

**Untersuchung zur Adsorption und Photochemie von
Wasser an geordneten Eisenoxid-Filmen als
Modellsystem von Elementarprozessen der
Atmosphärenchemie an Staubpartikeln**

**Vom Fachbereich Chemie
der Universität Oldenburg**

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
angenommene Dissertation

Ulrich Leist

geb. am 05.07.1968 in Marburg

Erstreferent: Frau Prof. Al-Shamery
Korreferent: Herr Prof. Parisi

Tag der Disputation: 28.10. 2002

**Untersuchung zur Adsorption und Photochemie von
Wasser an geordneten Eisenoxid-Filmen als
Modellsystem von Elementarprozessen der
Atmosphärenchemie an Staubpartikeln**

**Vom Fachbereich Chemie
der Universität Oldenburg**

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
angenommene Dissertation

Ulrich Leist

geb. am 05.07.1968 in Marburg

Erstreferent: Frau Prof. Al-Shamery
Korreferent: Herr Prof. Parisi

Tag der Disputation: 28.10. 2002

Danksagung

Frau Prof. Al-Shamery möchte ich an dieser Stelle für die interessante Themenstellung, die ständige Diskussionsbereitschaft und für die Anregungen zur Interpretation der Messergebnisse sowie für die sehr gute Betreuung meiner Arbeit vielmals danken.

Ein sehr großer Dank geht ebenfalls an Herrn Prof. Parisi für die ständige Bereitschaft zur Diskussion.

Besonderer Dank gilt Dipl. Chem. Alexander Winkler. Der hervorragenden Zusammenarbeit mit ihm und seiner großen Sachkompetenz und seines Einsatzes, sowie seiner großen Teamfähigkeit ist es zu verdanken, dass in professioneller Art und Weise der Probenhalter entwickelt werden konnte.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Dipl. Chem. Ansgar Wille für seine stete Hilfsbereitschaft bei Störungen und Problemen der IR-Spektrometer.

Sabine Szefczyk möchte ich sehr für die ständige Bereitschaft zur Unterstützung meiner Bibliotheksarbeit danken.

Sämtlichen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Al-Shamery möchte ich für die freundliche Arbeitsatmosphäre, unzähligen anregenden Diskussionen und die gute Zusammenarbeit danken.

Besonderen Dank schulde ich Dr. Wolfgang Ranke, sowie seinen ehemaligen Mitarbeitern Christian Kuhrs und Yvonne Joseph der Arbeitsgruppe Model-Catalyst vom FHI in Berlin, für die sehr gute und sehr erfolgreiche Kooperation.

Den Mitarbeitern der universitären Werkstätten möchte ich für ihre Mitarbeit danken. Jens Büssow, Mitarbeiter der feinmechanischen Werkstätten, gilt für die hervorragende Fertigung des Probenhalters besonderer Dank.

Robert Buchwald und Mario Steinker möchte ich für ihren unermüdlichen Einsatz beim Umzug der UHV-Kammer danken.

Allergrößten Dank schulde ich meiner Frau Beatrix und meinen beiden Söhnen Christopher und Justus, die mir durch ihre nie enden wollende Geduld und ihre immerwährende Aufmunterung zu jeder Zeit Kraft und Energie gespendet haben. Der Hilfe meiner Familie zu Hause ist diese Arbeit zu verdanken.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
Abkürzungsverzeichnis	IV
1. Einleitung.....	1
1.1 Motivation.....	1
1.2 Die Katalyse	2
1.3 Die Atmosphäre	3
1.4 Aerosole in der Tropo- und Stratosphäre.....	6
1.5 Warum Ultrahochvakuum	9
1.6 Aufgabenstellung.....	11
2. Theoretische Grundlagen.....	12
2.1 LEED-Spektroskopie	12
2.1.1 Aufbau einer LEED-Optik	12
2.1.2 Beugung an der idealen Oberfläche	13
2.2 Thermodesorptionsspektroskopie.....	15
2.2.1 Die Wigner-Polanyi-Gleichung.....	15
2.2.2 Desorption erster Ordnung und Auswertung nach Redhead.....	17
2.2.3 Desorption zweiter Ordnung	18
2.2.4 Desorption nullter Ordnung	19
2.2.5 TDS-Geräteparameter	20
2.2.6 Isotherme Desorptionsexperimente.....	20
2.3 IR-Spektroskopie.....	22
2.3.1 Schwingungsanregung von Adsorbatmolekülen.....	23
2.3.2 Weitere IR-Effekte	24
2.3.3 FTIR-Spektroskopie	26
2.3.4 IR-Geräteparameter	28

3.	Experimentelle Grundlagen	30
3.1	UHV-Anlagen und Konstruktion	30
3.1.1	Die STM-Kammer	30
3.1.2	Der multifunktionale Probenhalter	32
3.1.3	Die verwendete UHV-Kammer.....	34
3.2	Verwendete Chemikalien	38
3.3	Der Platineinkristall	38
3.4	Die Eisenoxide	40
3.5	Probenpräparation	41
3.5.1	Präparation des Platineinkristalls	41
3.5.2	Präparation des FeO(111).....	42
3.5.3	Präparation des Fe ₃ O ₄ (111).....	47
3.5.4	Präparation des Fe ₂ O ₃ biphase	50
3.5.5	Dünne Eisenoxidfilme im Vergleich.....	53
3.5.6	Schichtdickenregulierung der Wasserbedeckungen durch Erwärmen.....	54
3.6	Das Adsorptiv Wasser	56
3.7	Stand des Wissens zum System Wasser auf Eisenoxid	59
4.	Ergebnisse und Diskussion	62
4.1	Adsorption und Eisfilmbildung von D₂O	62
4.1.1	Adsorptionsverhalten und Eisfilmbildung auf Fe ₃ O ₄ (111)	63
4.1.2	Temperaturverhalten von D ₂ O auf Fe ₃ O ₄ (111) bis 705K	70
4.1.3	Adsorptionsverhalten und Eisfilmbildung auf FeO(111).....	75
4.1.4	Temperaturverhalten von D ₂ O auf FeO(111) bis 705K.....	79
4.1.5	Adsorptionsverhalten und Eisfilmbildung von D ₂ O auf Fe ₂ O ₃ biphase	79
4.1.6	Temperaturverhalten von D ₂ O auf Fe ₂ O ₃ biphase bis 705K.....	86
4.2	Phasenumwandlung von amorphem Eis zu kristallinem Eis	90
4.2.1	Phasenumwandlung auf dem Fe ₃ O ₄ (111)	91
4.2.2	Phasenumwandlung auf dem FeO(111).....	95
4.2.3	Phasenumwandlung auf dem Fe ₂ O ₃ biphase.....	98
4.2.4	Isotherme Desorption auf Fe ₂ O ₃ biphase	104
4.2.5	Isotherme Desorption auf Fe ₃ O ₄ (111)	107
4.2.6	Isotherme Desorption auf FeO(111)	110

4.3	Isobare Adsorption von D₂O auf den Eisenoxiden.....	117
4.3.1	Isobare Adsorption von D ₂ O auf Fe ₃ O ₄ (111).....	117
4.3.2	Isobare Adsorption von D ₂ O auf Fe ₂ O ₃ biphase	123
4.3.3	Isobare Adsorption von D ₂ O auf FeO(111)	125
4.4	Photochemische Untersuchungen von D₂O auf Fe₃O₄(111) und Fe₂O₃biphase....	126
5.	Zusammenfassung.....	127
6.	Ausblick.....	131
7.	Literaturverzeichnis	133
8.	Abbildungs- und Tabellenverzeichnis.....	138
9.	Anhang	141
9.1	Anhang zu Kapitel 4.1.1.....	141
9.2	Anhang zu Kapitel 4.3.1.....	142
10.	Lebenslauf.....	148

Abkürzungsverzeichnis

AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
IGP	Ionengetterpumpe
IRAS	Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie
TDS	Thermo-Desorptions-Spektroskopie
ISS	Ionen-Streuungs-Spektroskopie
PSC	Polar-Stratospheric-Cloud
RAIRS	Reflection-Absorption-Infrared-Spectroscopy (IRAS)
STM	Scanning-Tunneling-Microscopy (Raster-Tunnel-Mikroskopie)
TSP	Titansublimationspumpe
TMP	Turbomolekularpumpe
UHV	Ultra-Hoch-Vakuum
UPS	Ultraviolette Photoelektronen-Spektroskopie
XPS	X-Ray-Photoelectron-Spectroscopy (Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie)
FCKW	Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe

1. Einleitung

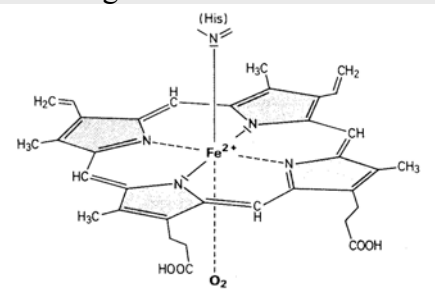
1.1 Motivation

Wasser zählt auf Grund seiner besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften (z.B. Wasserstoffbrückenbindung) zu einer der bemerkenswertesten chemischen Verbindungen dieser Erde^[1]. Bekannt ist, dass gerade in den wissenschaftlichen Disziplinen der Life Science, wie Biologie, Biochemie, Umweltwissenschaften, etc. der Einfluss von Wasser auf das Reaktionsverhalten anderer Stoffe immer wieder im Mittelpunkt der Forschung steht. Auch ein kommerzielles Interesse der Industrie an Wasser ist häufig Triebkraft der Forschung. So erhöht zum Beispiel die Anwesenheit von Wasser unter der Verwendung eines Eisenoxiddkatalysators bei der Styrolsynthese die Ausbeute^[2]. Konsequenterweise ist die Industrie bemüht, die Reaktionswege der Styrolsynthese aufzuklären, damit durch gezieltes Eingreifen in die Reaktion die Ausbeute maximiert und die Kosten der Herstellung reduziert werden können.

Eisen und vor allem seine oxidischen Verbindungen, den Eisenoxiden, kommt gleichfalls eine wichtige Rolle in allen Formen des Lebens zu. So ist zum Beispiel ein Eisenion als zentraler Baustein der Häm-Gruppe^{[3,4]E7} bei allen Menschen und fast allen Tieren für die Sauerstoffanbindung im Körper verantwortlich. Eisen wird aber auch in anaeroben Sedimenten von Bakterien in deren Stoffwechselprozess oxidiert^[5]. Im technischen Einsatz finden Eisenoxide Verwendung als Tonträgermaterial^[6], Katalysator^[7] und, wegen ihrer intensiven Färbung, als Pigment^[8] Anwendung.

Es ist folglich nicht überraschend, dass Wasser mit Eisen beziehungsweise mit dessen Oxiden in der Technik, der belebten und unbelebten Natur, sehr oft nebeneinander vorliegen und aufgrund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften auf vielfältige Art und Weise miteinander in Wechselwirkung treten. Die bekanntesten und wichtigsten Wasser/Eisenoxidsysteme sind Rost und Katalysatoren. Lange Zeit übersehen wurde jedoch die Chemie von Oxidstäuben mit Wasser in der Atmosphäre. Eisenoxid, als dritthäufigste Oxidart in der Luft, spielen daher in deren gesamten Chemiehaushalt eine entscheidende Rolle^[9]. Das Verständnis der Wechselwirkungen von Wasser mit Eisenoxidstäuben in der Atmosphäre kann daher für die vom Menschen verursachten Klimaänderungen, wie zum Beispiel dem Ozonloch Phäno-

EI: In der Hämgruppe wird das Sauerstoffmolekül quasi als sechster Ligand orthogonal zur Porphyrinebene gebunden^[3].



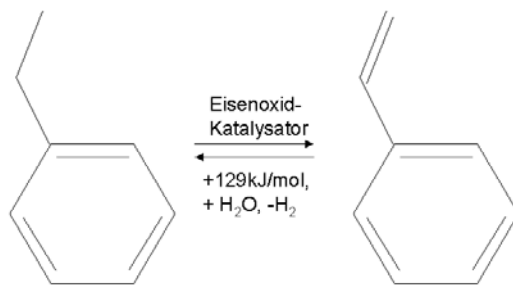
men^[10] oder dem Treibhauseffekt, durchaus von Bedeutung sein. In dieser Arbeit soll im atomarem Maßstab die Wechselwirkung von Wasser auf verschiedenen Eisenoxiden untersucht werden. Die erlangten Ergebnisse können ebenso in die Katalysatorforschung eingebracht werden. Aufgrund ihrer Bedeutung soll die Katalyse und Atmosphäre im Zusammenhang mit dem System Wasser/Eisenoxid kurz vorgestellt werden.

1.2 Die Katalyse

Erst durch Einführen des Abgaskatalysators bei den PKWs in den 80er Jahren ist der Begriff Katalysator in der Bevölkerung allgemein wahrgenommen worden. Doch in der Chemischen Industrie wurden Katalysatoren bereits um 1900 großtechnisch eingesetzt. Heutzutage werden wenigstens 70% aller chemischen Grundstoffe in der Industrie mit Hilfe von Katalysatoren hergestellt^[11]. So wird zum Beispiel ein mit Kalium und Aluminiumoxid promotierter Eisenkatalysator bei der Herstellung der meist produzierten Chemikalie der Welt, dem Ammoniak, eingesetzt^[12]. Bei einer Jahresproduktion von 10^8 Tonnen NH_3 ist es leicht einzusehen, dass bereits eine geringfügige Verbesserung der Effizienz des eingesetzten Katalysators zu einer deutlichen Einsparung bei den Produktionskosten führt. Viele technische Umsetzungen werden mit Metalloxiden als Katalysatoren durchgeführt. Wichtigste katalytische Prozesse sind diesbezüglich die selektiven Oxidationen, Hydrierungen und Dehydrierungen von aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die eingesetzten Katalysatoren bewirken dabei eine Beschleunigung der chemischen Reaktion und beeinflussen deren Selektivität, ohne bei dieser selbst wesentlich verbraucht zu werden. Die genaue Wirkungsweise von Katalysatoren ist jedoch auf atomarer Ebene oft nicht bekannt oder verstanden^[13]. Am Beispiel der Styrolsynthese können aktuelle Fragestellungen der Katalysatorforschung aufgezeigt werden^[14].

Nicht-katalytisch wurde 1868 erstmals Styrol über Dehydrierung von Ethylbenzol mittels Überleiten von Ethylbenzol durch ein rotglühendes Quarzrohr pyrolytisch hergestellt^[15]. Heutzutage wird Ethylbenzol technisch unter Verwendung eines Kalium promotierten Eisenoxidkatalysators^{E2} mit Zugabe von Wasserdampf dehydriert und zu Styrol umgewandelt. Im Vergleich zur nichtkatalysierten Reaktion von 1868 wird im industriellen Prozess mittels des Eisenoxidkatalysators schon bei 600°C und Atmosphärendruck eine wesentlich bessere Ausbeute bei der Styrolsynthese erreicht^[2] (siehe Abb. 1.1). Wasser ist wichtiger Bestandteil dieser katalytischen Reaktion.

E2: Die Vorstufe dieses Katalysators besteht aus $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$. Unter Reaktionsbedingungen wird die aktive Phase KFeO_2 gebildet, wobei sich KFeO_2 dann aus einer Matrix von Fe_3O_4 / $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ ständig neu generiert. Durch Kaliumverlust, Segregation der Komponenten der Matrix und deren Reduktion und anderer Faktoren kann der Katalysator im Laufe der Reaktion an Aktivität verlieren^[16]

**Abbildung 1.1:**

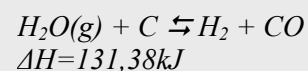
Reaktionsgleichung der reversiblen endothermen Reaktion ($\Delta H=129,4$ kJ/mol) der Styrol-Synthese.

Üblicherweise enthält das Reaktionsgemisch Ethylbenzol und Wasser im Verhältnis 1:5. Es wird angenommen, dass Wasser durch Verdünnung den Endpartialdruck erniedrigt, benötigte Reaktionswärme zuführt, den Abbau von Koks fördert (Kohlevergasung und Wassergas-Shift-Reaktion)^{E3} sowie den Eisenoxiddkatalysator stabilisiert. Allerdings ist erst 20 Stunden nach Beginn der Reaktion das Maximum der Umsatzrate erreicht, was durch eine Aktivierung des Katalysators erst unter Reaktionsbedingungen erklärt wird^[16]. Ein Teil der wissenschaftlichen Aufmerksamkeit richtet sich folglich unter anderem auf die Fragen, wie Wasser auf den Eisenoxidoberflächen adsorbiert, ob und unter welchen Umständen adsorbiertes Wasser reagiert oder dissoziiert, wie es desorbiert und welchen Einfluss die Oxidoberflächenstruktur auf Adsorption, Desorption und Dissoziation von Wasser hat.

1.3 Die Atmosphäre

Auf den ersten Blick mag erstaunen, dass die Prozesse auf der Oberfläche des Eisenoxiddkatalysators auch in der Atmosphäre von Bedeutung sind. In der Vergangenheit wurde lediglich die Chemie der Atmosphärgase untereinander erforscht. Erst in den letzten 20 Jahren ist die Bedeutung von Stäuben in der Atmosphäre erkannt worden. Dabei zeigte sich, dass das wichtigste Wetterphänomen, die Wolkenbildung, an den Staubpartikeln stattfindet^[17]. Wolken bestehen aus kleinen Aerosoltröpfchen, die wiederum als Keimzelle für das Tröpfchenwachstum ein Staubteilchen besitzen. Diese Aerosoltröpfchen sind einer Vielzahl von veränderlichen Einflüssen in der Atmosphäre ausgesetzt und können daher abhängig von ihrem eingeschlossenen Staubteilchen auf vielfältige Weise chemisch und physikalisch mit ihrer Umgebung wechselwirken. So ist derzeit eine der wichtigsten Fragestellungen, wie Aerosolteilchen an Ozonbildungs- und -abbauprozessen beteiligt sind, im Focus des wissenschaftlichen Interesses. Um eine Vorstellung zu vermitteln, welchen klimatischen, atmosphärischen, chemischen und physikali-

E3: Wassergas ist die historische Bezeichnung für ein Industriegas, das bei der Vergasung von festen Brennstoffen, wie Kohle, entsteht. Unter endothermen Bedingungen, wird es durch Überleiten von Wasserdampf über Kohlenstoff



gebildet. Die Produktzusammensetzung kann unter Verwendung eines Katalysators variiert werden und wird dann Wassergas Shift-Reaktion genannt.

sehen Einflüssen ein Aerosolteilchen ausgesetzt sein kann, soll folgend die Atmosphäre mit ihren für diese Arbeit wichtigsten Merkmalen vorgestellt werden.

Die Atmosphäre erstreckt sich von der Erdoberfläche aus über 1000 Kilometer in die Höhe und wird in vier übereinanderliegende Höhenzonen eingeteilt (siehe Abb. 1.2). Die Trennung der einzelnen atmosphärischen Schichten erfolgt in Bereichen mit einer drastischen Temperaturänderung. Diese Thermoklinen verhindern im wesentlichen einen Stoffaustausch zwischen den atmosphärischen Zonen. Die erste Zone erstreckt sich von 0 bis ca. 10 Kilometer Höhe. Sie wird Troposphäre genannt. In ihr finden alle nennenswerten Wettererscheinungen wie Wolken, Nebel, Regen, Wind und Stürme statt.

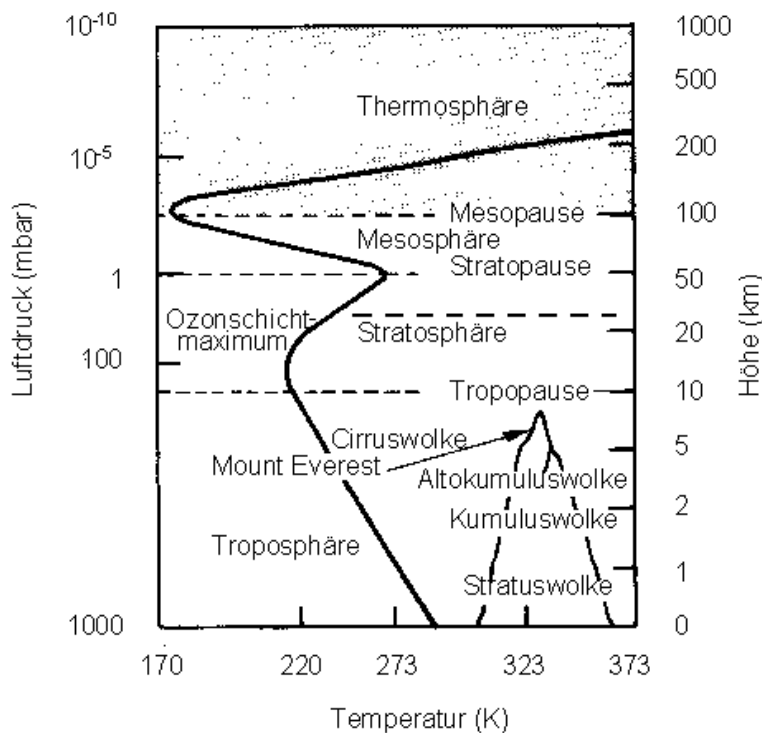


Abbildung 1.2:

Vertikale Verteilung des Drucks in Abhängigkeit der Höhe. Die jahresdurchschnittliche vertikale Temperaturverteilung ist als schwarze Linie eingezeichnet. Typisch für die Temperaturverteilung sind die Temperatursprünge, an denen sich die Grenzschichten der einzelnen atmosphärischen Schichten befinden. Das Maximum der Ozonkonzentration, sowie einige Wolkenarten sind in ihrer typischen Höhe angegeben [17].

Die Haupttriebkraft für diese Wetterphänomene ist die Sonneneinstrahlung. Sie ist um den Äquator am größten und schwächt sich zu den Polen hin ab. Die starke Sonneneinstrahlung am Äquator führt dort zu aufsteigenden Luftmassen, die bis in eine Höhe von 18 km aufsteigen. Durch nachfolgende aufsteigende Luftmassen werden die oberen Luftmassen über dem Äquator zu beiden Seiten Richtung Süd- und Nordpol abgedrängt. Auf dem Weg zu den Polen kühlt die Luft auf -63 bis -80°C ($210\text{K} - 193\text{K}$) ab und sinkt ab 30° Breite beiderseits des Äquators ab.

Die thermokline Barriere zur Stratosphäre, die Tropopause, ist an dieser Stelle gebrochen und setzt sich statt dessen in einer Höhe von ca. 10 km Richtung Polkappen fort (siehe Abbildung 1.3). Durch die Erdrotation bilden sich an diesen

Bruchkanten der Tropopause in einer Höhe von ca. 15 km die sogenannten Jet Streams.

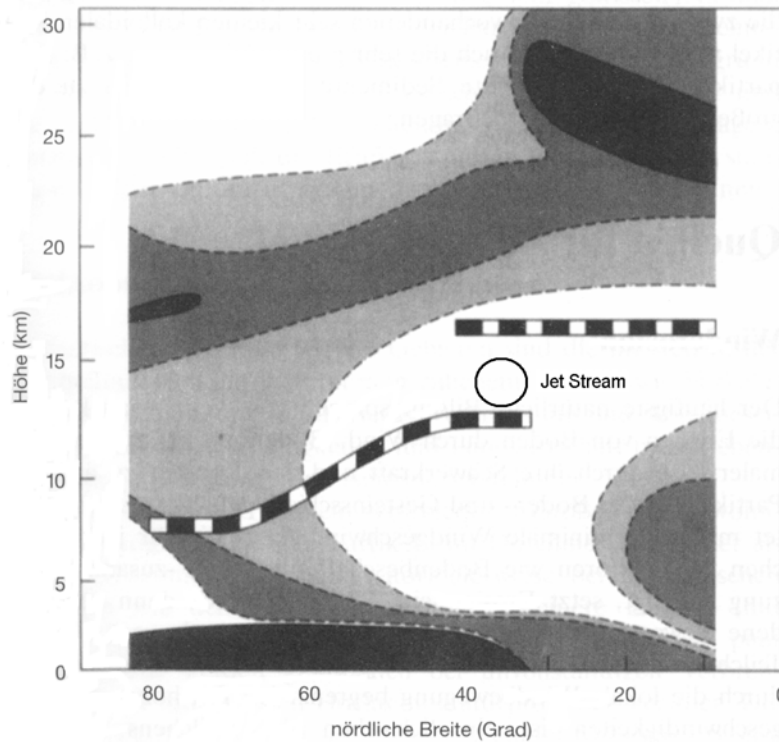


Abbildung 1.3:

Schematische Darstellung des Tropopausenverlaufs (dicke schwarz-weiß gestrichelte Linie) auf der nördlichen Halbkugel. Auf Höhe des 30° Breitengrades ist der Tropopausenbruch und die ungefähre Lage des Jet Streams zu erkennen. Ebenfalls eingezeichnet ist die beobachtete räumliche Verteilung von Aerosolpartikeln von mehr als 0,15µm Durchmesser in reiner Hintergrundluft. Die dunkelgrauen Flächen entsprechen Partikeldichten von 8 – 10 Partikeln/m³, die mittelgrauen 5 – 8/m³ und die hellgrauen 2 – 5/m³. Über urbanen Flächen, in polaren Stratosphärenwolken und in der am stärksten Ozon erzeugenden Schicht in 25km Höhe über dem Äquator sind die höchsten Partikelkonzentrationen zu erkennen ^[17].

Oberhalb der Tropopause befindet sich die Stratosphäre. Wie auch die Troposphäre kann man die Stratosphäre als großen chemischen Reaktor begreifen. Im Gegensatz zur stark veränderlichen Troposphäre ist die Stratosphäre jedoch eine Region großer und beständiger Stabilität. Deshalb können eingebrachte Materialien über mehrere Jahre in ihr verweilen. Sie ist weniger dicht als die Troposphäre und einer höheren Strahlenintensität ausgesetzt. Die wichtigste Reaktion in der Stratosphäre ist das Abfangen der für das Leben schädlichen UV-Strahlung (<300nm Wellenlänge) durch Bildung von Ozon. Diese Ozonbildung ist verantwortlich für den gleichmäßigen Temperaturanstieg ab der Tropopause von 193K (–80°C) bis 273K (0°C) in einer Höhe von 50 km. In dieser Höhe trennt die Stratopause die Stratosphäre von der Mesosphäre. In der Mesosphäre fällt die Temperatur kontinuierlich von 0°C auf den absoluten Tiefpunkt der Atmosphäre von ca. 173K (–100°C) in einer Höhe von ca. 100 km. Ab der Mesopause steigt wiederum die Temperatur in der Thermosphäre bis auf ca. 1000K (750°C). Die Mesosphäre und die Thermosphäre sind hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt, da die für das Klima und das Leben auf der Erde wichtigen Prozesse in der Troposphäre und Stratosphäre ablaufen.

1.4 Aerosole in der Tropo- und Stratosphäre

Die wichtigste Rolle, die Staubteilchen und Partikel im globalen Wasserkreislauf spielen, betrifft ihre Fähigkeit, als Kondensationskeime für Wolken und Nebeltröpfchen zu dienen^[17,18]. Eine weitere wichtige Bedeutung, nämlich die des Nano-Katalysators im Aerosoltröpfchen für atmosphärenchemische Prozesse, ist erst in jüngerer Zeit erkannt worden^[17, 18]. Staub kann sowohl aus anorganischem als auch aus organischem Material bestehen. Hauptbestandteil organischer Stäube sind Verbrennungsprodukte, Zersetzungsprodukte von Biomaterial und Blütenstäube. Beim anorganischen Material sind wasserlösliche Salze und unlösliche Mineralien Hauptbestandteile. Auf natürlichem Weg werden Stäube durch Stürme, Waldbrände und Vulkanausbrüche in die Troposphäre eingetragen, wobei Vulkaneruptionen Asche bis 20 km hoch schleudern und somit sogar Material durch die Tropopause in die Stratosphäre hinein injizieren können. Anthropogene Quellen für Stäube sind Industrieemissionen aller Art sowie Kraftstoffverbrennungen in Autos, Flugzeugen und Kraftwerken.

Auf seinem Weg durch die Luft ist das Staubteilchen vielen Einflüssen ausgesetzt. Abhängig von der Größe des Staubteilchens, setzt es sich bei wenig Wind ab oder steigt weiter auf, wobei Wasser auf seiner Oberfläche kondensiert^{E4}. Diese so entstandenen Aerosoltröpfchen können wiederum Staubteilchen und lösliche Gase einfangen. Dies hat ein weiteres Anwachsen der Teilchen zur Folge (Akkumulationsmode-Partikel) bis sie, nach Erreichen einer charakteristischen Größe, wieder abregnen. Sowohl lösliche Partikel wie Salze als auch unlösliche Partikel wie Sandpartikel werden so dem Erdboden wieder zugeführt. Die durch die Erdrotation entstehenden großen Luftströme (Hadley-Zellen, Passatwinde, jet-streams) können allerdings Luftmassen schnell innerhalb einer Hemisphäre verteilen^{E5}, so dass zum Beispiel Sand von Sandstürmen der Sahara zwei Tage später in Deutschland niederregnen kann. Dabei ist die durchschnittliche Verweildauer in der Luft von Partikeln mittlerer Größe mit ca. einer Woche relativ groß, während kleine und große Partikel bereits nach wenigen Stunden wieder ablagern^[17, 18, 19, 20]. Das Auswaschen von Partikeln nach der Nukleation (Nucleation-Scavenging) ist der Hauptprozess zur Entfernung von Akkumulationsmode-Partikeln. Allerdings kann dieser Prozess nicht als sehr wirksam bezeichnet werden^[20]. Daher gelangen trotzdem noch genügend Aerosoltröpfchen in große Höhen. Dort verlängert sich ihre durchschnittliche Verweilzeit, da mit steigender Höhe Wolken und Niederschläge sehr

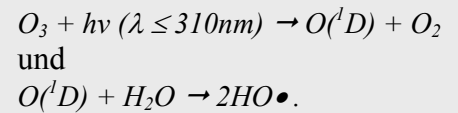
E4: Kondensationskeime für Aerosole sind hauptsächlich Partikel mittlerer Größe. Dabei haben kleine Partikel eine durchschnittliche Größe von 50nm aufwärts, mittlere Partikel von 0,1 - 1,0µm und große Partikel haben einen mittleren Durchmesser von 10 - 50µm und mehr^[19, 20].

E5: Luftmassen können innerhalb ihrer Hemisphäre in einem Zeitraum von ca. 12 – 14 Tagen jeden Ort erreichen. Luftmassenaustausch zwischen der Nord- und Südhemisphäre hingegen ist durch die aufsteigenden tropischen Luftmassen gehindert. Daher dauert es bis zu einem halben Jahr und mehr, bis Luftmassen die Hemisphäre wechseln.

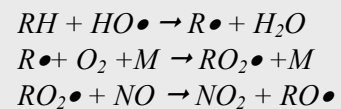
stark abnehmen. Die großen Temperaturunterschiede, die die Aerosoltröpfchen in diesen Höhen durchschreiten, sorgen für deren ständiges Einfrieren und Auftauen. Dabei werden auch die gelösten Gase befreit. Eine große Menge von Gasen, außer den natürlichen Komponenten der Luft, wie Sauerstoff, Stickstoff, Wasser und Kohlendioxyd, sind jedoch wasserunlöslich und steigen auf Grund ihrer natürlichen physikalischen Eigenschaften auf. Bei diesen aufsteigenden Gasen handelt es sich in erster Linie um giftige und die Atmosphäre schädigende Gase. Ohne geeignete Beseitigungsmechanismen in der oberen Troposphäre würden sich diese schädlichen Gase akkumulieren, was nicht ohne Einfluss auf das Leben auf diesem Planeten bliebe. Doch schon in der mittleren bis oberen Troposphäre spielt Ozon eine wesentliche Rolle bei der Beseitigung jener Gase, obwohl sich nur 10% des atmosphärischen Ozons in der Troposphäre befindet. Durch UV-Licht eingeleitete Spaltreaktionen von Ozon in Verbindung mit Wassermolekülen werden Hydroxidradikale gebildet, die wiederum die Reaktivität und die Wasserlöslichkeit und damit die Auswaschung der schädlichen Gase fördern^{E6[17]}. Aber auch die Reaktionen im und am Aerosol tragen wesentlich zum Abbau der Schadstoffe bei. Viele Reaktionen in der Gasphase laufen, obwohl thermodynamisch begünstigt, sehr langsam ab. Gasteilchen können allerdings mit gelösten und ungelösten Reaktionspartnern aus der Aerosolmatrix oder auf der Aerosoloberfläche wesentlich schneller in einer Reaktion umgesetzt, also katalysiert werden. Sind alle wasserlöslichen Substanzen durch Wolken- und Regenbildung ausgewaschen worden, befinden sich nur noch unlösliche Bestandteile in den Aerosoltröpfchen. Bei diesen Bestandteilen handelt es sich hauptsächlich um Silizium-, Aluminium-, Eisen- und Kalziumoxide, im gleichen Verhältnis zueinander, wie sie am Aufbau der Erdkruste beteiligt sind. Durch Bodenerosion und Wind werden diese Stäube in die Troposphäre getragen. Die auf diese Art in die Atmosphäre eingebrachten Metalle zeigen dann eine beachtliche katalytische Reaktivität in Bezug auf die Atmosphärenchemie, wenn sie in mehreren natürlichen Oxidationsstufen vorliegen können.

Das dritthäufigste Oxid in der Atmosphäre, das Eisenoxid, stellt in großen Mengen Eisen, das häufigste Übergangsmetall in der Atmosphäre, als Reaktionspartner und Katalysator zur Verfügung. So wird zum Beispiel der Hauptreaktionspfad der Oxidation von Schwefel (IV) aus HSO_3^- zu SO_4^{2-} über Eisen (III) zu (II) im Aerosol autokatalysiert beschrieben^{E7}. Eine weitere wichtige Reaktion von Eisenionen als Katalysator im Aerosoltröpfchen der Troposphäre ist die photochemisch induzierte Bereitstellung von Hydroxidradikalen^{E8}. Die oben genannten Effekte sorgen dafür, dass Luftmassen, welche die Tropopause durchdringen, sehr sauber sind. Die Aerosolteilchen die mit der Luft in die Stratosphäre gelangen,

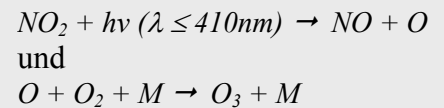
E6: Die Bildung des Hydroxidradikals in der oberen Troposphäre folgt der Reaktion



Es folgt die Oxidation von Kohlenwasserstoffen.



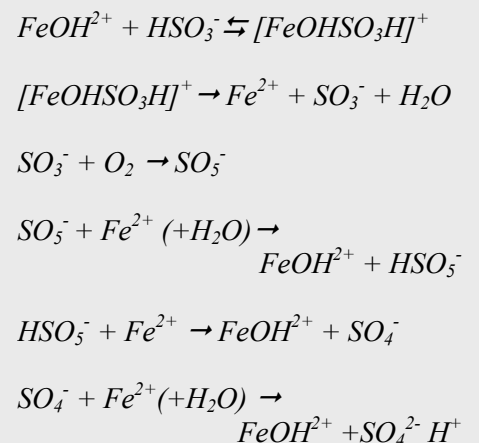
Aus NO_2 kann wieder Ozon nach



generiert werden.

Mit M werden reaktionsträge Moleküle wie N_2 und O_2 bezeichnet, auf die überschüssige freiwerdende Reaktionswärme übertragen wird.

E7: In Aerosoltröpfchen mit einem $\text{pH} \geq 3$ bilden Hydroxylionen mit Eisen(III)-Ionen Hydroxylkomplexe, die wie folgt am Abbau von SO_2 bzw. HSO_3^- beteiligt sind.



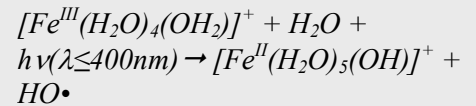
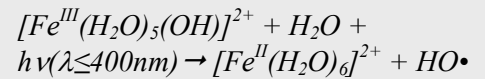
sind daher üblicherweise ebenfalls frei von Schadstoffen. Somit befinden sich normalerweise auch nur wenig Schadstoffe in der Stratosphäre.

Luftmassen durchdringen im wesentlichen über dem Äquator die Tropopause, wo diese bis in 18km Höhe aufsteigen und in die Stratosphäre gelangen können. Der Rücktransport aus der Stratosphäre findet hauptsächlich an den Bruchkanten der Tropopause in der Nähe der Jet Streams (siehe Abb. 1.3) über dem 30° Breitengrad und über den Polkappen statt. Seit über 100 Jahren gelangen große Mengen Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe (FCKW) in die Atmosphäre. Diese leichten Gase anthropogenen Ursprungs sind chemisch sehr inert und lassen sich über die üblichen natürlichen Beseitigungsmechanismen nicht aus der Troposphäre entfernen. Vielmehr steigen diese Gase weiter auf und gelangen in die Stratosphäre. Wegen ihrer photochemischen Aktivität und in Anwesenheit stratosphärischer Aerosole können die FCKWs wesentlich am Abbau von Ozon beteiligt sein. Die chemische Zusammensetzung der stratosphärischen Aerosolteilchen unterscheidet sich allerdings von denen aus der Troposphäre. Daher ist die Chemie, die in und an ihnen passiert, auch verschieden zu denen aus der Troposphäre.

Im Gegensatz zu den Aerosolen der Regenwolken, kann man stratosphärische Aerosole in zwei Klassen unterteilen, nämlich in Sulfataerosole SAC^{E9} und die, die polaren Stratosphärenwolken bilden (PSC = polar stratospheric cloud). Die PSC treten allerdings nur im Winter bei tiefen Temperaturen auf. Ab 195K bilden sich die sogenannten Wolken des Typs PSC I^{E10}. Sie bestehen hauptsächlich aus HNO₃. Bei weiterem Abkühlen verändert sich die chemische Zusammensetzung der Aerosoltröpfchen des Typs PSC I. Dabei bilden sich in Verbindung mit schwefelsäurehaltigen Tröpfchen gefrorene Partikel. Ab 188K, dem Frostpunkt von Wasser, kondensiert Wasser auf diesen Nukleationskeimen und bildet Eispartikel. Diese Eispartikel bilden die polaren Stratosphärenwolken des Typs II. Temperaturen im polaren Winter unterhalb 180K sind nicht bekannt.

Während also im Frühling, Sommer und Herbst die Gesamtheit aller Reaktionen mit allen Verbindungen ein Gleichgewicht beschreibt, ändert sich diese Situation im Winter vollständig. Durch die abnehmende Intensität des Sonnenlicht verringert sich die Produktion photolytisch gebildeter Verbindungen und die Temperatur. Durch die Temperaturabnahme bilden sich polare Stratosphärenwolken. Wasser kondensiert an den Aerosolpartikeln, somit lösen sich nun wasserlösliche Gasteilchen in den Aerosolpartikeln. Heterogene Reaktionen dominieren jetzt die Stratosphärenchemie. Mit beginnendem polaren Frühling setzt eine Erwärmung und folglich ein Auftauen der Aerosole ein. Dadurch werden zu-

E8: Die durch Licht induzierte Bereitstellung von Hydroxidradikalen aus Eisen-Aquakomplexen kann wie folgt beschrieben werden.



E9: Sulfataerosole der Stratosphäre bestehen zu 40% bis 75% aus H₂SO₄. Der Rest ist Wasser.

E10: Polare Stratosphärenwolken des Typs I bilden sich grob 5K oberhalb des Frostpunktes von Wasser(188K), PSC des Typs II existieren nur unterhalb des Frostpunktes.

erst wasserunlösliche Reaktionsprodukte, die während des polaren Winters gebildet wurden, freigesetzt, die sich dann in der Stratosphäre akkumulieren^{E11}. Nach ca. 40 Tagen im polaren Frühling ist die Temperatur soweit angestiegen, dass auch Wasser und wasserlösliche Komponenten der Aerosole in die Gasphase entlassen werden. Erst jetzt kann sich das chemische Gleichgewicht in den Höhen der Stratosphäre wieder einstellen.

Offensichtlich stellt der Wassermantel um einen festen Kondensationskeim, wie Eisenoxid, den idealen Reaktionsort dar. Aus diesem Grund soll in dieser Arbeit die Wasseradsorption auf verschiedenen Eisenoxiden in einem Temperaturbereich von 140K – 705K untersucht werden. Dies schließt die tiefsten Temperaturen der Tropo- und Stratosphäre von ca. 180K ein. Ziel der Untersuchungen ist es herauszufinden, ob die verschiedenen Eisenoxide ein unterschiedliches Aufwachsen von Wasser erzwingen und ob sich, abhängig von dem verwendeten Eisenoxid, schichtdickenabhängige Strukturen des Wassers erkennen lassen. Ferner soll ermittelt werden, ob und unter welchen Umständen Wassermoleküle dissoziieren. Dabei würde das aus der Dissoziation gewonnene Hydroxylion einen sehr reaktiven Reaktionspartner darstellen. Eine Vielzahl an chemischen Reaktionen würden somit auf der entsprechenden Eisenoxidoberfläche denkbar erscheinen.

E11: Durch polare Stratosphärenströme findet auch im Winter über dem Nordpol, im Gegensatz zum Südpol, eine Durchmischung der Luftschichten statt, so dass sich Reaktionsprodukte des polaren Winters, im wesentlichen ozonzerstörende Stoffe, nicht akkumulieren können.

1.5 Warum Ultrahochvakuum

Der Nachweis, daß eine Reaktion katalysiert abläuft, ist einfach zu führen. Das Verständnis der Reaktionsmechanismen auf atomarer Ebene ist hingegen zum Teil noch nicht vorhanden. Mit den in heutiger Zeit zur Verfügung stehenden spektroskopischen Methoden hat man zwar Werkzeuge zur Aufklärung des Mikrokosmos in die Hand bekommen, jedoch sind die Zusammenhänge in realen Systemen durch ihre hohe Komplexität schwer zu durchdringen. Es ist daher notwendig, die beteiligten Elementarprozesse zu erkennen und im Detail aufzuklären. Im Fall der heterogenen Katalyse zählen dazu insbesondere die Adsorption der Reaktionsgase, deren chemische Reaktionen und die nachfolgende Desorption der Reaktionsprodukte. Deshalb werden diese Fragestellungen an einfachen Modellsystemen untersucht. Darauf versucht am häufigsten die „Oberflächen-Chemie“ Antworten zu geben. Die „Oberflächenforschung“ beschränkt sich weitestgehend auf Metalloberflächen. Nichtleitende Metalloxide führen normalerweise zu störenden Aufladungseffekten und verhindern die besonders oberflächensensitiven, elektronenspektroskopischen Untersuchungen. Ziel ist es daher dünne und hochreine epitaktische Oxidfilme auf Metalleinkristallen zu erzeugen,

um die Anwendung elektronenspektroskopischer Meßtechniken zu ermöglichen ^[21]. Bei Oxidschichtdicken von üblicherweise nur wenigen Nanometern bleibt die Leitfähigkeit des Probensystems hinreichend gewährleistet ^[21, 22].

Um elektronen- und ionenspektroskopische Analysemethoden anwenden zu können, sind Betriebsdrücke von kleiner 10^{-4} mbar notwendig. Bei höherem Druck ist zum einen die mittlere freie Weglänge der Teilchen in der Gasphase zu klein, zum anderen würden die Standzeiten der Heizdrähte einzelner Geräte an der Messapparatur inakzeptabel kurz. Weiterhin ist ein niedriger Umgebungsdruck notwendig, um sowohl die Probenpräparation als auch die nachfolgende Analyse durch Kontamination mit Fremdgasteilchen zu schützen ^{E12}. Allerdings wird schon unter Hochvakuum-Bedingungen (10^{-6} mbar) eine saubere Oberfläche durch Restgasteilchen sofort vollständig besetzt. Unter Berücksichtigung der kinetischen Gastheorie ist n_s , die Anzahl der Teilchen, die auf einer 1 cm^2 große Fläche pro Sekunde aufschlagen, gegeben durch

$$n_s = \frac{1}{4} N_g \bar{v}, \quad (1.1)$$

wobei N_g die Anzahl der Gasmoleküle in 1 cm^3 und \bar{v} mittlere thermische Geschwindigkeit ist. Daraus folgt, dass

$$n_s = N_g \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \approx 2,7 \times 10^{22} \frac{P}{\sqrt{MT}} (\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}) \quad (1.2)$$

ist, mit R = Gaskonstante, T = Temperatur in K, M = Molekulargewicht und p = Gasdruck in mbar. Unter der Annahme, dass $3 \cdot 10^{14}$ Teilchen mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von $M = 28$ bei einer Temperatur von 300 K eine Monolage Teilchen auf einer Fläche von 1 cm^2 bilden, folgt in Gleichung (1.2) eingesetzt

$$n_s \approx 10^6 \cdot p(\text{Monolagen} / \text{Sekunde}). \quad (1.3)$$

Das heißt, dass bei einem Druck von $p = 10^{-6}$ mbar genau so viele Teilchen angeboten werden, dass innerhalb von einer Sekunde auf einer 1 cm^2 großen Probenfläche genau eine Monolage Gasteilchen adsorbiert werden ^{E13}. $1,33 \cdot 10^{-6}$ mbar * 1 s wird auch als 1 Langmuir bezeichnet und hat sich als

E12: Im Idealfall sind die Partialdrücke der Gasarten im UHV im gleichen Mengenverhältnis wie unter Normaldruck verteilt. Abhängig von dem zu untersuchenden Probensystem, können N_2 (nicht an Metallen), O_2 und mit Abstrichen CO_2 im Verhältnis zu Wasser als weniger störend betrachtet werden. Wasser ist sehr reaktiv und wechselwirkt quasi unter allen Bedingungen mit Proben. Durch Ausheizen der UHV-Kammern lässt sich allerdings Wasser nachhaltig beseitigen. Unter diesen UHV-Bedingungen kann man je nach Enddruck bis zu ca. 7 Stunden Zeit haben, bis die reaktiven Gase die Probe geschlossen bedeckt haben (siehe Gleichung (1.1 – 1.3) und **E13**). CO , gleichfalls ein ähnlich reaktives Gas wie Wasser, ist in der Umgebungsluft nicht nennenswert vorhanden. Es kann jedoch, bei Verwendung des falschen Stahls, in solch großen Mengen aus diesem diffundieren, dass ein Kammerdruck von $< 1 \cdot 10^{-9}$ mbar niemals erreicht werden kann. Auch können Sacklöcher innerhalb der Apparatur als eine Art Gedächtnis für eingelassene Gase beschrieben werden. Durch ihre kleinen Pumpquerschnitte können dann Sacklöcher über lange Zeit ihr eingeschlossenes Gas abgeben, und so die Nutzung eines UHV-Systems nur eingeschränkt zulassen. Das Restgasverhalten von UHV-Kammern kann daher recht unterschiedlich sein.

ein Maß für die Begasung etabliert. Wie aus Gleichung (1.3) hervorgeht, bliebe bei einem Gasdruck von 10^{-6} mbar maximal 1 Sekunde für spektroskopische Untersuchungen einer Probe. Erst bei Drücken im Bereich von 10^{-10} mbar, also im Ultrahochvakuum (UHV) bleiben ca. 2 1/2 Stunden Zeit, bis die Oberfläche vollständig kontaminiert ist^[9].

Unter UHV Bedingungen lassen sich die Proben sehr gut reproduzierbar präparieren und spektroskopisch vermessen. Allerdings unterscheiden sich diese Bedingungen stark von den realen Verhältnissen, wo höhere Drücke, Oberflächendefekte, Verunreinigungen u.v.m. vorliegen. Allerdings ist diese Drucklücke (pressure gap)^{E14} für die atmosphärenchemischen Prozesse nicht so groß wie für industrielle Prozesse. Die Drücke für die in dieser Arbeit betrachteten Schichten in der Tropo- und Stratosphäre reichen von 500mbar bis knapp unter 1mbar.

1.6 Aufgabenstellung

Wie bereits in Kapitel 1.1 erläutert, ist das System Eisenoxid/Wasser im Hinblick auf seine Bedeutung in der Erdatmosphäre nur wenig untersucht und bedarf weiterer Forschungsanstrengungen unter verschiedenen Aspekten. In dieser Arbeit werden „*Untersuchung zur Adsorption und Photochemie von Wasser an geordneten Eisenoxid-Filmen als Modellsystem von Elementarprozessen der Atmosphärenchemie an Staubpartikeln*“ durchgeführt. Erste Arbeiten, die die industriellen Aspekte dieses Systems beleuchten, sind bereits am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck Gesellschaft in Berlin durchgeführt worden^[23, 24, 25]. Jedoch sind Infrarot-spektroskopische Untersuchungen unter Berücksichtigung der Aufgabenstellung bisher nicht bekannt. Die Infrarot (IR)-Spektroskopie erlaubt es, über die Schwingungsanregung der adsorbierten Moleküle Rückschlüsse auf die Adsorptionssymmetrie, den Adsorptionort und die Wechselwirkungen der Adsorbate untereinander sowie mit dem Substrat zu ziehen^[26]. In Kombination mit Temperaturdesorptions (TD)-Spektroskopie können so detaillierte Informationen über Aufwuchsverhalten, Schmelz- und Gefrierverhalten von Wasserfilmen sowie chemische Reaktionsspezies, wie Dissoziationsprodukte, ermittelt werden.

E13: Bei dem Adsorptionsmodell von Langmuir (Gleichung 1.1 – 1.3) wird davon ausgegangen, dass die adsorbierenden Teilchen den maximalen Haftkoeffizienten von 1 haben. Diese Annahme lässt sich tatsächlich, wie in **E12** angedeutet, nicht auf jedes Gas anwenden, und ist zusätzlich von der Temperatur abhängig.

E14: Der Nachteil des UHV, begründet durch diese sogenannte „pressure gap“, liegt in der oft fehlenden direkten Übertragungsmöglichkeit der Forschungsergebnisse auf die industrielle Produktion, wo Katalysatoren Drücken von teilweise über 100 bar und mehr ausgesetzt sind.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 LEED-Spektroskopie

Zur Überprüfung der Oberflächenbeschaffenheit wurde in dieser Arbeit LEED eingesetzt. LEED^{E15} nutzt aus, dass auf die Oberfläche beschleunigte Elektronen in den ersten drei Atomlagen der Oberfläche gebeugt und in den Raum über der Oberfläche zurück gestreut werden. Sind auf der Oberfläche periodisch geordnete Strukturen vorhanden, so wird durch die zurückgestreuten Elektronen, abhängig von diesen Oberflächengittern, ein Beugungsmuster erzeugt, welches zum Beispiel durch einen Leuchtschirm aufgenommen werden kann. Eine genauere Analyse der Beugungsreflexe ist durch die Verwendung einer SPA-LEED-Optik^{E16} möglich. Die verschiedenen epitaktisch gewachsenen Eisenoxide unterscheiden sich durch unterschiedliche Gitterstrukturen auf der Oberfläche.

E15: LEED: Low Energy Elektron Defraction: Beugung langsamer Elektronen

E16: SPA-LEED: Spot-Profile-Analysis-LEED

2.1.1 Aufbau einer LEED-Optik

In Abbildung 2.1 ist der Aufbau eines LEED-Systems schematisch dargestellt. Hauptbestandteile sind die Elektronenkanone, das Gittersystem und der Fluoreszenzschirm. Mit Hilfe einer Elektronenkanone wird ein möglichst monoenergetischer und paralleler Elektronenstrahl hergestellt und auf die Probe beschleunigt. Die direkt oder indirekt geheizte Kathode liegt auf einem negativen Potential $-U_B$, welches der Beschleunigungsenergie von normalerweise 20-1000 eV entspricht. Als Elektronenquelle wird im allgemeinen ein LaB₆-Kristall benutzt, der einen Elektronenstrom von ca. 100 bis 300 μ A emittiert. Die durch thermische Emission freigesetzten Elektronen werden durch ein Linsensystem kollimiert und verlassen die Kanone durch das Flugrohr in Richtung Probe, welches, wie die Probe, geerdet ist. Nach dem Auftreffen auf die Probenoberfläche bewegt sich ein Großteil der gestreuten Elektronen in Richtung des Fluoreszenzschirms und muss vor dem Auftreffen ein feinmaschiges Gittersystem passieren.

In dieser Arbeit wird eine 4-Gitter-LEED-Optik verwendet. Das erste Gitter liegt auf Erdpotential, um einen feldfreien Raum von diesem zur Probe zu gewährleisten. Das zweite und dritte Gitter, die auch Repellergitter genannt werden,

dienen als „Hochpassfilter“ und liegen auf negativem Potential, denn sie lassen nur die für das LEED-Experiment relevanten elastisch gestreuten Elektronen passieren. Inelastisch gestreute Elektronen, die einen Energieverlust während des Streuprozesses erleiden, gelangen in der Regel nicht auf den Leuchtschirm. Das vierte Gitter liegt wieder auf Erdpotential, damit die Elektronen bis zum Auftreffen auf dem Schirm einen Raum frei von störenden Feldern durchfliegen können. Der Schirm selber liegt auf ca. 5 keV und sorgt somit dafür, dass die Elektronen, die aufgrund genügend großer kinetischer Energie das Gittersystem durchdrungen haben, auf den Leuchtschirm beschleunigt werden.

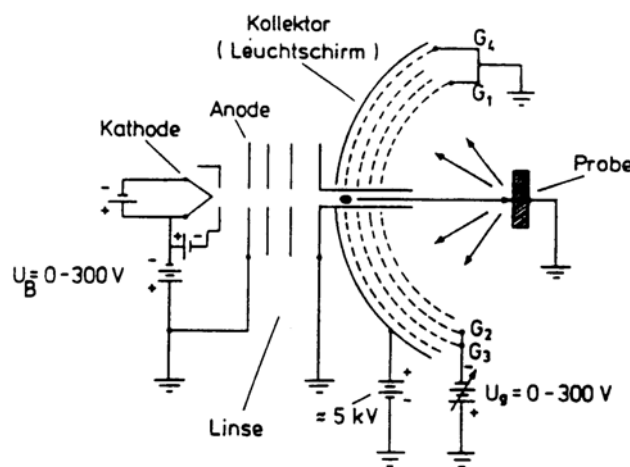


Abbildung 2.1:
Aufbau einer LEED-Optik^[28]

Die Aufschlagstelle der Elektronen auf dem Fluoreszenzschirm leuchtet beim Einschlag hell auf.

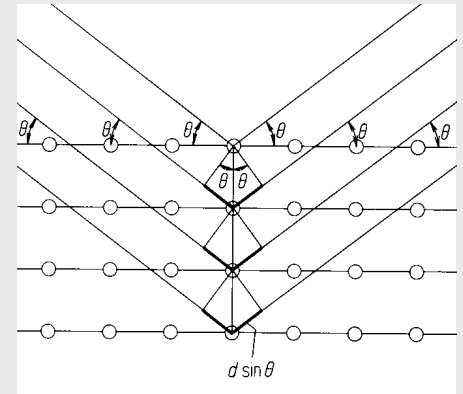
2.1.2 Beugung an der idealen Oberfläche

Die de-Broglie-Wellenlänge für Elektronen von 150 eV beträgt ungefähr 1 Å und liegt damit im Bereich der Gitterkonstanten von Einkristallen, so dass es zu Beugungserscheinungen an ihnen kommen kann. Somit können Beugungsmaxima für elastisch gestreute Elektronen mit der Bragg'schen Gleichung beschrieben werden^[27].

$$n\lambda = 2a \sin \theta \quad (2.1)$$

Das bedeutet, dass bei einem Wellenzug der de-Broglie-Wellenlänge λ , der unter dem Glanzwinkel θ auf einen kristallinen Körper fällt und dessen Netzebenen den Abstand d haben, Beugungsmaxima stets dann durch Interferenz erscheinen, wenn der Gangunterschied zwischen den an den verschiedenen Gitterebenen reflektierten Wellenzügen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge beträgt^{E17}.

E17:
Beugung am Gitter. Dargestellt ist ein Wellenzug, der unter dem Glanzwinkel θ ein- und ausfällt^[27].



Die Entstehung des Beugungsbildes lässt sich mit der Ewald-Konstruktion anschaulich erklären (siehe Abb. 2.2).

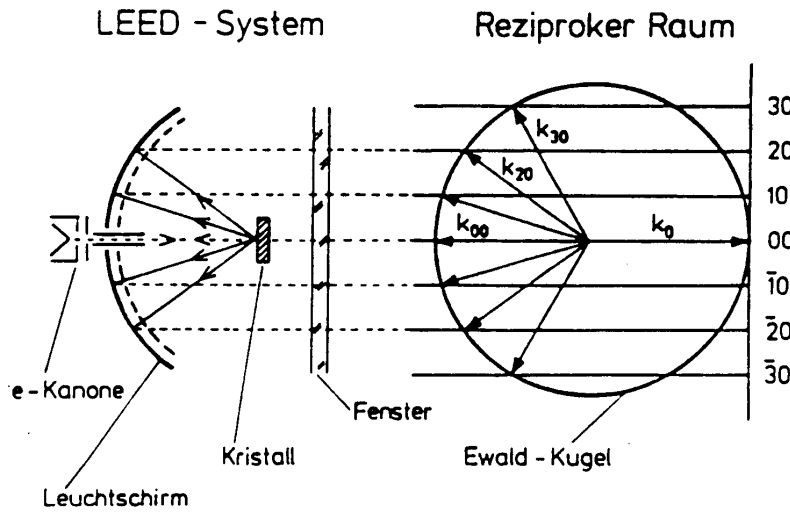


Abbildung 2.2: Ewald-Konstruktion^[28]

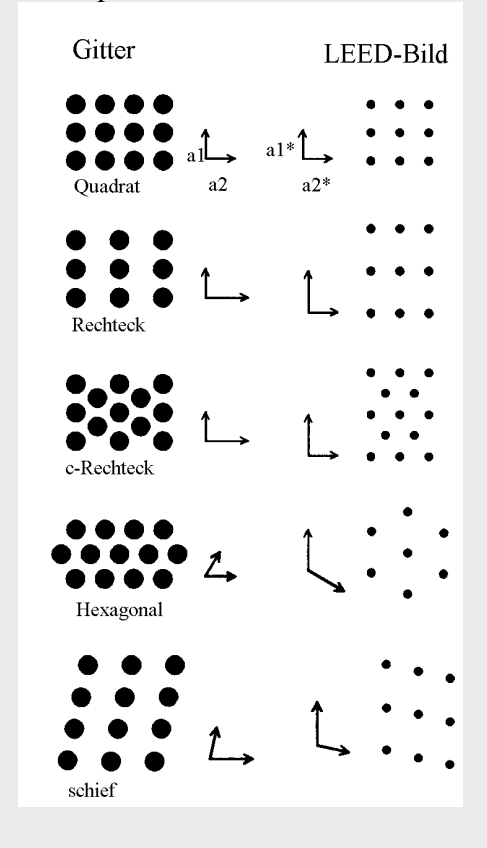
Der Radius der Ewald-Kugel ist der Betrag des Wellenvektors des einfallenden Elektrons $\mathbf{k}_0 = 2\pi/\lambda$ und damit proportional zu \sqrt{E} . Der Wellenvektor \mathbf{k}_0 wird an den Ursprung des reziproken Gitters angetragen und die Ewald-Kugel um seinen Ursprung gelegt. Für den Vektor \mathbf{k}_1 vom Mittelpunkt der Ewald-Kugel zum Durchstoßpunkt der reziproken Gitterstangen mit der Ewald-Kugel ist dann die Laue-Bedingung erfüllt, d.h. der Streuvektor \mathbf{K} ist gleich dem reziproken Gittervektor \mathbf{G} und berechnet sich zu $\mathbf{K} = \mathbf{G} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0$. Es wird deutlich, dass das LEED-Bild eine Projektion des reziproken Gitters der Probenoberfläche ist. Die Einheitsvektoren des reziproken Gitters a_1^* und a_2^* stehen zu den Realraumeinheitsvektoren a_1 und a_2 in der Beziehung

$$a_i \cdot a_j^* = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.2)$$

Das Kronecker-Symbol δ_{ij} ist 0, wenn i ungleich j ist. Für den Fall, dass i gleich j ist, gilt für das Kronecker-Symbol $\delta_{ij} = 1$. Die Werte für i und j können 1 und 2 betragen. Das bedeutet nichts anderes, als dass a_1^* senkrecht auf a_2 und a_2^* senkrecht auf a_1 steht^{[28]E18}.

Mit der Erhöhung der Elektronenenergie E verkleinert sich der Beugungswinkel θ in Gleichung (2.1), wodurch sich die LEED-Reflexe in Richtung (0,0)-Spot bewegen. Zur Interpretation der Beugungsbilder reicht im einfachsten Fall die kinematische Theorie der Beugung. Eine vollständige Interpretation der LEED-Bilder ist nur mit Hilfe der **dynamischen LEED-Analyse** möglich, die die Abhängigkeit der Spot-Intensität von der Elektronenenergie für verschiedene Reflexe untersucht^[29,30].

E18: Oberflächengitter und die korrespondierenden LEED-Bilder



2.2 Thermodesorptionsspektroskopie

Die thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) dient der Untersuchung der Wechselwirkung von Teilchen (Atomen oder Molekülen) mit einer Festkörperoberfläche. Dabei wird ein Teilchen, das auf eine Oberfläche trifft und auf ihr haften bleibt, als Adsorbat, die Oberfläche als Adsorbiv und der Vorgang des Anheftens als Adsorption bezeichnet. In diesem Zusammenhang wird die Stärke der Bindungen der Adsorbate mit dem Adsorbiv unterschieden. Sind die Bindungsenergien kleiner als $\Delta H = 50 \text{ kJ/Mol}$, so spricht man von Physisorption, sind sie größer, spricht man von Chemisorption. Die Wiederablösung der Teilchen von der Oberfläche wird als Desorption bezeichnet und lässt sich zum Beispiel durch Zuführen von thermischer Energie initiieren. Die desorbierten Teilchen werden anschließend aus der Gasphase mit einem Massenspektrometer detektiert. Über die Detektion der desorbierten Teilchen und den dazugehörigen Desorptionsenergien lassen sich sowohl Rückschlüsse auf die Bedeckungsgrade und Bindungsverhältnisse der Teilchen auf der Oberfläche als auch auf Wechselwirkungen der Adsorbate untereinander ziehen.

2.2.1 Die Wigner-Polanyi-Gleichung

Die Methoden zur quantitativen Auswertung von Desorptionsspektren basieren in der Regel auf der Wigner-Polanyi-Gleichung, welche formal die Reaktionskinetik beschreibt.

Daraus ergibt sich für die Desorptionsrate $\frac{dn^{Ad}}{dt}$, also die zeitliche Änderung der Anzahl der auf der Oberfläche adsorbierten Teilchen n^{Ad} , folgender Ausdruck ^[31].

$$-\frac{dn^{Ad}}{dt} = f(n, T) = (n^{Ad})^x k^x(T), \quad (2.3)$$

n^{Ad} ist die momentane Bedeckung, x ist die Reaktionsordnung und $k(T)$ die Geschwindigkeitskonstante, die nach dem Arrhenius-Ansatz als Produkt aus einem Frequenzfaktor ν und der Exponentialfunktion der Aktivierungsenergie wie folgt bestimmt wird.

$$k^x(T) = \nu^x \exp\left(\frac{-E_{Akt,x}^{Des}}{kT}\right) \quad (2.4)$$

Dabei wird die Temperaturabhängigkeit des Frequenzfaktors im Allgemeinen bei der Auswertung vernachlässigt. Durch Einsetzen von (2.3) in (2.4) ergibt sich die Wigner-Polanyi-Gleichung (2.6), welche die Änderung des Bedeckungsgrades der Oberfläche während eines TD-Experiments beschreibt. Sie ist die Grundlage für viele Auswertungsmethoden der TD-Spektroskopie. In diese Gleichung wird noch eine weitere Größe eingeführt, nämlich der Bedeckungsgrad θ . Er gibt das Verhältnis von besetzten Plätzen n^{Ad} zur Gesamtzahl an Adsorptionsplätzen M auf der Oberfläche an (Mehrschichtadsorption sei ausgeschlossen).

$$\Theta = \frac{n^{Ad}}{M} \text{ und } \theta = \frac{n^{Ad} N_A}{M} = \frac{N^{Ad}}{M} \quad (2.5)$$

$$r = -\frac{d\theta}{dt} = \theta^x \nu^x \exp\left(\frac{-E_{Akt,x}^{Des}}{RT}\right) \quad (2.6)$$

Bei einem TD-Experiment wird zunächst ein bestimmter Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Adsorbatteilchen bei einer ausgesuchten Probertemperatur T_0 eingestellt. Anschließend werden durch Erhöhung der Probertemperatur nach einem bestimmten Temperaturprogramm, wobei man üblicherweise die Temperatur linear mit $T = T_0 + \beta t$ ansteigen lässt, die Teilchen desorbiert. Dies führt zu einer Erhöhung des Partialdrucks der Teilchen in der Vakuumapparatur. Ist die Erhöhung des Partialdrucks klein gegenüber der Pumpgeschwindigkeit der Vakuumkammer, so ist der Partialdruck proportional zur Desorptionsrate $\frac{dN^{Ad}}{dt}$. Die Desorptionsrate wird mit einem Massenspektrometer in Form des Ionenstromes I_{QMS} aufgezeichnet und anschließend in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Aus diesem TD-Spektrum lässt sich nun die Gesamtbedeckung N_0^{Ad} bestimmen, unter der Voraussetzung, dass zum Zeitpunkt T_{end} die Fläche frei von Adsorbat ist.

$$N_0^{Ad} = \frac{q}{\beta} \int_{T_0}^{T_{end}} I_{QMS}(T) dT \quad (2.7)$$

Der Faktor q ist abhängig vom verwendeten Massenspektrometer und kann sich auch von Messung zu Messung verändern, da zum einen die Empfindlichkeit der Dynoden des Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) vom Restgas in der Kammer abhängig ist, und zum anderen die SEV-Spannung temporär variieren kann. Daher ist regelmäßiges Kalibrieren der Meßröhre nötig, um die Desorptionsraten in verschiedenen TD-Spektren absolut vergleichen zu können. Die Heizrate β beträgt bei allen Messungen in dieser Arbeit 5K/s. Die hohe Heizrate liegt darin begründet, dass eine Phasenum-

wandlung von amorphem Eis zu kristallinem Eis verhindert werden soll. Bei geringeren Heizraten würden während der Messung Änderungen des Adsorbatsystems eintreten. Die erhaltenen Messungen würden folglich nicht den Ausgangszustand zu Beginn einer Messung beschreiben.

Das Ziel von TD-Experimenten ist die Bestimmung der verschiedenen Adsorptionszustände, der jeweiligen Desorptionsenergien, Frequenzfaktoren und der Desorptionsordnung. Bedingt durch die hohe Heizrate stehen allerdings sehr wenig Messpunkte pro Temperaturintervall zur Verfügung. Adsorbatzustände von Wasser, die nur in einem kleinen Temperaturbereich vollständig desorbieren, lassen sich somit nur schlecht quantitativ auswerten. Ein weiteres Phänomen, das Tailing, erschwert zusätzlich die quantitative Auswertung von den TD-Spektren. Dabei geraten desorbierte Teilchen auf ihrem Weg zum Massenspektrometer in Kontakt mit dem Teilchenzuführungsrohr des Massenspektrometers und adsorbieren dort. In Abhängigkeit vom örtlichen Adsorptions/Desorptiongleichgewicht desorbieren die Teilchen nach einer gewissen Verweilzeit wieder und setzen ihren Weg zum Massenspektrometer fort. Dieser Effekt ist bei großen Bedeckungen der Probe deutlicher ausgeprägt als bei kleinen Bedeckungen. Zuverlässig lassen sich allerdings die Desorptionstemperaturmaxima der verschiedenen Adsorbatzustände des Wassers bestimmen. In grober Näherung und unter der Annahme, dass die Desorptionerscheinungen erster Ordnung zuzuordnen sind, kann dann eine quantitative Auswertung nach Redhead erfolgen.

2.2.2 Desorption erster Ordnung und Auswertung nach Redhead

Die Analyse von TD-Spektren nach Redhead ^[32] beruht auf der Wigner-Polanyi-Gleichung. Bei dieser Methode wird näherungsweise angenommen, dass die Desorptionsparameter bedeckungsunabhängig sind. Man erhält somit aus Gleichung (2.6) die Gleichung

$$\frac{E^{Des}}{RT_{max}^2} = \frac{xv^x}{\beta} \theta_{max}^{x-1} \exp\left(\frac{-E^{Des}}{RT_{max}}\right), \quad (2.8)$$

mit T_{max} : Temperatur des Maximums der Desorptionskurve und θ : Bedeckungsgrad der Oberfläche am Desorptionsmaximum. Weiterhin wird nach Redhead eine Desorption erster Ordnung vorausgesetzt. In diesem Fall desorbieren die Teilchen in derselben Form, in der sie adsorbiert vorliegen, wobei der Bruch der Adsorbat-Substrat-Bindung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Für eine Reaktionsordnung $x=1$

folgt direkt, dass das Desorptionsmaximum bei T_{max} unabhängig von θ_{max} , dafür aber abhängig von β ist. Aus der Überführung der Gleichung (2.8) über den Zwischenschritt von Gleichung (2.9).

$$\frac{E^{Des}}{RT_{max}^2} = \frac{x\nu^{x-1}}{\beta} \theta_{max}^{x-1} \exp\left(\frac{-E^{Des}}{RT_{max}}\right) = \frac{\nu}{\beta} \exp\left(\frac{-E^{Des}}{RT_{max}}\right), \quad (2.9)$$

folgt Gleichung (2.10) in ihre logarithmischen Form

$$\ln\left(\frac{T_{max}^2}{\beta}\right) = \frac{E^{Des}}{RT_{max}} + \ln\left(\frac{E^{Des}}{\nu R}\right). \quad (2.10)$$

Die Temperatur des Desorptionsmaximums verschiebt sich nicht mit verschiedenen Anfangsbedeckungen. Wird E gegen T aufgetragen, mit verschiedenen ν und β , so ergibt dies eine Gerade. Setzt man mit $\nu = 10^{13}$ s einen Schätzwert ein, erlaubt nun die folgende Redhead-Formel eine einfache Berechnung der Aktivierungsenergie für die Desorption erster Ordnung direkt aus der Temperatur des Desorptionsmaximums^[33].

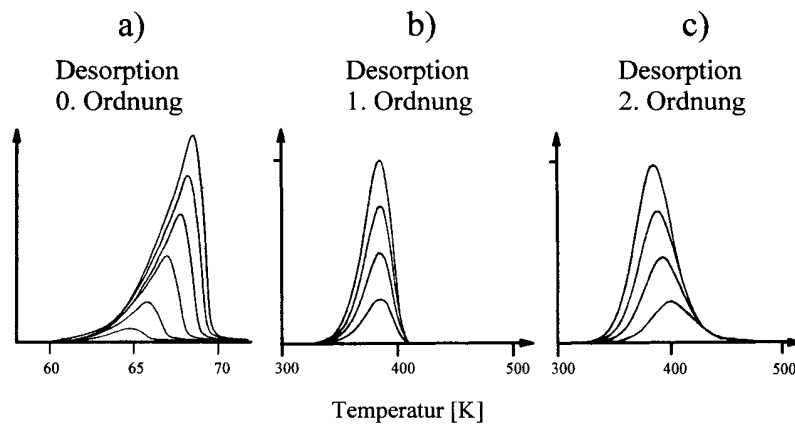
$$E^{Des} = RT_{max} \left(\left(\ln \frac{\nu T_{max}}{\beta} \right) - 3,64 \right) \quad (2.11)$$

Wenn E bereits bekannt ist (z.B. aus einer alternativen Methode), so hat Redhead die Gleichung (2.12) vorgeschlagen, mit der der Frequenzfaktor ν bestimmt werden kann, wobei vorausgesetzt ist, dass $x > 0$ sein muß.

$$\nu^x = \left(\frac{E\beta}{RT_{max} \theta^{x-1}} \right) \exp\left(\frac{E}{RT_{max}}\right) \quad (2.12)$$

2.2.3 Desorption zweiter Ordnung

Wenn bei einer Desorption die Rekombination zweier Adsorbateilchen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, so spricht man von einer Desorption zweiter Ordnung. Dies deutet im allgemeinen auf eine dissoziative Adsorption hin. Charakteristische Eigenschaften einer Desorption zweiter Ordnung sind nahezu spiegelsymmetrische Desorptionsmaxima, deren Maximaltemperatur T_{max} mit steigendem Anfangsbedeckungsgrad θ abnimmt (siehe Abb. 2.3).

**Abbildung 2.3:**

TD-Spektren der Desorption
a) nullter, b) erster und c) zweiter
Ordnung

- a) Experimentelle TD-Spektren für Desorption nullter Ordnung (Xe/Ni(111))^[34]
- b) Berechnete TD-Spektren für Desorption erster Ordnung ($E^{Des} = 104,6 \text{ kJ/mol}$)^[35]
- c) Berechnete TD-Spektren für Desorption zweiter Ordnung ($E^{Des} = 104,6 \text{ kJ/mol}$)^[35]

Wird die Gleichung (2.8) logarithmiert und für $x = 2$ eingesetzt, folgt

$$\frac{E^{Des}}{RT_{max}^2} = \frac{v^2}{\beta} 2\theta_{max}^{2-1} \exp\left(\frac{-E^{Des}}{RT_{max}}\right) \quad (2.13)$$

$$\ln(\theta_0 T_{max}^2) = \frac{E^{Des}}{RT_{max}} + \ln\left(\frac{v^2 R}{\beta E^{Des}}\right). \quad (2.14)$$

Aus Symmetriegründen darf für $2\theta_{max} = \theta_0$ eingesetzt werden. E^{Des} kann durch Auftragung von $\ln(\theta_0 T_{max}^2)$ gegen $1/T_{max}$ aus einem TDS-Datensatz mit unterschiedlichen Anfangsbedeckungsgraden θ_0 ermittelt werden^[34,35,36].

2.2.4 Desorption nullter Ordnung

Von einer Desorption nullter Ordnung spricht man, wenn sich Multilagen ablösen. Die Aktivierungsenergie zur Desorption entspricht der freiwerdenden Kondensationsenergie der Adsorbate. Unter Berücksichtigung einer linearen Heizrate ergibt sich durch Integration der Wigner-Polanyi-Gleichung für $x = 0$

$$\ln\left(\left|\frac{d\theta}{dT}\right|\right) = -\frac{E^{Des}}{RT} + \ln\left(\frac{v^0}{\beta}\right) \quad (2.15)$$

so dass sich E^{Des} und v^0 aus der Auftragung von $\ln(|d\theta/dT|)$ gegen $1/T$ ermitteln lassen. T_{max} ist also abhängig vom Bedeckungsgrad θ (siehe Abb. 2.3)^[36].

Zusätzlich stehen zur quantitativen Auswertung die Variation der Heizrate, Leading Edge und andere Methoden zur Verfügung^[32, 33, 37, 38, 39, 40].

2.2.5 TDS-Geräteparameter

Für die Thermodesorptionsexperimente wurde ausschließlich eine Heizrampe von 5K/sec angewendet. Parallel wurden dabei immer die Massen 1, 2, 4, 16, 17, 18, 20, 28 und 44 aufgenommen, um neben D₂O und Dissoziationsprodukten von Wasser auch Kontaminationen, in erster Linie CO oder N₂ und CO₂, auf der Probe nachzuweisen. Eine Signalaufnahme aller 9 Massen erfolgte alle 0,7 Sekunden.

2.2.6 Isotherme Desorptionsexperimente

Neben der üblichen Methode der konstanten Temperaturerhöhung bei Thermodesorptionsexperimenten zur Bestimmung der verschiedenen Adsorptionsspezies und deren Bindungsenergien steht eine weitere Variante der Thermodesorptionsexperimente zur Verfügung, und zwar die bei konstanter Temperatur. Mit dieser Methode kann das spezifische Temperaturverhalten eines Adsorbats im zeitlichen Verlauf bestimmt werden. Besonders aufschlussreich sind diese Experimente, wenn, wie im Fall von Wasser, zwei oder mehrere nebeneinander vorliegende Adsorbatzustände durch unterschiedliche Desorptionseigenschaften differenzierbar sind. Der Prozess der Phasenumwandlung aus ^[41] bei 160K eines bei 110K aufgewachsenen amorphen Multilageneisfilms zu einem idealen kristallinen Film und dessen anschließende Desorption ist in Abb. 2.4 dargestellt.

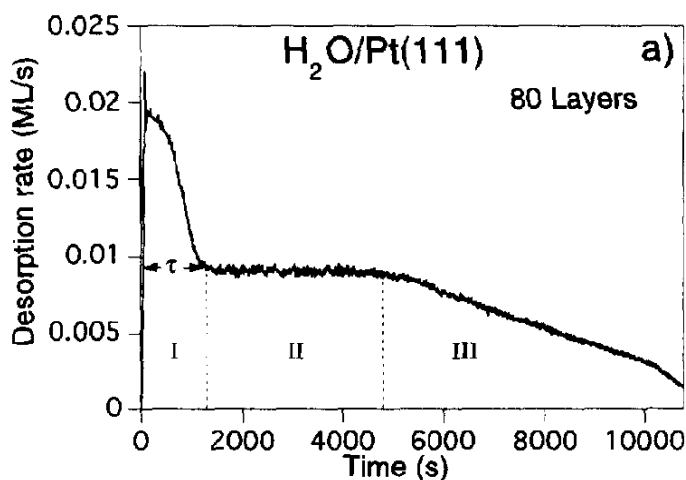


Abbildung 2.4:

Gegen die Zeit aufgetragen ist die isotherme Desorptionsrate bei 146K von einem 80L bei 100K amorph aufgewachsenen Eisfilm auf Platin(111). Zusätzlich eingetragen sind die Bereiche I der Phasenumwandlung, II Desorption von idealem kristallinen Eis, III Desorption von einem nicht mehr geschlossenen, nicht idealen Eis sowie die Phasenumwandlungszeit τ ^[41].

Der Bereich I der Phasenumwandlung und der dafür benötigten Zeit τ , der Bereich II eines idealen kristallinen Eisfilms mit konstanter Desorptionsrate gefolgt vom dem Bereich III

eines nicht mehr geschlossenen idealen Eisfilms, sind dem Spektrum zu entnehmen. Werden unter gleichen Temperaturbedingungen verschieden dicke amorphe Eisfilme einer Phasenumwandlung unterzogen (siehe Abb. 2.5), so kann nach vollzogener Phasenumwandlung anhand des Gefälles der Desorptionseignisse (siehe Abb. 2.4; Bereich II) der Einfluss des Substrates auf den Grad der Kristallisierung deutlich werden^[42].

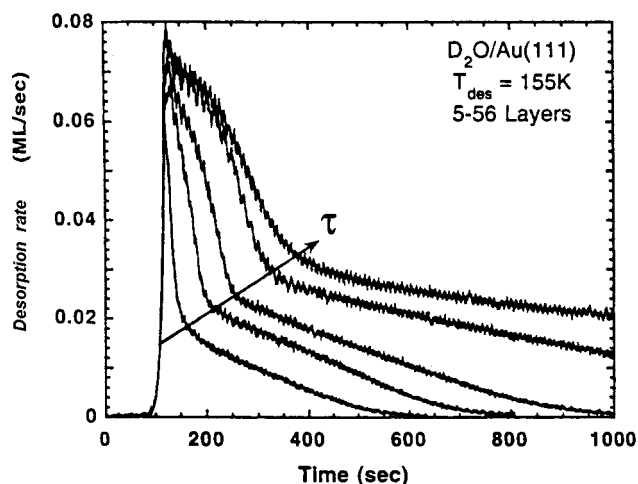


Abbildung 2.5:

Isotherme Desorptionsspektren für verschieden dicke, auf Gold(111) aufgewachsene Eisschichten (D₂O). Eingezeichnet ist die steigende Phasenumwandlungszeit τ in Abhängigkeit zunehmender Bedeckung (5,10, 15, 30 und 56 Lagen)^[42].

Je stärker ein Substrat aufgrund seiner Oberflächeneigenschaften den Kristallisationsprozess stört, desto stärker ist das Gefälle der Desorption im Bereich II, da die Phasenumwandlung nur unvollständig stattfinden kann (siehe Abbildung 2.6).

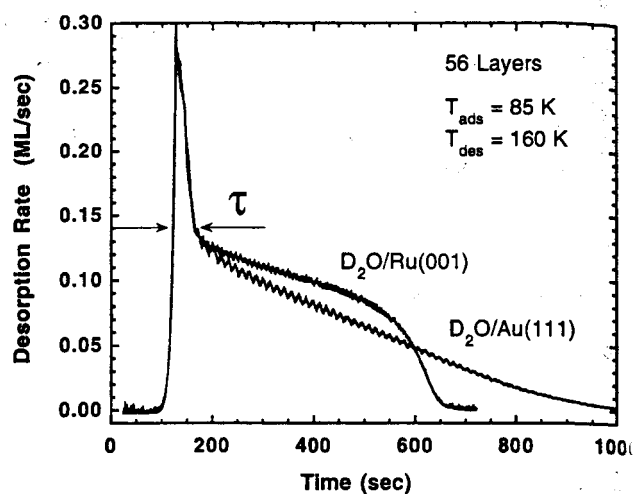


Abbildung 2.6:

Darstellung von isothermen Desorptionsspektren bei 85K auf Ru(001) und Au(111) gewachsenem, amorphem Eis von Smith et al.^[42]. Deutlich zu erkennen ist der Einfluss des Substrats auf den Grad der Kristallisierung. Der auf Ruthenium gewachsene Film hat ein wesentlich schwächeres Gefälle und zeigt damit ein höheres Maß der Kristallisation nach der Phasenumwandlung an.

Damit eine Kristallisation trotz der Gitterstörungen stattfindet, ist eine dickere Eisschicht nötig. Denn der Kristallisation

onsprozess als solches ist für einen dicken Eisfilm nicht substratinduziert, sondern beginnt gleichmäßig verteilt in der ganzen amorphen Eisschicht. Der Abstand der Kristallisationskeime im Eis kann nach der Gleichung (2.16) bestimmt werden^[42].

$$\tau = \tau_{\infty} (1 - e^{-L/L^*}) \quad (2.16)$$

τ ist die Phasenumwandlungszeit eines amorphen Eisfilms der Schichtdicke L . τ_{∞} (substratunabhängige Phasenumwandlung mit konstanter Zeit bei genügend großer Schichtdicke) ist ein Parameter, der den Messwerten angepasst werden muss, wie auch der Abstand der Kristallisationskeime in Lagen L^* durch Anpassung ermittelt wird. In Abbildung 2.7 aus^[42] ist die Anpassung der Gleichung 2.16 an Messwerte dargestellt.

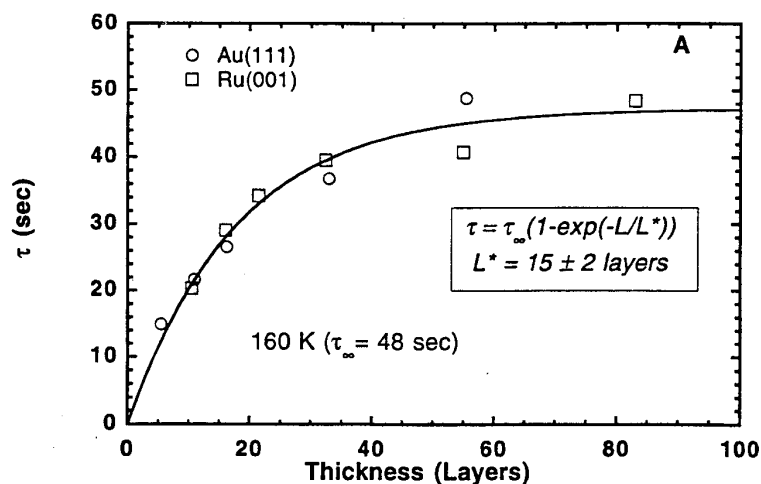


Abbildung 2.7:

Abgebildet ist die Auftragung der Phasenumwandlungszeit τ bei 160K in Abhängigkeit der Schichtdicke von amorphem Eis auf Au(111) und Ru(001). Die schwarze Linie stellt die Anpassung der Gleichung (2.16) an die Messwerte dar. Es wird deutlich, dass die Phasenumwandlung substratunabhängig initialisiert ist (Abbildung aus^[42]).

2.3 IR-Spektroskopie

Aus den IR-Spektren erwartet man einen Aufschluß über die Art der Bindung zwischen adsorbierten Molekülen und Atomen untereinander und mit dem Adsorbiv. Wählt man als Beispiel die Adsorption von Wasser auf Eisenoxid, so unterstützt die IR-Spektroskopie die Beantwortung der Fragen, ob Sauerstoff und/oder Wasserstoff Bindungen zur Probenoberfläche eingehen, ob Wasserstoffbrückenbindungen zum Sauerstoff eines Nachbarwassermoleküls oder zum Sauerstoff im Eisenoxid vorliegen und ob Wasser molekular oder dissoziiert vorliegt. Weiterhin lassen sich bedingt Informationen über die Adsorbatgeometrie und die räumliche Anordnung des Adsorbats auf der Probenoberfläche gewinnen. Die Infrarot-Spektroskopie wird im allgemeinen in Form einer Ab-

sorptionsmessung durchgeführt ^[43]. Licht wird hierbei durch eine Probe geleitet (Transmissionsmethode) oder von einer Probe reflektiert (Reflektionsmethode). Gemessen wird mit der IR-Spektroskopie, ob sich Energie aus der Strahlung auf die Bindung der adsorbierten Moleküle übertragen lässt und ob dabei durch das eingestrahlte elektromagnetischen Feld eine Dipolmomentänderung im Molekül stattfindet. Detektiert wird das Ausmaß der Absorption in Abhängigkeit von der Frequenz des eingestrahlten Infrarotlichts. Zur Oberflächenanalyse auf Metalleinkristallen hat sich die Reflektionsmethode durchgesetzt. Für diese Arbeit wurde ein spezieller Typ dieser Methode, die RAIRS^{E19}, bei der eine einmalige Reflektion eines IR-Strahls stattfindet, angewendet. Voraussetzung für die Anwendung der RAIRS ist das Vorliegen einer planen, möglichst geordneten Oberfläche (muss nicht einkristallin sein), da sonst durch diffuse Streuung an der untersuchten Oberfläche Intensitätsverluste des reflektierten Teils der Strahlung befürchtet werden müssen^{E20 [43, 44, 45, 46, 47, 48]}.

2.3.1 Schwingungsanregung von Adsorbatmolekülen

Adsorbiert ein Molekül aus der Gasphase auf einer Oberfläche, so ist dies im allgemeinen mit einer deutlichen Änderung seines charakteristischen Schwingungsspektrums verbunden. Die Zahl der infrarot-aktiven Schwingungen, die Lage ihrer Frequenzen und die Linienbreiten unterscheiden sich deutlich von dem Gasphasenspektrum. Damit sind nun die Informationen über die Geometrie des Adsorbats, über seine Wechselwirkungen untereinander sowie mit dem Adsorbativ und über die Oberfläche selbst zugänglich. Die Anregung einer Schwingung von Adsorbatmolekülen wird in einem RAIRS-Experiment sowohl von der Dipolwahlregel der IR-Spektroskopie als auch von der Oberflächen-Auswahlregel der Infrarot-Reflektion-Absorption-Spektroskopie^{E21} bestimmt. Die Dipolwahlregel der IR-Spektroskopie lässt sich aus „Fermis goldener Regel“ ableiten. Sie beschreibt den Anregungsmechanismus der Energieübertragung aus dem IR-Licht, d.h. einer elektromagnetischen Welle, auf ein dynamisches Dipolmoment. Für die Dipolstreuung ergeben sich nach Fermi folgende Auswahlregeln^[44]:

1. Nur Schwingungen, bei denen sich das Dipolmoment während der Schwingung ändert (dynamisches Dipolmoment $\neq 0$), können angeregt werden.

E19: RAIRS = Reflection-Absorption-Infrared-Spectroscopy

E20: Eine Variante der RAIRS ist die M-RAIRS. Ein zur Probenoberfläche paralleler Spiegel wird zu Mehrfachreflektion genutzt. Damit verbindet sich die Idee, die Absorption zu erhöhen, um ein besseres Signal / Rauschverhältnis zu bekommen. Berechnungen von Kottke haben jedoch ergeben, dass die optimale Anzahl an Reflektionen nahe bei eins liegt, so dass sich der experimentelle Mehraufwand nicht lohnt^[43, 44, 45, 46, 47, 48].

E21: Infrarot-Reflektion-Absorption-Spektroskopie=IRAS ist die deutsche Übersetzung für RAIRS.

2. Nur Übergänge, bei denen sich die Schwingungsquantenzahl $\nu_{arr} = \nu_i \pm 1$ ändert ($\Delta\nu = \pm 1$), sind anregbar.
3. Auf Metalloberflächen sind nur Schwingungen mit einem dynamischen Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche anregbar, da parallele Dipolmomente von den Bilddipolen des Metalls ausgelöscht werden.

Da das IR-Licht die Wechselwirkung mit dem Dipolmoment des Adsorbats auslöst, ist auch eine Betrachtung des effektiven elektrischen Feldes an der Oberfläche nötig. Daraus können sich bezogen auf die Oberflächen-Auswahlregel zu den bereits bekannten drei Auswahlregeln für die Dipolstreuung weitere Auswahlkriterien ergeben ^[49].

4. Nur parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht erzeugt ein elektrisches Feld, das zur Wechselwirkung mit IR-aktiven Schwingungen geeignet ist.
5. Nur bei streifendem Einfall wird das elektrische Feld groß genug, damit die in 4. vorausgesetzte Bedingung zu meßbaren Signalintensitäten führt.

Diese Bedingungen der RAIRS-Oberflächenauswahlregeln sind auch gültig, wenn die stark reflektierende Metallschicht durch eine schwach absorbierende Adsorbatschicht bzw. durch eine sehr dünne Oxidschicht bedeckt ist (3-Schichtenmodell nach Greenler ^[50]). Demzufolge unterliegen auch epitaktische Eisenoxidfilme auf einer Pt(111)-Oberfläche diesen Auswahlregeln.

2.3.2 Weitere IR-Effekte

Es existieren eine Reihe von IR-Effekten, die Einfluss auf die Schwingungsanregung haben. Das Nachweisen dieser Effekte kann Aufschluss über die inneren und äußeren Adsorbatbindungen geben. Es soll hier nur ein kurzer Überblick über einige Effekte folgen.

Bei der **Bilddipol-Verschiebung** wechselwirkt der schwingende Dipol mit seinem Bilddipol im Metallsubstrat. Dies führt zu einer Frequenzerniedrigung ^[51, 52].

Bei einer **mechanischen Renormalisierung** wird berücksichtigt, dass das Adsorbat eine Bindung mit einer Oberfläche eingeht. Diese Bindung kann mechanisch betrachtet ebenfalls als eine elastische Feder beschrieben werden. Somit führt die

Substrat-Adsorbat-Bindung zu einer Erhöhung der Anregungsfrequenz der inneren Schwingung des Adsorbats.

Chemische Effekte können Verschiebungen zu größeren und kleineren Frequenzen verursachen. So können zum Beispiel beim CO unter anderem Rückbindungen vom Substratmetall in das antibindende $2\pi^*$ -Orbital des COs eine Frequenzerniedrigung der C-O-Bindung (Rotverschiebung) zur Folge haben^[53].

Frequenzverschiebungen können allerdings auch abhängig von der Bedeckung sein. Neben einer Veränderung der Substrat- und Anordnungsgeometrie, werden die dynamische Dipol-Kopplung und die statistische Verschiebung als Ursache genannt^[54, 55, 56].

Die **dynamische Dipol-Kopplung** führt zu einer Blauverschiebung der Adsorbatschwingung. Das effektive elektrische Feld, welches von einem Adsorbatmolekül wahrgenommen wird, wird von benachbarten Adsorbatdipolfeldern modifiziert.

Bei der **statistischen Verschiebung** wird eine Frequenzänderung durch eine Änderung der Elektronendichteverteilung der Substrat-Adsorbatbindung hervorgerufen. Dieser Effekt ist oft bedeckungsabhängig. Zum Beispiel führt eine zunehmende CO-Bedeckung zu einer Konkurrenz um die d-Elektronen des Metalls. Der Elektronenmangel führt zu einer Schwächung der Fähigkeit zur Rückbindung an CO. Folglich verliert das antibindende CO $2\pi^*$ -Orbital seinen Einfluss auf die C-O-Schwingung. In diesem Fall steigt die Frequenz. Es sind jedoch auch Fälle möglich, bei denen es zu einer Rotverschiebung kommt.

Die Linienbreite einer Molekülschwingung wird durch die Absorption gegenüber dem Gasphasenspektrum deutlich erhöht.

Eine **inhomogene Linienverbreiterung** weist auf Oberflächendefekte und Verunreinigungen hin.

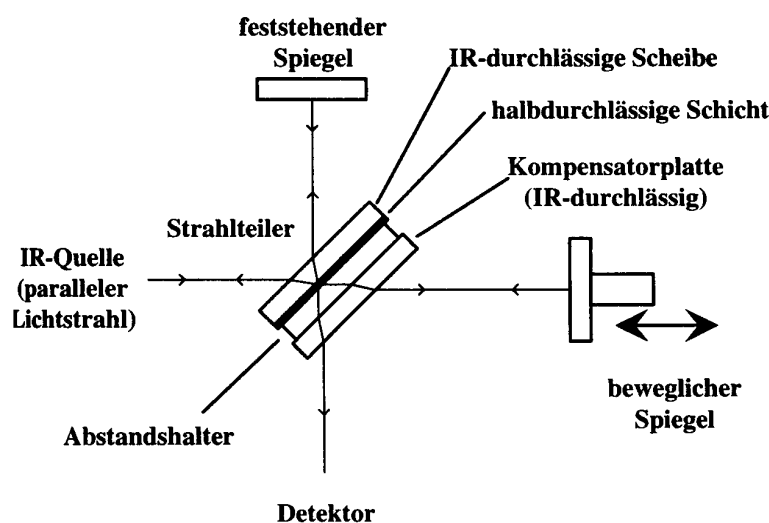
Für **die homogenen Linienverbreiterungen** wird unter anderem die kurze Lebensdauer der thermisch anregbaren Modi, also eine Fluktuation der Besetzungszahlen, verantwortlich gemacht^[57, 58, 59].

Bei einem Spektrum eines Adsorbats sind die Überlagerungen der einzelnen Effekte zu berücksichtigen. Die Beiträge der einzelnen Effekte lassen sich jedoch nur mit großem Aufwand auftrennen.

2.3.3 Die FTIR-Spektroskopie

Man unterscheidet zwei verschiedene Funktionsweisen im Aufbau von Infrarot-Spektrometern. Zum einen gibt es Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer^{E22}, zum anderen dispersive IR-Spektrometer^{E23}.

Zentrales Bauteil eines FTIR-Spektrometers ist das Michelson-Interferometer (siehe Abb. 2.8). Mit diesem Interferometer wird der polychromatische Lichtstrahl in zwei gleiche Teile zerlegt. Ein Teil wird einer Phasenverschiebung unterworfen, um anschließend wieder mit dem anderen Teilstrahl vereinigt zu werden. Wie in Abb. 2.8 zu erkennen ist, wird ein polychromatischer IR-Lichtstrahl auf einen Strahlteiler im Winkel von 45° geleitet. An der halbdurchlässigen Schicht werden 50 % der Strahlung im Winkel von 90° reflektiert und auf einen feststehenden Spiegel im Winkel von 0° gelenkt. An diesem Spiegel wird der Strahl wieder auf den Strahlteiler zurückgeschickt und geteilt. Eine Hälfte wird auf die IR-Quelle abgelenkt, während der andere Teil, also 25% der ursprünglichen Strahlung, den Strahlteiler ohne Ablenkung durchdringt und das Interferometer verläßt. Die anderen 50 % des ursprünglichen Lichtstrahls werden von dem Strahlteiler ohne Reflektion durchgelassen, um ebenfalls im Winkel von 0° auf einen beweglichen Spiegel zu treffen. Dieser Spiegel kann in seiner Position in Richtung Strahlteiler bewegt werden. Die an diesem Spiegel zurückreflektierte Strahlung trifft wieder auf den Strahlteiler, wo er wiederum geteilt wird. Ein Teil transmittiert und verliert sich in der Strahlungsquelle, während die anderen 25 % im Winkel von 90° reflektiert werden und das Interferometer verlassen.



E22: FTIR-Spektrometer: Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer.

E23: Bei den dispersiven Spektrometern wird ein monochromatischer IR-Strahl erzeugt, der anschließend streifend an der Probenoberfläche reflektiert wird. Um ein komplettes Spektrum durchfahren zu können, wird das Licht einer IR-Strahlungsquelle durch einen Monochromator (Gitter- oder Prismensystem) so moduliert, dass unterschiedliche Frequenzen monochromatisches Licht entstehen. Bei der Aufnahme eines Spektrums wird ein Frequenzbereich von monochromatischem Licht an der Probe reflektiert. Dieses Spektrum wird von einem gleichzeitig aufgenommenen Referenzspektrum ohne Probe abgezogen. Das resultierende Spektrum kann anschließend ausgewertet werden. Der prinzipielle Unterschied von einem FTIR-Gerät zu einem dispersiven Gerät ist der Einsatz von polychromatischem Licht. Dieser Strahl wird in einem Michelson-Interferometer einer kontinuierlichen Phasenverschiebung unterworfen (siehe Abb. 2.8). Es handelt sich hierbei um die Detektion der Intensitäten der polychromatischen Strahlung in Abhängigkeit von der Phasenverschiebung. Das erhaltene Interferogramm wird mit Hilfe der Fourier-Transformation in ein Spektrum umgerechnet.

Abbildung 2.8:

Schematische Darstellung eines Strahlteilers im Michelson-Interferometer.

Die beiden Teilstrahlen, die das Interferometer verlassen, vereinigen sich bereits am Strahlteiler wieder. Somit sind nur 50% der ausgesendeten IR-Strahlung für das Experiment nutzbar. Wenn sich die beiden Spiegel im gleichen Abstand zum Strahlteiler befinden, haben die beiden Teilstrahlen zum Zeitpunkt des Austritts aus dem Interferometer den gleichen Weg zurückgelegt und sind dementsprechend in gleicher Phase. Deshalb können sie konstruktiv interferieren. Am Beispiel einer eingestrahnten monochromatischen Welle wird schnell deutlich was passiert, wenn die Spiegelposition verändert wird. Beträgt die Auslenkung des beweglichen Spiegels zum feststehenden Spiegel $\frac{1}{4}$ der Wellenlänge des monochromatischen Strahls, so ist der resultierende Gangunterschied (Retardation) beider Teilstrahlen $\frac{1}{2}$ Wellenlänge, sprich 180° . Es kommt folglich zu destruktiver Interferenz, die die Auslöschung beider Strahlen zur Folge hat. Wird der Spiegel kontinuierlich bewegt, nimmt das Intensitätsverhalten die Form einer Cosinuswelle an. Bei einer Einstrahlung polychromatischen Lichts ergibt sich das gemessene Gesamtsignal aus einer Überlagerung der Interferogramme der einzelnen Frequenzen, also einer Überlagerung von Sinuswellen. Eine gleichzeitige konstruktive Interferenz aller Wellenlängen tritt nur dann auf, wenn keine Auslenkung des beweglichen Spiegels vorliegt und somit der Gangunterschied der beiden Teilstrahlen null ist. Diese Stelle im Interferogramm wird ZPD-Punkt^{E24} genannt. Deutliche Oszillationen der Intensität treten nur noch um diesen Punkt auf (siehe Abb. 2.9).

E24: ZPD: Zero Path Difference

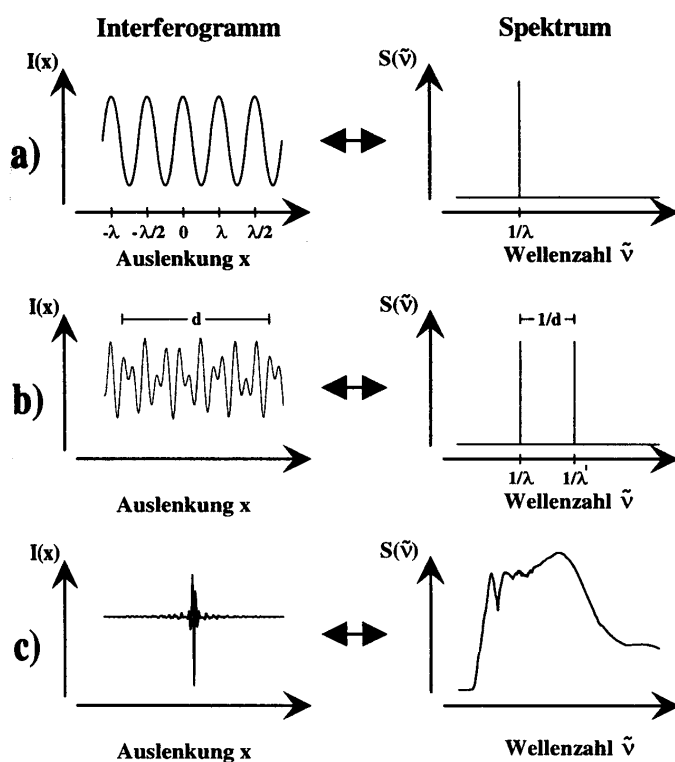


Abbildung 2.9:

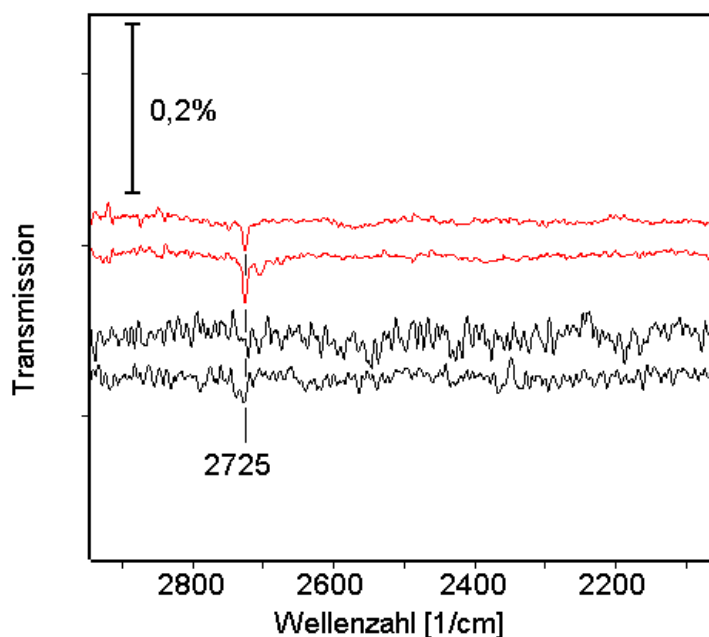
Gegenüberstellung von Interferogramm und dazugehörigem Spektrum für

- eine monochromatische Welle
- zwei verschiedene monochromatische Wellen
- polychromatisches Licht

Bei einer größerer Auslenkung des Spiegels heben sich die Wellentäler und -berge der einzelnen Sinuswellen größtenteils gegenseitig auf. FTIR-Spektrometer haben sich letztendlich gegenüber den dispersiven Spektrometern durchgesetzt^{E25}. Gründe sind der einfachere apparative Aufbau, eine schnellere Spektrenaufnahme und das deutlich bessere Signal-Rausch-Verhältnis.

2.3.4 IR-Geräteparameter

Für die IR-spektroskopischen Untersuchungen in dieser Arbeit standen ein FTIR-Spektrometer vom Typ IFS 66/S und IFS 66V/S der Firma Bruker zur Verfügung. Diese beiden Geräte unterscheiden sich im wesentlichen nur darin, dass das IFS66V/S komplett evakuierbar ist. Um Wasser aus dem Strahlengang des 66/S zu beseitigen, steht nur die ineffektive Methode der Spülung mit wasserfreier Druckluft oder Stickstoff zur Verfügung. Der Strahlengang, das Michelson-Interferometer sowie wesentliche Bestandteile der Elektronik sind bei beiden Geräten gleich. Die Geräte waren standardmäßig mit einem DTGS-Detektor ausgestattet. Ab Februar 2002 stand ein MCT-Detektor zur Verfügung. Der Unterschied der beiden Detektoren in der Empfindlichkeit und im Signal-Rausch-Verhältnis ist in Abb. 2.6 dargestellt.



E25: Obwohl bereits 1949 von P. Fellgett das erste FTIR-Spektrum produziert wurde, konnte erst der Einsatz leistungsstarker Computer den routinemäßigen Gebrauch von FTIR-Spektrometern ermöglichen.

Abbildung 2.10: IRAS-Spektrum von D₂O auf Fe₃O₄, gemessen mit einem MCT Detektor (oben) und einem DTGS-Detektor (unten).

Die typischen Messeinstellungen der IR-Spektrometer bei Verwendung des MCT und DTGS-Detektors sind in Tabelle 1 gegenübergestellt.

Geräteparameter	MCT	DTGS
Spiegelgeschwindigkeit	20kHz	10kHz
Apertur [mm]	4	9
Scanzeit bei 500 Scans	7min	25min
Auflösung [1/cm]	2	2
S/R bei 2730[1/cm]	13,7:1	3,1:1
Strahlteiler	KBr	KBr
Max. Signalintensität	27000	1100
Apodisationsfunktion	Blackman-Harris 3-Term	
Phasenkorrektur nach	Merz	
Spektrenglättung	9 Punkte	

Table 1:

Wesentliche Einstellungen der IR-Spektrometer bei Verwendung unterschiedlicher Detektoren. Das Signal-Rausch-Verhältnis wurde an IR-Spektren eines geschlossenen amorphen Eisfilms auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ bestimmt.

Bei dem MCT-Detektor (Mercury Cadmium Tellurid) handelt es sich um einen sogenannten Quantendetektor.

Der DTGS-Detektor (Deuteriertes Triglycinsulfat) funktioniert nach dem pyroelektrischen Prinzip.

Die Auswertung der IR-Spektren in einem Bereich von 200cm^{-1} kann mit diesem in dieser Arbeit verwendeten Versuchsaufbau zuverlässig erfolgen. Verschiedene Faktoren, wie variierende Füllstandshöhe des Stickstoffs im Kühlfinger, Temperaturunterschied der Probe zum Zeitpunkt der Hintergrundmessung und Probenmessung sowie schwankende Labortemperaturen von bis zu 4°C führen zu einer Grundlinienverschiebung mit steigendem oder fallendem Verlauf. Verstärkt wird dieser Effekt bei Verwendung des durch flüssigen Stickstoff gekühlten MCT-Detektors, der ungleich sensibler auf diese Schwankungen reagiert. Zudem erzeugt das ausgefrorene Wasser auf dem mit flüssigen Stickstoff gekühlten MCT-Detektor starke IR-Signale, die störend auf die Grundlinienstabilität wirken. Daher ist auf allen Spektren eine manuelle lineare Grundlinienkorrektur angewendet worden. Zur Auswertung der Spektren und ihrer Vergleichbarkeit ist diese Grundlinienkorrektur zwingend notwendig. Bei der Anwendung der manuellen Grundlinienkorrektur muß allerdings, kritisch betrachtet, berücksichtigt werden, dass Spektren geringfügig verändert werden können. Schwache Signale mit einer Breite von über 400cm^{-1} sind daher schwerer auszuwerten. Schmale Banden sind von diesem Problem nicht betroffen.

3. Experimentelle Grundlagen

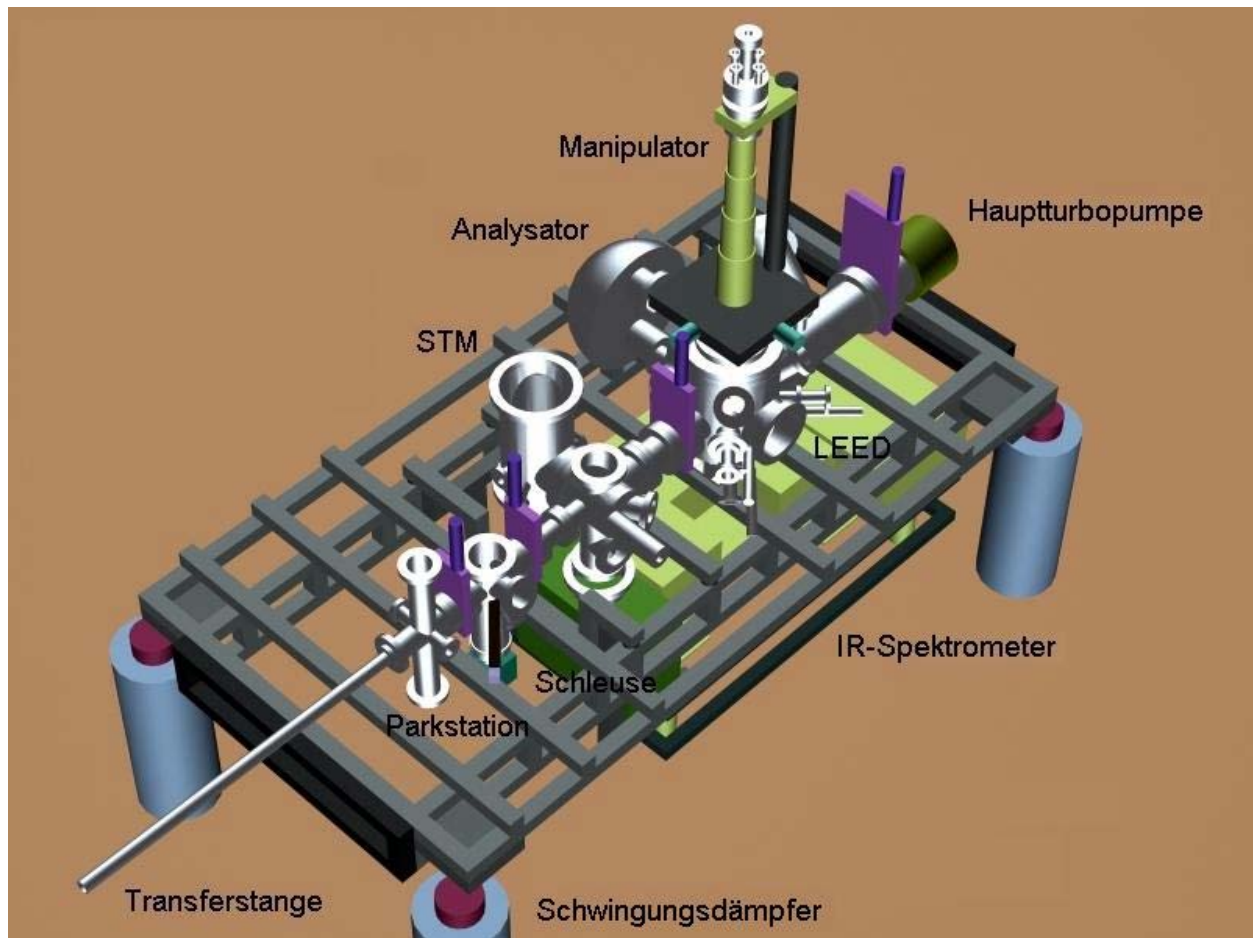
3.1 UHV-Anlagen und Konstruktion

Während dieser Arbeit wurde neben den Experimenten zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Wasser auf den Eisenoxiden, umfangreiche Konstruktions- und Aufbauarbeiten geleistet. So wurde zum einen die für die Experimente genutzte UHV-Anlage mit einem erweiterten Gaseinlasssystem, einer erweiterten Ausstattung für die TDS-Prozeduren und besseren Turbopumpen versehen. Zum anderen wurde eine neue UHV-Kammer für Scanning-Tunneling-Microscopy (STM) und elektronenspektroskopische Untersuchungen entwickelt. Mit dieser STM-Kammer sollen weitere aus dieser Arbeit resultierende Fragestellungen bearbeitet werden. Der Bedarf eines für den Betrieb der STM-Kammer notwendig gewordenen transferierbaren Probenhalters wurde über eine innovative, multifunktionale Neuentwicklung gedeckt. Die Fertigung des Probenhaltersystems erfolgte in den universitätseigenen Werkstätten.

3.1.1 Die STM-Kammer

Das wesentliche analytische Instrument dieser UHV-Kammer ist das STM. Gleichzeitig sollen in dieser Kammer Probenpräparation sowie Untersuchungen unter Verwendung verschiedenster spektroskopischer Methoden realisiert werden können. Unter Einbeziehung aller analytischen Möglichkeiten kann zum einen eine Probe in der STM-Kammer sehr detailliert und ausführlich untersucht werden, zum anderen ist die Vergleichbarkeit der Ergebnisse von Proben aus weiteren Anlagen der Arbeitsgruppe gewährleistet. Alle Spezialitäten der einzelnen UHV-Kammern der Arbeitsgruppe sind ebenfalls an der STM-Kammer vorhanden. Ein UHV-Koffersystem erlaubt des Weiteren den Austausch der Proben zwischen der STM-Kammer und jeder weiteren in der Arbeitsgruppe vorhandenen UHV-Kammer. Durch den Vergleich der Ergebnisse der gleichen Methode von unterschiedlichen Kammern von ein und derselben Probe, können dann Geräte- und Kammereinflüsse eher erkannt und somit Fehlinterpretationen vermieden werden. Daher ist die STM-Kammer mit einer Probenschleuse ausgestattet. Um ein ständiges Ein- und Ausschleusen zu vermeiden, ist ebenfalls eine

Parkstation vorgesehen. Der Probentransfer von der Parkstation über die Schleuse, Verteilerrezipienten und Hauptkammer wird durch eine zahnstangengetriebene Transferstange gewährleistet, wobei die Stange um die Verschiebeachse um 360° gedreht werden kann. Die einzelnen Kammerbereiche können durch Plattenventile voneinander abgetrennt werden, so dass mehrere Arbeiten an der Kammer gleichzeitig durchgeführt werden können (siehe Abb. 3.1).



Obwohl eine Probenschleuse vorgesehen ist, soll die Probenpräparation in der STM-Kammer möglich sein. Dazu ist ein Gassystem, eine Sputter-Gun, ein Elektronenstrahlverdampfer und eine Quarzmikrowaage zur Schichtdickenmessung vorhanden. Um die zu evakuierenden Räume möglichst gering zu halten, wurde ein kombinierter Präparations- und Analytikrezipient gewählt. Dieser Rezipient ist ausgelegt für IRAS, LEED, TDS, XPS, ISS, AES und UPS. Aufgrund der UPS ist dieser Rezipient ferner mit einer internen μ -Metallabschirmung ausgestattet. Für IRAS ist unter dem Rezipienten ein T-Stück mit IR-tauglichen Fenstern montiert. Die Halterung für die Probe in dem Präparations- und Analytikrezipienten ist am Kühlfinger vorgesehen, welcher wieder-

Abbildung 3.1:

STM-Kammer bestehend aus Präparations- und Analysechamber, STM-Rezipient mit Transferrezipient, Schleuse und Parkstation. Als Analysemethoden sind vorgesehen: IRAS, LEED, TDS, AES XPS: X-Ray-Photoelectron-Spectroscopy, ISS: Ion-Scattering-Spectroscopy, und UPS: Ultraviolet-Photoelectron-Spectroscopy

um am Manipulator befestigt ist. Über den Manipulator kann die Probe zu allen Anwendungen in dem Rezipienten ideal positioniert werden. Zum Pumpen ist eine Titansublimationspumpe (TSP), ein Kühlschild für flüssigen Stickstoff und eine 500L Turbomolekularpumpe (TMP) mit vorgeschalteter Scrollpumpe vorgesehen. Um vibrationsfrei pumpen zu können, ist an dem Verteilerrezipienten eine 300L Ionengetterpumpe angeschlossen. Die Schleuse und die Parkstation verfügen jeweils über eine eigene 70L TMP, die über eine gemeinsame Scrollpumpe vorevakuiert werden. Die gesamte Anlage ist zum Schutz vor Vibrationen und Erschütterungen auf Schwingungsabsorbern aufgebaut.

Aufgrund konstruktiver Anforderungen des STMs der Firma OMICRON ist ein direkter Probentransfer über die Transferstange nicht möglich. Daher ist die Probenübergabe indirekt über Wobble-Sticks zu tätigen. Dazu wird der Probenhalter in den Transferrezipienten gefahren. Über den ersten Wobble-Stick wird die Probe von dem Probenhalter abgenommen und in dem STM-Rezipienten in einem Probenkarussell abgestellt. Über einen zweiten Wobble-Stick am STM-Rezipienten wird die Probe von dem Probenkarussell in das STM eingelegt. Diese speziellen Anforderungen an den Probenhalter konnten durch kommerzielle Produkte nicht hinreichend befriedigt werden. Daher wurde entschieden, die Anforderungen mit einer neuen Probenhalterkonstruktion zu erfüllen. Die Beschreibung des neuen Probenhalters folgt weiter unten.

Da die in dieser Arbeit zur Verfügung stehende Zeit für die voraussichtliche Dauer dieses Kammernaufbaus zu kurz war, und unter Berücksichtigung der langen Lieferzeiten für einige für diese STM-Kammer benötigten Komponenten und Bauteile, wurde der Aufbau von anderen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Al-Shamery begonnen.

3.1.2 Der multifunktionale Probenhalter

Um den Bedürfnissen der STM-Kammer gerecht zu werden, wurde ein neuer Probenhalter in Kooperation mit Dipl. Chem. Alexander Winkler während dieser Arbeit entwickelt (siehe Abb. 3.2)^[60]. Gleichzeitig soll der Betrieb dieses Probenhalters auch bei den bereits vorhandenen UHV-Kammern der Arbeitsgruppe ermöglicht werden. Dies bedingt eine Vielzahl von Anforderungen, die der Probenhalter erfüllen muss. Aufgrund des während der Erstellung dieser Arbeit laufenden Patentanmeldeverfahrens für diesen Probenhalter, muss auf eine genauere Beschreibung der Problemstellung und deren Lösung verzichtet werden. Gleichwohl soll eine

Auflistung der Eigenschaften und geprüften Fähigkeiten dieses Probenhalters erfolgen. Der Probenhalter ermöglicht die Aufnahme von Proben bis zu einem Durchmesser von ca. 2cm. Die Probe selbst kann ein Metall, ein Halbleiter, ein Nichtleiter oder ein Pulverpressling sein. Alle Probentypen können mit flüssigem Stickstoff gekühlt und mittels einer integrierten Heizung geheizt werden. Die Temperatur kann durch eine Thermoelementverbindung des Typs K direkt auf der Probe gemessen werden. Die maximal erreichbare Kühltemperatur bei Verwendung von flüssigem Stickstoff, gemessen an der Probe, beträgt 106K.

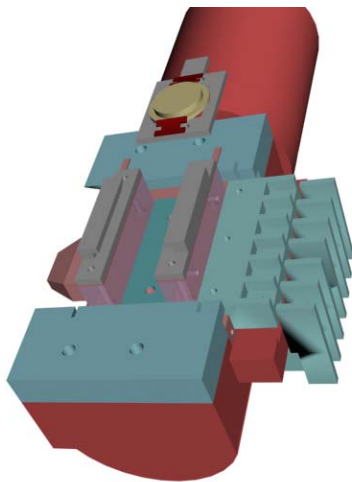


Abbildung 3.2:

Neuer mobiler Probenhalter mit integrierter Heizung und zusätzlich abtrennbarer mobiler Probe.

Nach Heizen auf 273K wird durch anschließendes Kühlen bereits nach ca. 5 Minuten 163K erzielt, nach 10 Minuten 128K und nach 20 Minuten sind wieder 106K erreicht. Zum Heizen stehen eine Widerstandsheizung mittels Heizdraht, Elektronenstoßheizung, Direktstromheizung und Konduktionsheizung zur Verfügung, wobei mit Elektronenstoßheizung Temperaturen von über 1600K erreicht werden können. Dabei kann die Heiz- bzw. Kühlleistung an der Probe durch Variation des Probenabstands geändert werden. Das einfache Aufbauprinzip ermöglicht es, den Probenaufbau ohne Aufwand individuell anzupassen. Bei gleicher Belegung der Kontakte aller Probenhalter können diese innerhalb der UHV-Kammern beliebig ausgetauscht werden, ohne dass dieses zu Umbauten oder zu Leistungsverlusten der Analytik und des Probenaufbaus führt. Die Probe kann zusätzlich auf einer mobilen Probenträgerplatte montiert werden. Diese ist wichtig, wenn die Anforderungen wenig Platz vorsehen, wie dies im STM der Fall ist. Dabei kann die Probenträgerplatte beliebig geformt sein und wurde in diesem Fall den Maßgaben des Lieferanten des verwendeten STMs angepasst. Die Testergebnisse des Probenhalters haben seine geforderte Leistungsfähigkeit bewiesen.

3.1.3 Die verwendete UHV-Kammer

Alle Experimente dieser Arbeit wurden an einer weiteren UHV-Kammer durchgeführt. Zum besseren Verständnis der experimentellen Prozeduren soll diese UHV-Anlage im folgenden kurz beschrieben werden.

Bei dieser Kammer handelt es sich um eine kombinierte Präparations- und Analysenkammer^[61] (siehe Abb. 3.3). Fast alle Präparations- und Analysewerkzeuge sind um den Mittelpunkt eines Kugelrezipienten geordnet. Zur Probenpräparation stehen ein Elektronenstrahlverdampfer, eine Quarzmikrowaage, eine Gasdosiereinheit und eine Sputtergun zur Verfügung. Die drei erstgenannten Geräte liegen alle in einer Ebene mit dem Kammermittelpunkt (Mittelpunktsebene) und sind um diesen Mittelpunkt herum angeordnet. Die Sputtergun hingegen wirkt von schräg oben auf den Kammermittelpunkt, so dass eine bessere Reinigungswirkung mit dem Argonionenstrom auf der Probe erzielt werden kann. Zur Untersuchung der Probe stehen an dieser Kammer eine LEED-Optik, ein Massenspektrometer und ein IR-Spektrometer zur Verfügung. Auch hier sind die beiden erstgenannten auf der Mittelpunktsebene Richtung Mittelpunkt orientiert.

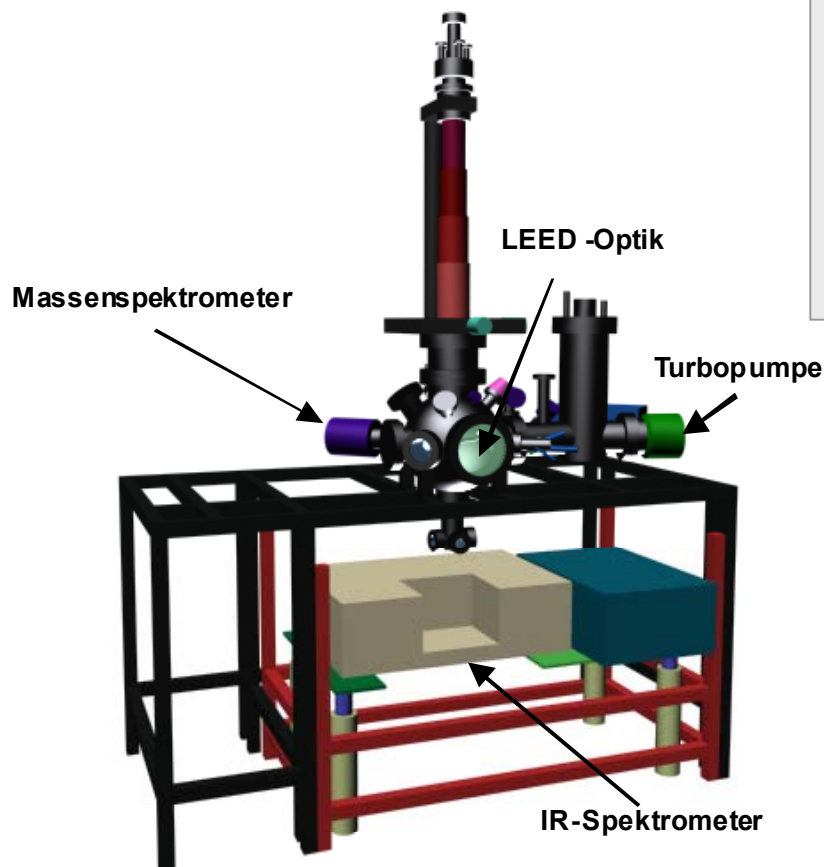


Abbildung 3.3:

Darstellung der verwendeten Präparations- und Analysenkammer mit wesentlichen Komponenten:

LEED-Optik

Massenspektrometer

IR-Spektrometer

Turbomolekularpumpe

Ebenso sind ein DN100CF und ein DN63CF Fenster auf den Probenmittelpunkt orientiert. Für IR-spektroskopische Untersuchungen wurde ein außerhalb der UHV-Kammer befindliches IR-Gerät genutzt. Dazu wurde von unten an die Kammer ein IR-T-Stück angeflanscht (siehe Abb. 3.3 und 3.4). Dieses T-Stück ist mit drei Fenstern ausgestattet, wobei sich zwei Fenster gegenüber liegen.

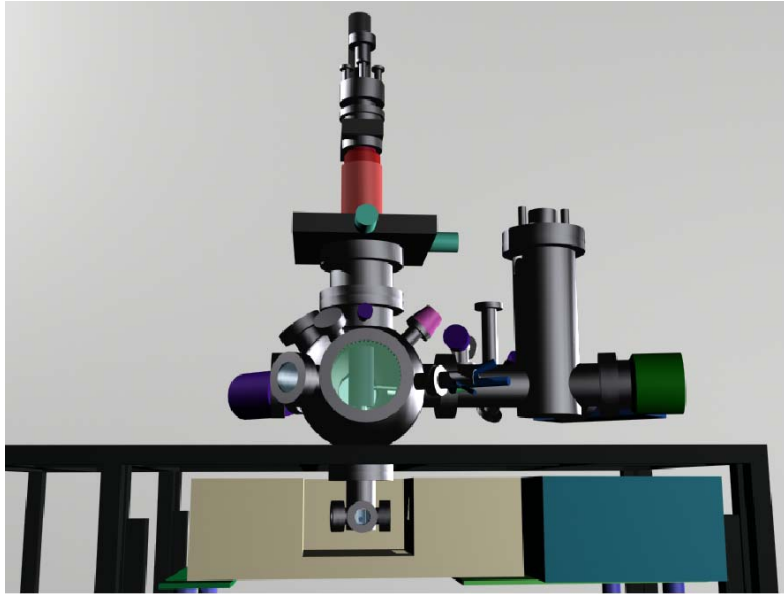


Abbildung 3.4:

Darstellung der verwendeten Präparations- und Analysechamber in Konformation für IR-Spektroskopie. Die Probe ist in das IR-T-Stück gefahren, Das IR-Spektrometer ist hoch gefahren, so dass sein Strahlengang durch die Fenster des IR-T-Stückes geführt werden kann.

Der IR-Strahl des IR-Spektrometers tritt durch eines der sich gegenüberliegenden Fenster in die UHV-Kammer ein, trifft auf die Probe, wird in streifendem Winkel von der Probe reflektiert und tritt anschließend durch das gegenüberliegende Fenster aus der UHV-Kammer aus. Der IR-Strahl wird schließlich in das IR-Spektrometer zur Detektoreinheit geführt (siehe Abb. 3.4 und 3.5).

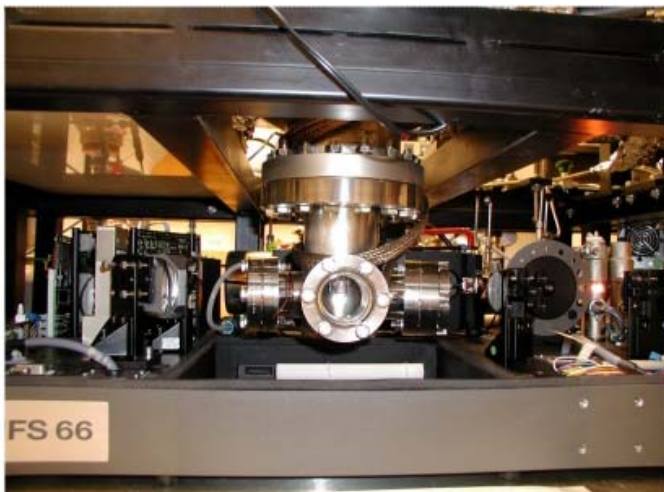


Abbildung 3.5:

Realdarstellung der IR-Spektrometereinheit (ohne Gehäuse), des IR-T-Stückes und der Probe in Messposition.

Bild aus Diplomarbeit von Dipl. Chem. Ansgar Wille

Das dritte Fenster dient dem Einstrahlen einer weiteren Lichtquelle, zum Beispiel eines Lasers, zur gleichzeitigen Anregung einer Probe während einer IR-spektroskopischen Untersuchung. Um die Probe vom Ort der Präparation im Kugelrezipienten in das IR-T-Stück zu transportieren, ist ein Manipulator auf dem Kugelrezipienten angebracht. Zur Ausrichtung der Probe an den entsprechenden Präparations- und Analysegeräten ist auf dem Manipulator eine Drehdurchführung angebracht. Über den sogenannten Kühlfinger ist die Probe mit der Stromdurchführungszelle auf dem Manipulator verbunden. Bei dem Kühlfinger handelt es sich um ein möglichst dünnwandiges Stahlrohr, welches durch den Manipulator in den Kugelrezipienten reicht. Am unteren Ende wird das Stahlrohr mit einem Kupferstück dicht geschlossen. Oben wird ein Flansch an das Stahlrohr angeschweißt. Über diesen Flansch wird der Kühlfinger mit dem Flansch der Drehdurchführung des Manipulators zusammengeschrubt. Ein Loch im Flansch erlaubt es, das Stahlrohr des Kühlfingers mit Kühlmittel zu füllen (in dieser Arbeit wurde ausschließlich flüssiger Stickstoff verwendet).

Die Probe selber ist hängend, also senkrecht auf der Mittelpunktsebene, an Stehern über einen Saphirzylinder ^{E26} an dem Kupferstück angebracht (siehe Abb. 3.6). Durch die Bohrungen des Saphirs werden gleichzeitig alle für die gesamte elektrische Versorgung, wie z.B. Temperaturmessung, Erdung und Heizung, benötigten Drähte geführt. So sind für die Temperaturmessung zwei Thermoelementkabel des Typs K ^{E27} an der Rückseite der Probe punktgeschweißt. Für die Heizung sind zwei weitere Steher in dem Saphir befestigt. Die Position der Steher für die Heizung ist so gewählt, dass ein fein gewickelter Heizdraht, (Wolfram 0,2mm Durchmesser), zwischen den Stehern aufgespannt, dicht hinter der Probe entlang läuft. Alle elektrischen Kabel sind auf der probenabgewandten Seite des Saphirs Capton isoliert und werden vom Saphir kommend hoch zur Drehdurchführung geleitet. Zwischen Drehdurchführung und Kühlfinger befindet sich die Durchführungszelle für die elektrischen Leitungen. Die Heizsteuerung und Temperaturmessung werden von einem geregelten Netzgerät (Firma Bestec) übernommen. Über eine integrierte Temperatursteuereinheit (Eurotherm-2408-PID) ist eine lineare Steuerung einer Heizrampe möglich. Gleichzeitig bietet das Bestec Gerät die Möglichkeit der Elektronenstoßheizung. Der an sich einfache Aufbau von diesem Probenhalter hat neben dem Vorteil des simplen Aufbaus allerdings auch Nachteile. So sind Wartungsarbeiten, Reparaturen und der Probenwechsel immer mit dem Ausbauen des Kühlfingers, also dem Öffnen der UHV-Kammer verbunden.

E26: Durch die Verwendung des Saphirs wird die elektrische Isolierung des Probenaufbaus gegen die UHV-Kammer gewährleistet. Weiterhin nutzt man die besonderen Wärmeleiteigenschaften des Saphirs zum Kühlen aus (im kalten Zustand leitet Saphir die Wärme besser als im warmen Zustand).

E27: Mit Hilfe der Thermoelementverbindung des Typs K können Temperaturen von 70 bis 1500K (-200 bis 1200°C) gemessen werden.



Abbildung 3.6:

Verwendeter Probenaufbau mit Saphir, Stehern und Probe. Bild aus Diplomarbeit von Dipl. Chem. Ansgar Wille

Obwohl durch Entwicklung der Kühlfingerschellen, wie in ^[61] gezeigt, nicht mehr der ganze Manipulator ausgebaut werden muss, ist das Ausheizen der UHV-Kammer und der damit verbundene Zeitaufwand unausweichlich. Um diese Einschränkungen zu umgehen, und um flexiblere Gestaltungsmöglichkeiten des Probenaufbaus bei gleichzeitig integrierter Transferoption zu ermöglichen, bietet sich die Nutzung des im Rahmen dieser Arbeit in Zusammenarbeit mit Dipl. Chem Alexander Winkler entwickelten Probenhalters an (siehe Abb. 3.2). Näheres zu diesem Probenaufbaus kann in ^[60] nachgelesen werden.

Zur Vakuumerzeugung in der UHV-Kammer wurde eine Kombination von verschiedenen Pumpen zum Einsatz gebracht. Hauptpumpe war eine Turbomolekularpumpe (Typ 521, 400L/s Saugleistung) der Firma Pfeiffer Vakuum, der eine Triscrollpumpe (Varian) vorgeschaltet war. Durch die Verwendung dieser Pumpenkombination konnte ein trockenes, also ölfreies, Vakuum erzeugt werden, das nach dem Ausheizen $1,0 \cdot 10^{-10}$ mbar maß. Nach längerem Öffnen der Kammer, so wie dem Einbau neuer Vakuumkomponenten, wird zur Unterstützung der Pumpleistung eine Titansublimationspumpe zugeschaltet ^{[62]E28}. Experimente, bei denen Wasser in die Kammer eingelassen wird, stellen allerdings ein nachhaltiges Problem zur Erzeugung des UHV dar. Denn üblicherweise kann Wasser nur durch Ausheizen aus der Kammer entfernt werden. Übersteigt die eingelassene Menge nicht $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar über einen Zeitraum von maximal einer Stunde, kann durch Füllen des Kühlfingers mit flüssigem Stickstoff die Pumpleistung der Kammer nachhaltig unterstützt werden. Bei gleichzeitiger Verwendung des eingebauten Kühltisches um die TSP kann auf ein Ausheizen der Kammer verzichtet werden. Es hat sich gezeigt, dass die unterstützende Pumpwirkung dieser beiden Kryopumpen ausreicht, um nach der erwähnten extremen Begasung innerhalb von drei Stunden den Kammergesamtdruck wieder auf $5,0 \cdot 10^{-10}$ mbar zu senken. Bei kurzer Begasung mit Wasser (1 sec bei $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar) wird bereits nach weniger als einer

E28: Neue Metallbauteile haben in ihrem Atomgitter beachtliche Mengen an Wasserstoff gespeichert. Im Vakuum diffundiert der Wasserstoff nach und nach aus dem Metall heraus. Dieses leichte Gas lässt sich wegen der hohen Teilchengeschwindigkeit sehr schwer durch Turbopumpen entfernen. Die Pumpwirkung der TSP beruht auf dem Verdampfen von Titan, welches sich dann mit Wasserstoff verbindet und als festes Material abgeschieden wird^[62].

Stunde wieder ein Betriebsdruck von $5,0 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht. Im Ruhezustand wird durch Kühlen mit flüssigem Stickstoff ein Enddruck von unter $5,5 \cdot 10^{-11}$ mbar erzielt.

Überwiegend sind bei den Experimenten Sauerstoff und deuteriertes Wasser (D_2O) in die UHV-Kammer eingelassen worden. Dazu wurde ein aufwendiges Gassystem mit verschiedenen Einlässen und Bypässen genutzt, welches letztendlich über den Gasdoser mit der UHV-Kammer verbunden ist. Obwohl das Gassystem mit einem eigenen Turbopumpstand ausgerüstet ist, hat die Verwendung von D_2O und O_2 im gleichen Gassystem zur Kontamination des jeweils anderen Gases geführt. Daher wurde der Wassereinlass von dem Gassystem separiert und an dem Y-förmigen Pumpenrezipienten angebracht. Sowohl über den Gasdoser als auch über die Zuleitung an dem Y-Stück wurden ausschließlich Hintergrundbegasungen durchgeführt.

3.2 Verwendete Chemikalien

Als Substrat wird ein Platin(111)-Einkristall der Firma Ma-teck GmbH verwendet. Eisen wurde über einen Verdampferofen auf den PT(111)-Kristall aufgedampft und oxidiert. Der Eisendraht des Verdampfers ist von der Fa. GOODFELLOW geliefert worden und weist eine Reinheit von 99,999 % auf. Vor dem Einbau wurde der Eisendraht noch in konzentrierter Salzsäure gereinigt. Alle verwendeten Gase der Fa. MESSER-GRIESHEIM in Hochdruckgasflaschen (200bar) haben eine Reinheit von mindestens 99,998 %. Auf das verwendete Wasser (D_2O) der Firma Merk (Reinheit 99,95%) wurden 3 Zyklen Einfrieren, Abpumpen und Auftauen zur Reinigung von Atmosphäregasen angewendet. Die Flüssigkeit wurde über ihren Dampfdruck bei Zimmertemperatur als Gas über ein Dosierventil in die Kammer eingelassen. Es wurde bei einem Wasserpartialdruck von maximal $1,5 \cdot 10^{-5}$ mbar gearbeitet.

3.3 Der Platineinkristall

Zur spektroskopischen Untersuchung der Eisenoxide muss Platin als Einkristall vorliegen. Wie bereits der Natur der Eisenoxide zu entnehmen ist, gestaltet sich das Herstellen von hochreinen, einkristallinen Oxiden als sehr schwierig. Manche der untersuchten Oberflächen, wie die von $FeO(111)$, sind Madelung- instabil. Allerdings können diese sogenannten polaren Flächen unter gewissen Umständen als dünne Filme oder microfacettierte Oberfläche, wie beim

Fe_2O_3 biphase, trotzdem stabil sein. Zudem müssen die Oxidoberflächen optisch poliert und einheitlich orientiert sein. Hinzu kommt, dass das elektrostatische Aufladen, zum Beispiel durch elektronenspektroskopische Messverfahren wie LEED und AES verhindert werden muss. Die Oxide müssen also den elektrischen Strom „leiten“, was nicht deren Natur ist. Diese Probleme lassen sich durch epitaktisches Züchten von dünnen Einkristalloxidfilmen auf metallischen Einkristallen lösen. Sind die Oxidschichten auf dem Trägermetall sehr dünn, reichen ihre isolierenden Eigenschaften nicht aus, um den Stromfluss, zum Beispiel von den Elektronenstrahlen der LEED-Optik, über dieses Metall zu verhindern. Die Elektronen können die Oxidschicht passieren und das Substrat (Metalleinkristall) als Stromleiter nutzen.

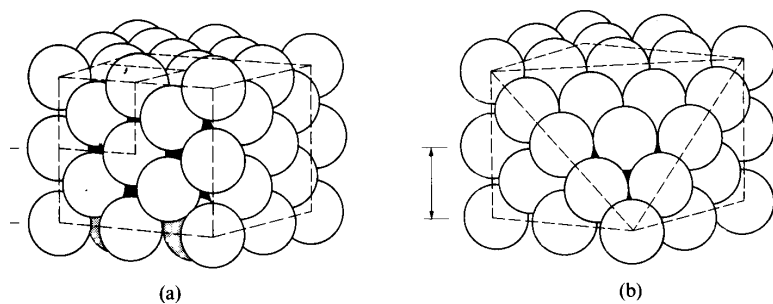


Abbildung 3.7

Kubisch-flächenzentrierte Kugelpackung

- a) Kubischer Raumausschnitt mit Elementarzelle oben links angedeutet
- b) Gleicher Raumausschnitt mit 111-Schnittfläche

Der in dieser Arbeit verwendete optisch polierte Platineinkristall(111) (siehe Abbildung 3.7) zeichnet sich gegenüber anderen Metallen durch einige besondere Eigenschaften aus. Platin ist im Verhältnis zu anderen Metallen relativ weich, so dass es ohne größeren Aufwand mechanisch bearbeitet werden kann. Trotz der relativen Weichheit ist Platin mit seinem hohen Schmelzpunkt von 2042K (1769°C) für Hochtemperaturexperimente (über 1000K) gut geeignet. Weiterhin ist Platin sehr reaktionsträge. Trotzdem lassen sich viele Atomsorten an ihm adsorbieren, jedoch ohne dass dabei irreversible Bindungen oder Strukturen gebildet werden. Es lassen sich also sämtliche Adsorbate wieder rückstandslos entfernen. Die durch Experimente entstandenen Oberflächenverletzungen lassen sich durch Heizen auf über 1300K wieder beseitigen. Nach einem erfolgten Experiment lässt sich die optisch polierte Pt-Oberfläche wieder zurückgewinnen und in einem neuen Experiment einsetzen. Um eine sehr glatte und dichte Oberfläche zu erhalten, ist der Platineinkristall in der Orientierung (111) geschnitten (siehe Abb. 3.7). Die Gitterkonstante des Pt(111) beträgt $2,77\text{\AA}$. Auf dem so präparierten Substrat lassen sich erfolgreich Eisenoxidfilme produzieren.

3.4 Die Eisenoxide

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Eisenoxiden handelt es sich um Eisen(II)- und Eisen(III)-Verbindungen (d^6 , d^5)^[63]. Eisen bildet 3 Oxide, das Eisen(II)-Oxid FeO, das Eisen(III)-Oxid Fe₂O₃ und das Eisen(II, III)-Oxid Fe₃O₄. Unter normalen Bedingungen kommt das **Eisen(II)-Oxid FeO** nicht in reinem Zustand vor. Oxidiert man Eisen mit Sauerstoff oberhalb von 560°C, so erhält man ein schwarzes Produkt Fe_{1-x}O, das „Wüstit-Phase“ genannt wird und bei 1368°C schmilzt. Unterhalb von 560°C wird Eisen zu Fe₃O₄ oxidiert. Die Wüstit-Phase weist einen geringen Unterschuss an Eisen gegenüber dem formalen FeO auf (die normale Zusammensetzung ist Fe_{0,90}O bis Fe_{0,95}O). FeO ist nur oberhalb von 560°C stabil, unterhalb dieser Temperatur disproportioniert es leicht in Fe und Fe₃O₄ (siehe weiter unten Phasendiagramm Abb. 3.26). Man kann FeO bei Raumtemperatur nur durch Abschrecken der Hochtemperaturprodukte als metastabiles Oxid gewinnen. Die Struktur des idealen stöchiometrischen FeO entspricht einer kubisch dichtesten Packung der Sauerstoffionen mit den Eisenionen in allen oktaedrischen Lücken (NaCl-Struktur). Tauscht man in dem FeO drei Fe²⁺-Ionen durch zwei Fe³⁺-Ionen und verteilt sie statistisch auf die Oktaeder- und Tetraederlücken, erhält man die γ -Struktur des Fe₂O₃. Nimmt man diesen Austausch nur mit $\frac{3}{4}$ der Eisenionen vor, ergibt sich Fe₃O₄. Die Tendenz aller drei Oxide FeO, Fe₂O₃ und Fe₃O₄ zu nichtstöchiometrischer Zusammensetzung ist auf die sehr nahe Verwandtschaft ihrer Strukturen zurückzuführen.

Das **Eisen(III)-Oxid Fe₂O₃** kommt in der Natur in verschiedenen Formen vor (Eisenerze wie Roteisenstein, Hämatit und Magnetit). Es entsteht unter anderem durch das Entwässern von Eisen(III)-Hydroxid oberhalb 200°C. Neben der ferromagnetischen γ -Form liegt Fe₂O₃ in der α -Form vor, wobei die γ -Form des Fe₂O₃ durch vorsichtiges Oxidieren aus Fe₃O₄ hervorgeht. Die γ -Form des Fe₂O₃ geht beim Erhitzen über 300°C und unter Sauerstoffdruck in die normale, beständige und paramagnetische rhomboedrische α -Form über (Korundstruktur), wobei Sauerstoff hexagonal-dichtest gepackt mit Eisen in $\frac{2}{3}$ der Oktaederlücken vorliegt. Beim Erhitzen auf über 1000°C im Vakuum geht die α -Form unter Sauerstoffabspaltung in Fe₃O₄ (Fe₂O₃·FeO) über.

In der Natur findet sich das **Eisen(II, III)-Oxid Fe₃O₄** als schwarzes Magnetit wieder und ist das beständigste Oxid des Eisens. Der Sauerstoff ist kubisch-dichtest gepackt, die eine Hälfte der Fe(III)-Ionen siedelt sich in den Oktaeder-

die andere in den Tetraederlücken an; Fe(II)-Ionen sind in den Oktaederlücken der Sauerstoffstruktur gepackt. Diese Struktur wird auch inverse Spinell-Struktur genannt^[63].

Wie bereits erwähnt, neigen die Eisenoxide bei entsprechender Behandlung zur Bildung von Mischoxiden. Das kann bedeuten, dass das gesamte Oxid ein Mischkristall ist oder dass nur auf der Oberfläche eines Eisenoxideinkristalls Mischoxidbildung stattfindet. Letzteres ist dann der Fall, wenn es auf der Oberfläche zu Spannungen (thermischen, elektronischen oder mechanischen Spannungen) kommt. Durch Bildung von Mischoxidphasen auf der Oberfläche kann dann den Spannungen ausgewichen werden.

3.5 Probenpräparation

3.5.1 Präparation des Platineinkristalls

Ein neuer Platinkristall wird vor Beginn eines Experiments einem Reinigungsprozess in der UHV-Kammer unterzogen. Dazu wird der Platin 15 Minuten mit Argon „gesputtert“. Der Argongasdruck in der Kammer wird auf $4,0 \cdot 10^{-6}$ mbar und die Ionisierungsenergie wird auf 3 keV bei 5 μ A Emissionsstrom eingestellt. Anschließend wird der Kristall zum „Ausheilen“ auf 1300 K geheizt, wobei eine Heizrate von 5 K/s eingestellt ist. Nach einem Heizvorgang von 10 Minuten wird der Heizvorgang bei einer Temperatur von 1300 K gestoppt, und die Probe kann abkühlen. Im Anschluss folgen ca. 20 Sputter- und Heizzyklen, wobei jeweils nur 10 Minuten bei 1000 keV gesputtert und der Heizvorgang sofort bei Erreichen der Zieltemperatur von 1300 K beendet wird.

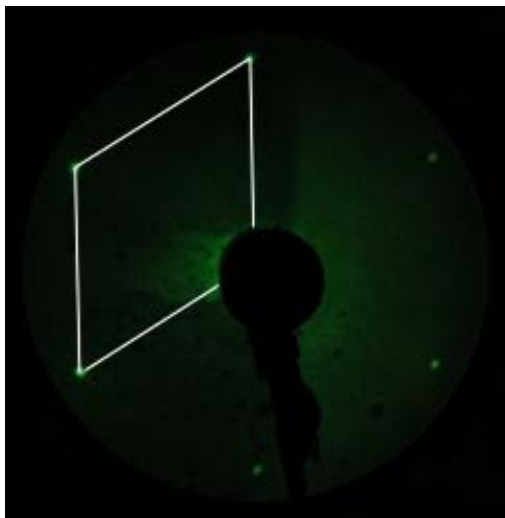
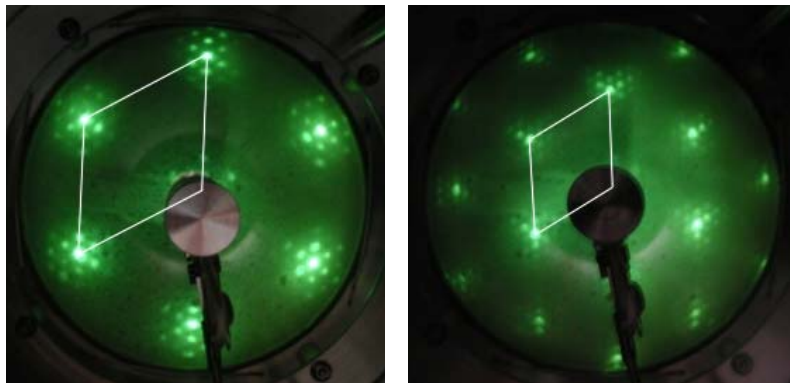


Abbildung 3.8:
Charakteristisches Pt(111)-LEED-Bild mit Einheitszelle im reziproken Raum (helle Linie), 60eV.

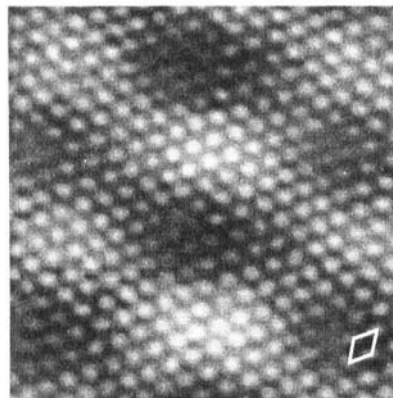
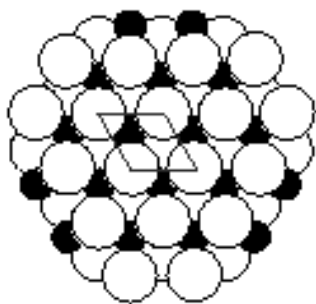
Die Reinigungsprozedur ist beendet, wenn die Reinheit der Platinoberfläche mit LEED und AES festgestellt ist. Das ist der Fall, wenn das LEED-Bild regelmäßige scharfe, für die Pt(111)-Oberfläche charakteristische Reflexe zeigt (siehe Abb. 3.8). Die bei der Eisenoxidfilmproduktion benötigten Temperaturen können das Interkalieren von Eisenatomen in das Platingitter fördern. Der Platinkristall ist folglich mit Eisen kontaminiert. Bei Vernachlässigung der Eisenkontamination können im späteren Verlauf von Experimenten notwendig gewordene Reinigungsprozeduren durch Verzicht auf das Sputtern verkürzt werden. So ist dann zum Entfernen eines Eisenoxidfilms eine Temperatur von 1300K für fünf Minuten ausreichend. Allerdings setzt diese schnelle Reinigung voraus, dass auf der gereinigten Platinoberfläche erneut nur Eisenoxidfilme präpariert werden. Andernfalls können aufgrund der Eisenkontamination die Ergebnisse anderer Experimente verfälscht werden. Lässt sich über aufwendige Sputter- /Ausheilzyklen das Eisen nicht wieder entfernen, ist der Platineinkristall auszutauschen.

3.5.2 Präparation des FeO(111)

Zur FeO-Filmbildung wird auf den gereinigten Platinkristall in der evakuierten UHV-Kammer mit Hilfe des Elektronenstrahlverdampfers und der Quarzmikrowaage eine Atomlage Eisen (ca. 60 Sekunden mit einem Strom von 7,6A und 2000V Hochspannung) thermisch aufgedampft. Im nachfolgend aufgenommenen LEED-Bild konnten die Pt(111)-Reflexe nicht mehr ausgemacht werden. Anschließend wurde mit einer Heizrate von 5K/s bis 1023K in einer Sauerstoffatmosphäre von $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar geheizt. Nach dem Abkühlen der Probe zeigte sich das charakteristische Spotmuster für FeO(111) in der LEED-Optik (siehe Abb 3.9), das durch die Überlagerung von dem Pt(111)-Gitter und dem etwas größeren FeO-Gitter entsteht. Das korrespondierende STM-Bild aus ^[64] und Oberflächenstrukturmodell ist in Abb. 3.10 dargestellt.

**Abbildung 3.9:**

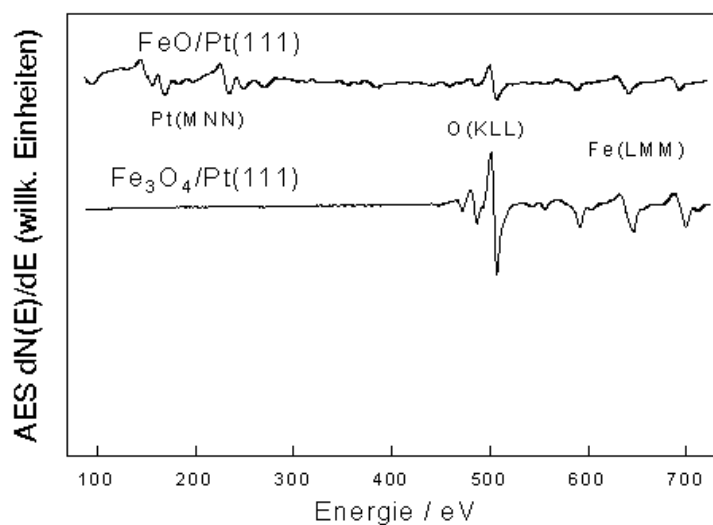
Charakteristisches LEED-Bild eines FeO(111)-Films auf Platin(111) bei 60 eV (links) und 175 eV (rechts).

**Abbildung 3.10:**

STM-Bild von FeO(111) auf Pt(111) aus [64] und die entsprechende Oberflächenstruktur. Große Kreise: Sauerstoff, kleine schwarze Kreise: Eisen.

Weiterhin ist in Abb. 3.11 das Auger-Spektrum von FeO und Fe₃O₄ aus [24] dargestellt. Da die AES^{E29} in erster Linie zur Unterscheidung von Elementen dient, lassen sich Unterschiede zwischen den verschiedenen Oxiden nur anhand von Differenzen der Signalintensitäten der beteiligten Atomsorten feststellen (bei allen Eisenoxiden sind schließlich die gleichen Atomsorten beteiligt) [65, 66, 67].

E29: AES: Auger-Elektronen-Spektroskopie^[67, 68, 69].

**Abbildung 3.11:**

AE-Spektren von Eisenoxid-Filmen aus [24].

Es können höchstens grobe Aussagen über die Massenverhältnisse, aber nicht über die Struktur gemacht werden^[68]. Für Multilagenfilme hängt das Intensitätsverhältnis der Peaks sehr stark von der Häufigkeit der Messung ab, weil die Filme durch die 3kV-Elektronen zerstört werden. Damit kann das Verhältnis nicht mehr reproduzierbar bestimmt werden, und eine Unterscheidung der verschiedenen Multilagenfilme ist mit der AES kaum möglich. Aus den LEED-Bildern sind noch weitere Informationen über den FeO-Film zu entnehmen. Deutlich sind die unterschiedlichen Größen der Einheitszellen zwischen dem Monolagenfilm von FeO(111) und dem Multilagenfilmen von Fe₃O₄(111) und Fe₂O₃biphase zu erkennen (siehe Abb. 3.9, 3.17 und 3.22). Die kristallographischen Daten von FeO und Fe₃O₄ für die Darstellung in Abb. 3.10 und 3.17 stammen von R.W.G. Wyckoff^[69]. Dabei stellen die kleinen schwarzen Kreise die Eisenionen und die großen weißen Kreise die Sauerstoffionen dar. Die Einheitszellen sind sowohl im LEED-Bild im reziproken Raum als auch in den Modellen im Realraum eingezeichnet. Die Satellitenstruktur beim Monolagenfilm wird durch die Überlagerung zwischen der FeO-Monolage und dem Pt-Substrat hervorgerufen (Koinzidenz-Struktur), da der zwischenatomare Abstand der Monolage (3,14 Å) 13 % größer ist als vom Pt-Substrat (2,77 Å). FeO(111) läßt sich als substratstabilisierte Doppellage beschreiben, die gegenüber dem Platingitter um 0,6° rotiert ist^[70, 71, 72]. Die Gitterkonstante ist mit 3,09Å leicht vergrößert gegenüber der vom Festkörper-Oxid mit 3,04Å^[73].

Um Auskunft über die Stabilität des FeO-Films zu erlangen, wurde von D. Zscherpel ein geschlossener FeO-Film einem TDS-Experiment unterzogen^[24].

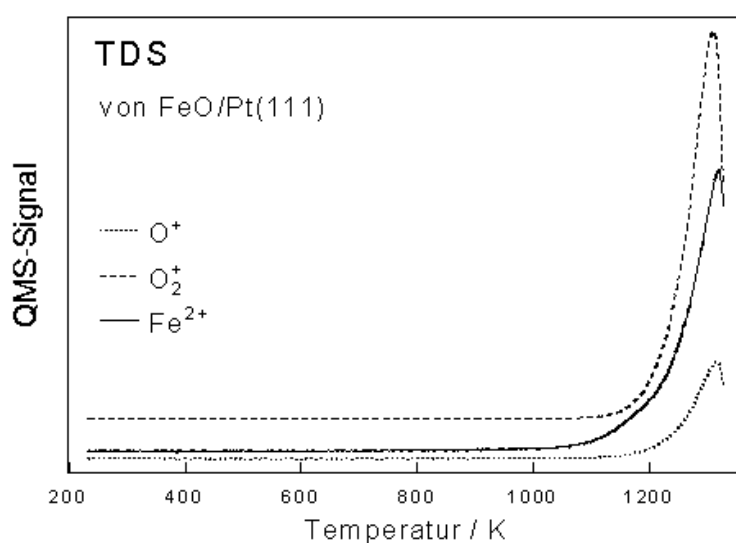


Abbildung 3.12:
TD-Spektrum von einer Monolage FeO auf Pt(111) aus^[24].

Hierbei wurde die Probe einer ständigen Temperaturerhöhung ausgesetzt, bis sich der Film von dem Substrat ablöste. Die TD-Spektren für Fe^{2+} , O_2^+ und O^+ sind in Abb. 3.12 dargestellt. Die Desorptionsmaxima für alle drei Massensignale liegen bei 1350 K. Dass das Pt-Substrat während der Präparation oxidiert wird, konnte anhand von XPS-Messungen von Schedel-Niedrig et al. [74] ausgeschlossen werden. Daher müssen die Sauerstoffsignale vom zerfallenden Eisenoxid verursacht worden sein. An Pt(111) adsorbierter, molekularer und atomarer Sauerstoff wurde mit TDS bereits in der Literatur untersucht. Die sich aus den Literaturstellen [75, 76] ergebenden Desorptionsmaxima für atomaren Sauerstoff liegen bei ungefähr 800K und bei 1400K und für molekularen Sauerstoff bei 750K. Da sich diese Temperaturen deutlich von den von Zscherpel beschriebenen Werten unterscheiden, kann das Signal nicht von adsorbiertem Sauerstoff auf Pt(111) verursacht worden sein (siehe Abb. 3.12). Nach [24] ist der geschlossene FeO-Film thermisch bis ca. 1300K stabil. Bei geringeren Bedeckungen (0,8 Monolagen) sinkt die Temperatur der Desorptionsmaxima auf 1250K (siehe Abb. 3.13).

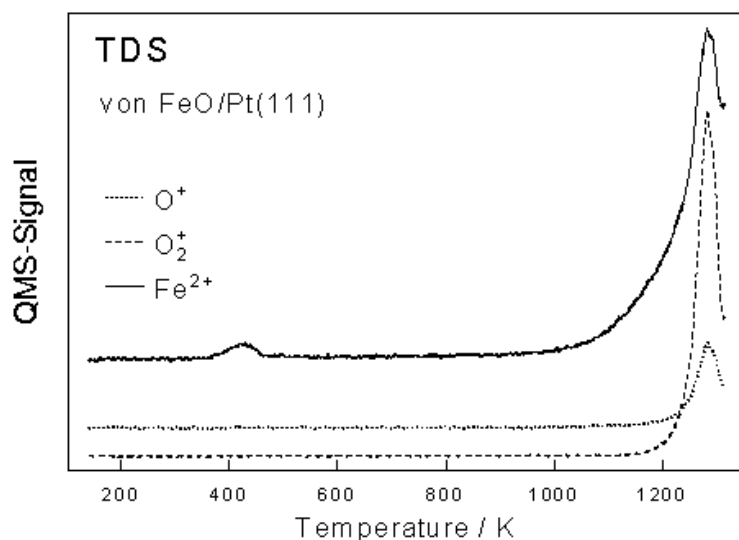


Abbildung 3.13:
TD-Spektrum von 0,8 Monolagen FeO auf Pt(111) aus [24].

Das Signal bei etwa 420 K im Fe^{2+} -Spektrum wird von adsorbiertem CO aus dem Restgas verursacht, das den gleichen Wert m/e hat wie Fe^{2+} . An der geringeren Desorptionstemperatur des FeO-Films lässt sich erkennen, dass die Stabilität der Schicht auch von ihrer Geschlossenheit abhängt. Die chemische Stabilität des FeO-Films wurde von Zscherpel [24] ebenfalls überprüft. Dazu wurde im Wechsel CO und Ammoniak auf den Film aufgebracht (siehe Abb. 3.14 und 3.15).

Dadurch, dass CO nur auf Platin bindet und nicht auf den Oxiden, kann durch den Nachweis von desorbiertem CO eine durch Ammoniak erzeugte Schadstelle des Oxids angezeigt

werden. Bei diesem von D. Zscherpel beschriebenen Beispiel wurde eine Serie von fünf Spektren aufgenommen, wobei zwischen CO-TDS und Ammoniak-TDS gewechselt wurde (siehe Abbildung 3.14 und 3.15) ^[24].

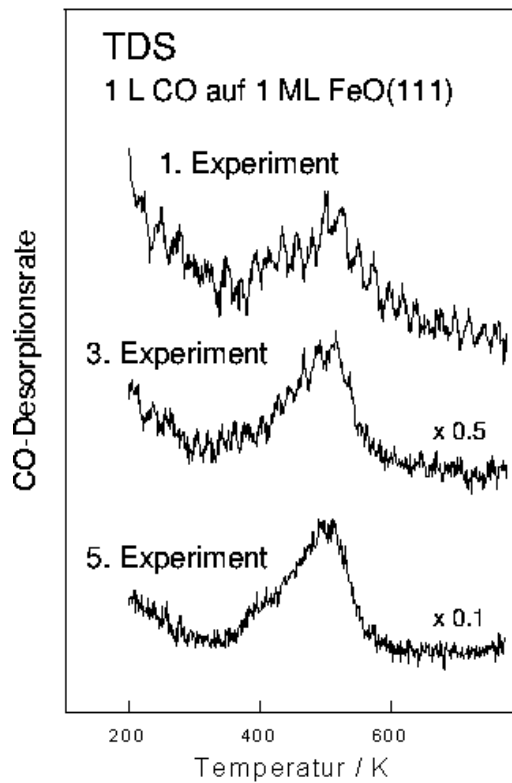


Abbildung 3.14:

CO-TD-Spektren vor und nach den NH_3 -Experimenten aus ^[24].

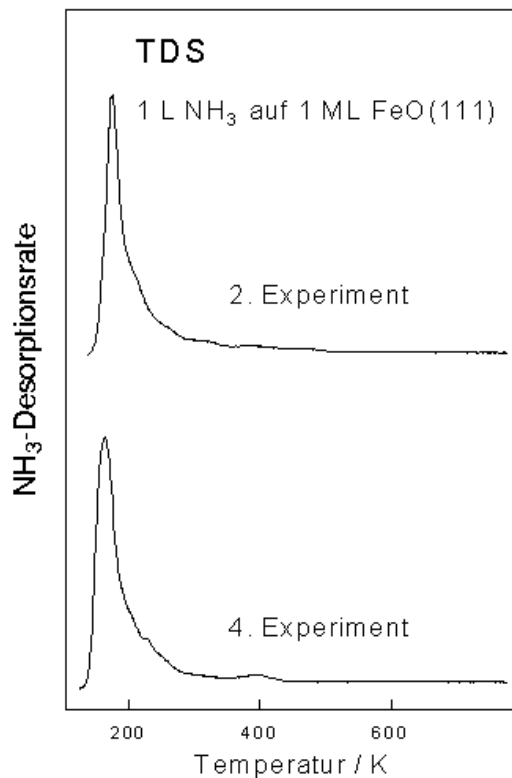
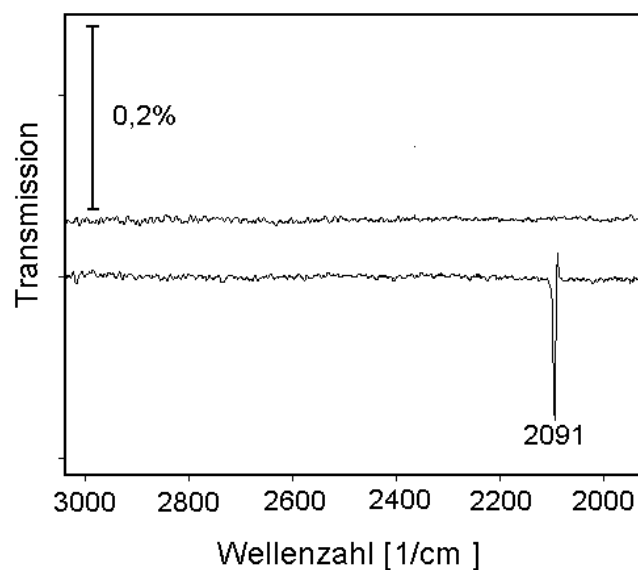


Abbildung 3.15:

NH_3 -TD-Spektren an FeO aus ^[24].

Die Serie beginnt mit einem CO-TDS-Experiment (s. Abb. 3.14, 1. Experiment). Im dritten Experiment wird bereits deutlich CO adsorbiert und im TD-Spektrum beobachtet. Das 500K-Signal, das von CO auf Pt(111) hervorgerufen wird, ist deutlich größer geworden, d.h. der Film ist nicht mehr geschlossen. Der FeO-Film lässt sich also mit Ammoniak schon bei 750K reduzieren. Trotzdem kann man den FeO-Film als sehr stabil bezeichnen. Die Widerstandsfähigkeit des FeO-Films kann auch in dieser Arbeit gezeigt werden. Nach zwei Wochen intensiver experimenteller Beanspruchung war der Oxidfilm noch in einwandfreien Zustand, was sich zum einen durch scharfe FeO-LEED-Bilder und zum anderen durch fehlende Kontaminations- und Abbauprodukte im Massenspektrum sowie fehlender Defektsignale von CO in den IR-Spektren ergibt^{E30}. Ist der Film nicht geschlossen, also defekt, reicht das CO aus dem Restgas der UHV-Kammer bei $5,0 \cdot 10^{-10}$ mbar aus, um innerhalb von 15 Minuten ein deutliches Signal um 2100cm^{-1} zu erzeugen (siehe Abb. 3.16).



E30: Typische Signale im IR-Spektrum von adsorbiertem CO auf Pt liegen bei:
Terminal gebunden: 2089cm^{-1}
Brücken gebunden: 1850cm^{-1}

Abbildung 3.16:
IR-Transmissionsspektrum eines geschlossenen FeO-Films (oben) und eines defekten FeO-Films (unten) mit dem typischen Signal von terminal gebundenem CO auf Pt bei 2091cm^{-1} .

3.5.3 Präparation des $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$

Auf der geschlossenen FeO-Monolage lässt sich durch weiteres Aufdampfen von Eisen und anschließendem Oxidieren Fe_3O_4 bilden. Dazu wurden in 4 Zyklen jeweils 2 Atomlagen Eisen aufgebracht. Die dabei entstandene Multilage Eisen wurde jeweils 70 min bei $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar O_2 -Partialdruck oxidiert. Zu Beginn dieses Oxidationsprozesses wurde die Proben temperatur auf 773 K eingestellt, die dann alle 10 Minuten um 20 K erhöht wird. Die letzten 10 Minuten wurde bei einer deutlich erhöhten Temperatur von 973K oxidiert. Mit diesem Oxidationsprozess wird erreicht, dass Sauerstoff in

tieferen Eisenlagen hinein diffundiert und so einen gleichmäßig geordneten Fe_3O_4 -Film bildet. Ein epitaktischer $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Film lässt sich durch ein charakteristisches, vom FeO deutlich verschiedenes LEED-Bild detektieren (vergleiche Abb. 3.9 und 3.17).

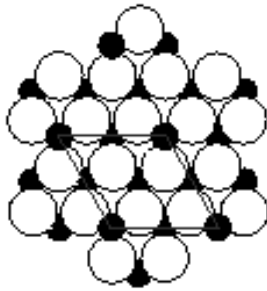
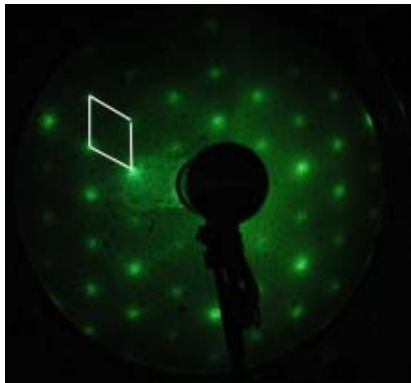


Abbildung 3.17:

LEED-Bild von $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ auf $\text{Pt}(111)$ bei 150 eV und entsprechende Oberflächenstruktur. Große Kreise: Sauerstoff, kleine schwarze Kreise: Eisen

Durch eine detaillierte Untersuchung der Oberflächenstruktur mittels LEED-Messungen, kann ein Modell für die Struktur vorgeschlagen werden, bei dem die Oberfläche Fe-terminiert ist und eine Magnetit-Struktur wie der Einkristall besitzt^[77].

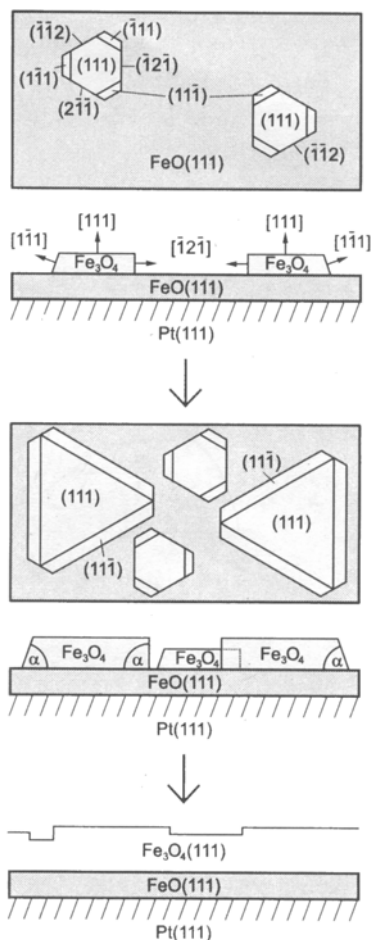


Abbildung 3.18:

Schematische Darstellung des Stranski-Krastanov Wachstums von Eisen(II, III)-Oxid auf Platin (111)^[23].

Auf Pt(100) aufgewachsenes Fe_3O_4 weist die gleiche (111)-Struktur auf^[78]. Die als Stranski-Krastanov Wachstum bezeichnete Filmbildung der Fe_3O_4 -Multilage wird von M. Ritter^[23] im Detail beschrieben (siehe Abb. 3.18). Es werden mehrere Ordnungszustände beobachtet, die von der Art und Weise des Verdampfens abhängen. Beim Aufdampfen von wenig Eisen bilden sich ab etwa der zweiten Lage Inseln heraus (siehe Abb. 3.18), die mit weiteren Aufdampfzyklen an Ausdehnung, aber vor allem auch an Höhe zunehmen. Dieser Übergang von FeO zu Fe_3O_4 lässt sich auch durch LEED beobachten, wo neben den FeO-Spots Fe_3O_4 -Signale sichtbar werden. Die FeO Spots verringern ihre Intensität, je geschlossener der Fe_3O_4 -Film ist.

In Abbildung 3.19 ist das TD-Spektrum eines Fe_3O_4 -Films dargestellt. Im Gegensatz zu FeO (Abb. 3.12) ist ein Signal vom Fe^{2+} schon ab 1000K zu beobachten, d.h. der Multilagenfilm ist nicht so stabil wie die Monolage. Nachdem die Multilage desorbiert ist, hat wie bei FeO, die Monolage bei 1350K ihr Desorptionsmaximum. Nach Zscherpel^[24] desorbiert ein Großteil der Multilage als größerer Cluster und entzieht sich der Detektion durch das QMS.

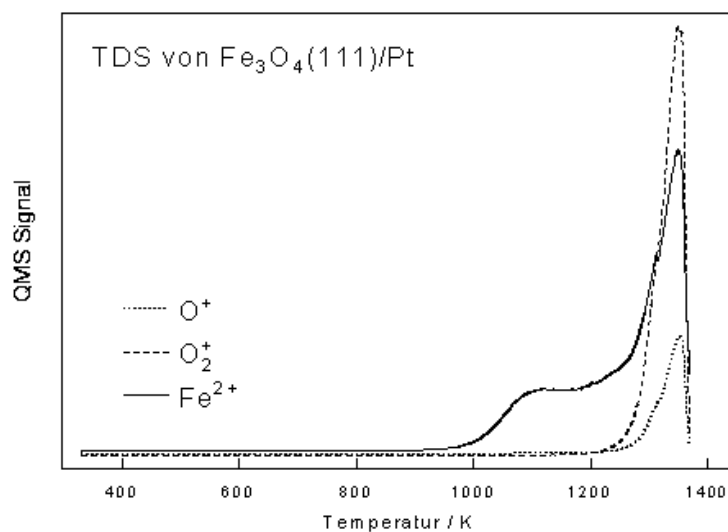


Abbildung 3.19:
 TD-Spektrum von einer Monolage Fe_3O_4 auf Pt(111) aus^[24].

Aus den LEED-Bildern lässt sich die Stabilität des Films beim Heizen im Vakuum abschätzen. Von Zscherpel wurden mehrere Heizrampen zu unterschiedlichen Endtemperaturen ausgeführt und anschließend das LEED-Bild (60eV) aufgenommen (siehe Abb. 3.20). Die Veränderung eines ausgewählten Hauptspots lässt sich anhand der Linienprofile des LEED-Bildes (schwarze Linie) unter den jeweiligen Abbildungen ablesen (siehe Abb. 3.20).

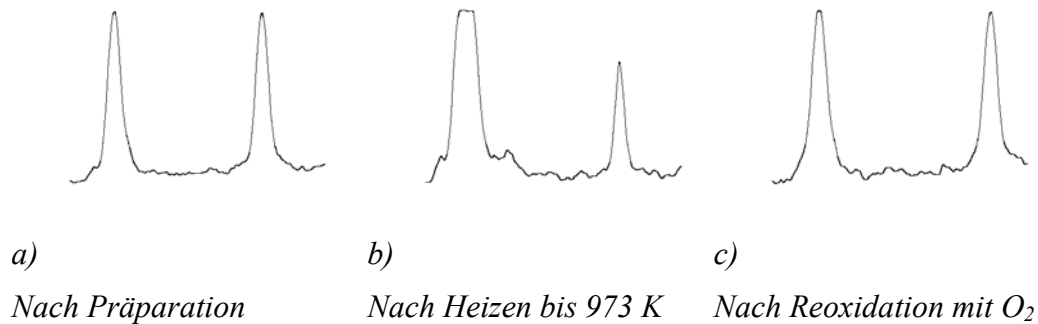


Abb. 3.20a zeigt einen gut geordneten Fe_3O_4 -Film nach der Präparation, der im LEED-Bild keine FeO-Satelliten aufweist. Nach dem Ausführen von mehreren Heizrampen bis 950K zeigt sich keine Veränderung bei den Spots. Erst bei 973K sind deutliche Doppelreflexe zu erkennen (siehe Abbildung 3.20b), die auf Bereiche mit FeO zurückzuführen sind, da die unterschiedlichen Gitterkonstanten zwischen Fe_3O_4 und FeO eine Aufspaltung der Hauptreflexe verursachen. Nach 20 minütiger Oxidation mit Sauerstoff bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar hat sich der Fe_3O_4 -Film wieder regeneriert und die Aufspaltungen im LEED-Bild sind nicht mehr nachzuweisen (siehe Abbildung 3.20c). Der Fe_3O_4 -Film kann also durch Reoxidation für anschließende Experimente weiter genutzt werden.

Abbildung 3.20:

Spotprofile von Fe_3O_4 nach verschiedenen Bearbeitungsschritten aus ^[24].

3.5.4 Präparation des Fe_2O_3 biphase

Ausgehend von einem $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ Film kann durch geänderte Oxidationsbedingungen ein reiner $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Film erzeugt werden. Der hierzu benötigte Hintergrundgasdruck von $1,0 \cdot 10^{-3}$ mbar und Temperaturen größer als 773K stellen allerdings für eine laufende UHV-Kammer kritische Bedingungen dar^[E31]. Die Oxidation unter „milderen“ Bedingungen von $3,0 \cdot 10^{-5}$ mbar Sauerstoff führt zwangsläufig nicht zu einem reinen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ ^[79, 80]. Man erhält stattdessen einen Fe_2O_3 biphase-Film. Obwohl davon ausgegangen wird, dass im Kern der Oxidfilm aus reinem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ besteht, kommt es auf seiner Oberfläche aufgrund von Oberflächenspannungen zu einer Mischoxidbildung, die von Condon et al. mittels STM aufgeklärt werden konnte^[81]. Regelmäßig angeordnete Inseln von FeO und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$, sowie Freiräume zwischen den Inseln wechseln sich ab (siehe Abb. 3.21). Die Anordnung der Inseln kann von einem Supergitter von ca. 40 - 45Å Größe beschrieben werden.

E31: Wegen der Gefahr von Stromüberschlägen bei in Betrieb befindlichen Hochspannungsquellen bei Kammerdrücken über $5,0 \cdot 10^{-5}$ mbar sollen höhere Drücke vermieden werden. Beim Einschalten einer Hochspannungsquelle, wie sie zum Beispiel bei Nutzung der E-Stoßheizung notwendig ist, kann das Auftreten von Stromüberschlägen zu Defekten der an die UHV-Anlage angeschlossenen Elektroniken von Netzgeräten wie z.B. der E-Stoßheizung führen.

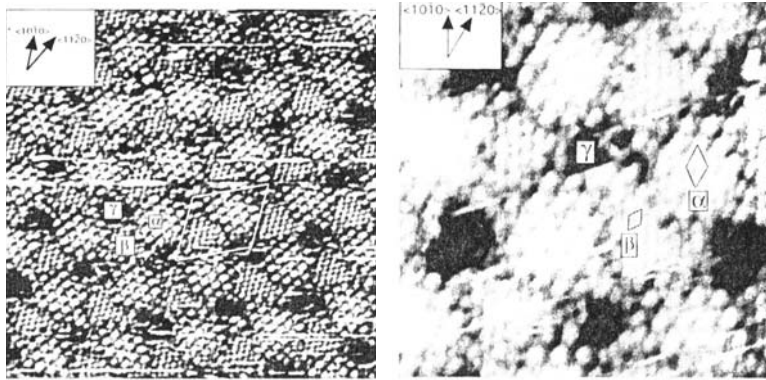


Abbildung 3.21: STM-Bild^[81] vom Fe_2O_3 biphase. Dargestellt sind Inseln des Typs α ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$), β ($\text{FeO}(111)$) und Löcher vom Typ γ (Freiräume zwischen den Inseln mit einer Tiefe von ca 2 \AA). Rechter Teil der Abbildung ist eine Vergrößerung der linken Seite.

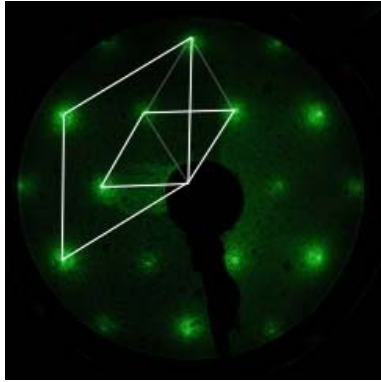
Zur Bildung einer Fe_2O_3 biphase-Oberfläche wurde in dieser Arbeit ein reiner $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Film für eine Stunde in einer Sauerstoffatmosphäre, beginnend bei $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar kontinuierlich auf $3,0 \cdot 10^{-5}$ mbar steigend, oxidiert. Die Reaktionstemperatur von 500°C (773K) wurde während der Phasenumwandlung ebenfalls langsam auf 550°C (823K) erhöht. Die Qualität des Oxidfilms wurde mittels LEED-Spektroskopie überprüft.



Die Phasenumwandlung vom $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ zum Fe_2O_3 biphase ist in Abb. 3.22 dargestellt. Anhand der unterschiedlichen Ausrichtung der Einheitszelle des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$, wie in Abb. 3.22 und 3.23 eingezeichnet, wird deutlich, dass alleine durch LEED-Bilder nicht zwangsläufig eine eindeutige Interpretation bezüglich des Oberflächengitters möglich ist. In diesem Fall ist Condon et al. erst unter Berücksichtigung von den STM-Bildern die eindeutige Bestimmung und Ausrichtung der Elementarzelle gelungen. Ein gut ausgebildeter Fe_2O_3 -Biphase ist durch ein charakteristisches LEED-Bild zu erkennen. Das Spotmuster ähnelt einem reinen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$, allerdings mit dem Unterschied, dass sich um jeden einzelnen Spot noch ein kleiner Ring von 6 Satellitenspots gebildet hat. Leichte Änderungen der Präparationsbedingungen können bereits zu einer deutlichen Veränderung der Größenverhältnisse zwischen den FeO und den

Abbildung 3.22: 3 LEED-Bilder vom Phasenübergang des $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ zum $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$. Zu Beginn (links) ist neben den Spots von $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ deutlich die Ausbildung eines zweiten um 90° verdrehten inneren Hexagons, welches dem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ zuzuschreiben ist, zu erkennen. Mit sich vollziehender Phasenumwandlung (rechts) werden die Spots des bestehenden inneren Hexagons vom Fe_3O_4 immer schwächer. Man beachte die um 60° gedrehte Elementarzelle von reinem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ zu der von den $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Inseln der Biphase (siehe Abb. 3.23).

α -Fe₂O₃(0001) Inseln führen und somit entscheidenden Einfluss auf das Spotmuster der LEED-Analyse haben. Aus diesem Grund sind die Satellitenspots des in dieser Arbeit verwendeten Fe₂O₃biphase-Films zunächst nur als helle Korona um die Zentralspots zu erkennen (siehe Abb. 3.23).



Das es sich bei diesem Oxid tatsächlich um einen hochgeordneten Fe₂O₃biphase-Film handelt, kann durch die folgenden LEED-Bilder der Abb.3.24 und 3.25 bestätigt werden. Durch Verdrehen der Probe um 20° nach rechts, haben sich aus dem diffusen Vorhof der Zentralspots scharfe wohl geordnete Satellitenspots gebildet. Dies lässt sich durch ein Verkippen der Inseloberflächen zur Substratoberfläche erklären. Diese Verkippungen resultieren aus der Anstrengung, auf der Oberfläche entstehenden Gitterspannungen auszuweichen.

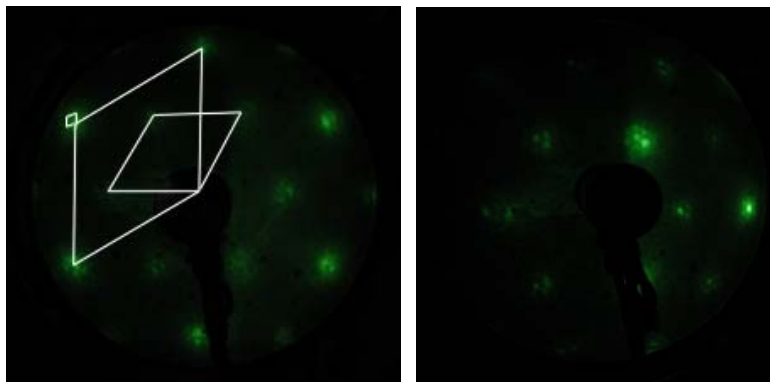


Abbildung 3.23:

LEED-Bild eines reinen Fe₂O₃-biphase. Deutlich zu erkennen sind die scharfen Zentralreflexe, mit ihrer sie umgebenden helleren Korona. Die inneren Zentralspots bilden das reziproke Gitter der α -Fe₂O₃(0001)-Inseln ab, die äußeren das reziproke Gitter der FeO-Inseln. Die Einheitszelle eines reinen α -Fe₂O₃(0001) ist zum besseren Vergleich ebenfalls angedeutet (siehe Abb. 3.22).

Abbildung 3.24:

LEED-Bild eines Fe₂O₃biphase in Standardposition der Probe (linke Seite) und nach Drehen der Probe um 20° nach rechts (rechte Seite). Deutlich zu erkennen ist die Ausbildung sechs scharfer Spots aus dem Vorhof der Zentralspots.

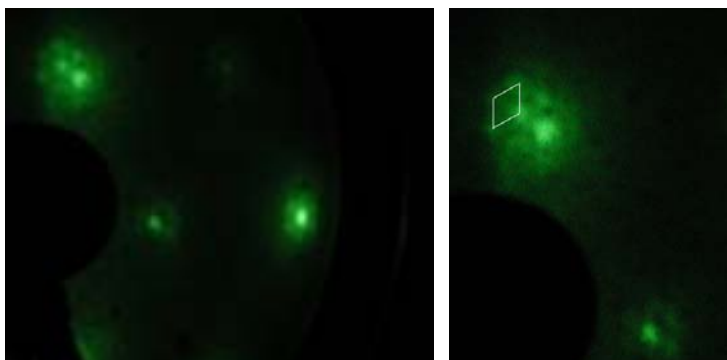


Abbildung 3.25:

Vergrößerung des LEED-Bilds (rechts) aus Abbildung 3.24 zur besseren Darstellung der kleinen, im Sechsring angeordneten Splitterspots um die Zentralspots. Diese Satellitenspots bilden das reziproke Supergitter der einzelnen Inseln zueinander ab.

3.5.5 Dünne Eisenoxidfilme im Vergleich

Bedingt durch die starke thermische und chemische Beanspruchung der Eisenoxide während der Experimente, sowie durch Kohlenstoffablagerungen, verursacht durch Kohlenmonoxid aus dem Restgas, kann ein Eisenoxidfilm im Laufe der Zeit seine typischen Oberflächeneigenschaften teilweise verlieren. Deshalb wurde zu Beginn eines jeden Versuchstages eine kurze Probenpräparation durchgeführt. Dazu wurden in einer Sauerstoffatmosphäre der FeO(111)-Film bei $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar und 1023K, der Fe₃O₄(111)-Film bei $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar und 973K und der Fe₂O₃biphase-Film bei $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar und 823K für zwei Minuten oxidiert. Durch dieses Verfahren erhalten die Eisenoxidfilme ihre ursprünglichen Eigenschaften zurück. Während eines Messtages wurden die Oxidfilme durch Heizen auf 700K gereinigt. Zusammenfassend können die Präparationsbedingungen für die unterschiedlichen Eisenoxide aus dem nachstehenden Phasendiagramm von M. Ritter und W. Weiss aus ^[82] entnommen werden.

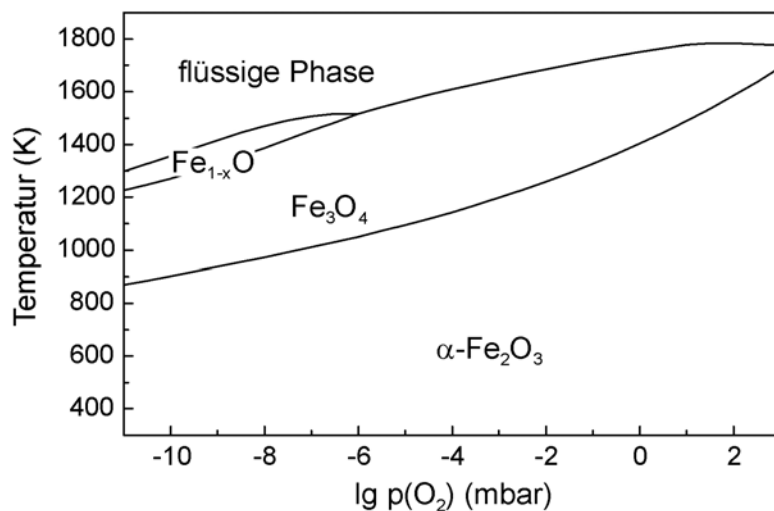
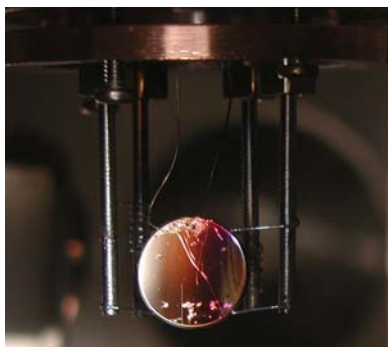


Abbildung 3.26: Phasendiagramm der verschiedenen Eisenoxide von M. Ritter und W. Weiss aus ^[82].

Wie dem Phasendiagramm zu entnehmen ist, liegen die Existenzbereiche der einzelnen Eisenoxide nahe zusammen. Durch die Wahl spezieller Präparationsmethoden lassen sich daher auch auf einer Probe verschiedene Eisenoxide parallel nebeneinander herstellen. Allein aufgrund ihrer unterschiedlichen Farbe lassen sie sich dann sogar mit bloßem Auge unterscheiden (siehe Abb. 3.27).

**Abbildung 3.27:**

Platineinkristall mit verschiedenen ineinander übergehenden epitaktisch gewachsenen Eisenoxiden. Von links nach rechts: FeO, Fe₃O₄ (beide farblos) und Fe₂O₃biphase (orange bis dunkelviolett. Aus dem dunkel violetten Oxid lassen sich keine LEED-Spots generieren).

Abschließend werden die wesentlichsten Merkmale der für diese Arbeit wichtigen Eisenoxide in der nachfolgenden Tabelle 2 nochmals zusammengefasst.

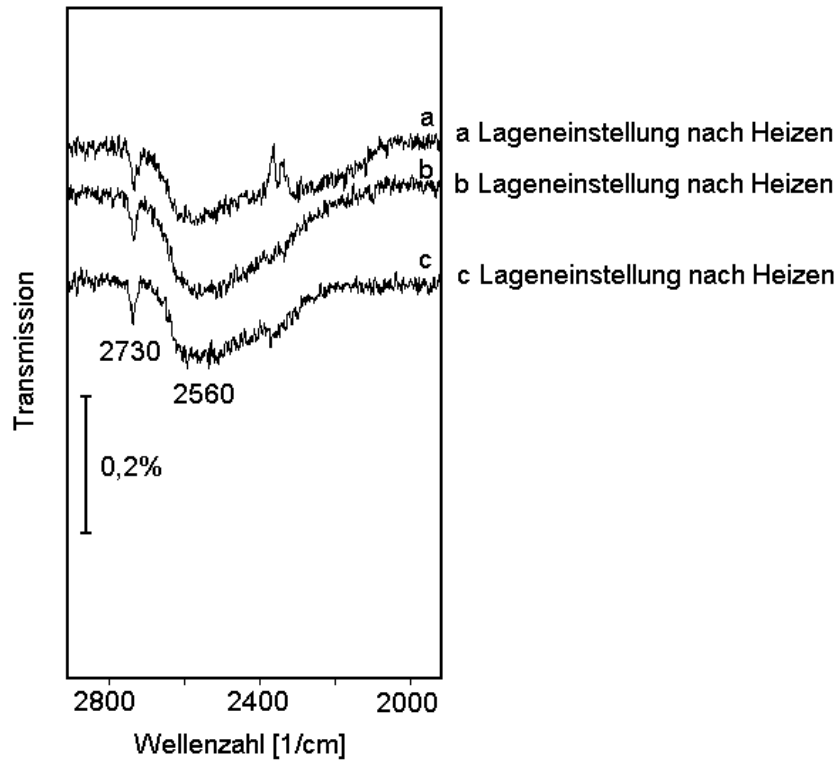
Tabelle 2:

Wesentliche Daten der verschiedenen Eisenoxidoberflächen

O-O Abstand	Pt	FeO	Fe ₃ O ₄	α-Fe ₂ O ₃ [0001]	Fe ₂ O ₃ -biphase
O-Fe Lagenabstand		3,1Å ^[82]	2,96Å ^[81]	2,9Å ^[81]	
Gitterkonstante	2,77 Å	-0,68Å ^[82]	0,38Å ^[83]	-0,4Å ^[84]	
		3,1Å ^[82]	6,0Å ^[83]	5,03Å ^[81]	Supergitter = 40-45Å ^[81] , α=Fe ₂ O ₃ (0001)=5Å ^[81] , β=FeO(111) = 3Å ^[81] , γ = Vertiefungen ^[81]
Rotation		6° gegen die Pt(111) Oberfläche			Supergitter 30° gegen die α-Fe ₂ O ₃ (0001) Oberfläche ^[81]
Kristalltyp		Wüstit	Magnetit	Hämatit	Kernmaterial wahrscheinlich Hämatit ^[81]

3.5.6 Schichtdickenregulierung der Wasserbedeckungen durch Erwärmen.

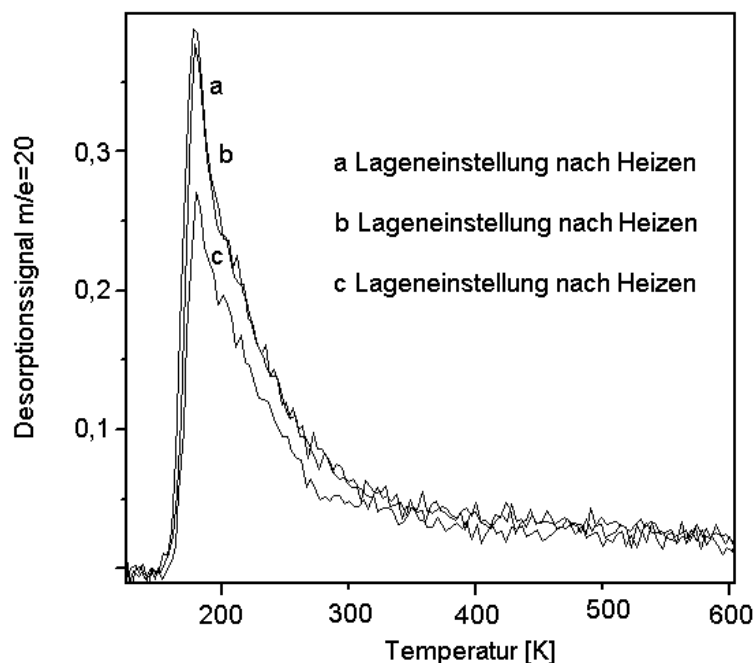
Da neben dem Wachstum der Eisfilme auch ihr Phasenverhalten und ihr photochemisches Verhalten auf den Oxiden untersucht wurde, ist die Einstellung eines reproduzierbaren, durch Erwärmung in der Schichtdicke reduzierten und dünnen (ca. 2 Monolagen) Eisfilms notwendig. Dazu wurden unterschiedlich dicke amorphe Multilagenfilme wiederholt mit 0,5K/sec von 110K auf 164K-174K erwärmt. Die erhaltene Schichtdicke wurde dann bei 110K IR-spektroskopisch untersucht. Durch entsprechend wiederholte Aufwärmung konnte aus einem beliebig dicken Eisfilm immer wieder ein Eisfilm mit gleicher Schichtdicke eingestellt werden. In Abb. 3.28 sind drei durch Erwärmung eingestellte Filme abgebildet.

**Abbildung 3.28:**

IRAS-Spektrum von durch Erwärmen eingestellten D₂O-Filmen auf Fe₂O₃-Biphase.

Dabei wurden beliebig dicke Eisfilme solange wiederholten Heizzyklen auf bis zu 174K unterworfen, bis das resultierende IR-Spektrum in Form und Intensität denen aus Spektrum a, b und c gleich.

Dass die optische Kontrolle zur Überprüfung der Gleichheit der IR-Spektren, wie ausschließlich in dieser Arbeit angewendet, ausreichend präzise ist, kann durch die nachfolgende Analyse im TDS (siehe Abb. 3.29) bewiesen werden. Die für gleich dick befundenen Eisfilme liefern nahezu identische Desorptionssignale.

**Abbildung 3.29:**

Korrespondierende TD-Spektren zu den IRAS-Spektren von D₂O auf Fe₂O₃-Biphase aus Abbildung 3.28. Deutlich zu erkennen ist der sehr ähnliche, bei a und b sogar identische, Spektrenverlauf.

3.6 Das Adsorptiv Wasser

Wasser ist das häufigste Molekül auf der Erde und, wie in Kapitel 1 angedeutet, auch das für das Leben wichtigste. In der Natur dominiert das Isotopomer H_2O das Isotopomer D_2O im Verhältnis 6000:1. Dadurch, dass in dieser Arbeit D_2O verwendet wurde, konnte vermieden werden, dass natürliches H_2O aus dem Restgas in der UHV-Anlage bzw. aus der Raumluft im Strahlengang des IR-Spektrometers Messereignisse hervorruft, die die experimentell erzeugten überlagern. Die für diese Arbeit wesentlichen Daten von H_2O und D_2O sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefasst. Es ist zu berücksichtigen, dass normalerweise nur Eis I_h als natürliche Variante unter normalen Druck- und Temperaturbedingungen vorkommt.

Tabelle 3:

Einige physikalische Daten von H_2O und D_2O .

Physikalische Eigenschaften von	H_2O	und	D_2O
Symmetrie: Punktgruppe			C_{2v}
Van der Waals Radius [Å]			1,45 ^[85]
Bindungswinkel H(D)-O-H(D)			104,5° ^[85]
Bindungslänge $r_{\text{OH(OD)}}$ (Gas)[Å]			0,96 ^[85]
(Eis)[Å]			0,98 ^[86]
Brückenbindungslänge (Eis) [Å]			1,76 ^[63]
Molekulargewicht [g/mol]	H_2O 18,02 ^[63]		D_2O 20,03 ^[63]
Schmelzpunkt [K]	H_2O 273,15 ^[63]		D_2O 276,97 ^[63]
Siedepunkt [K]	H_2O 373,16 ^[63]		D_2O 374,57 ^[63]
Schmelzwärme [kJ/mol]	H_2O 6,0 ^[85]		D_2O 6,3 ^[85]
Verdampfungswärme [kJ/mol]	H_2O 43,9 ^[85]		D_2O 45,4 ^[85]
Gitterkonstante a_0 von Eis I_h bei 143K [Å]	H_2O 4,593 ^[69]		D_2O 4,595 ^[69]
H-Brückenbindungsstärke (fest)[kJ/mol]	H_2O 23,68 ^[85]		D_2O 24,94 ^[85]
H-Brückenbindungsstärke (flüssig)[kJ/mol]	H_2O 11,7 ^[85]		

Allerdings kann bei sehr tiefen Temperaturen unter 150K, abhängig von den Umgebungsbedingungen, auch amorphes Eis gebildet werden. Obwohl Eis I_h ebenfalls bei diesen Bedingungen die thermodynamisch begünstigte Phase ist, sind wenigstens 160K notwendig, um den kinetisch kontrollierten Prozess der Phasenumwandlung vom amorphen zum kristallinen Eis ausreichend zu beschleunigen. Unter 174K sind diese amorphen Strukturen einige Sekunden stabil, bei 110K sogar Tage und Wochen. Während sich die physikalischen Eigenschaften von D_2O und H_2O nicht wesentlich unterscheiden, sind sie über ihre schwingungsspektroskopischen Eigenschaften deutlich zu differenzieren. Bei der Interpretation der Werte aus Tabelle 3 ist zu beachten, dass strenggenommen der Begriff Eigenfrequenzen nur auf die Gasphase angewendet werden darf. In der kondensierten Phase bilden sich zwischen den Molekülen Brückenbindungen aus, die sich auf das Schwingungsspektrum, wie allgemein in H-verbrückten Systemen, in mehrfacher Hinsicht auswirken. So sind die Schwingungen der Wassermoleküle im Kristallverband aufgrund der intermolekularen Kopplung delocalisiert und meist aufgespalten. Es liegen kollektive Schwingungsmoden vor. Weiterhin wird die Interpretation im Streckschwingungsbereich durch die Überlagerung des ersten Obertons der Knickschwingung erschwert. Durch die daraus resultierende Fermiresonanz mit einer Streckschwingung kann es zu einer Signalverstärkung und zu einer Aufspaltung der Banden führen.

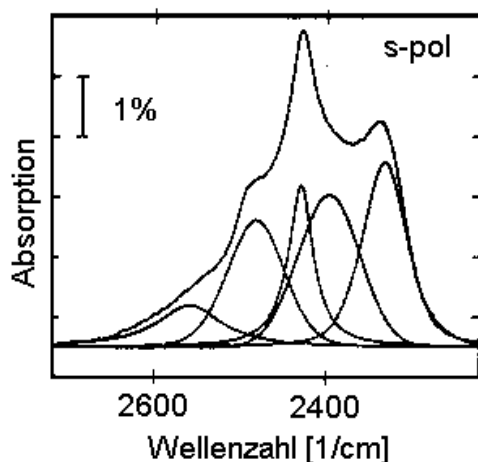
Tabelle 4:

Frequenzen der Eigenschwingungen von D_2O und H_2O in verschiedenen Aggregatzuständen.

IR-spektroskopische Eigenschaften	H_2O	D_2O
- von Eis		
Sym. Streckschwingung ν_1 [1/cm]	H_2O 3400 ^[87]	D_2O 2520 ^[87]
Knickschwingung ν_2 [1/cm]	H_2O 1620 ^[87]	D_2O 1210 ^[87]
Asym. Knickschwingung ν_3 [1/cm]	H_2O 3220 ^[87]	D_2O 2432 ^[87]
- von freiem Wasser (gasförmig)		
Sym. Streckschwingung ν_1 [1/cm]	H_2O 3657 ^[87]	D_2O 2671 ^[87]
Knickschwingung ν_2 [1/cm]	H_2O 1595 ^[87]	D_2O 1178 ^[87]
Asym. Knickschwingung ν_3 [1/cm]	H_2O 3756 ^[87]	D_2O 2788 ^[87]

Die Komplexität der IR-Spektren von Eis hat dazu geführt, dass die Zuordnung der Signale nach wie vor umstritten ist. Einfacher ist die Zuordnung des einzigen Signals von ca. 2500cm^{-1} des amorphen Eisfilms. Sämtliche verschiedene Streckschwingungen und Obertöne sind durch ihre ungeordneten und uneinheitlichen Verbrückungen so stark verbreitert,

dass sie nur noch als eine Bande erscheinen. Obwohl IR-Spektren von Eis I_h aufgelöst^{E32} worden sind, ist die Zuordnung der entfalteten Banden, wie in Abb. 3.22 dargestellt, nicht eindeutig.



Demnach setzt sich das Spektrum von D_2O -Eis I_h aus fünf Banden bei 2550cm^{-1} , 2485cm^{-1} , 2430cm^{-1} , 2380cm^{-1} und 2330cm^{-1} zusammen. Trotz der variierenden Bandenzuordnungen sollen an dieser Stelle die Interpretationsversuche aus der Literatur in Tabelle 4 aufgeführt werden.

2550[1/cm]	2490[1/cm]	2430[1/cm]	2380[1/cm]	2330[1/cm]
-	$(\nu_1, 2\nu_2)^{[88]}$	$\nu_3^{[88]}$	-	$(\nu_1, 2\nu_2)^{[88]}$
$\nu_1^{[89]}$	-	$\nu_3^{[89]}$	-	$2\nu_2^{[89]}$
-	-	$\nu_3^{[86]}$	$\nu_1^{[86]}$	-

Ist die Bandenzuordnung schon bei Multilagen eisfilmen uneinheitlich, vergrößern sich die Schwierigkeiten der Interpretation von dünnen Eisfilmen (<2 Monolagen) zusehends, da nun das Substrat Einfluss auf die Wasserstoffbrückenbindungen ausübt. Liegen im sehr niedrigen Bedeckungsbereich verbrückte Wassermoleküle, einzelne unverbrückte und dissoziierte Wassermoleküle nebeneinander vor, kann nur noch unterstützend durch weitere spektroskopische Verfahren, wie TDS oder XPS eine Zuordnung der Signale mit Aussicht auf Erfolg versucht werden. Einzig, quasi als Fingerabdruck eines kristallinen oder amorphen 3D-Multilagen Eisfilmes, kann das Signal bei 2730cm^{-1} einem am Rand oder auf der Oberfläche einer 3D- oder Multilage eingebundenem Wassermolekül zugeordnet werden. Diese randständigen Wassermoleküle sind nur mit einem ihrer Wasserstoffatome in dem Eisgitter eingebunden. Aufgrund fehlender Nachbarmo-

E32: Eine Entfaltung der Spektren, bei der eine minimale Anzahl von Voigt-Funktionen (Linearkombination aus Gauss- und Lorenz-Funktion) zur Anpassung anhand der Minimierung der Fehlerquadrate benutzt wurde, liefert jeweils einen Satz von 5 Banden.

Abbildung 3.30: FTIR-Spektrum von D_2O auf $NaCl(100)$ bei 153K (s-polarisiert) und entfaltete Banden^[26].

Tabelle 5: Zuordnung der Absorptionen im kristallinen D_2O -Eis I_h ^[26].

leküle ragt das zweite Wasseratom inklusive seiner Bindung zum Sauerstoff meist senkrecht in den Raum über der Eisoberfläche hinaus und ist daher IR-aktiv. Diese freie OH-Bindung ist unabhängig vom Substrat und kann daher zur Identifikation einer sich ausbildenden 3D- bzw. Eisphase genutzt werden. Ebenso wie in der IR-Spektroskopie, sind die TD-Spektren von adsorbiertem Wasser im niedrigen Bedeckungsbereich sehr komplex. Es können im allgemeinen Desorptionssignale von leicht oder festgebundenen Physisorbaten, sowie von Chemisorbaten, in einem Temperaturbereich von 160K bis 550K erwartet werden^[90, 91]. Lediglich die Multilagendesorption ist mit einem Signal bei 173K leicht zu identifizieren.

Die hohe Komplexität und Variabilität des Adsorptionsverhaltens der Wassermoleküle im Bedeckungsbereich der beginnenden Multilageausbildung und darunter in Abhängigkeit des Substrates und der Versuchsbedingungen haben die Entwicklung eines einheitlichen Adsorptionsmodells verhindert^{E33}. Es gibt nur wenige Adsorptionssysteme, wie zum Beispiel das System H₂O/Platin(111), für die sich ein Verständnis der Wechselwirkungen von Wassermolekülen mit seiner Unterlage abzeichnet. Eine Gegenüberstellung der wesentlichen Adsorptionsmodelle würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Es sei daher an dieser Stelle auf die sehr umfassenden Reviews von Thiel und Madey^[90] sowie Henderson^[91] verwiesen, die das Wissen ihrer Zeit sehr ausführlich widerspiegeln. Im Anschluss soll daher nur ein kurzer Überblick über den Stand der Literatur zur Adsorption von Wasser auf den Eisenoxiden gegeben werden.

3.7 Stand des Wissens zum System Wasser auf Eisenoxid

Zahlreiche Publikationen sind mittlerweile auf dem Gebiet der Wasseradsorption auf den verschiedenen Eisenoxiden erhältlich. Dabei wurde die Wasseradsorption auf Fe₃O₄ umfangreich erforscht. In der Literatur besteht im wesentlichen Konsens darüber, dass Wasser auf Fe₃O₄ dissoziiert vorliegt^[91]. Allerdings gibt es noch eine lebhafte Diskussion über den Ort der OH-Bindung auf dem Eisenoxid^[92]. Unklar ist auch der Verbleib des Dissoziationsprodukts H^[93, 94]. Erst in Ansätzen existiert ein zum Teil nachweisbares Modell für die Wasseradsorption. Im Vergleich zu anderen Arbeiten der Literatur sind von der Arbeitsgruppe W. Weiss bzw. W. Ranke^{E34} die umfangreichsten Untersuchungen mit den verschiedensten Analysemethoden zur Adsorption von Wasser auf Eisenoxiden durchgeführt worden. Danach wird für die Wasseradsorption auf Fe₃O₄ folgendes Modell vorgeschlagen^[95].

E33: Teilweise ist das Adsorptionsverhalten so komplex, dass in der Literatur zu ein und dem selben Adsorbatsystem, abhängig vom Experiment oder theoretischem Rechenansatz, fast alle möglichen Adsorptionsvarianten gefunden wurden^[91].

E34: Die Berliner Arbeitsgruppe **Model Catalyst** ist am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft im Institut der Anorganischen Chemie ansässig.

Im niedrigen Bedeckungsbereich wird zuerst Wasser auf den Lewis-sauren coordinativ ungesättigten Eisenatomen adsorbiert, die $\frac{1}{4}$ der dichtest gepackten Sauerstoff-Fe₃O₄(111)-Oberfläche (siehe Kapitel 3.5.3) besetzen. Es folgt die Dissoziation von Wasser, wobei die OH-Spezies auf diesen Fe-Atomen gebunden ist. Über den Verbleib des Wasserstoffatoms werden keine Angaben außer der gemacht, dass er auf der Oberfläche getrennt vom OH gebunden sein soll. Aufgrund des Desorptionsverhaltens dieser Spezies von zweiter Ordnung, wird dem Wasserstoffatom aus der Dissoziation ein Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit zugesprochen. Eine gewisse Mobilität des Wasserstoffatoms kann der Grund dafür sein. Als Ursache für die Dissoziation wird eine Defektstellenadsorption ausgeschlossen. Zusätzlich adsorbiertes Wasser soll als Monomer auf den freien Plätzen zwischen den OH- und H-Adsorptionsorten gebunden sein. Als Adsorptionsgeometrie wird für das monomere Wassermolekül eine zur Oxidoberfläche senkrechte mit seinem Sauerstoffatom auf das Oxid zeigende Anordnung vorgeschlagen. In der gesättigten Monolage ist das Verhältnis von monomer und dissoziativ gebundenem Wasser 1:1. Durch die spezielle Adsorptionsgeometrie der Monolage wird die Ausbildung einer für Wasser typischen Bilage^{E35} für unwahrscheinlich gehalten.

Auf FeO(111) wird ein anderes Adsorptionsverhalten beobachtet. Dissoziative Adsorption wird nicht beobachtet, sondern nur Physisorption^[94, 95, 96]. Dabei handelt es sich bei dem etwas fester gebundenen ersten Physisorbat um Monomere. Derzeit wird von W. Ranke^[94, 95, 96] auf Grundlage von Messungen zur Austrittsarbeit angenommen, dass das Wassermolekül mit seinem Sauerstoff an die Sauerstofflage des Oxids gebunden ist. Die sehr dicht unter dieser Sauerstofflage liegenden Eisenatome sollen dabei mit dem Sauerstoff des Wassers in Wechselwirkung treten können. Einen Beweis für diese Adsorptionsgeometrie gibt es zum Zeitpunkt des Beginns der vorliegenden Arbeit allerdings nicht. Eine flachliegende Adsorptionsgeometrie für die erste Adsorptionsspezies wird ausgeschlossen. Mit steigender Bedeckung geraten die Monomere so nah zusammen, dass sie miteinander wechselwirken und die Bilage bilden sollten. Das tatsächlich eine geordnete Bilage entsteht, kann durch die UPS-Messungen nicht bewiesen werden^[95]. Da die Bilage durch eine Nah- und Fernordnung gekennzeichnet ist, sollte sie im LEED-Bild nachzuweisen sein, was allerdings, der Ausbildung der Bilage widersprechend, bisher auch nicht gelungen ist. Bislang wird die Ausbildung der Bilage für sehr wahrscheinlich gehalten^[91], da den Wassermolekülen auf der Oxidoberfläche eine hohe Mobilität zugesprochen wird, und sie somit die begünstigte Position zur Cluster-Bildung und, gefolgt bei steigender Bedeckung, zur Bilagen-Bildung einnehmen sollten.

E35: Die Bilage ist als erste Schicht Eis zu begreifen. Obwohl sie nahezu 2-dimensional entwickelt ist, stellt sie doch Bindungsplätze in der 3. Dimension für nachfolgende Lagen zur Verfügung. So bilden mehrere übereinanderliegende Lagen Eis. Damit sich auf einer Oberfläche eine erste Bilage überhaupt ausbilden kann, müssen dort Bindungsplätze mit sprechendem Abständen wie in Eis vorhanden sein.

Untersuchungen zur Adsorption von Wasser auf α -Fe₂O₃ sind ebenfalls zahlreich erfolgt. Doch sind die vorgeschlagenen Adsorptionsmodelle noch sehr uneinheitlich. So werden neben Dissoziation an Defektstellen^[97] und Dissoziation auf der geordneten Oberfläche^[98, 99], sowie dem nebeneinander Vorliegen von dissoziierten und undissoziierten Spezies^[93] und dissoziationsfreier Adsorption^[94, 100], alle Adsorptionsmöglichkeiten vorgeschlagen. Untersuchungen der Adsorption von Wasser auf Fe₂O₃biphase sind derzeit noch nicht durchgeführt worden.

Die von Ranke et al. postulierten Adsorptionsmodelle^[95], sind aufgrund der zahlreichen zugrundeliegenden Experimente am umfassendsten und beantworten viele Fragen. Dennoch sind einige der für die Modellentwicklung herangezogenen experimentellen Ergebnisse mehrdeutig interpretierbar. Bisher wurden weltweit noch keine, die Adsorption von Wasser auf Eisenoxiden begleitenden, IR-spektroskopischen Untersuchungen veröffentlicht. Daher können die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse helfen, ungeklärte Fragen der Berliner Modelle zu beantworten, Widersprüche zu beseitigen und mit zusätzlichen Einsichten das Modell zu erweitern.

4. Ergebnisse und Diskussion

Wegen der Bedeutung für Natur und Technik, wie in Kapitel 1 beschrieben, und den dort formulierten Fragestellungen wurden in dieser Arbeit Experimente zum Adsorptionsverhalten von Wasser (D_2O) auf den Oberflächen der epitaktisch gewachsenen Eisenoxide $FeO(111)$, $Fe_3O_4(111)$ und Fe_2O_3 biphase durchgeführt. Dazu wurde das Aufwuchsverhalten von D_2O bei tiefen Temperaturen (110K), das Verhalten von Eisfilmen nach der Temperaturerhöhung auf bis zu 174K und das Reaktionsverhalten des Systems Wasser/Eisenoxid bei Raumtemperatur in konstanter Wasserdampf-atmosphäre mit den in Kapitel 2 angesprochenen Methoden untersucht. Zusätzlich wurden Experimente zur Koadsorption von Sauerstoff durchgeführt. Schließlich wurde das photochemische Verhalten der Systeme Wasser/ Fe_3O_4 und Wasser/ Fe_2O_3 biphase untersucht.

Die Fähigkeit von Wasser (D_2O) zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, sowie sein Dissoziationspotential sind dabei von besonderem Interesse.

4.1 Adsorption und Eisfilmbildung von D_2O

Durch Messungen zum Adsorptionsverhalten erhält man Informationen über die Natur und Orientierung des Adsorbats auf der Oberfläche, den Adsorptionsort, die Art und Stärke der Bindung und die Wechselwirkungen mit nachfolgenden Adsorbatschichten. Dazu wurden durch Hintergrundbegasung bei 110K unterschiedliche Mengen an D_2O auf der Unterlage deponiert. Das auf der Oberfläche adsorbierte Wasser wurde im UHV mit IRAS-Messungen untersucht. Anschließend wurde über TDS-Analyse die Bindungsenergie und die Verteilung der unterschiedlich gebundenen Adsorptionsspezies untersucht. Durch Serienuntersuchungen mittels TDS und IRAS an unterschiedlichen Mengen aufgebrauchten Wassers können so die verschiedenen Adsorptionsspezies differenziert, ihre Wechselwirkungen untereinander und mit der Oxidoberfläche erkannt und somit das Wachstumsverhalten bestimmt werden.

4.1.1 Adsorptionsverhalten und Eisfilmbildung auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$

Zur Beschreibung des Adsorptions- und Wachstumsverhalten von D_2O auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ wurden bei 110K durch Hintergrundbegasung von D_2O verschieden große Bedeckungen auf der $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberfläche erzeugt. Die dazugehörigen IR- und TD-spektroskopischen Daten sind in Abb. 4.1, 4.2 und 4.3 dargestellt.

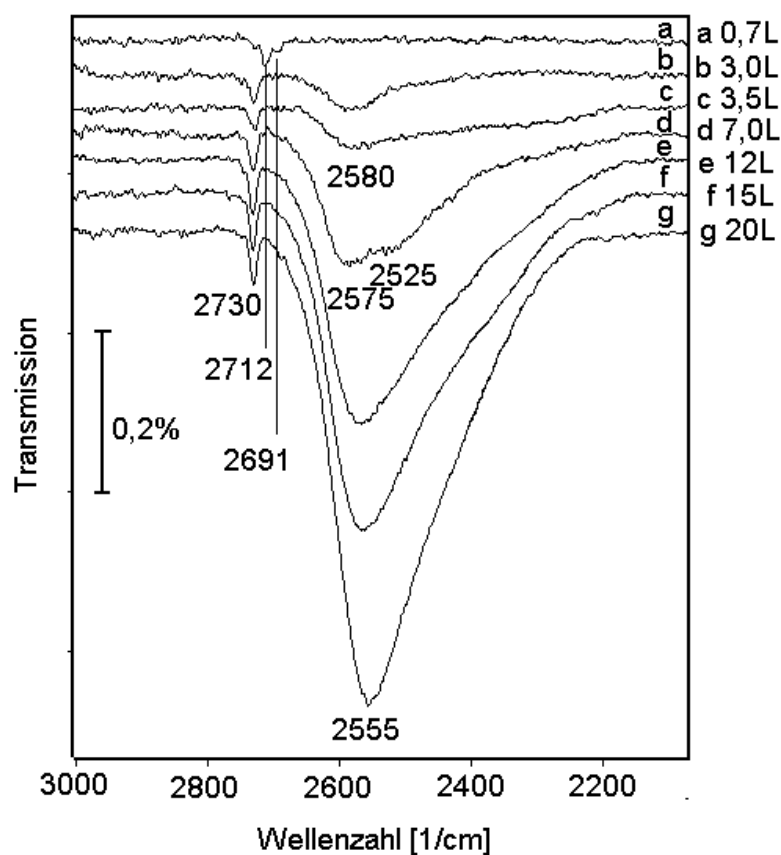


Abbildung 4.1:

IRAS-Spektren von D_2O auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ nach der Belegung bei 110K. (a) – (g): 0,7 Langmuir, 3,0L, 3,5L, 7,0L, 12L, 15L und 20L.

Wie in Abb. 4.1 zu sehen ist, unterscheiden sich die unterschiedlichen Spektren mit steigender Bedeckung durch Zunahme der Signalintensität. Die Bedeckung von 0,7L stellt die niedrigste Bedeckung dar. Sie ist gekennzeichnet durch ein Signal bei 2712cm^{-1} . Zwei schwache Schultern um 10cm^{-1} rot und blau verschoben sind zu erkennen. Nach einer Belegung von 3,0L ändert sich das IR-Spektrum drastisch. Das Signal bei 2712cm^{-1} ist nicht mehr zu beobachten, statt dessen ist nun ein Signal gleicher Größe bei 2730cm^{-1} zu sehen. Zusätzlich erscheint bei 2580cm^{-1} eine breite Bande. Ob daneben noch eine schwache breite Bande zwischen 2525cm^{-1} und 2200cm^{-1} existiert, kann aus diesem Spektrum nicht eindeutig bestimmt werden. Das Spektrum der nachfol-

genden Bedeckung von 3,5L zeigt allerdings sehr deutlich eine langauslaufende Schulter von 2525cm^{-1} bis ca. 2200cm^{-1} . Die scharfe Bande bei 2730cm^{-1} bleibt im Vergleich zu 3,0L unverändert. Sie steigt nur marginal in der Intensität an. Ab einer Bedeckung von 7,0L steigt die Intensität des Signals bei 2730cm^{-1} nicht mehr, so dass für dieses Signal bei 7,0L von Sättigung gesprochen werden kann. Die breite Bande bei 2570cm^{-1} ist einer kleinen Rotverschiebung unterlegen und erscheint bei 2575cm^{-1} . Gleichzeitig steigt die Signalintensität sehr stark an. Aus der breiten Schulter von 2525cm^{-1} bis 2200cm^{-1} hat sich eine weitere starke Bande bei 2525cm^{-1} entwickelt. Mit weiter zunehmender Bedeckung (ab Spektrum e) wachsen die Banden von 2575cm^{-1} und 2525cm^{-1} zusammen und weisen ein gemeinsames Signalmaximum bei 2555cm^{-1} auf. Ab einer Bedeckung von 12L (Spektrum f) ändert sich die Lage der Banden sowie ihre Struktur nicht mehr. Lediglich die Intensität der großen breiten Bande bei 2555cm^{-1} steigt mit zunehmender Bedeckung an.

Um die drastische Signaländerung zwischen den Bedeckungen von 0,7L und 3,0L (Spektren a und b aus Abb. 4.1) genauer zu beschreiben, wurden drei weitere Bedeckungen von 0,8L, 1,5L und 2,0L eingestellt.

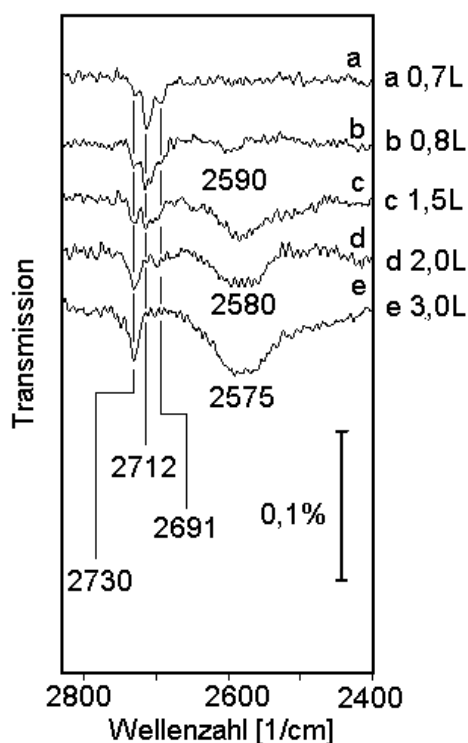


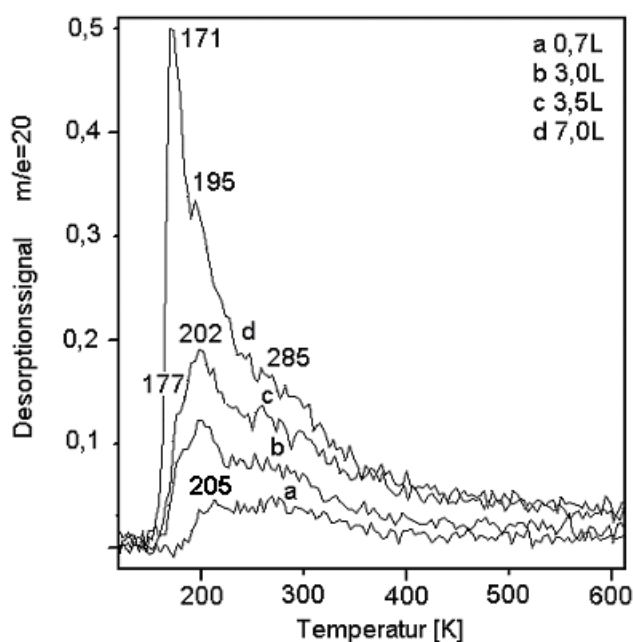
Abbildung 4.2:

IRAS-Spektren von D_2O auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ nach der Belegung bei 110K. (a) – (e): 0,7 Langmuir (Spektrum (a) aus Abbildung 4.1), 0,8L, 1,5L, 2,0L und 3,0L (Spektrum (b) aus Abbildung 4.1)

Im Spektrum b aus Abb. 4.2 ist zu erkennen, dass die Erhöhung der Bedeckung um 0,1L in Bezug auf Spektrum a aus Abb. 4.1 und 4.2 zu einem leichten Verlust der scharfen Strukturen der Signale bei 2712cm^{-1} und 2691cm^{-1} führt.

Gleichzeitig deutet sich eine schwache Signalverstärkung bei 2730cm^{-1} an. Ein weiteres schwaches breites Signal bei 2590cm^{-1} wird erkennbar. Die Tendenz der Signaländerung setzt sich auch bei 1,5L fort. Während die Signale bei 2730cm^{-1} und 2590cm^{-1} wachsen (Signal bei 2590cm^{-1} unterliegt einer Rotverschiebung um 10cm^{-1} zu 2580cm^{-1} und bei weiterer Belegung einer weitere Rotverschiebung zu 2575cm^{-1}) werden die Signale bei 2712cm^{-1} und 2691cm^{-1} kleiner. Ab 2,0L (Spektrum d aus Abb. 4.2) dominieren die Signale bei 2730cm^{-1} und 2580cm^{-1} , während die anderen Signale bei 2712cm^{-1} und 2691cm^{-1} nicht mehr deutlich nachweisbar sind. Das Wachstum der Signale von 2730cm^{-1} und 2575cm^{-1} setzt sich in Spektrum e wie oben beschrieben fort.

Die Adsorbatsysteme der Spektren a bis d aus Abb. 4.1 wurden thermodesorptionsspektroskopisch untersucht. Die zu den IR-Spektren korrespondierenden TD-Spektren sind in Abb. 4.3 abgebildet.



In Spektrum a aus Abb. 4.3 sind 2 Desorptionsspezies bei ca. 205K und 290K zu beobachten. Mit Zunahme der Bedeckung steigt die Intensität beider Signale, wobei das Signal bei 205K zu 202K verschoben ist und schneller an Intensität gewinnt als das Signal bei 290K, welches sein Maximum zu 285K verschiebt^{E36}. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen von C. Kuhrs^[25,101], der für die chemisorbierte Spezies sogar eine Signalverschiebung von 15K nachweisen konnte. Das hier nur 5K Verschiebung beobachtet werden, kann auf Ableseungenauigkeiten aufgrund der stark verrauschten Spektren zurückgeführt werden^{E36}. Zusätzlich erscheint eine Schulter bei 177K. Die Zunahme der Bedeckung

Abbildung 4.3:

TD-Spektren von D_2O auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ nach der Belegung bei 110K. (a) – (d): 0,7 Langmuir, 3,0L, 3,5L und 7,0L. Die Heizrate betrug 5K/sec. Die Spektren (a) – (d) korrespondieren zu den Spektren (a) – (d) aus Abbildung 4.1

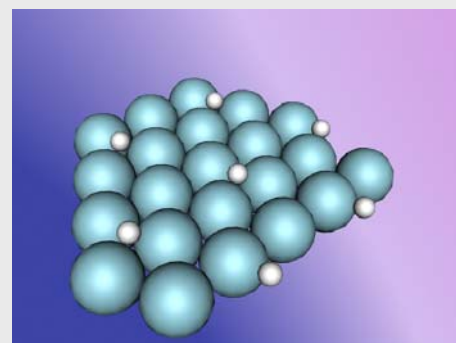
E36: Es soll an dieser Stelle nochmals erwähnt werden, dass das Tailing in den Spektren für eine signifikante Signalanhebung sorgt. Außerdem sorgt die geringe Zahl an Messpunkten und das hohe Rauschen für zusätzliche Ungenauigkeiten. Dadurch wird eine quantitative Auswertung der TDS-Spektren erschwert. Die Ergebnisse einer Anpassung der Signale ist daher für quantitative Betrachtungen ungeeignet. Zur Demonstration sind die Anpassungen der Spektren b und d aus Abb. 4.3 im Anhang in Abb. 9.1 und 9.2 dargestellt. Allerdings lassen sich Tendenzen der Signalentwicklung durchaus qualitativ beschreiben.

in Spektrum c sorgt für eine allgemeine Signalverstärkung unter Beibehaltung der Signalform und Verhältnisse. In Spektrum d ergeben sich deutliche Änderungen. Das Signal von 177K aus Spektrum c ist leicht zu niedrigeren Desorptionstemperaturen verschoben und hat eine drastische Verstärkung erfahren. Es ist jetzt das dominierende Signal. Durch eine Signalanalyse (Fit, siehe Anhang) wird deutlich, dass die Signale bei 202K und 285K tatsächlich nur durch das Tailing angehoben werden. Sie erfahren keine wesentliche Signalverstärkung mehr, so dass für die Signale von 202K und 285K bereits bei einer Bedeckung von 3,5L von einer Sättigungsbelegung gesprochen werden kann. Auch hier stehen die Beobachtungen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von C. Kuhrs, wonach bereits nach 2L eine Sättigung der Bande des Chemisorbats eintritt^[25, 101]. Übereinstimmende Ergebnisse sind ebenfalls von G. Vurens beobachtet worden^[102].

Auf Grundlage dieser Ergebnisse kann ein Adsorptionsmodell für D₂O auf Fe₃O₄(111) entwickelt werden, das wesentliche Literaturdaten berücksichtigt und sich wie folgt beschreiben lässt. Die ersten Wassermoleküle, die auf einer sauberen, defektfreien Fe₃O₄(111)-Oberfläche (siehe Abb. 4.4a) ab 110K adsorbieren, können aufgrund ihrer Desorptionstemperatur von ca 280K einer chemisorbierten Spezies zugeordnet werden^[91]. Aufgrund der Signalentwicklung, kann von einem Desorptionsverhalten 2.Ordnung gesprochen werden^[25, 94, 95, 101, 102, 103]. Für dissoziiert vorliegende Wassermoleküle ist dies das typische Desorptionsverhalten. Das es sich bei dieser chemisorbierten Spezies tatsächlich um dissoziiertes Wasser handelt, kann aus den IR-Daten gedeutet werden. Die Signale um 2712cm⁻¹ weisen auf freie OD-Bindungen hin. Diese freien OD-Gruppen existieren entweder bei Wassermolekülen, die nur mit einem Wasserstoffatom über Wasserstoffbrückenbindung mit einem benachbarten Wassermolekül verbrückt sind^{[104]E37}, oder bei OD-Gruppen, die eine DO-X-Bindung ähnlicher Stärke wie die der DO-D Bindung eingegangen sind. Undissoziiertes, unverbrücktes Wasser ist durch ein einziges im Verhältnis zum verbrückten Wasser eher scharfes Signal bei ca. 2550cm⁻¹ charakterisiert (sym. Streck-schwingung)^[104, 105]. Kleine Wasseraggregate wie Dimere und Tetramere zeigen ebenfalls ein charakteristisches Signal um 2550cm⁻¹. Allerdings entwickelt sich bei diesen das Signal der ersten freien OD-Gruppen bei 2690cm⁻¹, und ab den Tetrameren auch Signale der asymmetrischen Streck-schwingung um 2450cm⁻¹^[104, 105, 106]. Die typischen Signale der Monomere, Dimere und Tetramere sind hier im niedrigen Bedeckungsbereich nicht auszumachen. Flach auf der Oberfläche liegende Monomere können jedoch aufgrund von Auswahlregeln IR-spektroskopisch auch nicht nachgewiesen werden. Da also Signale für ein intaktes Wassermolekül fehlen, aber

Abbildung 4.4a:

Dargestellt ist in der folgenden Bilderserie von 4.4a bis 4.4e das Wachstumsverhalten von Wasser auf Fe₃O₄(111), beginnend von der sauberen Unterlage bis zur Ausbildung der Multilagenspezies.



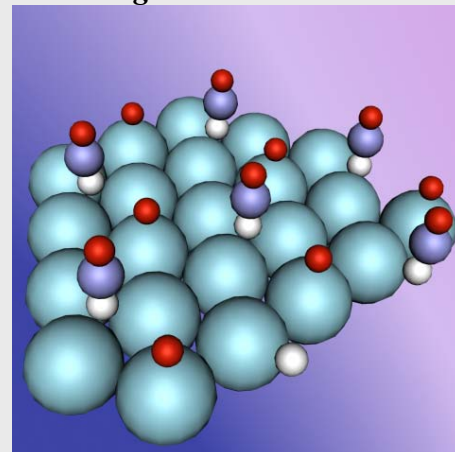
Dargestellt ist die saubere ideale Fe₃O₄(111)-Oberfläche. Die dicken Kugeln stellen Sauerstoffatome des Oxidgitters dar. Die kleinen weißen Kugeln repräsentieren Eisenatome.

E37: M. Nakamura hat die D₂O-Adsorption auf Ru(0001) IR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurden temperatur- und bedeckungsabhängige Experimente durchgeführt. Monomere, Dimere und Tetramere konnten dabei bei 20K mit ihren typischen Signalen um 2690 cm⁻¹, 2550 cm⁻¹ und 2450 cm⁻¹ identifiziert werden. Bei 100K und Oberflächen wie Au(111) mit einer ungünstigeren Gitterkonstante, sind die Signale bei 2550 cm⁻¹ und 2450 cm⁻¹ breiter und gehen ineinander über^[104].

trotzdem typische Signale für freie OH-Gruppen vorhanden sind, kann es sich nur um dissoziiertes Wasser handeln (siehe Abb. 4.4.b). Heidberg et al. erwarten ebenfalls Signale für dissoziiertes Wasser auf MgO(100) um 2700 cm^{-1} [107]. Der Bindungsort für OD soll nach W. Ranke et al. am Fe der Oxidoberfläche sein. UPS-Untersuchungen von Y. Joseph, durchgeführt im Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht bei konstantem Wasserpartialdruck von 307K bis 137K zeigen, dass im niedrigsten Bedeckungsbereich nur OH und mit steigender Bedeckung, im Bereich der geschlossenen Monolage, also noch unterhalb der Multilage, OH und intakte Wassermoleküle nebeneinander im Verhältnis von 1 zu 1 vorliegen^[94, 95, 102, 103]. Die Ergebnisse von Y. Joseph stehen daher in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit. Eine mögliche Orientierung dieser OH Bindung auf dem Fe-Atom kann dabei senkrecht zur Oxidoberfläche sein. Da diese Bindung unter diesen Umständen IR-aktiv ist, kann angenommen werden, dass sie das dominierende Signal bei 2712 cm^{-1} erzeugt. Aufgrund der tetraedrischen Bindungsverhältnisse vom Sauerstoff des Wassermoleküls können aber auch unter gewissen Umständen gewinkelte Anordnungen realisierbar sein, wie es bei höheren Bedeckungen möglich ist.

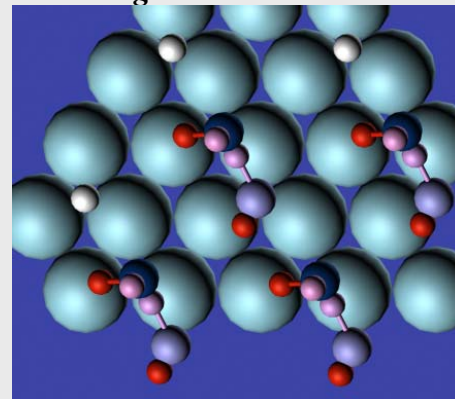
Das Spaltprodukt H wird von Ranke et al. in nächst möglicher Nähe auf einem Sauerstoffatom vermutet^[95, 96, 102, 103]. Allerdings ist noch kein Nachweis für das Wasserstoffatom gelungen. Die D-O(Oxidgitter)-Bindung kann weitgehend senkrecht auf der Oberfläche stehen und wäre damit IR-aktiv. Folglich könnte ihr das Signal bei 2691 cm^{-1} zugeordnet werden. Dafür spricht auch das Temperaturverhalten dieses Signals, wie weiter unten noch gezeigt wird. In Kapitel 4.1.2 finden sich weitere Indizien, die diese Zuordnung erhärten. Diese Zuordnung kann an dieser Stelle nicht mehr als eine Vermutung sein. Die am wenigsten von Eisenatomen koordinierten Sauerstoffatome sind der wahrscheinlichste Bindungsplatz für die Wasserstoffatome. Während im Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht bei Raumtemperatur durch Variation des Wasserpartialdrucks gezielt eine geschlossene Monolagenbedeckungen eingestellt werden kann, ist das bei den Belegungsexperimenten bei 110K nicht möglich. Nachfolgende Wassermoleküle adsorbieren auf der $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberfläche und dissoziieren, bis ca. 20% aller Adsorptionsorte für die Dissoziationsprodukte besetzt sind. Die nächsten Wassermoleküle können immer seltener in direkten Kontakt mit der Oberfläche treten und werden auf den bereits vorhandenen Spaltprodukten der Dissoziation gebunden (siehe Abb. 4.4c). Die TD-Spektren unterstützen diese Annahme. Ihre Interpretation folgt weiter unten.

Abbildung 4.4b



Abgebildet sind dissoziierte Wassermoleküle auf ihren Adsorptionsplätzen. Dabei stellen die dunklen kleinen Kugeln die Wasserstoffatome und die mittelgroßen Kugeln den Sauerstoff des dissoziierten Wassers dar. Der vorgeschlagene Adsorptionsort für die OH-Gruppe ist das Eisenatom, das H-Atom bindet an dem am wenigsten koordinierten Sauerstoff des Oxidgitters.

Abbildung 4.4c:



Aufsicht auf Dimere. Deutlich zu erkennen ist, wie sich Wassermoleküle zwischen die Dissoziationsprodukte H und OH setzen und dadurch Dimere gebildet werden.

Auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ ist durch die Bindung der Dissoziationsprodukte die Ausbildung der ersten Bilage gestört^{E38}. Zum einen ist die Gitterkonstante von $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ für die Ausbildung einer über weite Entfernungen geordneten Bilage zu groß, zum anderen stehen die Dissoziationsprodukte OD und D einer Bilagenbildung im Weg^{[94, 95, 101, 102]E36}. Wie auch in Abbildung 4.4c zu sehen ist, lässt sich unter Berücksichtigung der Bindungswinkel und Bindungslängen und unter Berücksichtigung der Dissoziationsprodukte D und OD keine vernünftige Anordnung der Wassermoleküle für die Ausbildung der ersten Bilage finden. Aus den in dieser Arbeit gewonnenen Daten und den Ergebnissen von W. Ranke et al. ist daher das Adsorptionsmodell weiterentwickelt worden. Statt einer Bilage aus sechs Wassermolekülen bilden sich 3 Dimere aus, die in ihrer Konformation 1/3 eines Sechsrings darstellen. Dabei wird ein Wassermolekül so zwischen die Dissoziationsprodukte gesetzt, dass das D vom Oxid eine Wasserstoffbrücke zu dem Wassermolekül aufbaut. Dadurch ist es nicht mehr als freie OD-Bindung im IR bei 2691cm^{-1} sichtbar^{E39}. Die neu gebildete OD-Brückenbindung tritt dafür bei 2580cm^{-1} in Erscheinung. Das brückengebundene Wassermolekül stellt seinerseits wiederum ein D-Atom zur Brückenbindung mit dem OD auf dem Fe zur Verfügung. Diese Brückenbindung ist ebenfalls bei 2580cm^{-1} IR-aktiv. Durch diese Verknüpfung wird die OD-Bindung auf dem Fe-Zentrum umorientiert, so dass die nun zur Oberfläche nahezu parallel liegende Bindung im IR-Spektrum mit ihrer Schwingung nicht mehr wahrgenommen werden kann. Das freie OD des Wassermoleküls zeigt fast parallel zur Oberflächennormalen nach oben und stellt damit Bindungsmöglichkeiten für die nächste Wasserlage zur Verfügung (siehe Abbildung 4.4d). Diese freie OD-Bindung erzeugt im IR-Spektrum ein typisches Signal bei 2730cm^{-1} , das für alle Eisarten identisch ist. Im Gegensatz zur idealen ersten Bilage sind diese Wassermoleküle der Dimere allerdings nicht dreifach koordiniert, sondern nur zweifach, woraus ihre, im Verhältnis zu denen aus der Bilage, festere Bindung zur Unterlage resultiert. Dass die Bindung eines Wassermoleküls zur Unterlage um so schwächer ist, je besser es in der Bilage verknüpft werden kann, ist in der Literatur eine bekannte Beobachtung^[90, 91].

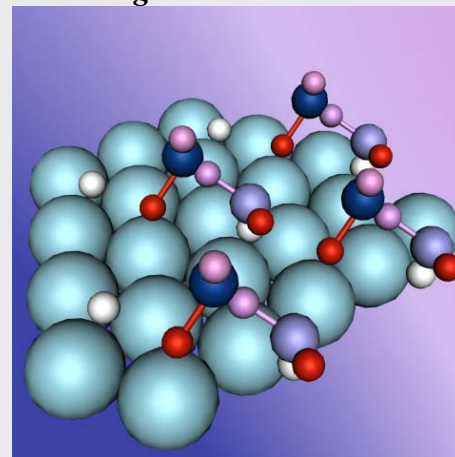
Aus den TD-Spektren lässt sich die zweite Desorptionsspezies bei 205K diesem Wassermolekül aus dem Dimer zuordnen. Die Deutung wird durch die Tatsache gestützt, dass sich die der Flächenintegrale der Banden von 285K und 205K in den TD-Spektren grob einem Verhältnis von 1:1 nähern, wobei sich diese beiden Signalintensitäten ab einer Bedeckung von 3,5L nicht mehr wesentlich ändern und sich somit die beiden Adsorptionsspezies ihrer Sättigungsbelegung genähert haben. Diese Beobachtungen werden durch die Ergebnisse von W. Weiss und C. Kuhrs^[25, 94, 95, 101, 103] bestätigt. Sie

E38: Die bei der Ausbildung der idealen Wasser-Bilage entstehende Sechsringstruktur, ähnlich der des SiO_2 , bindet 3 ihrer Moleküle an die Oberfläche, während die drei anderen keinen Kontakt zur Unterlage haben, dafür aber über ihre, parallel zur Oberflächennormale zeigenden OH-Bindungen, H-Atome zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken für die nächste Lage zur Verfügung stellen.

E39: In der Literatur werden bei der Bildung von Dimeren bis Tetrameren immer auch Signale bei 2691cm^{-1} beobachtet, die dann endständigen OH-Gruppen verbrückter Wassermoleküle zugeordnet werden^[104, 105, 106]. Es ist dabei zu berücksichtigen, dass diese Adsorptionsexperimente auf einer metallischen Unterlage durchgeführt wurden und somit ein anderes Adsorptionsverhalten als auf Oxiden auftritt^[90, 91]. Wenn also die OD-Schwingung des Dimers auf Pt oder Ru bei 2691cm^{-1} erscheint, steht das nicht im Widerspruch mit einer möglichen Zuordnung der OD Bindung des D aus der Dissoziation mit dem O aus dem Oxidgitter. Allerdings kann wegen des Fehlens des Signals um 2550cm^{-1} die Zuordnung des Signals bei 2691cm^{-1} zu einem Dimer ausgeschlossen werden.

konnten durch identische TDS-Messungen zeigen, dass unterhalb der Monolagenbedeckung vermutlich dissoziiertes Wasser und chemisorbiertes Wasser nebeneinander vorliegen. Anhand der IR- und TD-Daten wird die Bildung der Dimere ebenfalls gestützt. Zum einen bildet sich die TD-Bande bei 205K parallel zur Entwicklung der Bande bei 2730cm^{-1} aus, die charakteristisch ist für freie OD-Banden aus einer Eisstruktur. Zum anderen wird auch die IR-Bande um 2580cm^{-1} entwickelt, welche die symmetrische Streck-schwingung von brückengebundenem Wasser repräsentiert. Die asymmetrische Streck-schwingung ist aufgrund der Adsorptionsgeometrie in der ersten Lage nicht sichtbar. Gleichzeitig zur Dimerentwicklung bilden sich mit zunehmender Bedeckung die IR-Signale der dissoziierten Spezies zurück: Das D auf dem Oxid ist in einer Wasserstoffbrücke gebunden, das OD auf dem Fe wird durch die Brückenbindung mit dem Wassermolekül in die typische, tetraedrische Bindungsgeometrie verbrückter Wassermoleküle gezwungen. Dadurch ändert sich die ursprüngliche Adsorptionsgeometrie, so dass die OD-Bindung parallel zur Oberfläche zeigt und somit IR-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar ist. Mit zunehmender Bedeckung werden sowohl Dissoziationsplätze als auch die Dimerenplätze besetzt. Obwohl, wie in Spektrum b aus Abb. 4.3 zu sehen ist, und die Desorptionsspezies von 285K und 205K noch nicht im Sättigungsbereich sind, erscheint bei 177K eine weitere Desorptionsspezies, die Wassermolekülen aus der Eismultilage zugeschrieben werden kann. Die entstehende Multilage zeigt dann auch in den IR-Spektren eine erste schwache Bande der asymmetrischen Streck-schwingung im Bereich von 2400cm^{-1} bis 2500cm^{-1} . Ab einer Bedeckung von 7L ist in den IR-Spektren keine wesentliche Signalerhöhung bei 2730cm^{-1} zu beobachten. Das heißt, dass alle möglichen Adsorptionsplätze für eisähnlich gebundene Wassermoleküle mit nach oben gerichteter freier OD-Gruppe besetzt sind. Tatsächlich scheinen die ersten zwei Adsorptionsspezies bereits zwischen 3,5L und 7L ihre Sättigungsbelegung erreicht zu haben, und somit scheint die Eisenoxidoberfläche vollständig mit Wasser bedeckt zu sein. Nachfolgendes adsorbiertes Wasser wird also nur noch in der Multilage gebunden. Diese Aussage korrespondiert mit dem alleinigen Wachstum der Desorptionsspezies bei 177K (Signal ist mit steigender Bedeckung zum charakteristischen Multilagensignal von 173K verschoben) in den TD-Spektren und dem Wachstum zu einer sehr starken unstrukturierten Bande von 2600cm^{-1} bis 2200cm^{-1} mit einem Maximum bei 2555cm^{-1} , wie es typisch ist für amorphes Eis. In den IR-Spektren ist bei den Bedeckungen ab 12L eine sehr schwache Schulter bei ca. 2400cm^{-1} zu beobachten. Wie noch später näher erläutert wird, ist dies eine Hinweis darauf, dass ein geringes Maß an Ordnung in den amorphen Eisfilmen auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ herrscht.

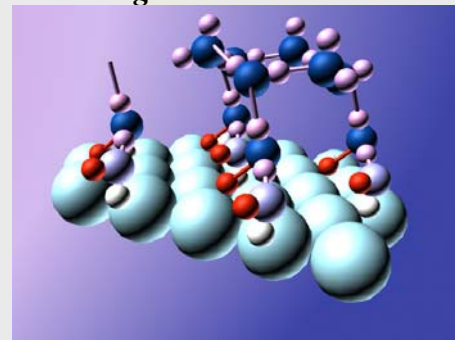
Abbildung 4.4d:



Wie auch in Abbildung 4c stellen die dunklen mittleren Kugel Sauerstoffatome und die mittelhellen kleinen Kugeln Wasserstoffatome eines intakten Wassermoleküls dar.

Deutlich zu erkennen ist, dass die undissoziierten Wassermoleküle der Dimere keine direkten Bindungen zur Unterlage eingehen, was nicht ausschließt, dass trotzdem Wechselwirkungen mit der Oxidoberfläche bestehen können. Außerdem sind die fast senkrecht zur Oxidoberfläche stehenden freien OH-Bindungen gut zu erkennen.

Abbildung 4.4e:



In dieser Abbildung ist die Multilagenadsorption dargestellt. Auf 3 Dimeren der ersten Lage ist ein Hexamer der zweiten Lage gebunden. Für kleine Aggregate können die Bindungsgeometrien, wie ersichtlich, noch als günstig bezeichnet werden.

Dies ist dadurch zu erklären, dass 3 Dimere eine günstige Anordnung für die Bindung eines Hexamers bilden (siehe Abb. 4.4e). Eine weitreichende geordnete zweite Lage kann allerdings aufgrund der räumlichen Verzerrung des Oxidgitters (Gitterspannung), wie auch bei der ersten Adsorbatlage, nicht gebildet werden. Nach grober Abschätzung lässt sich vermuten, dass Inseln, bestehend aus ca. 6 miteinander verknüpften Hexameren, noch eine günstige Anordnung bilden. Das bedeutet, dass, obwohl die zweite bilagenähnliche Struktur eine hohe Defektdichte aufweist, kleine geordnete Zentren vorhanden sind, die wiederum ordnend auf die nächsten Adsorbatschichten wirken. Durch die hohe Anzahl an Defekten und der daraus folgenden ungünstigen Adsorptionsgeometrie, sowohl im Eis als auch auf der Oberfläche, kann die Anzahl der IR-aktiven freien OD-Bindungen steigen. Das ist durch ein sehr schwaches Ansteigen des IR-Signals bei 2730cm^{-1} bei steigender Bedeckung zu erkennen. Man kann dieses Wachstumsverhalten ähnlich einem Stransky-Krastanov-Inselwachstumsverhalten beschreiben (siehe Abb. 3.18 aus Kapitel 3.5.3). Die dissoziierte Spezies wird im folgenden Kapitel näher untersucht.

4.1.2 Temperaturverhalten von D_2O auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ bis 705K

Die Untersuchung der dissoziativ gebundenen Spezies auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ wird bei den oben beschriebenen Experimenten dadurch erschwert, dass nachfolgende Adsorptionsspezies durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen den Bindungscharakter von freiem OD ändern und es damit der Nachweisbarkeit entziehen. Um dieses Problem zu beseitigen, wurde eine ca. 1L große Bedeckung adsorbiert, die anschließend einer Temperaturbehandlung unterzogen wurde. Dabei wurde die Proben temperatur von 110K auf über 300K erhöht. Dadurch soll erreicht werden, dass sämtliches Wasser von der Oxidoberfläche desorbiert, ausgenommen die chemisorbierte, dissoziativ gebundene Spezies. Erwünschtes Ziel ist dabei, dass auch die Dimere zerstört werden. Auf diese Weise kann eine maximale Bedeckung der Unterlage mit der dissoziativ gebundenen Spezies erfolgen, ohne dass diese durch Wechselwirkungen mit Wasser aus höheren Lagen gestört wird. Wenn die bisher gemachten Annahmen zur Adsorption richtig sind, sollten zwei scharfe Banden der symmetrischen Streckschwingung von freien OD-Gruppen für D-O (aus Oxidgitter) und D-O-Fe im Bereich von 2712cm^{-1} nachzuweisen sein. Allerdings scheinen diese beiden Signale in Abb. 4.2 nicht die ihrer Bedeckung nach entsprechende Intensität anzunehmen. Zwar sind viele Eisenplätze besetzt,

aber durch die Dimerenbildung und der damit verbundenen Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen können die verbrückten OD-Gruppen auf dem Eisen nicht durch ihre typischen Signale bei 2712cm^{-1} und 2691cm^{-1} wahrgenommen werden. Näherungsweise liegen im günstigsten Fall unverbrückte OD-Gruppen und bereits in Dimeren verbrückte OD-Gruppen im Verhältnis 1 : 1 vor. Folglich können in diesem Adsorptionszustand die OD-Gruppen nur mit ca. 50% ihrer maximal möglichen Intensität erscheinen. Zwar ist die Signalintensität von vielen Faktoren abhängig, doch können für die OD-Bindung am Eisenatom ideale Bindungsverhältnisse für die IR-Spektroskopie angenommen werden. So sollten auch Dipol-Dipol-Kopplungen zwischen den OD-Fe-Gruppen wegen der Entfernung vernachlässigbar sein. Daher sollten nach der Wärmebehandlung die Signale mit annähernd doppelter Intensität erscheinen.

Zur Durchführung der Experimente wurden Bedeckungen von 0,5L und 0,8L erstellt. Danach wurde die Probe mit einer Heizrate von 0,5K/sec aufgeheizt. Nach dem Erreichen der Zieltemperatur wurde die Probe abgekühlt. Die IR-Messungen wurden nach dem Abkühlen bei 110K durchgeführt. Die so untersuchte Probe wurde anschließend einer erneuten Temperaturbehandlung unterzogen. Die dazugehörigen IR- und TD-spektroskopischen Daten sind in Abb. 4.5 und 4.6 dargestellt.

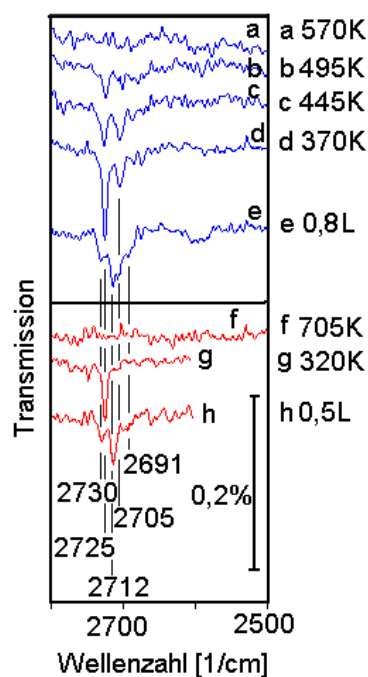


Abbildung 4.5:

IRAS-Spektren von D₂O auf Fe₃O₄(111) nach der Belegung bei 110K und anschließender Erwärmung:

(e) 0,8 Langmuir, (d) nach Heizen von (e) auf 370K, (c) nach Heizen von (d) auf 445K, (b) nach Heizen von (c) auf 495K und (a) nach Heizen von (b) auf 570K, sowie (h) 0,5L, (g) nach Heizen von (h) auf 320K und (f) nach Heizen von (g) auf 705K.

Die verwendete Heizrate betrug überall 0,5K/sec.

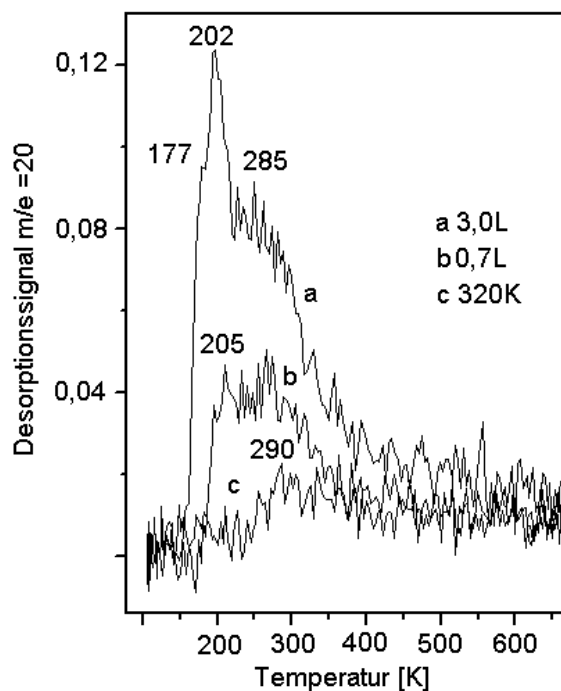
In Abb. 4.5 ist das Hochtemperaturverhalten durch IR-Serienmessungen an zwei verschiedenen Wasserbedeckungen

beschrieben. In Spektrum h ist eine unbehandelte Bedeckung von 0,5L direkt nach der Adsorption dargestellt. Die für diese Bedeckung typischen Signale von 2730cm^{-1} , 2712cm^{-1} und 2691cm^{-1} und deren Signalverhältnisse sind zu erkennen. Nach einer Temperaturerhöhung auf 320K (siehe Spektrum g) ist ein scharfes Signal bei 2725cm^{-1} zu erkennen, das in seiner Intensität deutlich größer ist als das bei 2712cm^{-1} in Spektrum h. Ob bei 2705cm^{-1} noch ganz schwach eine Schulter ausgemacht werden kann, ist aufgrund des S/N-Verhältnisses nicht mehr ersichtlich. Durch die übliche Reinigungsprozedur über Heizen der Probe auf 705K lassen sich, wie in Spektrum f zu sehen ist, alle Signale entfernen.

Um den Signalverlauf in den IR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen detaillierter beschreiben zu können, wurde eine erneute Bedeckung, diesmal 0,8L (siehe Spektrum e, Abb. 4.5), erstellt, die dann vier verschiedenen Temperaturerhöhungen ausgesetzt wurde. Da das Temperaturverhalten bei 320K bekannt war, wurde zuerst auf 370K (Spektrum d), dann auf 445K (Spektrum c), auf 495K (Spektrum b) und 570K (Spektrum a) geheizt. Deutlich zu erkennen ist das Signal in Spektrum d bei 2725cm^{-1} , das in seiner Intensität annähernd doppelt so groß ist wie das Signal bei 2712cm^{-1} in Spektrum e. Eine zweite scharfe Bande ist bei 2705cm^{-1} zu erkennen. Die nachfolgende Erwärmung auf 370K führt, wie in Spektrum c zu sehen ist, zu einer Reduzierung des Signals bei 2725cm^{-1} etwas über das Niveau des Signals bei 2705cm^{-1} . Letzteres erfährt im Verhältnis zum Spektrum d keine Änderungen. Nach der anschließenden Erwärmung auf 495K sind beide Signale bei 2725cm^{-1} und 2705cm^{-1} im Spektrum b nur noch schwach zu erkennen und nach erfolgter Erwärmung auf 570K im Spektrum a nicht mehr nachweisbar.

Zur weiteren Untersuchung wurde nach erfolgter Wärmebehandlung noch ein TD-Spektrum aufgenommen. Dazu wurden Bedeckungen von ca. 0,8L erstellt, die dann einer Temperaturbehandlung, wie für die Spektren g und d beschrieben, unterzogen wurden. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden diese TD-Spektren mit ausgewählten Spektren der reinen Adsorption in ein Diagramm gezeichnet.

Wie aus Abb. 4.6 entnommen werden kann, ist nach dem Erwärmen auf 320K nur eine schwache Bande bei 290K zu sehen. Alle anderen Adsorptionsspezies sind nicht mehr nachzuweisen. Bereits nach einer Temperaturbehandlung auf 370K ist mit der in dieser Arbeit verwendeten Gerätekonfiguration kein Signal mehr zu erkennen. Die Desorptionssignale der Massen 1, 3 und 4 verhalten sich proportional zu dem der Masse 20. Um einen möglichen H-D-Austausch zu erkennen, ist das Signal/Rausch-Verhältnis zu schlecht. Ein weiterer Erkenntnisgewinn ist daher aus der Betrachtung der Massen 1, 3 und 4 nicht gegeben.

**Abbildung 4.6:**

TD-Spektren von D_2O auf $Fe_3O_4(111)$ nach der Belegung bei 110K. (a) 0,7 Langmuir und (b) 3,0L. Die Heizrate betrug 5K/sec. Die Spektren (a) und (b) entsprechen den Spektren (a) und (b) aus Abbildung 4.3.

TD-Spektrum (c) stellt das Desorptionsverhalten nach erfolgter Erwärmung (Heizrate 0,5K/sec) auf 320K dar. Die Heizrate während der TD Aufnahme betrug wieder 5K/sec.

Die Signalentwicklung verhält sich entsprechend den Erwartungen. Nachdem durch Heizen auf 320K sämtliches Wasser desorbiert ist (sichtbar am Fehlen der Banden bei 177K und 205K), verbleibt nur noch die dissoziativ gebundene chemisorbierte Spezies auf der Oxidoberfläche. Durch fehlende Wechselwirkungen mit nicht mehr vorhandenen Wassermolekülen können sich die Dissoziationsprodukte OD und D senkrecht zu Unterlage ausrichten und sind daher, wie bereits in Kapitel 4.1.1 beschrieben, IR-aktiv. Die durch das Aufwärmen verursachte höhere ungestörte Bedeckungsdichte dieser freien Dissoziationspezies ist somit durch stärkere Signalintensitäten wahrzunehmen. Da der Abstand der zwei Signalmaxima 20cm^{-1} beträgt, was dem Abstand von 21cm^{-1} der Signale bei 2712cm^{-1} und 2691cm^{-1} der Adsorptionsspektren aus Abb. 4.1 und 4.2 sehr ähnlich ist, handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um die gleichen Oszillatoren, zumal immer die höherfrequente Spezies das stärkere Signal erzeugt. Prinzipiell kann alleine aus den Anregungsfrequenzen für den Schwingungsübergang keine genauere Zuordnung durchgeführt werden, als dass es sich bei den Signalen in Spektrum a bis h aus Abb. 4.5 um OD-Bindungen handelt. Trotzdem lassen sich mit Hilfe der TDS-Daten Vermutungen zur Zuordnung anstellen. Nach dem Aufwärmen auf 320K lässt sich im TD-Spektrum immer noch die dissoziierte Spezies mit einem Maximum bei 290K nachweisen. Dies ist nicht weiter verwunderlich, lässt sich doch aus den Adsorptionsspektren der Abb. 4.3 entnehmen, dass der Existenzbereich dieser Bande mit dem Maximum bei 285K bis zu 350K reicht. Durch Aufwärmen auf 370K sollte folglich diese Spe-

zies im TDS dann nicht mehr nachweisbar sein. Dies ist auch der Fall. Überraschenderweise sind in dem korrespondierenden IR-Spektrum noch zwei deutliche Signale bei 2725cm^{-1} und 2705cm^{-1} zu beobachten. Dies kann nur bedeuten, dass D und OD, obwohl weiterhin vorhanden, für eine rekombinative Desorption nicht mehr zur Verfügung stehen. Gründe hierfür können vielfältiger Natur sein. Eine wahrscheinliche Ursache für dieses Phänomen liegt in der möglichen hohen Mobilität der Wasserstoffatome auf der Oxidoberfläche begründet^[108]. Ist die Zahl der OD-Fe-Gruppen hoch, sind die D-Atome in ihrer Bewegung eingeschränkt. Die OD-Fe-Gruppen stellen Hindernisse für die Wasserstoffatome dar. Die D-Atome befinden sich quasi in direkter Nachbarschaft zu OD-Fe. Zu diesem Zeitpunkt sind die D-Atome noch nahe genug bei den OD-Fe-Gruppen, so dass sie für eine rekombinative Desorption mit dem OD des Fe zur Verfügung stehen. Durch die rekombinative Desorption der ersten Erwärmung auf 320K gehen dann einige OD-Gruppen auf dem Fe verloren und somit reduziert sich die Zahl der Hindernisse. Die in ihrer Bewegung vorher eingeschränkten D-Atome können sich nun in den neu entstandenen Freiräumen bewegen. Dadurch vergrößern die D-Atome ihren Abstand zu den OD-Fe-Gruppen und stehen folglich für eine rekombinative Desorption seltener zur Verfügung. Je geringer die Zahl der OD-Fe-Gruppen ist, desto schwerer ist es für die verbleibenden OD-Gruppen, einen Rekombinationspartner zu finden. Je niedriger die Ursprungsbedeckung vor dem Erwärmen ist, desto weniger können sich diese Hindernisse aufbauen. Die D-Atome können somit schon bei der ersten Erwärmung ihre Beweglichkeit zum Tragen bringen und sich der rekombinativen Desorption entziehen. Dadurch stehen die D-Atome anderen Prozessen zur Verfügung, die letztendlich auch eine Entvölkerung der D-Atome durch rekombinative D_2 -Desorption zu Folge haben kann. Das nicht vorhandene Signal bei 2705cm^{-1} in Spektrum g im Verhältnis zu dem Signal in Spektrum d aus Abb. 4.5 stützt diesen Verdacht. Einer ähnlichen Argumentationsgrundlage folgt die Begründung, dass, wie von W. H. Hung in TPS-Experimenten gezeigt^[109], das D auf der Oberfläche durch O_2 in die Gasphase überführt werden kann und somit für eine rekombinative Desorption nicht mehr vorhanden ist. Das D und nicht OD die Mangelkomponente ist, kann neben der Mobilität des D-Atoms auf der Oberfläche auch durch die vermutete schwächere Bindung begründet werden. Denn die hohe Beweglichkeit ist wahrscheinlich die Folge der im Verhältnis zur O-D-Bindung am Eisen schwächeren O-D-Bindung des Oxids^[91, 92, 110].

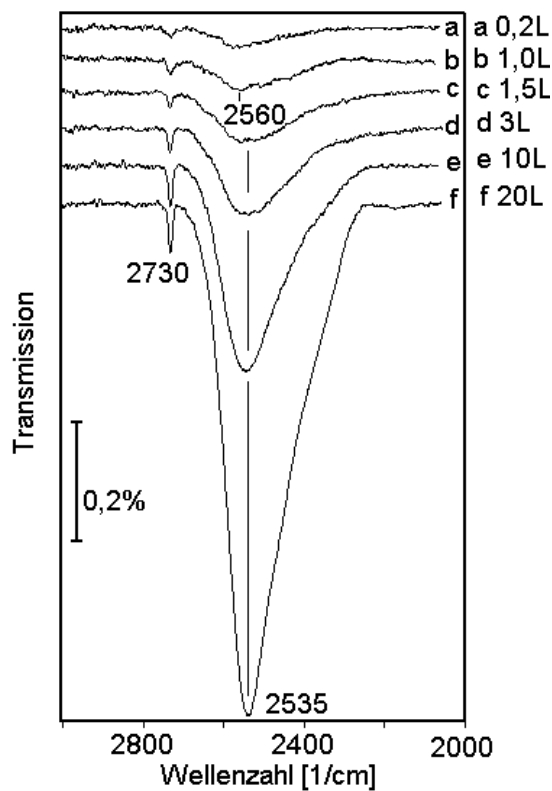
Man kann zwar nicht unbedingt über die Signalintensitäten auf die Zahl der Oszillatoren schließen, aber unter der Annahme, dass D und OD senkrecht zur Oxidoberfläche gebunden sind und vergleichbare Wirkungsquerschnitte haben, soll-

ten sie ähnliche Signalintensitäten hervorrufen. Dies ist nicht der Fall, sondern das Signal bei 2705cm^{-1} ist immer, teilweise sogar deutlich, kleiner. Entsprechend dem Signal bei 2725cm^{-1} in Spektrum d und g würde man stärkere Desorptionssignale im TD-Spektrum bei 285K erwarten. Das kann nur bedeuten, dass bereits nach einer Erwärmung auf 320K die Desorptionspartner fehlen. Folgt man oben formulierter Argumentationskette, so ist bereits nach dem Erwärmen auf 320K ein Mangel an Wasserstoff auf der Oxidoberfläche vorhanden, was in guter Übereinstimmung mit dem schwachen IR-Signal bei 2705cm^{-1} in dem Spektrum g nach der Erwärmung auf 320K steht. Letztendlich kann aber eine Intensitätsverschiebung der beiden Signale aufgrund von Dipol-Wechselwirkungen mit letzter Sicherheit nicht ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Dissoziationsprodukte des Wassers nach einer Erwärmung von 110K auf bis zu 495K in anschließenden IR-Untersuchungen nachweisbar sind, wo hingegen in TD-Spektren bereits nach einer Erwärmung auf 370K kein D_2O mehr nachweisbar ist. Vermutlich steht das D-Atom aus der Dissoziation nicht mehr zur rekombinativen Desorption zur Verfügung. Als spekulative Betrachtung kann dies in Übereinstimmung mit dem schwachen, den D-Mangel andeutenden, IR-Signal bei 2705cm^{-1} angesehen werden.

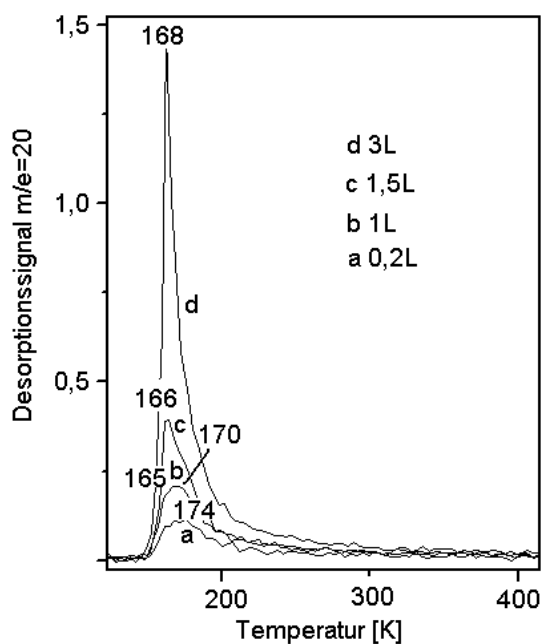
4.1.3 Adsorptionsverhalten und Eisfilmbildung auf FeO(111)

Zur Beschreibung des Adsorptions- und Wachstumsverhalten von D_2O auf FeO(111) wurden, wie auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$, bei 110K durch Hintergrundbegasung von D_2O verschieden große Bedeckungen erzeugt. Die dazugehörigen IR- und TD-spektroskopischen Daten sind in Abb. 4.7 und 4.8 dargestellt. In den IR-Spektren von D_2O auf FeO lassen sich im Gegensatz zu denen auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ nicht so viele bedeckungsabhängige Veränderungen feststellen (siehe Abb. 4.7). Bereits bei der niedrigsten Bedeckung ist ein scharfes Signal bei 2730cm^{-1} und eine breite Bande von ca. 2700cm^{-1} bis 2400cm^{-1} mit einem Maximum bei 2560cm^{-1} zu beobachten. Mit Zunahme der Bedeckung steigen beide Signale in Ihrer Intensität an, wobei sich das Maximum des Signals von 2560cm^{-1} nach 2535cm^{-1} verschiebt.

**Abbildung 4.7:**

IRAS-Spektren von D_2O auf $FeO(111)$ nach der Belegung bei 110K. (a) bis (f): 0,2L, 1,0L, 1,5L, 3,0L, 10L und 20L

Ab einer Bedeckung von 10L sind bei dem Signal von 2730cm^{-1} keine wesentlichen Änderungen mehr zu beobachten, während das Signal bei 2535cm^{-1} weiterhin proportional mit der Bedeckung steigt. Nach der IR-spektroskopischen Untersuchung wurde von den Bedeckungen 0,2L, 1,0L, 1,5L und 3L ein TD-Spektrum aufgenommen, die in Abb. 4.8 dargestellt sind.

**Abbildung 4.8:**

TD-Spektren von D_2O auf $FeO(111)$ nach der Belegung bei 110K. (a) bis (d): 0,2L, 1,0L, 1,5L und 3,0L. Die Heizrate betrug 5K/sec . Die Spektren (a) bis (d) korrespondieren zu den Spektren (a) bis (d) aus Abbildung 4.7

Bei einer Bedeckung von 0,2L ist nur eine Bande mit einem Maximum bei 174K und einer ganz schwachen Schulter bei 165K zu beobachten. Mit steigender Belegung (siehe Spektrum b aus Abb. 4.8) verschiebt das Maximum zu 170K. Weiterhin lässt sich in Spektrum b eine schwache Schulter bei 165K erahnen. In Spektrum c hat sich diese Schulter von 165K zu dem dominierenden Signal entwickelt, wobei das Maximum jetzt bei 166K zu beobachten ist. Gleichzeitig ist in Spektrum c das Signal bei 170K aus Spektrum b nur noch als schwache Schulter wahrzunehmen. In Spektrum d ist nur noch eine Bande mit einem Maximum bei 168K zu sehen. Der Verlauf des Desorptionsmaximums dieses Signals von 165K bis 168K lässt auf ein Desorptionsverhalten nullter Ordnung schließen. Dabei handelt es sich aufgrund der niedrigen Bindungsenergien offensichtlich nur um schwach gebundenes Wasser auf der FeO(111)-Oberfläche. Die Spektren sind identisch mit denen von C. Kuhrs aus ^[25, 101] und G. H. Vurens ^[102]. Bereits bei niedrigsten Bedeckungen sind in den IR-Spektren die typischen Signale kleiner Wasseraggregate wie Tetramere zu sehen ^{[91, 92, 110, 111]^{E40}}. Dieses Phänomen ist nur dann zu beobachten, wenn adsorbierte Wassermoleküle der ersten Lage gleichstark oder schwach zur Unterlage gebunden sind und ihnen somit eine nennenswerte Diffusionsmöglichkeit zugesprochen werden kann. Dadurch wird das Zusammentreffen der Wassermoleküle gefördert, die nach dem Zusammentreffen sofort zu kleinen Aggregaten zusammenfinden. Tetramere zeigen bereits alle IR-spektroskopischen Eigenschaften von Eis und sind eine günstigere Anordnung als Dimere, die nur bei Mangel an Wassermolekülen oder aus bindungsgeometrischen Gründen die bevorzugte Aggregatform sind. M. Nakamura hat dieses Phänomen der Tetramerenbildung beschrieben, indem er Monomere auf Ru(0001) bei 20K platziert hatte. Durch schrittweises Erhöhen der Temperatur auf 110K konnte er IR-spektroskopisch zeigen, wie sich die Signale der Monomere in die Signale der Tetramere gewandelt haben. Damit konnte gezeigt werden, dass bei schwacher Bindung der Wassermoleküle zur Oberfläche und ausreichender Diffusionsgeschwindigkeit, die Bildung von Aggregaten die bevorzugte Adsorptionsform von Wasser ist ^[104, 105]. Die TD-Spektren unterstützen diese Vermutung, da nur relativ schwachgebundene Wasserspezies gefunden werden. Das Signal bei 174K aus Spektrum a wird in diesem Fall Monomeren zugesprochen.

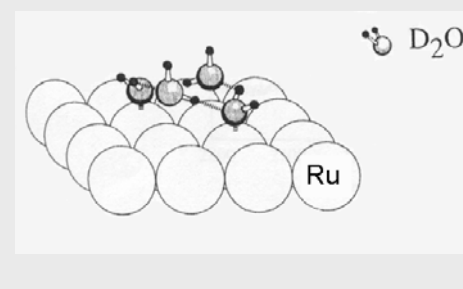
Als günstigste Adsorptionsgeometrie ist eine Orientierung mit dem O des D₂O zur Eisenoxidoberfläche wahrscheinlich, denn dies würde die ideale Geometrie für eine Tetrameren- und Hexamerenbildung bedeuten ^{E41}. Wie noch später gezeigt wird, ist aber auch eine ungeordnete Adsorptionsgeometrie möglich, bei der eine Orientierung der Wassermoleküle erst

E40: In der Literatur werden bei der Bildung bei 110K von Tetrameren und größeren Aggregaten in IR-Spektren immer eine breite Bande zwischen 2700cm⁻¹ und 2400cm⁻¹ mit mehr oder weniger ausgebildeten Strukturen um 2550cm⁻¹ und 2450cm⁻¹ und einer kleineren scharfen Bande um 2700cm⁻¹ beobachtet. Dies wird im allgemeinen mit der hohen Beweglichkeit der Wassermoleküle erklärt, die sich dadurch finden und spontan zu den für sie günstigere Anordnung der kleinen Cluster binden ^[91, 92, 107, 108]. Identische Experimente liefern bei 20K schärfere Signale bei 2550 cm⁻¹ und 2450 cm⁻¹. Großen Einfluss auf die Signalschärfe hat auch die Gitterkonstante der jeweiligen Oberfläche, denn je schlechter die Gitterkonstante einer betrachteten Oberfläche zu der von Eis passt, desto breiter werden die Signale.

mit der Bildung kleiner Aggregate, wie Tetramere, eintritt. Dass Monomere nur im niedrigsten Bedeckungsbereich isoliert vorliegen, wird durch UPS Messungen von Y. Joseph^[95] und Austrittsarbeitsberechnungen von W. Ranke et al. aus^[95, 103] bestätigt. Es wurde herausgefunden, dass bei niedrigsten Bedeckungen zwar Monomere vorliegen, deren Signale aber bereits bei einer Bedeckung von ca. 0,5L gesättigt sind. Eine weitere Zunahme der D₂O-Bedeckung führte in den UPS-Messungen zu einer Zunahme des Signals eines zweiten Physisorbats. Dieses zweite Physisorbat kann weder durch die TDS-Messungen von C. Kuhrs^[25, 101] noch durch die Messungen in dieser Arbeit erkannt werden. Nach W. Ranke et al. sättigt das UPS-Signal dieses Physisorbats nach Ausbildung einer Monolagenbedeckung. Durch das nebeneinander Vorliegen zweier verschiedener Physisorbate innerhalb der Monolagenbedeckung wurde die Bildung bilagenähnlicher Strukturen geschlossen. Da aber bereits, wie aus den IR-Daten ersichtlich, einige wenige brückegebundene Wasseraggregate neben den Monomeren vorliegen, können die Monomere nicht von den Tetrameren bzw. Hexameren IR-spektroskopisch differenziert werden. Dies ergibt sich daraus, dass das Signal der Monomere bei ca. 2560cm⁻¹ bereits von den Signalen der Tetramere überlagert wird, die ebenfalls ihr gemeinsames Maximum bei 2560cm⁻¹ haben und wegen der weiteren zusätzlich IR-aktiven Schwingungen der asymmetrische Streckschwingung bei ca. 2400cm⁻¹ wesentlich breiter sind^[104, 105]. Außerdem ist bereits im IR-Spektrum eine deutliche Ausbildung des Signals bei 2730cm⁻¹ zu erkennen, was in diesem Fall auf freie OD-Bindungen von Eisaggregaten hindeutet. Dissoziativ gebundene Spezies können erstens wegen des Ausbleibens eines Signals um 2700cm⁻¹ ausgeschlossen werden, zweitens sind in den TD-Spektren keine chemisorbierten Spezies auszumachen, und drittens sind selbst bei niedrigsten Bedeckungen immer IR-Banden von intakten Wassermolekülen zu erkennen, die zusätzlich durch ihre Form auf verbrückte Strukturen mit in direkter Nachbarschaft befindlichen Wassermolekülen hindeutet. Nachfolgende Belegung erhöht nur noch die TD-Bande um 168K, was auf eine starke Multilagenbildung hinweist. Die korrespondierenden IR-Spektren lassen auch nur noch das starke Ansteigen des Signals von Eis aus der Multilage erkennen. Da aber erst ab einer Bedeckung von ca. 10L das IR-Signal bei 2730cm⁻¹, welches indirekt ein Maß für die Geschlossenheit einer eisähnlichen Oberfläche ist, nicht mehr wesentlich ansteigt, kann gemutmaßt werden, dass ab einer Bedeckung von 10L die Eisschicht geschlossen ist.

Dies mag zunächst in Anbetracht der starken Multilagensignale in den IR- und TD-Spektren erstaunen, ist aber dadurch zu erklären, dass aufgrund der offensichtlich eher etwa stärkeren Bindung von D₂O zu D₂O als zur FeO(111)-Oberfläche

E41: Obwohl erst in Hexameren die idealen Bindungslängen und Bindungswinkel vorhanden sind, wird in der Literatur zuerst von der Bildung von Tetrameren ausgegangen. IR-Spektroskopisch lassen sich Tetramere und Hexamere nicht unterscheiden^[90, 91, 105, 107, 110]. Unter Annahme der vorgeschlagenen Bindungsgeometrie von D₂O auf FeO(111) von W. Ranke et al., die vergleichbar ist mit der von M. Nakamura für D₂O auf Ru(111), sollte ebenfalls auf beiden Oberflächen eine vergleichbare Tetramerenbildung stattfinden. Abbildung eines Tetramers von M. Nakamura aus^[104].



eine vollständige Benetzung der Oxidoberfläche nicht so günstig ist, wie ein in die Höhe wachsen der gebildeten Eisaggregate. Über die Zahl und Größe der Aggregate kann aus diesen Messungen keine Information gewonnen werden, außer dass diese Eigenschaften eher ein ungeordnetes Wachstum der dicken Multilage zur Folge haben. Die gewachsene Multilageneisschicht entspricht, wie im IR-Spektrum f aus Abb. 4.7 zu sehen ist, einem amorphen Eis. Dies steht in Übereinstimmung mit dem durch die Unterlage eher förderlichen ungeordneten Inselwachstum.

Zusammenfassend kann das Adsorptionsverhalten wie folgt beschrieben werden. Wassermoleküle können mit der Sauerstoff terminierten FeO(111)-Oberfläche nicht stark wechselwirken. Daher werden keine festen Bindungen vom Wassermolekül zur Oxidoberfläche ausgebildet. Die Eigenschaften der FeO(111)-Oberfläche fördern statt dessen die Clusterbildung und darauf folgend das Wachstum von amorphem Eis, das scheinbar durch starkes Inselwachstum relativ spät eine geschlossene Eisschicht bildet.

4.1.4 Temperaturverhalten von D₂O auf FeO(111) bis 705K

Nach einer Erwärmung einer Bedeckung von 10L D₂O auf FeO(111) auf 180K mit einer Heizrampe von 0,5K/sec ist sämtliches Wasser rückstandslos desorbiert. Wie in Kapitel 4.1.3 beschrieben, existiert auf FeO(111) keine chemisorbierte und auch keine dissoziierte Wasserspezies.

4.1.5 Adsorptionsverhalten und Eisfilmbildung von D₂O auf Fe₂O₃biphase

Zur Beschreibung des Adsorptions- und Wachstumsverhalten von D₂O auf Fe₂O₃biphase wurden, wie auf Fe₃O₄(111) und FeO(111), bei 110K durch Hintergrundbegasung von D₂O verschieden große Bedeckungen erzeugt. Die dazugehörigen IR- und TD-spektroskopischen Daten sind in Abb 4.9, 4.10, 4.11 und 4.12 dargestellt. In den IR-Spektren von D₂O auf Fe₂O₃biphase lassen sich Gemeinsamkeiten zu denen von D₂O auf Fe₃O₄(111) feststellen. Bei der niedrigsten Bedeckung von 0,5L sind keine Signale zu erkennen, die sich vom Grundrauschen abheben. Erst ab einer Bedeckung von 5L deutet sich ein schwaches Signal bei 2730cm⁻¹ an, sowie eine breite Bande von 2700cm⁻¹ bis 2300cm⁻¹ mit einem Maximum der Intensität bei 2570cm⁻¹.

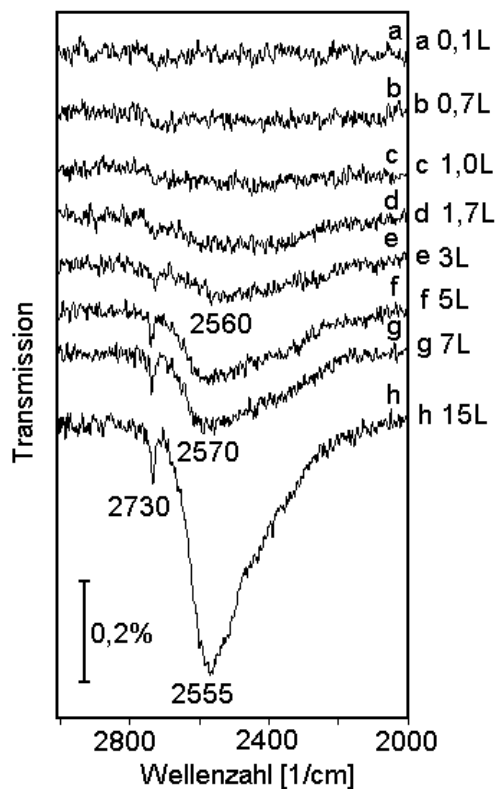
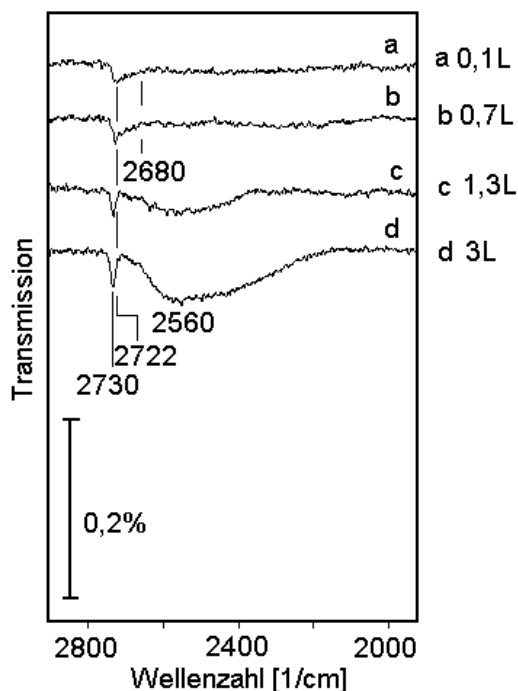


Abbildung 4.9:

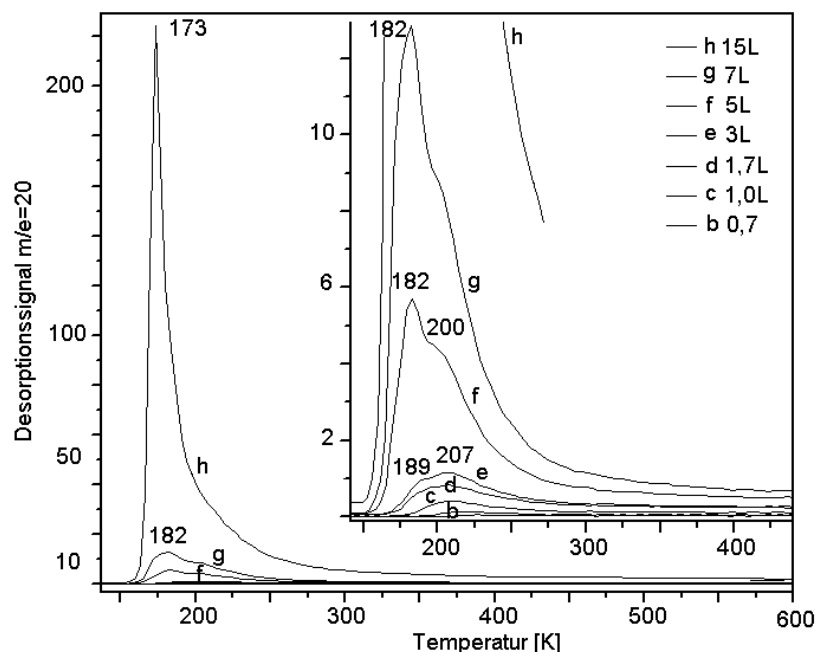
IRAS-Spektren von D_2O auf Fe_2O_3 -biphase nach der Belegung bei 110K. (a) bis (h): 0,1L, 0,7L, 1,0L, 1,7L, 3,0L, 5,0L, 7,0L und 15L

Mit zunehmender Bedeckung (siehe Spektren f bis h aus Abb. 4.9) wachsen beide Signalintensitäten an, wobei die Bande bei 2560cm^{-1} das deutlich stärkere Wachstum zeigt. Ab der Bedeckung von 5,0L ist eine signifikante Ausbildung einer Schulter bei ca. 2450cm^{-1} in dem Signal bei 2570cm^{-1} zu sehen, die auch bei höheren Bedeckungen scheinbar erhalten bleibt. Die vorübergehende Blauverschiebung des Maximums von 2560cm^{-1} zu 2570cm^{-1} ist durch Signalüberlagerungen innerhalb dieser Bande zu erklären. Da das durch den DTGS-Detektor bedingte Signal/Rausch-Verhältnis keine Rückschlüsse auf die tatsächliche Signalentwicklung niedriger Bedeckungen zulässt, wurden IR-Messungen von Bedeckungen von 0,1L bis 3,0L mit dem empfindlicheren MCT-Detektor wiederholt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 4.10 dargestellt. Bei der niedrigsten Bedeckung von 0,1L ist bereits ein Signal bei 2722cm^{-1} zu erkennen. Dabei steigt das Signal auf der hochfrequenten Seite schnell an und läuft dann flach zur niederfrequenten Seite bis 2680cm^{-1} aus. Bei der Bedeckung von 0,7L hat sich das Maximum bei 2722cm^{-1} nur unwesentlich erhöht.

**Abbildung 4.10:**

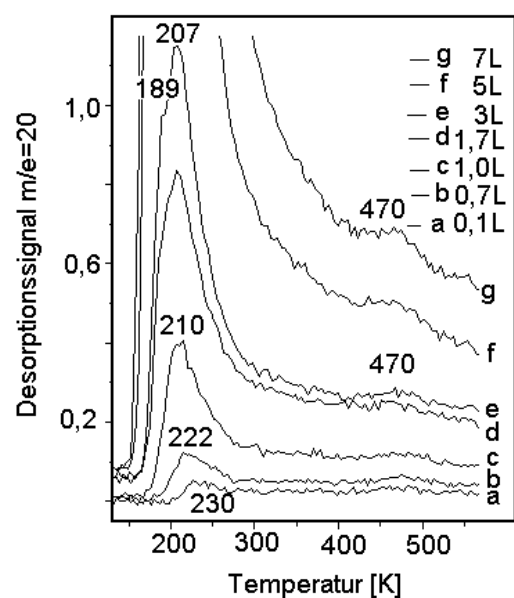
IRAS-Spektren von D₂O auf Fe₂O₃biphase nach der Belegung bei 110K unter Verwendung eines MCT-Detektors. (a) bis (d): 0,1L, 0,7L, 1,3L, und 3,0L

Bei der nachfolgenden Bedeckung ist die Signalstruktur der Spektren a und b verlorengegangen. Stattdessen ist nun ein scharfes Signal bei 2730cm^{-1} und eine breite Bande von ca. 2700cm^{-1} bis 2400cm^{-1} zu erkennen. Bei der Bedeckung von 3,0L ist deutlich ein Maximum der breiten Bande bei 2560cm^{-1} und eine angedeutete Schulter zwischen 2500cm^{-1} und 2400cm^{-1} zu sehen. Das Signal bei 2730cm^{-1} hat ebenfalls deutlich an Intensität gewonnen. Zur Untersuchung der Adsorptionsspezies auf der Fe₂O₃biphase-Oberfläche wurden die Bedeckungen aus Abb. 4.9 TD-spektroskopisch untersucht. Die zu den IR-Spektren aus Abb. 4.9 korrespondierenden TD Spektren sind in Abb. 4.11 und 4.12 gezeigt, wobei Abb. 4.12 eine Vergrößerung eines Ausschnittes von Abb. 4.11 beinhaltet. Bei der niedrigsten Bedeckung von 0,1L ist im Spektrum a aus Abb. 4.12 ein Desorptionssignal bei 230K zu erkennen. Mit zunehmender Bedeckung ist ein starkes Wachstum der Bande zu beobachten, wobei das Desorptionsmaximum sich zu 207K verschiebt (siehe Spektrum b bis e aus Abb. 4.11 und 4.12). Ein weiteres Desorptionssignal ist bei 470K zu beobachten. Dieses Signal steigt mit zunehmender Bedeckung an. Eine wesentliche Intensitätszunahme ist in Spektrum g nicht mehr zu erkennen. Ab einer Bedeckung von 3,0L ist zusätzlich eine deutliche Schulter bei 189K zu erkennen. In den Spektren f und g ist zu sehen, dass die Schulter aus Spektrum e sich zum dominierenden Desorptionssignal entwickelt hat, während sich das Signal bei 207K in Spektrum g einem Intensitätsmaximum nähert. In Spektrum h ist nur noch ein Desorptionsmaximum bei 173K zu beobachten.

**Abbildung 4.11:**

TD-Spektren von D_2O auf Fe_2O_3 biphase nach der Belegung bei 110K. (b) – (h): 0,7 Langmuir, 1,0L, 1,7L, 3,0L, 5,0L, 7,0L und 15L. Die Heizrate betrug 5K/sec. Die Spektren (b) – (h) korrespondieren zu den Spektren (b) – (h) aus Abbildung 4.9.

Bei dem inneren Diagramm handelt es sich um eine 20-fache Vergrößerung des Gesamtdiagramms.

**Abbildung 4.12:**

TD-Spektren von D_2O auf Fe_2O_3 biphase nach der Belegung bei 110K. (a) – (g): 0,1 Langmuir, 0,7L, 1,0L, 1,7L, 3,0L, 5,0L und 7,0L. Die Heizrate betrug 5K/sec. Die Spektren (a) – (g) korrespondieren zu den Spektren (a) – (g) aus Abbildung 4.9.

Bei dieser Abbildung handelt es sich um eine weitere Vergrößerung des Gesamtdiagramms aus Abbildung 4.11 um den Faktor 10.

Die Fe_2O_3 biphase-Oberfläche ist derzeit noch eine wenig untersuchte Oberfläche. Daher sind Veröffentlichungen zu dieser Oberfläche selten. Aufgrund der komplexen Oberflächenstruktur und des Mangels an weiteren Informationen aus der Literatur kann in diesem Fall kein detailliertes Adsorptionsmodell vorgeschlagen werden. Allerdings lassen sich aus den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen und im Vergleich zu dem Adsorptionsverhalten von D_2O auf den anderen beiden Oxidoberflächen entscheidende Aussagen über die Wechselwirkungen von D_2O mit Fe_2O_3 biphase treffen. Bei niedriger Bedeckung 0,1L- 0,7L (IR-Spektren a und b aus Abb. 4.10) sind Signale nur im Bereich von 2700cm^{-1} zu beobachten.

Das Fehlen der breiten Bande um 2550cm^{-1} deutet daher an, dass unverbrückte, chemisorbierte, wahrscheinlich sogar dissoziierte Wassermoleküle vorliegen müssen. Diese Vermutung wird durch das Signal mit einem Desorptionsmaximum um 220K sowie des schwachen Signals bei 470K gestützt. Diese Banden beschreiben sowohl ein Chemisorbat als auch eine sehr fest gebundene chemisorbierte Spezies. Welche Adsorbatkonformationen diese beiden Signale haben, ist zur Zeit noch nicht ganz klar. Es handelt sich um zwei verschiedene Adsorptionsspezies. Würde es sich nur um eine handeln, würde man aufgrund der zu erwartenden Dissoziation von D_2O nur zwei scharfe Signale bei 2700cm^{-1} von den Dissoziationsprodukten OD und D erwarten. Dies ist nicht der Fall. Stattdessen scheint bei 2722cm^{-1} ein scharfes Signal von einem breiteren flacheren Signal, von $2730\text{cm}^{-1} - 2680\text{cm}^{-1}$ reichend, überlagert zu sein. Dass diese IR- und ihre korrespondierenden TD-Signale D_2O auf den FeO-Inseln zugesprochen werden können ist ausgeschlossen, da das Adsorptionsverhalten des Systems $\text{D}_2\text{O}/\text{FeO}(111)$ bekannt ist. Diese Signale können folglich entweder von adsorbiertem D_2O auf den regulären $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Flächen oder an den Domänengrenzen der Inseln herrühren.

Die TD-Spektren von Wasser auf verschiedenen Fe_2O_3 -Oberflächen mit (012)- und (0001)-Orientierung sind bekannt. Bei einer Sauerstoffterminierung der Fe_2O_3 -Oberfläche ist ein ähnliches wie auf FeO beschriebenes Thermodesorptionsverhalten beobachtet worden^[100]. Ist die Fe_2O_3 -Oberfläche eiseterminiert, ähnelt das Thermodesorptionsverhalten dem von Wasser auf Fe_3O_4 ^[102]. Die hier untersuchte Fe_2O_3 biphase-Oberfläche unterscheidet sich bezüglich des Adsorptionsverhaltens allerdings in einigen Punkten von dem auf FeO und $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$. Die chemisorbierte Spezies auf Fe_2O_3 biphase erscheint in den TD-Spektren zuerst bei 230K , während sie auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ um 205K und auf $\text{FeO}(111)$ bei 174K erscheint. Das Desorptionsmaximum von 230K wandert mit steigender Bedeckung zu niedrigeren Desorptionstemperaturen. Das Multilagensignal von normalerweise 173K ist bei beginnender Ausbildung zuerst bei höheren Temperaturen bei 189K zu beobachten. Das heißt, dass die Wechselwirkungen von multilagenähnlich adsorbierten Wassermolekülen mit der Oxidoberfläche durchaus noch wesentlich sind. Da bereits im Bedeckungsbereich von 3L (siehe Spektrum e, Abb. 4.12) das Multilagensignal wie auch das des Chemisorbats der ersten Lage nebeneinander auftreten und nur schwer zu differenzieren sind, müssen sie sehr ähnliche Adsorptionseigenschaften haben. Allerdings kann nicht unterschieden werden, ob die Signale bei 189K und 207K von zwei verschiedenen nebeneinander vorliegenden Spezies oder von dem unterschiedlichen Adsorptionsverhalten der FeO und Fe_2O_3 -Oberfläche herrühren. Da das Wachstums-

verhalten von D_2O auf FeO bekannt ist, kann man geneigt sein, dieses Signalverhalten in den TD-Spektren D_2O auf Fe_2O_3 zuzusprechen. Trotzdem kann auf den kleinen FeO Inseln das Adsorptionsverhalten etwas von dem eines epitaktischen FeO -Einheitsfilms abweichen.

TD-spektroskopische Untersuchungen von M. Henderson auf der $Fe_2O_3(012)$ -Oberfläche ergaben ein ähnliches wie in dieser Arbeit beobachtetes Desorptionverhalten^[99]. Er beobachtete zusätzlich, dass das Desorptionsverhalten von einer (1×1) und (2×1) Oberflächenstruktur abhängig ist. Diese beiden Strukturen sind durch Heizen auf ca. 600K ineinander überführbar und können anhand ihrer unterschiedlichen Lage der Desorptionsmaxima der chemisorbierten Spezies bei 350K und 405K unterschieden werden. Da die $Fe_2O_3(012)$ -Oberfläche sehr stark strukturiert ist, stellt sie viele Adsorptionsplätze an Eisenatomen zur Verfügung, an denen D_2O chemisorbiert werden kann. Da aus den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen von D_2O auf Fe_2O_3 -biphase sowohl Ergebnisse gewonnen wurden, die eher auf eine Adsorption auf einer sauerstoffterminierten Oberfläche deuten, als auch Ergebnisse gefunden wurden, die für eine starke chemisorbierte, dissoziativ gebundene Spezies sprechen, kann von einem nebeneinander Vorliegen einer dissoziativ gebundenen wie auch einer chemisorbierten Spezies selbst im niedrigsten Bedeckungsbereich gesprochen werden. Dissoziation auf der α - $Fe_2O_3(0001)$ -Inseloberfläche kann aber ausgeschlossen werden, da aufgrund der TDS-Daten im Bereich von 160K bis 300K keine Ähnlichkeit mit einer eisenterminierten Oberfläche erkannt werden kann. Außerdem weicht das Desorptionsmaximum der chemisorbierten Spezies bei 470K über 65K von dem Maximum der regulären (012)-Oberfläche ab, so dass es sich auch unter Berücksichtigung von Einflüssen der Inselstrukturen wohl kaum um die gleiche Adsorptionsspezies handeln kann. Im Übrigen sind von C. Kurs^[25] und W. Weiss^[103] TDS-Untersuchungen von D_2O auf $Fe_2O_3(0001)$ durchgeführt worden. Die ermittelten TD-Spektren sind nahezu identisch mit denen von $Fe_3O_4(111)$ und zeigen keine Signale zwischen 350K und 500K. Nur auf einer eisenterminierten Eisenoxidoberfläche stehen potenzielle Dissoziationsplätze zur Verfügung. Da die chemisorbierte Spezies nicht Adsorptionsplätzen auf den Inseloberflächen zugeordnet werden kann, wird sie stattdessen an den Domänengrenzen bzw. den Stufen der Inseln vermutet, wo wieder Eisenatome für Reaktionen zugänglich sind. Eine dissoziative Adsorption kann wegen des Signals bei 2722cm^{-1} (freie OD-Gruppe) und der hohen Desorptionsenergie von 470K angenommen werden. Die nächsten Wassermoleküle adsorbieren wahrscheinlich auf den regulären α - $Fe_2O_3(0001)$ -Inseln. Dies kann durch die Desorptionsenergie von ca. 230K begründet werden, die zudem identisch ist mit dem von W. Weiss ermittel-

ten Wert für das Chemisorbat auf $\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)^{[103]}$. Da kein Signal um 175K zu erkennen ist, kann eine parallele Adsorption eines weiteren Chemisorbats auf $\text{FeO}(111)$ bei einer Bedeckung von 1,0L ausgeschlossen werden. Dabei scheinen sie sich relativ flach auf der Oberfläche zu orientieren. Nur durch eine flache Adsorptionsgeometrie lässt sich das Ausbleiben der Monomerensignale in den IR-Spektren um 2550cm^{-1} erklären. Mit zunehmender Bedeckung werden mit Nachbarmolekülen 2D-Strukturen ausgebildet. Die Verschiebung des Desorptionssignals bei steigender Bedeckung von 230K zu 210K deutet auf zunehmende Wechselwirkungen der chemisorbierten Wassermoleküle untereinander hin. Dabei kann man im einfachsten Fall Dimerenbildung annehmen. Bei Dimeren erwartet man IR-Signale bei 2690cm^{-1} und 2550cm^{-1} . Dennoch ist nur ein schwaches und eher breites Signal um 2700cm^{-1} zu beobachten, was in diesem Fall auf eine leicht nach oben geneigten OD-Gruppe hindeuten könnte, während die anderen OD-Achsen des Dimers dann relativ flach auf der Oberfläche vorliegen würde. Allerdings können schwache Signale um 2550cm^{-1} letztendlich nicht ganz ausgeschlossen werden, da durch die Grundlinienkorrektur diese verlorengegangen sein können. Wegen der flachen Adsorptionsgeometrie wird aber nicht erwartet, dass wesentliche IR-aktive Schwingungen der Wassermoleküle aufgrund der Bilddipole des Platins wahrgenommen werden können (siehe Spektrum a und b aus Abb. 4.10). Durch die etwas unterschiedlichen Adsorptionsplätze sind diese Chemisorbate vermutlich etwas unterschiedlich zu Oberfläche verkippt und gebunden, was die Ursache für das breite und eher verrauschte Signal um 2700cm^{-1} ist. Da auch diese Adsorptionsbeobachtungen deutlich von denen auf $\text{FeO}(111)$ abweichen, kann diese eben beschriebene Wechselwirkung mit der regulären $\text{FeO}(111)$ -Fläche ausgeschlossen werden. Da eine hohe Mobilität der Wassermoleküle auf $\text{FeO}(111)$ besteht, liegt die Vermutung nahe, dass die auf der $\text{FeO}(111)$ -Oberfläche adsorbierende D_2O -Moleküle zu den Domänengrenzen diffundieren und dort am Wasserfilmbildungsprozess teilnehmen. Das Adsorptionsverhalten von Wasser an den $\text{FeO}(111)$ -Domänengrenzen ist noch nicht erforscht, so dass an dieser Stelle keine weiteren Aussagen diesbezüglich gemacht werden können.

Nachfolgende Belegung mit D_2O führt zur Ausbildung von Multilagenstrukturen, in denen die Wassermoleküle tetraedrisch in 3-D-Strukturen über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden sind. Die typischen Signale dafür sind die breite Bande in den IR-Spektren bei 2560cm^{-1} und die scharfe Bande bei 2730cm^{-1} sowie das Multilagensignal beginnend bei 189K (siehe IR-Spektren d aus Abb. 4.10 und TD-Spektrum e aus Abb. 4.12). Den beginnenden 3D-Strukturen kann zumindest wegen der Doppelbandenstruktur mit den

Maxima bei 2560cm^{-1} und ca. 2450cm^{-1} in den IR-Spektren f aus Abbildung 4.9 und Spektrum d aus 4.10 eine bilagenähnliche Form (im Gegensatz zu FeO) zugesprochen werden. Inwieweit diese bilagenähnliche Struktur langreichweitig geordnet ist, kann zu diesem Zeitpunkt nicht bestimmt werden. Die späte Sättigung des IR-Signals bei 2730cm^{-1} und die Desorptionseignisse bei 207K bzw. 470K (abzeichnende Sättigung für die angesprochenen TD-Ereignisse kann in den Spektren g und h aus Abb. 4.9 und 4.11 erkannt werden) deuten auf ein starkes Inselwachstum hin.

Zusammenfassend kann das Adsorptionsverhalten wie folgt beschrieben werden. Ein Chemisorbat und ein dissoziativ gebundenes Chemisorbat liegen schon bei niedrigsten Bedeckungen nebeneinander vor. Ort der Dissoziation sind vermutlich die Domänengrenzen. Die Chemisorbate scheinen relativ flach mit einer möglicherweise leicht nach oben stehenden OD-Bindung in 2D-Strukturen gebunden zu sein. Verlässliche Aussagen zum genauen Adsorptionsort auf den regulären Flächen der FeO(111)- und Fe₂O₃biphase-Inseln und deren Adsorbatverteilung sowie den Adsorptionseigenschaften der unterschiedlichen Oxidoberflächen zueinander können nicht gemacht werden. Mit steigender Bedeckung wird ein starkes Inselwachstum amorphes Eisen beobachtet, wobei im Übergangsbereich von der Monolagenadsorption zur Multilagenfilmbildung sehr wahrscheinlich lokale bilagenähnliche Strukturen gebildet werden.

4.1.6. Temperaturverhalten von D₂O auf Fe₂O₃biphase bis 705K

Um nähere Informationen über das dissoziativ gebundene Chemisorbat zu erhalten, wurde, ebenso wie bei Fe₃O₄(111), eine größere Menge Wasser auf Fe₂O₃biphase aufgebracht, um möglichst viele Adsorptionsplätze der dissoziativen Chemisorption zu belegen. Durch anschließendes Erwärmen mit einer Heizrate von 0,5K/sec wurden gezielt die weniger fest gebundenen Wassermoleküle entfernt, so dass die dissoziativ gebundene chemisorbierte Spezies, unbeeinflusst von möglichen Wechselwirkungen benachbarter Wassermoleküle, in ihrem natürlichen Verhalten beobachtet werden konnte. Die IR-spektroskopischen Ergebnisse der Aufwärmexperimente auf Fe₂O₃biphase sind in Abb. 4.13 dargestellt.

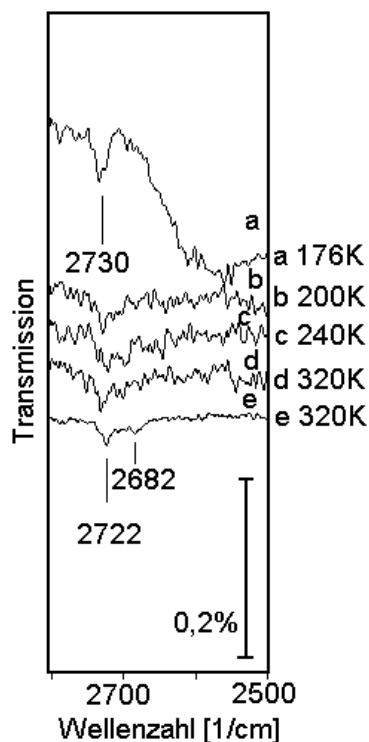
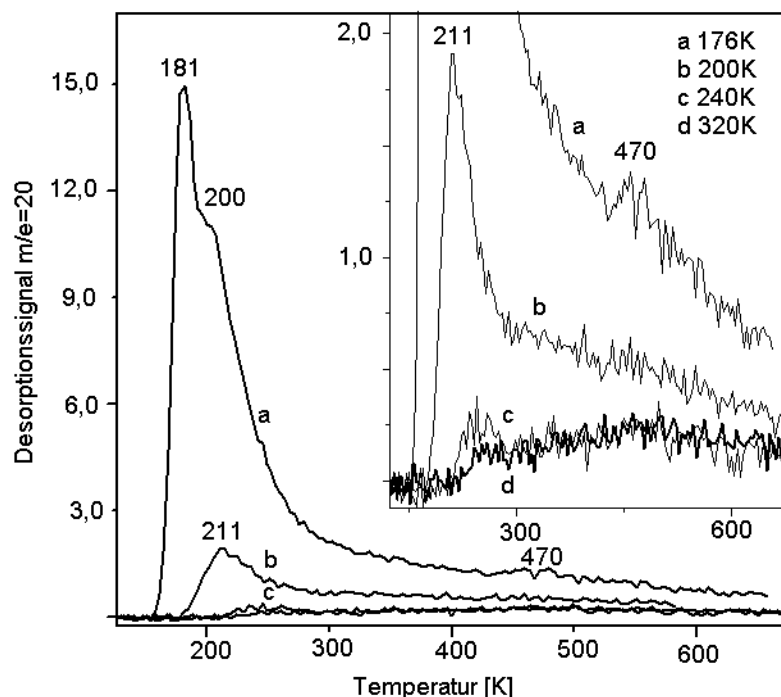


Abbildung 4.13:

IRAS-Spektren von 10L D_2O auf Fe_2O_3 biphasen nach der Belegung bei 110K und anschließender Erwärmung. Nach Erreichen der Zieltemperatur erfolgte nach erneutem Abkühlen die Spektrenaufnahme unter Verwendung eines DTGS-Detektors. (a) nach Heizen einer 10L Bedeckung auf 176K, (b) nach Heizen einer 10L Bedeckung auf 200K, (c) nach Heizen einer 10L Bedeckung auf 240K, (d) nach Heizen einer 10L Bedeckung auf 320K, (e) nach Heizen einer 10L Bedeckung auf 320K allerdings unter Verwendung eines MCT-Detektors.

Nach dem Erwärmen einer 10L-Bedeckung auf 176K sind immer noch alle Multilagensignale bei 2730cm^{-1} und 2550cm^{-1} deutlich vorhanden. Bereits nach einem Erwärmen einer Bedeckung von 10L auf 200K lassen sich nur noch schwache Signale um 2730cm^{-1} detektieren. Diese Signalstruktur ändert sich auch nicht nach erfolgter Erwärmung auf 240 bzw. 320K. Zur besseren Auflösung der Signale von Spektrum d wurde die Messung unter Verwendung eines MCT-Detektors wiederholt und in Spektrum e abgebildet. Deutlich zeichnet sich nun eine kleine scharfe Bande bei 2722cm^{-1} ab. Bei 2682cm^{-1} lässt sich ein zweites Signal ganz schwach erahnen. Nach einer Erwärmung auf bis zu 373K ist in den IR-Spektren noch ganz schwach ein Signal bei 2722cm^{-1} zu erkennen (nicht abgebildet). Über 373K kann kein Signal mehr wahrgenommen werden. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass nach einer Erwärmung auf 705K sämtliche Adsorbate vollständig und rückstandslos entfernt werden. Zur Beschreibung dieses Temperaturverhaltens der Adsorbate wurden die Belegungen der Spektren a - d aus Abb. 4.13 thermodesorptionsspektroskopisch untersucht. Die zu den IR-Spektren a - d aus Abb. 4.13 korrespondierenden TD-Spektren sind in Abb. 4.14 dargestellt.

**Abbildung 4.14:**

TD-Spektren von 10L D₂O auf Fe₂O₃biphase nach der Belegung bei 110K und anschließender Erwärmung. Nach Erreichen der Zieltemperatur erfolgte nach erneutem Abkühlen die TD-Spektrenaufnahme. (a) nach Heizen einer 10L Bedeckung auf 176K, (b) nach Heizen einer 10L Bedeckung auf 200K, (c) nach Heizen einer 10L Bedeckung auf 240K, (d) nach Heizen einer 10L Bedeckung auf 320K. Die Spektren a – d korrespondieren zu den Spektren a - d aus Abbildung 4.13 und beschreiben jeweils die identischen Adsorbatsysteme. Das eingefügte Diagramm stellt eine Vergrößerung des Hauptdiagramms dar.

Deutlich zu erkennen ist, dass nach einer einmaligen Erwärmung einer Bedeckung von 10L auf 176K sowohl das Multilagensignal von 181K, das Signal des Chemisorbats, als auch das des dissoziativ gebundenen Chemisorbats bei 470K vorhanden ist. Wird auf 200K erwärmt, gehen die Signale der Multilage bei 173K-189K und die Signale der dissoziativ gebundenen chemisorbierten Spezies bei 470K verloren, und es ist nur noch das Signal der chemisorbierten Spezies mit dem Desorptionsmaximum bei 210K sichtbar (siehe Spektrum b in Abb. 4.14). Wird auf 240K geheizt, ist nur noch ein sehr schwaches Signal bei 230K zu erkennen, welches nach einer Erwärmung auf 320K nicht mehr zu detektieren ist (siehe Spektrum d in Abb. 4.14). Ob die scheinbare Ausbildung der breiten flachen Bande von 250K bis 650K tatsächlich ein Desorptionsereignis auf der Probe repräsentiert oder nur ein Geräteartefakt ist, kann mit letzter Bestimmtheit nicht gesagt werden. Allerdings sind Desorptionssignale von Wasser auf den Eisenoxiden dieser Form nicht bekannt, und daher wird in der folgenden Ergebnisinterpretation die Bande nicht weiter berücksichtigt.

Wie auch schon auf Fe₃O₄(111) beobachtet, sind nach der Erwärmung auf 320K IR-Signale um 2700cm⁻¹ festzustellen, während in den TD-Spektren kein Hinweis mehr auf adsorbiertes Wasser gegeben ist. Folglich kann auch auf Fe₂O₃biphase davon ausgegangen werden, dass die Dissoziationsprodukte D oder OD entweder überhaupt nicht für eine rekombinative Desorption zur Verfügung stehen, oder sie dazu zu weit auseinander stehen. Aus den Spektren a bis d aus Abb. 4.13 können dazu keine genaueren Angaben ge-

macht werden, da die mittels des DTGS erworbenen Spektren ein zu hohes Hintergrundrauschen haben und die Signale um 2700cm^{-1} sich nicht deutlich genug von diesem Rauschen abheben können. Aus Spektrum e der gleichen Abbildung kann hingegen ein deutliches Signal bei 2722cm^{-1} beobachtet werden, das identisch mit dem Signal von D_2O auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ nach der Temperaturerhöhung auf 320K ist. Dort wurde vermutet, das OD auf Fe-Atomen ein Signal bei 2722cm^{-1} erzeugen kann. Wegen der identischen Lage des Signals würde sich diese Interpretation auch hier anbieten. Ebenso wie bei $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ ist ein zweites schwächeres Signal rot verschoben zu dem bei 2722cm^{-1} aber noch in seiner Nähe zu beobachten. Dieses Signal bei 2682cm^{-1} ist auch einer freien OD-Gruppe zuzuordnen. Ursprung dieses Signals könnte auch hier eine Bindung des Wasserstoffatoms nach der Dissoziation mit einem Sauerstoff des Eisenoxidgitters sein.

Erstaunlicherweise geht bereits durch Erwärmung auf 200K diese Hochtemperaturspezies von 470K verloren. Doch weiterhin ist in den IR Spektren bis 320K und darüber hinaus OD in Form einer Schwingung bei 2722cm^{-1} nachweisbar. Ursachen hierfür können vielfältiger Natur sein. So könnte zum Beispiel nach der Adsorption bei 110K aufgrund der geringen Temperatur und Bindungsverhältnisse die Dissoziation nicht vollständig ablaufen. Die bei den anschließenden TD-Experimenten verwendete Heizrampe von $5\text{K}/\text{sec}$ ist dann so schnell, dass die Endstufe der Dissoziation nicht erreicht werden kann. Wird eine langsame Heizrate, wie bei den Aufwärmexperimenten, verwendet, scheint die Reaktion kinetisch kontrolliert vollständig ablaufen zu können, wobei in diesem Fall die Reaktionsbarriere als nicht hoch angenommen werden kann. In diesem Zusammenhang stehen auch Beobachtungen von M. Henderson, wonach die $\text{Fe}_2\text{O}_3(012)$ -Oberfläche nach dem Heizen auf 680K einer Strukturänderung zu (2×1) unterliegt^[99]. Würde man auch auf den $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Inseloberflächen temperaturabhängige Oberflächenstrukturänderungen unterstellen, so könnte dies sehr wohl Auswirkungen auf das Adsorptionsverhalten von Wassermolekülen haben. Solche Strukturänderungen oder Oberflächenrekonstruktionen sind auf den kleinen Inseloberflächen wahrscheinlicher als auf regulären großen Einkristallobereflächen.

Es kann also festgestellt werden, dass Dissoziationsprodukte des Wassers auf der Oberfläche von Fe_2O_3 biphase bis zu einer Temperatur von wenigstens 320K nachgewiesen werden können. Weiterhin wurde durch TDS-Messungen gezeigt, dass diese chemisorbierte Spezies einer Änderung ihres Bindungsverhältnisses in Abhängigkeit der Temperatur unterliegt. Genaue Aussagen über die Adsorptionsspezies und ih-

res Adsorptionsortes auf der Oxidoberfläche können nicht gemacht werden. Es muss aber wenigstens ein Typ OD-Gruppe vorhanden sein, die ähnlich wie auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ an Eisenzentren gebunden zu sein scheint. Wie bereits bei dem Adsorptionsverhalten von Wasser auf Fe_2O_3 biphase beschrieben, ergeben sich auch aus den Aufheizversuchen keine Hinweise, die dissoziative Chemisorption an den Domänengrenzen ausschließen würden.

4.2 Phasenumwandlung von amorphem Eis zu kristallinem Eis

Durch Aufwärmen der Probe wird der Einfluss der unterschiedlichen Eisenoxide auf die Phasenumwandlung von amorphem Eis zu kristallinem Eis untersucht^[112]. Dazu wurden dicke Multilageneisfilme bei 110K erzeugt, welche wie bereits gezeigt, amorph aufwachsen. Durch Erwärmen der Eisfilme kurz unter die Desorptionstemperatur der Multilage von 173K erfolgt eine erhöhte Eigenbewegung der Wassermoleküle auf ihrem Gitterplatz. Dies führt dazu, dass sich die bei 110K eingefrorenen und eher ungeordnete Strukturen bildenden Wassermoleküle aufgrund der erhöhten Gitterbewegung umorientieren, neu zueinander ausrichten, ideale Bindungsgeometrien einnehmen und somit geordnete kristalline Strukturen bilden können, in denen die Wassermoleküle fester gebunden sind als in einer amorphen Phase. B. Kay und D. Chakarov haben bereits durch isotherme Desorptionsexperimente von D_2O auf $\text{Au}(111)$, $\text{Ru}(001)$, $\text{Pt}(111)$ und Graphit den Einfluss der Unterlage auf die Phasenumwandlung untersucht^[41, 42, 113, 114, 115, 116]. Zusätzlich hat D. Chakarov den Einfluss von vorbelegten Unterlagen wie Cs-Multilagen auf Graphit, Octanmultilagen auf $\text{Pt}(111)$ und Eis_H auf $\text{Pt}(111)$ auf die Phasenumwandlung geprüft. Genereller Konsens dieser Untersuchungen ist, dass Oberflächen mit einer Gitterkonstanten ähnlich der des Eises eine Phasenumwandlung unterstützen, während Oberflächen mit ungünstiger Gitterkonstante bzw. Oberflächen mit hydrophoben Eigenschaften die Phasenumwandlung hemmen. Weitere Betrachtungen zu den isothermen Desorptionsexperimenten werden weiter unten geführt. Zunächst sollen aus IR- und TD-spektroskopischen Untersuchungen Informationen zum Einfluss der verschiedenen Oxidoberflächen auf die Phasenumwandlung gewonnen werden. Da bereits gezeigt werden konnte, dass die unterschiedlichen Eisenoxide ein unterschiedliches Adsorptionsverhalten von D_2O bewirken, besteht der Verdacht, dass diese verschiedenen Oxidoberflächen auch die Phasenumwandlung beeinflussen können.

4.2.1 Phasenumwandlung auf dem $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$

Zur Untersuchung der Phasenumwandlung wurde eine Bedeckung von 50L D_2O auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ bei 110K erzeugt. Durch wiederholtes Aufwärmen bei einer Heizrate von 0,5K/sec kurz unter die Desorptionstemperatur von 173K soll die Phasenumwandlung schrittweise umgesetzt werden. Nach Erreichen der Zieltemperatur wurde die Probe sofort wieder auf 110K abgekühlt. Durch die anschließende IR-spektroskopische Untersuchung nach jedem Heizzyklus wurde die Signaländerung in den IR-Spektren überwacht. Die IR-Spektren dieses Experiments sind in Abb. 4.15 gezeigt.

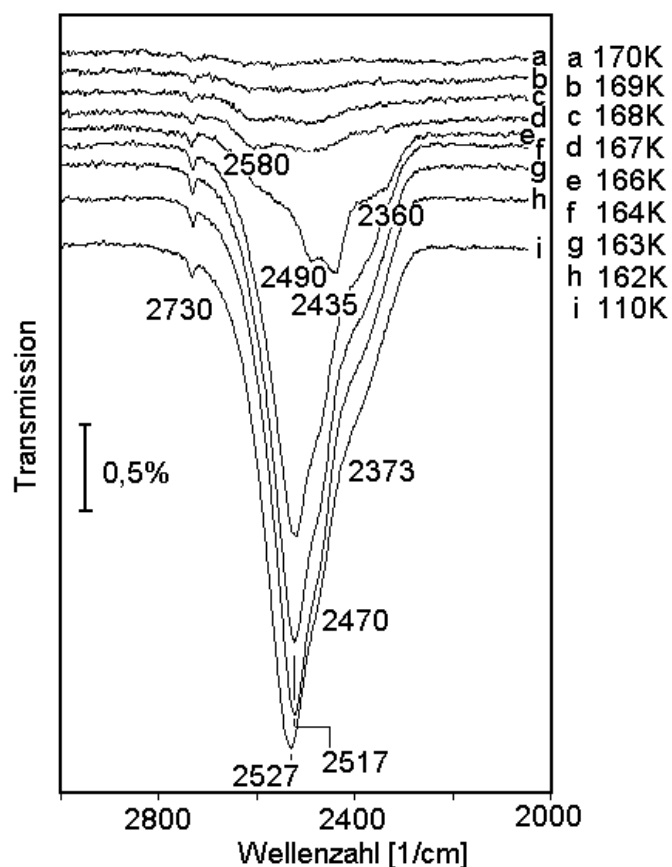


Abbildung 4.15:

IRAS Spektren von D_2O auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ bei 110K: (i) nach einer Belegung von 50L, (h) nach Heizen von (i) auf 162K, (g) nach Heizen von (h) auf 163K, (f) nach Heizen von (g) auf 164K, (e) nach Heizen von (f) auf 166K, (d) nach Heizen von (e) auf 167K, (c) nach Heizen von (d) auf 168K, (b) nach Heizen von (c) auf 169K und (a) nach Heizen von (b) auf 170K.

In Spektrum i ist eine kleine scharfe Bande bei 2730cm^{-1} und eine breite, sehr starke Bande von 2700cm^{-1} bis ca. 2300cm^{-1} reichend, mit einem Maximum bei 2527cm^{-1} zu beobachten. Weiterhin sind zwei schwache Schultern bei 2470cm^{-1} und 2373cm^{-1} zu erkennen. Durch die folgenden drei Heizzyklen (siehe Spektrum h, g, und f) werden die Schultern bei 2470cm^{-1} und 2373cm^{-1} immer deutlicher ausgebildet. Gleichzeitig wandert das Signalmaximum von 2527cm^{-1} zu 2517cm^{-1} . Die Gesamtintensität der breiten Bande nimmt mit

fortlaufender Temperaturbehandlung ab, die Intensität des Signals bei 2370cm^{-1} bleibt im Gegensatz dazu weitgehend unverändert. Nach dem vierten Heizzyklus sind deutliche Änderungen in der Signalstruktur zu erkennen (siehe Spektrum e). Die breite Bande weist vier Merkmale auf: zwei Schultern bei 2580cm^{-1} und 2360cm^{-1} sowie zwei Signalspitzen bei 2490cm^{-1} und 2435cm^{-1} . Nach erneuter Erwärmung (siehe Spektrum d) sind erneut drastische Signaländerungen zu registrieren. Die Intensität der breiten Bande ist deutlich reduziert, die Signalmerkmale bei 2435cm^{-1} und 2360cm^{-1} sind verschwunden. Die Signale von 2580cm^{-1} und 2490cm^{-1} aus Spektrum e bilden in Spektrum d nur noch eine flache Doppelbandenstruktur mit Maxima bei 2580cm^{-1} und 2490cm^{-1} aus. Erstmals erfährt nun auch das Signal bei 2730cm^{-1} eine Reduzierung der Signalintensität. Die anschließenden Heizzyklen (siehe Spektren c, b und a) führen nur noch zu einer Intensitätsreduzierung aller Signale.

In Spektrum i ist deutlich zu erkennen, dass es sich um einen amorph gewachsenen Eisfilm handelt. Die angedeuteten Schultern bei 2470cm^{-1} und 2373cm^{-1} geben allerdings einen Hinweis darauf, dass die vorhandenen Strukturen in dem amorphen Eis schwach geordnet sein müssen. Die einsetzende Erwärmung führt zu einer beginnenden Phasenumwandlung. Dies ist deutlich an der schärferen Strukturierung dieser Schultern zu beobachten (siehe Spektrum h, g und f aus Abb. 4.15). Die vollzogene Phasenumwandlung ist dann in Spektrum e zu sehen. Man erkennt deutlich die typischen Signalmerkmale von kristallinem Eis bei 2580cm^{-1} , 2490cm^{-1} , 2435cm^{-1} und 2360cm^{-1} , die in guter Übereinstimmung mit Werten aus der Literatur (2550cm^{-1} , 2490cm^{-1} , 2430cm^{-1} , 2380cm^{-1} und 2330cm^{-1}) stehen (siehe auch Kapitel 3.6)^{E42}. Wie auch in der Literatur für kristallines Eis beschrieben, sind die Banden von 2380cm^{-1} und 2330cm^{-1} durch Überlagerung nur als ein Signal um 2340cm^{-1} (in dieser Arbeit bei 2360cm^{-1}) zu beobachten. Fortschreitende Erwärmung führt zu einer erneuten Strukturänderung. Die dann erhaltene Doppelbandenstruktur mit den Signalen bei 2580cm^{-1} und 2490cm^{-1} ähnelt sehr stark den bereits bei den Adsorptionsversuchen in Kapitel 4.1.1 erhaltenen Ergebnissen einer auf sehr kurzer Ausdehnung bilagenähnlichen Bedeckung kurz oberhalb der Monolagenadsorption (siehe Spektrum d Abb. 4.1).

Aus den IR-Spektren aus Abb. 4.15 kann eindeutig die Phasenumwandlung von einem amorphen Eisfilm zu einem kristallinen Eisfilm nach wiederholter Erwärmung festgestellt werden. Im niedrigen Bedeckungsbereich der beginnenden Multilage und darunter lassen sich die wärmebehandelten D_2O -Bedeckungen nicht von gewachsenen Bedeckungen unterscheiden.

E42: Durch die ungeordneten Strukturen im amorphen Eis sind die Bindungen der einzelnen Wassermoleküle zueinander leicht unterschiedlich. Dies äußert sich in leicht unterschiedlichen Frequenzen, die zur Anregung der Schwingungsübergänge benötigt werden. Dadurch werden die Banden in den IR-Spektren, die die einzelnen Schwingungstypen repräsentieren, stark verbreitert. Die Überlagerung führt, abhängig von der Breite dieser einzelnen Banden, zu einer einzigen breiten Bande ohne wesentliche Merkmale. Sind die Wassermoleküle zueinander hochgeordnet, sind die Verknüpfungen der Wassermoleküle zueinander auch alle gleich stark. Daher sind die Banden, die die verschiedenen Schwingungstypen repräsentieren auch wesentlich schärfer, so dass sie sich trotz einer Überlagerung deutlich voneinander unterscheiden und erkennen lassen^[91, 92, 107, 108].

Um Informationen über die Adsorbatverteilung wärmebehandelter Bedeckungen im Bereich der Monolage bis zur beginnenden Multilagenbildung zu erhalten, wurden drei gleich gewachsene amorphe Bedeckungen wiederholtem Aufwärmen auf 174K ausgesetzt, so dass sich danach drei verschiedene Bedeckungen im Bereich der beginnenden Multilage mit leicht steigenden Intensitäten der IR-Signale gebildet haben. Dazu wurde die erste Bedeckung 7 mal, die zweite 5 mal und die dritte 4 mal auf 174K erwärmt. Die IR-Spektren sind in Abb. 4.16 abgebildet.

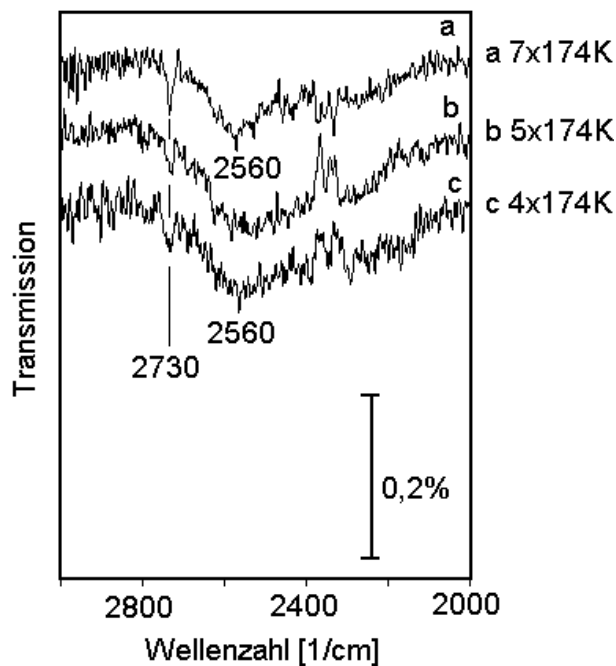


Abbildung 4.16:

IRAS-Spektren von D₂O auf Fe₃O₄(111). Unterschiedlich große Multilagenbedeckungen wurden durch das Anwenden variierender Heizzyklen aus amorphen Eisfilmen erzeugt. (a) bis (c): 7 x Heizen auf 174K, 5 x Heizen auf 174K und 4 x Heizen auf 174K. Verwendet wurde jeweils eine Heizrate von 0,5K/sec.

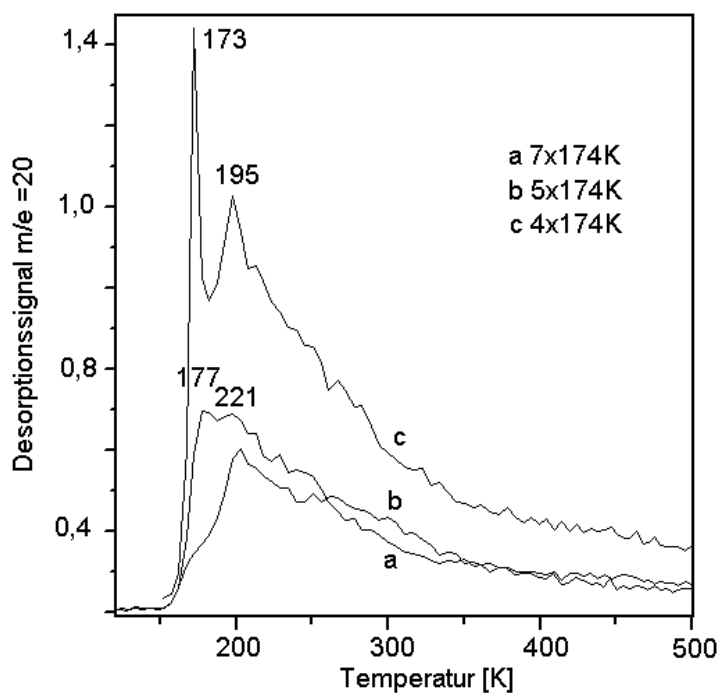


Abbildung 4.17:

Korrespondierende TD-Spektren zu Bedeckungen aus Abbildung 4.16. TD-Spektren wurden nach IR-Messung mit einer Heizrate von 5K/sec aufgenommen. (a) bis (c): 7 x Heizen auf 174K, 5 x Heizen auf 174K und 4 x Heizen auf 174K.

Die drei Bedeckungen wurden anschließend TD-spektroskopisch untersucht und sind in Abb. 4.17 dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit des Adsorptionsverhaltens und Phasenumwandlungsverhaltens von D_2O auf $Fe_3O_4(111)$, sind die Ergebnisse der entsprechenden TD-Spektren in Abb. 4.18 gegenübergestellt. In Spektrum a aus Abb. 4.17 ist ein Desorptionssignal von 173K bis ca. 350K sichtbar, wobei bereits bei 224K das Desorptionsmaximum beobachtet werden kann. Anschließend fällt das Signal langsam ab. In Spektrum b ist zusätzlich die Bande der Multilage bei 177K sichtbar. Das Maximum der chemisorbierten Spezies ist jetzt bei 221K sichtbar. In Spektrum c ist das Multilagensignal, mit einem Maximum nun bei 173K, das dominierende Merkmal dieses Spektrums. Das Signal der chemisorbierten Spezies hat ebenfalls deutlich an Intensität gewonnen, wobei sich das Desorptionsmaximum bei 195K befindet. In allen drei Spektren ist die chemisorbierte, dissoziativ gebundene Spezies mit ihrem Maximum bei 285K durch Überlagerungen des Signals der chemisorbierten Spezies bei 195K nicht deutlich zu differenzieren. Die Ausdehnung der Desorptionseignisse bis zu einer Temperatur von 350K ist allerdings der Beleg für das Vorhandensein dieser Spezies. Auf den ersten Blick weisen die Spektren a, b und c aus Abb. 4.17 alle Merkmale auf, wie sie auch von amorph gewachsenen Bedeckungen auf $Fe_3O_4(111)$ bekannt sind.

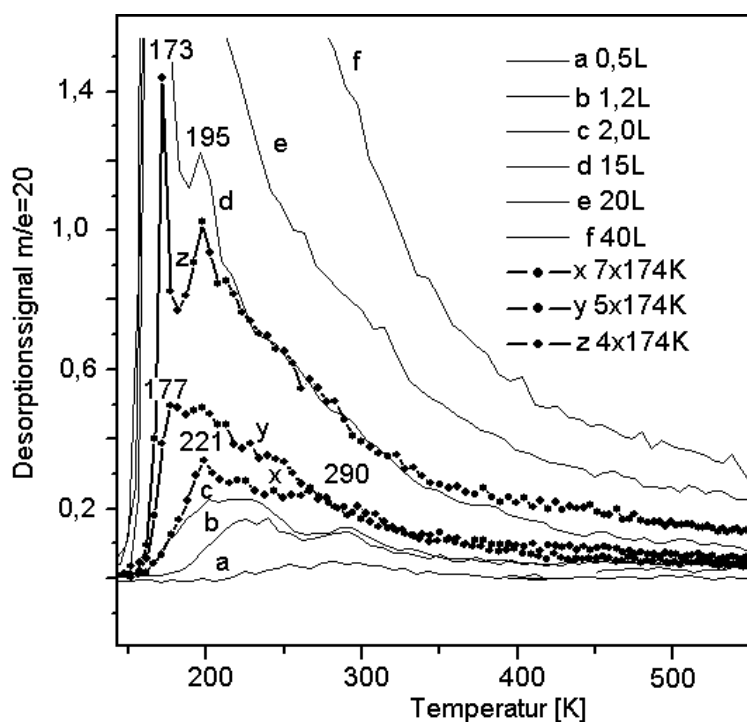


Abbildung 4.18:

Vergleich der TD-Spektren von D_2O auf $Fe_3O_4(111)$ nach der Bedeckung bei 110K (durchgezogene Linie), (a) – (f): 0,5 Langmuir, 1,2L, 2,0L, 15L, 20L, und 40L mit den TD-Spektren von Bedeckungen nach der Wärmebehandlung (gepunktete Linie). (x) bis (z): 7 x Heizen auf 174K, 5 x Heizen auf 174K und 4 x Heizen auf 174K.. Die Spektren (x) – (z) sind die identischen Spektren (a) – (c) aus Abbildung 4.17.

Durch Vergleichen der Spektren in Abb. 4.18 von wärmebehandelten Bedeckungen mit Spektren amorph gewachsener

Bedeckungen kann nun untersucht werden, ob die durch Wärmebehandlung induzierte Phasenumwandlung Unterschiede in der Verteilung der Desorptionsspezies zur Folge hat. Dadurch können Hinweise auf den Einfluss der Oberfläche auf die Phasenumwandlung erhalten werden. In Abb. 4.18 sind die TD-Spektren der amorph gewachsenen Bedeckungen als durchgezogene Linie eingezeichnet. Die TD-Spektren der wärmebehandelten Bedeckungen sind als gepunktete Linie eingezeichnet. Deutlich zu erkennen ist, dass die Spektren x, y und z die Signalentwicklungen amorph gewachsener Bedeckungen in ausgezeichneter Weise beschreiben und eine ideale Ergänzung der Spektren a bis f darstellen (siehe auch Kapitel 4.1.1). Das heißt, dass amorphe Bedeckungen nicht von wärmebehandelten Bedeckungen nach der Phasenumwandlung über TD-Spektren zu unterscheiden sind. Amorphe und kristalline Multilagenfilme lassen sich zwar in den IR-Spektren deutlich unterscheiden, im Bedeckungsbereich der beginnenden Ausbildung der Multilage und darunter sind sie allerdings nicht differenzierbar. Aus den hier vorgestellten Messungen folgt daher, dass sich die Bindungsbedingungen von Wassermolekülen zur $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberfläche nach einer Wärmebehandlung auf ca. 173K nicht ändern. Es ist nicht zu erkennen, dass auf dieser Oxidoberfläche bevorzugte Adsorptionsplätze existieren, die erst durch eine höhere Mobilität der D_2O -Moleküle eingenommen werden können. Daraus ließe sich folgern, dass die Initiierung der Phasenumwandlung nicht an der Grenzfläche Wasser-Eisenoxid geschieht (dort sind schließlich keine Änderungen festzustellen), sondern aus der Multilage hervorgeht (Untersuchungen zur Initiierung der Phasenumwandlung großer Multilagenfilme werden weiter unten beschrieben).

4.2.2 Phasenumwandlung auf dem $\text{FeO}(111)$

Gegenstand der nächsten Untersuchung ist die Phasenumwandlung der Eisfilme auf $\text{FeO}(111)$. Dazu wurde jeweils eine Bedeckung von 0,2L D_2O , 1,0L D_2O und 10L D_2O einmal mit einer Heizrate von 0,5K/sec auf 170K geheizt. Die anschließend bei 110K erhaltenen IR-Spektren x, y und z sind in Abb. 4.19 dargestellt. Zum Vergleich sind in der gleichen Abbildung die Spektren a – e der amorphen Bedeckungen von D_2O auf $\text{FeO}(111)$ aus Abb. 4.7 gegenübergestellt. Nach der IR-spektroskopischen Untersuchung der wärmebehandelten Bedeckungen erfolgte die Aufnahme der TD-Spektren. Die erhaltenen TD-Spektren x, y und z sind in Abb. 4.20 gezeigt. Die TD-Spektren a - d der amorph gewachsenen D_2O Bedeckungen aus Abb. 4.8 sind in Abb. 4.20 ebenfalls

zur besseren Vergleichbarkeit der Adsorptionseigenschaften eingezeichnet.

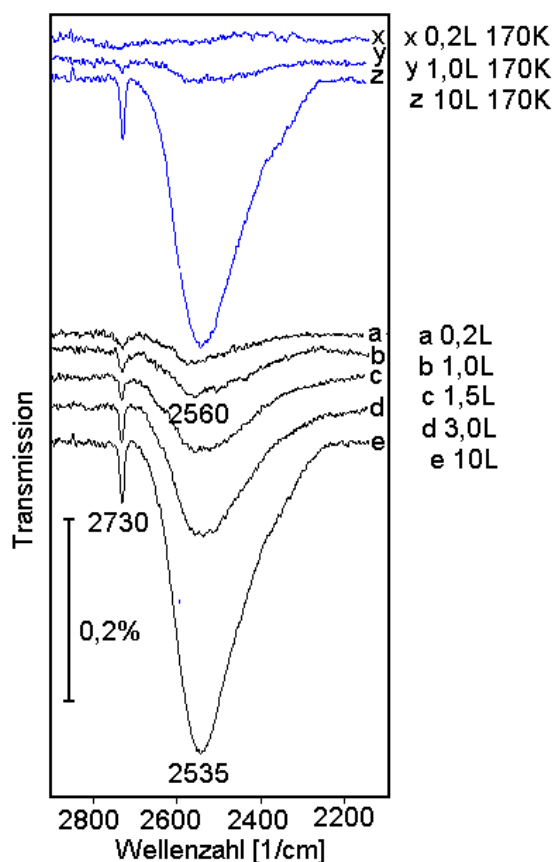


Abbildung 4.19:

IRAS-Spektren von D_2O auf $FeO(111)$ nach einmaligem Heizen auf 170K mit einer Heizrate von 0,5K/sec. (x) bis (z): 0,2L, 1,0L und 10L. Gegenübergestellt sind IRAS-Spektren von D_2O auf $FeO(111)$ nach der Belegung bei 110K. (a) bis (e): 0,2L, 1,0L, 1,5L, 3,0L und 10L. Spektren (a) bis (e) sind identisch mit Spektren (a) bis (e) aus Abbildung 4.7.

Wie bereits in Kapitel 4.1.3 beschrieben, zeichnen sich IR-Spektren von Multilagenbedeckungen durch eine unstrukturierte breite Bande im Bereich von 2700cm^{-1} bis 2300cm^{-1} mit einem Maximum bei 2535cm^{-1} aus. Im Gegensatz zu den Multilagenspektren von D_2O auf $Fe_3O_4(111)$ sind in denen von D_2O auf FeO keine Strukturen bei 2470cm^{-1} und 2373cm^{-1} zu erkennen. Dies deutet, wie bereits beschrieben, auf ungeordnetere amorphere Strukturen im Wachstumsprozess hin. Die einsetzende Erwärmung führt allerdings nicht einmal ansatzweise zur Ausbildung von Strukturen in der breiten IR-Bande. Auch ist keine Wanderung des Signalmaximums bei 2535cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen zu beobachten (siehe Spektrum z aus Abb. 4.19). Ob auch bei großen Bedeckungen um 50L erwartet werden kann, dass die Phasenumwandlung auf $FeO(111)$ gestört werden kann, wird weiter unten diskutiert

In Spektrum y aus Abb. 4.19 sind ebenfalls keine deutlichen bilagenähnlichen Strukturen zu erkennen, die im Vergleich zu Spektrum b auf eine geordnetere Bedeckung schließen lassen würde. Die Erwärmung einer sehr geringen Bedeckung von 0,2 L führt nach einer Erwärmung auf 170K mit einer

Heizrate von 0,5K/sec zu dem Verlust aller IR-Signale. Nachdem der Phasenumwandlungsprozess einer amorphen Eismultilage zu einer kristallinen Phase auf FeO(111) zumindest bis zu Bedeckungen von maximal 10L in den IR-Spektren nicht beobachtet werden konnte, soll überprüft werden, ob der Aufwärmprozess trotzdem eine Änderung des Desorptionsverhaltens zur Folge hat (siehe Abb. 4.20).

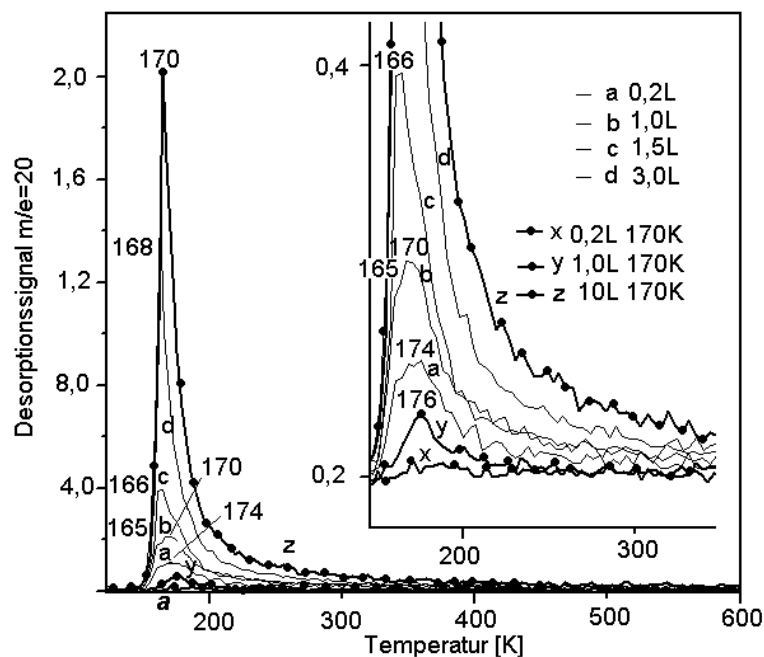


Abbildung 4.20:

Vergleich der TD-Spektren von D_2O auf FeO(111) nach der Belegung bei 110K (durchgezogene Linie), (a) – (d): 0,2 Langmuir, 1,0L, 1,5L, und 3L, mit den TD-Spektren von Bedeckungen nach der Wärmebehandlung (gepunktete Linie) (x) bis (z): 0,2L 1,0L und 10L jeweils einmal erwärmt auf 170K. Spektren (a) bis (d) sind identische Spektren aus Abbildung 4.8, Spektren (x) bis (z) sind korrespondierende Spektren zu IR-Spektren (x) bis (z) aus Abbildung 4.19. Eine Vergrößerung der Spektren ist rechts in Abbildung 4.20 eingezeichnet.

Auch in den TD-Spektren führt die Erwärmung einer sehr geringen Bedeckung von 0,2 L auf 170K mit einer Heizrate von 0,5K/sec zu dem Verlust aller Desorptionssignale. Nach der Erwärmung einer Bedeckung von 1,0L ist in Spektrum y ein kleines Signal bei 176K nachweisbar. Wird eine Bedeckung von 10L auf 170K geheizt, ist ein starkes Signal bei 170K zu beobachten. Im Vergleich zu den Belegungspektren a bis d fällt keine Änderung der Signalstruktur auf. Wie auch auf $Fe_3O_4(111)$ in Kapitel 4.2.1 beobachtet, setzen die Spektren x bis z nach der Erwärmung in Abbildung 4.20 den Verlauf der Signalentwicklung der Spektren a bis d aus den Belegungsversuchen fort. Die TD-Spektren der Belegung unterscheiden sich folglich nicht von den Spektren nach der Wärmebehandlung. Da sowohl in den IR- als auch in den TD-Spektren kein Unterschied der Signalentwicklung vor oder nach einer Wärmebehandlung zu erkennen ist, liegt der Verdacht nahe, dass sich die Adsorptions- und Bindungsverhältnisse vor und nach dem Heizen nicht wesentlich unterscheiden. Da auf FeO(111) im Gegensatz zu $Fe_3O_4(111)$ keine Phasenumwandlung zu beobachten ist, kann der FeO(111) Oberfläche ein zur Phasenumwandlung hemmender Einfluss

zugesprochen werden. Nähere Untersuchungen zum Einfluss der FeO(111)-Oberfläche zur Phasenumwandlung folgen weiter unten.

4.2.3 Phasenumwandlung auf dem Fe₂O₃biphase

Es kann erwartet werden, dass Phasenumwandlungsprozesse auf der wesentlich komplexeren Fe₂O₃biphase-Oberfläche auch im niedrigen Bedeckungsbereich beobachtet werden können. Dazu wurde zunächst eine Bedeckung von ca. 40L erstellt. Diese Bedeckung wurde dann, wie bei Fe₃O₄(111) (siehe Kapitel 4.2.1), wiederholten Heizzyklen bis 174K mit einer Heizrate von 0,5K/sec ausgesetzt. Nach jedem Heizzyklus wurde ein IR-Spektrum aufgenommen. Die erhaltenen IR-Spektren sind in Abb. 4.21 gezeigt. Zur TD-spektroskopischen Untersuchung wurden Multilagen eisfilme erstellt, die sowohl wiederholten Heizzyklen als auch konstanter Temperaturerhöhung für wenige Minuten ausgesetzt wurden. Die IR-Spektren sind in Abb. 4.22, die dazu korrespondierenden TD-Spektren in Abb. 4.23 abgebildet. Zum Vergleich der Desorptionseigenschaften wärmebehandelter Wasserbedeckungen wurden diesen ausgewählte Spektren des amorphen Wachstums in Abb. 4.24 gegenübergestellt.

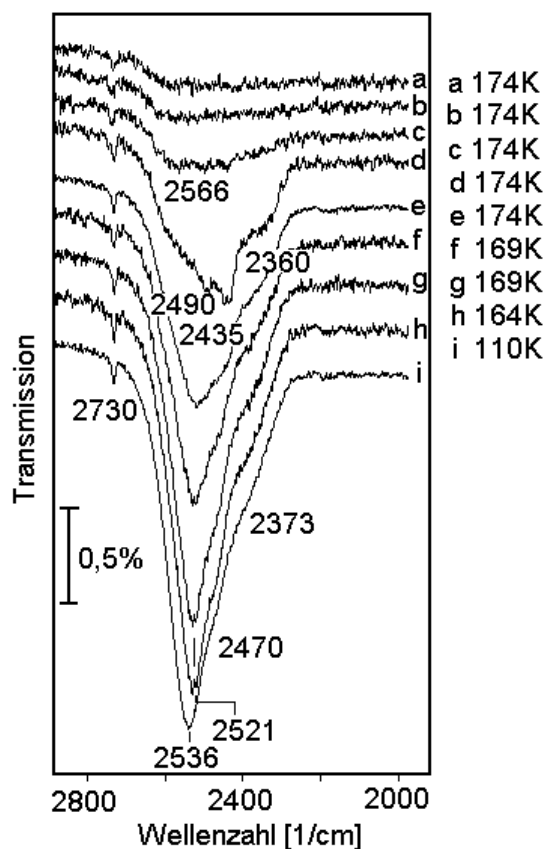


Abbildung 4.21:

IRAS Spektren von D₂O auf Fe₂O₃biphase bei 110K: (i) nach einer Belegung von 40L, (h) nach Heizen von (i) auf 164K, (g) nach Heizen von (h) auf 169K, (f) nach Heizen von (g) auf 169K, (e) nach Heizen von (f) auf 174K, (d) nach Heizen von (e) auf 174K, (c) nach Heizen von (d) auf 174K, (b) nach Heizen von (c) auf 174K, (a) nach Heizen von (b) auf 174K

In Spektrum i ist eine kleine, scharfe Bande bei 2730cm^{-1} und eine breite sehr starke Bande von 2700cm^{-1} bis ca. 2300cm^{-1} mit einem Maximum bei 2536cm^{-1} zu beobachten. Weiterhin sind zwei schwache Schultern bei 2470cm^{-1} und 2373cm^{-1} zu erkennen. Durch die folgenden vier Heizzyklen (siehe Spektrum g, h, f und e) werden die Schultern bei 2470cm^{-1} und 2373cm^{-1} immer deutlicher ausgebildet. Gleichzeitig wandert das Signalmaximum von 2536cm^{-1} zu 2521cm^{-1} . Die Gesamtintensität der breiten Bande nimmt mit fortlaufender Temperaturbehandlung ab, die Intensität des Signals bei 2370cm^{-1} bleibt im Gegensatz dazu weitgehend unverändert. Nach dem fünften Heizzyklus sind deutliche Änderungen in der Signalstruktur zu erkennen (siehe Spektrum d). In der breiten Bande sind vier Merkmale zu erkennen: zwei Schultern bei 2580cm^{-1} und 2360cm^{-1} sowie zwei Signalspitzen bei 2490cm^{-1} und 2435cm^{-1} . Nach erneuter Erwärmung (siehe Spektrum c) sind wiederum drastische Signaländerungen zu registrieren. Die Intensität der breiten Bande ist deutlich reduziert, die Signalmerkmale bei 2435cm^{-1} und 2360cm^{-1} sind verschwunden. Die Signale von 2580cm^{-1} und 2490cm^{-1} aus Spektrum d bilden in Spektrum e nur noch eine flache Bande mit Maxima zwischen 2580cm^{-1} und 2440cm^{-1} aus. Erstmals erfährt nun auch das Signal bei 2730cm^{-1} eine Reduzierung der Signalintensität. Die anschließenden Heizzyklen (siehe Spektren b und a) führen nur noch zu einer Intensitätsreduzierung aller Signale. Wird über 173K erwärmt, ist wie auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ nicht nur ein ganz schwaches Signal bei 2730cm^{-1} zu erkennen, sondern auch immer noch eine ganz schwache flache breite Bande zwischen 2700cm^{-1} und 2300cm^{-1} .

Aus den IR-Spektren von Abb. 4.21 ist der Phasenübergang von einem amorphen Eisfilm zu einem kristallinen Eisfilm deutlich zu erkennen. Das Signalverhalten in den IR-Spektren der Multilage ist vergleichbar mit dem beim $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$. Folglich kann auf Fe_2O_3 biphase der Phasenwechsel der Multilagen beim Erwärmen genauso wie auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$, aber im Gegensatz zu den Ergebnissen auf $\text{FeO}(111)$, scheinbar ungehindert stattfinden. Kleine Unterschiede zum Phasenwechsel im niedrigen Bedeckungsbereich im Verhältnis zu den Ergebnissen auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ sind zu beachten. Während auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ unterhalb der beginnenden Multilagenbedeckung die Struktur der IR-Signale vergleichbar mit denen nach dem Wachstum aufgenommenen ist, sind auf Fe_2O_3 biphase Unterschiede in den IR-Signalen zu erkennen. In den IR-Spektren, die das Wachstum beschreiben, sind Multilagensignale bei 2730cm^{-1} und 2580cm^{-1} erst mit Bildung der 3D-Spezies zu erkennen (siehe Abb. 4.9, 4.10, 4.11 und 4.12). Durch das Heizen auf 174K sollten allerdings sämtliche Multilagenspezies entfernt worden sein. Allerdings ist aus Abb. 4.12 zu entnehmen, dass die Multila-

genspezies im niedrigen Bedeckungsbereich erst bei 189K desorbiert. Ob es sich also bei den Signalen in Spektrum a aus Abb. 4.21 um eine fester gebundene Multilagenstruktur oder um eine Umstrukturierung des Chemisorbats im niedrigen Bedeckungsbereich mit seinem Desorptionsmaximum bei ca. 220K (siehe Kapitel 4.1.5) handelt, kann erst nach Auswertung der noch folgenden TD-Spektren aus Abb. 4.23 und 4.24 bestimmt werden.

Um Informationen über die Verteilung der Desorptionsspezies nach der Phasenumwandlung im niedrigen Bedeckungsbereich zu erlangen, wurden zweimal eine Bedeckung von ca. 60L für 3 Minuten, beziehungsweise 2 Minuten auf 169K erwärmt. Nach dem Abkühlen auf 110K wurden erst die dazugehörigen IR Spektren (siehe Abb. 4.22), dann die TD-Spektren (siehe Abb. 4.23) aufgenommen. Ebenso wurden die IR-Spektren aus Abb. 3.24 und die TD-Spektren aus Abb. 3.25 zur Untersuchung des Phasenwechsels herangezogen, resultieren doch diese Spektren aus mehrmaligem Anwenden von Heizzyklen auf dicke amorph gewachsene Multilagenisfilme (siehe Kapitel 3.8).

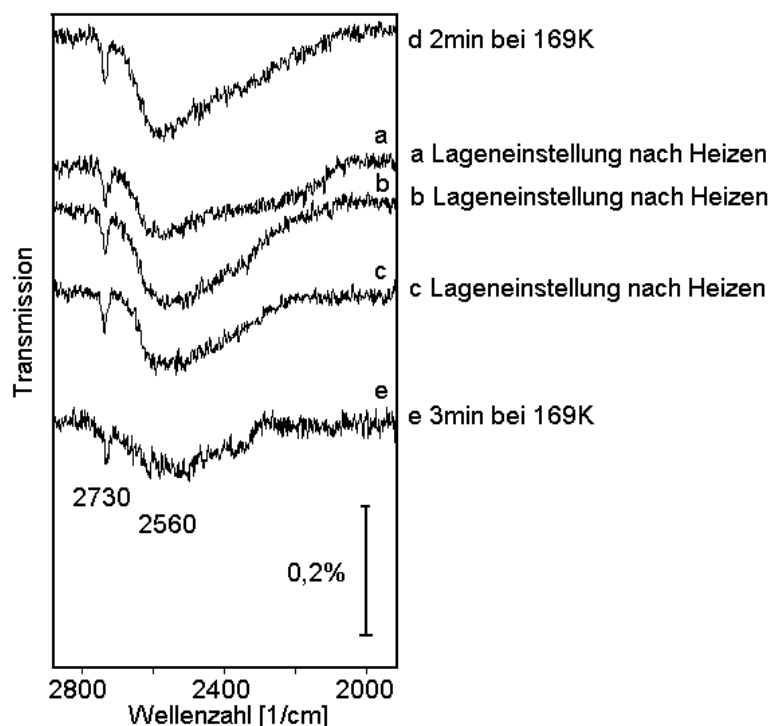


Abbildung 4.22:

IRAS-Spektren von wärmebehandeltem amorphem Multilagenis auf Fe_2O_3 biphase: (a) bis (c) nach Bedeckungseinstellung durch wiederholte Anwendung von Heizzyklen. (a) bis (c) identisch mit Spektren (a) bis (c) aus Abbildung 3.28 (siehe Kapitel 3.5.6).

Spektren (d) und (e) nach 2 Minuten bzw. 3 Minuten Heizen von 60L D_2O auf Fe_2O_3 biphase. Die Spektren sind nach steigender Signalintensität des Signals bei 2560cm^{-1} geordnet.

In allen fünf Spektren aus Abb. 4.22 ist eine ähnliche Signalstruktur zu erkennen. Das Signal bei 2730cm^{-1} weist in allen Spektren auf das Vorhandensein von wasserstoffverbrückten D_2O -Molekülen mit einer freien OD-Gruppe hin. Weiterhin ist in allen Spektren eine breite Bande von 2700cm^{-1} bis ca. 2300cm^{-1} mit einem Maximum bei 2260cm^{-1} zu erkennen.

Auch diese Struktur lässt deutlich auf verbrückte Wassermoleküle schließen. Die Spektren sind nach steigender Signalintensität geordnet. Die TD-Spektren folgen in Abbildung 4.23.

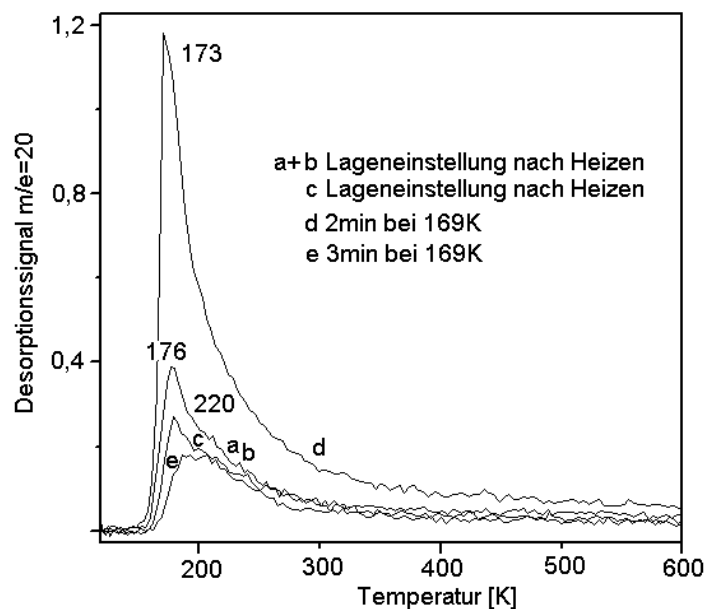


Abbildung 4.23:

TD-Spektren von wärmebehandeltem amorphem Multilageneis auf Fe_2O_3 biphase. (a) bis (c) nach Bedeckungseinstellung durch wiederholte Anwendung von Heizzyklen. (a) bis (c) identisch mit Spektren (a) bis (c) aus Abbildung 3.29 (siehe Kapitel 3.5.6).

Spektren (d) und (e) nach 2 Minuten bzw. 3 Minuten Heizen von 60L D_2O auf Fe_2O_3 biphase. Die Spektren sind nach steigender Signalintensität des Signals bei 2560cm^{-1} geordnet. Die Spektren (a) bis (e) korrespondieren zu den IR-Spektren (a) bis (e) aus Abbildung 4.22.

Im Unterschied zu den Untersuchungen zum Wachstumsverhalten in Kapitel 4.1.5 zeichnen sich die TD-Spektren der wärmebehandelten Bedeckungen durch ein Fehlen des Signals der dissoziativ gebundenen chemisorbierten Spezies bei 470K aus. Dieses Verhalten ist schon in Spektrum b aus Abb. 4.14 in Kapitel 4.1.6 beobachtet worden. In Spektrum e aus Abb. 4.23 ist nur eine chemisorbierte Spezies bei 220K zu beobachten. In Spektrum c ist dieses Signal nicht wesentlich weiterentwickelt. Stattdessen ist bereits die Ausbildung eines Signals bei 176K zu beobachten. Im Gegensatz zu den Wachstumsmessungen aus Kapitel 4.1.5 ist hier das Maximum des Desorptionssignal der Multilagenspezies nicht zu höheren Temperaturen von ca. 189K verschoben sondern zeigt schon zu Beginn seiner Ausbildung die typischen Eigenschaften großer, nicht in Wechselwirkungen mit der Unterlage stehender Multilagen. Mit steigender Bedeckung (siehe Spektren a und b) ist nur noch ein Wachstum des Signals der Multilage bei 176K zu erkennen. Größere Bedeckungen sind nur noch durch das Multilagensignal verschoben zu 173K charakterisiert (siehe Spektrum d). Da ein Stillstand des Wachstums der Bande bei 220K in den Spektren b und c zu beobachten ist, kann davon ausgegangen werden, dass diese chemisorbierte Spezies ihre Sättigungsbelegung erreicht hat. Die Frage, die sich aus IR-Spektrum e stellt, ob sich die IR-Multilagensignale von einer umstrukturierten chemisorbierten Spezies ableiten lassen, kann nun in Verbindung mit dem korrespondierenden TD-Spektrum e zustimmend beantwortet

werden. Trotz alleiniger Anwesenheit der chemisorbierten Spezies sind IR-Signale bei 2730cm^{-1} und 2560cm^{-1} zu beobachten. Dies ist bei der Belegungsserie nicht der Fall. Genauere Informationen zur Adsorptionengeometrie können an dieser Stelle nicht gemacht werden.

Die Unterschiede der TD-Signalentwicklung der wärmebehandelten Bedeckungen aus Abb. 4.23 zu der Belegungsserie aus Abb. 4.12 sind in Abb. 4.24 festgehalten. Stellvertretend für die wärmebehandelten Bedeckungen auf Fe_2O_3 biphase sind die Spektren a und b (a und d aus Abb. 4.23 in Abb. 4.24) dargestellt. Das amorphe Wachstum auf Fe_2O_3 biphase repräsentieren die Spektren d, e und f (a, c und e aus Abb. 4.12). Um den Zustand während der Phasenumwandlung zu zeigen, ist Spektrum c aus Abb. 4.24 (a aus Abb. 4.13) zusätzlich eingezeichnet. Es soll an dieser Stelle erinnert sein, dass durch das einmalige Heizen auf 176K der Bedeckung des Spektrums c (a aus Abb. 4.13) der Phasenwechsel noch nicht vollständig vollzogen ist. Diese Tatsache, dass einmaliges Heizen von 110K auf ca. 170K nicht reicht, einen vollständigen Phasenwechsel zu initialisieren, ist auch aus den IR-Spektren der Abb. 4.21 ersichtlich.

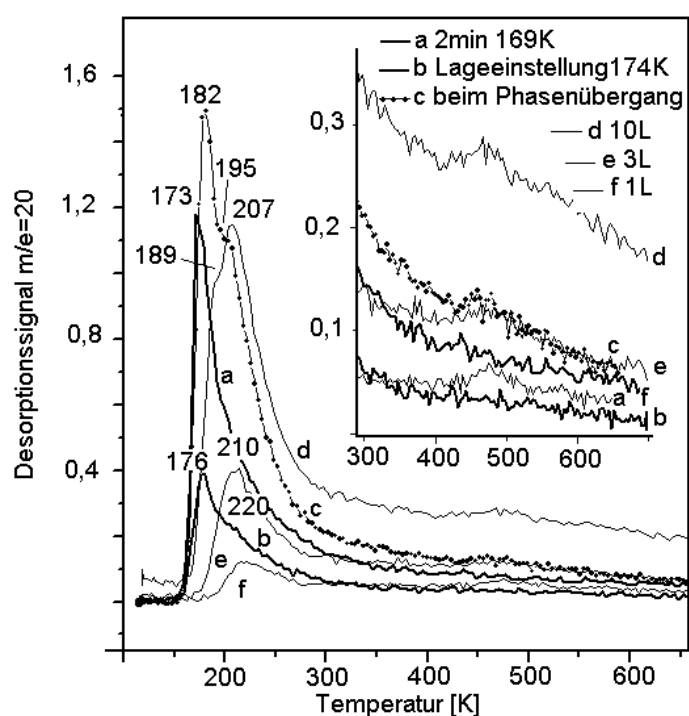


Abbildung 4.24:

Gegenüberstellung der TD-Spektren von D_2O auf Fe_2O_3 biphase nach der Phasenumwandlung, (a) und (b) und amorph gewachsener Bedeckungen, (d) bis (f). Spektrum (c) gibt den Zustand während der Phasenumwandlung nach einmaligem Heizen auf 176K wieder.

Spektren (a) und (b) sind identisch mit den Spektren (a) und (d) aus Abbildung 4.23. Spektren (d), (e) und (f) sind identisch mit den Spektren (a), (c) und (e) aus Abbildung 4.12. Spektrum (c) ist identisch mit dem Spektrum (a) aus Abbildung 4.13.

Die Unterschiede der TD-Spektren nach der Phasenumwandlung zu den Spektren der Belegungsserie sind jetzt deutlich zu sehen. Nach der Phasenumwandlung sind die dicht nebeneinander liegenden Signale der chemisorbierten und multilagigen Spezies nicht mehr vorhanden. Die Multilagensignale

sind nicht mehr zu höheren Temperaturen verschoben, sondern zeigen bereits beim geringsten Vorhandensein mit dem Desorptionsmaximum bei 176K Eigenschaften von Wassermolekülen aus einer dicken Multilage. In Verbindung mit der Tatsache, dass sich die chemisorbierte Spezies mit dem Desorptionsmaximum bei 220K bereits in Spektrum b ihrer Sättigungsbelegung genähert hat, kann daraus folgende Schlussfolgerung gezogen werden.

Durch den Phasenwechsel hat eine sehr starke Inselbildung stattgefunden. Wie bereits gezeigt wurde, ist auf der FeO(111)-Oberfläche Wasser nicht stark gebunden. Weiterhin deuten die Ergebnisse, wie sie auch aus der Literatur für Oxide bestätigt werden, auf eine hohe Mobilität der Wassermoleküle auf der FeO(111)-Oberfläche hin. Der chemisorbierten Spezies in Spektrum f können daher nur Wassermolekülen an den Domänengrenzen der Inseln oder auf der α -Fe₂O₃(111) zugesprochen werden. Durch die Erwärmung erlangen die Wassermoleküle eine höhere Eigenbewegung. Sie wandern von Orten schwacher Adsorption zu Orten stärkerer Adsorption. Der ideale Bindungsplatz für die wandernden Wassermoleküle scheint die chemisorbierte Spezies mit ihrem Desorptionsmaximum bei 220K zu sein. Die Wassermoleküle, die vor der Wärmebehandlung auf einer großen Fläche verteilt waren, versuchen nun auf diesen kleineren Flächen des Chemisorbats zu binden. Dadurch, dass nur kleine Flächen zur Adsorption zur Verfügung stehen, versucht die kristalline Multilage diesem durch entsprechendes Höhenwachstum auf den kleinen Flächen auszuweichen. Daher ist bereits bei kleinsten Multilagenbedeckungen das Desorptionsmaximum bei 173K zu erkennen. Dass tatsächlich die Multilage der neue Aufenthaltsort des Physisorbats nach dem Heizen auf 174K ist, kann auch durch die Phasenumwandlung in den IR-Spektren aus Abb. 4.21 gezeigt werden. Auf FeO(111) wird eine Phasenumwandlung zumindest im Bedeckungsbereich von bis zu 10 L gehemmt. Trotzdem findet auf der Fe₂O₃biphase-Oberfläche die Phasenumwandlung vollständig statt. Daher muss als Adsorptionsort die α -Fe₂O₃(111)-Oberfläche angenommen werden. Ob es an den Domänengrenzen möglich ist, weitreichende geordnete Strukturen zu bilden, wie es in den IR-Spektren der kristallinen Phase aus Abb 4.21 nachweisbar ist, kann zur Zeit als eher unwahrscheinlich angenommen werden. Während also auf FeO(111) und Fe₃O₄(111) das Adsorptionsverhalten im Bedeckungsbereich der beginnenden Multilagenentwicklung und darunter vor und nach dem Heizen auf 174 K identisch ist, sind auf der Fe₂O₃biphase dramatische Änderungen der Adsorbatverteilung zu beobachten. Diese Beobachtung ist auch relevant für die Staubpartikel der Atmosphäre mit ihren unterschiedlichen mikro- und nanostrukturierten Flächen. Für die Phasenumwandlung großer Bedeckungen ist ebenfalls

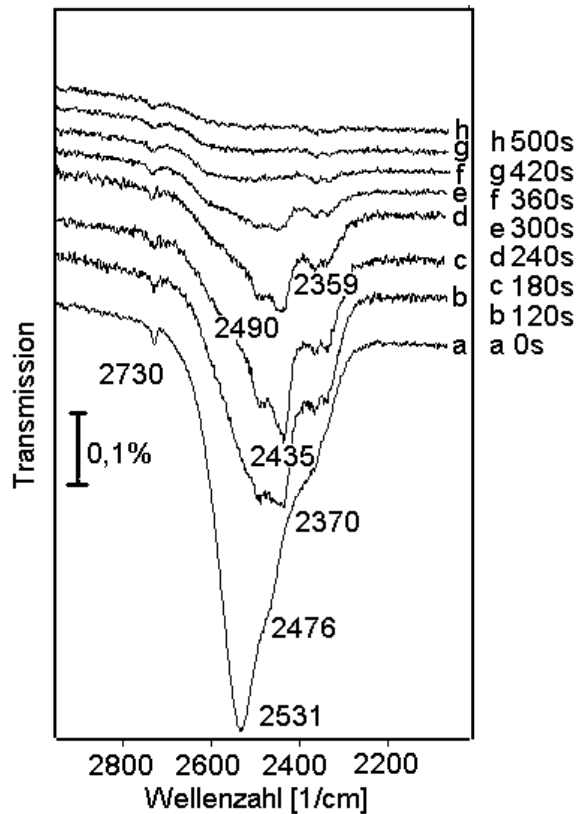
von Interesse, dass sie auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ und Fe_2O_3 biphase vollständig stattfinden kann, während sie auf der $\text{FeO}(111)$ -Oberfläche offenbar deutlich gehemmt ist. Die Auswirkungen der Oxidoberfläche auf die Phasenumwandlung großer Bedeckungen soll daher in den folgenden isothermen Desorptionsexperimenten untersucht werden.

4.2.4 Isotherme Desorption auf Fe_2O_3 biphase

Wie bereits in Kapitel 2.2.6 erläutert, kann über den Verlauf der Desorptionskurve von D_2O unter isothermen Bedingungen der Grad der Phasenumwandlung in Abhängigkeit der Substratoberfläche und Eisdicke ermittelt werden^[41, 42].

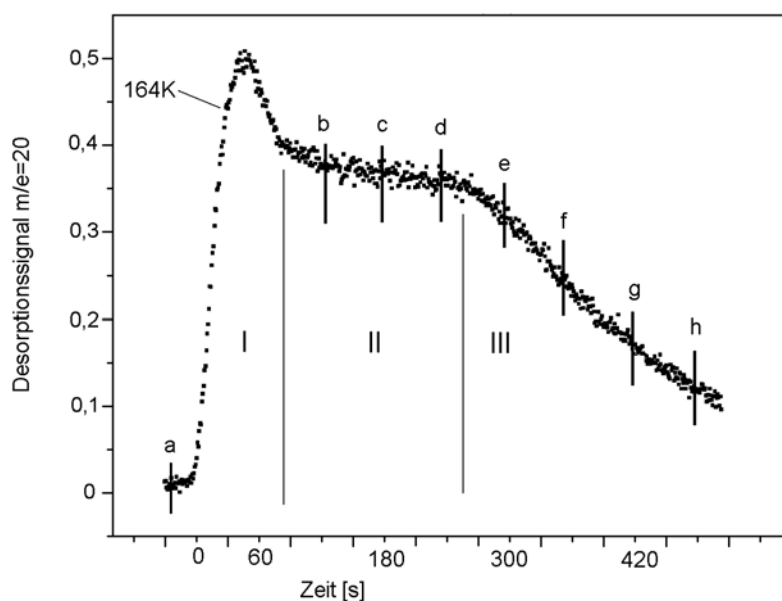
Um eine prinzipielle Vergleichbarkeit zwischen den IR-Spektren der bereits vorgestellten Phasenübergänge mit den isothermen Desorptionsexperimenten zu erleichtern, wurde unter identischen isothermen Desorptionsbedingungen der Verlauf der Phasenumwandlung und der einhergehenden Desorption auch IR-spektroskopisch dokumentiert. Dazu wurde eine Bedeckung von 80L auf einer Fe_2O_3 biphase-Oberfläche bei 110K erzeugt. Anschließend wurde mit einer Heizrate von 5K/sec auf 164K geheizt und für 10 Minuten konstant gehalten. In regelmäßigen Abständen wurde dann zur Aufnahme der IR-Spektren kurz auf 110K abgekühlt. Die entsprechenden IR-Spektren sind in Abb. 4.25 dargestellt.

In Spektrum a ist ein amorpher Multilagenfilm von D_2O auf Fe_2O_3 biphase mit seinen typischen Merkmalen abgebildet (siehe auch Kapitel 4.2.3). Nach 120 Sekunden Heizen hat sich die Signalstruktur geändert und ist jetzt kennzeichnend für einen kristallinen Multilageneisfilm (siehe auch Kapitel 4.2.3). Auch nach 180sec bzw. 240sec Heizen, wie in den Spektren c und d ersichtlich, sind die kristallinen Merkmale deutlich auszumachen, während diese in Spektrum e nur noch schwach zu erkennen sind. In Spektrum f bis h sind nur noch schwache Signale einer bilagenähnlichen Struktur auszumachen.

**Abbildung 4.25:**

IRAS-Spektren von D_2O auf Fe_2O_3 biphase nach einer Belegung von 80L und anschließendem Heizen bei 164K. (a) nach der Belegung, vor Beginn des Heizens, (b) nach 120s Heizen, (c) nach 180s Heizen, (d) nach 240s Heizen, (e) nach 300s Heizen, (f) nach 360s Heizen, (g) nach 420s Heizen und (h) nach 500s Heizen,

Aus dieser Serie kann deutlich die Existenz einer kristallinen Phase über einen längeren Zeitraum bei der erhöhten Temperatur von 164K erkannt werden. Daher wurde in der folgenden Abb. 2.26 der Zeitpunkt der IR-Spektrenaufnahme in den Verlauf des isothermen Desorptionsspektrums von D_2O auf Fe_2O_3 biphase eingezeichnet.

**Abbildung 4.26:**

Isothermes TD-Spektrum von 80L D_2O auf Fe_2O_3 biphase bei 164K. Eingezeichnet sind die Bereiche I der Phaseumwandlung, II nach der Phaseumwandlung und III der nicht mehr geschlossenen Eisschicht. Zusätzlich sind die Zeitpunkte der Aufnahme der jeweiligen IR-Spektren der analogen Präparation aus Abbildung 4.25 eingezeichnet.

Sehr deutlich zu erkennen ist der Bereich der Phasenumwandlung im Bereich I, gefolgt von dem Bereich II nach vollzogener Phasenumwandlung. Aufgrund des nahezu ebenen Verlaufs der Desorptionssignale im Bereich II kann davon ausgegangen werden, dass die kristalline Phase sehr defektarm und daher im Zustand größter Ordnung ist. Der Vergleich der IR-Spektren aus Abb. 4.25 zeigt übereinstimmende Ergebnisse. Die Spektren b, c und d beschreiben den Existenzbereich der kristallinen Phase und sind erwartungsgemäß im Bereich II der isothermen Desorptionskurve aus Abbildung 4.26 anzutreffen. IR-Spektrum e deutet aufgrund der schwachen Merkmale für kristallines Eis auf einen Übergang von einer geschlossenen Eisbedeckung zu einer defekten, sich zersetzenden Eisschicht hin. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit der Position von IR-Spektrum e im Übergangsbereich des Bereichs II und III im Desorptionsspektrum. IR-Spektren f, g, und h haben alle Merkmale von kristallinem Eis verloren. Ihre Position im Desorptionsspektrum von Abb. 4.26 zeigt übereinstimmend den Zustand einer nahezu abgebauten D₂O-Bedeckung an. Zum Ende des Experiments (siehe Abb. 4.25 und 4.26) sind noch Reste einer bilagenähnlichen Bedeckung vorhanden.

Abschließend betrachtet, kann ein Phasenübergang von einer amorphen zu einer hochgeordneten kristallinen Eisschicht beobachtet werden. Die IR-Messungen und isothermen Desorptionssmessungen beschreiben diesen Sachverhalt in völliger Übereinstimmung. Um den Einfluss der Temperatur auf das Desorptionsverhalten zu zeigen, wurde das Desorptionsexperiment bei 169K wiederholt und ist in Abb. 4.27 dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit ist zusätzlich das Desorptionsspektrum aus Abb. 4.26 eingezeichnet.

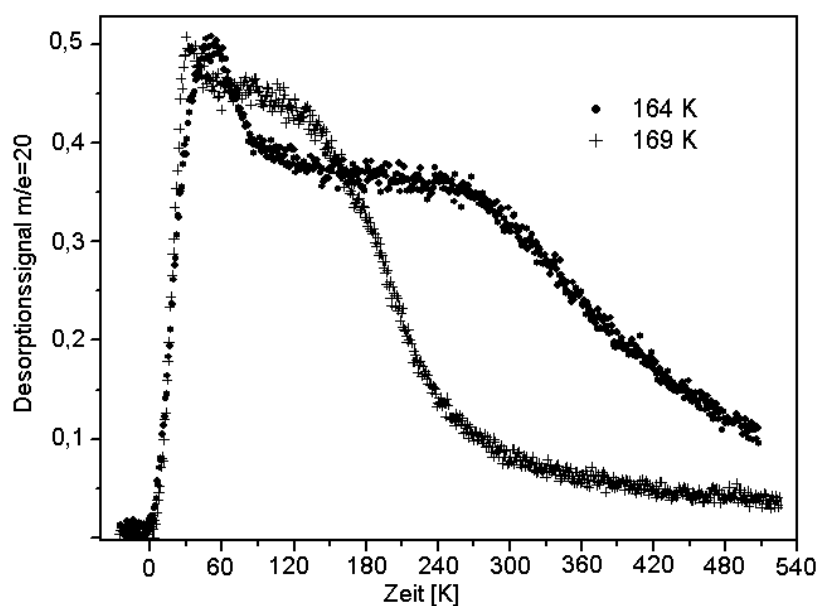


Abbildung 4.27:

Isothermes TD-Spektrum von 80L D₂O auf Fe₂O₃biphase bei 169K. Das isotherme Desorptionsspektrum bei 164K aus Abbildung 4.26 ist dem bei 169K gegenübergestellt.

Das isotherme Desorptionsspektrum bei 169K zeigt wesentlich schnellere Änderungen in der Signalstruktur. Die benötigte Zeit für die Phasenumwandlung, das Zeitfenster der Existenz von kristallinem Eis und die benötigte Zeit für den Abbau der verbleibenden D₂O-Belegung sind ca. halb so lang wie für das Spektrum bei 164K. Die Signalintensität im Bereich II der kristallinen Phase ist bei 169K deutlich höher als bei 164K, die Differenz zwischen dem Desorptionsmaximum der Phasenumwandlung und dem der kristallinen Phase ist geringer. Die Ursache für dieses unterschiedliche Desorptionsverhalten ist einzig die erhöhte Temperatur. Eine Temperaturerhöhung von 164K um 5K auf 169K führt zur erhöhter Gitterbewegung der Wassermoleküle, die dadurch schneller ihre bevorzugten Orientierungen im Gitter einnehmen können und anschließend natürlich auch schneller von der Eisoberfläche ins Vakuum sublimieren. Aufgrund der höheren Sublimationsrate ist der gesamte Eisfilm auch schneller abgebaut.

4.2.5 Isotherme Desorption auf Fe₃O₄(111)

Um die Aussagefähigkeit der isothermen Desorptionsspektren zu erhöhen, wurden auf Fe₃O₄(111) sieben verschiedene Belegungen erzeugt und bei 159K desorptionsspektroskopisch untersucht. Zum einen lassen sich aus dieser Messserie Informationen über den Abstand der Kristallisationskeime gewinnen, zum anderen soll versucht werden, aus dem Verlauf der einzelnen Spektren die Wechselwirkungen der Oberfläche während der Phasenumwandlung näher zu charakterisieren.

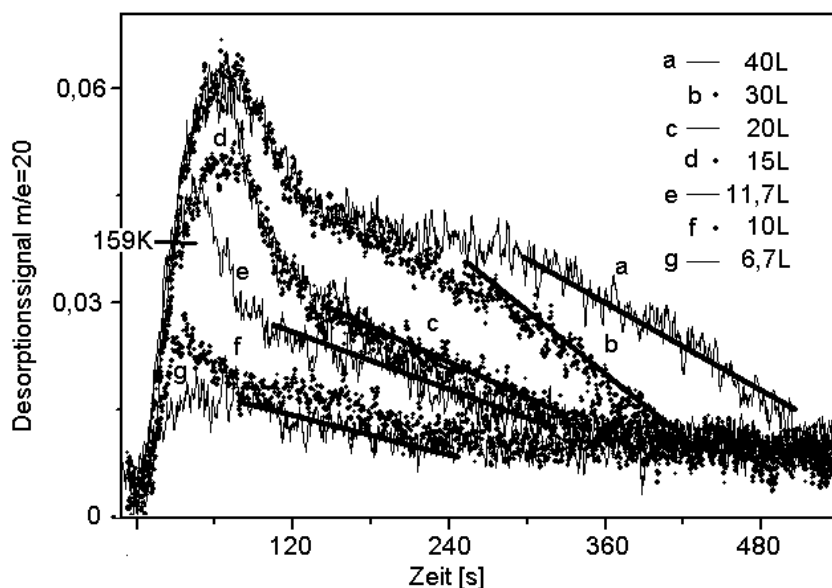
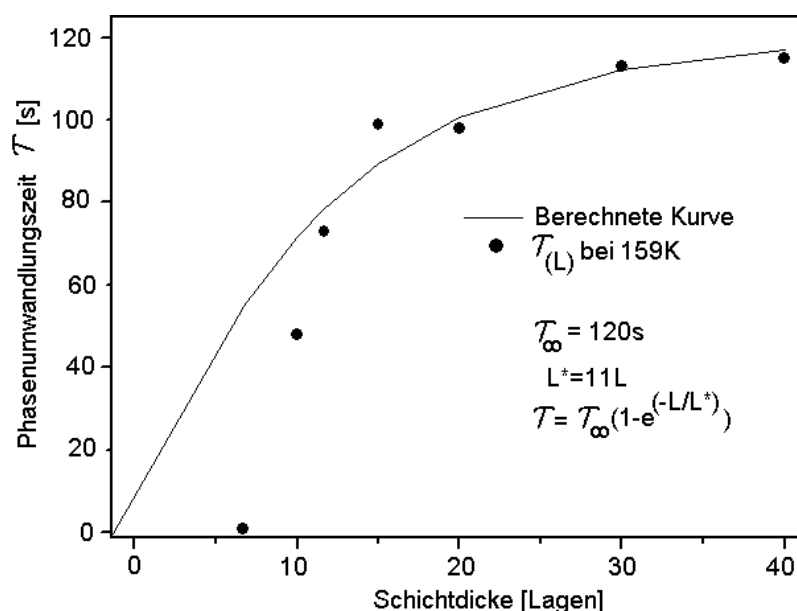


Abbildung 4.28:

Isothermes TD-Spektrum von 40L D₂O auf Fe₃O₄(111) bei 159K. (a) – (g): 40L, 30L, 20L, 15L, 11,7L, 10L und 6,7L. Zur besseren Unterscheidung sind die Spektren abwechselnd als durchgezogene Linie und gepunktet dargestellt. Die Ausgleichsgerade des Gefälles der Desorptionsereignisse des Bereichs III ist in den Spektren (a), (c), (e) und (g) zusätzlich abgebildet.

Mit abnehmender Bedeckung verringern sich die Flächenintegrale der Desorptionsspektren. Die Zeit τ der Phasenumwandlung verringert sich hingegen erst deutlich ab einer Bedeckung von 11,7L in Spektrum e. Außerdem ist zu beobachten, dass ab Spektrum c nur noch zwei Desorptionsbereiche zu beobachten sind. Die Änderung der Spektren lassen folgende Schlüsse zu. Erstens ist, wie erwartet, auch auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ die Phasenumwandlung großer amorpher Multilagenbedeckungen von Kristallisationskeimen in der Eisphase und nicht durch Wechselwirkungen der Oxidoberfläche mit der sie bedeckenden Eisschicht initiiert^[117]. Dies wird deutlich durch die Anpassungsfunktion an die Messwerte in Abb. 4.29. Der daraus ermittelte mittlere Abstand der Kristallisationskeime beträgt ca. 11 Lagen^{E43}. Dies steht in Übereinstimmung mit Werten von B. Kay, der als mittleren Abstand 15 Lagen errechnet hat.



Zweitens kann ein Beschreibung für die Schichtdicke angegeben werden, bei dem die Oxidoberfläche den Prozess der Phasenumwandlung nachhaltig beeinflusst. Dies wird in Abb. 4.29 deutlich durch den abweichenden Verlauf der Messwerte der niedrigen Bedeckungen zu der berechneten Anpassungskurve nach Gleichung (2.16). Würden die Messwerte der Anpassungskurve folgen, müsste auch bei der niedrigsten Bedeckung eine Phasenumwandlung zu beobachten sein. Dies ist aber, wie aus Abb. 4.28 ersichtlich wird, nicht der Fall. Tatsächlich ist bei einer Ausgangsbekleidung von 6,7L keine Phasenumwandlung zu beobachten. Betrachtet man die Auftragung der Phasenumwandlungszeiten der nachfolgenden Bedeckung (10L, 11,7L und 15L) in Abb. 4.29, so ist eher ein linearer Verlauf und nicht ein exponentieller Verlauf der bedeckungsabhängigen Zunahme von τ zu beobachten. Erst

E43: Zum besseren Verständnis soll in diesem Fall das Maß für die Schichtdicke in Monolagen (Lagen) mit dem Maß für die Begabung in Langmuir gleichgesetzt werden. Dies ist nur in den seltensten Fällen zulässig, da prinzipiell nicht davon ausgegangen werden kann, dass 1Langmuir(L) eines Gases (in diesem Fall D_2O) genau eine Monolage auf einer Oberfläche erzeugt. Ungenauigkeiten der Druckmeßeinheit, Adsorptionskoeffizienten ungleich Null, Druckunterschiede am Ort der Druckmessung und am Ort der Adsorption uvm. verhindern eine Gleichsetzung von Monolagen und Langmuir. In dem Wissen, dass der Haftkoeffizient von D_2O bei 110K bei senkrechtem Auftreffen auf die Probe ca. bei 1 liegt, und unter Vernachlässigung aller anderen Fehlermöglichkeiten, soll an dieser Stelle die Gleichsetzung erlaubt sein.

Abbildung 4.29:

Phasenumwandlungszeit aufgetragen in Abhängigkeit der Bedeckung, ermittelt bei einer Temperatur von 159K. Die eingetragenen Messwerte sind aus den Spektren der Abbildung 4.28 bezogen worden. Die durchgezogene Kurve stellt eine Anpassung unter Annahme der Gültigkeit der Gleichung (2.16) an die Messwerte dar (siehe Kapitel 2.2.5).

ab einer deutlichen Multilagenbedeckung, also ab 15L folgen die Messwerte in Abb. 4.29 der Anpassungskurve. Diese Beobachtung steht in scheinbarem Gegensatz zu den Beobachtungen von B. Kay, der für D_2O auf Gold zeigen konnte, dass die Phasenumwandlungszeiten auch im niedrigen Bedeckungsbereich der Anpassungskurve folgen. Es darf daher an dieser Stelle nicht vergessen werden, dass die Eisenoxidoberflächen ein vielfältiges Wechselwirkungsverhalten mit Wasser zeigen und von dem von Gold und anderen Metallen deutlich abweichen kann.

Bei näherer Betrachtung der Spektren aus Abb. 4.28 kann man drei Arten unterscheiden, nämlich die, welche einem typischen isothermen Desorptionsspektrum gleichen (Spektrum a und b), die, welche nur noch zwei Desorptionsbereiche aufweisen (Spektrum c, d, e, und f) und das von Spektrum g, welches nur noch einen Desorptionsbereich erkennen lässt. In Spektrum a und b ist der Bereich I der Phasenumwandlung identisch. Das heißt, die Phasenumwandlung ist unbeeinflusst von der Unterlage. Der Bereich II der kristallinen Phase des Spektrums b ist deutlich kürzer als in Spektrum a. In Spektrum c ist der Verlauf der Desorptionseignisse im Bereich I der Phasenumwandlung bis zum Erreichen des Desorptionsmaximums identisch mit Spektrum a und b. Danach fällt die Kurve allerdings deutlich schneller ab als in Spektrum a und b und zeigt anschließend nur noch einen Verlauf, der dem Bereich III gleicht. Dies kann dadurch erklärt werden, dass nach dem Erreichen des Desorptionsmaximums nicht mehr genügend D_2O -Moleküle zur Verfügung stehen, um eine geschlossene kristalline Eisschicht zu bilden. Diese Tendenz ist in den Spektren d, e und f deutlich zu erkennen. Wegen der geringeren Anfangsbedeckung kann die Phasenumwandlung wesentlich schneller stattfinden. Die Wechselwirkungen der Oxidoberfläche mit der darüber liegenden Eisschicht kommen nun zum Tragen und beeinflussen den Phasenwechsel deutlich. Wesentlicher Einfluss der $Fe_3O_4(111)$ -Oberfläche auf den Phasenwechsel ist ab einer Bedeckung zwischen 20L und 30L anzunehmen. Denn dann wird durch die wärmeinduzierte Schichtdickenreduktion zum Höhepunkt der Phasenumwandlung, also wenn das Desorptionsmaximum im Bereich I beobachtet wird, der Abstand der Kristallisationskeime zueinander von ca. 11L gleich oder größer als die Schichtdicke der reduzierten Multilage.

B. Kay erklärt den Unterschied des Desorptionsverhaltens durch unterschiedlich starke Wechselwirkungen der verschiedenen Oberflächen mit Wasser. Er spricht in diesem Zusammenhang von hydrophilen und hydrophoben Oberflächen, wobei auf den eher hydrophoben Oberflächen die Bildung von tröpfchenförmigen Gebilden während der Phasenumwandlung angenommen wird^[42]. Die $Fe_3O_4(111)$ -

Oberfläche ist allerdings nicht unbedingt als hydrophob anzusehen. Von daher dürften diese Clusterprozesse nicht sehr ausgeprägt sein. Legt man trotzdem bei der Analyse der Desorptionsverläufe der Spektren c, d, e, f und g den Erklärungsversuch von B. Kay zugrunde, würde dies bedeuten, dass sich unterhalb des Schwellenwertes für die Bildung einer geschlossenen kristallinen Phase tröpfchenförmige Strukturen gebildet haben. Je geringer die Oxidbedeckung nach der Phasenumwandlung desto mehr und kleiner sind diese Gebilde vorhanden. Die Wechselwirkungen der D_2O -Moleküle mit der Oxidoberfläche bestimmen nun mit Abnahme der Höhe dieser D_2O -Cluster die Desorptionsrate. Im Fall von $Fe_3O_4(111)$ bestehen noch leicht attraktive Wechselwirkungen mit Wassermolekülen der näheren Multilage. Folglich nimmt die Desorptionsrate mit Abnahme der Größe dieser Gebilde ab. Dies ist auch in den Spektren c, d, e und f zu beobachten. Die im Fall der niedrigeren Bedeckung beobachtete Abweichung des Phasenwechsels und des anschließenden Desorptionsgefälles im Bereich III im Vergleich zu dicken, idealen Multilagen korrespondiert zu den Abweichungen der Messwerte von τ gegenüber der Anpassung in Abb. 4.29.

Dass in Spektrum g keine Phasenumwandlung zu beobachten ist, kann dadurch erklärt werden, dass bereits Strukturen herrschen, die denen durch die Phasenumwandlung der höheren Bedeckungen erzeugten gleichen oder denen eine direkte Strukturänderung ohne den Umweg eines Phasenübergangs möglich ist. Mangels weiterer Daten kann zur Zeit die Diskussion der Daten aus Abb. 4.28 und 4.29 nur auf einer spekulativen Ebene geführt werden.

4.2.6 Isotherme Desorption auf $FeO(111)$

Unabhängig von der Oberfläche scheint der Phasenwechsel ab einer Bedeckung von ca. 20L - 30L vollständig abzulaufen und in eine kristalline Struktur zu führen. Ist diese Behauptung allgemeingültig, müsste sich auch auf $FeO(111)$ eine Phasenumwandlung bei einer Bedeckung von wenigstens 30L beobachten lassen. An dieser Stelle sei nochmals daran erinnert, dass in Kapitel 4.2.2 eindeutig gezeigt werden konnte, dass bei einer Bedeckung von 10L D_2O auf $FeO(111)$ keine Ansätze einer Phasenumwandlung gefunden werden konnten.

Zur Untersuchung des isothermen Desorptionsverhalten von D_2O auf $FeO(111)$ wurden 3 Bedeckungen von 12L, 20L und 30L erzeugt. Die isothermen Desorptionsspektren sind in Abb. 4.30 dargestellt. Durch Auswahl dieser Bedeckungen

kann der Anschluss zu den Experimenten in Kapitel 4.2.2 als auch eine Vergleichbarkeit mit den Experimenten aus Kapitel 4.2.5 hergestellt werden. Zudem wurden isotherme Desorptionsspektren von $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ unter gleichen Bedingungen wie von $\text{FeO}(111)$ hergestellt und den Spektren von $\text{FeO}(111)$ in Abb. 4.30 gegenübergestellt. Bei der hohen Bedeckung von 30L zeigt sich, dass ein annähernd ähnliches Phasenwechselverhalten auf beiden Oxidoberflächen zu beobachten ist. Dies entspricht der Vermutung, dass ab einer Bedeckung von ca. 30L die Phasenumwandlung von einem amorphen Eisfilm zu einem kristallinen Eisfilm unabhängig von der Unterlage vollständig vollzogen wird.

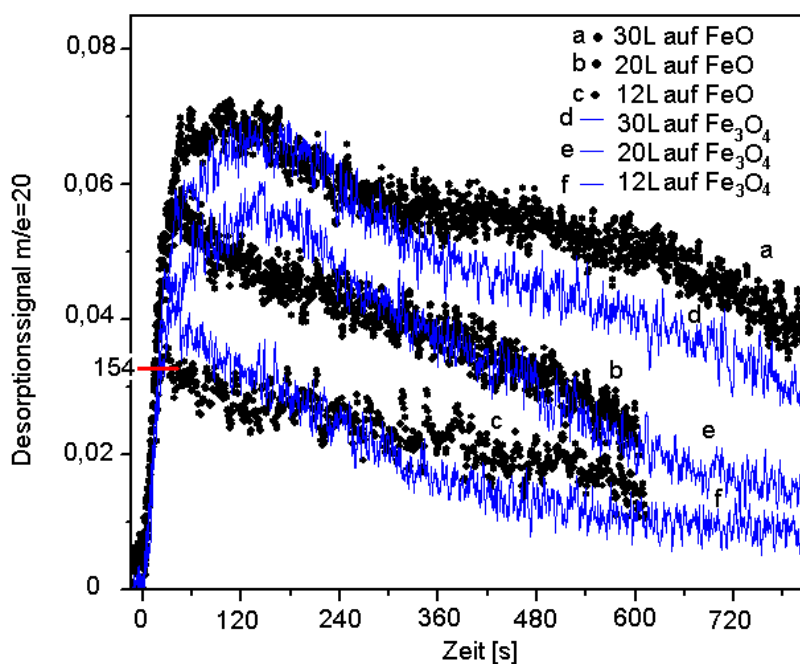


Abbildung 4.30:

Isotherme TD-Spektren von 30L, 20L und 12L D_2O auf $\text{FeO}(111)$ und $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ bei 154K. Zur besseren Unterscheidung sind die Spektren von $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ als durchgezogene Linie und die von $\text{FeO}(111)$ gepunktet dargestellt.

Bei niedrigeren Bedeckungen unterscheidet sich das Phasenwechselverhalten auf $\text{FeO}(111)$ und $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ deutlich. Während auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ auch bei 20L und 12L immer noch ein Phasenwechsel von amorphem Eis zu kristallinem Eis beobachtet werden kann, ist dies auf $\text{FeO}(111)$ nicht der Fall. Offensichtlich findet keine Phasenumwandlung statt. Dies kann dadurch zu erklären versucht werden, dass auf der $\text{FeO}(111)$ -Oberfläche keine günstigen Bindungsplätze eingenommen werden können. Vielmehr verbleiben die D_2O -Moleküle auf der Oxidoberfläche auf der Suche nach einem Adsorptionsplatz in ständiger Bewegung. Die $\text{FeO}(111)$ -Oberfläche stellt sozusagen keine Kristallisationskeime zur Verfügung. Dieses Phänomen der nicht stattfindenden Kristallisation mangels Kristallisationskeimen ist bei hochreinem Wasser in Form der „unterkühlten Flüssigkeit“ beobachtet worden^{E44}. Somit stehen die Ergebnisse der isothermen De-

E44: Hochreines Wasser wurde bei Raumtemperatur vibrationsgeschützt bis auf -3°C herabgekühlt, ohne dass eine Kristallisation eingesetzt hat. Erst die Zugabe eines Fremdkörpers führte zum unverzüglichen Erstarren der Flüssigkeit^[63].

sorptionsexperimente auf FeO(111) in völliger Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Phasenumwandlung auf FeO(111) in Kapitel 4.2.2. Die klare Bestätigung des Verdachts einer substratabhängigen Phasenumwandlung im Bedeckungsbereich von 0L bis 30L deutet darauf hin, dass die verwendete Gleichung

$$\tau = \tau_{\infty} (1 - e^{(-L/L^*)}) \quad (2.16)$$

nur einen Spezialfall beschreibt. Auf den Eisenoxiden, wo auch starke Unterschiede bezüglich der Wechselwirkungen mit Wasser vorhanden sind, scheint Gleichung (2.16) das isotherme Desorptionsverhalten nicht vollständig zu beschreiben. Daher wurde versucht die Gleichung (2.16) so zu erweitern, dass auch das Desorptionsverhalten im unteren Bedeckungsbereich beschrieben werden kann. Die gefundene Lösung ist zunächst nur als mathematischer Ansatz zu begreifen und wird in Gleichung (4.1) vorgestellt.

$$\tau = \tau_{\infty} (1 - e^{(-L/L^*)}) \cdot e^{-(b/L)^a} \quad (4.1)$$

Dabei sind a und b Anpassungsparameter, die frei gewählt werden können. Der Parameter b hat dabei die Einheit L und der Parameter a ist dimensionslos. Dabei könnte b als die hemmende Reichweite der Oxidoberfläche bei einer bestimmten Temperatur auf die Phasenumwandlung begriffen werden. a könnte als die Qualität von b gedeutet werden. Besteht keine hemmende Wirkung der Substratoberfläche, ist b also null, ist der gesamte hintere Term 1 und die Phasenumwandlung wird nur noch durch den vorderen Term beschrieben. Ist die Qualität der Störung, also a , der Oberfläche groß, setzt überhaupt keine Phasenumwandlung ein solange $b > L$ ist. Ist a klein wird die Phasenumwandlung zwar früh zu beobachten sein, aber sie wird erst spät vollständig ablaufen, auch wenn $L > b$ ist, womit sich τ erst relativ spät einem idealen Wert nähern wird. Dabei sollte a ein Wert sein, der für eine bestimmte Oberfläche unabhängig von den Versuchsbedingungen, konstant ist. Eine Grenzwertbetrachtung in 5 Fällen soll einen Überblick über das allgemeine Kurvenverhalten der Gleichung (4.1) geben.

1. Ist b null wird der hintere Term 1, und es wird mit Gleichung (4.1) das ideale Verhalten der Gleichung (2.16) beschrieben.
2. Ist b klein und a groß wird der hintere Term schnell 1, und es wird mit Gleichung (4.1) noch annähernd ideales Verhalten beschrieben.
3. Ist b klein und a klein wird der hintere Term langsam null, und es wird mit Gleichung (4.1) ein abweichendes Kurven-

verhalten beschrieben. Die Abweichung von der idealen Kurve ist allerdings nicht stark, aber es kommt aufgrund des kleinen a erst relativ spät zu einer Deckung der idealen und realen Kurve.

4. Ist b groß und a groß wird der hintere Term erst dann schnell 1, wenn $L > b$ ist. Solange $b > L$ ist, bleibt der hintere Term wegen des großen a sehr klein und somit ist τ auch klein. Es findet keine oder nur eine schwache Phasenumwandlung statt. Die Abweichungen des Kurvenverlaufs sind daher im niedrigen Bedeckungsbereich sehr groß. Mit $L > b$ tritt dann eine schnelle Angleichung an den idealen Kurvenverlauf ein.

5. Ist b groß und a klein, wird der hintere Term auch sehr spät 1, wenn $L > b$ ist. Solange $b > L$ ist, bleibt der hintere Term klein und somit ist τ auch klein. Allerdings ist im Verhältnis zu Fall 4 wegen des kleinen a der Einfluss auf τ nicht ganz so groß. Solange $b > L$ ist, findet wegen des großen b trotzdem keine oder nur eine schwache Phasenumwandlung statt. Die Abweichungen des Kurvenverlaufs sind daher im niedrigen Bedeckungsbereich sehr groß. Mit $L > b$ tritt dann wegen eines kleinen a nur eine langsame Angleichung an den idealen Kurvenverlauf ein. Somit beschreibt dieser Fall 5 eine Oberfläche auf der die Phasenumwandlung über einen weiten Bereich stark gehemmt ist.

b ist also eine Größe, die den Einfluss der Oberfläche auf den Phasenwechsel beschreibt. Das heißt, wie nah zur Oberfläche ein möglichst ungestörter Phasenwechsel stattfinden kann. Dabei sind zunächst die Bindungsstärke der Oberfläche zum Wassermolekül, die Differenzen der Gitterabstände zwischen Oberfläche und Eis sowie strukturelle Oberflächeneigenschaften als die drei Eigenschaften einer Oberfläche zu nennen, die Einflüsse auf die Strukturbildung von kristallinem Eis haben. Von der energetischen Seite wiederum hat Henderson in ^[91] drei generelle Bindungsklassen differenzieren können, die im folgenden kurz aufgeführt werden sollen.

Gleichstarke oder schwächere Wechselwirkungen vom Wasser zur Oberfläche als von Wasser zu Wasser bedeuten, dass die Wassermoleküle beweglich sind und zur Clusterbildung neigen. Sind die Gitterabstände auf der Oberfläche günstig, kommt es zur Bilagenbildung^[91]. Daraus resultiert, wie von B. Kay und D. Chakarov auf Platin(111) gezeigt, ein ideales Verhalten beim Phasenwechsel^[41, 42]. Sind die Gitterabstände wie beim Gold(111) ungünstig, ist das Eis nach der Phasenumwandlung nicht vollständig durchkristallisiert^[41, 42].

Sind die Wechselwirkungen von Wasser zur Oberfläche gleichstark oder leicht stärker als von Wasser zu Wasser, wie auf MgO, liegen bewegliche und gebundene Wassermoleküle nebeneinander vor. Hierbei ist es wegen der eingeschränkten

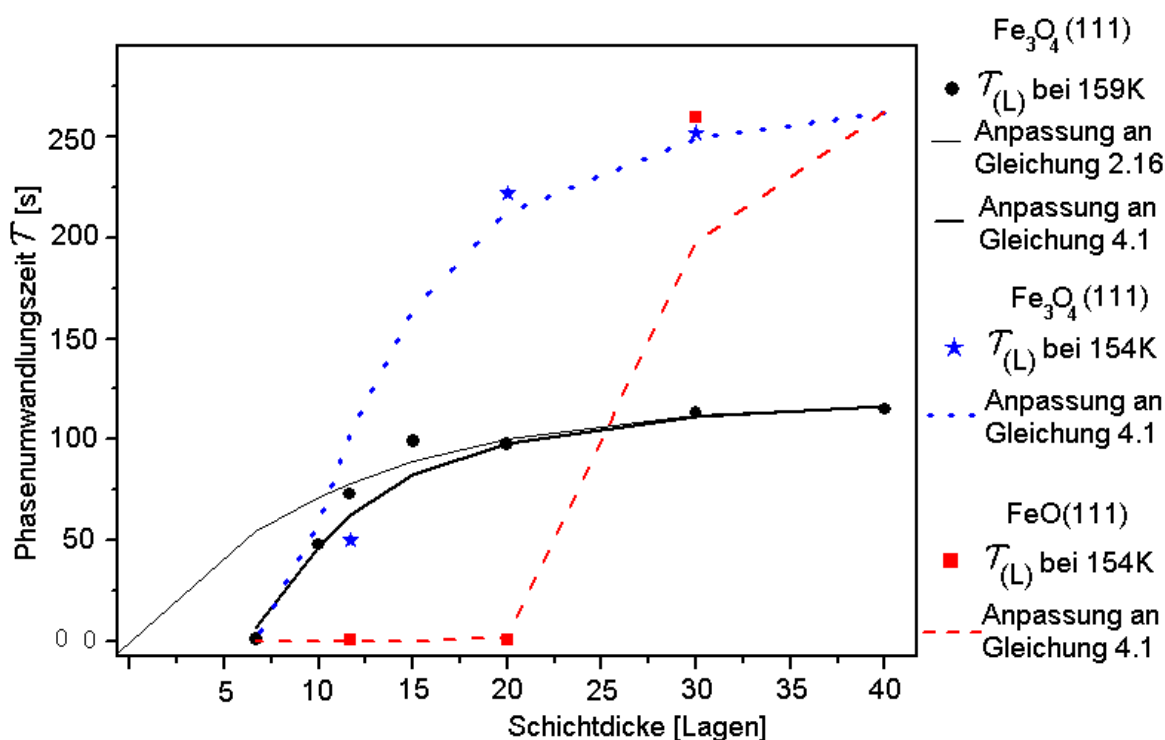
Beweglichkeit der adsorbierten Wassermoleküle der ersten Lage wesentlich unwahrscheinlicher, dass eine ideale Geometrie für die Ausbildung einer Bilage eingenommen werden kann^[91].

Sind die Wechselwirkungen von Wasser zur Oberfläche deutlich stärker als von Wasser zu Wasser, können sowohl stark gebunden Wassermoleküle als auch dissoziiertes Wasser auf der Oberfläche vorliegen. Hierbei ist es wegen der Unbeweglichkeit der adsorbierten Wassermoleküle der ersten Lage je nach geometrischer Gegebenheit unwahrscheinlich, dass eine ideale Geometrie für die Ausbildung einer Bilage eingenommen werden kann^[91].

Somit gibt es also Oberflächeneigenschaften wie die Gitterkonstante oder Oberflächenmorphologie, die wenig temperaturabhängig sind (zumindest zwischen 110K und 173K) und andere, die sehr temperaturabhängig sind. b sagt nun aus, wie weit in das Eis hinein diese Einflüsse bei einer bestimmten Temperatur auf die Phasenumwandlung reichen.

Wie später noch gezeigt wird, ist b temperaturabhängig. Die Änderung von b im Verhältnis zur Temperatur kann dabei linear oder exponentiell verlaufen. Ein linearer Verlauf der Temperaturabhängigkeit würde dann bedeuten, dass b strukturelle Einflüsse beschreibt, während eine exponentielle Temperaturabhängigkeit auf energetische Einflüsse hindeutet. Eine einfache Beschreibung von b würde somit den Abstand der Kristallisationskeime unabhängig ihrer Natur und Eigenschaft auf der Oberfläche angeben. Hinweise, dass ein Mangel an Kristallisationskeimen auf der FeO(111)-Oberfläche vorliegt, sind bereits oben gezeigt worden. Dies lässt sich durch die schwach korrigierte Potenzialfläche bezüglich des Wassers zur FeO(111)-Oberfläche erklären. Die Wassermoleküle finden quasi keinen Halt. Da, wie eben beschrieben, keine festen Bindungsplätze vorhanden sind, an denen sich bereits Wassermoleküle hätten binden können, um so Bindungsplätze für Wassermoleküle der nächsten Lagen zur Verfügung zu stellen, folgt, dass bei der Umkristallisation die Wassermoleküle aus der Multilage keine Notwendigkeit zur Vorzugsorientierung in Richtung der Oxidoberfläche erkennen lassen. Diese speziellen Eigenschaften der FeO(111)-Oberfläche verhindern zusätzlich, dass die Wassermoleküle der ersten Lagen bei den isothermen Experimenten eine Ruhelage einnehmen können. Die thermisch verursachte höhere Beweglichkeit und die Tatsache, dass Wassermoleküle keinen Halt finden, sorgt dafür, dass die Wassermoleküle der ersten Lagen sich in einem Zustand der permanenten Phasenumwandlung befinden. Eine Betrachtung von b als Abstand der Kristallisationskeime auf der Oberfläche würde daher zu kurz greifen, gleichwohl der Abstand der Kristallisationskeime eine Rolle spielen mag. Also sind die Zahl der Kristallisa-

tionskeime, die Gitterkonstante, als auch eine starke oder schwache Bindung von Wasser zur Oberfläche für den Prozess der Phasenumwandlung von Bedeutung. In diesem Zusammenhang sei noch einmal an das weiter oben beschriebene Tröpfchenmodell von B. Kay erinnert. Da scheinbar eine Summe von Faktoren die Phasenumwandlung stören oder hemmen können, kann b als Störung oder Hemmung definiert werden. Da der Begriff Störung einen begrenzten zeitlichen Abschnitt impliziert, scheint der Begriff der Hemmung die bessere Wahl.



Um zu überprüfen, ob Gleichung (4.1) der Anpassung an die ermittelten Messwerte genügt, wurden in Abb. 4.31 die Phasenumwandlungszeiten bei 154K der Spektren von $\text{FeO}(111)$ und $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ aus Abb. 4.30 und bei 159K der Spektren von $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ aus Abb. 4.28 gegenübergestellt. Zusätzlich wurden die Anpassungskurven eingezeichnet. Zunächst einmal ist aus Abb. 4.31 ersichtlich, dass die Anpassung nach der Gleichung (4.1) das Verhalten der Messwerte aus Abb. 4.28 wesentlich besser beschreibt als die Anpassung nach der Gleichung (2.16), die, obwohl schon in Abb. 4.29 dargestellt, zum besseren Verständnis hier nochmals abgebildet ist. Als Wert für b ergibt sich aus der Anpassung für die Messwerte von τ bei 159K mit der Gleichung (4.1) $8L$, für a ergibt sich 4. Die Werte für $\tau_\infty = 120\text{s}$ und $L^* = 11L$ bleiben unverändert, da mit ihnen das Verhalten großer Multilagen bereits befriedigend beschrieben werden konnte. Sind die oben ge-

Abbildung 4.31:

Phasenumwandlungszeit aufgetragen in Abhängigkeit der D_2O -Bedeckung, ermittelt bei einer Temperatur von 154K (Vierecke für $\text{FeO}(111)$, und Sterne für $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$) und 159K (Punkte für $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$). Die eingetragenen Messwerte sind aus den Spektren der Abbildungen 4.28 und 4.30 bezogen worden. Die durchgezogenen Kurven stellen eine Anpassung der Gleichung (2.16) und (4.1) an die Messwerte dar (siehe Kapitel 2.2.5). Die Fit-Parameter sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

machten Annahmen zur Erklärung der Gleichung (4.1) richtig, bleibt bei einer niedrigeren Desorptionstemperatur a konstant, während b steigt. Sinkende Werte von b mit steigender Temperatur würden dann bedeuten, dass mit Abnahme der Ordnung des Eises aufgrund der Zunahme der Eigenbewegung der Wassermoleküle die Reichweite des Einflusses der Substratoberfläche auf die Ordnung im Eis sinkt. Stellt man sich die isotherme Desorption bei 173K vor, ist ersichtlich, dass bei dieser Temperatur keine Phasenumwandlung mehr stattfindet, weil ein Zustand maximaler Unordnung herrscht. Alle Wassermoleküle stehen kurz vor der Desorption, eine Relaxation in die kristalline Eisphase ist nicht mehr möglich. Folglich ist in diesem Zustand der hemmende Einfluss der Unterlage unbedeutend und $b = 0L$. Daraus folgt, dass mit sinkender Desorptionstemperatur b steigt. Tatsächlich kann das Desorptionsverhalten von D_2O auf $Fe_3O_4(111)$ auch bei geänderten Desorptionsbedingungen durch Gleichung (4.1) beschrieben werden. Wie in Abb. 4.31 ersichtlich, ist im Verhältnis zu denen aus Abb. 3.28 ermittelten Werten bei 159K bei einer um 5K niedrigeren Desorptionstemperatur, also bei 154K, erwartungsgemäß ein Anstieg des Wertes b von 8L auf 10L zu beobachten. Dabei ist festzuhalten, dass ebenfalls wie erwartet, a konstant bleibt. Deutlich sichtbar ist, dass die geringere Desorptionstemperatur zu einer starken Verlängerung der Phasenumwandlungszeit führt. Daher ist für τ_∞ 270s zu wählen. L^* bleibt ebenfalls, wie erwartet, konstant. Die gemessenen Werte liegen im Rahmen der Ableseungenauigkeiten sehr dicht an der Anpassungskurve.

Für die Anpassung an die Werte von $FeO(111)$ stehen nur drei Messwerte zur Verfügung. Die ermittelten Werte der Anpassung liegen voll im Bereich der Erwartungen. Aus der Anpassung ergeben sich für $a = 7$, $b = 25L$, $\tau_\infty = 270s$ und $L^* = 11L$. L^* ist, wie bereits beschrieben, eine Konstante für Wasser und schon mit Gleichung (2.16) ausreichend genau bestimmt worden.

	FeO(111)	Fe ₃ O ₄ (111)	Fe ₃ O ₄ (111)
Phasenumwandlungstemperatur	154K	154K	159K
a	7	4	4
b [L]	25	10	8
τ_∞ [s]	270	270	120
L^* [L]	11	11	11

Tabelle 6:

Zusammenfassung der ermittelten Werte für a , b , τ_∞ und L^* nach der Anpassung der gemessenen Werte für τ bei 154K und 159K durch Gleichung (4.1). Die korrespondierenden Anpassungskurven sind in Abbildung 4.31 dargestellt.

Der stark hemmende Einfluss der $FeO(111)$ -Oberfläche auf den Phasenwechsel wird klar ersichtlich und die Werte der

Anpassung decken sich mit den Ergebnissen der Messung aus den Kapiteln 4.13, 4.14, 4.22 und 4.26.

Es scheint gelungen zu sein, dass isotherme Desorptionsverhalten von D_2O auf $Fe_3O_4(111)$ und $FeO(111)$ im UHV mit Gleichung (4.1) beschreiben zu können. Weiterhin kann nach derzeitigem Ermessen angenommen werden, dass das Desorptionsverhalten von Wasser auf beliebigen Oberflächen mit Gleichung (4.1) beschrieben werden kann. Es gilt noch zu bestimmen, ob die Temperaturabhängigkeit von b linear ist, oder einer komplexeren Funktion folgt. Im Idealfall würde dies bedeuten, dass bei einer linearen Temperaturabhängigkeit zwei Messreihen bei zwei verschiedenen Temperaturen reichen würden, um die notwendigen Parameter zu bestimmen, mit denen dann sämtliche isothermen Desorptionsspektren des untersuchten Systems berechnet werden könnten^{E45}. Darüber hinaus könnte über die Parameter a und b erstmalig der Einfluss einer Substratoberfläche auf die nächsten Multilag in einer großen Multilagstruktur direkt ermittelt werden.

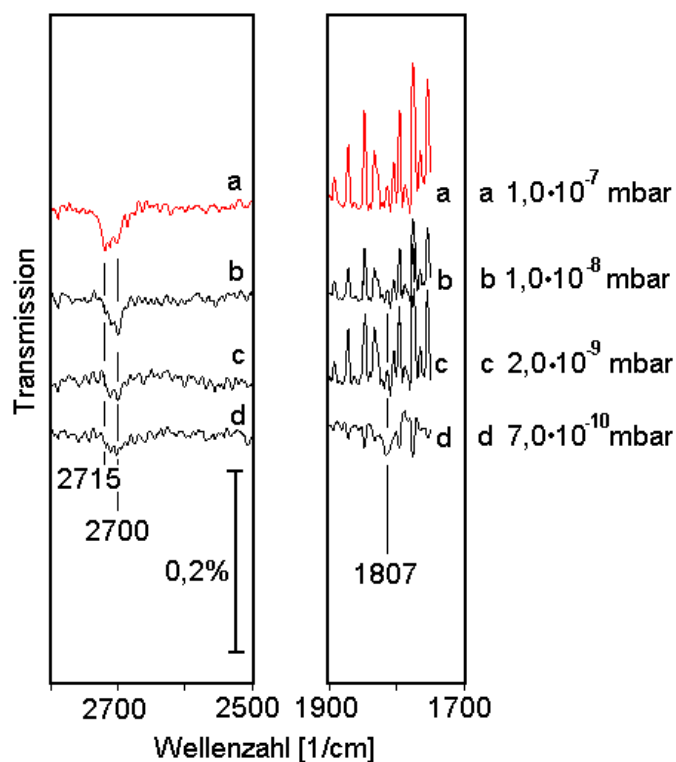
4.3 Isobare Adsorption von D_2O auf den Eisenoxiden

Über die isobaren Adsorptionsmessungen bei Raumtemperatur sollen Informationen über die Druckabhängigkeit der Adsorptionsplätze für Wasser auf den Oxidoberflächen erhalten werden. Dabei interessiert besonders, ob verschiedene Adsorptionsplätze nebeneinander existieren, die abhängig vom D_2O -Druck und möglicherweise auch von der Zeit unterschiedlich populiert werden können. Im Fokus der Untersuchungen sind dabei Untersuchungen der dissoziativ gebundenen Spezies. Außerdem soll der Einfluss von Sauerstoff aus der Gasphase bei der Wasseradsorption berücksichtigt werden.

4.3.1 Isobare Adsorption von D_2O auf $Fe_3O_4(111)$

Zunächst wurde die $Fe_3O_4(111)$ -Oberfläche für eine Sekunde einem Wasserpartialdruck von $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar ausgesetzt. Danach wurde mit maximaler Pumpleistung der UHV-Kammer das D_2O entfernt. Die IR-Signalentwicklung wurde bei fallendem Druck in Abb. 4.32 dokumentiert. Durch dieses Experiment soll ein erster Überblick über eine mögliche Druckabhängigkeit der Adsorptionsplätze erhalten werden.

E45: Folgt b einer komplexeren Funktion sind wahrscheinlich wenigstens 3 – 4 Messserien notwendig, um die Funktion zu bestimmen, die der Abhängigkeit von b gehorcht. Ist die Funktion der Abhängigkeit bestimmt, lassen sich ebenfalls alle weiteren isothermen Desorptionsspektren eines untersuchten Adsorbatsystems berechnen.

**Abbildung 4.32:**

IRAS-Spektren von D_2O auf $Fe_3O_4(111)$ nach einer Begasung von $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar D_2O bei Raumtemperatur. (a) bis (d): $1,0 \cdot 10^{-7}$ mbar, $1,0 \cdot 10^{-8}$ mbar, $2,0 \cdot 10^{-9}$ mbar und $7,0 \cdot 10^{-10}$ mbar. Die Aufnahme der Spektren (a) bis (d) erfolgte in der Abpumpphase, wobei ab einem Kammerdruck unterhalb von $1,0 \cdot 10^{-8}$ mbar Sauerstoff die dominierende Komponente des Restgases war.

Wie in Abb. 4.32 zu erkennen ist, hat sich in Spektrum a ein IR-Signal mit einem Maximum zwischen 2715cm^{-1} und 2700cm^{-1} entwickelt. Dabei ist das Signal bei 2715cm^{-1} stärker entwickelt, als das bei 2700cm^{-1} . Ein eindeutiges Signalmaximum ist nicht auszumachen, vielmehr scheint es so, als würden zwei scharfe Banden verdeckt dieser Signalform zugrunde liegen. Sinkt der Druck auf $1,0 \cdot 10^{-8}$ mbar, ändert sich die Struktur dieser Bande. Aus dem breiten Maximum hat sich ein scharfes Signalmaximum entwickelt. Das Signalmerkmal bei 2715cm^{-1} ist degeneriert, während das bei 2700cm^{-1} leicht an Intensität gewonnen hat. Im weiteren Verlauf der Druckabnahme reduziert sich auch das Signal bei 2700cm^{-1} deutlich (siehe Spektrum c), so dass im Spektrum d nur noch ein schwaches Signal zwischen 2715cm^{-1} und 2700cm^{-1} zu beobachten ist. Durch die Druckabnahme ist tatsächlich eine Signaländerung eingetreten, wobei aber auch bei einem Kammerdruck unterhalb von $7,0 \cdot 10^{-10}$ mbar immer noch Reste eines Signals zu erkennen sind. Da weitere Signale zwischen 2700cm^{-1} und 2500cm^{-1} fehlen, können die Signale um 2700cm^{-1} nicht intakten, sondern dissoziierten Wassermolekülen zugeordnet werden. Interessanterweise entsteht ein weiteres sehr schwaches Signal bei 1807cm^{-1} , wenn Sauerstoff mit Abstand von einer Größenordnung die dominierende Restgaskomponente darstellt. Zu diesem Zeitpunkt ist eine Zuordnung des Signals bei 1807cm^{-1} noch nicht möglich.

Um die Druck- und Zeitabhängigkeit der in Abb. 4.32 beobachteten IR-Signale zwischen 2800cm^{-1} und 2500cm^{-1} bzw. 1900cm^{-1} und 1700cm^{-1} näher zu untersuchen, wurde die $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberfläche über einen längeren Zeitraum bei Raumtemperatur einem konstanten Wasserdampfdruck ausgesetzt. Der isobare Adsorptionsverlauf wurde durch aufeinanderfolgende IR-Spektrenaufnahmen protokolliert. Um eine Vergleichbarkeit mit den bereits durchgeführten Experimenten aus Abb. 4.32 zu gewährleisten, wurden für die isobaren Adsorptionsuntersuchungen D_2O -Partialdrücke von $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar, $1,0 \cdot 10^{-7}$ mbar und $1,0 \cdot 10^{-8}$ mbar gewählt. Das beobachtete Signalverhalten in den betrachteten Frequenzbereichen ist dabei sehr komplex. So ist das Auftreten eines Signals und dessen Intensität abhängig von Druck und Dauer der Begasung. Eine einfache Interpretation ist an dieser Stelle nicht möglich. Daher soll zunächst nur beispielhaft die Druckabhängigkeit des Signalverhaltens bei einem D_2O Partialdruck von $1,0 \cdot 10^{-7}$ mbar in den Abb. 4.33 demonstriert werden. Vollständigkeitshalber wurde das Adsorptionsverhalten auch nach der Begasung IR-spektroskopisch aufgezeichnet. Das IR-Signalverhalten bei den Partialdrücken von $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar und $1,0 \cdot 10^{-8}$ mbar ist im Anhang in den Abb. 9.3 und 9.4 dargestellt.

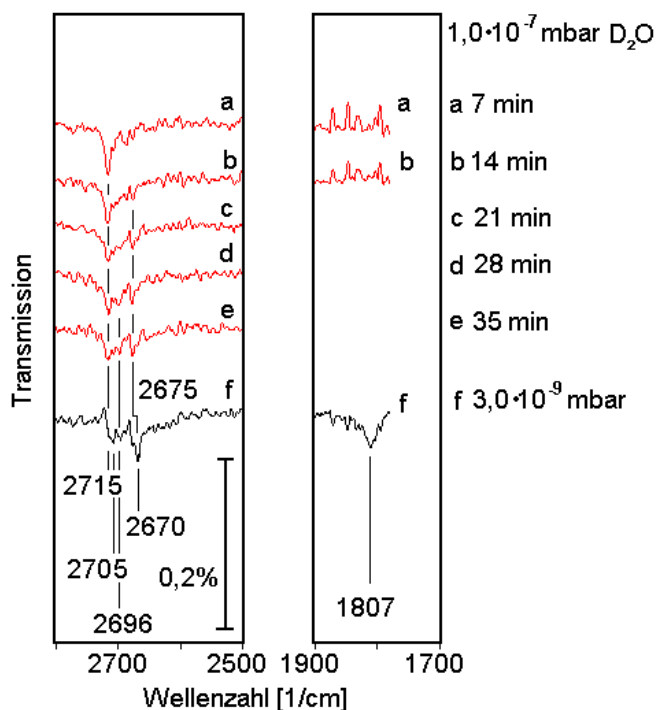


Abbildung 4.33:

IRAS-Spektren von D_2O auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ während und nach einer Begasung von $1,0 \cdot 10^{-7}$ mbar D_2O . (a) bis (e): Spektrenaufnahme während der Begasung nach 7, 14, 21, 28 und 35 Minuten (f): $3,0 \cdot 10^{-9}$ mbar. Die Aufnahme des Spektrums (f) erfolgte in der Abpumpphase, wobei ab einem Kammerdruck unterhalb von $1,0 \cdot 10^{-8}$ mbar Sauerstoff die dominierende Komponente des Restgases war.

Bei einem konstanten Wasserdampfdruck von $1,0 \cdot 10^{-7}$ mbar ist klar zu erkennen, dass zu Beginn der Adsorption zunächst ein deutliches Signal bei 2715cm^{-1} erscheint (siehe Abb. 4.33). Ausläufer einer sehr schwachen Schulter sind bis

2675cm⁻¹ zu erkennen. Im weiteren zeitlichen Verlauf degeneriert das Signal bei 2715cm⁻¹. Stattdessen wird der Bereich zwischen 2705cm⁻¹ und 2696cm⁻¹ signalbestimmend. Die Signaländerung von 2715cm⁻¹ zu 2696cm⁻¹ scheint also in erster Linie von kinetischen Prozessen kontrolliert zu sein, da sie druckunabhängig stattfindet. Zusätzlich erscheint ein neues Signal bei 2675cm⁻¹. Nach der Begasung, also beim Abpumpen, bleibt das Signal zwischen 2705cm⁻¹ und 2696cm⁻¹ sowie das Signal bei 2675cm⁻¹ zumindest bis zu einem Druck von 3,0·10⁻⁹mbar erhalten. In Spektrum e aus Abb. 4.33 ist ganz schwach das Signal bei 1807cm⁻¹ zu erkennen. Wie bereits in Abb. 4.32 zu sehen, scheint auch hier das Signal in Erscheinung zu treten, sobald Sauerstoff die deutlich dominierende Komponente des Restgases der UHV-Kammer geworden ist.

Zusammenfassend können folgende Tendenzen der Signale aus den IR-Spektren festgestellt werden. Unabhängig von dem eingestellten D₂O-Gasdruck in der UHV-Kammer bildet sich zuerst ein Signal bei 2715cm⁻¹ aus. Je höher der eingestellte Partialdruck von Wasser ist, desto größer ist die Intensität dieses Signals zu Beginn einer Begasung. Im weiteren Verlauf der Experimente baut sich dieses Signal langsam ab. Parallel zu dem Abbau dieses Signals bildet sich zwischen 2705cm⁻¹ und 2696cm⁻¹ ein Signal auf. Ob es sich dabei um ein und dieselbe adsorbierte Spezies mit leicht unterschiedlichen Anregungsenergien oder um unterschiedlich adsorbierte Spezies mit ähnlichen Anregungsenergien handelt, kann zur Zeit noch nicht eindeutig beantwortet werden. Verallgemeinernd kann gesagt werden, dass sich das Signal zwischen 2705cm⁻¹ und 2696cm⁻¹ auf Kosten des Signals bei 2715cm⁻¹ bildet. Je kleiner das eine Signal ist, desto größer ist das andere. Beide können offensichtlich nicht gleichzeitig voll ausgebildet nebeneinander existieren. Synchron mit dem Signal um 2700cm⁻¹ bildet sich ein weiteres Signal um 2675cm⁻¹ aus. Mit sinkendem Anfangsdruck verschiebt sich das Maximum dieses Signals zu 2670cm⁻¹.

Auch nach der Begasung bleiben die Signale im wesentlichen bis zu einem Kammerdruck von unter 1,0·10⁻⁹ mbar bestehen. Dabei ist die Andeutung des Signals bei 1807cm⁻¹ auffällig. Dieses Signal erscheint beim Abpumpen ab einem Druck von 1,0·10⁻⁸mbar dann am deutlichsten, wenn längere Zeit bei relativ hohem Wasserpartialdruck gearbeitet wurde^{E46}. Um tatsächlich einen Einfluss von Sauerstoff auf die D₂O-Adsorption nachweisen zu können, wurde zusätzlich zur Wasserbegasung gezielt Sauerstoff mit eingelassen. Durch Variation des Zeitpunktes der Sauerstoffzugabe soll eine möglichst genaue Wechselwirkung mit D₂O in Verbindung mit der Adsorption auf der Fe₃O₄(111)-Oberfläche beschrieben werden. Auch bei diesen Experimenten ist aufgrund des

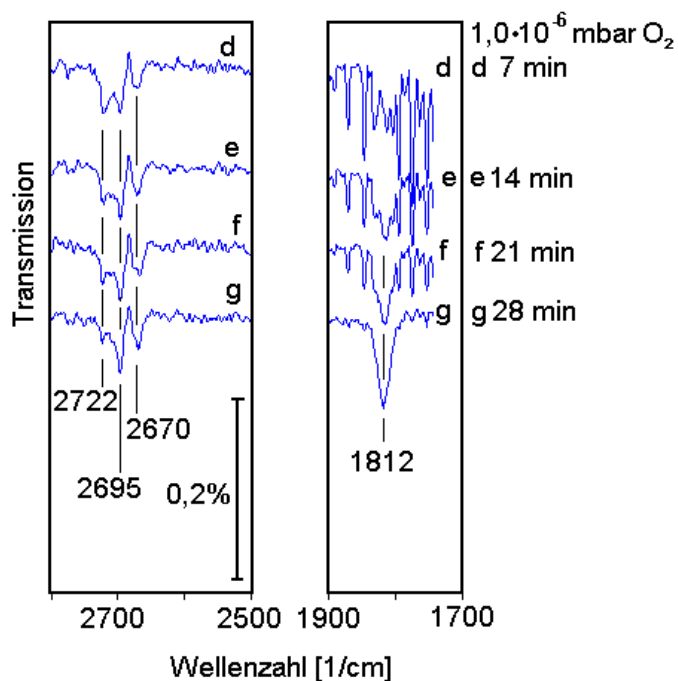
E46: An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass die dominierende Komponente des Restgases der UHV-Kammer auf Grund der täglichen Oxidation Sauerstoff ist. Wird nach einer Begasungsprozedur mit Wasser die Zugabe gestoppt, ist ab einem Kammerdruck von 1,0·10⁻⁸mbar Sauerstoff wieder dominierend.

komplexen Signalverhaltens eine Interpretation zu diesem Zeitpunkt nur bedingt möglich. Erschwerend kommt hinzu, dass zum Teil die Abhängigkeiten des Signalverhaltens vom Druck und der Dauer des zusätzlich eingelassenen Sauerstoffs nicht genau erkannt werden konnten. Allerdings konnte die Abhängigkeit des Signals bei 1807cm^{-1} von Sauerstoff eindeutig bewiesen werden. Dabei ist in dem vorherigen Experiment vermutet worden, dass nach dem Ende einer Begasung mit Wasser das Signal bei 1807cm^{-1} sich dann bildet, wenn Sauerstoff die dominierende Komponente des Restgases wird. Dies ist ab einem Kammerdruck von $1,0 \cdot 10^{-8}\text{mbar}$ der Fall. Ab diesem Druck ist das Signal bei 1807cm^{-1} zu beobachten. Zum Beweis der Sauerstoffabhängigkeit des Signals bei 1807cm^{-1} wurde im folgenden Experiment nach dem Ende der Zugabe von Wasser Sauerstoff mit einem Partialdruck von $1,0 \cdot 10^{-6}\text{mbar}$ eingelassen. Sauerstoff ist somit direkt nach der Wasserzugabe die dominierende Komponente der Kammeratmosphäre und kann Einfluss auf das Signal bei 1807cm^{-1} nehmen.

Dazu wurde zunächst die $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberfläche 14 Minuten einem Wasserpartialdruck von $1,0 \cdot 10^{-6}\text{mbar}$ ausgesetzt. Danach wurde zusätzlich zum D_2O für 7 Minuten Sauerstoff mit einem Druck von $1,0 \cdot 10^{-6}\text{mbar}$ eingelassen. Nach insgesamt 21 Minuten wurde die Wasserzugabe beendet. Die Sauerstoffzugabe wurde weitere 28 Minuten bei einem Druck von $1,0 \cdot 10^{-6}\text{mbar}$ fortgeführt. Nach der Beendigung der Sauerstoffzugabe wurde auch hier während des Abpumpens die Signalentwicklung dokumentiert.

Ein Signal bei 1807cm^{-1} ist sowohl bei der Zugabe von Wasser, als auch bei der anschließenden gemeinsamen Zugabe von Wasser und Sauerstoff nicht zu erkennen.

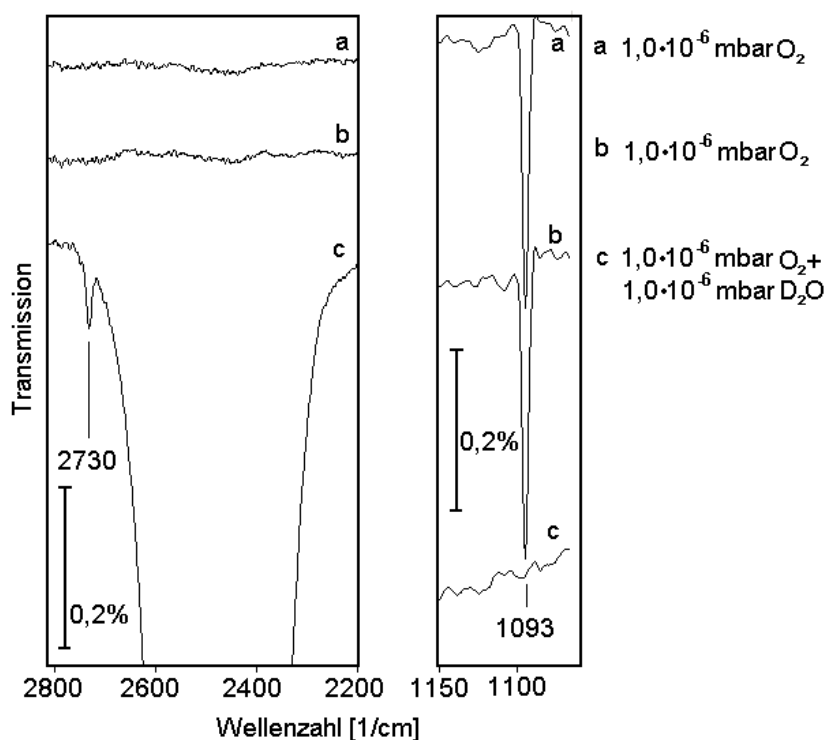
Nach Beendigung der D_2O -Zugabe aber noch während der O_2 -Begasung baut sich, in eindeutiger Abhängigkeit zu O_2 stehend, ein deutliches Signal bei 1812cm^{-1} aus. Dieses ist identisch mit dem Signal bei 1807cm^{-1} , welches bei niedrigeren Drücken (siehe Abb. 4.34) beobachtet wurde. Die IR-Spektren des gesamten Experiments und die entsprechenden Signalentwicklungen in Abhängigkeit der zugeführten Gas-Komponenten Wasser und Sauerstoff sind in den Abb. 9.5, 9.6 und 9.7 im Anhang dargestellt. Eine Änderung der Reihenfolge in der Zuführung der Gase führt erneut zu einer deutlichen Änderung der Signalentwicklung. Eine Interpretation der beobachteten Signale ist zu diesem Zeitpunkt nicht möglich. Der Vollständigkeit halber sind die entsprechenden IR-Spektren im Anhang in den Abb. 9.8, 9.9 und 9.10 dargestellt.

**Abbildung 4.34:**

IRAS-Spektren nach Beendigung der Begasung mit D_2O , jedoch noch während der Begasung von $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar O_2 auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$. (d) bis (g): Spektrenaufnahme während der Begasung nach 7, 14, 21 und 28 Minuten.

Die Spektren (d) bis (g) beschreiben die Signalentwicklung nach dem die Wasserbegasung beendet wurde und nur noch Sauerstoff eingelassen wird (siehe auch Anhang, Abb. 10.5, 10.6 und 10.7).

Um auszuschließen, dass unter diesen Versuchsbedingungen Wechselwirkungen von D_2O und O_2 mit den IR-Fenstern oder anderen UHV-Kammerbauteilen zu den beobachteten IR-Spektren führen, wurde ein Kontrollexperiment durchgeföhrt. Dazu wurde zunächst bei 110K die $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberfläche für 14 Minuten unter isobaren Bedingungen Sauerstoff bei einem Partialdruck von $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar ausgesetzt.

**Abbildung 4.35:**

IRAS-Spektren bei 110K von D_2O und O_2 auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ während der Begasung. (a) und (b): Spektrenaufnahme nach 7 und 14 Minuten während der Begasung von $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar D_2O (c): Spektrenaufnahme während der gemeinsamen Begasung von $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar D_2O und $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar O_2 nach 7 Minuten.

Wenn die Signale auf Wechselwirkungen der eingelassenen Gase mit Kammerbauteilen zurückzuführen sind, dann müssten sie auch bei einer gekühlten Probe erscheinen, denn die UHV-Kammertemperatur ändert sich durch das Kühlen der Probe nicht. Sind die Signale bei den isobaren Experimenten auf Wechselwirkungen mit der Eisenoxidoberfläche zurückzuführen, wird erwartet, dass bei 110K ein anderes Signalmuster erscheint. So wird ein Signal zwischen 900cm^{-1} und 1100cm^{-1} für die Sauerstoffadsorption erwartet. Die aus diesem Versuch resultierenden IR-Spektren sind in Abb. 4.35 dargestellt. Somit zeigt das Signal bei 1093cm^{-1} adsorbierten Sauerstoff^[118]. Ein dem bei 1093cm^{-1} ähnlichem Signal bezüglich Struktur und Lage (1005cm^{-1}) wurde von B. Dillmann bei der Untersuchung von atomarem Sauerstoff auf einer $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche detektiert^[44]. Sollte D_2O als kontaminierender Bestandteil im Sauerstoff vorhanden sein, müsste sich ein typisches Adsorptionsmuster in den IR-Spektren von D_2O bilden. Wie deutlich in den Spektren a und b aus Abb. 4.35 zu sehen ist, führt die Belegung der $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberfläche mit Sauerstoff in einer Atmosphäre von $1,0 \cdot 10^{-6}\text{mbar}$ nicht zu Signalen zwischen 2722cm^{-1} bzw. 2700cm^{-1} . Dies dient als Beweis dafür, dass die Signale um 2722cm^{-1} (siehe Abb. 4.33, 4.34, 4.35, 9.8, 9.9 und 9.10) tatsächlich durch die Probe induziert sind. Zweitens zeigt das Fehlen von Signalen der Wasseradsorption, dass der D_2O -Partialdruck während der Sauerstoffbegasung kleiner als $1,0 \cdot 10^{-9}\text{mbar}$ gewesen ist. Eine wesentliche Kontamination des Sauerstoffs mit D_2O kann damit ausgeschlossen werden. In Spektrum c wird für sieben Minuten zusätzlich zum Sauerstoff D_2O mit einem Partialdruck von $1,0 \cdot 10^{-6}\text{mbar}$ angeboten. Sofort bildet sich eine extrem große Bande der amorphen Multilagenstruktur aus. Gleichzeitig ist das Signal bei 1093cm^{-1} verschwunden. Eine Sauerstoffadsorption kann wegen des gebildeten Eises nicht mehr stattfinden.

4.3.2 Isobare Adsorption von D_2O auf Fe_2O_3 biphase

Da eine dissoziierte Wasserspezies auf Fe_2O_3 biphase in Kapitel 4.15 und 4.16 nachgewiesen werden konnte, wird vermutet, dass auch bei isobaren Adsorptionsexperimenten mit D_2O und dessen anschließende Dissoziation ebenso wie auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ freie OD-Gruppen nachgewiesen werden können. Dazu wurde die Fe_2O_3 biphase-Oberfläche für 35 Minuten einem D_2O -Partialdruck von $1,0 \cdot 10^{-6}\text{mbar}$ ausgesetzt. Auch nach dem Ende der Begasung wurde die Signalentwicklung in den IR-Spektren dokumentiert und ist in Abb. 4.36 dargestellt.

Zu Beginn der Begasung sind zwei Signalmaxima bei 2715cm^{-1} und 2682cm^{-1} zu beobachten (siehe Spektrum a aus Abb. 4.36). Im weiteren Verlauf der Begasung sinkt die Intensität des Signals bei 2715cm^{-1} , während das Signal bei 2682cm^{-1} leicht steigt. Nach der Begasung ist nur noch das Signal bei 2675cm^{-1} zu erkennen, welches einer leichten Verschiebung des Signalmaximums von 7cm^{-1} unterlegen ist. Dabei ist das beobachtete Signalverhalten mit den beiden Maxima bei 2715cm^{-1} und 2682cm^{-1} in den Spektren a bis e aus Abb. 4.36 sehr ähnlich zu den beiden Maxima in Spektrum e aus Abb. 4.13.

Im Unterschied zu den Beobachtungen auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ sind hier nur 2 Signale zu beobachten. Allerdings sind die beiden Signale bei 2715cm^{-1} und 2675cm^{-1} auch wesentlicher Bestandteil der Spektren von $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$. Es scheint, als würde die eisenterminierte $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberfläche ein komplexeres Adsorptionsverhalten von D_2O hervorrufen als die Fe_2O_3 biphase-Oberfläche.

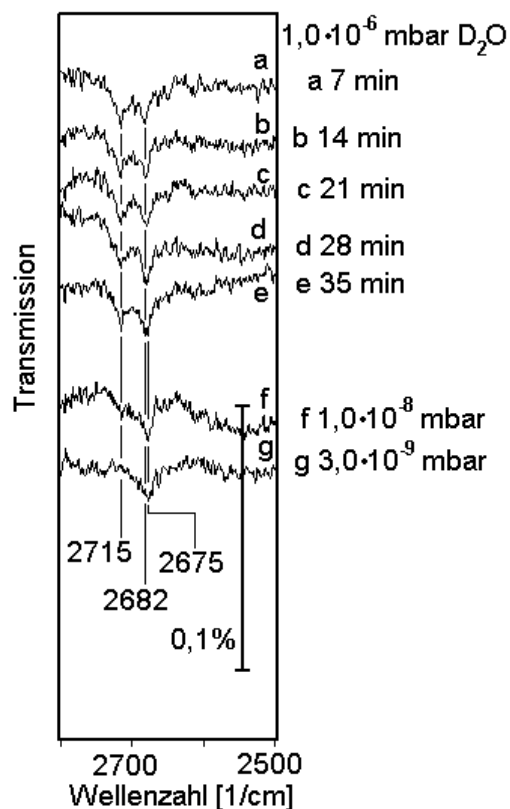


Abbildung 4.36:

IRAS-Spektren von D_2O auf Fe_2O_3 biphase während und nach einer Begasung von $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar D_2O . (a) bis (e): Spektrenaufnahme während der Begasung nach 7, 14, 21, 28 und 35 Minuten.

(f) und (g): $1,0 \cdot 10^{-8}$ mbar und $3,0 \cdot 10^{-9}$ mbar. Die Aufnahme der Spektren (f) und (g) erfolgte in der Abpumpphase, wobei ab einem Kammerdruck unterhalb von $1,0 \cdot 10^{-8}$ mbar Sauerstoff die dominierende Komponente des Restgases war.

Dabei muss festgehalten werden, dass die Signalintensitäten der Banden bei 2715cm^{-1} und 2862cm^{-1} bzw. 2675cm^{-1} auf Fe_2O_3 biphase generell nur etwa halb so groß sind wie die auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$. Bei den in Abb. 4.36 gezeigten Spektren ist kein Signal bei 1807cm^{-1} nachweisbar. Allerdings wurde auch nicht versucht, wie im Versuch zur Abb. 4.37 beschrieben,

dieses Signal bei 1807cm^{-1} durch Sauerstoffzugabe gezielt zu erzeugen.

4.3.3 Isobare Adsorption von D_2O auf $\text{FeO}(111)$

Nachdem bereits in Kapitel 4.1.3 und 4.1.4 kein Nachweis für chemisorbiertes D_2O auf $\text{FeO}(111)$ und in Kapitel 4.2.2 und 4.2.6 Belege für eher ungünstige Eigenschaften dieser Oxidoberfläche bezüglich der Wasseradsorption gefunden wurden, kann erwartet werden, dass bei den isobaren Adsorptionsmessungen ebenfalls kein Nachweis der Wasseradsorption gelingt. Um dies zu belegen, wurde die $\text{FeO}(111)$ -Oberfläche für 14 Minuten einem D_2O -Partialdruck von $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar ausgesetzt. Auch hier wurde die Signalentwicklung nach dem Ende der Begasung während des Abpumpens aufgezeichnet. Tatsächlich sind, wie erwartet, bei diesem Experiment keine Signale zu erkennen, die in irgendeiner Art auf die Bindung von D_2O oder OD auf der $\text{FeO}(111)$ -Oberfläche schließen lassen (siehe Abb. 4.37).

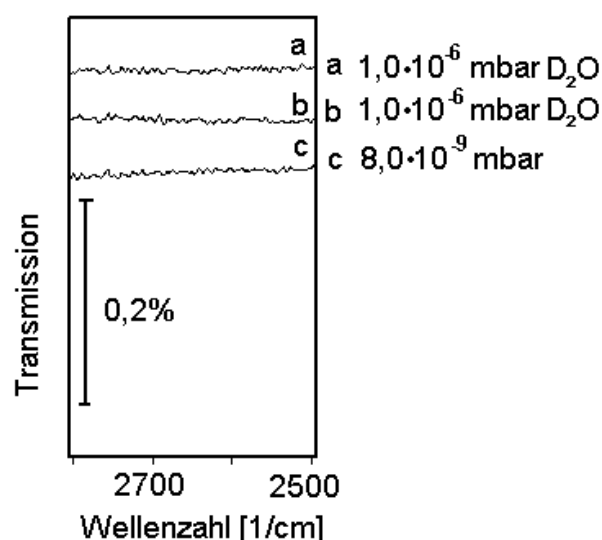


Abbildung 4.37:

IRAS-Spektren von D_2O auf $\text{FeO}(111)$ während einer Begasung von $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar D_2O . (a) und (b): Spektrenaufnahme während der Begasung nach 7 und 14 Minuten, (c) nach Beendigung der Begasung, während des Abpumpens.

Es sei an dieser Stelle bemerkt, dass thermodesorptionspektroskopische Untersuchungen bei allen in Kapitel 4.3 durchgeführten Experimenten keine Desorptionsereignisse zur Folge hatten.

4.4 Photochemische Untersuchungen von D₂O auf Fe₃O₄(111) und Fe₂O₃biphase

Es wurde ebenfalls untersucht, inwieweit durch lichtinduzierte elektronische Anregungen der Eisenoxidoberflächen Reaktionen mit der ersten adsorbierten Monolage von Wasser hervorgerufen werden. Reaktionen von zentraler Bedeutung sind dabei die lichtinduzierte Dissoziation und die lichtinduzierte Desorption von D₂O-Molekülen^[119, 120, 121]. Auch laserinduzierte Phasenänderungen von amorphem zu kristallinem Eis, sowohl im unteren Bedeckungsbereich der Monolage als auch in der Multilage, sind bekannt. Zum Beispiel konnte D. Chakarov die photoinduzierte Kristallisation eines amorphen Eisfilms auf Grafit bei 100K nachweisen^[122].

Bei den Versuchen in dieser Arbeit wurden verschiedene Bedeckungen der beginnenden Multilage und kleiner erstellt. Diese wurden dann gepulstem Licht von 355nm Wellenlänge eines Nd/YAG-Lasers^{E47} ausgesetzt. Variiert wurde dabei die Intensität des Laserlichts als auch die Pulszahl. Die Energie eines Laserpulses wurde zwischen 0,5mJ und 7mJ eingestellt, die Pulszahl zwischen 3000 und 36000. Sowohl IR-spektroskopisch bei Verwendung eines DTGS-Detektors als auch TD-spektroskopisch konnten weder lichtinduzierte Desorption, lichtinduzierte Phasenumwandlung noch lichtinduzierte Dissoziation beobachtet werden. Nachdem am Ende der Experimente dieser Arbeit ein detaillierter Überblick über das Adsorptionsverhalten von Wasser auf den verschiedenen Eisenoxidoberflächen erworben wurde und der leistungsfähigere MCT-Detektor ebenfalls sehr spät zur Verfügung stand, gibt es begründeten Anlass zur Hoffnung, dass durch gezieltes Einstellen der Anfangsbedeckung und unter Ausnutzung der vollen Leistungsfähigkeit des MCT-Detektors der Nachweis für Photochemie auf dem Adsorbatsystem D₂O/Eisenoxid noch gelingen kann. Dabei kann die Anwesenheit von Sauerstoff bei photochemischen Reaktionen durchaus von Bedeutung sein. Einerseits ist in den photochemischen Prozessen der Atmosphäre die Bedeutung von Sauerstoff nicht nur bezüglich der Ozonbildung von großer Wichtigkeit. Andererseits konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass bereits die Präsenz von Sauerstoff das Adsorptionsverhalten von Wasser auf der Fe₃O₄(111)-Oxidoberfläche verändert. Die eben genannten Faktoren könnten daher durchaus die Photolyse von Wasser ermöglichen. Zumindest ist von der Photolyse von Wasser auf TiO₂ mit Licht $\lambda < 535\text{nm}$ durch S. U. M. Kahn berichtet worden^[123]. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse lassen vermuten, dass der Nachweis der Photochemie auf der Fe₃O₄(111)-Oberfläche am ehesten gelingen wird.

E47: Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Nd/YAG-Laser (Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat) handelt es sich um einen vier Niveau Laser der Firma Spectra-Physics.

5. Zusammenfassung

Neben den experimentellen Untersuchungen wurden in dieser Arbeit umfangreiche Konstruktionsarbeiten geleistet. Dabei wurde sowohl der Ausbau der bestehenden UHV-Anlage, die für diese Arbeit genutzt wurde, als auch die Konstruktion, Aufbauplanung und Beschaffung einer komplexen STM-Kammer durchgeführt. Bei dieser STM-Kammer bestanden die Anforderungen der Konstruktion in einem schwingungsgeschützten Aufbau für die STM-Messungen, große Vielfalt und Leistungsfähigkeit in der Anwendung unterschiedlicher analytischer Methoden, wie IRAS, TDS, LEED, XPS, ISS, AES und UPS, bei gleichzeitiger Optimierung des Austauschs und Handhabung der Proben. Zu diesem Zweck wurde ein neuer Probenhalter in Zusammenarbeit mit Dipl. Chem. Alexander Winkler entwickelt. Bei diesem Probenhalter sollte ein Maximum an Realisierungsmöglichkeiten bezüglich verschiedener Probenaufbauvarianten ermöglicht werden bei gleichzeitiger Standardisierung der Probenhalterbauteile und Einbauvorrichtungen zur Probenhalteraufnahme. Diese Eigenschaften ermöglichen einen schnellen Probenwechsel innerhalb der verwendeten UHV-Kammern unter Beibehaltung der individuellen Eigenschaften eines für bestimmte Aufgaben zusammengesetzten Probenhalters. Bei aller Variabilität sollte dem Nutzer ein Probenhalter mit sehr guten Heiz- und Kühleigenschaften zur Verfügung gestellt werden. Leistungstests haben darüber hinaus gezeigt, dass alle bisher an den Probenhalter gestellten Anforderungen problemlos von diesem erfüllt worden sind. Aufgrund dieser durchweg überzeugenden Leistungen befindet sich der Probenhalter bereits im Patentanmeldeverfahren.

In dieser Arbeit wurde das Adsorptionsverhalten von D_2O und das anschließende Aufwachsen von amorphem Eis bei 110K auf den epitaktisch gewachsenen Eisenoxidoberflächen $FeO(111)$, $Fe_3O_4(111)$ und Fe_2O_3 biphase untersucht. Dabei unterscheidet sich die Fe_2O_3 biphase-Oberfläche zu den Oberflächen der anderen beiden Oxiden durch die regelmäßige Anordnung von $\alpha-Fe_2O_3(0001)$ - und $FeO(111)$ -Inseln. Anschließend wurde das temperaturinduzierte Phasenwechselverhalten von amorphem Eis zu kristallinem Eis untersucht. In weiteren Experimenten wurden bei Temperaturen von bis zu 705K die Oberflächen auf das Vorhandensein von Dissoziationsprodukten des Wassers geprüft. Ebenso wurde das

Adsorptionsverhalten von D_2O unter isobaren Bedingungen auf allen drei Eisenoxidoberflächen geprüft. Abschließend wurde versucht, einen Nachweis für die photochemische Aktivität der verwendeten Adsorbatsysteme zu erbringen. Zur Analyse wurde die IR-Spektroskopie, die TD-Spektroskopie, die isotherme TD-Spektroskopie sowie die LEED-Spektroskopie genutzt, wobei aus der letztgenannten Methode keine Informationen im Zusammenhang mit der Wasserbedeckung der Eisenoxidoberflächen gewonnen werden konnten. Aus diesen Untersuchungen resultieren folgende Ergebnisse.

1. Auf allen drei Eisenoxidoberflächen ist ein unterschiedliches Adsorptionsverhalten bei 110K zu beobachten.

Auf $Fe_3O_4(111)$ und Fe_2O_3 biphase sind sowohl chemisorbierte als auch dissoziativ gebundene Wassermoleküle auf der Oxidoberfläche nachgewiesen worden. Auf $FeO(111)$ wurde im Vergleich zu den Chemisorbat der beiden anderen Oxidoberflächen nur ein Physisorbat gefunden. Für die Adsorption auf $Fe_3O_4(111)$ konnte unter zusätzlicher Verwendung von Literaturdaten ein detailliertes Adsorptionsmodell entworfen werden. Die ersten adsorbierenden Wassermoleküle unterliegen bei der Adsorption einer Dissoziation. Das Dissoziationsprodukt OD bindet dabei an einem Eisenatom und das D an einem Sauerstoffatom des Oxidgitters. Das Vorliegen von dissoziiertem Wasser bei 110K lässt auf eine geringe Dissoziationsbarriere auf der Oxidoberfläche schließen. Nachfolgende Wassermoleküle setzen sich zwischen die Dissoziationsprodukte und bilden Dimere aus. Aufgrund der Abstände der Adsorptionsplätze für molekulares Wasser und der räumlichen Anordnung des bereits vorhandenen dissoziativ gebundenen Wassers, ist die Ausbildung einer Bilagenstruktur nicht möglich. Die Geometrie der Dimere ermöglicht es jedoch, dass nachfolgende Wassermoleküle auf den Dimeren in der zweiten Lage zumindest eine kurzreichweitige, bilagenähnliche Struktur aufbauen können (siehe Abb. 4.4). Allerdings führt auch hier die ungünstige Geometrie der Adsorptionsplätze auf dem $Fe_3O_4(111)$ zu Gitterspannungen in der Multilage, so dass keine langreichweitige Bilagenstruktur ausgebildet werden kann. Aufgrund der Gitterabstände und Adsorptionsgeometrie der Wassermoleküle der ersten zwei Lagen kann vermutet werden, dass lediglich wenige Hexamere eine geschlossene Struktur auf den Dimeren bilden können. Wassermoleküle können mit der Sauerstoffterminierten $FeO(111)$ -Oberfläche nicht stark wechselwirken. Daher werden keine festen Bindungen zwischen den Wassermolekülen und der Oxidoberfläche ausgebildet. Die Eigenschaften der $FeO(111)$ -Oberfläche fördern stattdessen die Clusterbildung und darauf folgend das Wachstum von amor-

phem Eis. Dieses scheint jedoch aufgrund starken Inselwachstums erst relativ spät eine geschlossene Eisschicht zu bilden.

Das Adsorptionsverhalten auf Fe_2O_3 biphase kann wie folgt beschrieben werden. Die ersten Adsorptionsereignisse werden durch Physisorbate und dissoziativ gebundene Chemisorbate erzeugt. Ort der Dissoziation sind vermutlich die Domänengrenzen. Die Physisorbate scheinen relativ flach in 2D-Strukturen gebunden zu sein, mit einer möglicherweise leicht nach oben stehenden OH-Bindung. Verlässliche Aussagen zum genauen Adsorptionssort auf den regulären Flächen der $\text{FeO}(111)$ - und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Inseln und deren Adsorbatverteilung sowie zu den Adsorptionseigenschaften der unterschiedlichen Oxidoberflächen zueinander, können nicht gemacht werden. Mit steigender Bedeckung wird ein starkes Inselwachstum amorphen Eises beobachtet, wobei im Übergangsbereich von der Monolagenadsorption zur Multilagenfilmbildung sehr wahrscheinlich lokale Bilagenstrukturen gebildet werden.

Auf allen Oxiden bilden sich bei fortschreitender Bedeckung amorphe Multilagenstrukturen aus.

Die chemisorbierte, dissoziativ gebundene Spezies ist auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ und Fe_2O_3 biphase bei Temperaturen von über 320K noch IR-spektroskopisch nachweisbar, während sie in den TD-Spektren nicht mehr sichtbar ist.

2. Auf allen drei Eisenoxidoberflächen ist ein unterschiedliches Phasenwechselverhalten zu beobachten.

Sowohl auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ als auch auf Fe_2O_3 biphase kann durch wiederholtes Erwärmen auf Temperaturen von 173K in den entsprechenden IR-Spektren eine Phasenumwandlung einer bei 110K amorph gewachsenen Multilagenbedeckung in eine kristalline Phase beobachtet werden. Dabei sind die amorphe und kristalline Phase auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ TD-spektroskopisch nicht zu unterscheiden. Auf Fe_2O_3 biphase sind eine amorphe und eine kristalline Phase deutlich zu unterscheiden. Durch das Erwärmen wird zum einen ein Inselwachstum stark gefördert, zum anderen sind Unterschiede in den Wechselwirkungen des Chemisorbats mit dem Desorptionsmaximum um 210K mit der Oxidoberfläche zu erkennen. Nach der Phasenumwandlung ist dieses Chemisorbat IR-aktiv, was es vor der Erwärmung nicht war.

Auf $\text{FeO}(111)$ kann keine Phasenumwandlung, zumindest bei Bedeckung von bis zu 10L, beobachtet werden.

Durch die isothermen Desorptionmessungen von $\text{FeO}(111)$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ und Fe_2O_3 biphase konnten die gemachten Beobachtungen zur Phasenumwandlung bestätigt werden. Dabei

konnte der Einfluss der Oberfläche auf den Grad der Phasenumwandlung genauer analysiert werden. Je dicker die Bedeckung ist, desto weniger ist sie einem möglichen hemmenden Einfluss der Unterlage auf die Phasenumwandlung ausgesetzt. Dabei konnte der Abstand der Kristallisationskeime im Eis bestimmt werden. Um zu beschreiben, ob und wie stark sich eine Unterlage hemmend auf die Phasenumwandlung auswirkt, wurde ein Term entwickelt, der eine in der Literatur dokumentierte Gleichung erweitert. Mit der neuen Gleichung (4.1)

$$\tau = \tau_{\infty} (1 - e^{-(L/L^*)}) \cdot e^{-(b/L)^a} \quad (4.1)$$

scheint es gelungen zu sein, nicht nur das ideale, sondern auch das reale isotherme Desorptionsverhalten von D₂O zu beschreiben. Weiterhin kann nach derzeitigem Ermessen angenommen werden, dass das Desorptionsverhalten von Wasser auf beliebigen Oberflächen mit Gleichung (4.1) beschrieben werden kann. Darüber hinaus könnte über die Parameter a und b erstmalig der Einfluss einer Substratoberfläche auf die nächsten Multilagen direkt ermittelt werden. Das Potential dieser Gleichung ist durch die Betrachtungen in dieser Arbeit sicherlich noch nicht erschöpft.

3. Auf allen drei Eisenoxidoberflächen ist ein unterschiedliches isobares Adsorptionsverhalten bei Raumtemperatur zu beobachten.

Während auf FeO(111) unter isobaren Bedingungen keine Adsorption von D₂O beobachtet wurde, können auf der Fe₂O₃biphase-Oberfläche fast die identischen Signale der Hochtemperaturrexperimente in Kapitel 4.1.6 erkannt werden. Auf Fe₃O₄(111) ist das Adsorptionsverhalten deutlich komplexer. Zusätzlich zu den Hochtemperatursignalen erscheinen weitere Signale in Abhängigkeit leicht variierender Präparationsbedingungen. Zwar handelt es sich bei den Signalen um 2700cm⁻¹ mit Sicherheit um Signale freier OD-Spezies, aber eine einfache Zuordnung der Signale ist nicht möglich. Bei einem zusätzlichen zu beobachtenden Signal um 1807cm⁻¹ kann nicht zweifelsfrei erkannt werden, welcher Oszillator für dieses Signal verantwortlich ist. Allerdings konnte gezeigt werden, dass Fe₃O₄(111) zuerst Wasser und dann Sauerstoff ausgesetzt werden muss, um dieses Signal bei 1807cm⁻¹ zu erzeugen.

4. Auf allen drei Eisenoxidoberflächen konnte keine photochemische Aktivität im Rahmen der Messungenauigkeiten des genutzten DTGS-Detektors nachgewiesen werden.

6. Ausblick

In dieser Arbeit wurden umfangreiche Erkenntnisse zur Adsorption von Wasser auf den Eisenoxiden FeO(111), Fe₃O₄(111) und Fe₂O₃biphase gewonnen. Dennoch konnten nicht alle Fragen beantwortet werden, bzw. es sind neue Fragen entstanden. So sind zum Adsorptionsverhalten von D aus der Dissoziation von D₂O auf der Fe₃O₄(111)- und Fe₂O₃biphase-Oberfläche derzeit noch wenig Erkenntnisse vorhanden. Bei den Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten auf Fe₃O₄(111) und Fe₂O₃biphase scheint es allerdings gelungen zu sein D nachzuweisen. In diesem Zusammenhang sollten daher hochauflösende TDS-Messungen durchgeführt werden, um diesen vermuteten Nachweis zu erhärten. Weiterhin sind noch umfangreiche Untersuchungen notwendig, um das Adsorptionsverhalten auf Fe₂O₃biphase und seinen Einfluss auf den Phasenwechsel vollständig aufzuklären. Warum auf FeO(111) der Phasenwechsel so stark gehemmt wird, ist ebenfalls noch unklar, sollte doch aufgrund der passenden Gitterstruktur des Oxids in Bezug auf die Gitterstruktur von Eis eine wohlgeordnete Bilagenstruktur und folglich die Ausbildung von kristallinem Eis möglich sein.

Es sollten weiterhin isotherme Desorptionsexperimente von D₂O auf verschiedenen Oberflächen durchgeführt werden um zu überprüfen, ob Gleichung (4.1) der Allgemeingültigkeit genügt.

Bei den isobaren Experimenten ist das Signalverhalten zum Teil noch vollkommen unklar. Ursache ist hierbei wahrscheinlich das ausgeprägte Komplexbildungsverhalten von Fe.

Ebenso sollten noch weitere Untersuchungen zum photochemischen Verhalten unter Verwendung des MCT-Detektors durchgeführt werden.

In jedem Fall sollten zu den oben angesprochenen Themengebieten Untersuchungen mit den Analysemethoden XPS und STM erfolgen, um so zusätzliche und wichtige Informationen zum Verständnis der Wasseradsorption zu erlangen. Der Bedarf an zusätzlichen analytischen Methoden für die Aufklärung ungelöster Fragen zum System Wasser/Eisenoxid war unter anderem auch die Motivation für die Entwicklung und Konstruktion der in dieser Arbeit beschriebenen STM-Kammer.

Die Ergebnisse dieser Arbeit können ein Bild darüber vermitteln, wie sich Wasserbedeckungen auf Eisenoxidpartikeln in der Atmosphäre verhalten können. Das ständige Einfrieren und Auftauen sorgt dafür, dass sich Wasserbedeckungen hoher Mobilität und kristallines Eis abwechseln. Dadurch können Edukte durch die Wasserschicht zur Oxidoberfläche gelangen. Durch nachfolgendes Einfrieren werden sie an ihren Platz auf dem Oxid für längere Zeit gebunden und stehen so für Reaktionen zur Verfügung, die in der Gasphase aufgrund kinetischer Prozesse so gut wie nicht stattfinden. Die Dissoziation von Wasser auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ und Fe_2O_3 biphase belegt an dieser Stelle die katalytische Aktivität dieser Oberflächen. Nach dem Auftauen der Eisschicht können die entstandenen Produkte aus dem Aerosol in die Gasphase entlassen werden. Obwohl das Adsorptionsverhalten von Wasser auf den verschiedenen Oxidoberflächen noch nicht vollständig aufgeklärt ist, sind doch mittlerweile wesentliche Details dazu bekannt. Daher sollte neben der weiteren Aufklärung des Adsorptionsverhaltens auch mit der Nachstellung atmosphärenchemischer Prozesse auf diesen Eisenoxiden begonnen werden. Neben dem Ziel solcher Untersuchungen, ein Verständnis für die Atmosphärenchemie in Verbindung mit Aerosolen zu entwickeln, können die Ergebnisse ebenso für die Beantwortung von Fragestellungen aus der katalytischen Chemie genutzt werden.

7. Literaturverzeichnis

- 1 Monatlich erscheinende Zeitschrift, Water Research, Pergamon Press
- 2 K. Kochloefl; Handbook of Heterogeneous Catalysis, (Ed.: G. Ertl, H. Knötzinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Vol.5 (1997) 2151
- 3 Peter Karlson; Kurzes Lehrbuch der Biochemie für Mediziner und Naturwissenschaftler, 13. Auflage, Georg Thieme, Stuttgart New York, (1988) 48
- 4 M. F. Perutz; Nature 228 (1970) 726
- 5 H. G. Schlegel; Allgemeine Mikrobiologie, 7. Auflage, Georg Thieme, Stuttgart New York, (1992) 339, 350, 385
- 6 J. C. Mallinson; The Foundation of Magnetic Recording, 2nd Edition, Academic, New York (1993)
- 7 J. W. Geus; Applied Catalysis, 25 (1986) 313
- 8 R. M. Cornell, U. Schwertmann; The Iron Oxides, VCH, Weinheim (1996)
- 9 T. E. Graedel, M. L. Mandich, C. J. Weschler; Kinetic model studies of atmospheric droplet chemistry. 2. Homogenous transition metal chemistry in raindrops, Journal of Geophysical Research, 91 (1986) 5205
- 10 J.C. Farman, B. J. Gardiner, D. D. Shanklin; Nature 315 (1985) 207
- 11 J. Hagen; Technische Katalyse: Eine Einführung, VCH, Weinheim (1996)
- 12 A. Mittasch; Geschichte der Ammoniaksynthese, Steinkopff, Darmstadt (1991)
- 13 G. Ertl, H. Knötzinger, J. Weitkamp, Handbook of Heterogenous Catalysis, Viley-VCH (1997)
- 14 R. Schlögl; Handbook of Heterogenous Catalysis,
- 15 M. Berthelot; Bull. Soc. Chim. 10 (1868) 341
- 16 M. Muhler, J. Schütze, M. Wesemann, T. Rayment, A. Dent, R. Schlögl, G. Ertl; J. Catal. 126 (1990)339
- 17 T. E. Graedel, P. J. Crutzen; Chemie der Atmosphäre, Spektrum Akademische Verlage, Heidelberg Berlin Oxford (1994)
- 18 R. Zellner; Global Aspects of Atmospheric Chemistry, (Ed. H. Baumgärtel, W. Grünbein, F. Hensel), Steinkopff Darmstadt, Springer New York (1999)
- 19 K. Willeke, P. A. Baron; Aerosol measurement: principles, techniques and applications, Van Nostrand Reinhold New York (1993)
- 20 P. Warneck; Chemistry of the Natural Atmosphere, Academic Press San Diego (California) (1988)
- 21 H. J. Freund, E. Umbach (Eds); Adsorption on ordered surfaces of ionic solids and thin films, Springer Series in Surface Science 33, Springer Berlin Heidelberg (1993)

- 22 O. Seifert, Dissertation, Ruhr Universität Bochum (1997)
- 23 M. Ritter; Dissertation, Freie Universität Berlin (1998)
- 24 D. Zscherpel; Dissertation, Freie Universität Berlin (1998)
- 25 C. Kuhrs; Dissertation, Freie Universität Berlin (2000)
- 26 W. Häser; Dissertation, Universität Hannover (1992)
- 27 G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 2. Auflage, Verlag Chemie Weinheim (1885)
- 28 G. Ertl, J. Küppers, *Low Energy Elektrons and Surface Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim (1985)
- 29 H. Jagodzinski, W. Moritz, D. Wolf, Surf. Sci. **77** (1978) 233
- 30 M. Henzler, Topics in Current Physics, vol. **4**, ed. by H. Ibach, Springer-Verlag Berlin, 1977
- 31 D. Menzel, *Topics in Applied Physics*, vol. 4, Springer-Verlag, Berlin, 1975
- 32 P.A. Redhead, Vacuum **12** (1962) 203
- 33 A.M. de Jong, J.W. Niemantsverdriet, *Thermal Desorption Analysis: Comparative Test Of Ten Commonly Applied Procedures*, Surf. Sci. **233** (1990) 355-365
- 34 M. J. Breitschafter, Dissertation, Technische Universität München, 1985
- 35 H. Lüth, **Surfaces and Interfaces of Solids**, Springer Series in Surface Science **15**, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1993
- 36 O. Seifert, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (1997)
- 37 M.C. Flowers, N.B.H. Jonathan, A. Morris, S. Wright, Surf. Sci. **351** (1996) 87
- 38 I. Langmuir, Trans. Faraday Soc. **17** (1921) 111
- 39 P.J. Kisluk, J. Phys. Chem. Solids **3** (1957) 95
- 40 P.J. Kisluk, J. Phys. Chem. Solids **5** (1958) 78
- 41 P. Löfgren, P. Ahlström, D. V. Chakarov, J. Lausmaa, B. Kasemo, Surf. Sci. **367** (1996) L19
- 42 R. Scott Smith, C. Huang, E. K. L. Wong, B. D. Kay, Surf. Sci. **367** (1996) L13
- 43 B. E. Hayden, *Reflection Absorption Infrared Spektroskopie*, in Vibrational Spektroskopie of Molecules on Surfaces, Editors: J. T. Yates Jr., T. E. Madey, Plenum Press New York 1985
- 44 B. Dillmann, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (1996)
- 45 M. L. Kotke, R. G. Greenler, H.G. Tomkins, *An Infrared Spectroscopic Study of Carbon Monoxide Adsorbed on Polycrystalline Gold Using the Reflektion-Absorption Technique*, Surf. Sci. **32** (1967) 231
- 46 P. L. Richards, R. G. Robin, *Infrared Spectroscopy of Adsorbates on Metals: Direct Absorption and Emission*, in Vibrational Spektroskopie of Molecules on Surfaces, Editors: J. T. Yates Jr., T. E. Madey, Plenum Press New York 1987

- 47 K. Honda, T. Atake, Y. Saito, *In Situ Measurements of Infrared Reflection Absorption and Emission Spectra of Oxide Film Formed on Chromium Metal at Temperatures up to 973 K*, Appl. Spectros. **46** (1992) 464
- 48 D. H. Sullivan, W. C. Conner, M. P. Harold, *Surface Analysis with FT-IR Emission Spectroscopy*, Appl. Spectros. **46** (1992) 811
- 49 L. Bergmann, C. Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band III, Optik*, Herausgeber: H. Gobrecht, 8. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin 1987
- 50 R. G. Greenler, J. Chem. Phys., **44** (1966) 310
- 51 H. A. Pearce, N. Sheppard, Surf. Sci. **59** (1976) 205
- 52 A. M. Bradshaw, Surf. Sci. **158** (1985) 624
- 53 G. Blyholder, J. Phys. Chem., **68** (1964) 2772
- 54 F. M. Hoffmann, Surf. Sci. Rep., **3** (1983) 107
- 55 D. A. King, J Elektron Spectrosc. Relat. Phnom., **29** (1983)10
- 56 P. Hollins, Surf. Sci. Rep., **16** (1992) 51
- 57 C. B. Harris, R. M. Shelby, P. A. Cornelius, Phys. Rev. Lett., **38** (1977) 1415
- 58 B. N. J Persson, R. Ryberg, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., **38** (1986) 79
- 59 W. Erley, B. N. J. Persson, Surf. Sci., **218** (1989) 494
- 60 U. Leist, A. Winkler, Patentschrift, eingereicht (2002)
- 61 U. Leist, Diplomarbeit, Universität Oldenburg (1999)
- 62 M. Wutz, H. Adam, W. Walcher, *Handbuch der Vakuumphysik: Theorie und Praxis*, 6. Auflage, Vieweg, Braunschweig, 1997
- 63 Hollemann-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin 1985
- 64 Sh. K. Shaikhutdinov, Y. Joseph, C. Kuhrs, W. Ranke, W. Weis, Faraday Discuss. **114** (1999) 363
- 65 L. Meitner, Z. Phys. **17** (1923)54
- 66 P. Auger, Comptes Rendus **177** (1923) 169
- 67 M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, 1. Auflage, Teubner Verlag, Stuttgart, 1991
- 68 P. W. Palmberg, G. E. Riach, R. E. Weber, N. C. MacDonald, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Electronics Industries, Inc., Eden Prairie, 1972
- 69 R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2. Ed., Band 1-3, Krieger, Malabar, 1982
- 70 M. Ritter, W. Ranke, W. Weiss, Phys. Rev. B **57** (1998) 7240
- 71 M. Ritter, W. Ranke, W. Weiss, Phys. Rev. B **60** (1999) 1527
- 72 H.C. Galloway, J.J. Benítez, M. Salmeron, Surf. Sci. **298** (1993) 127
- 73 G.H. Vurens, V. Maurice, M. Salmeron, G.A. Somorjai, Surf. Sci. **268** (1992) 170
- 74 Th. Schedel-Niedrig, W. Weiss, R. Schlögl, Phys. Rev. **B 52** (1995) 17449
- 75 J.L. Gland, B.A. Sexton, G.B. Fisher, Surf. Sci. **95** (1980) 587

- 76 H. Steininger, S. Lehwald, H. Ibach, Surf. Sci. **123** (1982) 1
- 77 W. Weiss, A. Barbieri, M.A. Van Hove, G.A. Somorjai, Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 1848
- 78 M. Ritter, H. Over, W. Weiss, Surf. Sci. **371** (1997) 245
- 79 R. J. Lad, V. E. Henrich, Surf. Sci. 193 (1994) L609
- 80 A. Barbieri, W. Weiss, M. A. Van Hove, G. A. Somorjai, Surf. Sci. 302 (1994) 249
- 81 N. G. Condon, F. M. Leibsle, A. R. Lennie, P. W. Murray, D. J. Vaughan, G. Thornton, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 1961
- 82 W. Weiss, M. Ritter, Phys. Rev. B 59 (1999) 5201
- 83 M. Ritter, W. Weiss, Surf. Sci 432 (1999) 81
- 84 G. Kettler, W. Weiss, W. Ranke, R. Schlögl, Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001)1114
- 85 S. N. Vinogradow, R. H. Linell, Hydrogen Bonding, van Nostrand Reinhold Comp. New York (1971)
- 86 E. Whalley, D. D. Klug, J. Chem. Phys. 84 1 (1986) 78
- 87 K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules and Coordination Compounds, J. Wiley & Sons New York (1970)
- 88 C. Haas, D. F. Hornig, J. Chem. Phys. 32 (1960) 1763
- 89 D. F. Hornig, H. F. White, F. P. Reding, Spectrochim. Acta 12 (1958)338
- 90 P. A. Thiel, T. E. Madey, Surf. Sci. Rep. 7 (1887) 211
- 91 M. A. Henderson, Surf. Sci. Rep. 46 (2002) 1
- 92 T. Kendelewitz, P. Liu, C. S. Doyle, G. E. Brown Jr, E. J. Nelson. S. A. Chambers, Surf. Sci. 453 (2000) 32
- 93 G. S. Herman, E. P. McDaniel, S. A. Joyce, J. Elec. Spec. and Rel. Phen. 101-103 (1999) 433
- 94 W. Weiss, R. Schlögl, Topics in Catal. 13 (2000) 75
- 95 Y. Joseph, W. Ranke, W. Weiss, J. Phys. Chem B 104 (2000)3224
- 96 D. Cappus, M. Haßel, E. Neuhaus, M. Heber, F. Rohr, H. -J. Freund, Surf. Sci. 337 (1995) 268
- 97 G. H. Vurens, M. Salmeron, G. A. Somorjai, Surf. Sci. **201** (1988) 129
- 98 R. L. Kurtz, V. E. Henrich, Phys. Rev. B 36 (1987) 3413
- 99 M. A. Henderson, Surf. Sci. 515 (2002) 253
- 100 M. Hendwerk, M. Salmeron, G. A. Somorjai, Surf. Sci. 172 (1986) 544
- 101 Y. Joseph, C. Kuhrs, W. Ranke, M. Ritter, W. Weiss, Chem. Phys. Lett. 314 (1999) 195
- 102 G. H. Vurens, D. R. Strongin, M. Salmeron, G. A. Somorjai, Surf. Sci. 199 (1988) L387
- 103 W. Weiss, W. Ranke, Prog. Surf. Sci. 70 (2002) 1
- 104 M. Nakamura, M. Ito, Chem. Phys. Lett. 325 (2000) 293
- 105 M. Nakamura, M. Ito, Chem. Phys. Lett. 355 (2001) 170

- 106 J. E. Bertie, E. Whalley, *J. Chem. Phys.* 40, 6 (1964) 1637
- 107 J. Heidberg, B. Redlich, D. Wetter, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 99 (1995) 1333
- 108 V. E. Heinrich, *Springer Ser. Surf. Sci.* 33 (1993) 125
- 109 W.-H. Hung, J. Schwartz, S. L. Bernasek, *Surf. Sci.* 294 (1993) 21
- 110 H. Ogasawara, J. Yoshinobu, M. Kawai, *Chem. Phys. Lett* 231 (1994) 188
- 111 H. Ogasawara, J. Yoshinobu, M. Kawai, *J. Chem. Phys.* 111, 15 (1999) 7003
- 112 J. E. Schaff, J. T. Roberts, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 14151
- 113 B. D. Kay, Speedy, R. Scott Smith. *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 240
- 114 R. Scott Smith, B. D. Kay, *Nature* 398 (1999) 789
- 115 B. D. Kay, Speedy, R. Scott Smith. *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 240
- 116 R. Scott Smith, B. D. Kay, *Nature* 398 (1999) 789
- 117 R. Scott Smith, Z. Dohnalek, G. A. Kimmel, K. P. Stevenson, B. D. Kay, *Chem. Phys.* 258 (2000) 291
- 118 C. Li, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 7683
- 119 N.H. Tolk, M. N. Traum, J. C. Tully, T. E. Madey, editors, *Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET I*, Springer Verlag, Berlin (1983)
- 120 W. Brening, D. Menzel, editors, *Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET II*, Springer Verlag, Berlin (1985)
- 121 P. Feulner, D. Menzel. In Hai-Lung Dai and Wilson Ho, editors, *Laser Spectroscopy and Photochemistry on Metal Surfaces*, World Scientific Publishing Co., Singapore (1996)
- 122 D. Chakarov, B. Kasemo, *Phys. Rev. Lett.* 81:23 (1998) 5181
- 123 S. U. M. Kahn, M. Al-Shahry, W. B. Ingler Jr., *Science* 297 (2002) 2243

8. Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

<i>Abbildung 1.1:</i> Reaktionsgleichung der reversiblen endothermen Reaktion	3
<i>Abbildung 1.2:</i> Vertikale Verteilung des Drucks in Abhängigkeit der Höhe.....	4
<i>Abbildung 1.3:</i> Schematische Darstellung des Tropopausenverlaufs	5
<i>Abbildung 2.1:</i> Aufbau einer LEED-Optik.....	13
<i>Abbildung 2.2:</i> Ewald Konstruktion.....	14
<i>Abbildung 2.3:</i> TD-Spektren der Desorption	19
<i>Abbildung 2.4:</i> Gegen die Zeit aufgetragen ist die isotherme Desorptionsrate.....	20
<i>Abbildung 2.5:</i> Isotherme Desorptionsspektren	21
<i>Abbildung 2.6:</i> Darstellung von isothermen Desorptionsspektren.....	21
<i>Abbildung 2.7:</i> Abgebildet ist die Auftragung der Phasenumwandlungszeit.....	22
<i>Abbildung 2.8:</i> Strahlenteiler im Michelson-Interferometer	26
<i>Abbildung 2.9:</i> Gegenüberstellung von Interferogramm und dazugehörigem Spektrum für.....	27
<i>Abbildung 2.10:</i> IRAS-Spektrum von D ₂ O auf Fe ₃ O ₄	28
<i>Abbildung 3.1:</i> STM-Kammer bestehend aus	31
<i>Abbildung 3.2:</i> Neuer mobiler Probenhalter.....	33
<i>Abbildung 3.3:</i> Darstellung der verwendeten Präparations- und Analysekammer	34
<i>Abbildung 3.4:</i> Darstellung der verwendeten Präparations- und Analysekammer	35
<i>Abbildung 3.5:</i> Realdarstellung der IR-Spektrometereinheit	35
<i>Abbildung 3.6:</i> Verwendeter Probenaufbau mit Saphir, Stehern und Probe.....	37
<i>Abbildung 3.7:</i> Kubisch-flächenzentrierte Kugelpackung	39
<i>Abbildung 3.8:</i> Charakteristisches Pt(111)-LEED-Bild	41
<i>Abbildung 3.9:</i> Charakteristisches LEED-Bild eines FeO(111)-Films	43
<i>Abbildung 3.10:</i> STM-Bild von FeO(111)	43
<i>Abbildung 3.11:</i> AE-Spektren von Eisenoxid-Filmen.....	43
<i>Abbildung 3.12:</i> TD-Spektrum von einer Monolage FeO.....	44
<i>Abbildung 3.13:</i> TD-Spektrum von 0,8 Monolagen FeO	45
<i>Abbildung 3.14:</i> CO-TD-Spektren	46
<i>Abbildung 3.15:</i> NH ₃ -TD-Spektren.....	46
<i>Abbildung 3.16:</i> IR-Transmissionsspektrum eines geschlossenen FeO-Films	47

Abbildung 3.17: LEED-Bild von $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$	48
Abbildung 3.18: Schematische Darstellung des Stranski-Krastanov Wachstums.....	48
Abbildung 3.19: TD-Spektrum von einer Monolage Fe_3O_4	49
Abbildung 3.20: Spotprofile von Fe_3O_4	50
Abbildung 3.21: STM-Bild von Fe_2O_3 biphase	51
Abbildung 3.22: 3 LEED-Bilder vom Phasenübergang des $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ zum $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$	51
Abbildung 3.23: LEED-Bild eines reinen Fe_2O_3 .biphase.....	52
Abbildung 3.24: LEED-Bild eines Fe_2O_3 biphase in Standardposition.....	52
Abbildung 3.25: Vergrößerung des LEED-Bilds	52
Abbildung 3.26: Phasendiagramm der verschiedenen Eisenoxide	53
Abbildung 3.27: Platineinkristall.....	54
Abbildung 3.28: IRAS-Spektrum von, durch Erwärmung eingestellten, D_2O -Filmen	55
Abbildung 3.29: Korrespondierende TD-Spektren zu den IRAS-Spektren	55
Abbildung 3.30: FTIR-Spektrum von D_2O auf $\text{NaCl}(100)$	58
Abbildung 4.1: IRAS-Spektren von D_2O auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ nach der Belegung bei 110K	63
Abbildung 4.2: IRAS-Spektren von D_2O auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ nach der Belegung	64
Abbildung 4.3: TD-Spektren von D_2O auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ nach der Belegung bei 110K	65
Abbildung 4.4: von 4.4a bis 4.4e, Bilderserie des Wachstumsverhaltens	66-69
Abbildung 4.5: IRAS-Spektren von D_2O auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$	71
Abbildung 4.6: TD-Spektren von D_2O auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$	73
Abbildung 4.7: IRAS-Spektren von D_2O auf $\text{FeO}(111)$	76
Abbildung 4.8: TD-Spektren von D_2O auf $\text{FeO}(111)$	76
Abbildung 4.9: IRAS-Spektren von D_2O auf Fe_2O_3 biphase.....	80
Abbildung 4.10: IRAS-Spektren von D_2O auf Fe_2O_3 biphase.....	81
Abbildung 4.11: TD-Spektren von D_2O auf Fe_2O_3 biphase	82
Abbildung 4.12: TD-Spektren von D_2O auf Fe_2O_3 biphase	82
Abbildung 4.13: IRAS-Spektren von 10L D_2O auf Fe_2O_3 biphase	87
Abbildung 4.14: TD-Spektren von 10L D_2O auf Fe_2O_3 biphase.....	88
Abbildung 4.15: IRAS Spektren von D_2O auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$	91
Abbildung 4.16: IRAS-Spektren von D_2O auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$	93
Abbildung 4.17: Korrespondierende TD-Spektren zu Bedeckungen aus Abbildung 4.16.....	93
Abbildung 4.18: Vergleich der TD-Spektren von D_2O auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$	94
Abbildung 4.19: IRAS-Spektren von D_2O auf $\text{FeO}(111)$	96
Abbildung 4.20: Vergleich der TD-Spektren von D_2O auf $\text{FeO}(111)$	97
Abbildung 4.21: IRAS Spektren von D_2O auf Fe_2O_3 biphase bei 110K	98

Abbildung 4.22: IRAS-Spektren von wärmebehandeltem amorphem Multilageneis	100
Abbildung 4.23: TD-Spektren von wärmebehandeltem amorphem Multilageneis	101
Abbildung 4.24: Gegenüberstellung der TD-Spektren von D ₂ O auf Fe ₂ O ₃ biphase	102
Abbildung 4.25: IRAS-Spektren von D ₂ O auf Fe ₂ O ₃ biphase.....	105
Abbildung 4.26: Isothermes TD-Spektrum von 80L D ₂ O auf Fe ₂ O ₃ biphase	105
Abbildung 4.27: Isotherme TD-Spektren von 80L D ₂ O auf Fe ₂ O ₃ biphase.....	106
Abbildung 4.28: Isothermes TD-Spektrum von 40L D ₂ O auf Fe ₃ O ₄ (111) bei 159K.....	107
Abbildung 4.29: Phasenumwandlungszeit aufgetragen in Abhängigkeit der Bedeckung.....	108
Abbildung 4.30: Isotherme TD-Spektren von 30L, 20L und 12L D ₂ O.....	111
Abbildung 4.31: Phasenumwandlungszeit aufgetragen in Abhängigkeit der D ₂ O-Bedeckung .	115
Abbildung 4.32: IRAS-Spektren von D ₂ O auf Fe ₃ O ₄ (111)	118
Abbildung 4.33: IRAS-Spektren von D ₂ O auf Fe ₃ O ₄ (111)	119
Abbildung 4.34: IRAS-Spektren nach Beendigung der Begasung mit D ₂ O	122
Abbildung 4.35: IRAS-Spektren bei 110K von D ₂ O und O ₂ auf Fe ₃ O ₄ (111)	122
Abbildung 4.36: IRAS-Spektren von D ₂ O auf Fe ₂ O ₃ biphase.....	124
Abbildung 4.37: IRAS-Spektren von D ₂ O auf FeO(111).....	125
Tabelle 1: Wesentliche Einstellungen der IR-Spektrometer.....	29
Tabelle 2: Wesentliche Daten der verschiedenen Eisenoxidoberflächen	54
Tabelle 3: Einige physikalische Daten von H ₂ O und D ₂ O	56
Tabelle 4: Frequenzen der Eigenschwingungen von D ₂ O und H ₂ O	57
Tabelle 5: Zuordnung der Absorptionen im kristallinen D ₂ O-Eis I _h	58
Tabelle 6: Zusammenfassung der ermittelten Werte für a, b, τ _∞ und L*	116

9. Anhang

9.1 Anhang zu Kapitel 4.1.1

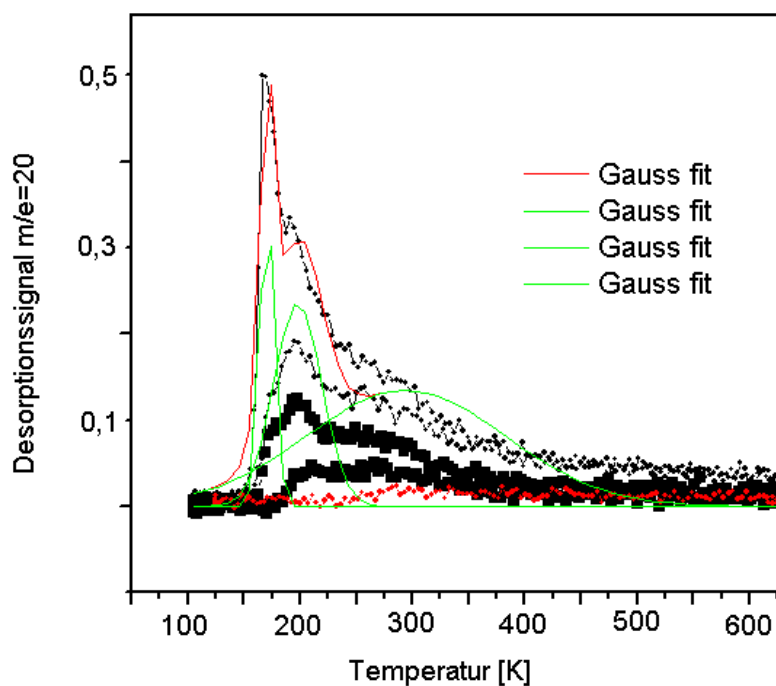


Abbildung 9.1:
Signalanpassung des Spektrums d
aus Abbildung 4.3

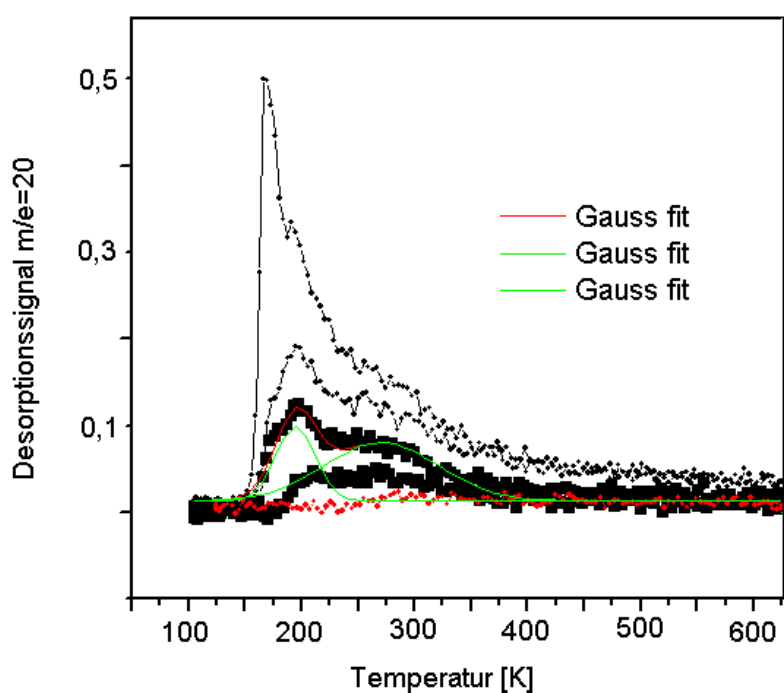


Abbildung 10.2:
Signalanpassung des Spektrums b
aus Abbildung 4.3

9.2 Anhang zu Kapitel 4.3.1

Obwohl umfangreiche Untersuchungen zum isobaren Adsorptionsverhalten von D_2O auf $Fe_3O_4(111)$ durchgeführt wurden, ist eine Interpretation der Daten nur eingeschränkt möglich (siehe Kapitel 4.3.1). Daher sollen für anschließende Arbeiten und Diskussion bezüglich der Aufklärung des Signalverhaltens alle in dieser Arbeit erarbeiteten Spektren zu diesem Thema zugänglich gemacht werden.

Zunächst sind in Abbildung 9.3 und 9.4 die Spektren abgebildet, die nach einer isobaren Adsorption bei Raumtemperatur erhalten wurden. Die zeitliche Änderung der IR Signale bei einem konstanten D_2O -Partialdruck von $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar sind in den Spektren in Abb. 9.3 dokumentiert. Die zeitliche Änderung der IR Signale bei einem konstanten D_2O -Partialdruck von $1,0 \cdot 10^{-8}$ mbar sind in den Spektren in Abb. 9.4 aufgenommen.

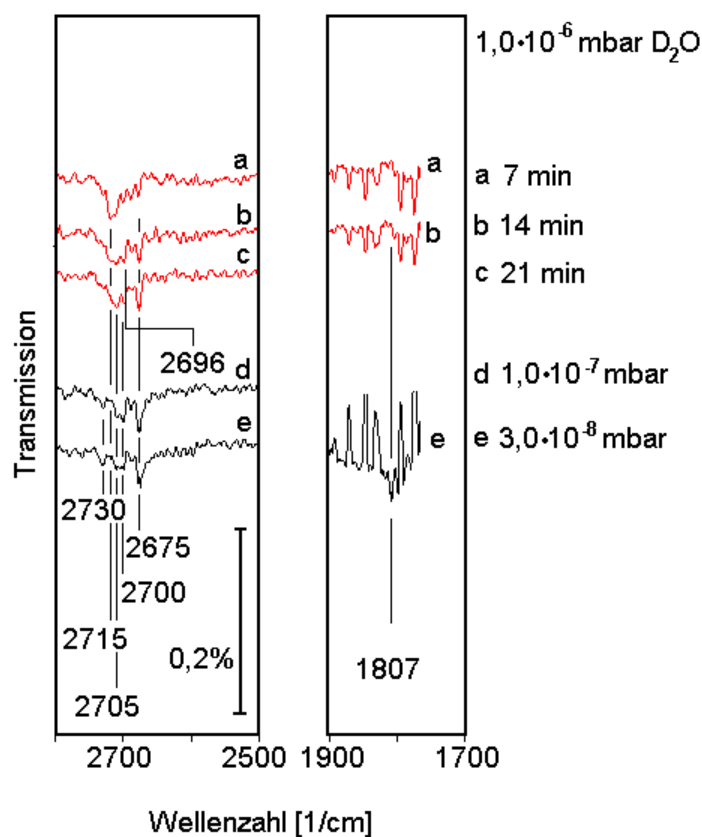
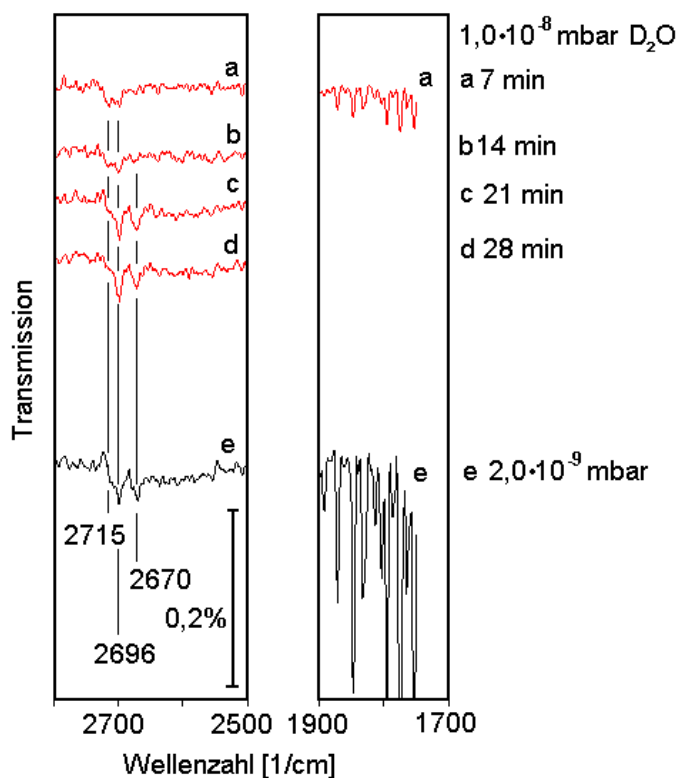


Abbildung 9.3:

IRAS-Spektren von D_2O auf $Fe_3O_4(111)$ während einer Begasung von $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar D_2O . (a) bis (c): Spektrenaufnahme während der Begasung nach 7, 14 und 21 Minuten

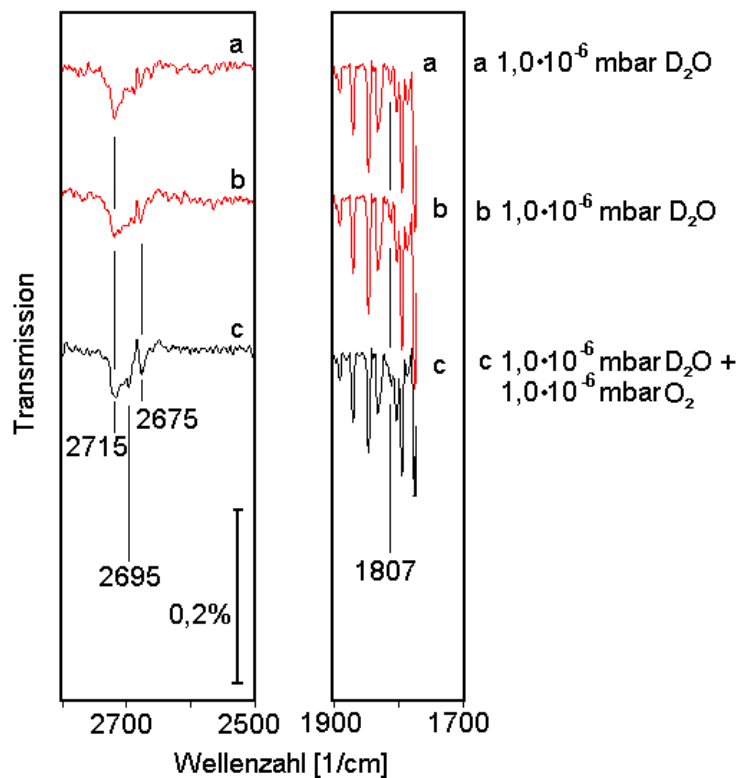
Die Aufnahme der Spektren (d) bis (e) erfolgte in der Abpumpphase. (d) und (e): $1,0 \cdot 10^{-7}$ mbar und $3,0 \cdot 10^{-8}$ mbar.

**Abbildung 9.4:**

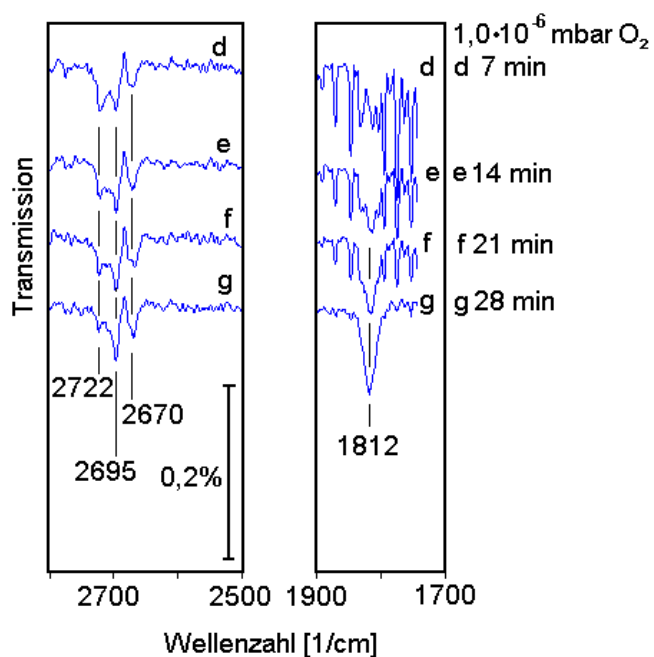
IRAS-Spektren von D_2O auf $Fe_3O_4(111)$ während einer Begasung von $1,0 \cdot 10^{-8}$ mbar D_2O . (a) bis (d): Spektrenaufnahme während der Begasung nach 7, 14, 21 und 28 Minuten

Die Aufnahme des Spektrums (e) erfolgte in der Abpumpphase. (e): $2,0 \cdot 10^{-9}$ mbar.

Um einen Einfluss von Sauerstoff auf die D_2O -Adsorption nachzuweisen, wurde zusätzlich zur Wasserbegasung gezielt Sauerstoff miteingelassen. Dazu wurde zunächst die $Fe_3O_4(111)$ -Oberfläche 14 Minuten einem Wasserpartialdruck von $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar ausgesetzt. Dies entspricht den Versuchsbedingungen aus Abb. 9.3. Danach wurde zusätzlich zum D_2O für 7 Minuten Sauerstoff mit einem Druck von $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar eingelassen. Nach insgesamt 21 Minuten wurde die Wasserzugabe beendet. Die Sauerstoffzugabe wurde weitere 28 Minuten bei einem Druck von $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar fortgeführt. Nach der Beendigung der Sauerstoffzugabe wurde auch hier während des Abpumpens die Signalentwicklung dokumentiert. Die IR-Spektren dieses Experiments sind in den Abbildungen 9.5, 9.6 und 9.7 dargestellt.

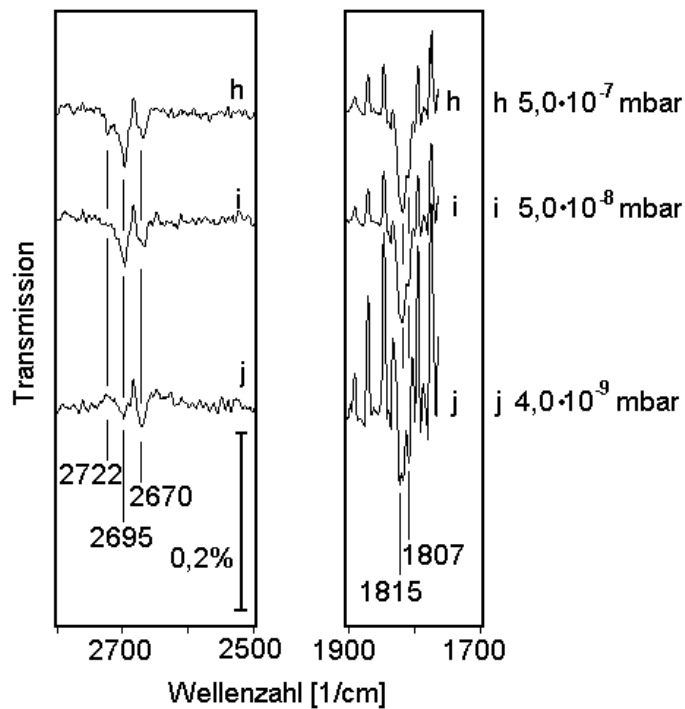
**Abbildung 9.5:**

IRAS-Spektren von D_2O und O_2 auf $Fe_3O_4(111)$ während der Begasung. (a) und (b): Spektrenaufnahme nach 7 und 14 Minuten während der Begasung von $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar D_2O (c): Spektrenaufnahme während der gemeinsamen Begasung von $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar D_2O und $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar O_2 nach 7 Minuten.

**Abbildung 9.6:**

IRAS-Spektren von D_2O und O_2 auf $Fe_3O_4(111)$ während der Begasung von $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar O_2 . (d) bis (g): Spektrenaufnahme während der Begasung nach 7, 14, 21 und 28 Minuten.

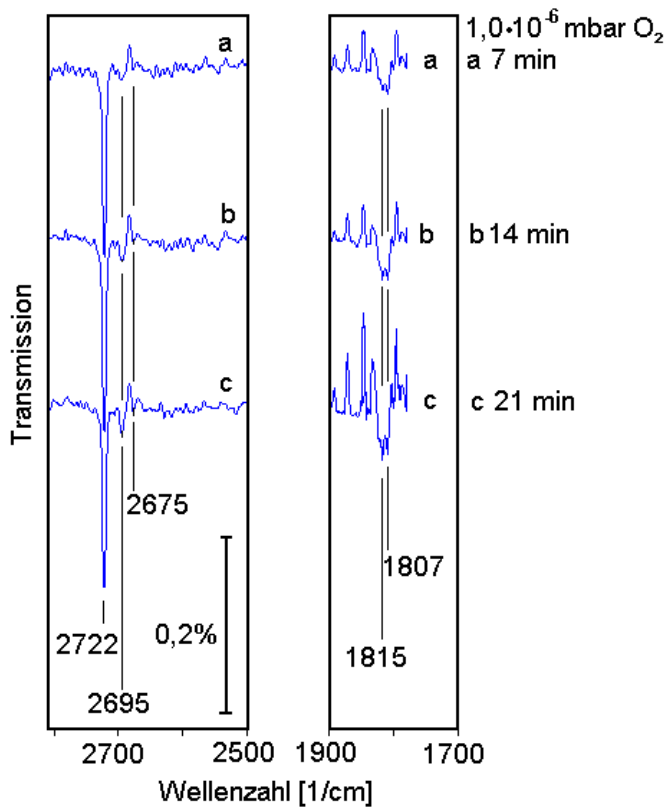
Die Spektren (d) bis (g) beschreiben die Signalentwicklung nach der Fortsetzung des Experiments von Abbildung 9.5

**Abbildung 9.7:**

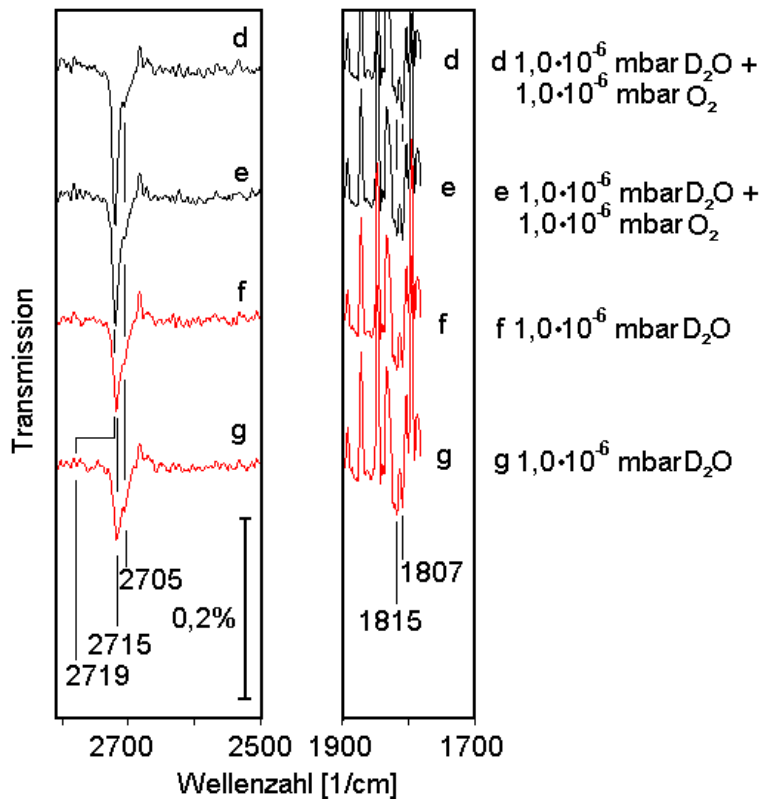
IRAS-Spektren von D₂O und O₂ auf Fe₃O₄(111) nach der Begasung beim Abpumpen. (h) bis (j): Spektrenaufnahme nach Begasung bei einem Kammerdruck von 5,0·10⁻⁷ mbar, 5,0·10⁻⁸ mbar und 4,0·10⁻⁹ mbar.

Sauerstoff ist die dominierende Komponente des Restgases. Die Spektren (h) bis (j) beschreiben die Signalentwicklung nach der Fortsetzung des Experiments von Abbildung 9.5 und 9.6.

Bei dem nächsten kombinierten Begasungsexperiment wurde zuerst Sauerstoff mit einem Partialdruck von 1,0·10⁻⁶ mbar für 21 Minuten eingelassen. Danach wurde für 14 Minuten zusätzlich zum Sauerstoff Wasser mit einem Partialdruck von 1,0·10⁻⁶ mbar eingelassen. Die Sauerstoffzufuhr wurde im weiteren Verlauf des Experiments gestoppt. Anschließend wurde für 14 Minuten ausschließlich mit Wasser bei einem Partialdruck von 1,0·10⁻⁶ mbar begast. Danach wurde auch die Begasung mit D₂O gestoppt. Wie üblich wurde auch hier die IR-Signalentwicklung beim Abpumpen dokumentiert. Die resultierenden IR-Spektren dieses Experiments werden in den Abbildungen 9.8, 9.9 und 9.10 gezeigt.

**Abbildung 9.8:**

IRAS-Spektren von D_2O und O_2 auf $Fe_3O_4(111)$ während einer Begasung von $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar O_2 . (a) bis (c): Spektrenaufnahme während der Begasung nach 7, 14, und 21 Minuten.

**Abbildung 9.9:**

IRAS-Spektren von D_2O und O_2 auf $Fe_3O_4(111)$ während einer Begasung. (d) bis (e): Spektrenaufnahme während der gemeinsamen Begasung nach 7 und 14 Minuten von $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar D_2O und $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar O_2 . (f) und (g): Spektrenaufnahme während der Begasung nach 7 und 14 Minuten von $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar D_2O . Die Spektren (d) bis (g) beschreiben die Signalentwicklung nach der Fortsetzung des Experiments von Abbildung 9.8.

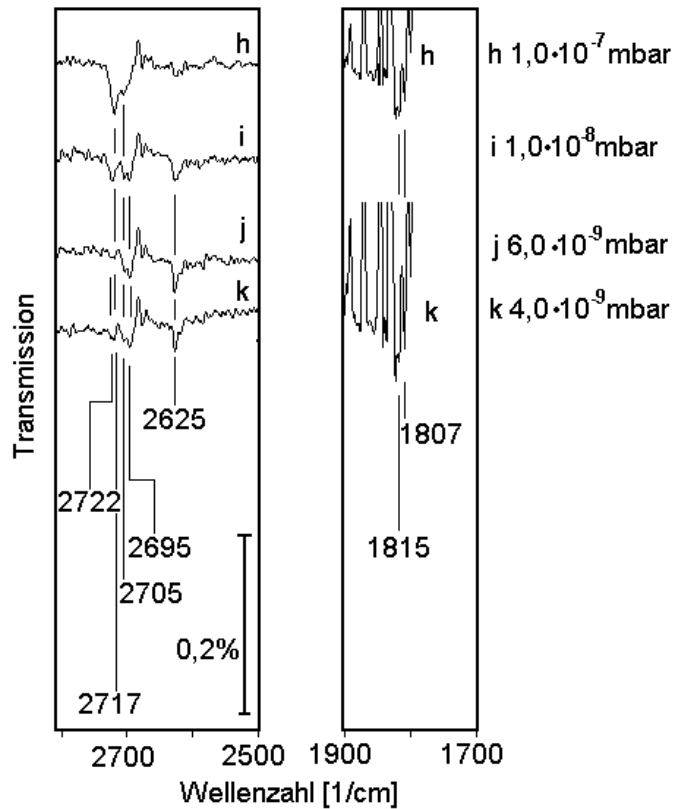


Abbildung 9.10:

IRAS-Spektren von D_2O und O_2 auf $Fe_3O_4(111)$ nach der Begasung beim Abpumpen. (h) bis (j): Spektrenaufnahme nach Begasung bei einem Kammerdruck von $1,0 \cdot 10^{-7}$ mbar, $1,0 \cdot 10^{-8}$ mbar, $6,0 \cdot 10^{-9}$ mbar und $4,0 \cdot 10^{-9}$ mbar. Sauerstoff ist ab einem Kammerdruck unterhalb $1,0 \cdot 10^{-8}$ mbar die dominierende Komponente des Restgases. Die Spektren (h) bis (k) beschreiben die Signalentwicklung nach der Fortsetzung des Experiments von Abbildung 9.8 und 9.9.

10. Lebenslauf

Name:	Ulrich Leist
Geburtsdatum:	05.07.1968
Geburtsort:	Marburg
Familienstand:	verheiratet seit dem 09.12.94 2 Kinder
Staatsangehörigkeit:	deutsch
1974 – 1978	Grundschule, Käthe-Kollwitz-Schule in Gießen
1978 – 1982	Orientierungsstufe und Gymnasium, Friedrich-Ebert-Schule in Gießen
1982 – 1988	Gymnasium, Herderschule in Gießen Abschluß: Abitur
01.10.1988 – 30.09.1989	Wehrdienst, Standort Wetzlar
01.10.1989 – 30.04.1993	Studium der Chemie an der Universität Marburg. Ablegen der Diplomvorprüfung im April 1992
01.05.1993 – 31.03.1996	Studium der Chemie an der Universität Stuttgart, mündliche Diplomprüfungen Feb. 1996
01.04.1997 – 30.04.1999	Studium der Marine Umweltwissenschaften an der Universität Oldenburg, mündliche Diplomprüfungen April 1999
01.06.1999 – 30.11.1999	Diplomarbeit in der Physikalischen Chemie mit dem Thema: <i>Spektroskopische Untersuchung zur Adsorption und Photochemie von Wasser an ge- ordneten Eisenoxid-Filmen</i>
30.11.1999	Abschluss als Diplom Umweltwissenschaftler und Diplom Chemiker
01.12.1999 – heute	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von Fr. Prof. Al-Shamery der Universität Oldenburg
ab 01.12.1999	Beginn des Promotionsvorhabens unter Anleitung von Frau Prof. Al-Shamery

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und nur die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe.

Ulrich Leist