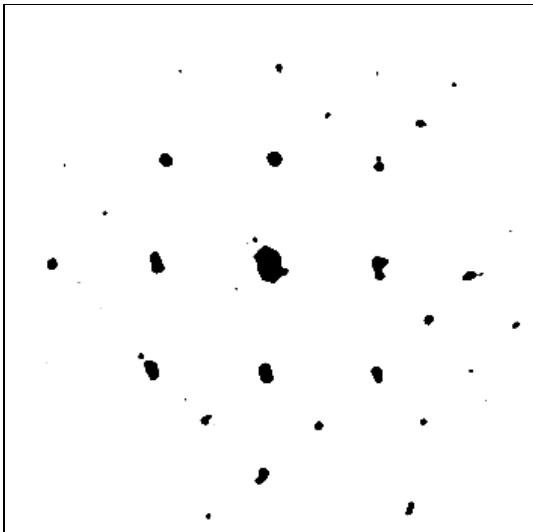
$E_p = 69 \text{ eV}$ $T = 99 \text{ K}$

(Länge: 80 V; cpshigh/-low: 50/25;
10×geglättet; Scandauer: 20 min)



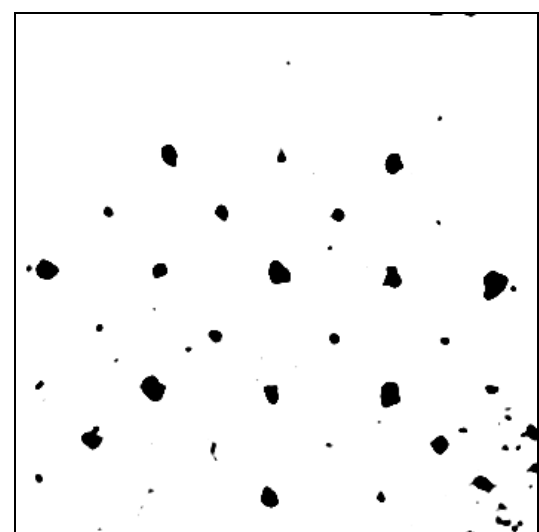
$E_p = 78 \text{ eV}$ $T = 77 \text{ K}$

(Länge: 90 V; cpshigh/-low: 1000/100;
1×geglättet; Scandauer: 31 min)



$E_p = 67 \text{ eV}$ $T = 97 \text{ K}$

(Länge: 80 V; cpshigh/-low: 25/24;
10×geglättet; Scandauer: 20 min;
zu Beginn des Scans waren 50 L dosiert,
am Ende des Scans 54 L)



$E_p = 78 \text{ eV}$ $T = 97 \text{ K}$

(Länge: 80 V; cpshigh/-low: 22/20;
10×geglättet; Scandauer: 31 min;
zu Beginn des Scans waren 70 L dosiert,
am Ende des Scans 76 L)

Abb. 6.40: Beugungsbilder vor (oben) und nach (unten) Adsorption der Phase II des Adsorbats SO₂-NaCl(100); (Basisdruck 1×10^{-10} mbar; Gaszugabe mit 2.5×10^{-9} mbar)

Auch hier wurden nach Beendigung der Beugungsversuche IR-Spektren aufgenommen, die in Abbildung 6.42 zu sehen sind.

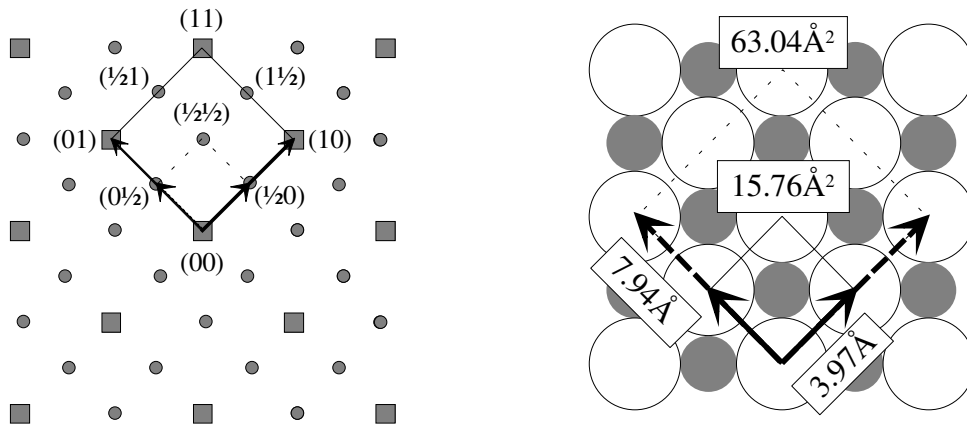


Abb. 6.41: LEED-Bild der Phase II des Adsorbats SO₂-NaCl(100) (links):

Quadrate: Normalreflexe der NaCl(100)-Oberfläche; Kreise: Überstrukturreflexe
 Resultierendes reales Gitter unter Angabe der Länge der Einheitsvektoren und der Fläche der Zellen (rechts):

Durchgezogen: NaCl(100)-Elementarzelle; Gestrichelt: (2×2)-Überstruktur

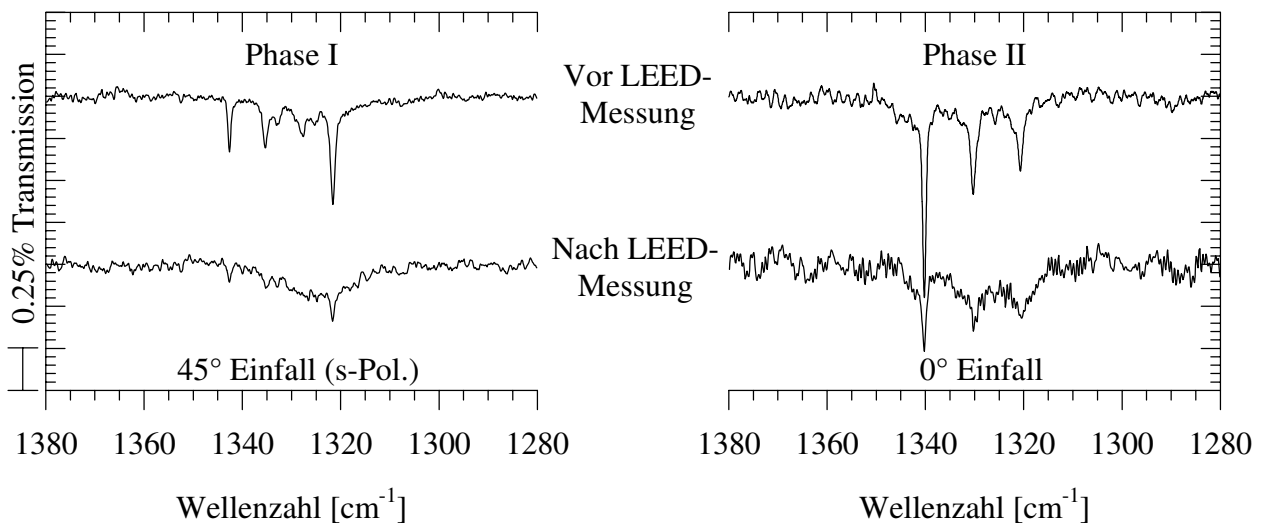


Abb. 6.42: IR-Spektren vor und nach Aufnahme der LEED-Bilder des Adsorbats SO₂-NaCl(100); (Aufl.: 0.24 cm⁻¹)

Phase I: 101 K; $p(\text{SO}_2) = 2.5 \times 10^{-10}$ mbar; Dauer des LEED-Experiments: 3.5 h

Phase II: 97 K; $p(\text{SO}_2) = 2.5 \times 10^{-9}$ mbar; Dauer des LEED-Experiments: 4.5 h

Wiederum hat sich das Bild sehr gewandelt. Die drei Banden sind zwar noch zu erkennen, ihre Intensität hat allerdings zugunsten des Untergrunds stark abgenommen. Während das obere Spektrum nach Zugabe von 33 L entstand, waren beim unteren bereits 103 L dosiert. Bei dieser Phase ist zumindest ein erheblicher Anteil der Umwandlung auf die Alterung der Phase zurückzuführen, wie im folgenden Kapitel noch gezeigt wird.

6.2.2.6. FTIR-Spektroskopie zur Ausbildung und Stabilität der Phasen

Es sollen nun einige Aspekte der Adsorbatstabilität und -reversibilität behandelt werden. Alle im folgenden angegebenen Daten beziehen sich auf die mit s-polarisiertem Licht erhaltenen Spektren, die Halbwertsbreiten jeweils auf die intensivste Bande (h für die Phase I bzw. A für die Phase II). Bei einem Vergleich der bei verschiedener Temperatur aufgenommenen Spektren (Abb. 6.33 und 6.34) ist augenfällig, daß die Dosierungsgeschwindigkeit kaum Einfluß auf die Ausbildung der Phase I hat (Abb. 6.43). Die integralen Gesamtintensitäten (0.050 cm^{-1}) und die Halbwertsbreiten der Spektrallinien sind bei beiden abgebildeten Spektrenpaaren sehr ähnlich. Auch das Verhältnis der Absorptionen der scharfen Peaks zum breiten Untergrund ist jeweils gleich.

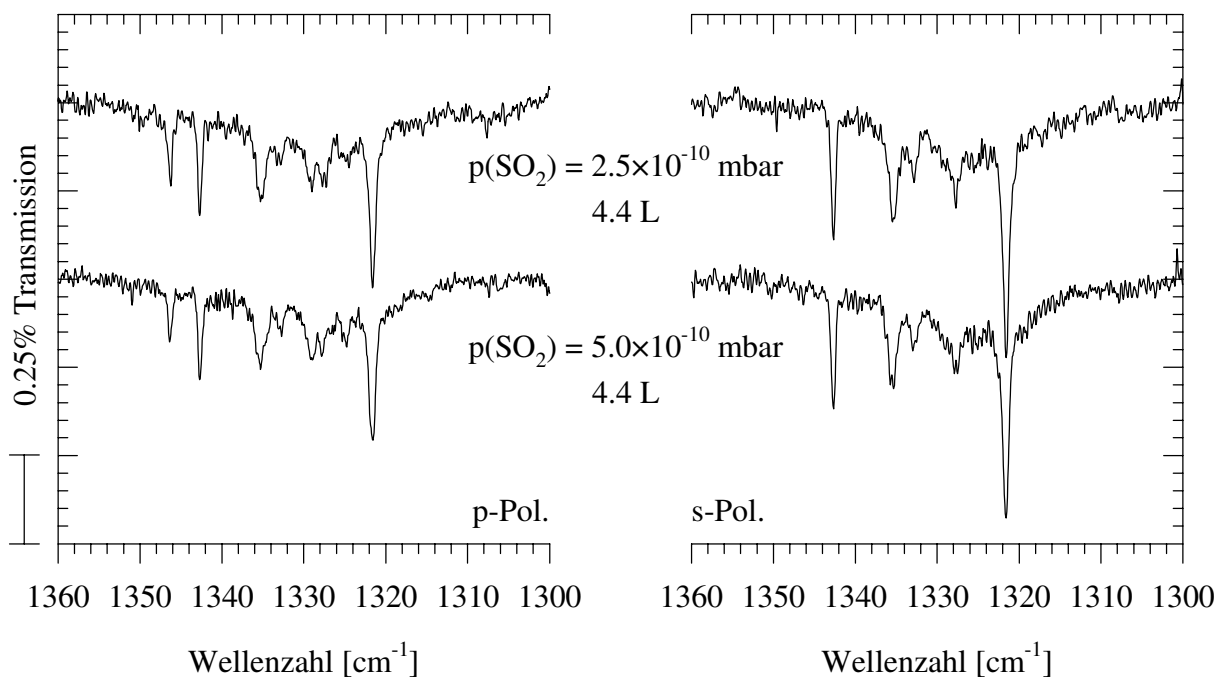


Abb. 6.43: Spektren der Phase I bei verschiedenen Adsorptionsdrücken; ($T = 101 \text{ K}$)

Ein anderes Bild ergibt ein Vergleich verschieden präparierter Monolagen der Phase II. Bei 94 K (Abb. 6.44) steigt das Gesamtintegral von 0.049 cm^{-1} auf 0.053 cm^{-1} an, die Halbwertsbreite sinkt um 10% auf 0.73 cm^{-1} , wenn der SO₂-Partialdruck bei Beginn der Adsorption statt $2.5 \times 10^{-10} \text{ mbar}$ $1.3 \times 10^{-9} \text{ mbar}$ beträgt.

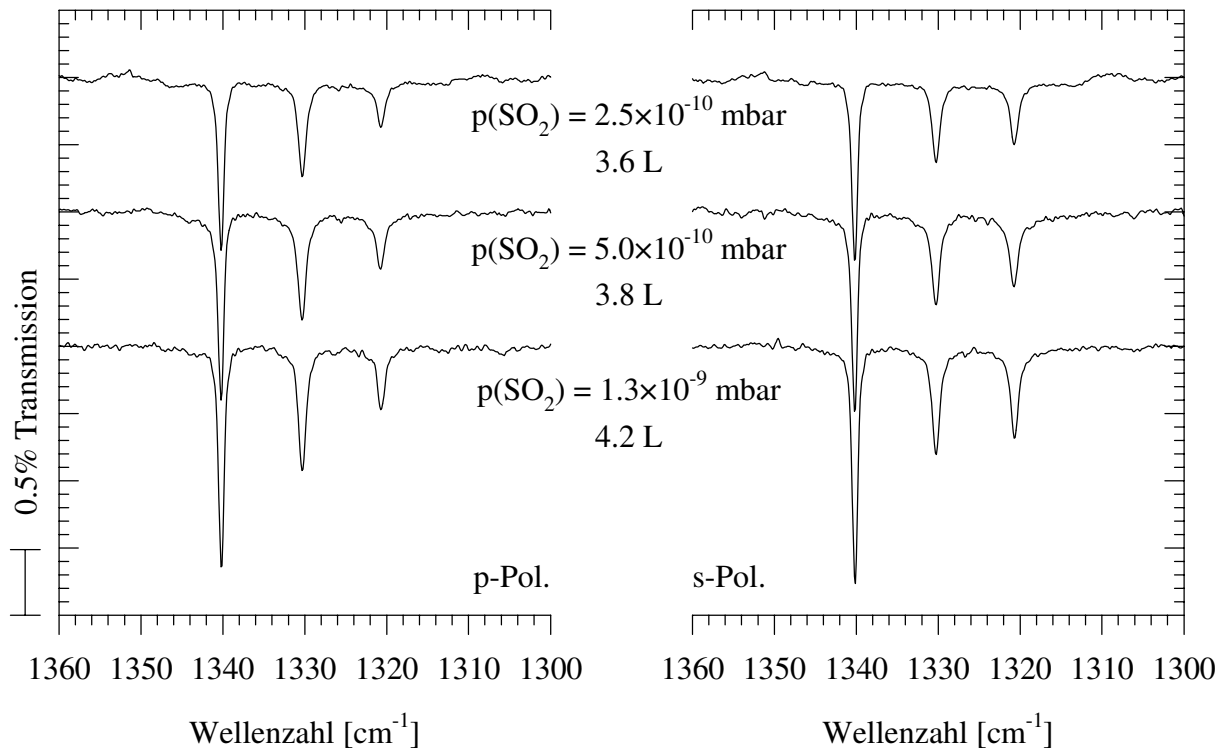


Abb. 6.44: Spektren der Phase II bei verschiedenen Adsorptionsdrücken; ($T = 94 \text{ K}$)

Noch drastischer sind die Auswirkungen bei erhöhter Temperatur von 101 K, was Abbildung 6.45 verdeutlicht. Während der Anteil der scharfen Spektrallinien am Gesamtintegral im oberen Spektrum bei 22% liegt, beträgt er im unteren Spektrum fast 75%. Gleichzeitig sinkt die Halbwertsbreite von 1.4 cm^{-1} auf 0.8 cm^{-1} und das Gesamtintegral steigt von etwa 0.04 cm^{-1} auf 0.05 cm^{-1} . Von entscheidender Bedeutung ist, daß die zu den beiden oberen Spektrenpaaren gehörende Monolage nach langsamer Druckerhöhung über die bei dieser Temperatur zunächst stabilen Zwischenphasen präpariert wurde (vgl. Abb. 6.34). Die untere Phase II bildete sich aufgrund des hohen Partialdrucks direkt.

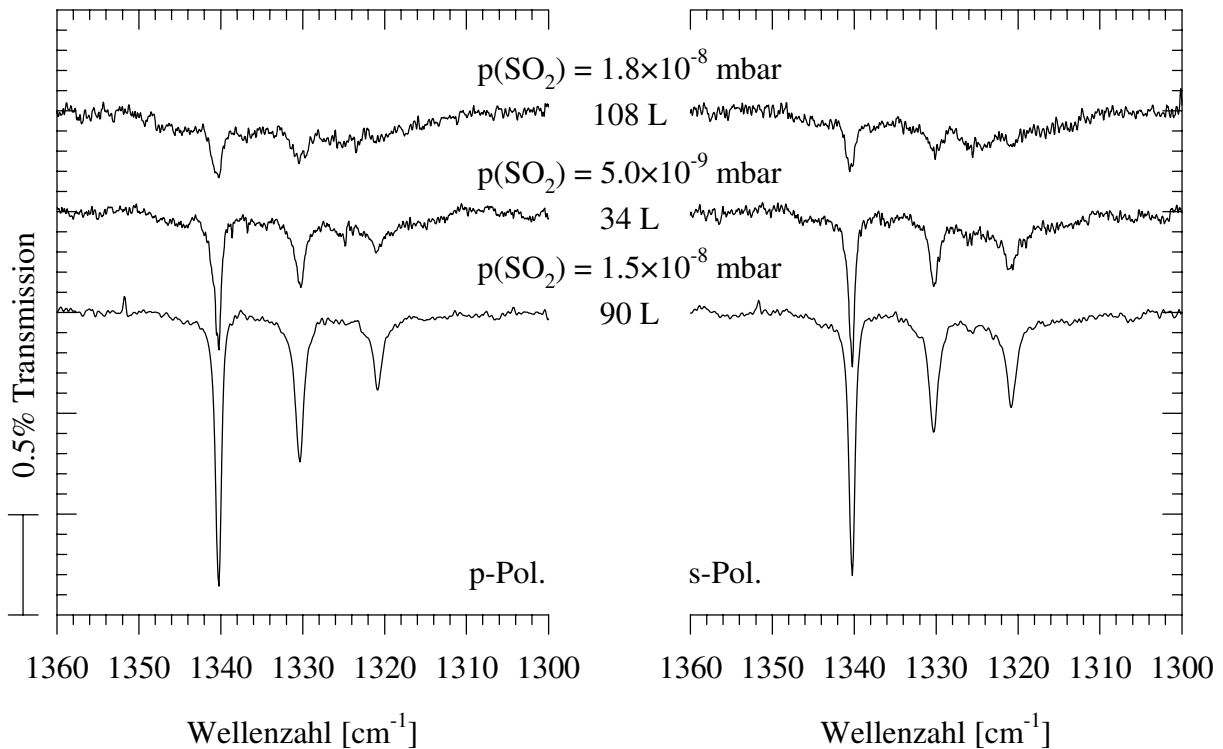


Abb. 6.45: Spektren der Phase II bei verschiedenen Adsorptionsdrücken; ($T = 101 \text{ K}$)

Abbildung 6.46 zeigt die Stabilität der Phase II unter isobaren und isothermen Bedingungen ($1.5 \times 10^{-8} \text{ mbar}$; 101 K) am Beispiel der Absorption im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 . Vom Start der Aufzeichnung bei 24 L bis zu ihrem Ende nach 342 L ist eine deutliche ‘Alterung’ daran zu erkennen, daß das Gesamtintegral ($0.052 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 0.033 \text{ cm}^{-1}$) und vor allem der Anteil der scharfen Peaks ($79\% \rightarrow 9\%$) deutlich sinken, während die Halbwertsbreiten um knapp 50% zunehmen. Es muß somit neben einem Verlust an Adsorbatsymmetrie auch zu leichter Desorption gekommen sein.

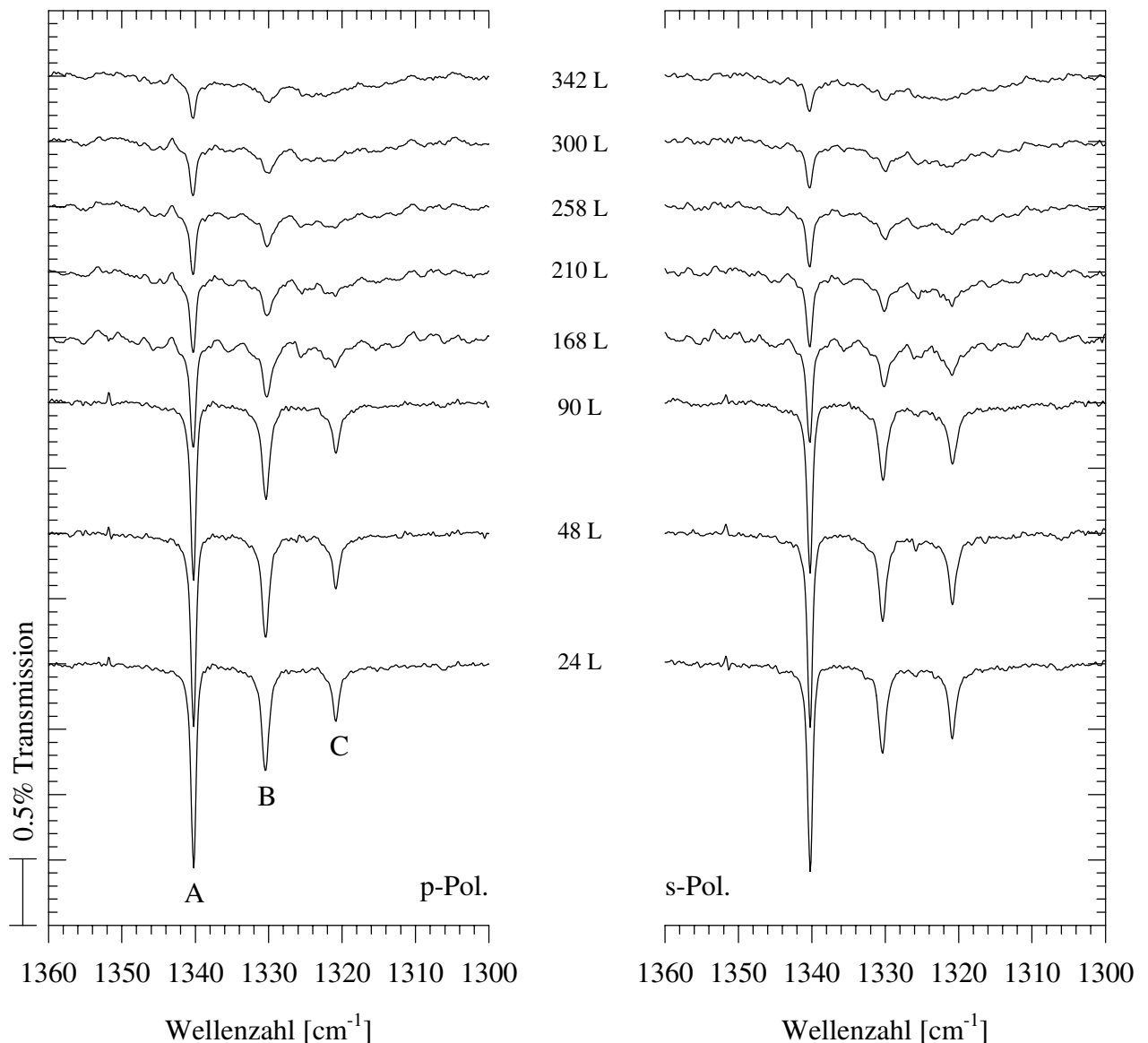


Abb. 6.46: Zeitlicher Verlauf der Bandenstruktur der Phase II unter isothermen und isobaren Bedingungen; ($T = 101 \text{ K}$; $p(\text{SO}_2) = 1.5 \times 10^{-8} \text{ mbar}$; Aufl.: 0.24 cm^{-1})

Daß die obigen Erscheinungen keine Folge der höheren Adsorptionstemperatur sind, zeigt Abbildung 6.47. In diesem Falle wurde bei der tieferen Temperatur von 94 K mit einem SO_2 -Partialdruck von $1.3 \times 10^{-9} \text{ mbar}$ dosiert. Der Abfall der Bandenintensitäten ist qualitativ vergleichbar, wenn er auch nicht so drastisch ausfällt. So sinkt der Anteil der drei Peaks von 88% auf 22% , die Gesamtintensität von 0.053 cm^{-1} auf 0.047 cm^{-1} . Die Halbwertsbreiten steigen lediglich um ein Drittel. Man muß allerdings berücksichtigen, daß die Gesamtdosierung hier aufgrund des geringeren Drucks kleinere Werte annimmt.

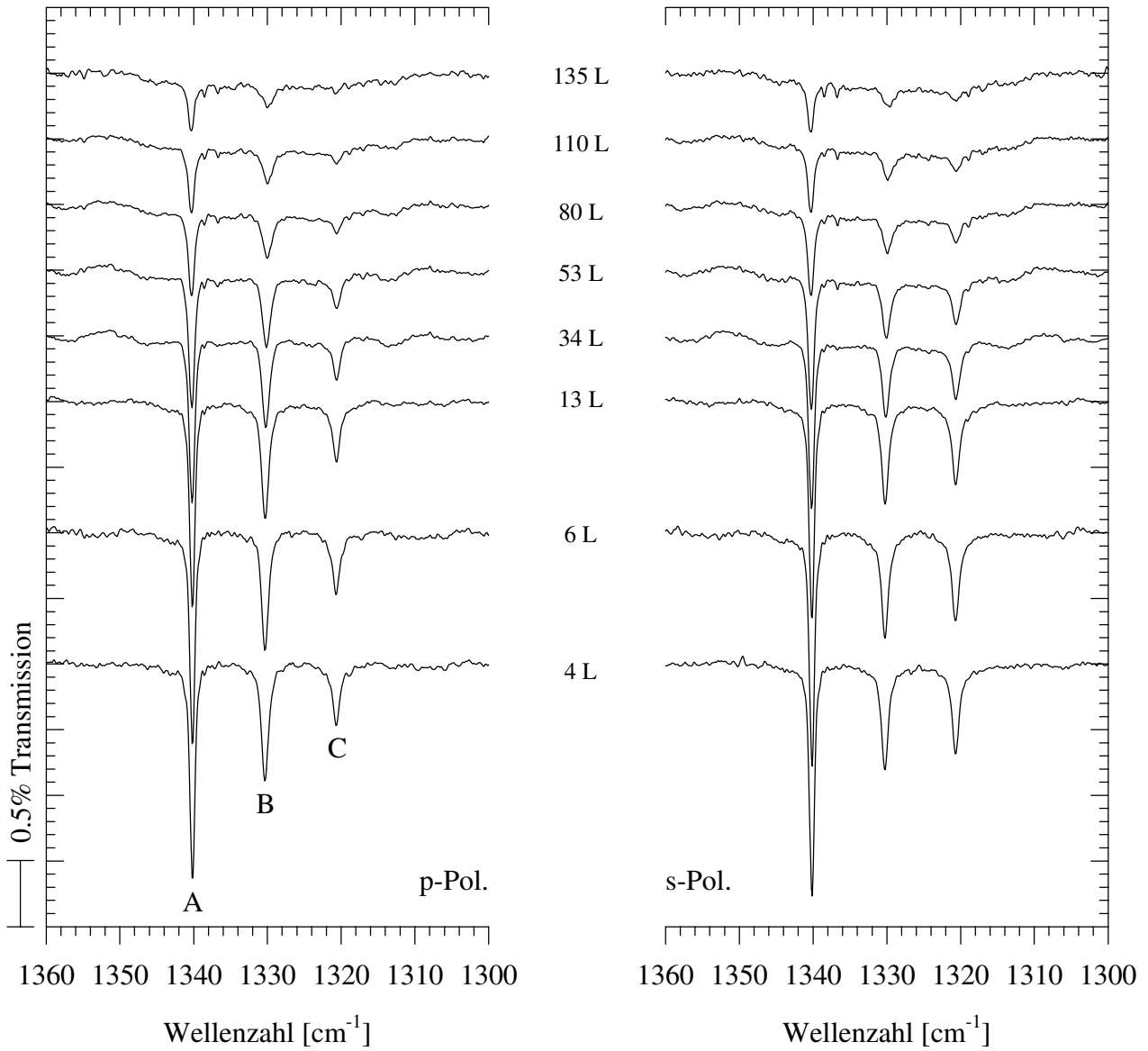


Abb. 6.47: Zeitlicher Verlauf der Bandenstruktur der Phase II unter isothermen und isobaren Bedingungen; ($T = 94 \text{ K}$; $p(\text{SO}_2) = 1.3 \times 10^{-9} \text{ mbar}$; Aufl.: 0.24 cm^{-1})

6.2.2.7. FTIR-Spektroskopie zur Reversibilität der Phasenumwandlung

Auch die Reversibilität der Phasenumwandlung sollte geklärt werden. Dazu wurde in einem ersten Experiment die Phase II bei 94 K mit einem Partialdruck von 2.5×10^{-10} mbar präpariert. Nach maximaler Ausbildung der Monolage wurde durch Schließen des Dosierventils die externe Gaszufuhr gestoppt. In Abbildung 6.48 ist oberhalb des Monolagenspektrums der weitere Verlauf gezeigt. Als Start der Zeitmessung wurde das Unterschreiten eines SO₂-Partialdrucks von 1.0×10^{-10} mbar gewählt. Zum Vergleich ist das Spektrenpaar der Phase I aus Abbildung 6.35 im oberen Teil zu sehen. Deutlich ist die Intensitätsabnahme der zur Phase II gehörenden Absorptionen zu erkennen. Nach etwa 205 Minuten sind die ersten Peaks der Phase I sichtbar, die im folgenden an Intensität zunehmen. Obwohl nicht vollständig die Bandenform der Vergleichsspektren erreicht wird, ist doch die isotherme Reversibilität zu entnehmen. Damit zeigt sich ein weiterer Hinweis, daß die Teilchendichte der Phase I geringer ist als die der Phase II.

Bei höherer Temperatur gelangen entsprechende Experimente leider nicht, was Abbildung 6.49 verdeutlicht. Alle gezeigten Spektren entstammen der Messung eines Tages. Nach Präparation der Phasen I und II durch die angegebene schrittweise Druckerhöhung bei 101 K wurde die Gaszufuhr in ähnlichen Intervallen wieder gedrosselt. Zwar konnte der ungeordnete Übergangszustand wiederhergestellt werden, die Umorientierung zur Phase I blieb jedoch aus.

In hier nicht abgebildeten Spektren zeigt die isobare Temperaturerhöhung bei einem Druck von 5×10^{-9} mbar und Sättigungsbelegung der Phase II bis 105 K das Verschwinden der Peaks A-C unter Ausbildung der breiten Bande bei 1322 cm^{-1} , die bis etwa 120 K stabil bleibt. Nach weiterer Temperaturerhöhung ist dann auch diese Absorption nicht mehr zu detektieren, so daß von vollständiger Desorption auszugehen ist.

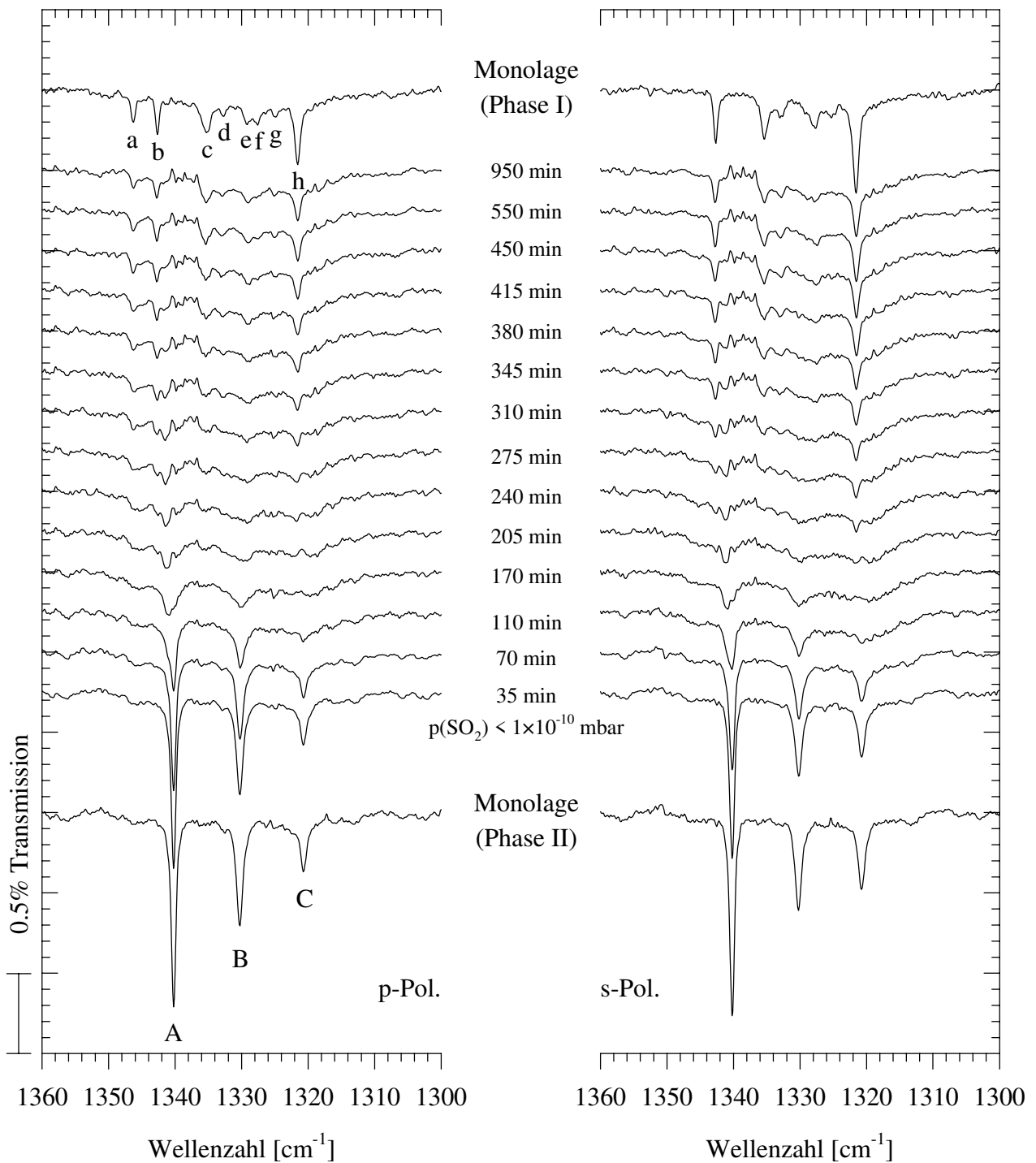


Abb. 6.48: Zur Reversibilität der Phasenumwandlung unter isothermen Bedingungen bei 94 K; Präparation der Phase II mit 2.5×10^{-10} mbar; Start der Zeitmessung bei Unterschreiten eines Partialdrucks von 1.0×10^{-10} mbar; (das abgebildete Spektrum der gesättigten Phase I dient als Vergleich)

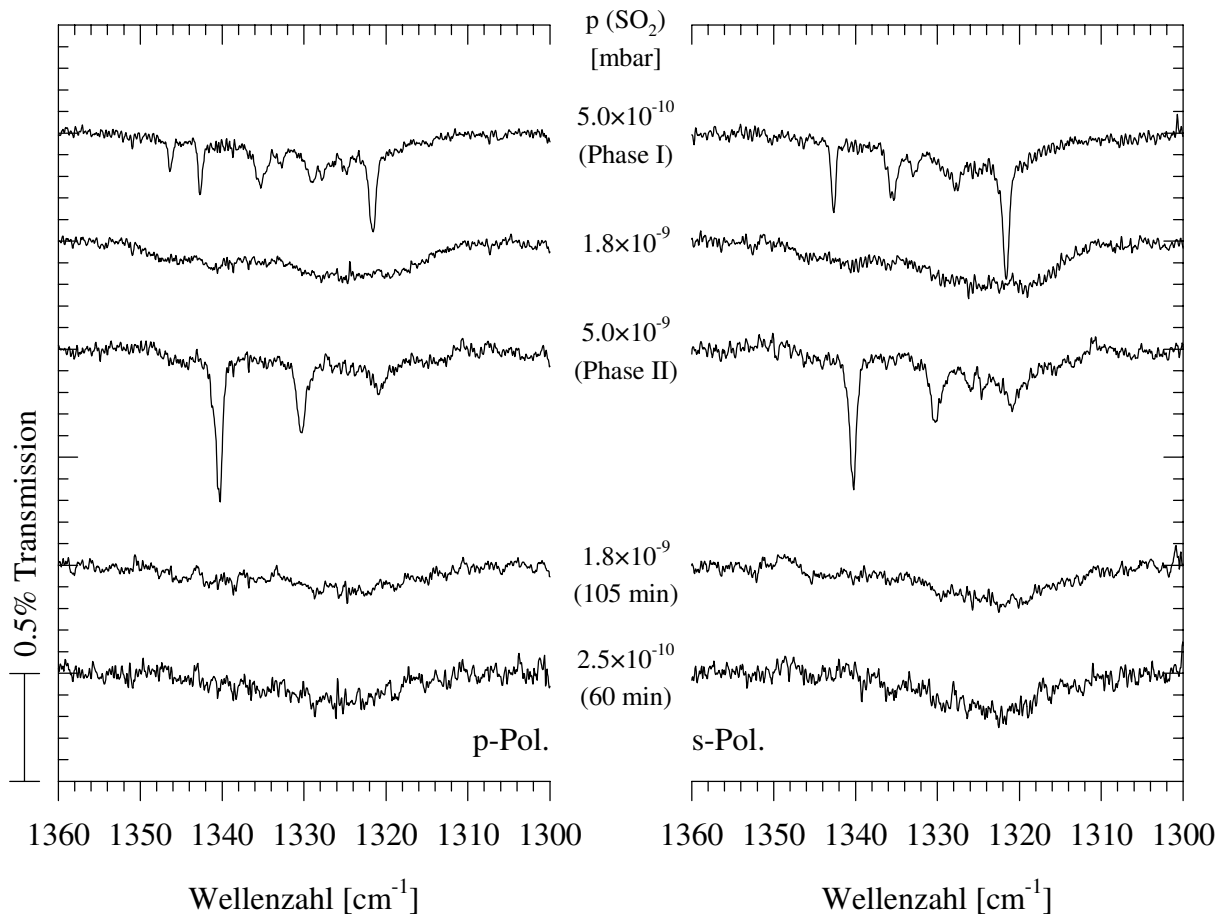


Abb. 6.49: Zur Reversibilität der Phasenumwandlung unter isothermen Bedingungen bei 101 K; von oben nach unten: Präparation der Phase I, des Übergangsbereichs und der Phase II, dann Drosselung der Gaszufuhr in zwei Stufen

6.2.2.8. Einfluß auf die Oberflächen-Qualität

Zur Klärung, ob die Adsorption von SO₂ einen destruktiven Effekt auf die Beschaffenheit der Oberflächen-Qualität hat, wurden direkt nach Einbau einer frischen Spaltfläche und zwischen den Experimenten zur Adsorption von SO₂ Testspektren mit CO₂ aufgenommen. In Abbildung 6.50 sind einige der Ergebnisse zu sehen. Die Spektren wurden unter einem Einfallswinkel von 0° ($\delta = 90^\circ$) bei 77 K mit einer Auflösung von 0.11 cm⁻¹ gescannt. Zwischenzeitlich waren ein bzw. acht SO₂-Meßtage durchgeführt worden.

Deutlich sichtbar ist das Korrelationsfeld-Dublett im Bereich der asymmetrischen Streck-schwingung ν_3 (vgl. z.B. [13, 25]). Die Veränderungen im Verlauf der Messungen sind nur relativ gering. Während die Frequenzlagen und somit die Aufspaltung unverändert sind, steigt

die Halbwertsbreite beider Banden um 15% an. Die integralen Intensitäten sind bei allen gezeigten Spektren gleich.

Der somit sehr geringe Einfluß auf die Oberflächen-Morphologie war auch an den SO₂-Experimenten erkennbar. Die Spektren verschiedener Meßtage an derselben NaCl(100)-Oberfläche zeigten unter gleichen präparativen Bedingungen quantitativ identische Absorptionen.

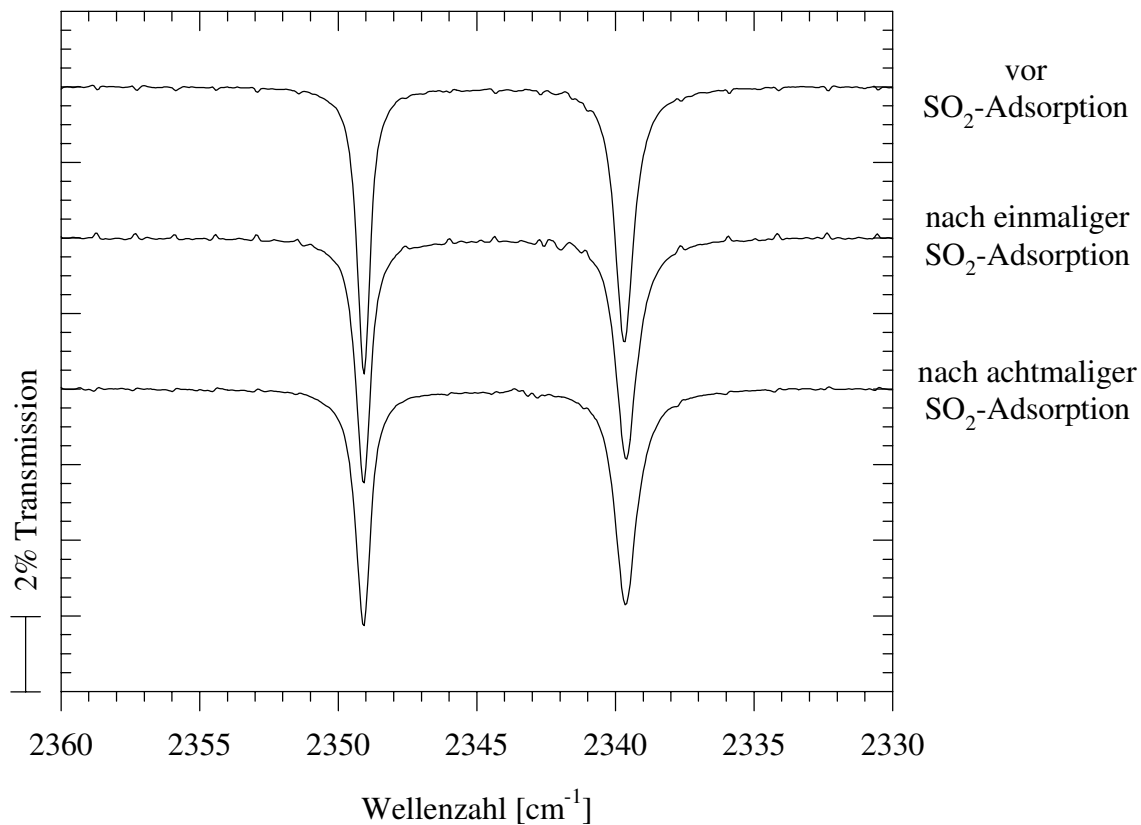


Abb. 6.50: Spektren der Monolage CO₂-NaCl(100) bei 77 K unter senkrechter Lichtinzidenz ($\delta = 90^\circ$; Aufl.: 0.11 cm^{-1} ; Basisdruck 1×10^{-10} mbar; Gaszugabe mit 1×10^{-8} mbar)

Umgekehrt zeigt sich ein erheblicher Einfluß der Probenqualität auf die Ausbildung der verschiedenen Monolagen des Adsorbats SO₂-NaCl(100). Verdeutlicht werden kann dies mit Hilfe der in Abbildung 6.51 gezeigten Spektren (s-Polarisation). Sie zeigen die Ergebnisse zweier fast identisch präparierter Sättigungsbelegungen der Phase II bei 94 K. Die sehr schlechte Qualität der Oberfläche des Kristalls, an dem die im rechten Teil der Grafik abgebildeten Spektren gemessen wurden, ist unter anderem am langsamen Aufwachsen der Monolage zu erkennen. Die integralen Intensitäten sind zudem wesentlich geringer. Der Anteil der Banden

A-C beträgt nach 37 L nur 33% (links 60%). Würde es nicht die Oberfläche zu einem gewissen Grad angreifen, wäre das SO₂ somit ebenfalls ein mögliches Testadsorptiv für die NaCl(100)-Oberfläche, allerdings mit dem wesentlichen Nachteil der schlechteren Handhabbarkeit.

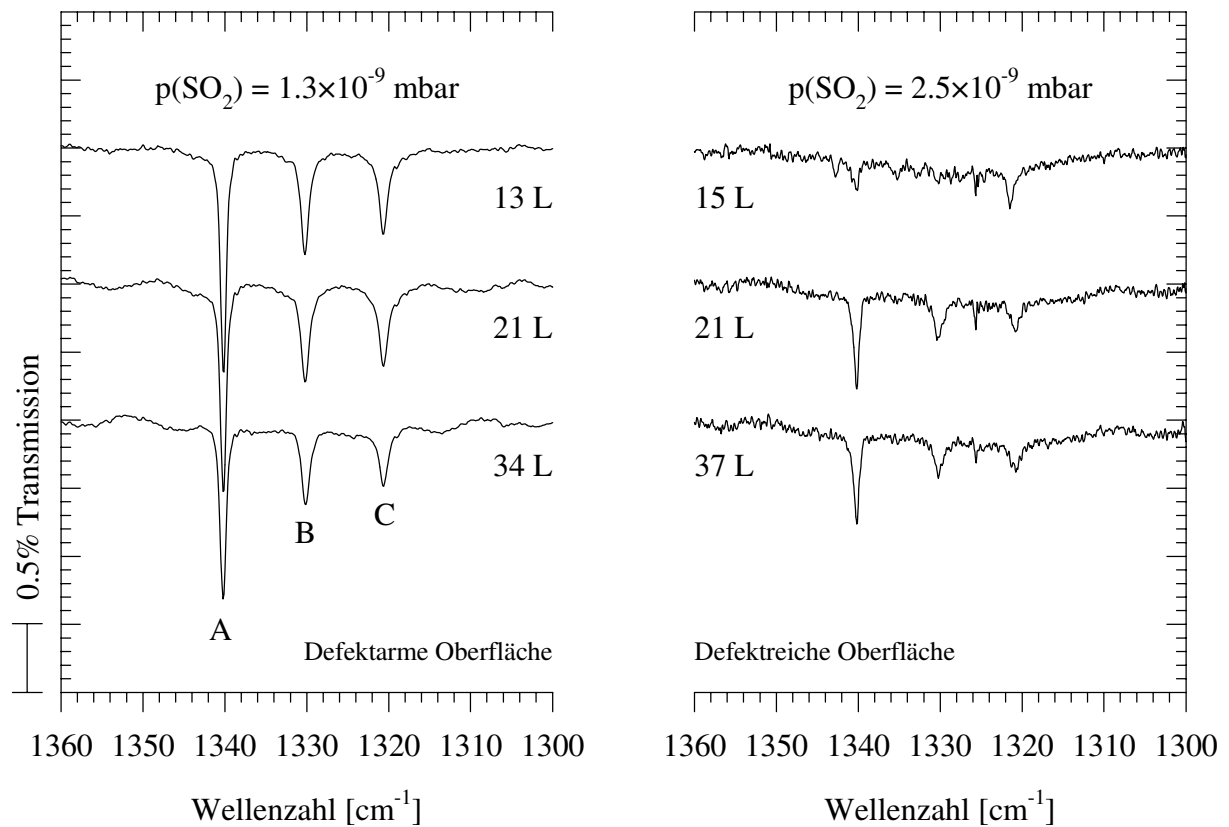


Abb. 6.51: Mit s-polarisiertem Licht erhaltene Spektren des Adsorbats SO₂-NaCl(100) bei 94 K auf Oberflächen unterschiedlicher Qualität; (Aufl.: 0.24 cm⁻¹ (links) und 0.11 cm⁻¹ (rechts))

6.3. UNTERSUCHUNGEN AM MGO

6.3.1. PROBENPRÄPARATION

Die Reinheit der für die MgO(100)-Oberflächen verwendeten Einkristalle betrug 99.99% (Größe 20×20×50 mm³). Für den Einbau in den Pumpstand 1 mußte vom Kristall zunächst an Luft eine ca. 10 mm breite Probe abgetrennt werden, die dann nach Kippen um 90° in den Probenhalter eingesetzt wurde (vgl. Kap. 6.1.2). Von diesem Substrat konnten im UHV Scheiben von etwa 2-3 mm Stärke abgespalten werden (s. auch Kap. 4.1.1). Zur Temperaturbestimmung befanden sich sowohl am Probenhalter als auch direkt an der Probe jeweils 2 Thermoelemente. Für die Regeneration der Oberfläche beim Ausheizen erwiesen sich 400°C als ausreichend.

Entlang der (110)-Richtung ist MgO nicht spaltbar, so daß für die Messungen an dieser Oberfläche eine gesägte Probe mit einer Stirnfläche von 20×20 mm² und 1 mm Stärke verwendet wurde (Kristallhandel Kelpin; Leimen). Nach Händlerangaben betrug die maximale Rauigkeit 2 nm. Der Kristall wurde vor Einbau in den Pumpstand 2 zur groben Reinigung im Ultraschallbad nacheinander mit Aceton und absolutem Petrolether behandelt. Als Ausheiztemperatur wurden 250°C eingeregelt.

6.3.2. DAS ADSORBAT SO₂-MGO(100)

Zunächst wurden erste IR-spektroskopische Untersuchungen zur Wechselwirkung des SO₂ mit der MgO(100) Einkristall-Oberfläche durchgeführt. In der Literatur sind bisher keine experimentellen Ergebnisse zu diesem Thema veröffentlicht worden. Es gibt lediglich eine theoretische Abhandlung und einige Messungen an MgO-Pulver (s. Kap. 5.2).

6.3.2.1. FTIR-Spektroskopie bei 100 K

Für die Spektroskopie in Transmissionsanordnung wurde ein Sandwich-MCT- und ein InSb-Detektor verwendet. Da das MgO im niederfrequenten IR-Bereich nicht vollständig transparent ist (vgl. Kap. 2.1.3), wurden für die Messungen jeweils möglichst dünne MgO-Substrate präpariert, wobei die Probenhalterstärke von 6-7 mm der limitierende Faktor war (s. Kap. 4.1.1). Aufgrund des schlechten SNR konnte unterhalb 1250 cm⁻¹ keine Auswertung der Spektren

vorgenommen werden. Die Absorption der symmetrischen Streckschwingung ν_1 des SO₂ war somit auf diese Weise nicht detektierbar.

Eine Adsorptionsisotherme bei 100 K ist in Abbildung 6.52 gezeigt. Es handelt sich um polarisationsabhängige Spektren bei verschiedenen Drücken, aufgenommen mit einer Auflösung von 2.0 cm⁻¹. Nach jeder Druckerhöhung wurde auf konstante integrale Absorption aufeinanderfolgender Spektrenpaare geachtet, sofern dies im Rahmen der Meßgenauigkeit zu ermitteln war.

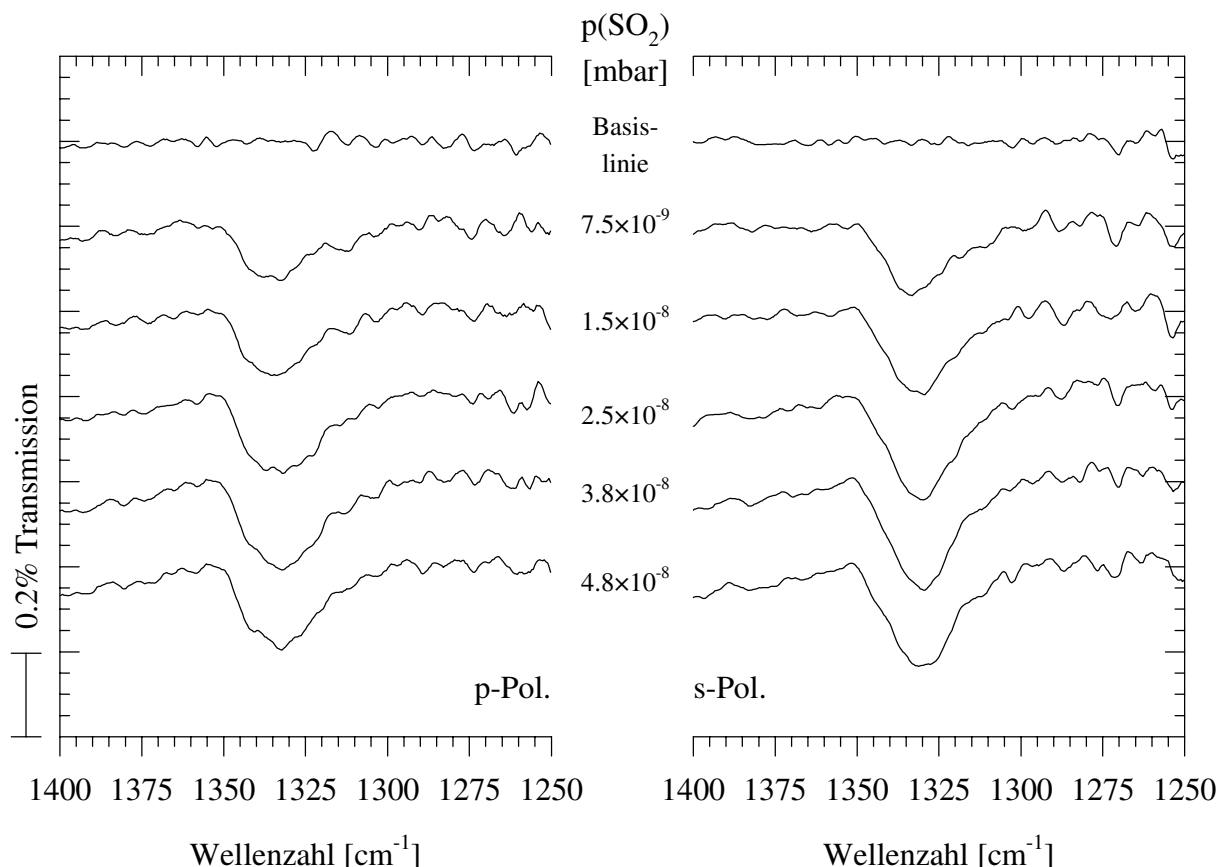


Abb. 6.52: Polarisationsabhängige Spektren zum Aufwuchsverhalten von SO₂ auf MgO(100) bei 100 K; (Aufl.: 2.0 cm⁻¹; Basisdruck 1.0×10⁻⁹ mbar)

Erkennbar ist die Absorption der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 bei 1331 cm⁻¹ mit einer Halbwertsbreite von 22 cm⁻¹. Die integrale Absorption in s-Polarisation liegt zunächst bei 0.0366 cm⁻¹ (7.5×10⁻⁹ mbar) und steigt dann über 0.0453 cm⁻¹ (1.5×10⁻⁸ mbar) auf den Endwert von 0.0560 cm⁻¹ (2.5×10⁻⁸ mbar) an. Ob es sich um einen reinen Effekt der Druckerhöhung handelt oder die sehr langsame Adsorptionsgeschwindigkeit für die zunehmenden Integrale ursächlich ist, kann nicht definitiv entschieden werden.

Das A_s/A_p -Verhältnis ist bei allen Spektrenpaaren konstant und beträgt 1.15 ± 0.1 . Bei Vorliegen einer Domänen gleichverteilung liegt somit ein Neigungswinkel zwischen der O–O-Achse des SO₂ und der Oberflächen-Normalen von $70^\circ \pm 5^\circ$ vor.

Um auch den niederfrequenten Bereich detektieren zu können, wurden Reflexionsmessungen an einer UHV-Spaltfläche durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 6.53 dargestellt sind. Als Vergleich dient das Transmissionspektrum einer auf gleiche Weise präparierten Sättigungsbelegung.

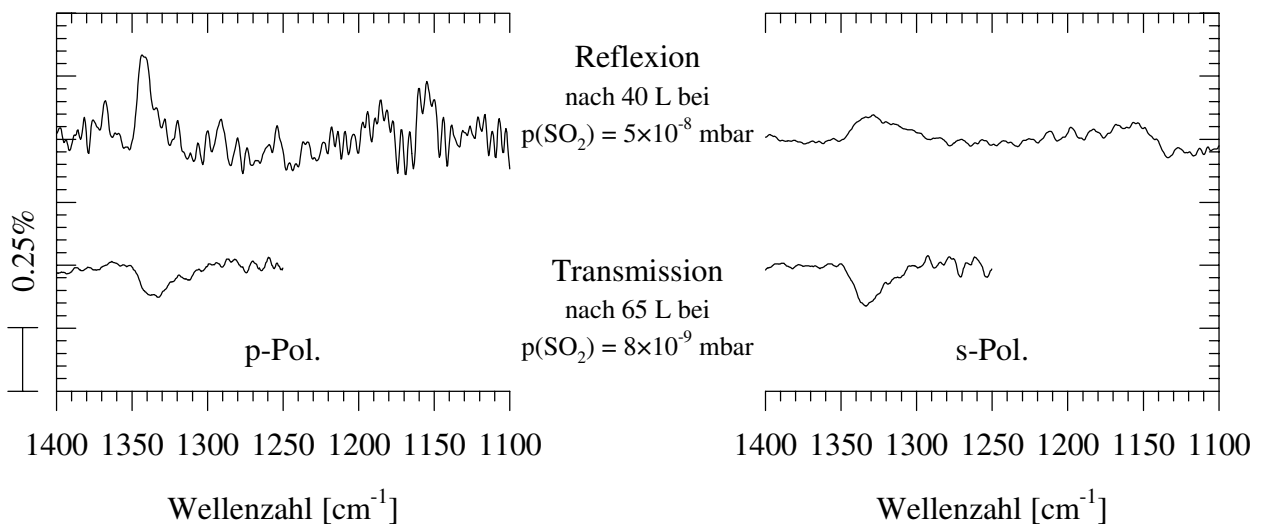


Abb. 6.53: Polarisationsabhängige Spektren der SO₂-Sättigungsbelegung auf MgO(100) bei 100 K, gemessen in Reflexion (Aufl.: 1.5 cm^{-1}) und in Transmission (Aufl.: 2.0 cm^{-1})

Die Lage der ν_3 -Absorption ist im Rahmen der Meßgenauigkeit vergleichbar. Die Absorptionsfrequenz der ν_1 liegt bei 1155 cm^{-1} (FWHM 20 cm^{-1}). Die Bandenlagen der Sättigungsbelegung entsprechen den in [153] gemessenen und in [56] berechneten. Sie werden physisorbiertem SO₂ zugeordnet (s. Tab. 5.4). Das Ergebnis deutet also darauf hin, daß die Moleküle auf Terrassenplätzen an Mg²⁺-Ionen gebunden sind (s. Kap. 5.2). Nach [56] sollte chemisorbiertes SO₂ an Absorptionen bei 1084 cm^{-1} (ν_3) und 952 cm^{-1} (ν_1) erkannt werden können. Im Bereich unterhalb 1100 cm^{-1} konnten keine Hinweise dafür gefunden werden. Zur Überprüfung der in [56] getroffenen Aussagen wurden daher Untersuchungen am MgO(110) durchgeführt, die in Kapitel 6.3.4 vorgestellt werden.

6.3.2.2. SPA-LEED bei 100 K

Nach den IR-Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten des SO₂ wurde überprüft, ob eine geordnete Überstruktur detektierbar ist. Dazu wurden im Pumpstand 1 aus den in Kapitel 4.1.1 angegebenen Gründen an neu gespalteten Oberflächen SPA-LEED-Messungen vorgenommen.

Die Sättigungsbelegung wurde bei 100 K präpariert. Das Aufwachsen kann über den Verlauf der integralen Intensität des (00)-Spots verfolgt werden. In Abbildung 6.54 ist in die entsprechende Darstellung der Verlauf der integralen Absorption der mit s-polarisiertem Licht erhaltenen Spektren aus Abbildung 6.52 mit aufgenommen.

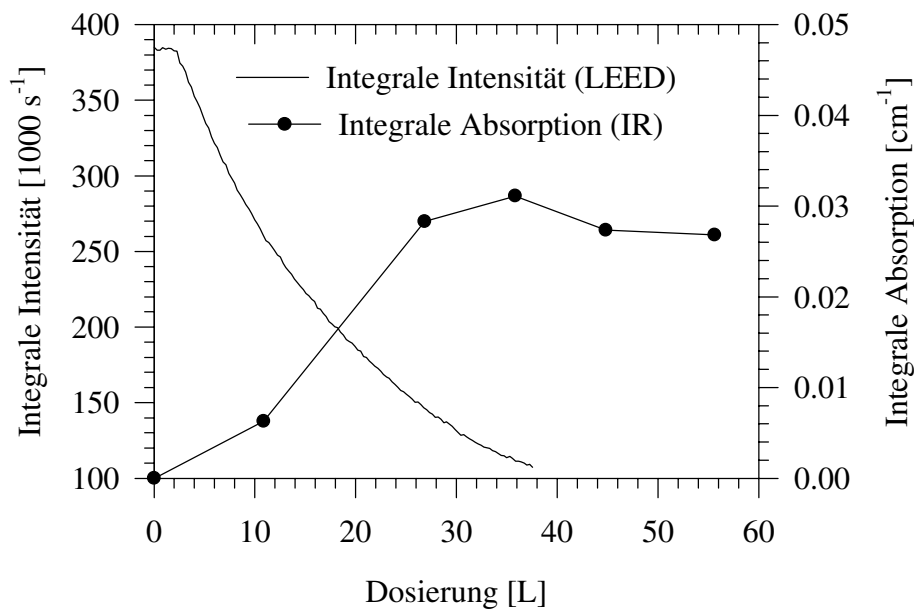
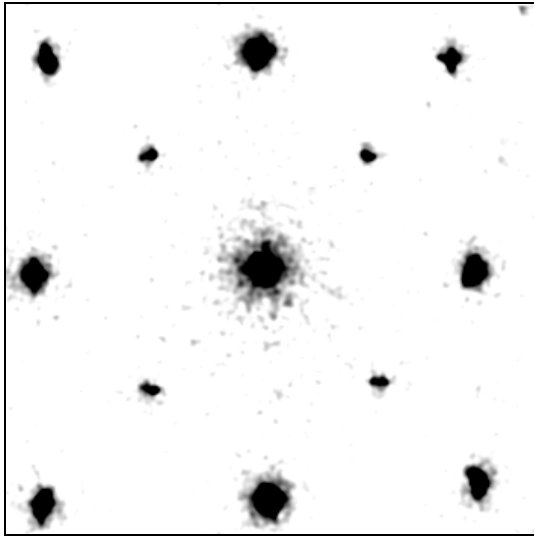
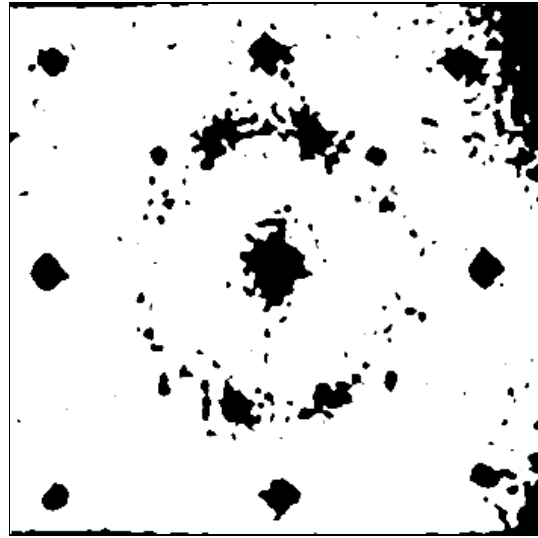


Abb. 6.54: Integrale Intensität des (00)-Spots der MgO(100)-Oberfläche bei Adsorption von SO₂ bei 100 K; (Elektronenenergie: 205 eV; Basisdruck 7×10^{-10} mbar; Gaszugabe mit $2,0 \times 10^{-8}$ mbar); als Vergleich dient der Verlauf der integralen Absorption der IR-Spektren aus Abbildung 6.52 (ν_3 in s-Polarisation)

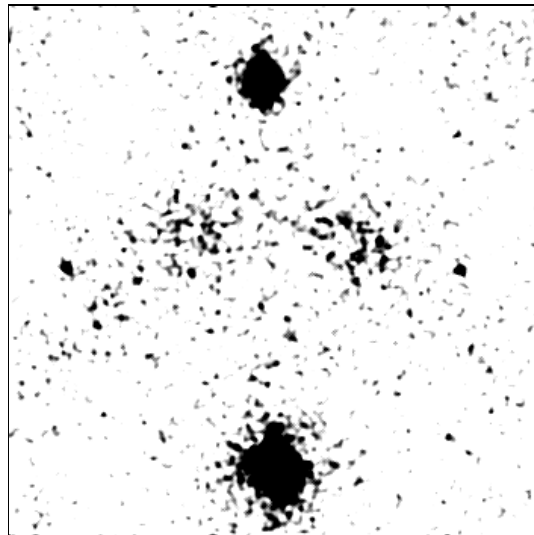
Das Aufwachsverhalten und die beginnende Sättigung ab etwa 40 L sind deutlich erkennbar. Die nachfolgend aufgenommenen 2D-Scans des Adsorbats sind in Abbildung 6.55 dem Beugungsbild der reinen Oberfläche gegenübergestellt.



(Länge: 180 V; Scandauer: 10'; cpshigh/-low: 500/150)



(Länge: 180 V; Scandauer: 61'; cpshigh/-low: 130/110)



(Länge: 100 V; Scandauer: 51'; cpshigh/-low: 120/100)

Abb. 6.55: LEED-Bilder der reinen MgO(100)-Oberfläche (oben links) und des Adsorbats SO₂-MgO(100) (oben rechts) bei 100 K; ($E_p = 205$ eV; 5×geglättet); unten ist ein kleinerer Ausschnitt des Reziproken Raumes mit dem Zentrum ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}$) abgebildet

Obwohl bei verschiedenen Primärenergien gescannt wurde, konnten lediglich bei 205 eV Anzeichen zusätzlicher Beugungsreflexe gefunden werden. In den ersten beiden Bildern ist ein identischer Ausschnitt des Reziproken Raumes abgebildet, im dritten ein kleinerer Bereich mit dem Zentrum ($1/2^1/2$).

Neben den MgO-Spots sind vier Zusatzreflexe zu erkennen, die paarweise auf Horizontalen oberhalb bzw. unterhalb der {10}-Peaks liegen. Sie sind sehr diffus und haben eine große Halbwertsbreite. An vier Stellen, die sich paarweise auf Vertikalen rechts und links der {10}-Reflexe befinden, können ebenfalls erhöhte Zählraten gemessen werden. Insgesamt ergibt sich ein kreisförmiger Bereich stärkerer Intensität.

Die Möglichkeit eines Artefakts kann ausgeschlossen werden, da die Ergebnisse an unterschiedlichen Spaltflächen reproduziert wurden. In [47] wird darauf hingewiesen, daß die Überstruktur-Elementarzellen der Gase CO₂, N₂O und CH₄ auf MgO(100) aus den Translationssymmetrien auf NaCl(100) durch eine Drehung um 45° und Verringerung der Kantenlängen um den Faktor $\sqrt{2}$ abzuleiten sind. Der Faktor entspricht dem Verhältnis der Gitterkonstanten beider Substrate. Da für das System SO₂-NaCl(100) eine (2×2)-Überstruktur gefunden wurde (s. Kap. 6.2.2.5), sollte für das MgO-Adsorbat die (2 $\sqrt{2}$ ×2 $\sqrt{2}$)R45°-Elementarzelle vorliegen. Ein Vergleich des für diese Überstruktur zu erwartenden Beugungsbildes zeigt allerdings keine Ähnlichkeit mit dem experimentellen LEED-Muster. Die Positionen der gemessenen Spots sind jedoch qualitativ vergleichbar mit denen einer (4×2)-Überstruktur, die z.B. in [272] für das System CO-MgO(100) unterhalb 40 K angegeben ist.

6.3.2.3. Einfluß der SO₂-Adsorption auf die Oberflächen-Qualität

Um Hinweise auf eine mögliche Beeinflussung der Probenqualität durch das SO₂ zu erhalten, wurden jeweils vor und nach den Adsorptionen CO₂-Testspektren aufgenommen. Abbildung 6.56 zeigt zwei solche Spektrenpaare. Sie wurden bei 80 K und einem Einfallswinkel von 45° gemessen. Zwischenzeitlich war der verwendete MgO-Kristall einmal gespalten worden, so daß es sich nicht um identische Flächen handelte.

Die Korrelationsfeld-Aufspaltung der Monolage CO₂-MgO(100) ist vor und nach den SO₂-Experimenten gut zu erkennen (vgl. [41, 44, 45]). Die leichten Differenzen rühren im wesentlichen von den nicht völlig identischen Präparationsbedingungen her. Vor allem der Druck während der Dosierung übt auf die Ausbildung dieses System einen sehr starken Einfluß aus. Außerdem ist nicht auszuschließen, daß das zwischenzeitliche Spalten eine etwas andere

Oberflächen-Morphologie erzeugte. Die Ergebnisse zeigen, daß die Oberfläche keine starke Veränderung aufweist, wenn sie zwischen den Messungen bei 400°C getempert wird.

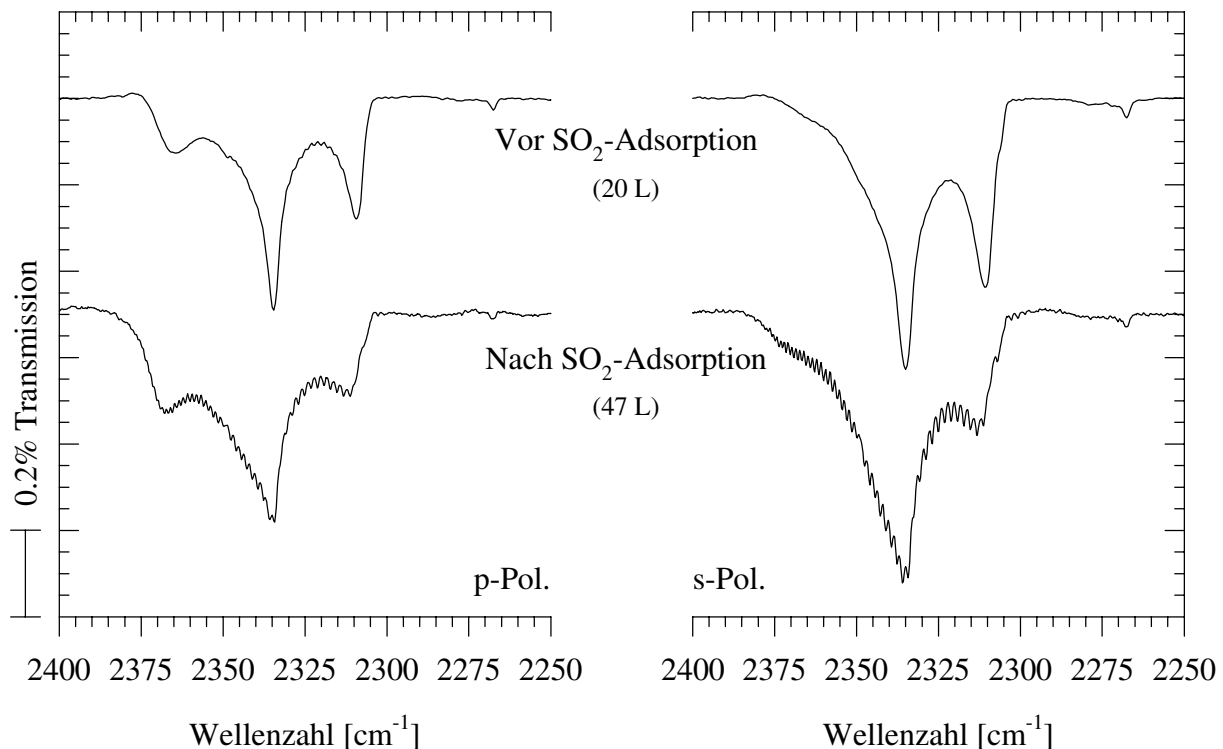


Abb. 6.56: Polarisationsabhängige Spektren der Monolage CO₂-MgO(100) bei 80 K vor und nach den SO₂-Experimenten; (Ausheiztemperatur zwischen den Messungen 400°C); Dosierung oben: 20 L mit 5.0×10^{-9} mbar; Dosierung unten: 47 L mit 1.5×10^{-8} mbar

Ganz anders sind die Auswirkungen ohne dieses Ausheizen. In Abbildung 6.57 sind Spektren dargestellt, die unter einem Einfallswinkel von 0° bei 80 K und einer Auflösung von 2.0 cm^{-1} gemessen wurden. Es handelt sich um Untersuchungen an derselben Spaltfläche unter identischen Präparationsbedingungen.

Auf der frischen Spaltfläche ist zu Beginn das Korrelationsfeld-Dublett gut ausgebildet, zeigt im Verlauf der Dosierung allerdings eine leichte Alterung. Durch die SO₂-Experimente muß eine tiefgreifende Veränderung stattgefunden haben, da hinterher ein völlig verändertes Bild vorliegt. Das Dublett ist nicht zu detektieren, stattdessen zeigt sich das typische Bild der Hochtemperaturphase des Adsorbats CO₂-MgO(100), die normalerweise erst oberhalb 95 K beobachtet wird. Sie weist anfänglich eine recht breite Spektrallinie (FWHM 10 cm^{-1}) bei 2340 cm^{-1} auf, die bei steigender Dosierung von einer Bande bei 2345 cm^{-1} (FWHM 4 cm^{-1})

überlagert wird. Typisch ist die Beobachtung, daß keine Sättigung erreicht wird. Die Phase ist dennoch deutlich vom CO₂-Festkörper unterscheidbar, der neben zusätzlichen Absorptionsbanden ein schnelleres Aufwachsen zeigt.

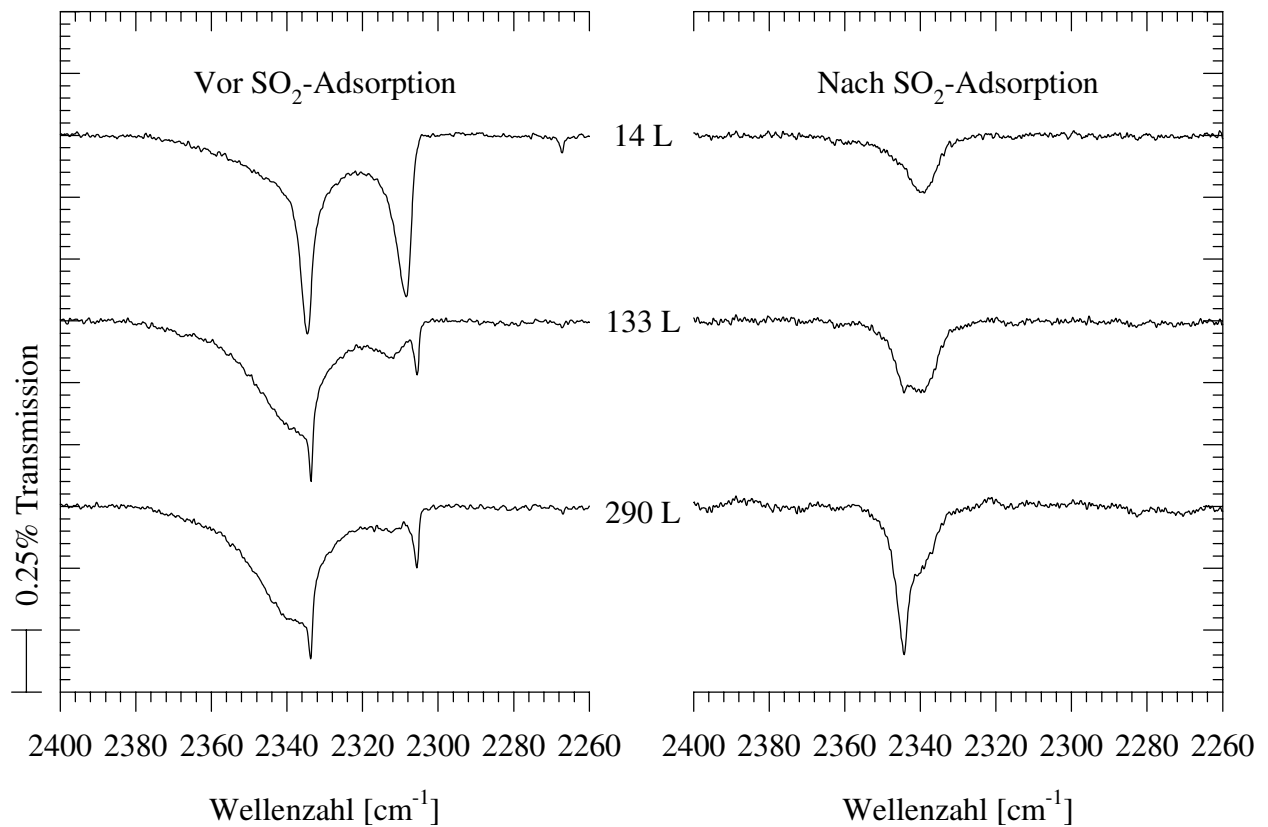


Abb. 6.57: Spektren der Monolage CO₂-MgO(100) bei 80 K vor und nach den SO₂-Experimenten; (Aufl.: 2.0 cm⁻¹; Einfallswinkel $\alpha = 0^\circ$; Polarisationswinkel $\delta = 0^\circ$; Probe zwischen den Messungen bei Raumtemperatur)

Es ist zu erkennen, daß die Regeneration der Oberfläche erreicht werden kann. Dies ist jedoch nur möglich, wenn zum Ausheizen ausreichend hohe Temperaturen gewählt werden. Die Ursache könnte zum einen nicht vollständig desorbierendes SO₂ sein. Eine andere Möglichkeit ist ein Angriff der Oberfläche durch das Erzeugen von Defekten verschiedener Art, die erst durch die erhöhte Mobilität der Oberflächenatome bei hoher Temperatur ausheilbar sind.

6.3.3. DIE REINE MgO(110)-OBERFLÄCHE

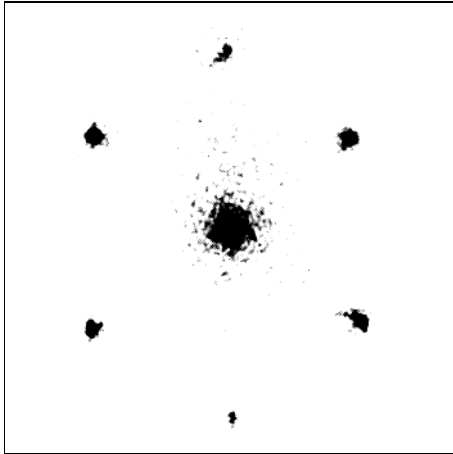
Die Motivation zur Untersuchung dieser Oberfläche war die experimentelle Überprüfung der Ergebnisse in [56] zur Adsorption von SO_2 auf MgO. Den Angaben zufolge kommt es auf den energiereicheren Stufenkanten einer MgO(100)-Oberfläche zur Chemisorption an ein O^{2-} -Ion, was einer Reaktion zu Sulfit gleichkommt. Diese Spezies soll an den im Vergleich zum physisorbierten SO_2 stark rotverschobenen Fundamentalmoden detektierbar sein (vgl. Kap. 5.4).

Die (110)-Oberfläche entspricht dem idealen Modell einer völlig regelmäßig gestuften (100)-Fläche, bei der sowohl die Stufenhöhe als auch die Terrassenweite genau einatomar ist. Die Koordinationszahl vier stimmt auf der (110)-Fläche ebenfalls mit dem Wert auf den Stufenkanten der energieärmsten Schicht überein. Man kann die (110)-Oberfläche also als eine Grenzschicht auffassen, die zu 100% aus definierten Fehlstellen aufgebaut ist.

6.3.3.1. SPA-LEED bei senkrechtem Einfall des Elektronenstrahls

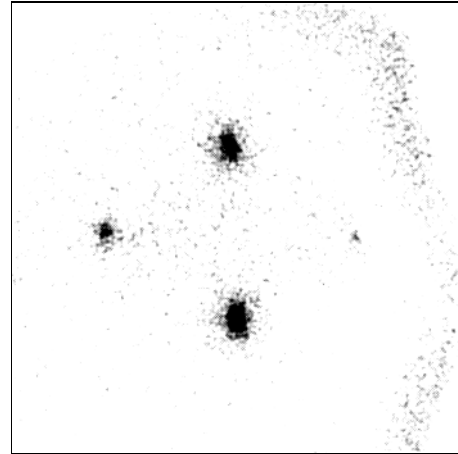
Nach dem Einbau der Probe in den Pumpstand 2 wurde zunächst die Struktur der Oberfläche überprüft. Da sie aus einem Einkristall durch Sägen erzeugt worden war, konnte nicht ohne weiteres von einer idealen Orientierung ausgegangen werden. Desweiteren besitzt die (110)-Oberfläche lediglich eine Zweifachsymmetrie, so daß im Rezipienten zwei verschiedene Ausrichtungen der Probe möglich sind. Aus diesen Gründen erfolgten vorab SPA-LEED-Messungen an dem adsorbatfreien Substrat im UHV bei Raumtemperatur. Einige Beugungsbilder bei verschiedenen Primärenergien zeigt Abbildung 6.58.

In keinem der Bilder ist das gesamte mögliche Beugungsmuster (vgl. Abb. 3.4) erkennbar, eine Folge der dritten Laue-Bedingung (s. Kap. 3.2.2). Eine quantitative Auswertung der Spotabstände nach Gleichung (4.5) ergibt eine gute Übereinstimmung mit den zu erwartenden Gitterkonstanten dieser Fläche, die 421.6 pm entlang der $[001]$ - und 298.1 pm entlang der $[\bar{1}10]$ -Kristallrichtung betragen. Die Abweichung liegt bei durchschnittlich $\pm 1\%$. Die LEED-Bilder zeigen, daß die Ausrichtung im Rezipienten der Abbildung 2.2 entspricht, d.h. die $[001]$ -Kristallachse verläuft vertikal.



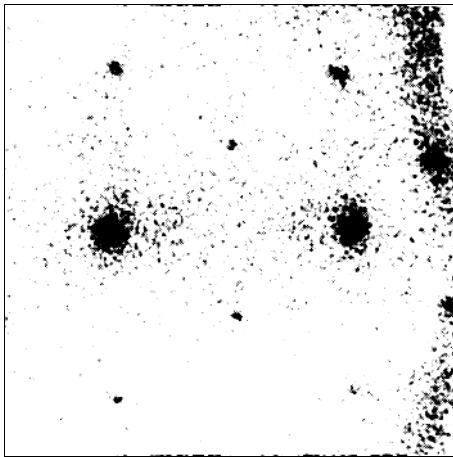
148 eV

(I_p : 2.30 A; Länge: 148 V; cpshigh/-low: 600/500)



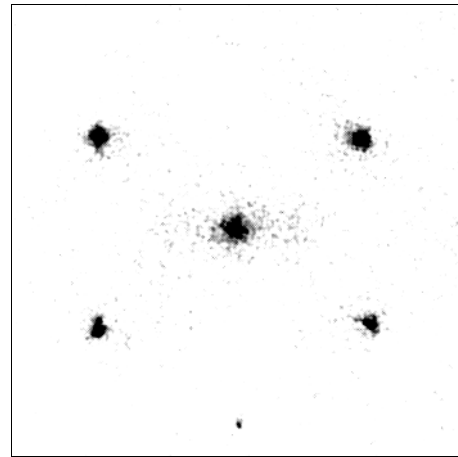
190 eV

(I_p : 2.30 A; Länge: 180 V; cpshigh/-low: 400/225)



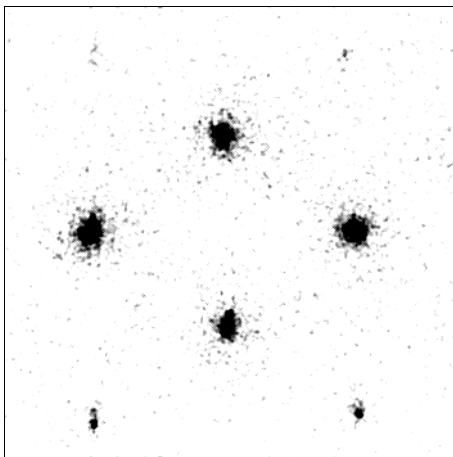
212 eV

(I_p : 2.30 A; Länge: 200 V; cpshigh/-low: 250/210)



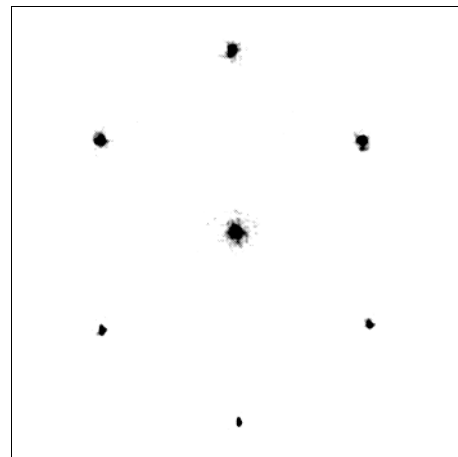
266 eV

(I_p : 2.25 A; Länge: 200 V; cpshigh/-low: 250/100)



334 eV

(I_p : 2.25 A; Länge: 230 V; cpshigh/-low: 150/70)



422 eV

(I_p : 2.25 A; Länge: 260 V; cpshigh/-low: 250/100)

Abb. 6.58: LEED-Bilder der reinen MgO(110)-Oberfläche bei Raumtemperatur (2×geglättet); die [001]-Kristallachse verläuft vertikal, die $[\bar{1}10]$ -Achse horizontal

Daß höher indizierte MgO-Oberflächen zur Facettierung neigen, wurde in [273] für Temperaturen oberhalb 900 K beschrieben. Bei den im Rahmen dieser Arbeit gewählten Ausheiztemperaturen (≤ 525 K) war kein solcher Effekt zu erwarten gewesen. Es konnten zu keiner Zeit Anzeichen für strukturelle Änderungen gefunden werden, was auch bereits in [181] festgestellt worden war.

Die Daten zur Erstellung der I/V-Kurve in Abbildung 6.59 wurden den Intensitätsmaxima des (00)-Spots aus 2D-Gesamtscans entnommen. Die Aufteilung des angegebenen Energiebereichs erfolgte in 7 Abschnitten durch Meßreihen bei Raumtemperatur über Nacht. Dazu wurde jeweils auf eine Energie in der Mitte des Intervalls justiert und anschließend die Bilder mit einer Scandauer von 41 min und 2.30 A Primärstrom in 3 eV-Schritten aufgenommen.

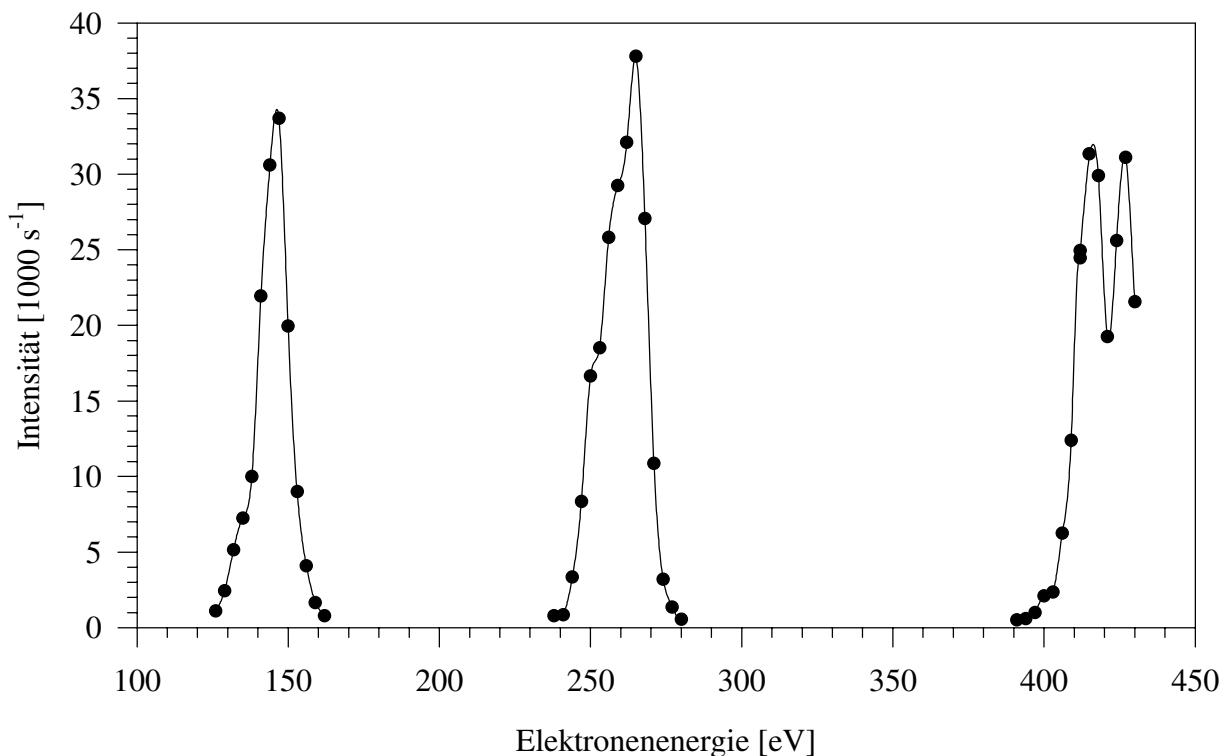


Abb. 6.59: Intensitätsmaxima des (00)-Spots aus 2D-Scans der MgO(110)-Oberfläche bei Raumtemperatur; ($I_P = 2.30$ A; Scandauer: 41 min)

Man erkennt, daß ein sehr weiter Energiebereich für Untersuchungen zugänglich ist (120-430 eV). Die Aufladungsschwelle liegt nach [273] bei 60-70 eV, etwas höher als bei der (100)-Oberfläche (50 eV). In großen Energiebereichen hebt sich der (00)-Reflex allerdings nicht vom Untergrundrauschen ab. Nach Gleichung (3.44) mit dem Schichtabstand $d = 149.1$ pm

liegen die berechenbaren Primary-Bragg-Peaks des abgebildeten Intervalls bei 153 eV, 272 eV und 424 eV. Die gemessenen Werte von 146 eV, 265 eV und 416 eV stimmen unter Berücksichtigung eines inneren Potentials einiger Volt (s. Kap. 3.2.5 und 3.2.6) gut damit überein. Das Maximum bei 427 eV kann auf Mehrfachstreuprozesse zurückführbar sein, so daß damit die Kinematische Näherung, die der obigen Gleichung zugrundeliegt, ihre Gültigkeit verliert.

6.3.3.2. SPA-LEED bei variierendem Einfall des Elektronenstrahls

Im folgenden soll der Nachweis geliefert werden, daß es sich tatsächlich um das Modell einer regelmäßig gestuften (100)-Oberfläche handelt. Dreht man eine gemäß Abbildung 2.2 ausgerichtete Probe um 45° um die [001]-Kristallachse, entspricht die Draufsicht der (100)-Orientierung. Unter einem solchen Einfallswinkel sollte demnach das LEED-Bild der (100)-Fläche detektierbar sein. Die Ergebnisse einiger SPA-LEED-Messungen unter einem Einfallswinkel von 45° , aufgenommen bei Raumtemperatur mit 2.40 A Primärstrom, sind in Abbildung 6.60 zu sehen.

Die Spotabstände liefern mit Gleichung (4.5) im Rahmen der Meßgenauigkeit eine gute Übereinstimmung mit der Elementarzelle der (100)-Oberfläche (298.1 pm). Der Fehler beträgt bei 250 eV $\pm 1\%$. Im ersten Bild sind neben dem (00)-Reflex einige {11}- und {20}-Spots zu erkennen (vgl. Abb. 3.4). Während die Aufnahme bei 294.5 eV ein ähnliches Beugungsbild zeigt, konnten bei 250 eV lediglich die vier {10}-Peaks detektiert werden. Das Auftreten bzw. Verschwinden der Beugungsordnungen ist in völliger Übereinstimmung mit den in [181] gefundenen I/V-Kurven der MgO(100)-Oberfläche. Keiner der Abstände der Bilder läßt sich mit der Beugung an MgO(110) in Einklang bringen. Die stärkere Intensität der Spots in der rechten Bildhälfte ist mit der Wanderung des Elektronenstrahls auf der Probe zu erklären. Beim Scannen eines SPA-LEED-Bildes werden verschiedene Kristallbereiche getroffen. Bei einer schräg vor der Austrittsöffnung des Elektronenstrahls angeordneten Oberfläche variiert somit der Abstand der Bereiche. Er ist in diesem Falle rechts geringer, die gestreute Intensität dort also höher.

Zwischen 45° und 0° Einfallswinkel sollten sich die Beugungsbilder der (100)- und (110)-Oberfläche überlagern. Daher wurde dieser Bereich in Schritten von ca. 10° bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen untersucht. Einige der bei Raumtemperatur und 212 eV erhaltenen Reflexe zeigt Abbildung 6.61 (Primärstrom 2.40 A).

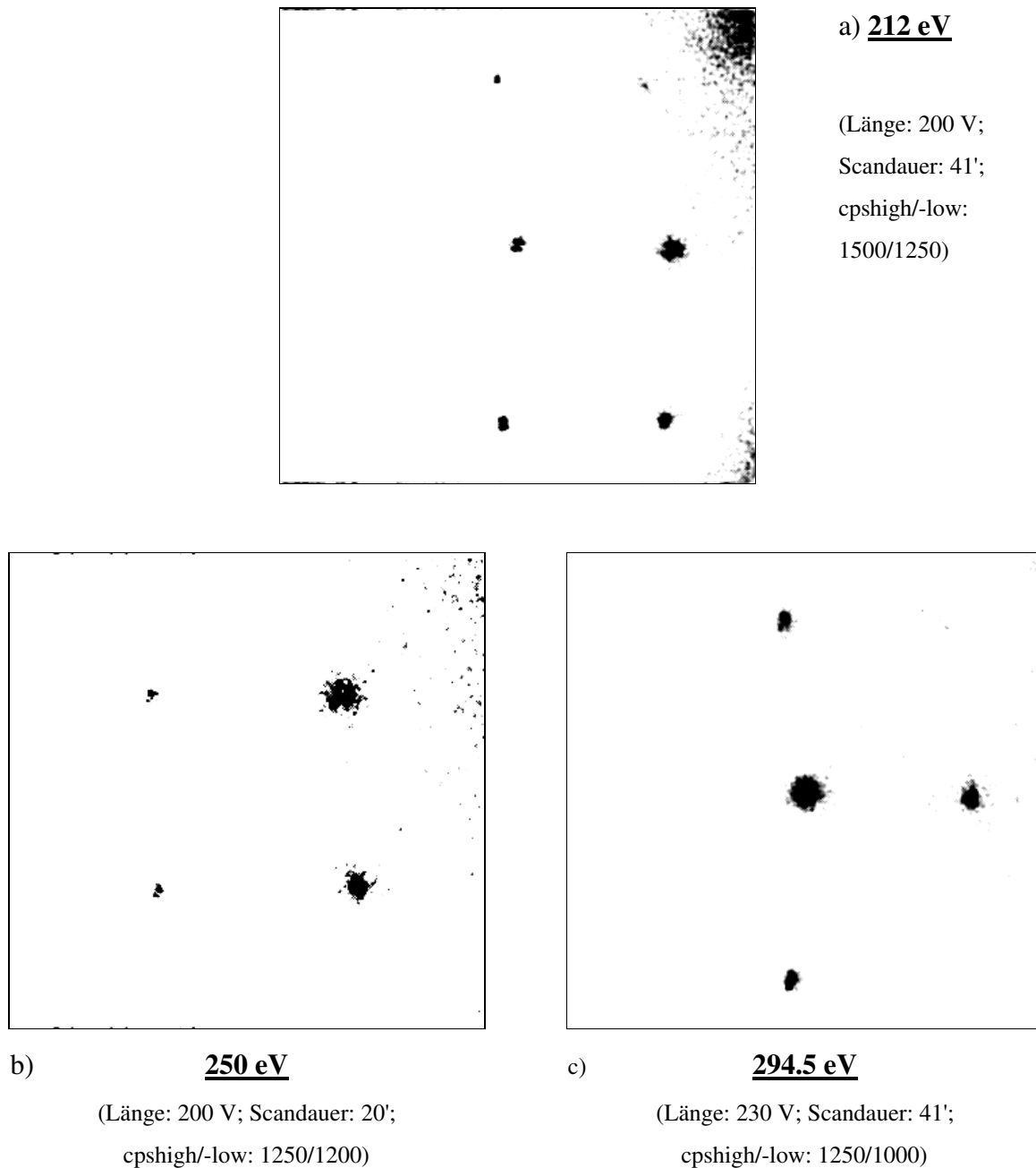


Abb. 6.60: Beugungsbilder der reinen MgO(110)-Oberfläche bei Raumtemperatur unter einem Einfallswinkel des Elektronenstrahls von 45° ; ($I_p = 2.40$ A; 2 \times geglättet); die [001]-Kristallachse verläuft vertikal, die $[\bar{1}10]$ -Achse horizontal

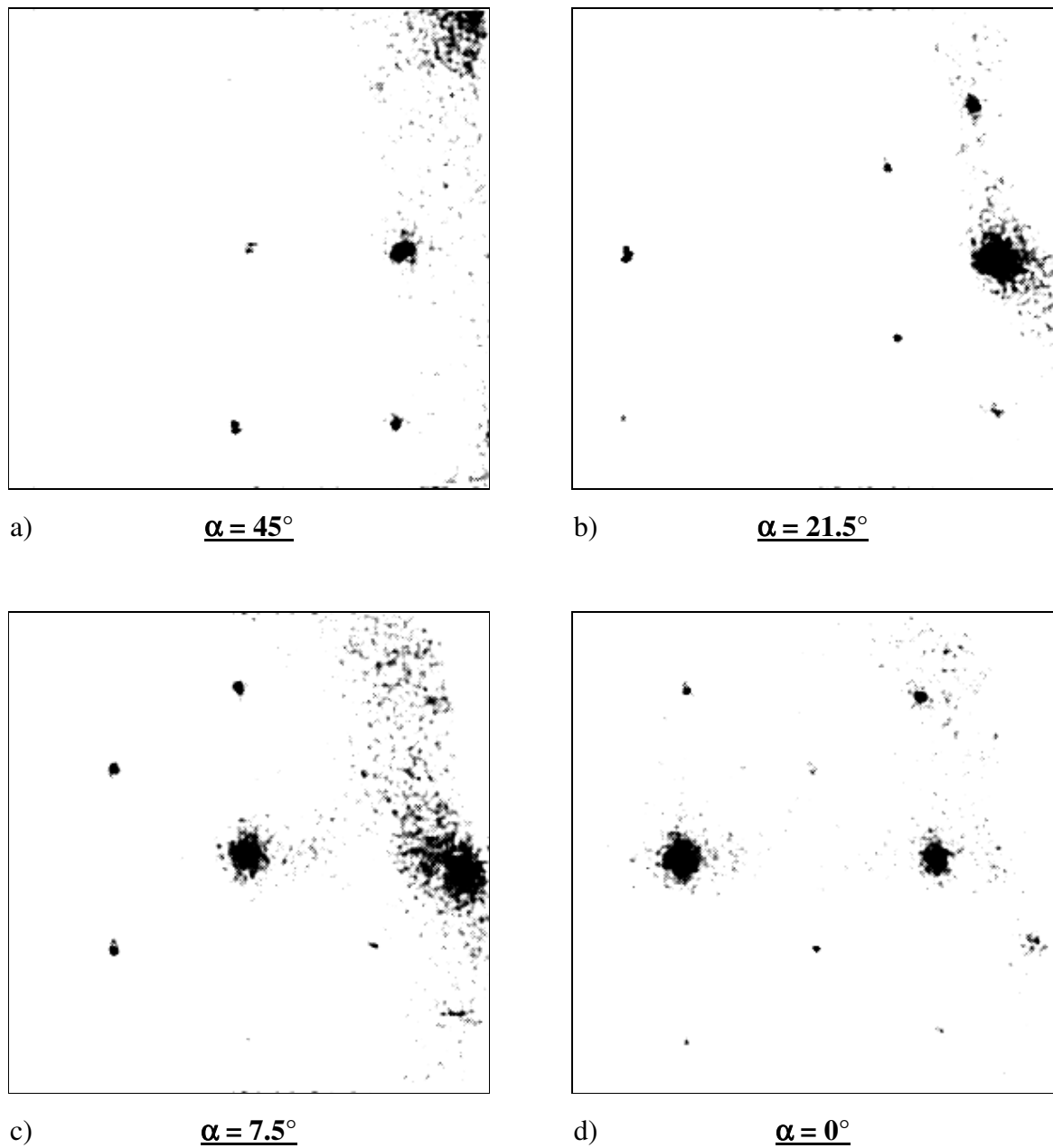


Abb. 6.61: LEED-Aufnahmen bei 212 eV an der MgO(110)-Oberfläche bei verschiedenen Einfallswinkeln α des Elektronenstrahls, gemessen bei Raumtemperatur; ($I_p = 2.40$ A; Länge: 200 V; 2×geglättet; cphigh/-low: 1500/1250); die [001]-Kristallachse verläuft vertikal, die $[\bar{1}10]$ -Achse horizontal

Das erste Bild unter einem Einfallswinkel α von 45° entspricht Abbildung 6.60 a. Beim Drehen der Probe wurde darauf geachtet, daß in zwei aufeinanderfolgenden Aufnahmen jeweils mindestens ein Spot identisch ist. So sind die beiden rechten Reflexe der Abbildung 6.61 a dieselben wie die linken des Bildes b. Ebenso ist der intensive Spot des zweiten Bildes identisch mit dem Zentralreflex aus Bild c und dem linken des Bildes d. Nach Gleichung (4.5) können aus den Spotabständen bei 45° Einfall die typischen Gitterkonstanten der MgO(100)-Oberfläche errechnet werden; bei 0° sind es die der (110)-Oberfläche (vgl. Abb. 6.58). In der Abbildung 6.61 b überlagern sich beide Beugungsbilder. Im linken Teil sind der $(1\bar{1})$ - und der $(0\bar{2})$ -Reflex einer (100)-Fläche zu sehen, während im rechten Teil neben dem intensiven $(\bar{1}0)$ -Spot weitere vier Maxima der (110)-Oberfläche erkennbar sind. Völlig gleichwertige Ergebnisse lieferte eine hier nicht gezeigte Messung mit 407 V Beschleunigungsspannung.

Die zu Beginn des Kapitels gemachten Annahmen zur Oberflächenstruktur konnten also vor Beginn der Experimente zur SO₂-Adsorption bestätigt werden.

6.3.4. DAS ADSORBAT SO₂-MGO(110)

Die FTIR-Untersuchungen wurden im Pumpstand 2 an derselben Probe durchgeführt wie die SPA-LEED-Messungen (Kap. 6.3.3).

6.3.4.1. FTIR-Spektroskopie bei 100 K und 140 K

Spektren während isothermer Adsorption bei 100 K, aufgenommen in Transmission mit einer Auflösung von 2.0 cm^{-1} zeigt Abbildung 6.62. Das Gas wurde mit einem Druck von 1.5×10^{-9} mbar zugegeben, der vor dem letzten Spektrenpaar auf 5.0×10^{-9} mbar erhöht wurde. Zum Vergleich ist ein Spektrenpaar der Sättigungsbelegung auf MgO(100) aus Abbildung 6.52 punktiert abgebildet. Im Gegensatz zur (100)-Spaltfläche ist die Auswertung wegen der wesentlich geringeren Kristallstärke bis unter 1050 cm^{-1} möglich (vgl. Kap. 2.1.3).

Bei 140 K und Gaszugabe mit einem SO₂-Partialdruck bis maximal 5×10^{-7} mbar kam es nicht zur Adsorbatbildung.

Die Banden bei 1330 cm^{-1} (FWHM 25 cm^{-1}) und 1149 cm^{-1} (FWHM 12 cm^{-1}) können der asymmetrischen (ν_3) und der symmetrischen Streckschwingung (ν_1) von physisorbiertem SO₂ zugeordnet werden. Die integralen Intensitäten in s- und p-Polarisation betragen nach 15.9 L

0.0309 cm⁻¹ bzw. 0.0244 cm⁻¹ (ν_3) und 0.0068 cm⁻¹ bzw. 0.0057 cm⁻¹ (ν_1), im letzten Spektrenpaar 0.0416 cm⁻¹ bzw. 0.0346 cm⁻¹ im Falle der ν_3 und 0.0097 cm⁻¹ bzw. 0.0066 cm⁻¹ für die ν_1 . Die A_s/A_p -Verhältnisse von 1.20 und 1.47 sprechen unter Annahme einer Domänen-gleichverteilung für mittlere Ausrichtungen der zugehörigen Übergangsdipolmomente zur Oberflächen-Normalen von $72^\circ \pm 5^\circ$ bzw. $83^\circ \pm 10^\circ$. Die 'Bande' im Bereich 1200-1250 cm⁻¹ ist nachweislich Resultat einer Basislinieninstabilität (vgl. Abb. 6.13).

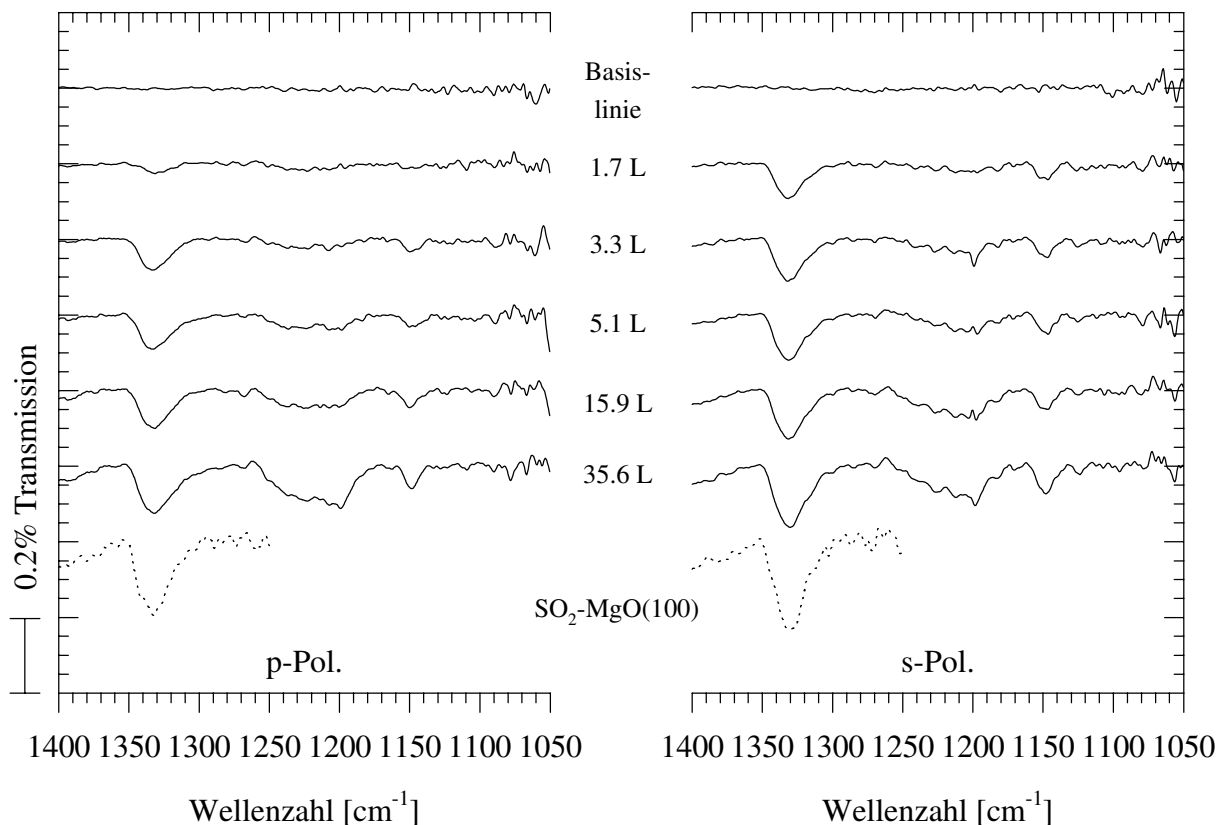


Abb. 6.62: Isotherme Adsorption von SO₂ auf MgO(110) bei 100 K; (Aufl.: 2.0 cm⁻¹; Basisdruck 1×10^{-10} mbar; Gaszugabe mit 1.5×10^{-9} mbar, im letzten Spektrum 5.0×10^{-9} mbar); als Vergleich ist ein Spektrenpaar der Sättigungsbelegung SO₂-MgO(100) punktiert abgebildet

Die Lagen und Halbwertsbreiten der ν_3 -Absorptionen des SO₂ auf den beiden MgO-Oberflächen sind sehr ähnlich. Im Vergleich zur (100)-Oberfläche sind die integralen Intensitäten hier um einen Faktor 1.4 kleiner. Dieser Wert stimmt mit dem Verhältnis der Ionendichten beider Flächen ($\sqrt{2}$) gut überein. Dies ist neben den Peakpositionen ein weiteres Indiz dafür, daß die

Adsorption an MgO(100) und MgO(110) auf identischen Oberflächenplätzen (Mg²⁺) erfolgt. Die Haftkoeffizienten zeigen deutliche Unterschiede (vgl. Abb. 6.63). Für eine chemisorbierte Spezies, die nach [56] an Maxima bei 1084 cm⁻¹ (ν_3) und 952 cm⁻¹ (ν_1) detektierbar ist, konnten unterhalb 1100 cm⁻¹ keine Hinweise gefunden werden.

6.3.4.2. SPA-LEED bei 100 K

Zur Beantwortung der Frage, ob trotz der breitbandigen IR-Spektren eine geordnete Überstruktur ausgebildet wird, sollten LEED-Experimente beitragen. Zunächst wurde eine unter IR-Kontrolle präparierte Sättigungsbelegung bei 100 K in der LEED-Ebene positioniert und Aufnahmen bei 148 eV und 266 eV gescannt. Da nur sehr verrauschte Bilder der reinen (110)-Oberfläche detektiert werden konnten, wurde in einem weiteren Experiment das Aufwachsen der Monolage in der LEED-Ebene verfolgt. Die Auftragung der integralen Intensität des (00)-Reflexes bei einem Primärstrom von 2.30 A und einer Elektronenenergie von 266 eV gegen die Dosierung kann Abbildung 6.63 entnommen werden.

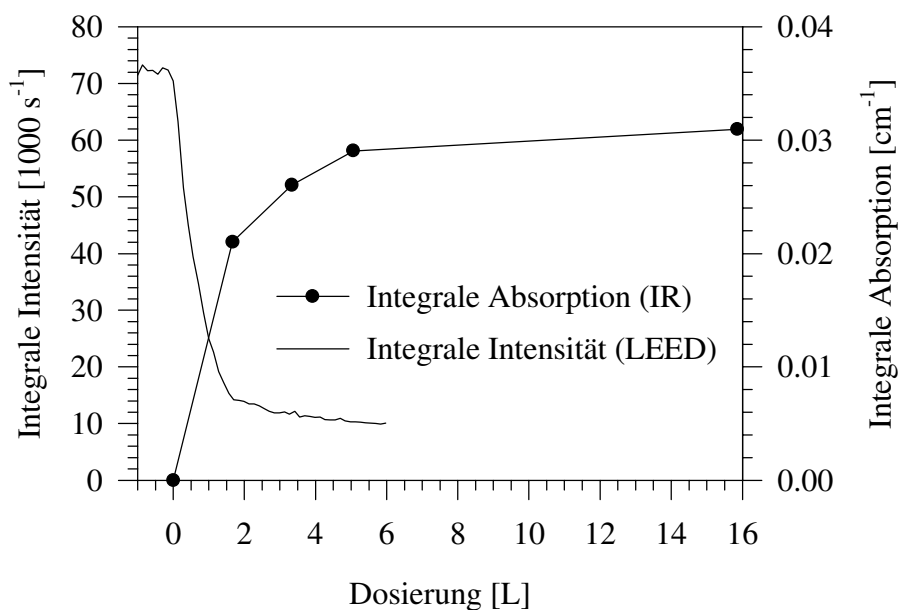


Abb. 6.63: Integrale Intensität des (00)-Spots der MgO(110)-Oberfläche während der Adsorption von SO₂ bei 100 K; (Elektronenenergie: 266 eV; Basisdruck 1×10^{-10} mbar Gaszugabe mit \nu_3 (s-Polarisation) bei 100 K ist zusätzlich dargestellt

Bei einem Basisdruck unter 1×10^{-10} mbar und 100 K wurde nach 5 Minuten das Gas mit 5.0×10^{-9} mbar zugegeben. Gegenübergestellt sind die im IR ermittelten integralen Absorptionen der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 (s-Polarisation).

Die beiden Kurven zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf. Nach schneller Adsorption zu Beginn wird die Sättigungsbelegung nach 3-4 L erreicht. Die Präparationsbedingungen sind demnach völlig vergleichbar. Beugungsbilder der Monolage bei verschiedenen Energien zwischen 150 eV und 270 eV wiesen lediglich die Spots der reinen (110)-Oberfläche mit stark verringerter Intensität auf. Zusatzreflexe waren ebensowenig zu erkennen wie Anzeichen für eine (1×1)-Überstruktur. Diese hätte zum Auftreten einiger (110)-Normalreflexe führen müssen, die im Bild der reinen Oberfläche wegen der dritten Laue-Bedingung nicht zu sehen sind.

6.3.4.3. Thermische Desorption der Sättigungsbelegung

Abschließend wurde die Desorption durch Heizen der bei 100 K präparierten Monolage SO₂-MgO(110) sowohl mittels LEED als auch massenspektroskopisch verfolgt. Bei leicht geöffnetem Dosierventil (Startwert 5×10^{-9} mbar SO₂) lieferte eine kontinuierliche Steigerung des Heizstroms durch die Probenhalterwendel eine Heizrate von $4-5 \text{ K}/_{\text{min}}$.

Abbildung 6.64 zeigt zunächst einen Druckanstieg im Rezipienten, der vornehmlich durch Desorption von der Heizwendel und dem Probenhalter stammt. Er führt aufgrund der verringerten mittleren freien Weglänge der Primär- und Sekundärelektronen zu einem leichten Sinken der integralen Intensität des (00)-Spots. Die beginnende Desorption des am MgO adsorbierten SO₂ kann am Anstieg der Intensität ab 130 K erkannt werden. Zwar steigt sie auch um 200 K noch leicht an und hat den Startwert der reinen Oberfläche (70000) bei weitem nicht erreicht; dies ist aber ein im Verlauf der Messungen am MgO häufig beobachtetes Phänomen. Die volle LEED-Intensität konnte in allen Experimenten nur durch Ausheizen über Nacht erhalten werden. Die hier ermittelte Desorptionstemperatur wurde auch im IR gefunden. Dort waren oberhalb 125 K keine vom SO₂ herrührenden Banden zu detektieren.

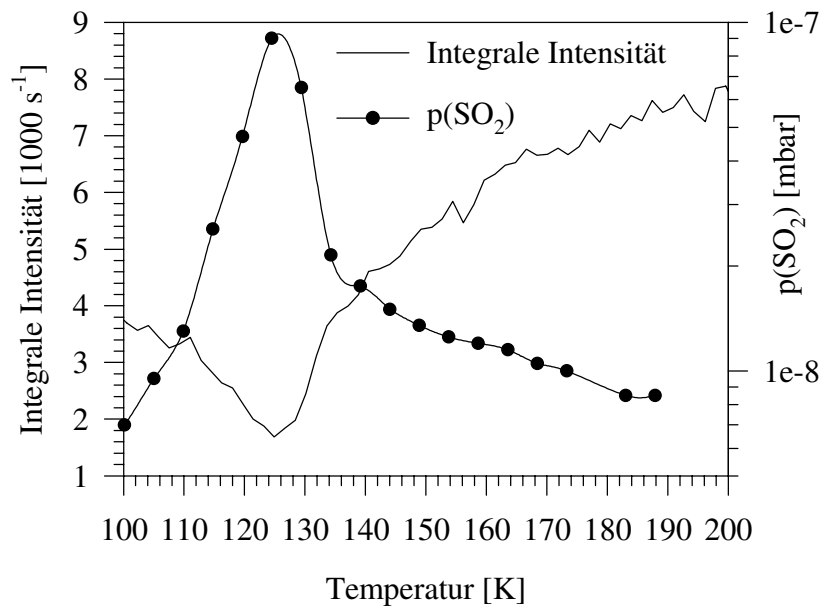


Abb. 6.64: Verlauf von SO₂-Partialdruck und integraler Intensität des (00)-Reflexes beim Heizen der Sättigungsbelegung SO₂-MgO(110) mit einer Heizrate von ca. 4-5 K_{min}; (Elektronenenergie: 266 eV)

Die Zusammensetzung der desorbierenden Spezies kann der Abbildung 6.65 entnommen werden. Dazu wurden die Haupt-Massenfragmente des SO₂ ($m/e = 64, 48, 32, 16$), des bei Chemisorption entstehenden Reaktionsprodukts SO₃ ($m/e = 80$) und der möglichen Verunreinigung H₂O ($m/e = 18$) während der Temperaturerhöhung verfolgt.

Wie im IR und mittels LEED bereits beobachtet findet die Desorption bei etwa 130 K statt. Die leichte Verschiebung der Maxima relativ zur Abszisse rührt von der Aufnahmemethodik her. Die verschiedenen Fragmente konnten nur nacheinander durch stufenweises Abfahren der Massenskala detektiert werden, so daß kein Wertepaar verschiedener Massen den identischen Zustand im Rezipienten widerspiegelt. Erkennbar ist, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit nur SO₂ desorbiert, was auch in der Literatur als einzige desorbierende SO_x-Spezies angegeben wird (s. Kap. 5.4). Es war kein H₂O nachweisbar, ein weiteres Indiz für die ausreichende Reinheit des verwendeten Adsorptivs (s. auch Abb. 4.3).

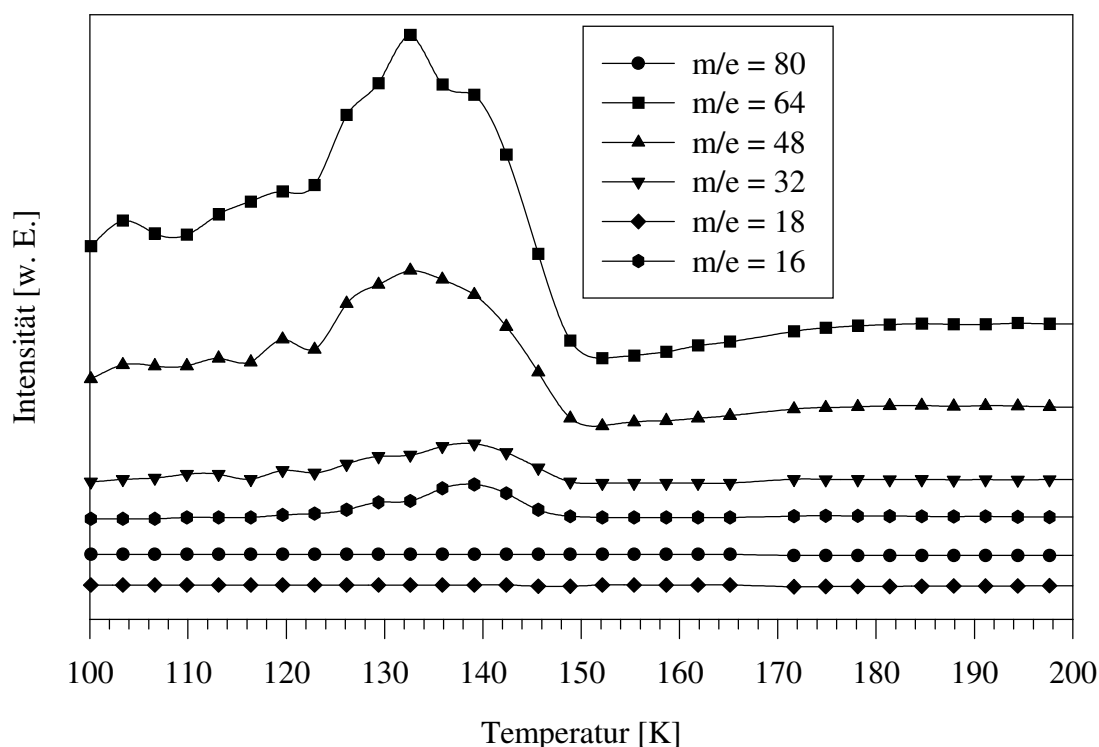


Abb. 6.65: Intensität der Haupt-Massenfragmente von SO₂ ($m/e = 64, 48, 32, 16$), SO₃ ($m/e = 80$) und H₂O ($m/e = 18$) bei thermischer Desorption der Sättigungsbelegung von SO₂ auf MgO(110) mit einer Heizrate von $4\text{-}5 \text{ K}/_{\text{min}}$

6.3.5. VERGLEICH DER SO₂-ADSORPTION AN MGO(100) UND MGO(110)

Alle gefundenen Ergebnisse zeigen übereinstimmend, daß auch auf der MgO(110)-Oberfläche bei Temperaturen um 100 K nur physisorbiertes SO₂ vorliegt. Die Adsorptionsgeschwindigkeit ist im Vergleich zum Adsorbat auf MgO(100) zwar um den Faktor 10 höher und erfolgt ohne die dort beobachtete Verzögerung. Dies kann auf die größere Reaktivität der (110)-Fläche zurückgeführt werden. Bandenlage und -form im IR sowie die leichte Reversibilität der Adsorption lassen aber auf identische Spezies an den beiden Oberflächen schließen. Die fehlende Reaktion zu Sulfit könnte sterisch begründet sein, da das voluminöse SO₂ zur Anlagerung in der in [56] berechneten Konfiguration größere Stufenabstände benötigt. Wahrscheinlicher ist aber, daß die hier aus vakuumtechnischen Gründen notwendigen tiefen Untersuchungstemperaturen zu niedrig waren. Hinweise liefern die Beobachtungen in [219] und [222] auf MgO-Pulver. Während bei 170 K nur Physisorbat gefunden wurde (Absorptionen bei 1335 cm^{-1} (ν_3) und 1150 cm^{-1} (ν_1)), konnte bei 300 K Sulfit durch Banden bei 1050 cm^{-1} und 960 cm^{-1} nachgewiesen werden.

6.4. SO₂-MULTISCHICHTEN-ADSORPTION

6.4.1. DIE MULTISCHICHTEN IM VERGLEICH

Als Abschluß der Vorstellung experimenteller Ergebnisse, die im Rahmen dieser Arbeit erhalten werden konnten, sollen SO₂-Multischichten behandelt werden. Da die zugehörigen Spektren auf allen untersuchten Substraten sehr ähnlich sind, zeigt sie Abbildung 6.66 in vergleichender Übersicht. Alle Untersuchungen wurden bei einer Temperatur von (100 ± 1) K durchgeführt. Die gewählte Auflösung betrug 2.0 cm^{-1} bei den beiden MgO-Substraten, 1.0 cm^{-1} (MCT-Detektor) bzw. 2.0 cm^{-1} (InSb-Detektor) im Falle des CsF und 0.25 cm^{-1} (MCT) bzw. 0.9 cm^{-1} (InSb) beim NaCl. Mit Hilfe der in den Tabellen 2.3 und 2.4 angegebenen Literaturdaten kann eine Zuordnung der Banden vorgenommen werden. Über die integrale Intensität im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 kann die Schichtdicke abgeschätzt werden. Sie betrug in den dargestellten Adsorbaten etwa 10 an MgO(100), 13 an MgO(110), 7 an CsF(100) (bei Vergleich mit der Absorption der Phase III) und 30 an NaCl(100). Die nachfolgende Diskussion bezieht sich auf die Spektren der Multischichten an NaCl(100), da sie die größte Intensität und höchste Auflösung aufweisen.

Im Bereich der symmetrischen Streckschwingung ν_1 zeigt sich ein Dublett bei 1145 cm^{-1} und 1149 cm^{-1} , das der Absorption des $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ entstammt. In [161] sind für die Schwingungen A_1 und A_2 im Raman-Spektrum die Frequenzen 1144 cm^{-1} und 1148 cm^{-1} gefunden worden. Allerdings ist demzufolge nur die höherfrequente Bande (A_1) IR-aktiv. Es sollte sich daher hier um diese Schwingung und die Longitudinal-Mode handeln. Der scharfe Peak bei 1140 cm^{-1} (FWHM 1 cm^{-1}) kann dem $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ zugeschrieben werden, das Maximum bei 1120.6 cm^{-1} (FWHM $<1 \text{ cm}^{-1}$) stammt vom $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$.

Im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 ist die Spektrallinie des letztgenannten Isotopomers nicht detektierbar, da sie von der wesentlich intensiveren Bande des $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ überdeckt ist, die um 1305 cm^{-1} beobachtet werden kann. Der Intensitätsanteil dieses Peaks am Gesamtintegral liegt bei 4.3%, was recht genau dem natürlichen Vorkommen entspricht. Das sehr intensive Dublett kann den beiden IR-aktiven Moden B_1 (1314 cm^{-1}) und B_2 (1332 cm^{-1}) des Hauptisotopomers zugeordnet werden.

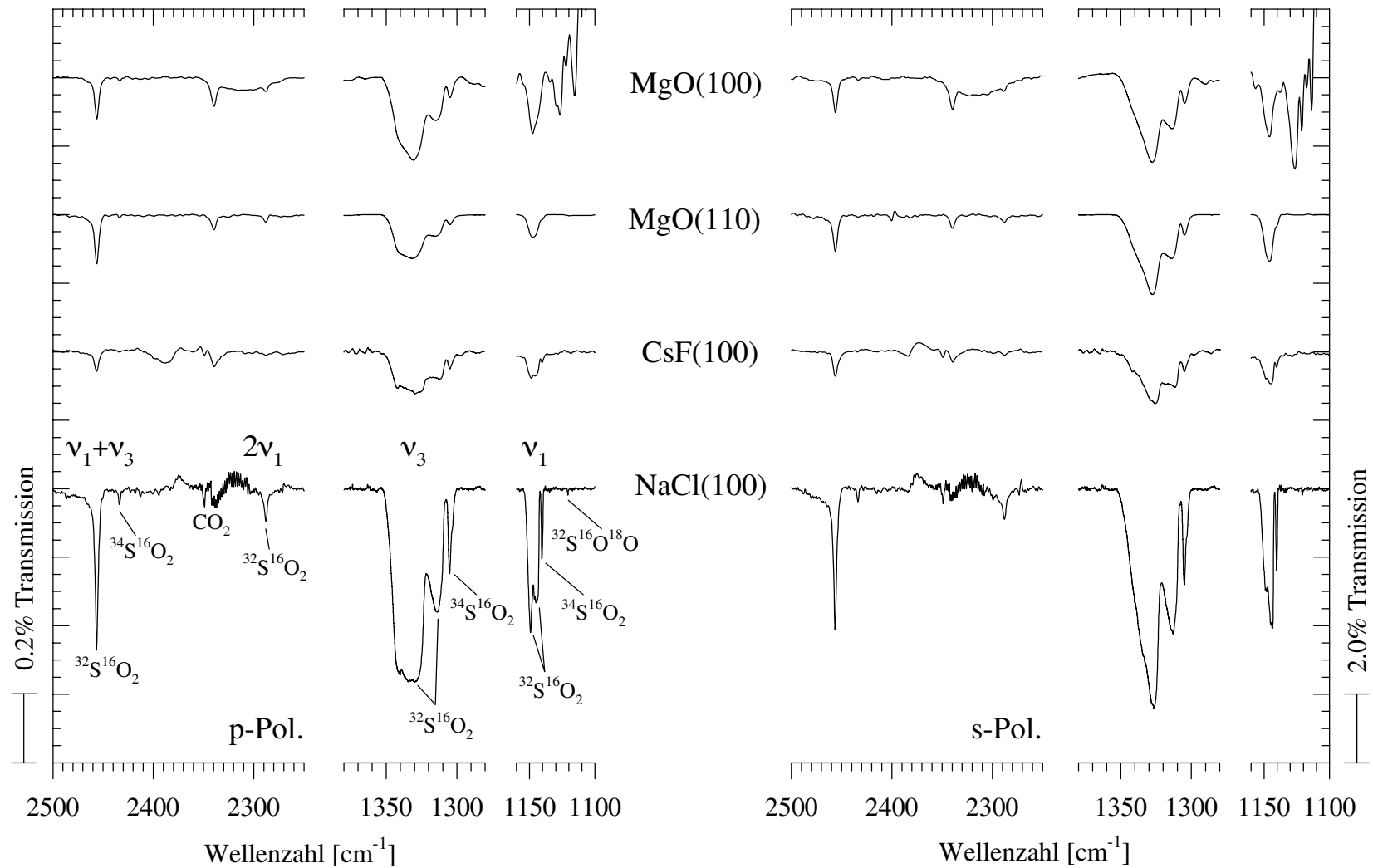


Abb. 6.66: Polarisationsabhängige Spektren von SO₂-Multischichten bei 100 K (Einfallswinkel $\alpha = 45^\circ$)

(Die Angaben der Transmissionsskala beziehen sich auf die Bereiche oberhalb (links) und unterhalb (rechts) 2000 cm⁻¹)

Im Bereich oberhalb 2000 cm⁻¹ können die Absorptionen einiger Kombinationsschwingungen erkannt werden. Der intensivste Peak bei 2456.5 cm⁻¹ ist die (ν₁+ν₃)-Absorption des ³²S¹⁶O₂, das Nebenmaximum (2433.8 cm⁻¹) die des ³⁴S¹⁶O₂. Die Spektrallinie der 2ν₁-Schwingung des ³²S¹⁶O₂ wird bei 2288 cm⁻¹ detektiert.

6.4.2. KOADSORPTION VON CO₂

In den Monolagen-Spektren aller untersuchten Adsorbate war die Bande bei 2340 cm⁻¹ die einzige oberhalb 2000 cm⁻¹ detektierbare Spektrallinie. Es hätte sich somit um die Absorption ν₁+ν₃ der gesättigten SO₂-Adsorbate handeln können. Die Frequenz stimmt allerdings recht gut mit den beobachteten Absorptionen von CO₂ überein. Um eine eindeutige Zuordnung vornehmen zu können, wurde in einem weiteren Experiment ein MgO(100)-Substrat auf 100 K eingekühlt, nach Aufnahme der Referenzen dann aber kein Gas zugegeben, sondern die Probenspektren unter dem Restgasdruck des Rezipienten gescannt. Eine massenspektrometrische Analyse der Gaszusammensetzung zeigte keinerlei SO₂ an. Zwei der erhaltenen Spektren sind im rechten Teil der Abbildung 6.67 zu sehen. Das obere wurde nach 270 Minuten ohne Gaszugabe aufgenommen (Basisdruck 5×10⁻¹⁰ mbar), das untere nach Erhöhen des CO₂-Partialdrucks auf 1.0×10⁻⁸ mbar.

Deutlich ist die Absorption bei 2340 cm⁻¹ zu sehen, die durch die Druckerhöhung etwas verstärkt wird. Als Vergleich ist im linken Teil der Abbildung (oben) ein typisches SO₂-MgO(100)-Monolagen-Spektrum gezeigt, das in diesem Frequenzbereich bei allen Adsorbaten in ähnlicher Weise gefunden wurde. Auch hier liegt das Maximum genau bei 2340 cm⁻¹, was im Multischichten-Spektrum (unten) mit identischer Intensität detektiert wird.

Man kann die Spektrallinie somit eindeutig einer geringen (unvermeidbaren) CO₂-Koadsorption zuordnen. Das adsorbierte Gas entstammt dem Restgas des Rezipienten und nicht dem zugegebenen Probegas SO₂. Aus einem Vergleich mit den integralen Intensitäten von CO₂-Monolagen auf den untersuchten Substraten kann abgeschätzt werden, daß die Bedeckung etwa 1% der Sättigungsbelegung entspricht. Die Absorption entstammt CO₂-Molekülen, die auf statistisch verteilten Defektplätzen adsorbiert sind. Bei Inselbildung sollte auch für diese geringe Belegung bereits eine Korrelationsfeld-Aufspaltung an NaCl(100) erkennbar sein [274]. Der Haftkoeffizient des CO₂ ist demnach auf allen Adsorbentien größer als der des relativ langsam adsorbierenden SO₂.

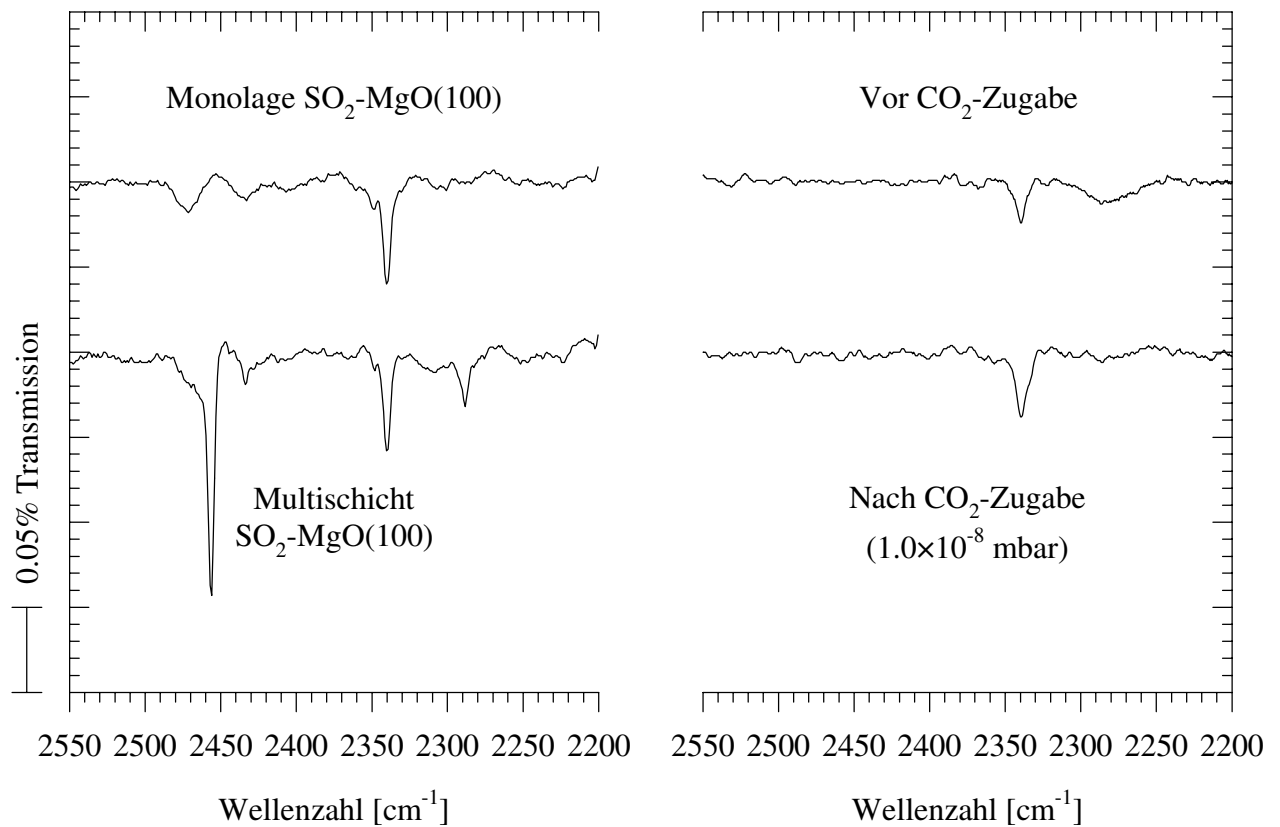


Abb. 6.67: Zur Koadsorption von CO₂;

links: Absorption der Monolage und Multischichten SO₂-MgO(100) bei 100 K

rechts: Reiner MgO(100)-Kristall bei 100 K nach 270 min beim Basisdruck von 5×10^{-10} mbar, sowie nach Zugabe von 1×10^{-8} mbar CO₂

7. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

7.1. ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Adsorption des Umweltgiftes Schwefeldioxid an definierten Einkristall-Oberflächen der Isolatoren Cäsiumfluorid, Natriumchlorid und Magnesiumoxid mittels polarisationsabhängiger Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (PIRS) und Beugung niederenergetischer Elektronen (SPA-LEED) untersucht. Zur Charakterisierung der bislang wenig erforschten Oberfläche des extrem hygroskopischen und sehr basischen Adsorbens CsF erfolgten vorab Messungen sowohl an der reinen, erstmals in-situ gespaltenen (100)-Fläche als auch an den Adsorbaten CO₂-CsF(100) (PIRS und SPA-LEED) sowie CO-CsF(100), N₂O-CsF(100) und H₂O-CsF(100) (SPA-LEED).

Für die Untersuchungen am CsF wurde eine bereits vorhandene Spaltvorrichtung zur Erzeugung definierter Oberflächen unter Ultrahochvakuum-Bedingungen den besonderen Eigenschaften des Adsorbens angepaßt. Die Transmittivität der Probe wurde im mittleren IR zwischen 500 cm⁻¹ und 5000 cm⁻¹ bestimmt. Mittels SPA-LEED konnte eine I/V-Kurve des (00)-Reflexes der reinen CsF(100)-Oberfläche im Energiebereich 48 eV bis 202 eV ermittelt werden. Die Primary-Bragg-Peaks befinden sich bei 57 eV, 95 eV, 140 eV und 194 eV mit einem Nebenmaximum bei 88 eV, das der Vielfachstreuung zugeschrieben wird. Aus der Variation der Halbwertsbreite des (00)-Spots kann auf das Vorliegen einatomarer Stufen sowie eine mittlere Terrassenweite von 230 Å entlang der [010]-Kristallrichtung geschlossen werden.

Zu einer ersten Charakterisierung der Adsorbens-Eigenschaften der CsF(100)-Oberfläche wurde die Wechselwirkung mit Kohlendioxid untersucht, da dessen Adsorptionsverhalten in der Arbeitsgruppe Heidberg wohlbekannt ist. IR-spektroskopische Ergebnisse zeigen, daß das CO₂ bei 80 K in Inseln aufwächst; Sättigung wird nach 13-14 L (1 L = 1×10⁻⁶ Torr·s) erreicht. Im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung ν₃ werden drei Spektrallinien detektiert. Die Absorption bei 2324.0 cm⁻¹ (FWHM 1.0 cm⁻¹) entstammt CO₂-Molekülen auf Defektplätzen. Die Banden bei 2330.0 cm⁻¹ (FWHM 0.7 cm⁻¹) und 2332.5 cm⁻¹ (FWHM 1.3 cm⁻¹) zeigen unter Sättigungsbedingungen ein integrales Intensitätsverhältnis von 1:50. Es handelt sich um die In-Phase- und Außer-Phase-Mode (symmetrisches bzw. antisymmetrisches Exciton) der kollektiv

schwingenden Moleküle in der Elementarzelle (Davydov-Aufspaltung). Die Spektrallinien der Knickschwingung ν_2 liegen bei 666.1 cm^{-1} (FWHM 0.6 cm^{-1}) bzw. 647.9 cm^{-1} (FWHM 1.7 cm^{-1}) und resultieren aus einer Kristallfeld-Aufspaltung der in der Gasphase zweifach entarteten Mode. Die niederfrequente Bande ist mit s-polarisiertem Licht nicht detektierbar. Die Größe von Davydov-Aufspaltungen entspricht den Absorberstärken der Schwingungsübergänge. Da diese für ν_3 und ν_2 um den Faktor 12 differieren, kann das zugehörige Dublett im Bereich der ν_2 nicht aufgelöst werden. Spektren unter senkrechter IR-Lichtinzidenz weisen sowohl für die ν_2 als auch für die ν_3 keine Abhängigkeit vom Polarisationswinkel auf (Domänengleichverteilung). SPA-LEED-Untersuchungen beweisen das Vorliegen einer $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur mit zwei Gleitspiegelebenen (pgg-Symmetrie), die durch fehlende Reflexe in der [001]- und [010]-Kristallrichtung identifiziert werden können. Mit Hilfe einer Spektrensimulation auf der Grundlage der klassischen Elektrodynamik kann eine Struktur für die Monolage $\text{CO}_2\text{-CsF}(100)$ bei 80 K vorgeschlagen werden. In der Sättigungsphase ist pro Cs^+F^- -Ionenpaar ein CO_2 -Molekül adsorbiert. Der Neigungswinkel der Molekülachse zur Oberfläche liegt bei $5^\circ \pm 5^\circ$. Die zwei in der Adsorbat-Elementarzelle vorhandenen Moleküle schließen einen intermolekularen Azimutwinkel von ca. 170° ein.

Bei 101 K und einem Partialdruck von 1.3×10^{-9} mbar können auf der $\text{CsF}(100)$ -Oberfläche drei Adsorptionsphasen des SO_2 unterschieden werden. Zunächst wächst die kinetisch begünstigte 'Phase I' auf, erkennbar an Banden bei 1278 cm^{-1} (FWHM 16 cm^{-1}) und 1141 cm^{-1} (FWHM 6 cm^{-1}), die der asymmetrischen (ν_3) bzw. symmetrischen Streckschwingung (ν_1) zugeordnet werden. Die Frequenzdifferenz $\Delta\nu_{\text{Streck}}$ der beiden Moden spricht für eine Bindung des SO_2 über sein S-Atom zur Oberfläche. Ab etwa 5 L wird die erste Phase von der thermodynamisch stabilen, stark chemisorbierten 'Phase II' verdrängt, deren Sättigung nach 30 L erreicht ist. Die Spektrallinien liegen bei 1175 cm^{-1} (FWHM 35 cm^{-1}) und 1100 cm^{-1} (FWHM 25 cm^{-1}). Eine derart geringe Differenz $\Delta\nu_{\text{Streck}}$ ist in der Literatur bisher für kein SO_2 -Adsorbat veröffentlicht. Die Absorptionen entsprechen den Moden ν_5 und ν_1 (asymmetrische bzw. symmetrische OSO-Streckschwingung) des Fluorosulfinat-Anions (SO_2F^-). Ab 15-20 L adsorbiert die 'Phase III', deren zusätzliche Banden bei 1328 cm^{-1} (FWHM 30 cm^{-1}) und 1149 cm^{-1} (FWHM 10 cm^{-1}) detektiert werden. Die Sättigungsbelegung dieser Phase ist nach ungefähr 50 L gegeben. Wahrscheinlich adsorbieren die schwach physisorbierten Moleküle der Phase III in zweiter Schicht, denn der 3D-Festkörper zeigt identische Absorptionsfrequenzen.

Die Winkel der O–O-Verbindungslinien zur Oberfläche werden zu $25^\circ \pm 10^\circ$ (SO_2F^-) bzw. $30^\circ \pm 10^\circ$ (Phase III) bestimmt. Die C_2 -Achsen der SO_2 -Moleküle liegen parallel zur Oberfläche (SO_2F^-) bzw. sind um $20^\circ \pm 10^\circ$ geneigt (Phase III).

Nach Adsorption bei 205 K werden lediglich die Spektrallinien des Fluorosulfinat-Anions beobachtet. Die Sättigungsbelegung der Oberfläche, die erst nach 12000 L erreicht wird, ist bei 205 K etwa doppelt so hoch wie bei 101 K. Das Adsorbat bei 101 K wandelt sich beim Erwärmen in die dichtere Fluorosulfinat-Struktur bei 205 K um. Bei einem SO_2 -Partialdruck von 2×10^{-8} mbar zerfällt das Anion oberhalb 265 K. Bei diesem Prozeß werden statistisch verteilte Punktdefekte auf der Oberfläche erzeugt.

Für die Monolage CO auf CsF(100) wird unterhalb 48 K eine (1×1) -Überstruktur gefunden. Das N_2O adsorbiert bei 77 K dem CO_2 analog in einer $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Elementarzelle mit zwei Gleitspiegelebenen (pgg-Symmetrie). Für H_2O -CsF(100) konnte bei 155 K und 205 K eine Sättigungsphase nachgewiesen werden, deren Struktur nicht zu bestimmen war.

Die Adsorption ist bei allen Molekülen reversibel.

Am Adsorbat SO_2 -NaCl(100) wurden unter Berücksichtigung erster FTIR-Ergebnisse von Ewing et al. [250] detailliertere Untersuchungen durchgeführt. Das Gas zeigt Inselwachstum in zwei Phasen, deren Existenzbereiche bei 94 K und 101 K bestimmt wurden. Bei der tieferen Temperatur und einem Partialdruck von 2.5×10^{-10} mbar ist der Phasenübergang kontinuierlich. Zwischen 0.5-2.0 L existiert 'Phase I', ab 2.5 L 'Phase II'. Bei 101 K liegt Phase I unterhalb 1×10^{-9} mbar SO_2 vor, Phase II oberhalb 5×10^{-9} mbar. Letztere weist eine ca. 10% höhere Moleküldichte auf. Sie kann durch Druckerniedrigung isotherm in Phase I überführt werden.

Im IR sind für die asymmetrische Streckschwingung ν_3 der thermodynamisch stabilen Phase I 8 Spektrallinien in p-Polarisation zwischen 1321.6 cm^{-1} und 1346.3 cm^{-1} (FWHM $0.5\text{-}1.3 \text{ cm}^{-1}$) zu detektieren, während in s-Polarisation die höchstfrequente Bande fehlt. Die Absorptionen werden 8 verschieden gebundenen SO_2 -Spezies zugeschrieben. Die O–O-Verbindungslinien der Moleküle sind bei fünf der Spezies parallel, bei einer senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet. Zwei weitere schließen Winkel von $16^\circ \pm 5^\circ$ bzw. $43^\circ \pm 5^\circ$ ein. Im Bereich der symmetrischen Streckschwingung ν_1 ließen sich sechs Absorptionen nachweisen.

Die thermodynamisch nicht stabile Phase II zeichnet sich durch Spektrallinien bei 1340.2 cm^{-1} (FWHM 0.8 cm^{-1}), 1330.3 cm^{-1} (FWHM 1.1 cm^{-1}) und 1320.7 cm^{-1} (FWHM 1.1 cm^{-1}) im

Bereich der ν_3 bzw. 1157.6 cm^{-1} (FWHM 0.5 cm^{-1}) 1144.5 cm^{-1} (FWHM 0.7 cm^{-1}) und 1140.9 cm^{-1} (FWHM 0.6 cm^{-1}) im Bereich der ν_1 aus. Es handelt sich um Adsorption an drei energetisch inäquivalenten Plätzen. Durch Messung bei senkrechtem Lichteinfall kann eine Vorzugsorientierung von Domänen ausgeschlossen werden. Die O–O-Verbindungslinien der Moleküle schließen Winkel von $23^\circ \pm 5^\circ$, $29^\circ \pm 5^\circ$ und $10^\circ \pm 5^\circ$, die C_2 -Achsen Winkel von $2^\circ \pm 10^\circ$, $14^\circ \pm 10^\circ$ und $15^\circ \pm 10^\circ$ zur Oberfläche ein.

Durch Elektronenbeugung war für die Phase I keine Überstruktur ermittelbar. Die Phase II bildet eine (2×2)-Elementarzelle auf dem Adsorbens, so daß unter Einbeziehen der IR-Ergebnisse in dieser hochgeordneten Phase auf vier Na^+Cl^- -Ionenpaare drei SO_2 -Moleküle kommen.

Erste FTIR-Messungen zur Adsorption von SO_2 an der definierten $\text{MgO}(100)$ -Oberfläche bei 100 K weisen unter Berücksichtigung berechneter Absorptionsfrequenzen (Pacchioni et al. [56]) auf schwache Physisorption an Mg^{2+} -Terrassenplätzen hin. Die Sättigungsbelegung wird nach etwa 40 L erreicht. Die in Transmission gemessene Absorption der ν_3 ist bei 1331 cm^{-1} (FWHM 22 cm^{-1}) zu finden. Der mittlere Neigungswinkel der O–O-Verbindungsline zur Oberfläche wird zu $20^\circ \pm 5^\circ$ berechnet. Im Frequenzbereich $1200\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ wird bei Messung in Reflexion lediglich die ν_1 -Bande des physisorbierten SO_2 (1155 cm^{-1}) detektiert. Andere SO_x -Spezies sind somit nicht adsorbiert.

Mittels SPA-LEED konnten am Adsorbat $\text{SO}_2\text{-MgO}(100)$ sehr diffuse Zusatzreflexe nachgewiesen werden, deren Zuordnung zu einer Überstruktur nicht eindeutig möglich ist.

Für Stufenkanten der $\text{MgO}(100)$ -Fläche wird die Chemisorption des SO_2 als Sulfit vorhergesagt [56]. Als Modell einer zu 100% aus definierten einatomaren Stufen bestehenden Oberfläche wurde die (110)-Ebene des MgO gewählt. Dieses Analogon wurde durch SPA-LEED-Messungen bei variierendem Einfallswinkel des Elektronenstrahls bestätigt. Im Energiebereich 120-430 eV wurde eine I/V-Kurve ermittelt. Die Primary-Bragg-Peaks liegen bei 146 eV, 265 eV und 416 eV. Ein weiteres Maximum bei 427 eV wird durch Mehrfachstreuung hervorgerufen.

Die nach 3-4 L erreichte Sättigungsbelegung des SO_2 auf der $\text{MgO}(110)$ -Oberfläche bei 100 K zeigt Absorptionen bei 1330 cm^{-1} (FWHM 25 cm^{-1}) und 1149 cm^{-1} (FWHM 12 cm^{-1}). Sie werden den Streckschwingungen des Physisorbats zugeordnet. Es ergibt sich ein mittlerer Neigungswinkel der O–O-Verbindungsline von $18^\circ \pm 5^\circ$; die C_2 -Achse schließt mit der Oberfläche einen Winkel von $7^\circ \pm 10^\circ$ ein. Die thermische Desorption findet oberhalb 130 K statt. Im Massenspektrum kann lediglich SO_2 nachgewiesen werden.

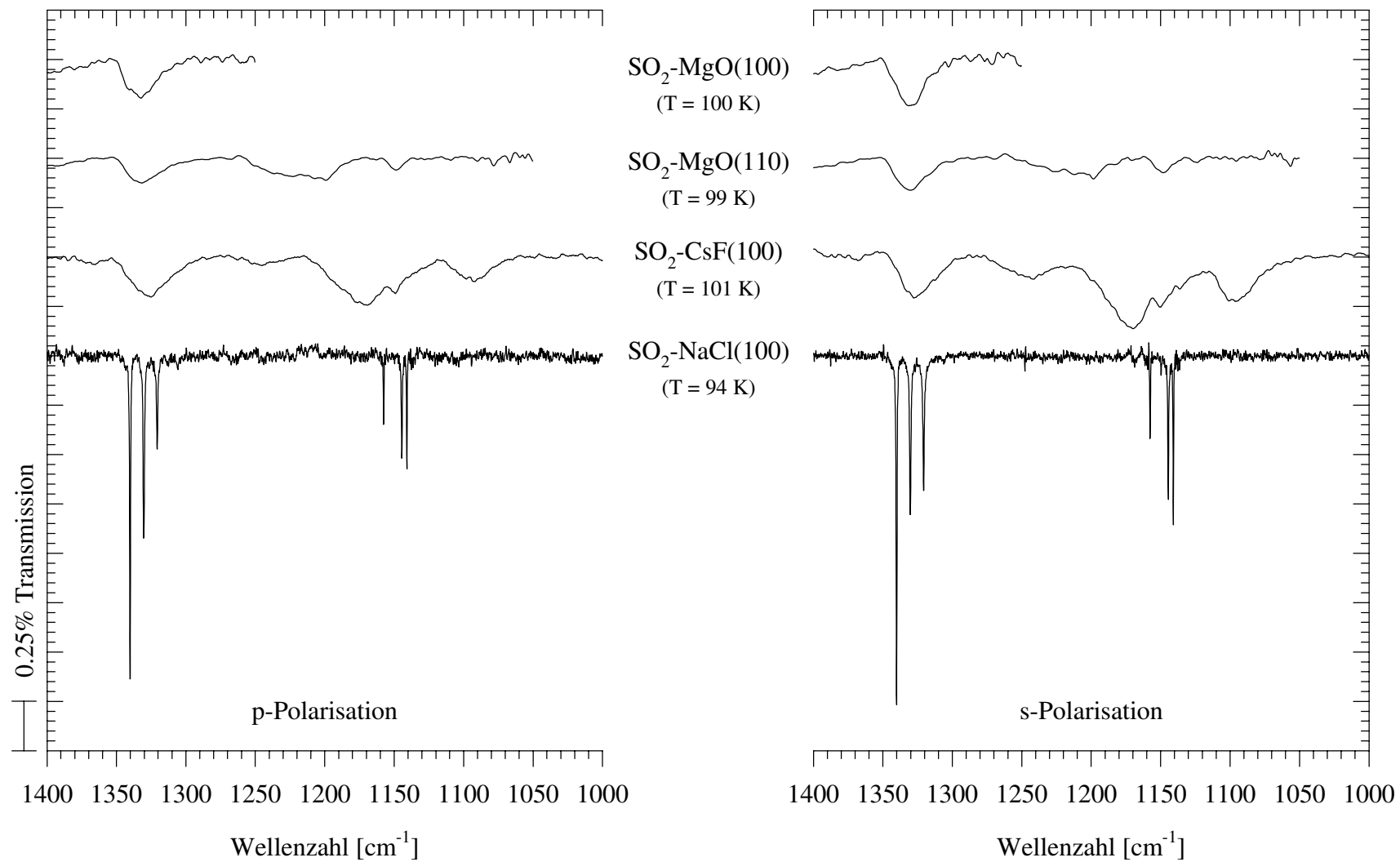


Abb. 7.1: Polarisationsabhängige Spektren der gesättigten SO₂-Adsorbate im Vergleich

7.2. AUSBLICK

Aufgrund der großen Vielfalt der erhaltenen Ergebnisse ergibt sich eine Reihe neuer, interessanter Fragestellungen, die der Klärung bedürfen.

Mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) könnten Defektstrukturen der reinen, in-situ präparierten CsF(100)-Oberfläche und deren Ausheilung bei Temperung analysiert werden. Neben den bereits untersuchten Adsorbaten sollte die Wechselwirkung dieses vielseitig genutzten Katalysators mit (fluorhaltigen) Adsorptiven wie HF, SF₄ oder SF₆ mittels PIRS und LEED analysiert werden.

Die isostere Adsorptionswärme des CO₂ auf CsF(100) kann durch Isothermenmessungen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden. Eine größere Varianz der Meßtemperatur sollte Aufschluß über Phasenumwandlungen geben. Zur genauen Analyse der Korrelationsfeld-Aufspaltung im Adsorbat sind Isotopomerenmischexperimente notwendig. Neben Submonolagen läßt sich eventuell das 2D-Gittergas bei tiefen Temperaturen präparieren.

Zur Strukturaufklärung der Adsorbate CO-CsF(100), N₂O-CsF(100) und vor allem H₂O-CsF(100) müssen PIRS-Experimente folgen. Insbesondere die Wechselwirkung des Wassers mit dem extrem hygroskopischen Substrat wirft eine Fülle von Fragen auf. Ob tatsächlich zwei Phasen vorliegen und wie hoch deren Adsorptionswärmen sind, wären einige Beispiele. Die Erkenntnisse können auch für den experimentellen Umgang mit dem Katalysator in der organischen Synthesechemie von Interesse sein.

Die ersten Ergebnisse zur Wechselwirkung des SO₂ mit dem CsF sind vielversprechend. Aufgrund der sehr starken, dennoch reversiblen Chemisorption als Fluorosulfinat besteht die Möglichkeit, eine Anwendung in der Abgasreinigung zu prüfen.

Die Existenzbereiche der drei Phasen des SO₂ auf CsF(100) sollten temperatur- und druckabhängig genauer eingegrenzt werden. Dies dürfte ebenfalls Aufschluß über die isosteren Adsorptionswärmen geben. Analog den Messungen von Heidberg et al. am Adsorbat SO₂-CsCl(Film) [70-72] sollte im fernen IR versucht werden, äußere Adsorbat-Moden nachzuweisen. Sie können vor allem hilfreich sein, die Koordinationsgeometrie des SO₂F⁻-Anions detailliert zu beschreiben und die Struktur der Phase I zu klären. Eine weitere Möglichkeit bieten theoretische Modellrechnungen. Durch stufenweise kapillare Dosierung bei tiefer Temperatur sollte es gelingen, die gegenseitige Umwandlung der Phasen ineinander aufzudecken. An CsF-Filmen, die auf geeigneten (halb-) metallischen Trägern gewachsen werden, könnte ein weiterer Versuch zur Ermittlung der Translationssymmetrie im Adsorbat

mittels Elektronenbeugung unternommen werden. Die Struktur der Fluorosulfinat-Phase bei höherer Temperatur (>200 K) könnte eventuell mit dem AFM geklärt werden.

Zur genauen Analyse der immensen Anzahl verschiedener Spezies des SO_2 auf $\text{NaCl}(100)$ sind Messungen mit isotopomerenreinem $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ durchzuführen. Experimente in ATR-Geometrie (Attenuated Total Reflection) können das SNR der teilweise intensitätsschwachen Absorptionen verbessern. Es sollte versucht werden, eine polarisationsabhängige Messung der Phase I unter senkrechtem IR-Lichteinfall durchzuführen. Isotopomerenmischexperimente können ferner die Ursachen der Spektrallinien der Phase II vollständig aufdecken. Das Phasendiagramm bedarf einer Erweiterung auf deutlich höhere Temperaturen.

Das Verhalten großtechnisch genutzter Absorber zur SO_2 -Retention aus Abgasen wurde am Beispiel des MgO allenfalls angedeutet. Einkühlen der Adsorbate auf tiefere Temperaturen sollte die Orientierung der Ad-Moleküle zur Oberfläche genauerer Analyse zugänglich machen. Die Translationssymmetrie, die mittels SPA-LEED nicht vollständig zu klären war, könnte am definierten $\text{MgO}(100)$ -Film auf metallischen Trägern wie $\text{Mo}(100)$ [275], $\text{Pt}(100)$ [276] bzw. $\text{Pd}(100)$ [277] oder durch HAS (Helium-Atomstrahl-Streuung) bestimmt werden.

Weiteres Augenmerk sollte vor allem auf die Untersuchung definiert präparierter Fehlstellen an Oberflächen gerichtet sein. Die Adsorption an der $\text{MgO}(110)$ -Oberfläche müßte bei höheren Temperaturen und größeren SO_2 -Partialdrücken weiterführend analysiert werden. Tempern oberhalb 900 K liefert Facetten [273], d.h. mehratomare Stufen, die eine zusätzliche Überprüfung der in [56] getroffenen Aussagen ermöglichen. Punktfehlstellen oder Filme sind durch Laserablation erzeugbar [278]. Die genaue Untersuchung der Defektstrukturen gelingt beim MgO mit dem AFM.

Als nächstes Substrat für das vielschichtige Adsorptiv SO_2 folgt das in der Industrie am häufigsten verwendete Adsorbens CaO in der Systematik dieser Meßreihe. Die geometrischen und elektronischen Strukturen sind dem MgO sehr ähnlich [3]. CaO kristallisiert ebenfalls NaCl -isotyp mit einer Gitterkonstante von 481.1 pm [3]. Erste Erkenntnisse der Adsorption an der (100) -Oberfläche mittels XPS [54, 55, 223] sind mit weiteren Methoden der Oberflächen-Analytik (PIRS, SPA-LEED, AFM) zu vertiefen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *Surface Science: The First Thirty Years* (C.B. Duke, Hrsg.), Elsevier Science Publishers B.V., North-Holland, Amsterdam 1994
- [2] *Adsorption on Ordered Surfaces of Ionic Solids and Thin Films* (H.-J. Freund und E. Umbach, Hrsg.), *Springer Ser. Surf. Sci.* **33**, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1993
- [3] V.E. Henrich und P.A. Cox: *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press, Cambridge 1994
- [4] J.W. Gibbs, *Proc. Am. Acad.* **16** (1881) 420
- [5] M. Henzler und W. Göpel: *Oberflächenphysik des Festkörpers*, 1. Aufl., Teubner Studienbücher, Stuttgart 1991
- [6] G. Ertl und J. Küppers: *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH, Weinheim 1985
- [7] L.H. Little: *Infrared Spectra of Adsorbed Species*, Academic Press, London 1966
- [8] M.L. Hair: *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*, Marcel Dekker Inc., New York 1967
- [9] Y.J. Chabal, *Surf. Sci. Rep.* **8** (1988) 211
- [10] R.G. Greenler, *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 310
- [11] J. Heidberg, L. Cabigon, E. Kampshoff, M. Kandel, R. Kühnemuth, D. Meine, B. Redlich, O. Schönekas, M. Suhren, H. Weiss und D. Wetter, *Springer Ser. Surf. Sci.* **33** (1993) 46
- [12] J. Heidberg, E. Kampshoff, M. Kandel, R. Kühnemuth, D. Meine, B. Redlich, O. Schönekas, M. Suhren und H. Weiss, *React. Kinet. Catal. Lett.* **50** (1993) 123
- [13] J. Heidberg, E. Kampshoff, O. Schönekas, H. Stein und H. Weiss, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **94** (1990) 112
- [14] J. Heidberg, E. Kampshoff und M. Suhren, *J. Chem. Phys.* **95**(12), (1991) 9408
- [15] M. Suhren: *Dissertation*, Universität Hannover 1992
- [16] E. Kampshoff: *Dissertation*, Universität Hannover 1992
- [17] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth, M. Suhren und H. Weiss, *Surf. Sci.* **269/270** (1992) 128
- [18] J. Heidberg, M. Suhren und H. Weiss, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **64/65** (1993) 227

- [19] H. Weiss: *Habilitationsschrift*, Universität Hannover 1995
- [20] M. Grunwald: *Dissertation*, Universität Hannover 1996
- [21] R. Harmening: *Dissertation*, Universität Hannover 1996
- [22] J. Heidberg, M. Grunwald, M. Hustedt und F. Traeger, *Surf. Sci.* **368** (1996) 126
- [23] J. Heidberg, E. Kampshoff, O. Schönekas, H. Stein und H. Weiss, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **94** (1990) 118
- [24] J. Heidberg, E. Kampshoff, O. Schönekas, H. Stein und H. Weiss, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **94** (1990) 127
- [25] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth und O. Schönekas, *Surf. Sci.* **269/270** (1992) 120
- [26] R. Kühnemuth: *Dissertation*, Universität Hannover 1992
- [27] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth und O. Schönekas, *Can. J. Chem.* **72** (1994) 795
- [28] J. Heidberg, M. Grunwald, M. Hustedt und F. Traeger, *Surf. Sci.* **368** (1996) 133
- [29] W. Häser: *Dissertation*, Universität Hannover 1992
- [30] J. Heidberg und W. Häser, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **54/55** (1990) 971
- [31] A. Rugullies: *Dissertation*, Universität Hannover (in Vorbereitung)
- [32] O. Schönekas: *Dissertation*, Universität Hannover 1992
- [33] J. Heidberg, G. Lange, O. Schönekas, J.P. Toennies und H. Weiss, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99** (1995) 1370
- [34] P. Paszkiewicz: *Dissertation*, Universität Hannover 1994
- [35] J. Heidberg, M. Hustedt, J. Oppermann und P. Paszkiewicz, *Surf. Sci.* **352-354** (1996) 447
- [36] J. Oppermann: *Dissertation*, Universität Hannover 1998
- [37] S. Briquez, S. Picaud, C. Girardet, P.N.M. Hoang, J. Heidberg und A. Voßberg, *J. Chem. Phys.* (im Druck)
- [38] M. Kandel: *Dissertation*, Universität Hannover 1996
- [39] J. Heidberg, M. Kandel, D. Meine und U. Wildt, *Surf. Sci.* **331-333** (1995) 1467
- [40] R. Gerlach, A. Glebov, G. Lange, J.P. Toennies und H. Weiss, *Surf. Sci.* **331-333** (1995) 1490
- [41] J. Heidberg, D. Meine und B. Redlich, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **64/65** (1993) 599

-
- [42] J. Heidberg und D. Meine, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **97** (1993) 211
- [43] D. Meine: *Dissertation*, Universität Hannover 1995
- [44] J. Heidberg und B. Redlich, *Surf. Sci.* **368** (1996) 140
- [45] B. Redlich: *Dissertation*, Universität Hannover 1998
- [46] J. Heidberg, B. Redlich und D. Wetter, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99(11)**, (1995) 1333
- [47] D. Wetter: *Dissertation*, Universität Hannover 1996
- [48] D. Ferry, A. Glebov, V. Senz, J. Suzanne, J.P. Toennies und H. Weiss, *J. Chem. Phys.* **105(4)**, (1996) 1697
- [49] D. Ferry, A. Glebov, V. Senz, J. Suzanne, J.P. Toennies und H. Weiss, *Surf. Sci.* **377-379** (1997) 634
- [50] J. Heidberg, N. Gushanskaya, O. Schönekas und R. Schwarte, *Surf. Sci.* **331-333** (1995) 1473
- [51] J. Heidberg, W. Dierkes, O. Schönekas und R. Schwarte, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **98** (1994) 131
- [52] J. Heidberg, M. Warskulat und M. Folman, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **54/55** (1990) 961
- [53] *Handbuch des Umweltschutzes und der Umweltschutztechnik* (H. Brauer, Hrsg.), Band 1: Emissionen und ihre Wirkungen, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1996
- [54] C.D. Stinespring und J.M. Cook, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **32** (1983) 113
- [55] Y.C. Lee, P.A. Montano und J.M. Cook, *Surf. Sci.* **143** (1984) 423
- [56] G. Pacchioni, A. Clotet und J.M. Ricart, *Surf. Sci.* **315** (1994) 337
- [57] J. Zawadzki, *Carbon* **25(3)**, (1987) 431
- [58] S.A. Kent, J.R. Katzer und W.H. Manogue, *Ind. Eng. Chem., Fundam.* **16(4)**, (1977) 443
- [59] F.H. Stott, *Rep. Prog. Phys.* **50** (1987) 861
- [60] S.P. Mehandru und A.B. Anderson, *J. Electr. Soc.* **133(4)**, (1986) 828
- [61] U. Köhler und H.-W. Wassmuth, *Surf. Sci.* **117** (1982) 668
- [62] U. Köhler und H.-W. Wassmuth, *Surf. Sci.* **126** (1983) 448
- [63] J.G. Koelzer und H.-W. Wassmuth, *Ann. Phys.* **42(3)**, (1985) 265
- [64] J. Ahner, A. Effendy und H.-W. Wassmuth, *Surf. Sci.* **269/270** (1992) 372
- [65] G. Rovida und F. Pratesi, *Surf. Sci.* **104** (1981) 609
- [66] W.S. Lassiter, *J. Phys. Chem.* **76(9)**, (1972) 1289
- [67] G.J. Kubas, *Inorg. Chem.* **18(1)**, (1979) 182

- [68] R.R. Ryan, G.J. Kubas, D.C. Moody und P.G. Eller, *Struct. Bonding* **46** (1981) 47
- [69] M. Waqif, A.M. Saad, M. Bensitel, J. Bachelier, O. Saur und J.C. Lavalley, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* **88(9)**, (1992) 2931
- [70] J. Heidberg und E. Hoefs, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **80** (1976) 1233
- [71] J. Heidberg, I. Hussla, E. Hoefs, R.D. Singh und H. Stein, *Verhandl. DPG* **15** (1980) 698
- [72] I. Hussla: *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg 1980
- [73] U. Müller: *Anorganische Strukturchemie*, 1. Aufl., Teubner Studienbücher, Stuttgart 1991
- [74] *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (D.R. Lide, Hrsg.), 75. Aufl., CRC Press 1994
- [75] Kristallhandel Kelpin, Leimen; Information
- [76] Kristallhandel Korth; Information
- [77] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*; 8. Auflage; „Cäsium“, System-Nr. 25, Kapitel CsF, VCH, Berlin 1938, S. 129-139
- [78] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*; 8. Auflage; „Natrium“, System-Nr. 21; Ergänzungsband, Lieferung 6, „Halogenide“, VCH, Weinheim 1973
- [79] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*; 8. Auflage; „Magnesium“, System-Nr. 27; Teil B, „Die Verbindungen des Magnesiums“, Kapitel MgO, VCH, Berlin 1939, S. 12-54
- [80] G.K. White und J.G. Collins, *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **333** (1973) 237
- [81] *Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen*, New Series; V. Band, 3. Teil, Springer Verlag, Berlin 1975
- [82] T.E. Gallon, *Surf. Sci.* **206** (1988) 365
- [83] A. Schmid, P. Kelly und P. Bräunlich, *Phys. Rev. B* **16** (1977) 4569
- [84] M. Born und W. Heisenberg, *Zeitschrift für Physik* **23** (1924) 388
- [85] J.E. Eldridge und E.D. Palik: *Sodium Chloride (NaCl)* in: *Handbook of Optical Constants of Solids* (E.D. Palik, Hrsg.), Academic Press Inc. 1985, S. 775
- [86] D.M. Roessler und D.R. Huffman: *Magnesium Oxide (MgO)* in: *Handbook of Optical Constants of Solids II* (E.D. Palik, Hrsg.), Academic Press Inc. 1991, S. 919
- [87] *Römpp Chemie-Lexikon* (J. Falbe und M. Regitz, Hrsg.), 9. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York 1995
- [88] W. Wirth und C. Gloxhuber: *Toxikologie*, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York 1985

- [89] A.F. Hollemann und E. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91-100. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin-New York 1985
- [90] H. Prinz: *Industrial uses of cesium compounds in: Speciality Chemicals - Innovations in industrial synthesis and applications* (B. Pearson, Hrsg.) 1991, S. 339
- [91] J.E. Huheey: *Inorganic Chemistry; Principles of Structure and Reactivity*, 3. Aufl., Harper International SI Edition 1983
- [92] R.W.G. Wyckoff: *Crystal Structures*, 2. Aufl., Bd. 1, Interscience Publishers, John Wiley & Sons 1963
- [93] C.E. Weir und G.J. Piermarini, *J. Res. Nat. Bur. Stand. A* **68 A(1)**, (1964) 105
- [94] H. Kawano, T. Kenpo und Y. Hidaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57** (1984) 581
- [95] *Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen; II. Band, 2. Teil, Bandteil a* (K. Schäfer und E. Lax, Hrsg.), 6. Aufl., Springer Verlag 1960
- [96] A.G. Maki und W.B. Olson, *J. Mol. Spectrosc.* **140** (1990) 185
- [97] B.S. Ault und L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **98(6)**, (1976) 1591
- [98] M.-L.H. Jeng und B.S. Ault, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 2687
- [99] B.S. Ault, *J. Phys. Chem.* **83(7)**, (1979) 837
- [100] S. Rolandson, *Phys. Stat. Sol. (b)* **52** (1972) 643
- [101] S.J. Pringle und T.E. Gallon, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **93** (1994) 268
- [102] H. Pick: *Die Elektronen-Eigenabsorption nichtmetallischer, anorganischer fester Stoffe in: Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen; I. Band, 4. Teil* (A. Eucken, Hrsg.), 6. Aufl., Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955, S. 869
- [103] M.T. Thakker, C.W. Chi, R.E. Peck und D.T. Wasan, *J. Chem. Eng. Data* **13(4)**, (1968) 553
- [104] A. Lannung, *Z. Phys. Chem.* **170** (1934) 134
- [105] R. Böhm, H. Morgner, J. Oberbrodhage und M. Wulf, *Surf. Sci.* **317** (1994) 407
- [106] S. Veeramasuneni, Y. Hu und J.D. Miller, *Surf. Sci.* **382** (1997) 127
- [107] K.H. Meyer und M. Dunkel, *Z. Phys. Chem. Bodenstein-Festband* (1931) 553
- [108] B.S. Ault, *ACS Symp. Ser.* **179** (1982) 327
- [109] L.F. Fieser und M. Fieser: *Reagents for Organic Synthesis*
- [110] Y.Y. Zheng, Q.-C. Mir, B.A. O'Brien und D.D. DesMarteau, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 518
- [111] B.A. O'Brien und D.D. DesMarteau, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 1467
- [112] E. Ruiz und S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 2877

- [113] D.D. DesMarteau, T. Grelbig, S.-H. Hwang und K. Seppelt, *Angew. Chem.* **102(12)**, (1990) 1519
- [114] G.C. Benson und T.A. Claxton, *J. Chem. Phys.* **48(3)**, (1968) 1356
- [115] M. Medareva und N. Dzherakhov, *God. Vissh. Minno-Geol. Inst., Sofia (1981), Volume Date 1979-1980* **26(4)**, (1981) 181
- [116] N.K. Yakovlev, *Sov. Phys. Crystallogr.* **24(1)**, (1979) 87
- [117] J. Duan, W.P. Brug, G.G. Bishop, G. Chern, S.A. Safron und J.G. Skofronick, *Surf. Sci.* **251/252** (1991) 782
- [118] K. Burke, J.H. Jensen und W. Kohn, *Surf. Sci.* **241** (1991) 211
- [119] T. Ando, J.H. Clark, D.G. Cork und T. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59** (1986) 3281
- [120] G.A. Kolta, G. Webb und J.M. Winfield, *Appl. Catal.* **2** (1982) 257
- [121] G.A. Kolta, G. Webb und J.M. Winfield, *J. Fluorine Chem.* **14** (1979) 331
- [122] K.W. Dixon und J.M. Winfield, *J. Fluorine Chem.* **29** (1985) 355
- [123] A. Gorgues, D. Stephan und J. Cousseau, *Janssen Chimica Acta* **7(2)**, (1989) 3
- [124] H. Hofmann, *Janssen Chimica Acta* **10(3)**, (1992) 27
- [126] K.W. Dixon und J.M. Winfield, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*(**5**), (1989) 937
- [127] T. Baird, A. Bendada, G. Webb und J.M. Winfield, *J. Fluorine Chem.* **66** (1994) 117
- [128] T. Ando, J. Yamawaki, T. Kawate, S. Sumi und T. Hanafusa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55** (1982) 2504
- [129] A. Zedda und D.D. DesMarteau, *Inorg. Chem.* **34** (1995) 5686
- [130] T. Krügerke und K. Seppelt, *Z. anorg. allg. Chem.* **517** (1984) 59
- [131] D.D. DesMarteau, *Inorg. Chem.* **9(9)**, (1970) 2179
- [132] Firma Fluka; Produktkatalog 1995/96
- [133] W. Braun und A. Dönhardt: *Vergiftungsregister*, 1. Aufl., Georg Thieme, Stuttgart 1970
- [134] R.Y. Eagers: *Toxic Properties of Inorganic Fluorine Compounds*, 1. Aufl., Elsevier Publ. Co. LTD, Amsterdam-London-New York 1969
- [135] *Handbuch des Umweltschutzes und der Umweltschutztechnik* (H. Brauer, Hrsg.), Band 1: Emissionen und ihre Wirkungen, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1996
- [136] ORIEL GmbH Darmstadt: *Eigenschaften optischer Materialien* 1981
- [137] G. Benedek, G. Brusdeylins, R.B. Doak, J.G. Skofronick und J.P. Toennies, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 2104
- [138] Y.I. Golovin und T.P. Dyachek, *Phys. Stat. Sol. (a)* **92** (1985) K61

- [139] G. Vidal-Valat und J.P. Vidal, *Acta Crystallogr.* **34 A** (1978) 239
- [140] E.V. Zarochentsev, E.P. Troitskaya und E.Y. Fain, *Sov. Phys. Solid State* **33** (1979) 441
- [141] S. Russo und C. Noguera, *Surf. Sci.* **262** (1992) 245
- [142] S. Picaud, A. Lakhlifi und C. Girardet, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 3488
- [143] M. Sidoumou, V. Panella und J. Suzanne, *J. Chem. Phys.* **101(7)**, (1994) 6338
- [144] R. Nada, A.C. Hess und C. Pisani, *Surf. Sci.* **336** (1995) 353
- [145] *Thermophysical Properties of Matter*; Volume 8 (Y.S. Touloukian und C.Y. Ho, Hrsg.), IFI Plenum, New York 1972
- [146] B. Meyer: *Sulfur, Energy, and Environment*, Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam-Oxford-New York 1977
- [147] Y. Morino, Y. Kikuchi, S. Saito und E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **13** (1964) 95
- [148] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss und R.B. Bird: *Molecular Theory of Gases and Liquids*, 2. Aufl., John Wiley & Sons, New York 1965
- [149] D. Patel, D. Margolese und T.R. Dyke, *J. Chem. Phys.* **70(6)**, (1979) 2740
- [150] B. Post, R.S. Schwartz und J. Fankuchen, *Acta Crystallogr.* **5** (1952) 372
- [151] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*; 8. Auflage; „Kohlenstoff“, System-Nr. 14; Teil C, Lieferung 1, Kapitel CO₂, VCH, Weinheim 1970, S. 285-584
- [152] M.J.D. Low, A.J. Goodsel und N. Takezawa, *Environ. Sci. & Techn.* **5(12)**, (1971) 1191
- [153] A.J. Goodsel, M.J.D. Low und N. Takezawa, *Environ. Sci. & Techn.* **6(3)**, (1972) 268
- [154] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*; 8. Auflage; „Schwefel“, System-Nr. 9; Teil B, Lieferung 1, Kapitel SO₂, VCH, Weinheim 1953, S. 181-323
- [155] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 51. Aufl., CRC Press 1970
- [156] G.B. Bacskay, A.P.L. Rendell und N.S. Hush, *J. Chem. Phys.* **89(9)**, (1988) 5721
- [157] J.P. Flament, N. Rougeau und M. Tadjeddine, *Chem. Phys.* **167** (1992) 53
- [158] M.R. Nimlos und G.B. Ellison, *J. Phys. Chem.* **90(12)**, (1986) 2574
- [159] D.R. Lloyd und P.J. Roberts, *Mol. Phys.* **26(1)**, (1973) 225
- [160] R.D. Shelton und A.H. Nielsen, *J. Chem. Phys.* **21(12)**, (1953) 2178
- [161] A. Anderson und M.C.W. Campbell, *J. Chem. Phys.* **67(9)**, (1977) 4300
- [162] C. Secroun, A. Barbe und P. Jouve, *J. Mol. Spectrosc.* **45** (1973) 1
- [163] L.A. Pugh und K.N. Rao: *Intensities from Infrared Spectra in: Molecular Spectroscopy: Modern Research* (K.N. Rao, Hrsg.), Bd. 2, Kapitel 4, Academic Press, New York-San Francisco-London 1976, S. 165

- [164] M. Falk, *J. Chem. Phys.* **86**(2), (1987) 560
- [165] A. Barbe, A. Delahaigue und P. Jouve, *Spectrochim. Acta* **27 A** (1971) 1439
- [166] K.G. Brown und W.T. King, *J. Chem. Phys.* **52** (1970) 4437
- [167] S.R. Polo und M.K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **22**(5), (1954) 900
- [168] L.H. Jones und E. McLaren, *J. Chem. Phys.* **28** (1958) 995
- [169] *Studies in Inorganic Chemistry*, 5, Sulfur (A. Müller und B. Krebs, Hrsg.), Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo 1984
- [170] M. Schultes: *Abgasreinigung*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1996
- [171] W. Fritz und H. Kern: *Reinigung von Abgasen*, 3. Aufl., Vogel-Buchverlag, Würzburg 1992
- [172] *Emissionsminderung und Recycling* (H. Menig, Hrsg.), 2. Aufl., Ecomed Verlagsgesellschaft mbH, Landsberg-München 1987
- [173] *Handbuch des Umweltschutzes und der Umweltschutztechnik* (H. Brauer, Hrsg) Band 3: Additiver Umweltschutz: Behandlung von Abluft und Abgasen, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1996
- [174] G. Wedler: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 3. Aufl., VCH, Weinheim 1987
- [175] M. Warskulat: *Dissertation*, Universität Hannover 1990
- [176] P.R. Griffiths und J.A. de Haseth: *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, John Wiley & Sons, New York 1986
- [177] W. Herres und J. Gronholz, *Comp. Anw. Lab.* **5** (1984) 352
- [178] W. Herres und J. Gronholz, *Comp. Anw. Lab.* **6** (1984) 418
- [179] W. Herres und J. Gronholz, *Comp. Anw. Lab.* **5** (1985) 230
- [180] Bergmann-Schaefer: *Lehrbuch der Experimentalphysik*; Band III Optik (H. Gobrecht, Hrsg.), 7. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin-New York 1978
- [181] H. Henseler: *Diplomarbeit*, Universität Hannover 1994
- [182] M.A. Van Hove, W.H. Weinberg und C.-M. Chan: *Low-Energy Electron Diffraction*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg 1986
- [183] J.B. Pendry: *Low Energy Electron Diffraction*, Academic Press, London-New York 1974
- [184] J. Szajman, J.G. Jenkin, R.C.C. Leckey und J. Liesegang, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **19** (1980) 393
- [185] Y. Murata, S. Murakami, H. Namba, T. Gotoh und K. Kinoshita, *Proc. 7th Intern. Vac. Congr. and 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces (Vienna 1977)* 2439

- [186] J.C. Helmer: *Study of Insulators and Semi-Insulators by LEED* (Druckschrift VR-28, Varian AG)
- [187] Balzers AG: *Partialdruckmessung in der Vakuumtechnik*; Druckschrift BG 800 169 PD (9610)
- [188] A. Cornu und R. Massot: *Compilation of Mass Spectral Data*, 2. Aufl., Galliard Ltd., Gt. Yarmouth, Norfolk, England 1975
- [189] U. Scheithauer, G. Meyer und M. Henzler, *Surf. Sci.* **178** (1986) 441
- [190] Leybold AG: *Gebrauchsanweisung SPA-LEED System*; Kat.-Nr. 864 100 1991
- [191] Y.-M. Sun, D. Sloan, D.J. Alberas, M. Kovar, Z.-J. Sun und J.M. White, *Surf. Sci.* **319** (1994) 34
- [192] A. Simon und H. Kriegsmann, *Chem. Ber.* **89** (1956) 1883, 2378, 2384
- [193] D.M. Byler und D.F. Shriver, *Inorg. Chem.* **15**(1), (1976) 32
- [194] J.W. Moore, H.W. Baird und H.B. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **90**(5), (1968) 1358
- [195] G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Bd. II, Krieger Publ. Co., Malabar, Florida 1991
- [196] K. Nakamoto: *Infrared Spectra of Inorganic and Related Compounds*, Wiley-Interscience, New York 1970
- [197] M.L. Burke und R.J. Madix, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 1974
- [198] J. Ahner, A. Effendy, K. Vajen und H.-W. Wassmuth, *Vacuum* **41**(1-3), (1990) 98
- [199] M.L. Burke und R.J. Madix, *Surf. Sci.* **194** (1988) 223
- [200] D.A. Outka und R.J. Madix, *Surf. Sci.* **137** (1984) 242
- [201] P. Zebisch, M. Weinelt und H.-P. Steinrueck, *Surf. Sci.* **295** (1993) 295
- [202] P.B. Dorain, K.U. Von Raben, R.K. Chang und B.L. Laube, *Chem. Phys. Lett.* **84**(2), (1981) 405
- [203] M. Barber, P. Sharpe und J.C. Vickerman, *Chem. Phys. Lett.* **27**(3), (1974) 436
- [204] H.-W. Wassmuth, J. Ahner, M. Höfer und H. Stolz, *Prog. Surf. Sci.* **42** (1993) 257
- [205] M. Höfer, H. Stolz und H.-W. Wassmuth, *Surf. Sci.* **272** (1992) 342
- [206] J.L. Solomon, R.J. Madix, W. Wurth und J. Stöhr, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 3687
- [207] A.J. Capote, J.T. Roberts und R.J. Madix, *Surf. Sci. Lett.* **209** (1989) L151
- [208] A. Gutiérrez-Sosa, J.F. Walsh, C.A. Muryn, P. Finetti, G. Thornton, A.W. Robinson, S. D'Addato und S.P. Frigo, *Surf. Sci. Lett.* **364** (1996) L519
- [209] J.A. Rodriguez, *Surf. Sci.* **226** (1990) 101

- [210] D.A. Outka, R.J. Madix, G.B. Fisher und C.L. DiMaggio, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 4051
- [211] M. Höfer, S. Hillig und H.-W. Wassmuth, *Vacuum* **41(1-3)**, (1990) 102
- [212] A.D. Tournas und A.W. Potts, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **73** (1995) 231
- [213] G.D. Blyholder und G.W. Cagle, *Environ. Sci. & Technol.* **5(2)**, (1971) 158
- [214] C.R. Brundle und A.F. Carley, *Faraday. Disc. Chem. Soc.* **60** (1975) 51
- [215] M. Furuyama, K. Kishi und S. Ikeda, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **13** (1978) 59
- [216] O.K.T. Wu und R.P. Burns, *Surf. Interf. Anal.* **3(1)**, (1981) 29
- [217] T. Yokoyama, S. Terada, A. Imanishi, Y. Kitajima, N. Kosugi und T. Ohta, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **80** (1996) 161
- [218] H. Sellers und E. Shustorovich, *Surf. Sci.* **356** (1996) 209
- [219] R.A. Schoonheydt und J.H. Lunsford, *J. Catal.* **26** (1972) 261
- [220] M. Bensitel, M. Waqif, O. Saur und J.C. Lavalley, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 6581
- [221] R.A. Schoonheydt und J.H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* **76(3)**, (1972) 323
- [222] M.A. Babaeva, A.A. Tsyganenko und V.N. Filimonov, *Kinet. Catal.* **25** (1984) 787
- [223] G. Chiarello, A. Lumachi, F. Parmigiani, P. Ghetti und G. De Michele, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **50** (1990) 229
- [224] A. Steinbrunn, P. Dumas und J.-C. Colson, *C. R. Acad. Sc. Paris Serie C*, **t.290** (1980) 329
- [225] X. Li und V.E. Henrich, *Phys. Rev. B* **48(23)**, (1993) 17486
- [226] D.R. Warburton, D. Purdie, C.A. Muryn, K. Prabhakaran, P.L. Wincott und G. Thornton, *Surf. Sci.* **269/270** (1992) 305
- [227] C.A. Muryn, D. Purdie, P. Hardman, A.L. Johnson, N.S. Prakash, G.N. Raiker, G. Thornton und D.S.-L. Law, *Faraday. Disc. Chem. Soc.* **89** (1990) 77
- [228] H. Onishi, T. Aruga, C. Egawa und Y. Iwasawa, *Surf. Sci.* **193** (1988) 33
- [229] K.E. Smith, J.L. Mackay und V.E. Henrich, *Phys. Rev. B* **35(11)**, (1987) 5822
- [230] K.E. Smith, J.L. Mackay und V.E. Henrich, *J. Vac. Sci. Technol.* **5 A(4)**, (1987) 689
- [231] V.E. Henrich und R.L. Kurtz, *Proc. . IX. IVC-V. ICSS, Madrid.* **0** (1983) 100
- [232] K.E. Smith und V.E. Henrich, *Phys. Rev. B* **32(8)**, (1985) 5384
- [233] K.E. Smith und V.E. Henrich, *Surf. Sci.* **225** (1990) 47
- [234] R.L. Kurtz und V.E. Henrich, *Phys. Rev. B* **36(6)**, (1987) 3413
- [235] V.I. Marshneva, K.A. Dubkov, V.V. Mokrinskii, E.A. Paukshtis und A.A. Davydov, *Kinet. Catal.* **31(5)**, (1990) 1051

- [236] H.G. Karge und I.G. Dalla Lana, *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 1538
- [237] A. Datta, R.G. Cavell, R.W. Tower und Z.M. George, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 443
- [238] J.C. Lavalley, A. Janin und J. Preud'homme, *React. Kinet. Catal. Lett.* **18(1-2)**, (1981) 85
- [239] R.W. Glass und R.W. Ross, *Can. J. Chem.* **50** (1972) 2537
- [240] R. Fiedorow, I.G. Dalla Lana und S.E. Wanke, *J. Phys. Chem.* **82(23)**, (1978) 2474
- [241] S.W. Nam und G.R. Gavalas, *Appl. Catal.* **55** (1989) 193
- [242] H. Saussey, A. Vallet und J.C. Lavalley, *Mater. Chem. Phys.* **9** (1983) 457
- [243] C.C. Chang, *J. Catal.* **53** (1978) 374
- [244] K.C. Khulbe und R.S. Mann, *J. Catal.* **51** (1978) 364
- [245] H.G. Karge, S. Trevizan de Suarez und I.G. Dalla Lana, *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 1782
- [246] H.G. Karge, R.W. Tower, Z. Dudzik und Z.M. George, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **7** (1981) 643
- [247] Y. Ono, H. Takagiwa und S.-I. Fukuzumi, *J. Catal.* **50** (1977) 181
- [248] M.A.K. Phillips und R.C. Seymour, *Chem. Phys. Lett.* **6(6)**, (1970) 553
- [249] T. Ron und M. Folman, *J. Phys. Chem.* **75(17)**, (1971) 2602
- [250] O. Berg, G.E. Ewing, A.W. Meredith und A.J. Stone, *J. Chem. Phys.* **104(17)**, (1996) 6843
- [251] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*; 8. Auflage; „Schwefel“, System-Nr. 9; Ergänzungsband 3, „Schwefeloxide“, Kapitel SO₂, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1980, S. 70-246
- [252] R.C. Ku und P. Wynblatt, *Appl. Surf. Sci.* **8** (1981) 250
- [253] D.A. Outka, R.J. Madix, G.B. Fisher und C.L. DiMaggio, *Langmuir* **2** (1986) 406
- [254] J. Ahner und H.-W. Wassmuth, *Surf. Sci.* **287/288** (1993) 125
- [255] F. Durau und V. Schratz, *Z. Phys. Chem.* **159** (1932) 115
- [256] S. Astegger und E. Bechtold, *Surf. Sci.* **122** (1982) 491
- [257] R. St C. Smart und N. Sheppard, *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **320** (1971) 417
- [258] B.W. Holland und D.P. Woodruff, *Surf. Sci.* **36** (1973) 488
- [259] W. Demtröder: *Laserspektroskopie*, 3. Aufl., Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1993
- [260] F. Seel und L. Riehl, *Z. anorg. allg. Chem.* **282** (1955) 293
- [261] F. Seel, H. Jonas, L. Riehl und J. Langer, *Angew. Chem.* **67(1)**, (1955) 32
- [262] F. Seel und D. Gölitze, *Z. anorg. allg. Chem.* **327** (1964) 28

- [263] D.F. Burow, *Inorg. Chem.* **11(3)**, (1972) 573
- [264] E.A. Robinson, D.S. Lavery und S. Weller, *Spectrochim. Acta* **25 A** (1969) 151
- [265] F. Seel und J. Boudier, *Z. anorg. allg. Chem.* **342** (1966) 173
- [266] R. Paetzold und K. Aurich, *Z. anorg. allg. Chem.* **335** (1965) 281
- [267] K. Garber und B.S. Ault, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 2509
- [268] *The Aldrich Library of FT-IR Spectra*; Edition I; Vol. 2 (C.J. Pouchert, Hrsg.), S. 1264
- [269] *The Sigma Library of FT-IR Spectra*; Edition 1; Vol. 2 (R.J. Keller, Hrsg.), S. 1020
- [270] H. Weiss, *Surf. Sci.* **331-333** (1995) 1453
- [271] S. Fölsch, A. Stock und M. Henzler, *Surf. Sci.* **264** (1992) 65
- [272] P. Audibert, M. Sidoumou und J. Suzanne, *Surf. Sci. Lett.* **273** (1992) L467
- [273] V.E. Henrich, *Surf. Sci.* **57** (1976) 385
- [274] M. Hustedt: *Persönliche Mitteilung*
- [275] J.S. Corneille, J.-W. He und D.W. Goodman, *Surf. Sci.* **306** (1994) 269
- [276] K. Coulter und D.W. Goodman, *Catal. Lett.* **16** (1992) 191
- [277] F. Schäfer: *Diplomarbeit*, Universität Hannover 1995
- [278] S. Wiesner: *Diplomarbeit*, Universität Hannover 1996

LEBENS LAUF

Heiner Henseler

Geboren am 27. September 1968 in Oldenburg

Staatsangehörigkeit: Deutsch

Familienstand: Ledig

SCHULBILDUNG:

1975 - 1979	Grundschule Werlte
1979 - 1981	Orientierungsstufe Werlte
1981 - 1988	Hümmling-Gymnasium Sögel
Mai 1988	Abitur

STUDIUM:

Oktober 1988	Immatrikulation für den Studiengang Chemie Diplom an der Universität Hannover
Oktober 1990	Vordiplomprüfungen
Juni 1993	Mündliche Diplomprüfungen
Juli 1993 - Januar 1994	Anfertigung der Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover unter Anleitung von Prof. Dr. J. Heidberg zum Thema: „Beugung langsamer Elektronen an MgO(100)- und MgO(110)-Oberflächen im Ultrahochvakuum bei Temperaturen bis 1000 K“
April 1994 - März 1998	Anstellung als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am o.g. Institut