

Streuexperimente mit Wasserstoff- und Heliumstrahlen zur
Untersuchung der Wechselwirkung von H_2 , N_2 und C_2H_2 mit
den (001)-Oberflächen von LiF, NaCl, KCl und MgO

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Franziska Traeger
aus Hannover

Göttingen 2001

D7

Referent: Prof. Dr. J. P. Toennies

Korreferent: Prof. Dr. K. Winzer

Tag der mündlichen Prüfung: 01.02.2001

Übersicht

In dieser Arbeit wurde die Wechselwirkung von Wasserstoff, Stickstoff und Acetylen mit Ionenkristalloberflächen untersucht, und zwar auf der einen Seite durch Streuung von Wasserstoffstrahlen an sauberen Oberflächen, auf der anderen Seite durch Charakterisierung der Struktur und Dynamik von molekularen Adsorbaten mit elastischer und inelastischer Heliumstreuung.

Durch die Auswertung von Beugungsintensitäten bei der Streuung von normal- H_2 ('n': 75 % ortho $j = 1$ und 25 % para $j = 0$) und para- H_2 ('p': $j = 0$) an den (001)-Oberflächen von LiF, NaCl, KCl und MgO wurde der von KROES und MOWREY vorhergesagte Effekt unterschiedlicher Beugungsintensitäten aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung [1, 2] zwischen dem Quadrupolmoment des Moleküls und dem Gradienten des Oberflächenfeldes erstmals experimentell nachgewiesen. Mit einfachen Modellrechnungen im Rahmen der Eikonalnäherung konnte gezeigt werden, dass dieser Effekt zur Bestimmung der Ionenladung der Oberfläche oder des Streuabstandes geeignet ist, allerdings war eine einfache quantitative Auswertung nicht genau genug.

Helium-Beugungsbilder der Adsorbate n- H_2 , p- H_2 , HD und D_2 auf NaCl sind mit der in der Literatur vorgeschlagenen (1×1) Struktur konsistent [3]. In Flugzeitspektren wurden mehrere gut aufgelöste, dispersionslose Energieüberträge gemessen, die einer parallelen Grundschiwingung (7 meV für p- H_2), anharmonischen Obertönen (12 meV und 17 meV für p- H_2) sowie Doppelanregungen der Grundschiwingung zugeordnet werden. Die Grundschiwingung unterliegt einer Kreuzung mit der Substrat-Rayleighmode, nach der für p- H_2 eine Mode bei 8,5 meV auftritt. Die äußeren Schwingungen von ortho- H_2 -Molekülen haben etwa um 1 meV größere Energien, was wiederum auf die unterschiedliche elektrostatische Wechselwirkung zurückzuführen ist. Die Dynamik von Schichten aus HD und D_2 kann unter Annahme einer für einen harmonischen Oszillator erwarteten Isotopenverschiebung von p- H_2 erklärt werden und bestätigt damit das Bild.

Am Adsorbat H_2 /MgO wurde die Abfolge von

$c(2\times 2)$ - $c(4\times 2)$ - $c(6\times 2)$ Strukturen und anschließende Kondensation der zweiten Lage beobachtet. Entlang der [110] Richtung wurden zwei dispersionslose Moden bei 8,5 und 10,5 meV in der $c(4\times 2)$ Phase gemessen, die einer Schwingung senkrecht und einer parallel zur Oberfläche zugeordnet werden sowie eine dispersive Mode zwischen 2 und 6 meV, die auch einer parallelen Schwingung zugeordnet wird. Die Dynamik der $c(6\times 2)$ Phase ist ähnlich. Die zweite Lage zeigt nur eine dispersionslose Mode bei 5 meV.

Nahe der Monolagenbedeckung des Adsorbates N_2 /MgO konnte neben der in der Literatur vorgeschlagenen ($\sqrt{13} \times \sqrt{13}$) Struktur [4] eine weitere mit ($\sqrt{25} \times \sqrt{25}$)R45 Symmetrie nachgewiesen werden. Für beide werden Strukturvorschläge gegeben, die aus neuen Molekulardynamikrechnungen von SALLABI und JACK [5] resultieren. In Flugzeitspektren sind im Mono- und Submonolagenbereich je nach Bedeckung eine senkrechte Schwingung zwischen 8,5 und 6,7 meV und ein bis zwei Moden kleinerer Energie beobachtbar, die entweder parallelen Schwingungen oder für die Submonolage einer frustrierten Rotation zugeordnet werden könnten.

Weiterhin wurde C_2H_2 auf KCl im Bereich von einer Monolage bis zu 40 Lagen adsorbiert. Sowohl die Beugungsbilder der Monolage als auch der dickeren Schichten entsprechen einer ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45° Symmetrie mit einer Gleitspiegelebene entlang [100], was im Fall der Multischichten der orthorhombischen Modifikation des Acetylenfestkörpers entspricht. Eine Auswertung der selektiven Adsorptions-Resonanzen ergibt für das Wechselwirkungspotential von He-Atomen mit einer Monoschicht eine Topftiefe von etwa 5,5 meV. Mit inelastischer He-Streuung werden für die Monolage vier relativ stark dispersive Adsorbatmoden unterhalb 14 meV gemessen, die parallelen, senkrechten und Neigeschwingungen zugeordnet werden [6]. Dickere Schichten zeigen eine Rayleighmode mit einer Zonenrandenergie von 6 meV und drei weitere, noch nicht zugeordnete Moden.

Abstract

In the present work the interaction of hydrogen, nitrogen and acetylene with the surfaces of ionic crystals has been investigated. These studies use the scattering of molecular hydrogen beams from clean surfaces as well as information on structure and dynamics of molecular adsorbates obtained from elastic and inelastic helium atom scattering.

In the scattering of H_2 from the (001) surfaces of LiF, NaCl, KCl and MgO differences in the diffraction intensities between beams of normal- H_2 ('n': 75 % ortho $j = 1$ und 25 % para $j = 0$) and para- H_2 ('p': $j = 0$) have been observed. This effect can be attributed to the dependence of the electrostatic interaction of the molecular quadrupole moment with the gradient of the surface field on the orientation of the molecule, as predicted by KROES and MOWREY [1, 2]. An analysis in terms of the Eikonal approximation has shown that this effect can be used to measure surface ionic charges or the distance of the turning point of the scattered molecules from the surface. However, the simple approach of the present work is not accurate enough for a quantitative analysis.

Helium diffraction from n- H_2 , p- H_2 , HD and D_2 adsorbed on NaCl is consistent with (1×1) superstructures proposed in the literature [3]. Time-of-flight spectra reveal several well resolved, dispersionless peaks, which can be assigned to a vibration parallel to the surface (7 meV for p- H_2), anharmonic overtones (12 meV and 17 meV for p- H_2) as well as double excitations of the fundamental vibrational mode. The fundamental mode crosses the Rayleigh wave of the substrate producing a new branch at 8.5 meV (for p- H_2). The external vibrational modes of o- H_2 and p- H_2 differ by about 1 meV, which again can be attributed to the different electrostatic interaction with the surface. The dynamics of the monolayers of HD and D_2 can be explained by taking into account the isotope shift of an harmonic oscillator with respect to p- H_2 .

Hydrogen adsorbed on MgO shows the series of c(2×2) - c(4×2) - c(6×2) structures as the coverage is increased followed by condensation of the second layer. Along the [110] direction two

dispersionless modes have been measured for the c(4×2) phase at 8.5 and 10.5 meV, which are assigned to modes parallel and perpendicular to the surface, as well as a dispersive mode between 2 and 6 meV, which is assigned to a second parallel vibration. The dynamics of the c(6×2) phase is similar. The second layer reveals only one dispersionless mode at around 5 meV.

For N_2 adsorbed MgO the ($\sqrt{13} \times \sqrt{13}$) structure reported in literature [4] as well as a new phase with ($\sqrt{25} \times \sqrt{25}$) symmetry have been detected close to the monolayer coverage. Proposals for the structures are given which result from molecular dynamics simulations by SALLABI and JACK [5]. Time-of-flight spectra at monolayer and submonolayer coverage show perpendicular modes between 8.5 and 6.7 meV and one or two modes at lower energy, which may be assigned to parallel vibrations, or at submonolayer coverage, to a frustrated rotation.

Acetylene adsorbed on KCl has been investigated between monolayer coverage and 40 layers. From diffraction measurements a ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45° symmetry has been determined for the monolayer as well as for thicker layers. For the multilayers this symmetry corresponds to the orthorhombic modification of bulk acetylene. An analysis of selective adsorption resonances results in a well depth of the helium-monolayer interaction potential of 5.5 meV. With inelastic helium atom scattering four rather strongly dispersive modes below 14 meV have been measured, which can be assigned to parallel, perpendicular and see-saw modes [6]. Thicker layers display a Rayleigh mode with an energy of 6 meV at the zone boundary and three additional modes, which have not been assigned yet.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	9
2. Theoretische Grundlagen	11
2.1 Einleitung	11
2.2 Kinematik	11
2.3 Molekül-Oberflächen-Wechselwirkungspotentiale	16
2.3.1 Modellpotentiale	16
2.3.2 Realistische Molekül-Oberflächen-Wechselwirkungspotentiale . .	20
2.3.3 Potentialberechnungen und Gitterdynamik für Monoschichten .	24
2.4 Berechnung von elastischen Beugungsintensitäten	25
2.4.1 Close-Coupling	25
2.4.2 Wellenpaketrechnungen und Close-Coupling-Wave-Packet	26
2.4.3 Die Eikonalnäherung	27
2.4.4 Debye-Waller-Faktor und Beeby-Korrektur	29
2.5 Berechnung von Intensitäten in der inelastischen Streuung	31
2.5.1 Allgemeiner Ansatz und Distorted Wave Born Approximation .	31
2.5.2 Ein semiklassisches Modell zur Berechnung von Intensitäten in Flugzeitspektren	32
2.6 Die Bestimmung von Adsorptionsenergien	34
2.6.1 Desorptionstemperaturen	34
2.6.2 Thermodynamisches Gleichgewicht	34
3. Experiment	37
3.1 Düsenstrahlen und Strahlbedingungen	37
3.2 Heliumstreuung	39
3.2.1 Messmethoden	39
3.2.2 Apparativer Aufbau	40
3.3 Weitere Verarbeitung der Messdaten	49
3.3.1 Das Kreuzkorrelations- oder pseudo-random-chopping-Verfahren	49

3.3.2	Transformation von Flugzeitspektren	51
3.3.3	Transformation von Winkelverteilungen	51
4.	Wasserstoffstreuung	53
4.1	Einleitung	53
4.1.1	Die Kernspinisomerie des Wasserstoff	53
4.1.2	Das System H ₂ /LiF	54
4.2	Der Effekt der elektrostatischen Wechselwirkung	55
4.3	Die verwendeten Kristalle	58
4.3.1	Allgemeine Eigenschaften	58
4.3.2	Rekonstruktionen	60
4.4	Wasserstoffstreuung an LiF, NaCl, KCl und MgO	63
4.4.1	Experimentelle Details	63
4.4.2	Strahlbedingungen der Wasserstoffstrahlen	64
4.4.3	Beugung an LiF	65
4.4.4	Experimente an NaCl, KCl und MgO	72
4.4.5	Experimentelle Fehler bei der Messung von Intensitäten	83
4.4.6	Vergleiche und einfache Modellrechnungen	88
4.5	Zusammenfassung und Ausblick	94
4.6	Anhang - Inelastische Streuung von Wasserstoffstrahlen	96
4.6.1	Motivation	96
4.6.2	Test des pseudo-random-chopping-Verfahrens	97
4.6.3	Flugzeitmessungen mit Wasserstoffstrahlen an KCl, NaCl und MgO	98
4.6.4	Diskussion	107
4.6.5	Zusammenfassung der Ergebnisse aus der inelastischen Wasser- stoffstreuung und Ausblick	108
5.	Wasserstoff- und Stickstoffadsorption	111
5.1	Einleitung	111
5.1.1	Bisherige Ergebnisse am System Wasserstoff/NaCl	112
5.1.2	Bisherige Ergebnisse an den Systemen Wasserstoff/MgO und Wasserstoff/Graphit	114
5.2	Experimentelle Details	117
5.2.1	Änderungen am Aufbau des Kryostaten	117
5.2.2	Präparation der Adsorbate	122
5.3	Die heliumstrahlinduzierte Desorption	123
5.4	Wasserstoff/NaCl	126
5.4.1	Die Qualität der unter Argonatmosphäre gespaltenen Fläche	126

5.4.2	Adsorptionsverhalten und Struktur	130
5.4.3	Dynamik	137
5.4.4	Zusammenfassung der Ergebnisse zum System Wasserstoff/NaCl	164
5.5	Wasserstoff/MgO	166
5.5.1	Adsorptionsverhalten und Struktur	166
5.5.2	Dynamik	175
5.5.3	Diskussion der Flugzeitspektren und Vergleich zu Wasserstoff/NaCl	188
5.5.4	Zweite Lage	192
5.5.5	Zusammenfassung der Ergebnisse zum System Wasserstoff/MgO	198
5.6	Stickstoff/MgO	200
5.6.1	Motivation	200
5.6.2	Adsorptionsverhalten und Struktur	202
5.6.3	Dynamik	208
5.6.4	Zusammenfassung der Ergebnisse zum System Stickstoff/MgO	212
5.7	Vergleichende Betrachtung der Ergebnisse des gesamten Kapitels und Ausblick	214
6.	Acetylenadsorption	217
6.1	Einleitung	217
6.2	Das Substrat KCl	219
6.3	Die Acetylen-Monoschicht	226
6.3.1	Präparation und Struktur	226
6.3.2	Dynamik	237
6.3.3	Zusammenfassung der Ergebnisse für die Monoschicht	244
6.4	Multischichten	245
6.4.1	Präparation und Struktur	245
6.4.2	Dynamik	252
6.4.3	Zusammenfassung der Messungen an Multischichten	257
6.5	Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse des gesamten Kapitels und Ausblick	258
6.6	Anhang - Das System CO ₂ /KCl	260
6.6.1	Einleitung	260
6.6.2	Adsorptionskurven	260
6.6.3	Adsorbatsymmetrien	260
6.6.4	Vergleich mit Infrarotmessungen von HUSTEDT und Zusammen- fassung CO ₂ /KCl	263
7.	Zusammenfassung	267

1. Einleitung

Viele einfache Oberflächen sind inzwischen mit einer großen Anzahl von Methoden so gut untersucht, dass sich das Interesse in vielen Arbeitsgruppen zu komplizierteren und technisch oder atmosphärisch relevanten Systemen hin verlagert. Beispiele hierfür sind sowohl die steigende Zahl von Untersuchungen an Clustern auf Oberflächen und strukturierten oder defektreichen Flächen, denen eine besondere Bedeutung in der Katalyse zukommt, als auch der Übergang von den Modellsystemen, wie den Alkalihalogeniden, zu stöchiometrisch anspruchsvolleren oder gemischtvalenten Verbindungen, wie in [7, 8, 9, 10, 11]

Gerade auf dem Gebiet der Ionenkristalle sind allerdings noch viele Fragen offen, weil die Tatsache, dass es sich um elektrisch nicht leitende Verbindungen handelt, die Wahl der Untersuchungsmethoden stark einschränkt. Andererseits haben sie in der Natur sowohl auf der Erde als auch in der Atmosphäre eine große Bedeutung, siehe zum Beispiel [12, 13].

Unter realen Bedingungen findet man nur selten saubere Oberflächen, sondern hat die Wechselwirkung der Festkörperoberfläche vor allem mit Gasen zu berücksichtigen. Von experimenteller Seite gibt es zwei grundlegende Ansätze, die Gas-Oberflächenwechselwirkung zu untersuchen: (1) die Streuung von Molekularstrahlen an Oberflächen [14, 16] und (2) die Physisorption von Molekülen [15, 17, 18]. Schon in den ersten Molekularstrahlexperimenten von ESTERMANN und STERN [19, 20, 21], die mit anderer Zielrichtung, nämlich der Bestätigung des Welle-Teilchen-Dualismus, begonnen worden waren, zeigte sich, dass in den Ergebnissen mehr Informationen als die gesuchte enthalten waren. Das Phänomen, dass in den Beugungspeaks, die aufgrund der Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung der Strahlteilchen breit waren, scharfe Minima beobachtet wurden, wurde später von LENNARD-JOHNES und DEVONSHIRE [22] als selektive Adsorption gedeutet und zur Bestimmung der Niveaus des lateral gemittelten Gas-Oberflächen-Wechselwirkungspotentials genutzt. Das Verständnis resonanter Streumechanismen hat zwar beträchtlich zugenommen [23, 24], doch ist eine praktische Nutzung dieser Messungen dadurch erschwert, dass die genaue Kenntnis des Wechselwirkungspotentials zur Zuordnung und vollständigen Auswertung erforderlich ist. Auf einfachere Weise als die resonante bietet die direkte Streuung eine

Vielzahl von Informationen, die letztlich auf das Wechselwirkungspotential zurückzuführen sind, wie beispielsweise die Auswertung von Streuintensitäten. Die direkteste und wichtigste Information sind allerdings die allein aus kinematischen Überlegungen zugänglichen Energie- und Parallelimpulsüberträge auf die Oberfläche. Wegen der im Vergleich mit anderen Molekularstrahlen geringen Geschwindigkeitsbreite von Heliumatomstrahlen von unter 1 %, der kleinen Masse und der nur schwachen Helium-Oberflächenwechselwirkung hat die Streuung von Helium eine herausragende Rolle für die Charakterisierung von Oberflächen [14, 15].

Die Wechselwirkung von Wasserstoff, dem leichtesten aller Moleküle, mit Isolatoroberflächen ist für einige Fälle zwar sehr gut untersucht, stellt aber immer noch ein interessantes und kompliziertes Gebiet dar [25]. Erst in letzter Zeit hat eine Verbesserung der theoretischen Beschreibung die Erklärung oder Vorhersage verschiedener Quanteneffekte zugelassen, wozu die Einflüsse des Zustands des Moleküls oder seiner hohen Nullpunktenergie auf messbare Eigenschaften des Systems gehören. Außerdem bieten Experimente unter Verwendung der Kernspinnisomere, also ortho- und para-Formen, beziehungsweise der verschiedenen Isotopomere H_2 , HD und D_2 mit deutlich unterschiedlichen Massen weitreichende Vergleichsmöglichkeiten. Eine weitere Zielrichtung der Untersuchungen an Wasserstoffadsorbaten war zumindest vor einigen Jahren, ein System zu finden, das wie He/Graphit eine kalte Quantenflüssigkeit darstellt, die den Bedingungen für Superfluidität nahekommen könnte. Auch wenn sich gezeigt hat, dass die Reduktion der Dimensionalität auf eine zweidimensionale Adsorbatschicht nicht ausreicht, um eine Unterkühlung der Flüssigkeit unter den berechneten λ -Punkt zu erreichen, bleibt dennoch die Frage offen, inwieweit eine Wasserstoffschicht die Eigenschaften einer (normalen) Flüssigkeit hat.

In dieser Arbeit werden nach einer kurzen Zusammenfassung der theoretischen und experimentellen Grundlagen Experimente zur Streuung von ortho- und para-Wasserstoff an LiF, NaCl, KCl und MgO vorgestellt, in denen im Wesentlichen die Abhängigkeit des H_2 -Oberflächen-Wechselwirkungspotentials vom Rotationszustand $j = 1$ oder $j = 0$ des Moleküls untersucht wird. Im nächsten Kapitel werden Messungen mit der Technik der Heliumstreuung an den Adsorbaten Wasserstoff auf NaCl und MgO besprochen, die ebenfalls Rückschlüsse auf den im vorhergehenden Kapitel untersuchten Effekt ermöglichen, aber vor allem Informationen über die Eigenschaften dieser Adsorbate bieten. Abschließend werden Experimente am Adsorbatsystem Acetylen auf KCl vorgestellt, die in Weiterführung von Messungen an Acetylen auf NaCl zum Verständnis der Dynamik von molekularen Mono- und Multischichten beitragen sollen.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Einleitung

Da ausführliche Beschreibungen in mehreren Vorgängerarbeiten und Übersichtsartikeln zu finden sind, zum Beispiel [26, 27, 28, 29, 30], soll hier nur auf die für den Vergleich mit Rechnungen an den vorgestellten Systemen oder für eigene Modellrechnungen nötigen Ansätze und Methoden eingegangen werden.

In diesem Kapitel sollen zunächst die Streugeometrie und die für die Auswertung der Experimente nötigen kinematischen Beziehungen eingeführt werden. Darauf folgt eine Diskussion der Potentiale, die die Molekül-Oberflächenwechselwirkung beschreiben. Dabei werden zuerst einfache Modellpotentiale behandelt, im Weiteren dann mit ab-initio-Methoden berechnete Potentiale der Gruppen KROES und GIRARDET. Anschließend wird die Methode vorgestellt, mit der GIRARDET ET AL. die Wechselwirkung und Dynamik in Adsorbatmonoschichten behandeln.

Beugungsintensitäten können einerseits unter Annahme eines harte-Wand-Potentials mit der Eikonalnäherung berechnet werden, oder mit Hilfe des vollständigen Wechselwirkungspotentials im Rahmen des zeitunabhängigen Close-Coupling Formalismus oder mit zeitabhängigen Wellenpaketrechnungen.

Die Auswertung der Intensitäten der Energieverlustpeaks in Flugzeitspektren am System H_2/NaCl wird in dieser Arbeit nach einem semiklassischen Modell von MANSON durchgeführt, dessen Vorstellung den Kern des Abschnitts über Intensitäten in der inelastischen Streuung bildet.

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels werden zwei Näherungen beschrieben, die zur Bestimmung von Adsorptionsenergien verwendet wurden.

2.2 Kinematik

Durch die Stoßkinematik ist für die elastische Heliumstreuung der Winkel, unter dem ein bestimmter Beugungspeak auftritt, festgelegt und für die inelastische Heliumstreuung der Parallelimpulsübertrag zu einem gemessenen Einzelphononen-Energieverlust-

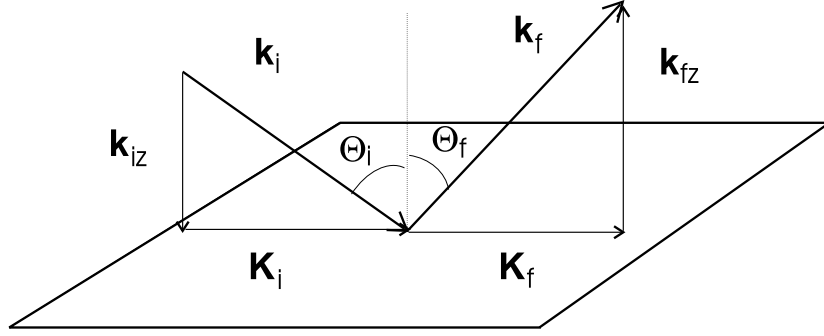


Abbildung 2.1: Die in-plane Streugeometrie.

peak. Die Kinematik erlaubt allerdings keine Aussagen über Streuintensitäten. Im Folgenden werden jeweils große Buchstaben für die Projektionen eines Vektors auf die Oberfläche und kleine Buchstaben für dreidimensionale Vektoren verwendet, sowie die in Abbildung 2.1 gezeigten Definitionen von Richtungen und Winkeln. Der reale Gittervektor \mathbf{R} und der reziproke Gittervektor \mathbf{G} sind im zweidimensionalen Fall gegeben durch:

$$\mathbf{R} = m \cdot \mathbf{a}_{real} + n \cdot \mathbf{b}_{real} \quad (2.1)$$

$$\mathbf{G} = m \cdot \mathbf{a} + n \cdot \mathbf{b} \quad (2.2)$$

mit den reziproken Basisvektoren (\mathbf{a}, \mathbf{b}) , die mit denen des Realraums $(\mathbf{a}_{real}, \mathbf{b}_{real})$ über folgende Beziehungen verknüpft sind:

$$\mathbf{a} = 2\pi \left(\frac{\mathbf{b}_{real} \times \mathbf{n}}{\mathbf{a}_{real} \cdot (\mathbf{b}_{real} \times \mathbf{n})} \right) \quad (2.3)$$

$$\mathbf{b} = 2\pi \left(\frac{\mathbf{n} \times \mathbf{a}_{real}}{\mathbf{b}_{real} \cdot (\mathbf{n} \times \mathbf{a}_{real})} \right), \quad (2.4)$$

wobei \mathbf{n} ein senkrecht zur Oberfläche orientierter Vektor ist.

Bei einem Streuprozess an einer Oberfläche geht die dreidimensionale Bragg-Bedingung - dass der Impulsübertrag einem reziproken Gittervektor entsprechen muss - in einen Erhaltungssatz für den Impuls parallel zur Oberfläche über, den sogenannte Quasiimpuls. In den folgenden Gleichungen wird zur Vereinfachung nur Streuung innerhalb der Einfallsebene beschrieben entlang der Kristallrichtung, die den Gittervektor \mathbf{G}_{mn} enthält, sodass der Azimutwinkel des Kristalls ϕ nicht berücksichtigt werden muss. Die Quasiimpuls- und Energieerhaltung erlauben folgende elastische Prozesse:

$$\Delta \mathbf{K} = (k_f \cdot \sin \theta_f - k_i \cdot \sin \theta_i) \cdot \mathbf{e}_{par} = \mathbf{G}_{mn} \quad (2.5)$$

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}_f^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}_i^2 = 0 \quad (2.6)$$

mit dem Einheitsvektor \mathbf{e}_{par} in Streurichtung und parallel zur Oberfläche. Im Fall von Molekülen sind außerdem rotationsinelastische Prozesse möglich [31]. Rotationsinelastische Beugung bedeutet die Umwandlung von Translationsenergie des Moleküls in Rotationsenergie, was in Bezug auf den Austausch zwischen Atom und Oberfläche ein elastischer Prozess ist. Aufgrund des um die Rotationsenergie verminderten Ausfallwellenvektors treten die Peaks bei durch die folgende Gleichung definierten Winkeln zwischen den vollkommen elastischen Beugungsmaxima auf:

$$\Delta \mathbf{K} = (k_f \cdot \sin \theta_f - k_i \cdot \sin \theta_i) \cdot \mathbf{e}_{par} = \mathbf{G}_{mn} \quad (2.7)$$

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}_f^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}_i^2 = \Delta E_{rot} . \quad (2.8)$$

Schließlich gelten für Atome oder Moleküle, die Energie und Impuls mit *einem* Phonon austauschen, also inelastisch gestreut werden, folgende Erhaltungssätze:

$$\Delta \mathbf{K} = (k_f \cdot \sin \theta_f - k_i \cdot \sin \theta_i) \cdot \mathbf{e}_{par} = \mathbf{G}_{mn} + \mathbf{Q} \quad (2.9)$$

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}_f^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}_i^2 = \pm \hbar \omega \quad (2.10)$$

für An- oder Abregung eines Phonons mit dem Wellenvektor \mathbf{Q} und der Phononenenergie $\hbar \omega$. Das Bezugssystem ist im Folgenden jeweils das Streuteilchen, so dass $+\hbar \omega$ einer Phononenanregung, $-\hbar \omega$ einer -abregung, $+\mathbf{Q}$ einem Phonon in Vorwärtsrichtung und $-\mathbf{Q}$ einem Phonon in Rückwärtsrichtung entsprechen. Kombiniert man Energie- und Impulserhaltung, erhält man eine Beziehung, die sogenannte Scankurve, die einem gemessenen Energieverlust einen bestimmten Parallelimpulsübertrag zuordnet. Der Impuls des gemessenen Phonons ist dabei bis auf den eventuellen Beitrag eines reziproken Gittervektor \mathbf{G} zum Parallelimpulsübertrag bestimmt, also $\Delta \mathbf{K} = \mathbf{G}_{mn} + \mathbf{Q}$. Die Scankurve hat die Form:

$$\frac{\hbar \omega}{E_i} = \frac{\sin^2(\theta_i)}{\sin^2(\theta_f)} \left(\frac{\Delta K}{K_i} + 1 \right)^2 - 1 . \quad (2.11)$$

Weiterhin sind noch selektive Adsorptionsprozesse möglich, die das Einfangen des gestreuten Atoms (Moleküls) in einen Bindungszustand des lateral gemittelten Atom-(Molekül-)Oberflächen-Wechselwirkungspotentials beinhalten. Das eingefangene Teilchen bewegt sich mit einer Translationsenergie parallel zur Oberfläche, die, solange es nicht aus diesem Zustand herausgestreut wird, um die gewonnene Bindungsenergie vergrößert ist. Es gilt für die Energieerhaltung bei Hineinstreuen des Teilchens in einen Bindungszustand der Energie $-|\epsilon_n|$:

$$\frac{\hbar^2}{2m} ((\mathbf{K}_i + \mathbf{G}_{\parallel})^2 + \mathbf{G}_{\perp}^2) = E_i + |\epsilon_n| . \quad (2.12)$$

mit den reziproken Gittervektoren G_{\parallel} und G_{\perp} parallel und senkrecht zur Azimutrichtung, in der das Streuteilchen einfällt. Findet das Herausstreuen des Teilchens aus dem gebundenen Zustand auch durch einen elastischen Beugungsprozess statt (SAR = selective adsorption resonance oder DMR: diffraction mediated resonances), ist eine Änderung der Intensitäten der Beugungspeaks aufgrund der Interferenz zwischen den Wellen in direkten und resonanten Kanälen zu erwarten, die allerdings meist nicht ausgewertet werden kann. Dazu wäre eine genaue Voraussage der zu erwartenden Intensitäten erforderlich.

Findet das Herausstreuen allerdings durch einen inelastischen Prozess statt, (PASDR = phonon assisted selective desorption resonance), treten in Winkelverteilungen zusätzliche Maxima auf, die aufgrund ihrer Einfallbedingung mit Hilfe der Gleichung 2.12 identifiziert werden können. Der umgekehrte Prozess, ein Hineinstreuen unter Beteiligung eines Phonons ($Q, \hbar\omega$), (PASAR = phonon assisted selective adsorption resonance) wird beschrieben durch:

$$\frac{\hbar^2}{2m}((\mathbf{K}_i + \mathbf{G}_{\parallel} + \mathbf{Q})^2 + \mathbf{G}_{\perp}^2) = E_i + |\epsilon_n| \pm \hbar\omega . \quad (2.13)$$

Um die Kurven im $\Delta E \rightarrow \Delta K$ -Diagramm zu berechnen, auf denen phononenassistierte selektive Adsorptionsprozesse zu erwarten sind, wird Gleichung 2.13 nach $\hbar\omega$ aufgelöst und mit der ebenfalls nach $\hbar\omega$ umgestellten Form der Scankurve 2.11 gleichgesetzt. Eine Auswertung solcher Resonanzen ist schwieriger als im vorangehenden Fall, weil nicht nur Oberflächenphononen, sondern auch Volumenphononen mit relativ großer Zustandsdichte an der Oberfläche beteiligt sein können. Abschließend soll nur noch erwähnt werden, dass auch ein Hinein- beziehungsweise Herausstreuen des Teilchens durch inkohärente Streuung an einem Defekt verbunden mit einem elastischen Beugungsprozess beim Heraus- bzw. Hereinstreuen beobachtet wurde [32]. Prinzipiell sind alle Kombinationen aus den elastischen, phononenvermittelten und defektvermittelten Ein- und Ausgangskanälen möglich, aber unter Umständen aus Intensitätsgründen nicht messbar.

Handelt es sich bei den einfallenden Teilchen um Moleküle, sind zusätzlich selektive Adsorptionsresonanzen unter An- oder Abregung einer Rotation möglich. Der einfachste Fall, ohne Phononenbeteiligung, heißt Rotations-Feshbachresonanz [33, 34] und wird analog zu Gleichung 2.12 beschrieben durch:

$$\frac{\hbar^2}{2m}((\mathbf{K}_i + \mathbf{G}_{\parallel})^2 + \mathbf{G}_{\perp}^2) = E_i + |\epsilon_n| + \Delta E_{rot} . \quad (2.14)$$

Fokussierungseffekte, die ebenfalls zusätzliche Maxima in Winkelverteilungen hervorrufen können, sind Kinematische Fokussierung (KF) oder inelastische Fokussierung (IF). Erstere tritt auf, wenn Scankurve und Dispersionskurve des gemessenen Phonons

tangential verlaufen und führt zu einer Singularität des Reflexionskoeffizienten. Das heißt, es wird in einem bestimmten Winkelbereich ein so grosser Anteil der Heliumatome in inelastischen Prozessen gestreut, sodass dort meist ein Maximum in der Winkelverteilung zu erkennen ist. Inelastische Fokussierung dagegen tritt bei bestimmten Einfallbedingungen auf, nämlich dann, wenn sich die Scankurven für verschiedene Energien in einem Punkt bündeln, also wenn die Energieunschärfe des Strahls keine Rolle spielt und damit der Ausfallwinkelbereich schärfer wird. Diese beiden Fokussierungseffekte fallen besonders bei Molekularstrahlen mit einer Energieauflösung, die schlechter als in Heliumstrahlen ist, auf, beispielsweise Wasserstoffstrahlen. Eine ausführliche Zusammenfassung resonanter Effekte findet man in [32, 24, 23].

2.3 Molekül-Oberflächen-Wechselwirkungspotentiale

Für die hier vorgestellten Experimente ist die Kenntnis des Wechselwirkungspotentials eines Moleküls oder eines Heliumatoms mit der Ionenkristalloberfläche in doppelter Hinsicht von Bedeutung. Einerseits beruht darauf die Interpretation der Heliumstreuung, sofern sie über die rein kinematischen Beziehungen, die im vorherigen Abschnitt eingeführt wurden, hinausgehen soll. Andererseits wurde die Adsorption von Molekülen untersucht, die zumindest im Fall vernachlässigbarer lateraler Wechselwirkungen von denselben Kräften diktiert ist. Es werden zunächst einige einfache Modellpotentiale vorgestellt, die zum Teil in dieser Arbeit verwendet wurden, und anschließend soll am Beispiel der ab-initio-Potentialfläche für das System H_2/LiF von KROES und MOWREY skizziert werden, aus welchen Termen eine sehr viel realistischere Beschreibung der Wechselwirkungen zusammengesetzt werden kann.

Die im nächsten Abschnitt diskutierten Modellpotentiale, die auch als lateral gemittelte Potentiale bezeichnet werden, vernachlässigen die Korrugation der Oberfläche. Sie kann im einfachsten Fall durch Addition eines (exponentiellen) Korrugationsterms mit der Periodizität der Oberfläche berücksichtigt werden, wie es von LENNARD-JONES und DEVONSHIRE [36, 35] vorgeschlagen wurde. Allgemeiner betrachtet entspricht dieser Ansatz einer Fourierentwicklung des Potentials, siehe Gleichung 2.44, und einem Abbruch nach deren zweitem Term. Im Gegensatz dazu modulieren ARMAND und MANSON direkt den repulsiven Term eines Morsepotentials [37, 38]. Dieses Bild wird im Abschnitt über das Morsepotential angewandt werden. In einem harte-Wand-Modell wird der Begriff der Korrugation von einer energetischen in eine geometrische Korrugation umgedeutet, das heisst, man betrachtet nicht mehr die Differenz in potentieller Energie zwischen zwei definierten Stellen auf der Oberfläche, sondern den Höhenunterschied der Umkehrpunkte. Strenggenommen sind beide Betrachtungen nicht äquivalent, weil es sich im ersten Fall um Differenzen im Bereich negativer Energien handelt, also Unterschiede in Bindungsenergien über verschiedenen Stellen der Oberfläche. Die Umkehrpunkte liegen jedoch im Bereich positiver Energien, in dem, im Gegensatz zum vorhergehenden Fall, fast nur noch der repulsive Teil des Potentials einen Einfluss hat.

2.3.1 Modellpotentiale

In den Auswertungen im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene, einfache Modellpotentiale verwandt. Ihre Auswahl erfolgte in einigen Fällen aus Gründen der Praktikabilität, wenn zum Beispiel eine Bestimmung der Bindungsenergieniveaus oder des Korrugationsparameters für ein harte-Wand-Modell nötig war, in anderen Fällen aufgrund der Tatsache, dass ihre Form in verschiedenen Abstandsbereichen sich einem

realistischen Potential mehr oder weniger annähert.

Harte-Wand-Modell

In einem harte-Wand-Modell wird der Wert des Potentials, an dem gestreut wird, am Umkehrpunkt als unendlich und sonst als null angenommen. Die geometrische Form der Oberfläche ist durch eine Fläche gegeben, auf der die Umkehrpunkte des Streusystems liegen. Sie wird durch eine Korrugationsfunktion $\xi(x, y)$ festgelegt. Für $\xi(x, y)$ und das Potential $V(z)$ gilt:

$$V(z) = \begin{cases} \infty & \text{für } z < \xi(x, y) \\ 0 & \text{für } z \geq \xi(x, y) \end{cases} . \quad (2.15)$$

Ein Beispiel einer solchen Korrugationsfunktion ist in Gleichung 2.51 angegeben. Für verschiedene Zwecke sind auch gemischte Modelle konstruiert worden [39, 35], die den repulsiven Teil als harte Wand beschreiben und einen attraktiven Term hinzufügen, auf die aber nicht weiter eingegangen werden soll.

Born-Mayer-Potential

Die repulsive Wechselwirkung wird sehr gut vom Born-Mayer Potential [40] wiedergegeben:

$$V_{rep}(z) = A \exp(-b(z - z_0)) \quad (2.16)$$

mit dem Molekül-Oberflächenabstand $z - z_0$, der Potentialtiefe A und dem Born-Mayer-Parameter b . Physikalisch resultiert diese Wechselwirkung aus der durch das Pauli-Prinzip bedingten Abstoßung überlappender Orbitale.

Morse-Potential

Das Morse Potential ist eines der vier vollständigen, also attraktive und repulsive Wechselwirkung enthaltenden Modellen für das lateral gemittelte Potential, die hier erwähnt werden sollen. Es hat die Form:

$$V(z) = D [\exp(-2b(z - z_0)) - 2 \cdot \exp(-b(z - z_0))] \quad (2.17)$$

mit der Topftiefe D und dem Parameter b , der dieselbe Bedeutung wie beim Born-Mayer-Potential hat.

Das Morsepotential hatte für diese Arbeit einerseits den Vorteil, dass eine analytische Gleichung vorliegt, die eine exakte Bestimmung der Bindungsenergieniveaus zulässt:

$$\epsilon_n = -D \left(1 - \frac{b\hbar}{\sqrt{2mD}} \cdot \left(n + \frac{1}{2} \right) \right)^2 , \quad (2.18)$$

wobei n die Quantenzahl des Zustands und m die Masse des Streuteilchens bedeuten. Der zweite Vorteil war, dass es einen Zusammenhang zwischen dem ersten Fourierkoeffizienten des Morsepotentials und dem Korrugationsparameter eines harte-Wand-Modells gibt [39], so dass ein Übergang zwischen beiden Modellen gemacht werden kann. Die Fourierkoeffizienten sind gegeben durch:

$$v_{\mathbf{G}}(z) = \beta_{\mathbf{G}} D \exp(2b(z - z_0)) \quad (2.19)$$

mit dem energieabhängigen Korrugationsparameter des Morsepotentials β . Die doppelte harte-Wand-Korrugationsamplitude ξ_0 (siehe Gleichung 2.51) wird für eine bestimmte Einfallsenergie E_i , mit der auch der Umkehrpunkt des Streuteilchens z_u festgelegt ist, dargestellt durch:

$$2\xi_0 = (V(z_u) + 2v_{10}(z_u)) - (V(z_u) - 2v_{10}(z_u)) , \quad (2.20)$$

woraus nach einigen Umformungen folgt:

$$\begin{aligned} \xi_0 = & \frac{1}{2b} \cdot \ln \left(\frac{1}{1-4\beta} + \sqrt{\left(\frac{1}{1-4\beta}\right)^2 + \frac{E_i}{(1-4\beta)D}} \right) \\ & - \frac{1}{2b} \cdot \ln \left(\frac{1}{1+4\beta} + \sqrt{\left(\frac{1}{1+4\beta}\right)^2 + \frac{E_i}{(1+4\beta)D}} \right) . \end{aligned} \quad (2.21)$$

Lennard-Jones- und 9-3-Potential

Das Lennard-Jones-Potential

$$V(r) = 4D \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (2.22)$$

mit der Topftiefe D und dem Lennard-Jones-Parameter σ ist ein verbreitetes Modell für die Wechselwirkung zweier Atome oder Moleküle in der Gasphase, wobei r den Abstand der Wechselwirkungspartner angibt. Es beschreibt die r^{-6} -Abhängigkeit der aus der Wechselwirkung beiderseits induzierter Dipolmomente resultierenden Anziehung und mit dem r^{-12} -Term in etwas unrealistischerer Weise als das Born-Mayer-Potential die Abstoßung aufgrund eines Überlapps der Orbitale.

Zur Beschreibung von Atom-(oder Molekül-)Oberflächenwechselwirkungen kann man Wechselwirkungen dieser Form über den Halbraum integrieren und erhält das sog. 3-9-Potential [41]:

$$V(z) = 3^{\frac{3}{2}} \frac{D}{2} \left[\left(\frac{\sigma}{(z+z_0)}\right)^9 - \left(\frac{\sigma}{(z+z_0)}\right)^3 \right] \quad (2.23)$$

mit dem Abstand z des Atoms oder Moleküls zur Oberfläche und dem Gleichgewichtsabstand z_0 .

Der repulsive Teil des Potentials ist in den meisten Fällen nicht sehr gut durch den z^{-9} -Ansatz wiedergegeben, aber der Dispersionsterm wird auch bei zusammengesetzten Potentialen oft verwendet, dann in der Form:

$$V_{disp}(z) = -\frac{C_3}{z^3}. \quad (2.24)$$

wobei sich der Dispersionskoeffizient C_3 aus der Polarisierbarkeit des Moleküls berechnen lässt. Dieser Term stimmt damit mit dem ersten einer Serie aus ungeraden Potenzen von z und den entsprechenden Koeffizienten C_3, C_5, C_7, \dots überein, mit der die Dispersionswechselwirkung exakter beschrieben werden kann.

Näherungsweise lassen sich die Bindungszustände dieses Modellpotentials mit einer analytischen Gleichung beschreiben [42, 43]. Es zeigte sich jedoch bei der Auswertung der selektiven Adsorptionsresonanzen in den Systemen He-KCl, He-C₂H₂/KCl und He-C₂H₂, dass eine bessere Beschreibung durch ein Morse- oder p-Potential erreicht werden konnte, weswegen das 3-9-Potential nicht weiter verwendet wurde.

p-Potential

Das p-Potential ist ein sehr flexibles Modell, da es einen freien Parameter in den Exponenten enthält [43]:

$$V(z) = D \left[\left(1 + \frac{\lambda(z - z_0)}{p} \right)^{-2p} - 2 \left(1 + \frac{\lambda(z - z_0)}{p} \right)^{-p} \right] \quad (2.25)$$

mit der Topftiefe D , dem Gleichgewichtsabstand z_0 und den formbestimmenden Parametern λ und p . Nicht nur wegen seiner Flexibilität wurde es in vorangegangenen Untersuchungen von selektiver Adsorption sehr geschätzt, sondern auch, weil auch hier die Bindungszustände analytisch aus den Potentialparametern berechnet werden können nach:

$$\begin{aligned} \epsilon_n &= -D \left[\left(1 + \frac{\delta}{A^2} \right)^{\frac{1}{S}} - \frac{n + \frac{1}{2}}{AS} \right]^S \\ S &= \frac{1}{0,5 - (4p)^{-1}(3 + p^{-1})} \\ A &= \frac{\sqrt{2mD}}{2\hbar\lambda} \\ \delta &= \frac{1 + p^{-1}}{32p} \end{aligned} \quad (2.26)$$

mit der Masse des Streuteilchens m . Diese Gleichung ist zwar nicht exakt, für tiefliegende Bindungszustände allerdings eine gute Näherung. Für sehr hohe Bindungszustände wurde auch eine andere Gleichung hergeleitet [43, 44]; da aber im System He-NaCl [32] für alle mit Gleichung 2.26 berechneten Bindungszustände gute Übereinstimmung mit den Experimenten gefunden wurde, wurde auch hier nur die in Gleichung 2.26 angegebene Form verwendet.

Tang-Toennies-Potential

Für die Wechselwirkung in der Gasphase ist ein sehr geeignetes, aber trotzdem noch einfaches Modellpotential das Tang-Toennies-Potential [45]. Für Systeme aus Edelgasatomen und Metalloberflächen ist von denselben Autoren ein Ansatz verwendet worden, der auf einem Potentialmodell von CHIZMESHYA und ZAREMBA [46] aufbaut, aber zusätzlich eine Dämpfung des Dispersionsterms vorsieht [47].

$$V(z) = V_0(1 + b_1 z) \exp(-b_1 z) - f_{d2}(b_2(z - z_0)) \frac{C_3}{(z - z_0)^3} \quad (2.27)$$

mit einem durch einen z -abhängigen Faktor korrigierten Born-Mayer-Potential für den repulsiven Teil mit den Parametern V_0 und b_1 und einem Dispersionsterm proportional zu z^{-3} . Der Einfluss des attraktiven Teils wird bei kleinen Abständen, wo er innerhalb dieses Potenzansatzes zu stark negativ wird, mit Hilfe der Tang-Toennies-Dämpfungsfunktion f_{d2} vermindert. Die allgemeine Form der Dämpfungsfunktion f_{dn} für die verschiedenen Dispersionsterme, die auch im folgenden Abschnitt benötigt wird, lautet:

$$f_{dn}(R) = 1 - e^{-b_2(z-z_0)} \sum_n \frac{(b_2(z - z_0))^k}{k!} . \quad (2.28)$$

Eine Überlagerung des hier verwandten Repulsivterms mit einem ungedämpften Dispersionsterm ergibt im allgemeinen noch nicht einmal eine Potentialform mit einem Minimum. Die Beziehung zwischen b_1 und b_2 hängt von der genauen Form des Korrekturfaktors des Repulsivterms ab. Im angegebenen Fall gilt:

$$b_2 = b_1 - \frac{b_1}{1 + b_1 z} . \quad (2.29)$$

Verwendet man dagegen einen unkorrigierten Born-Mayer-Term, dann ist $b_1 = b_2$.

2.3.2 Realistische Molekül-Oberflächen-Wechselwirkungspotentiale

Für Ionenkristalloberflächen sind die zuverlässigsten Potentiale sogenannte (semi-)ab-initio-Potentiale, in denen für die einzelnen, relevanten Wechselwirkungen jeweils ein einzelner parametrisierter Term angesetzt wird. Strenggenommen ist nach wie vor die

genaue Form jedes einzelnen Terms ein Modell, zusätzlich bleibt allerdings als Unsicherheit die Qualität der verwendeten Parameter, die zum größten Teil entweder auf gemessene oder meist berechnete Paarpotentiale zurückgehen. Manchmal wird eine Anpassung oder eine geeignete Wahl dieser Parameter durch Vergleich gemessener und berechneter Adsorptionsenergien durchgeführt. Grundsätzlich werden meist drei oder vier verschiedene Wechselwirkungen berücksichtigt, nämlich (a) die kurzreichweitige repulsive Wechselwirkung, (b) die Dispersionswechselwirkung und besonders für Ionenkristalle (c) Terme für die Wechselwirkung zwischen dem Oberflächenfeld bzw. dessen Ableitungen und induzierten und eventuell auch (d) permanenten Momenten des Moleküls. CELLI ET AL. [36] wendeten eine solche Methode zuerst auf He/LiF an, wobei sie die beiden erstgenannten Wechselwirkungen zusammengefasst durch Summation vollständiger Atom-Ion-Paarpotentiale erhielten und einen weiteren Term für die Wechselwirkung induzierter Dipole mit dem Oberflächenfeld ansetzten.

Als Beispiel für ein weiterentwickeltes Potential soll hier das von KROES und MOWREY konstruierte Potential für H₂/LiF vorgestellt werden, weil seine Eigenschaften in Kapitel 4 näher untersucht werden sollen und Ergebnisse aus einer ganz ähnlichen Potentialrechnung von BRIQUEZ, PICAUD und GIRARDET für H₂/NaCl in Kapitel 5 diskutiert werden.

Das H₂/LiF-Potential von KROES und MOWREY [1] besteht aus:

★ einem Term für kurzreichweitige Abstoßung

$$V_{rep}(R, \gamma) = a(\gamma) \exp(-b(\gamma)R) \quad (2.30)$$

mit dem Molekül-Kation-Abstand R , und dem Winkel γ zwischen Molekülachse und Vektor zwischen Molekül und Kation. a und b sind Parameter aus den entsprechenden Li⁺-H₂ und F⁻-H₂ Paarpotentialen;

★ einem Term für die Wechselwirkung zwischen induzierten Dipolen und induzierten Dipolen:

$$V_6(R, \gamma) = -C_6(\gamma)R^{-6}f_{d6}(R) \quad (2.31)$$

mit den C_6 -Koeffizienten, die aus denen für die Einzelsysteme nach der Slater-Kirkwood-Regel berechnet werden, und korrigiert mit der Tang-Toennies-Dämpfungsfunktion, die in Gleichung 2.27 angegeben ist;

★ einem Term für die Wechselwirkung zwischen induzierten Dipolen und induzierten Quadrupolen:

$$V_8(R, \gamma) = -C_8(\gamma)R^{-8}f_{d8}(R); \quad (2.32)$$

★ einem Term für die elektrostatische Quadrupol-Ionen-Wechselwirkung

$$V_{els} = -\Theta \sqrt{\frac{\pi}{30}} \sum_{nm} ' \{A_{nm} \exp(iG(nx + my))\} \quad (2.33)$$

$$\begin{aligned}
 & \cdot \exp(-\gamma_{nm}z) [\exp(i2\xi)Y_{22}(\theta, \phi) \\
 & + \exp(-i2\xi)Y_{2-2}(\theta, \phi) - 2i \exp(i\xi)Y_{21}(\theta, \phi) \\
 & + 2i \exp(-i\xi)Y_{2-1}(\theta, \phi) - \sqrt{6}Y_{20}(\theta, \phi)], \\
 \gamma_{nm} & = G\sqrt{n^2 + m^2}, \\
 A_{nm} & = \frac{|e| G^2}{2\pi} \frac{1 - \exp(-\gamma_{nm}a_l/\sqrt{2})}{1 - \exp(-\gamma_{nm}\sqrt{2}a_l)} \gamma_{nm} (1 - (-1)^{n+m}), \\
 \exp(i\xi) & = \frac{n - im}{\sqrt{n^2 + m^2}}
 \end{aligned}$$

mit dem Quadrupolmoment des Wasserstoffmoleküls $\Theta = 0,4568$ a.u. ($2,05 \cdot 10^{-40} \text{Cm}^2$) und dem Betrag der Ladung eines Elektrons $|e| = 1$ a.u. ($1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$), die Summation soll $n = m = 0$ ausschließen, was mit dem Apostroph nach dem Summenzeichen angegeben werden soll, und der Oberflächengitterkonstante a_l ; die Ionen werden hierbei als Punktladungen beschrieben; eine genauere Diskussion dieses Terms wird in Kapitel 4 folgen;

★ einem Term für die Ionen-induzierte Dipol-Wechselwirkung

$$V_{ind}(x, y, z, \theta, \phi) = -\frac{1}{2} \sum_{ij} F_i F_j \alpha_{ij}, \quad (2.34)$$

die Summen sollen für i, j jeweils über die Koordinaten x, y, z ausgeführt werden, die α_{ij} werden aus dem Anteil der Polarisierbarkeit senkrecht und parallel zur Molekülachse berechnet und die $F_{i,j}$ aus den Komponenten der Ableitungen des elektrostatischen Potentials Φ erhalten:

$$\Phi = \sum'_{nm} \Phi_{nm} = \sum'_{nm} \frac{A_{nm}}{\gamma_{nm}^2} \exp(iG(nx + my)) \exp(-\gamma_{nm}z). \quad (2.35)$$

V_{ind} spaltet in einen isotropen Teil und einen anisotropen auf, der wie V_{els} nach Kugelflächenfunktionen zweiter Ordnung entwickelt wird;

★ einem Term für die langreichweitige Molekül-Oberflächen-Wechselwirkung induzierter Dipole:

$$V_3(z, \theta) = -C_3(\theta) \left(z + \frac{3}{4} \sqrt{2} a_l \right)^{-3}. \quad (2.36)$$

Die anisotropen Terme, womit hier die gemeint sind, die von der Molekülorientierung und damit vom Rotationszustand abhängen, vor allem die Quadrupol-Ionen-Wechselwirkung, wurden außer in der Arbeit von HILL [48] in früheren Potentialen vernachlässigt. Ein Beispiel für ein solches Potential, mit dem KROES und PIJPER auch Vergleichsrechnungen durchgeführt haben, ist das von WOLKEN [49] vorgeschlagene:

$$V(r, \gamma) = V_0(z) + \beta V_1(z) Q(R) (1 + \lambda P_2(\cos \gamma)) \quad (2.37)$$

$$\begin{aligned}
 V_0(z) &= D [\exp(2\alpha(z_0 - z)) - 2 \exp(\alpha(z_0 - z))] \\
 V_1(z) &= D \exp(2\alpha(z_0 - z)) \\
 Q(x, y) &= \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) + \cos\left(\frac{2\pi y}{a}\right).
 \end{aligned}$$

Die Quadrupol-Ionen-Wechselwirkung, Gleichung 2.33, ist langreichweitiger und quantitativ weitaus größer als die anderen anisotropen Terme und wird daher in Kapitel 4 für eine Diskussion des Einflusses der Anisotropie allein herangezogen werden. Hier soll nur gesagt werden, dass die Unterschiede in den Potentialflächen für Wasserstoffmoleküle in verschiedenen Rotationszuständen die Beugungsintensitäten stark beeinflussen und Rotationsübergänge, vor allem solche mit $\Delta j = 0$ und $\Delta m \neq 0$, begünstigen.

Die von BRIQUEZ, PICAUD und GIRARDET konstruierte Potentialfläche für $H_2/NaCl$ enthält bis auf kleine Änderungen in der Form die gleichen Terme, siehe Abschnitt 5.1.1.

Berechnung eines He-Adsorbatpotentials

In Kapitel 6 werden Messungen von selektiver Adsorption an einer Monoschicht C_2H_2/KCl und an 15 Lagen C_2H_2/KCl diskutiert. Zu deren Diskussion wurden lateral gemittelte Wechselwirkungspotentiale für die Monoschicht nach folgendem Ansatz von BRUCH [17] gerechnet:

$$\begin{aligned}
 V(z) &= V_{Schicht}(z) + V_{Substrat}(z) & (2.38) \\
 V_{Schicht}(z) &= \sum_{Lage} V^{paar}(|\mathbf{r}_{He-Mol}|) \\
 &\simeq \frac{1}{F_{EZ}} \int_{EZ} V^{paar}(\sqrt{\mathbf{R}^2 + z_{He-Schicht}^2}) d\mathbf{R} \\
 V_{Substrat}(z) &= -\frac{C_3}{(z_{He-Substrat} - z_{ref})^3}
 \end{aligned}$$

mit den He-Molekül-Paarpotentialen $V^{paar}(\mathbf{r})$, der Fläche der Einheitszelle F_{EZ} und den Helium-Molekül- beziehungsweise Helium-Oberflächenabständen in der üblichen Notation. Das Integral in $V_{Schicht}$ lässt sich analog zu [36] für sphärische Paarpotentiale umformen nach:

$$V_{Schicht}(z) = \frac{2\pi}{F_{EZ}} \int_z^\infty R V^{paar}(\sqrt{\mathbf{R}^2 + z_{He-Schicht}^2}) dR. \quad (2.39)$$

Der Referenzabstand z_{ref} für die van-der Waals-Wechselwirkung in $V_{Substrat}$ kann verschieden gewählt werden, bei Metallen muß er zur Berücksichtigung induzierter Wechselwirkung eingeführt werden. Auch für Ionenkristalle werden manchmal Werte von etwa der Hälfte der Substratgitterkonstante gewählt.

Für die Multilagen wurden 15 Schichten entsprechend $V_{Schicht}(z)$ nach Gleichung 2.38 ohne den Dispersionsterm für die Helium-KCl-Wechselwirkung für die entsprechenden Abstände berechnet und summiert. Eine Diskussion der Genauigkeit des Ansatzes wird in Kapitel 6 durchgeführt.

2.3.3 Potentialberechnungen und Gitterdynamik für Monoschichten

Die Untersuchungen am System C_2H_2/KCl wurden in Zusammenarbeit mit PICAUD in der Gruppe von GIRARDET durchgeführt. Daher soll hier kurz auf deren Methode eingegangen werden, Struktur und Dynamik von Monoschichten auf Ionenkristallen zu berechnen. Für das Adsorbatwechselwirkungspotential sind die Ansätze ähnlich wie die im vorangehenden Abschnitt beschriebenen, es müssen allerdings zusätzlich laterale Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen berücksichtigt werden.

Das Wechselwirkungspotential des Adsorbatsystems wird zusammengesetzt aus:

$$V = \sum_i \left[V_{MS}(\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\Omega}_i) + \sum_{j \neq i} V_{MM}(\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\Omega}_i, \mathbf{r}_j, \boldsymbol{\Omega}_j) \right]. \quad (2.40)$$

\mathbf{r}_i beschreibt dabei die Position und $\boldsymbol{\Omega}_i$ die Orientierung des i -ten Moleküls; V_{MS} sind die Molekül-Substrat-Wechselwirkungen und V_{MM} Molekül-Molekül-Wechselwirkungen. Beide enthalten elektrostatische, induzierte und Dispersions-Repulsions-Wechselwirkungen, die aus Summation über Potentiale von Atom-Ion- oder Punktladung-Multipol-Paaren zusammengesetzt sind.

Zur Berechnung der Dynamik wurde aus dem erhaltenen Potential der Tensor der Kraftkonstanten \mathcal{F} berechnet. Für kleine Auslenkungen um die Ruheposition 0 gilt:

$$V = V(0) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta ls'l's'} \mathcal{F}_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ s & s' \end{pmatrix} u_\alpha \begin{pmatrix} l \\ s \end{pmatrix} u_\beta \begin{pmatrix} l' \\ s' \end{pmatrix} \quad (2.41)$$

mit den Auslenkungen u entlang der Raum- oder Winkelkoordinaten α, β der Teilchen s und s' in der l - oder l' -ten Einheitszelle. Das Potential geht in dieser Form in den Hamilton-Operator ein und man erhält als Lösung der zugehörigen dynamischen Matrix die Schwingungsfrequenzen und Polarisationen. Einzelheiten zu der Rechnung finden sich in [50].

2.4 Berechnung von elastischen Beugungsintensitäten

Die in Abschnitt 2.2 eingeführten Gleichungen können die Lage von Beugungsreflexen vorhersagen, aber nicht ihre Intensitäten. Für deren Berechnung benötigt man Informationen über das Wechselwirkungspotential oder mindestens über die Form der Oberfläche in Rahmen eines harte-Wand-Modells. Es werden drei verschiedene Methoden von verschiedenem Modellcharakter vorgestellt, mit denen Beugungsintensitäten berechnet werden können.

2.4.1 Close-Coupling

Eine Möglichkeit, Beugungsintensitäten eines Streuproblems, also die Quadrate der Streuamplituden zu berechnen, ist, die zeitunabhängige Schrödingergleichung zu lösen. Eine verbreitete Möglichkeit ist der Close-Coupling-Formalismus [39, 51, 52, 53], der bis vor dem Schritt der eigentlichen numerischen Berechnung eine exakte Methode ist. Allerdings hängt die Qualität der Ergebnisse von der Güte des verwendeten Wechselwirkungspotentials ab. Grundlegende Annahmen sind, dass die Oberfläche die eines perfekten, in x - und y -Richtung unendlichen, ungestörten Festkörpers ist und einer Kristallebene entspricht, dass keine inkohärenten Prozesse stattfinden, dass die Masse des einfallenden Teilchens viel kleiner als die des Festkörpers und die Einfallenergie kleiner als die Bindungsenergien im Festkörper sind, dass es keine Wechselwirkungen zwischen den einfallenden Teilchen gibt und, für den hier betrachteten Fall, dass keine inelastischen Prozesse stattfinden. Eine Erweiterung auf inelastische Kanäle findet man in [54, 55].

Ziel ist die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right)\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (2.42)$$

mit der Masse des Streuteilchens m , dem Teilchen-Oberflächen-Wechselwirkungspotential $V(\mathbf{r})$ und der Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{r})$, wobei die Wellenfunktion, die unter den genannten Bedingungen aus ebenen Wellen zusammengesetzt werden kann, nach dem Blochtheorem aufgespalten wird in:

$$\Psi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{K}_i \cdot \mathbf{R}) \cdot u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.43)$$

und aufgrund der Periodizität von $u_{\mathbf{k}}$ in x und y in eine Fourierreihe entwickelt werden kann. Gleiches gilt für das Wechselwirkungspotential und man erhält für die Wellenfunktion und für das Potential:

$$\Psi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \Psi_{\mathbf{G}}(z) \cdot \exp(i(\mathbf{K}_i + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{R}) \quad (2.44)$$

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} v_{\mathbf{G}}(z) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}) \quad (2.45)$$

$$v_{\mathbf{G}}(z) = \frac{1}{F_{EZ}} \int_{EZ} V(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{R} . \quad (2.46)$$

Einsetzen in die Schrödingergleichung und einige Umformungen unter Einbeziehung der Wellenfunktionen der ausfallenden Teilchen, die analog zu $\Psi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r})$ entwickelt werden, ergeben ein System von gekoppelten Gleichungen, die sogenannten Close-Coupling-Gleichungen:

$$\sum_{\mathbf{G}} \left[\delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \left(\frac{d^2}{dz^2} + \mathbf{k}_i^2 - (\mathbf{K}_i + \mathbf{G})^2 \right) + U_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(z) \right] \Psi_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = 0 , \quad (2.47)$$

in der die Fourierkoeffizienten des Wechselwirkungspotentials in die Kopplungselemente $U_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$ eingehen:

$$U_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = -\frac{2m}{\hbar^2} v_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}(z) . \quad (2.48)$$

Anschließend müssen die Close-Coupling-Gleichungen auf eine vernünftige Anzahl begrenzt und numerisch gelöst werden, wobei die asymptotischen Randbedingungen gelten:

$$\begin{aligned} \Psi_{\mathbf{G}}(z) &= 0 && \text{für } z \rightarrow -\infty \\ &= \exp(ik_{iz}z) \delta_{\mathbf{G},0} + A_{\mathbf{G}} \exp(ik_{\mathbf{G}_z}z) && \text{für } z \rightarrow +\infty ; \end{aligned} \quad (2.49)$$

das heißt, die Wellenfunktion verschwindet unendlich tief im Kristall, und für Bereiche unendlich weit von Kristall entfernt überlagern sich die einfallende ebene Welle und die ausfallende Welle dieses Kanals.

2.4.2 Wellenpaketrechnungen und Close-Coupling-Wave-Packet

Im Gegensatz zu der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Methode wird in Wellenpaketrechnungen die zeitabhängige Schrödingergleichung betrachtet:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \Psi_i(\mathbf{r}, t) = i\hbar^2 \frac{\partial \Psi_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (2.50)$$

mit dem einfallenden Wellenpaket Ψ_i um die Einfallsenergie E_i [30]. Die Gleichung wird auf einem Gitter aus Raumpunkten und einem aus Zeitpunkten behandelt. Da durch die Diskretisierung die Anwendung des Laplaceoperators zu Fehlern führt, wird zwischenzeitlich eine Fouriertransformation von Ψ_i , durch die die Differenziation auf eine Multiplikation reduziert wird, und anschließend eine Rücktransformation durchgeführt. Durch Anwendung eines FFT (fast Fourier transform) Algorithmus' ist die

Methode sehr effizient geworden [56, 57, 58, 59, 30]. Außerdem ist ein Vorteil, dass eine Periodizität der Oberfläche nicht erforderlich ist, weswegen beispielsweise auch raue Oberflächen behandelt werden können.

Die Close-Coupling-Wave-Packet-Methode (CCWP) [57, 58, 59, 56] ist eine für Moleküstreuung entwickelte Hybridmethode, bei der die Rotationsfreiheitsgrade mit der Close-Coupling-Methode behandelt werden, die Translationsfreiheitsgrade dagegen durch Wellenpaketrechnungen. Die Vorteile der Methode liegen in ihrer Effizienz, ein Nachteil darin, dass selektive Adsorption nicht berücksichtigt werden kann. Der Grund dafür ist, dass selbst eine zeitaufwändige Integration über die aufgrund selektiver Adsorption um etwa drei Größenordnungen längeren Oberflächenwechselwirkungszeiten zu Instabilitäten der Rechnungen führen kann. KROES und MOWREY hatten für die Rechnungen am System H_2/LiF zunächst CCWP-Rechnungen durchgeführt, KROES und PIJPER sind aufgrund des genannten Nachteils im Zusammenhang mit den in Kapitel 4 vorgestellten Messungen allerdings dann zu (zeitunabhängigen) Close-Coupling-Rechnungen übergegangen.

Abgesehen vom relativ großen Aufwand an Rechenzeit ist für viele Anwendungen ein großer Nachteil der Close-Coupling- oder Wellenpaketrechnungen, dass das Wechselwirkungspotential sehr gut bekannt sein muss. Die im nächsten Abschnitt dargestellten Eikonalrechnungen beinhalten nur ein einfaches harte-Wand-Modell, sind aber für viele Zwecke trotzdem aussagekräftig.

2.4.3 Die Eikonalnäherung

Im Rahmen der Eikonalnäherung wird das Wechselwirkungspotential als harte Wand beschrieben, siehe Abschnitt 2.3.1, die einer vorgegebenen Korrugationsfunktion folgt. Für die sauberen Oberflächen der Ionenkristalle mit Kochsalzstruktur wird eine kosinusförmige Funktion ξ gewählt, mit Maxima über den größeren Anionen; ξ erhält die Form:

$$\xi(\mathbf{R}) = \xi(x, y) = \frac{1}{2} \cdot \xi_0 \cdot \left(\cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) + \cos\left(\frac{2\pi y}{a}\right) \right). \quad (2.51)$$

Weiter wird der Rayleigh-Ansatz verwendet, nämlich dass weit entfernt von der Oberfläche die Wellenfunktion aus einer Überlagerung aus einlaufender und allen auslaufenden Wellen entspricht und dass diese Lösung auch in der Nähe der Oberfläche gilt:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}) \cdot \exp(-ik_{iz}z) + \sum_{\mathbf{G}} A_{\mathbf{G}} \cdot \exp(i(\mathbf{K} + \mathbf{G})\mathbf{R}) \cdot \exp(ik_{\mathbf{G}z}z). \quad (2.52)$$

Auf der anderen Seite gilt für die Wellenfunktion Ψ folgende Randbedingung:

$$\Psi(R, \xi(R)) = 0. \quad (2.53)$$

Für eine periodische Oberfläche kann nun sowohl ξ als auch Ψ in einer Entwicklung nach reziproken Gittervektoren ausgedrückt werden. Zur Ermittlung der Streuamplituden A_G unter Anwendung der Randbedingung werden außerdem noch die Annahmen gemacht, dass \mathbf{G} klein ist, \mathbf{K}_G ungefähr gleich \mathbf{K}_i und damit der senkrechte Impulsübertrag durch $2 \cdot k_{iz}$ genähert werden kann. Einsetzen in Gleichung 2.42 führt auf eine Matrixgleichung für die Amplituden A_G , aus der sich nun unter erneuter Vernachlässigung von Kanälen, die weit vom spekularen Kanal entfernt sind, sowie von nicht-Diagonalelementen, das Eikonalexponentialintegral über die Fläche der Einheitszelle (EZ) ergibt:

$$A_G^0 = -\frac{1}{F_{EZ}} \int_{EZ} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} + iq_{Gz}\xi(\mathbf{R})) d\mathbf{R} \quad (2.54)$$

mit $q_{Gz} = 2k_{iz}$ in Folge der vorangegangenen Näherungen und der Einheitszellenfläche F_{EZ} . Etwas genauer ist es allerdings, hier $q_{Gz} = k_{Gz} + k_{iz}$ zu verwenden.

Diese Integral kann man entweder numerisch lösen oder nach GARIBALDI ET AL. [60] für eine Korrelationsfunktion wie in Gleichung 2.51 zu einer analytischen Gleichung für die Beugungswahrscheinlichkeiten P_G

$$P_G = \frac{\cos \theta_f}{\cos \theta_i} |A_G|^2 \quad (2.55)$$

übergehen.

$$P_G = \frac{\cos \theta_f}{\cos \theta_i} J_{|n|}^2(c) J_{|m|}^2(c) \quad (2.56)$$

$$c = \frac{1}{2} \xi_0 k (\cos \theta_i + \cos \theta_f) \quad (2.57)$$

mit den Besselfunktionen $J_{|n|,|m|}$.

In beiden Fällen wird eine annähernde Normierung der Intensitäten durch Einführung eines zusätzlichen kinematischen Faktors erreicht:

$$A_G = \frac{1 + \cos \theta_i \cos \theta_f - \sin \theta_i \sin \theta_f \cos(\Delta\phi_f)}{\cos \theta_f (\cos \theta_i + \cos \theta_f)} A_G^0, \quad (2.58)$$

wobei für die hier betrachtete in-plane-Streugeometrie gilt: $\Delta\phi = 0$.

Aus der Skizzierung der Herleitung und der nötigen Näherungen wird deutlich, dass die Eikonalexponentialnäherung eigentlich nicht auf stark korrigierte Oberflächen und nicht im Bereich kleiner Einfallenergien anwendbar ist. Mathematisch ist eine Konvergenz der Methode bis zu Korrelationsamplituden von $\xi_0 = 0,094 \cdot a$ [61] zu erwarten, es hat sich aber gezeigt, dass teilweise auch über diesen Bereich hinaus brauchbare Ergebnisse erhalten werden.

Für Moleküle gelten zunächst exakt dieselben Gleichungen. Winkelabhängigkeiten aufgrund der Anisotropie der Moleküle und die Möglichkeit von Rotationsübergängen

Δj können in einer analogen Rechnung berücksichtigt werden und führen auf ein etwas komplizierteres Eikonalintegral [62]:

$$A_{Gjm} = -\frac{1}{F_{EZ}} \int_{EZ} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}) d^2 R \cdot \int Y_{jm}^*(\theta, \phi) \exp(iq_{Gjz}\xi(\mathbf{R}, \theta, \phi)) \cdot Y_{j_0m_0}(\theta, \phi) d\Omega \quad (2.59)$$

mit den Azimuth- und Polarwinkeln des Moleküls zur Oberfläche θ, ϕ , dem Raumwinkel Ω und den Kugelflächenfunktionen Y .

Liegt nur eine geringe Winkelabhängigkeit der Korrugationsfunktion vor, kann man auch einen störungstheoretischen Ansatz wählen, innerhalb dessen die Korrugationsfunktion in orts- und winkelabhängigen Term geteilt wird, die untereinander mit dem Anisotropieparameter η gewichtet werden:

$$\xi(\mathbf{R}, \theta, \phi) = \xi^{(0)}(\mathbf{R}) + \eta\xi^{(1)}(\mathbf{R}, \theta, \phi) . \quad (2.60)$$

Die Streuamplituden lassen sich damit ebenfalls in einer Reihe entwickeln, deren erster Term dem sphärischen Fall entspricht, und deren zweiter direkt proportional zum Anisotropieparameter η ist. Im Rahmen dieses Ansatzes ist es wiederum möglich, analytische Gleichungen für die Streuwahrscheinlichkeiten anzugeben.

Nachteile der Methode sind zum Teil praktischer Natur, nämlich, dass die annähernde Normierbarkeit der berechneten Beugungswahrscheinlichkeiten verloren geht und dass der störungstheoretische Ansatz nur für sehr geringe Winkelabhängigkeiten Gültigkeit hat. Bedeutender ist aber der prinzipielle Nachteil, dass die entstehende Polarisation des Molekularstrahls, also das makroskopische Maß für orientierungsbedingte Rotationsübergänge, mit dieser Methode nicht korrekt wiedergegeben werden kann, was besonders Übergänge mit $\Delta j = 0$ und $\Delta m \neq 0$ betrifft [63]. Rechnungen von KROES und MOWREY haben allerdings gezeigt, dass vor allem für diese Übergänge große Wahrscheinlichkeiten zu erwarten sind.

2.4.4 Debye-Waller-Faktor und Beeby-Korrektur

Die oben vorgestellten Methoden zur Berechnung von Beugungsintensitäten betrachten die Oberfläche als starr und vernachlässigen (in der vorgestellten Form) inelastische Prozesse; diese können allerdings innerhalb des aus der Röntgenstreuung stammenden Konzeptes des Debye-Waller-Faktors [64, 30] mitberücksichtigt werden. Man betrachtet dort im thermischen Mittel die Streuamplituden A_{hkl} bei der Wechselwirkung mit einem durch eine Gitterschwingung um den Vektor \mathbf{u} ausgelenkten Atom:

$$\langle A_{hkl}(\mathbf{u}) \rangle_T \cong A_{hkl} \exp\left(-\frac{1}{2} \langle (\Delta\mathbf{K} \cdot \mathbf{u})^2 \rangle_T\right) \equiv A_{hkl} \exp(-W) , \quad (2.61)$$

womit sich allgemein die Abschwächung der elastischen Intensitäten bei realen Temperaturen ermitteln lässt nach

$$I = I_0 \cdot e^{-2W} . \quad (2.62)$$

Der Debye-Waller-Exponent $2W$ kann nach MANSON [30] für Atomstreuung unter verschiedenen rigorosen Annahmen ausgedrückt werden als

$$2W = \frac{3\hbar^2(k_{iz} + k_{fz})^2}{\theta_D^2 \cdot k_B \cdot \mu} \cdot T_K \quad (2.63)$$

mit der Einfallenergie E_i , der Debyetemperatur θ_D , der Boltzmannkonstante k_B , der Kristalltemperatur T_K und der Masse eines Oberflächenatoms oder der Oberflächeneinheit μ . Es werden an anderen Stellen auch Modelle diskutiert, die verschiedene Näherungen für verschiedene Temperaturbereiche ($T_K > \theta_D, T_K \sim \theta_D, T_K < \theta_D$) vorschlagen [65], auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll, weil sie für die Auswertung der Experimente nicht verwendet wurden. Im Fall von binären Verbindungen, besonders im Fall von Adsorbaten, ist eine weit größere Fehlerquelle, dass nicht klar ist, mit welcher Masse, also welchem Baustein der Oberfläche, das Streuteilchen wechselwirkt. Die beste Näherung wäre, für jede Schwingung eine je nach deren Charakter zuzuordnende effektive Masse einzusetzen. Meist wird einer der Grenzfälle angenommen, nämlich, dass die Streuung nur an den größeren Atomen oder Ionen oder an der Einheitszelle oder an einem größeren Bereich des Kristalls (Armandeffekt [66]) stattfindet.

Umgekehrt kann man über Beziehung 2.63 aus der unter Variation der Oberflächentemperatur gemessenen Intensität eines Beugungspeaks die Oberflächendebyetemperatur bestimmen. Dazu wurde in dieser Arbeit die temperaturabhängige Abschwächung des spekularen Reflexes in Flugzeitspektren gemessen. Die Flugzeitauflösung ist nötig, um elastische und inelastische Prozesse zu trennen [67]. In diesem Fall, also unter festem Einfallswinkel und $k_{iz} = k_{fz} = k_i \cdot \cos \theta_i$, [67], erhält man aus Gleichung 2.63 folgende Beziehung für $2W$:

$$2W = \frac{24(E_i \cos \theta_i + D)m}{\theta_D^2 \cdot k_B \cdot \mu} \cdot T_K , \quad (2.64)$$

mit der Masse des Streuteilchens m , und der Einfallenergie E_i . E_i ist durch Berücksichtigung der Topftiefe D des lateral gemittelten Potentials um die sogenannte Beeby-Korrektur vergrößert, die die zusätzliche Beschleunigung des einfallenden Teilchens in z -Richtung durch das anziehende Potential beschreibt, also:

$$k'_{iz} = \sqrt{k_{iz}^2 + \frac{2mD}{\hbar^2}} . \quad (2.65)$$

Die Beeby-Korrektur wurde auch bei allen Eikonalkalkulationen angewandt, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden.

2.5 Berechnung von Intensitäten in der inelastischen Streuung

In Close-Coupling- oder Wellenpaketrechnungen können prinzipiell auch resonante und inelastische Kanäle berücksichtigt werden [54, 55], allerdings gilt noch in stärkerem Maß als für die Berechnung elastischer Intensitäten, dass die Rechnungen aufwändig sind und die genaue Kenntnis des Wechselwirkungspotentials erfordern.

Ein anderer Ansatz kann dagegen im Rahmen einiger Näherungen zu wesentlich einfacheren Ausdrücken für den doppelt differentiellen Reflexionsquerschnitt geführt werden.

2.5.1 Allgemeiner Ansatz und Distorted Wave Born Approximation

Die Übergangsrates w vom Zustand $|i\rangle$ zum Zustand $|f\rangle$ des Systems vor und nach der Kollision ist nach Fermi's Goldener Regel [68, 69] gegeben als:

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \mathcal{T} | i \rangle|^2 \delta(\mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i) \quad (2.66)$$

mit der Übergangsmatrix \mathcal{T} und der Energie des Systems vor und nach dem Stoß $\mathcal{E}_{i,f}$. Die Matrixelemente $\langle f | \mathcal{T} | i \rangle$ können allgemein durch Aufspaltung des Hamiltonoperators des Systems nach

$$H = H_0 + V_{st} + V_{dyn} \quad (2.67)$$

in den Teil H_0 des ungestörten Atoms und des ungestörten Kristalls sowie den statischen und dynamischen Teil des Wechselwirkungspotentials ausgedrückt werden als

$$\langle f | \mathcal{T} | i \rangle = \langle f | V_{st} | i^{(+)} \rangle + \langle f^{(-)} | V_{dyn} | s \rangle . \quad (2.68)$$

Dabei ist $|s\rangle$ ein Eigenzustand des Gesamthamiltonoperators, $|i^{(+)}\rangle$ und $|f^{(-)}\rangle$ dagegen sind Eigenzustände des Teils $H_0 + V_{st}$, mit anderen Worten resultiert $|s\rangle$ aus der Streuung am gesamten Potential und $|i^{+}\rangle$ aus der Streuung an V_{st} . Dieser Ausdruck kann allerdings nicht exakt gelöst werden.

Eine Lösung wird möglich im Rahmen der Distorted Wave Born Approximation. Man nimmt dabei an, dass der Effekt von V_{dyn} klein ist und dieser Teil des Potentials daher als Störung betrachtet werden kann, was formal beinhaltet, dass $|s\rangle$ durch $|i^{+}\rangle$ ersetzt wird. Schreibt man nun Anfangs- und Endzustände als Produkte aus Kristall- und Streuteilchenzuständen, ergibt sich, dass nur der zweite Summand aus Gleichung 2.68 einen Beitrag liefert, und man erhält:

$$\langle f | \mathcal{T} | i \rangle = \langle f^{(-)} | V_{dyn} | i^{(+)} \rangle , \quad (2.69)$$

womit also nur noch Eigenzustände des Teils des Hamiltonoperators $H_0 + V_{st}$, der den dynamischen Teil des Potentials nicht enthält, verwendet werden.¹

2.5.2 Ein semiklassisches Modell zur Berechnung von Intensitäten in Flugzeitspektren

Für den Vergleich mit dem Experiment wird zu einer Schreibweise übergegangen, in der die Zustände des Streuteilchens vor und nach der Kollision durch $\mathbf{k}_{i,f}$ beschrieben sind, d.h. $w_{fi} \rightarrow w(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)$ und über die möglichen Endzustände des Kristalls summiert sowie über seine Anfangszustände gemittelt wird. Der nächste Schritt ist die Berechnung des doppelt differentiellen Reflexionsquerschnitts, der proportional zu den messbaren Intensitäten ist und sich durch Berücksichtigung der Zustandsdichte der Endzustände aus der Übergangsrate ergibt:

$$\frac{d^2 R(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)}{d\Omega_f dE_f} = \frac{L^4 m^2}{(2\pi\hbar)^4} \frac{k_f}{k_{iz}} w(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) \quad (2.70)$$

mit der Masse des Streuteilchens m , dem Raumwinkelelement $d\Omega_f$, für das die Streuung betrachtet wird, und einer Normierungslänge L . Der Faktor $\frac{k_f}{k_{iz}}$ beschreibt die Flussershaltung für die ein- und auslaufenden Materiewellen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein semiklassisches Modell von MANSON [70] verwendet, das die Annahme enthält, dass die Wechselwirkungszeiten mit der Oberfläche kurz im Vergleich zu den Schwingungsperioden der Atome sind und dass man in einer Reihenentwicklung des Wechselwirkungspotentials nach dem Term, der linear von den Atomauslenkungen abhängt, abbrechen kann. Man erhält für den Reflexionsquerschnitt:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 R(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)}{d\Omega_f dE_f} &= \frac{m^2}{(2\pi\hbar)^4} \frac{k_f}{k_{iz}} |\tau_{fi}|^2 \exp(-2W(\Delta\mathbf{k})) \cdot \exp(-2W_T(\Delta\mathbf{K})) \quad (2.71) \\ &\cdot \sum_{\alpha=-\infty}^{+\infty} I_{|\alpha|} \left(\frac{\Delta\mathbf{K}^2 \hbar}{M_A \omega} \sqrt{n(\omega)[n(\omega) - 1]} \right) \\ &\cdot \left(\frac{n(\omega)}{n(\omega) - 1} \right)^{\alpha/2} \delta(E_f - E_i - \alpha\hbar\omega) \end{aligned}$$

mit den Debye-Waller Exponenten $2W(\Delta\mathbf{k})$ und $2W(\Delta\mathbf{K})$, die die Abschwächung einer Mode durch Verlust von Intensität an andere Moden beschreiben. Dabei sind

¹Die allgemeinere Born'sche Näherung, die allerdings für Atomstreuung nicht geeignet ist, verwendet Eigenzustände von H_0 und enthält die Substitution der \mathcal{T} -Matrix durch das gesamte Wechselwirkungspotential.

sowohl Substratmoden als auch alle übrigen Adsorbatmoden an der Stelle des zu berechnenden Peaks zu berücksichtigen. Die Anregung von Moden parallel zur Oberfläche ist von einer ΔK -Abhängigkeit bestimmt, die der senkrechten Moden wird von einem Δk -abhängigen Term beschrieben. In der Streugeometrie der verwendeten Heliumstreuapparatur, bei deren relativ spitzem Apparaturwinkel von 90.1° immer größere Senkrechtimpulsüberträge involviert sind, ist also eine Anregung von senkrechten Schwingungen wahrscheinlicher. Der Bosefaktor $n(\omega)$ ist gegeben durch:

$$n(\omega) = \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_B T_K}) - 1} \quad (2.72)$$

mit der Schwingungsfrequenz der Mode ω , der Oberflächentemperatur T_K und der Boltzmannkonstante k_B . Der Formfaktor $|\tau|^2$ ist im allgemeinen das Quadrat des Matrixelements für Streuung am statischen Teil des Potentials und enthält damit alle möglichen Streuprozesse und Wechselwirkungen des Systems, was seine Berechnung erschwert. Meist werden Annahmen gemacht, wie beispielsweise die Streuung an einer harten Wand, die zu einfacheren Formen führen. In den Rechnungen im Rahmen dieser Arbeit wurde ein konstanter Formfaktor verwendet.

In der Rechnung, die in Kapitel 5 vorgestellt wird, sind zusätzlich zwei Korrekturen berücksichtigt worden. Erstens wird die Detektionswahrscheinlichkeit proportional zur Geschwindigkeit angesetzt, mit der die Heliumatome durch das Ionisationsvolumen fliegen. Sie ist damit proportional zu

$$\frac{1}{k_f} \quad (2.73)$$

Zweitens wird angenommen, dass die Geschwindigkeitsbreite des Strahls senkrecht zur Strahlachse, Δk_\perp , vor und nach der Kollision dieselbe ist. Damit wird der Divergenzwinkel des Strahls, der im Fall kleiner Winkel näherungsweise beschrieben werden kann als $\Delta k_\perp/k_{i,f}$, für den ausfallenden Strahl größer, die Anzahl von Atomen, die die Blende vor dem Detektor passieren können, ist also proportional zu:

$$\frac{\Delta k_\perp}{k_i} \frac{k_f}{\Delta k_\perp} = \frac{k_f}{k_i} \quad (2.74)$$

Nimmt man beide Korrekturfaktoren zusammen, erhält man einen Faktor von $1/k_i$, mit dem das Ergebnis von Gleichung 2.71 zu multiplizieren ist. Zusammen mit dem Faktor $\frac{k_f}{k_{iz}}$ aus Gleichung 2.71 ergibt sich ein Vorfaktor von $\frac{k_f}{k_i^2 \cdot \cos \theta_i}$ und damit neben den Debye-Waller-Exponenten eine direkte Abhängigkeit von k_f , die Peaks für große Energieüberträge unterdrückt.

2.6 Die Bestimmung von Adsorptionsenergien

2.6.1 Desorptionstemperaturen

Wenn möglich, wurden Adsorbate bei hinreichend tiefen Temperaturen untersucht, bei denen die Schicht ohne weiteres Gasangebot stabil war. In diesen Fällen wurden die Bindungsenergien der Schicht zur Oberfläche aus den Desorptionstemperaturen bestimmt unter Verwendung der Readhead-Gleichung [71] aus der thermischen Desorptionsspektroskopie. Dabei wird angenommen, dass es sich um einen Desorptionsprozess erster Ordnung handelt, für den die zeitliche Abnahme der Belegung θ beschrieben ist durch:

$$-\frac{d\theta}{dt} = \nu \cdot \theta \cdot \exp\left(-\frac{E_{bind}}{k_B T_K}\right) \quad (2.75)$$

mit der Geschwindigkeitskonstante ν , der Bindungsenergie des Adsorbates E_{bind} , der Oberflächentemperatur T_K und der Boltzmannkonstante k_B . Für eine Erhöhung der Temperatur mit der linearen Heizrate β findet man ein Maximum der Desorptionsgeschwindigkeit bei einer Temperatur T_p . Aufgelöst nach der Bindungsenergie ergibt sich:

$$E_{bind} = \ln\left(\frac{\nu T_p}{\beta} - 3.64\right) k_B T_p. \quad (2.76)$$

In der Auswertung der mit Heliumstreuung gemessenen Desorptionskurven wurde die Geschwindigkeitskonstante ν , die anschaulich der Zahl der Desorptionsversuche pro Zeitintervall eines Moleküls entspricht, durch die Frequenz der Adsorbatschwingung senkrecht zur Oberfläche genähert und für T_p die Temperatur genommen, bei der die Hälfte der spekularen Intensität wiederhergestellt war. Eine weitergehende Auswertung von Peakformen, wie sie in der thermischen Desorptionsspektroskopie durchgeführt wird, wurde hier nicht versucht, da der Zusammenhang zwischen Heliumsignal und Bedeckungsgrad in den meisten Fällen nicht genau genug bekannt ist. Selbst eine Abschätzung beinhaltet weitreichende Annahmen bezüglich der Streuquerschnitte der Adsorbatmoleküle, der Defektdichte der Oberfläche und des Desorptionsmechanismus'.

2.6.2 Thermodynamisches Gleichgewicht

War ein Einfrieren der Adsorbate nicht möglich, und daher eine Stabilisierung der Schicht unter Gleichgewichtsdruck erforderlich, wurde die Bindungsenergie nach der folgenden Gleichung aus den Gleichgewichtstemperaturen und Drücken bestimmt [17, 72]. Im thermodynamischen Gleichgewicht sind die chemischen Potentiale μ der Gasphase und der 2D-Phase gleich:

$$\begin{aligned} \mu_{gas} &= \mu_{2D} \\ k_B T \ln(n_3 \lambda^3) &= E_{bind} + k_B T \ln(n_2 \lambda^2) \end{aligned} \quad (2.77)$$

mit Temperatur des Systems T , der Teilchendichte in der Gasphase n_3 , die man nach dem idealen Gasgesetz ausdrücken kann als

$$n_3 = \frac{p}{k_B T}, \quad (2.78)$$

mit der zweidimensionalen Teilchendichte n_2 , also Anzahl der Moleküle pro Fläche und der Konstante λ , in die die Masse m des Adsorbatmoleküls eingeht:

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{k_B T m}}. \quad (2.79)$$

Da sich das System im Gleichgewicht befindet, muss für zwei- und dreidimensionale Phase dieselbe Temperatur eingesetzt werden, was sicherlich unter den Bedingungen der Messung nicht korrekt ist. Vielmehr müßte ein kinetisches Modell herangezogen werden, in dem die Anzahl der Stöße pro Zeit der heißeren Gasmolekülen mit der Oberfläche berücksichtigt wird. Da die Haftkoeffizienten allerdings unbekannt sind, wurde ein solcher Ansatz nicht weiterverfolgt.

3. Experiment

Nach dem Einblick in die theoretische Beschreibung der Molekül-Oberflächen-Wechselwirkung im vorhergehenden Kapitel sollen hier für das Experiment erforderliche Zusammenhänge und der apparative Aufbau vorgestellt werden. Im ersten Abschnitt geht es um die Erzeugung von Düsenstrahlen und die Ermittlung der Strahlbedingungen, im nächsten um die in der Heliumstreuung verwendeten Messmethoden; und anschließend wird der Aufbau der Apparatur gezeigt. Im letzten Abschnitt werden die Weiterverarbeitung der Messdaten und das Kreuzkorrelationsverfahren zur Messung von Flugzeitspektren vorgestellt.

3.1 Düsenstrahlen und Strahlbedingungen

Die Methode der Heliumstreuung profitiert von der Möglichkeit durch adiabatische Expansion, nahezu monoenergetische Düsenstrahlen zu erzeugen [73], sodass eine zusätzliche Monochromatisierung nicht nötig ist. Für spezielle Anwendungen kann sie zum Beispiel durch Beugung an einer gestuften Oberfläche, die ein Echelettegitter darstellt, durchgeführt werden [74], ist aber aufwändig und vor allem natürlich mit Intensitätsverlust verbunden.

Bei der Expansion wird die Enthalpie H_0 des Gases in gerichtete kinetische Energie umgewandelt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}mv_\infty^2 &= \frac{\frac{c_p}{c_v}}{\frac{c_p}{c_v} - 1} k_B T_D = H_0 & (3.1) \\ &= \frac{5}{2}k_B T_D & \text{für Atome} \\ &= \frac{7}{2}k_B T_D & \text{für zweiatomige Moleküle,} \end{aligned}$$

mit der Masse des Streuteilchens m , der maximalen Strömungsgeschwindigkeit v_∞ , den spezifischen Wärmekapazitäten bei konstantem Druck c_p beziehungsweise Volumen c_v der Boltzmannkonstante k_B und der Düsentemperatur T_D .

Ein Maß für die Vollständigkeit der Expansion ist die Wurzel aus dem Verhältnis aus der aus der Geschwindigkeit der Strahlteilchen parallel zur Ausbreitungsrichtung

ermittelten kinetischen Energie und der in anderen Formen vorliegenden Energie, die durch eine Resttemperatur des Strahls T_{Strahl} [75] beschrieben werden kann, das sogenannte Speed Ratio S :

$$S = \sqrt{\frac{\frac{1}{2}mv_{\parallel}^2}{k_B T_{Strahl}}} = 1,65 \cdot \frac{v_{\parallel}}{\Delta v_{\parallel}}, \quad (3.2)$$

das in der angegebenen Weise mit der Geschwindigkeitsbreite des Strahls zusammenhängt.

Die Geschwindigkeitsbreite wird entweder über die Breite des elastischen Peaks in Flugzeitspektren bestimmt oder aus der Breite von Beugungspeaks in einer Winkelverteilung (vgl. Abschnitt 2.2), da für letztere gilt:

$$\begin{aligned} \Delta K + \Delta\Delta K &= & (3.3) \\ (k_i + \Delta k_i)(\sin \theta_f - \sin \theta_i) &= \underbrace{k_i(\sin \theta_f - \sin \theta_i)}_{\Delta K} + \underbrace{\Delta k_i(\sin \theta_f - \sin \theta_i)}_{\Delta\Delta K} \\ &\sim v_{\parallel} + \Delta v_{\parallel}. \end{aligned}$$

Genaugenommen ist die Breite der Beugungspeaks eine Faltung aus der Auflösungsfunktion, die die minimale Peakbreite bei gegebener apparativer Auflösung zeigt, einer Verbreiterung des Signals durch Streuung an Domänen auf der Oberfläche, die kleiner als die Kohärenzlänge der Apparatur sind, und der Verbreiterung durch die Geschwindigkeitsverschmierung. Da die ersten beiden Beiträge (fast) unverändert auch auf den Fall der spekularen Streuung zutreffen, die Geschwindigkeitsverbreiterung aber nicht, kann man die gemessene Peakbreite um die des spekularen Peaks korrigieren. Dabei gilt:

$$\Delta\Delta K = FWHM_{gemessen} - FWHM_{spekular}. \quad (3.4)$$

Der restliche Anteil der Enthalpie des Gases, der nicht in der gerichteten Bewegung wiederzufinden ist, kann im Fall von Atomen außer mit der oben eingeführten Strahltemperatur T_{Strahl} durch eine Geschwindigkeit v_{\perp} bzw. einen Wellenvektor k_{\perp} senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Strahls beschrieben werden.

Im Fall von Molekülen kann außerdem innere Energie in den Schwingungs- oder Rotationsfreiheitsgraden übrig sein. Unter den Annahmen, dass Schwingungen nicht relaxieren, und sich das System wie ein harmonischer Oszillator verhält, kann man den Anteil der Moleküle, in denen ein bestimmtes Schwingungsniveau bei der Temperatur der Düse besetzt ist, nach der Boltzmannstatistik zur Berechnung der Zustandssumme abschätzen:

$$P(v) = \frac{\exp\left(-\frac{(E_{vib}(v) - E_{vib}(0))}{k_B T_D}\right)}{Z_{vib}} \quad (3.5)$$

$$Z_{vib} = \frac{\exp\left(\frac{h\nu}{2k_B T_D}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T_D}\right)}. \quad (3.6)$$

Die Rotationen dagegen relaxieren mindestens zum großen Teil. Die in den Rotationsfreiheitsgraden übrige Rotationstemperatur T_R lässt sich nach [76] bestimmen nach

$$\log(T_R/T_D) = -0,44 \cdot \log\left(\frac{p_0 D}{\sqrt{T_D}}\right) - 0,32 \quad (3.7)$$

mit der Düsentemperatur T_D , dem Düsendruck p_0 und dem Düsendurchmesser D . In [77] ist eine etwas ältere Variante dieser Gleichung angegeben; beide wurden aus Anpassungen an Messwerte erhalten. Aus der Rotationstemperatur lassen sich wiederum mit der Boltzmannstatistik die Populationen der einzelnen Niveaus bestimmen.

3.2 Heliumstreuung

3.2.1 Messmethoden

Der Aufbau der Apparatur erlaubt vier verschiedene Messmethoden:

★ **Zeitliche Intensitätsverläufe (IGZ):** Die Aufnahme der unter festem Winkel und bei konstanter Einfallenergie gestreuten Intensität, meist der spekularen Intensität, als Funktion der Zeit erlaubt, bei konstanter Einfallenergie Wachstumsvorgänge und Phasenübergänge zu beobachten. Beobachtete Modulationen der Intensität beruhen entweder darauf, dass der Prozess an der Oberfläche mehr oder weniger Unordnung erzeugt und damit mehr oder weniger Intensität diffus gestreut wird, und entsprechend im beobachteten kohärenten Anteil fehlt, oder darauf, dass sich die Korugation der Oberfläche ändert, und damit eine Umverteilung der gestreuten Intensität zwischen spekularem Kanal und Beugungskanälen stattfindet.

★ **Driftspektren:** Wird die spekulare Intensität bei festen Winkeln unter Variation der Einfallenergie aufgenommen, variiert man die Phasenverschiebung der Teilstrahlen, die bei der Streuung an höheren und tieferen Terrassen auf gestuften Oberflächen auftritt. Wenn konstruktive (destruktive) Interferenz vorliegt, ist die Intensität maximal (minimal) und es ist möglich, auf die Höhenverteilung der vorliegenden Stufen zurückzuschließen. Bei stark korrigierten Oberflächen ist eine solche Auswertung meist nicht möglich, weil sich bei Erhöhung der Energie sukzessiv Beugungskanäle öffnen, was zu unregelmäßigen, meist sehr starken Intensitätsmodulationen führt. Auch selektive Adsorptionsresonanzen können in Driftspektren gemessen werden [78].

★ **Winkelverteilungen:** In einer Festwinkelapparatur können eindimensionale Beugungsbilder durch Rotation des Kristalls um eine Drehachse senkrecht zur Streu-

ebene aufgenommen werden. Der variierte Winkel wird hier als Polarwinkel bezeichnet. Um in der in-plane-Streugeometrie verschiedene Kristallrichtungen zu messen, muss der Azimutwinkel des Kristalls jeweils justiert werden. Scans des Azimutwinkels bei festem Polarwinkel, z.B. zur Messung von selektiven Adsorptionsresonanzen, wurden in dieser Arbeit nicht durchgeführt.

★ **Flugzeitmessungen:** Bei gechopptem Strahl und festen Winkeln erlaubt der Nachweis von Unterschieden in den Flugzeiten der gestreuten Heliumatome, auf den Energieaustausch mit der Oberfläche zurückzuschließen. Durch die Kombination von Energieerhaltung und Impulserhaltung kann im Fall von Einzelphononenprozessen einem Energieübertrag eindeutig ein Impulsübertrag zugeordnet werden. Die Beziehung zwischen ΔE und ΔK wird durch die sogenannte Scankurve 2.11 gegeben. Aus der Messung der Intensität des elastischen Peaks in Flugzeitspektren bei verschiedenen Winkeln kann eine sogenannte elastische Winkelverteilung zusammengesetzt werden, die beispielsweise nützlich ist, um sehr kleine Beugungspeaks vom überlagernden Multiphononenuntergrund zu trennen.

3.2.2 Apparativer Aufbau

Die Heliumstreuapparatur

Die verwendete Apparatur wurde von DOAK [82] aufgebaut, und in einem späteren weitreichenden Umbau von VOLLMER in Bezug auf Auflösung und genutzte Intensität wesentlich verbessert. Eine genaue Beschreibung ist in deren Doktorarbeiten [82, 83] und in Veröffentlichungen (z.B. [84]) zu finden und soll daher hier nur kurz zusammengefasst werden.

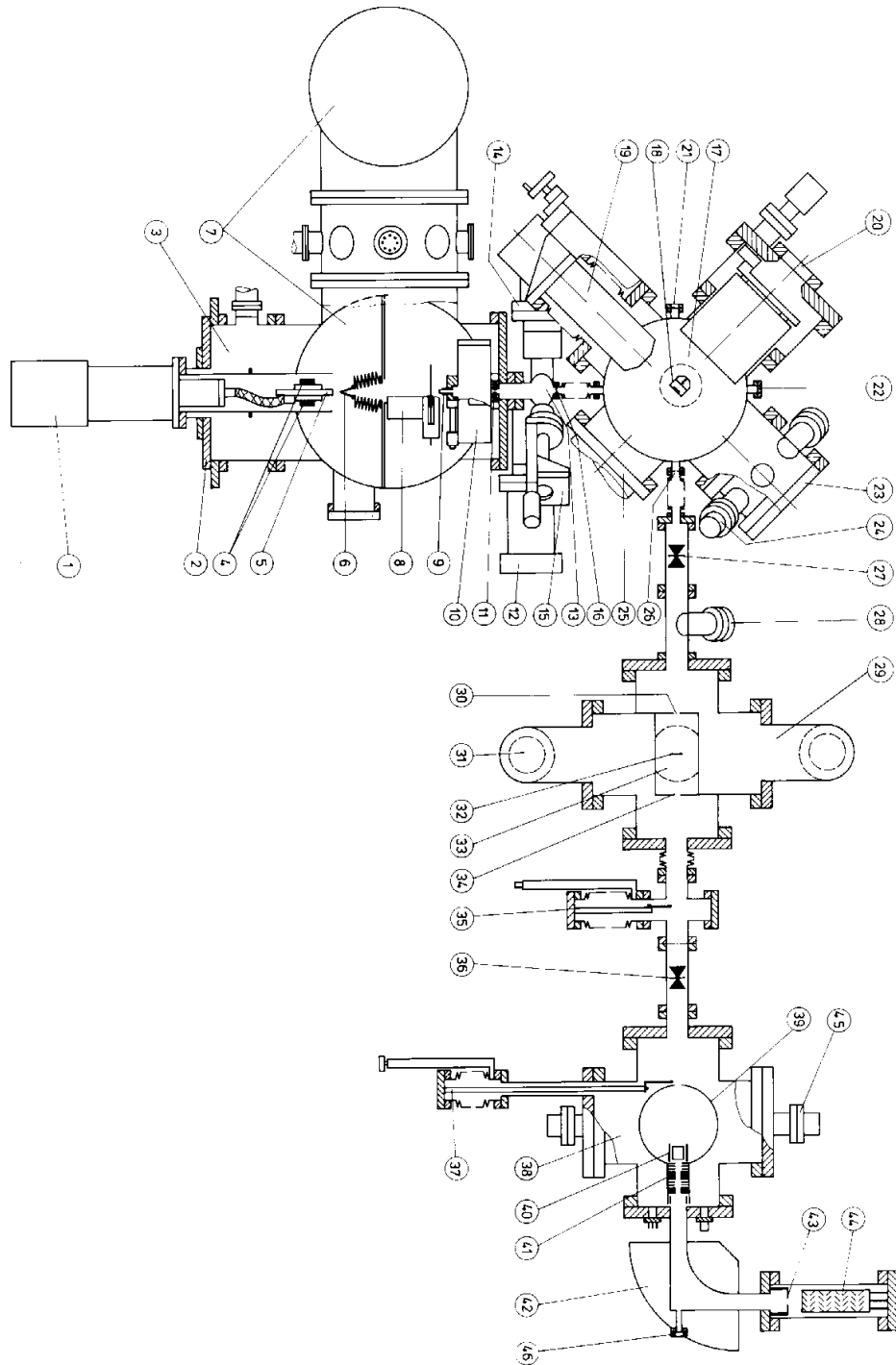
Der Strahl wird durch Expansion von 10 - 500 bar He- oder H₂-Gas der Reinheit 6.0 (99,99990 %) ins Vakuum durch eine Düse mit 10 μm Öffnung, die als Blende für die Elektronenmikroskopie aus einer Pt-Ir-Legierung hergestellt (Fa. PLANO) und mit einer Kupferdichtung gegen das Ende des gasführenden Stahlrohrs gepresst ist, erzeugt. Die Temperatur der Düse und damit die Strahlenergie wird durch Gegenheizen über zwei Widerstände gegen die maximale Kühlleistung eines refrigeratorbetriebenen Kaltkopfes (Leybold RW2), der über Kupferlitzen mit der Düseneinheit verbunden ist, geregelt und mit einem Pt100-Widerstand gemessen. Bei den meist verwendeten, relativ niedrigen Einfallenergien werden Geschwindigkeitsbreiten zwischen 0,8 und 1,2 % erreicht, entsprechend Speedratios von 206 bis 138. Nach der Düsenkammer mit einem 0,6 mm Skimmer (*DK: 12000 l/s Öldiffusionspumpe, 2 Rootspumpen, Drehschieberpumpe, $p \sim 1 \cdot 10^{-4}$ mbar mit Strahl*), durchläuft der Strahl die Chopperkammer (*CHK: 3000 l/s Diffusionspumpe, Drehschieberpumpe, $p \leq 1 \cdot 10^{-7}$ mbar mit Strahl*), in der er für Flugzeitmessungen mit einem mechanischen Chopper in Pulse, deren Breite über

Frequenz (ca. 500 Hz) und Schlitzbreite einstellbar ist, zerteilt werden kann. Nach zwei weiteren Pumpstufen (*PST1: 50 l/s Turbopumpe, Drehschieberpumpe, nicht ausgeheizt; PST2: 50 l/s Turbopumpe, ausgeheizt*) wird er in der Targetkammer (*TK: 500 l/s Turbopumpe, 150 l/s Öldiffusionspumpe, Drehschieberpumpe zusammen mit PST2, bei Bedarf Titan-Sublimations-Pumpe, ausgeheizt* $p = 5 \cdot 10^{-11} - 1 \cdot 10^{-10}$ mbar Basisdruck ohne Strahl) am Kristall reflektiert und unter einem festen Winkel von $90,1^\circ$ nach Passieren von drei Pumpstufen der Laufstrecke (*LST1: 150 l/s Öldiffusionspumpe, Drehschieberpumpe, LST2: 300 l/s Diffusionspumpe, LST3: 150 l/s Diffusionspumpe, Drehschieberpumpe zusammen mit LST2, p jeweils $< 1 \cdot 10^{-8}$ mbar*) mit einem magnetischen Massenspektrometer in der Detektorkammer nachgewiesen (*DETK: 360 l/s Turbopumpe, 150 l/s Diffusionspumpe, Drehschieberpumpe, bei Bedarf Titan-Sublimations-Pumpe, ausgeheizt* $p < 4 \cdot 10^{-11}$ mbar). Die Heliumatome werden in einem Bereich von 8 mm durch Elektronenstoß ionisiert, durch ca. 1 kV Hochspannung extrahiert und magnetisch um 90° abgelenkt. Das Magnetfeld wird durch einen Elektromagneten (Bruker 8-MN C5) erzeugt, dessen Feldstärke durch Variation des Stromes für Messungen auf anderen Massen, z.B. 2 amu für Wasserstoff, umgestellt werden kann. Das Signal sind Strompulse hinter einem Sekundärelektronenvervielfacher, die elektronisch verarbeitet und gezählt werden. Die Datenerfassung und Apparatursteuerung wird über ein Camac-Interface von einem PDP11-Rechner übernommen. Für flugzeitaufgelöste Messungen steht ein im Institut entwickelter Vielkanalanalysator zur Verfügung. Einzelheiten zu den von VOLLMER geschriebenen Messprogrammen findet man in [83].

Die Abbildungen 3.1 und 3.2 zeigen eine Schnittzeichnung der Apparatur und eine schematische Zeichnung des Blendensystems. Die Bezeichnungen werden in den Tabellen 3.1 und 3.2 erklärt.

In der Targetkammer wird zur Restgasanalyse und gelegentlich zur Kontrolle des Gaspartialdruckes ein Quadrupolmassenspektrometer (Leybold Q200) verwendet. Die in Abbildung 3.1 gezeigten LEED- (20) und Augersysteme (19) wurden für Isolatoren nicht eingesetzt. Die Spaltzange (s.u.) wurde entweder am Flansch des LEED oder am gegenüberliegenden Flansch (25) angebracht. Gaseinlässe wurden aus 6 mm Stahlrohr mit Hilfe von Gyrolockverschraubungen zusammengesetzt und über ein Leckventil (VARIAN Model-Nr. 951-5106) mit der Targetkammer verbunden. Auf Besonderheiten wird in den Kapiteln 6 und 5 eingegangen.

Um bei Messungen mit direktem Strahl eine Sättigung des Multipliers zu vermeiden, können über eine lineare Schiebedurchführung in der mittleren Kammer der Laufstrecke drei Strahlabschwächer ('Netze') aus Kuperblech mit verschiedenen dichten, regelmäßigen Anordnungen von $50 \mu\text{m}$ Löchern in den Strahl geschoben werden. Abbildung 3.3 zeigt die gemessene Intensität bei Verwendung der Strahlabschwächer. Über diese Kalibrationskurve ist eine Abschätzung der eigentlichen Intensität möglich.



Nr.	Bezeichnung	Nr.	Bezeichnung
1	Kaltkopf	24	zum Quadrupolmassenspektrometer
2	x-y-Verschiebung der Düsenstrahlquelle	25	Mehrzweckflansch
3	Düsenkammer DK	26	Blende b1
4	Düsenheizung	27	UHV-Durchgangsventil
5	Düse	28	Kreuzstück für vb1
6	Skimmer	29	Differentielle Pumpstufe LST1
7	Chopperkammer CHK	30	Blende b2
8	Chopper	31	Differentielle Pumpstufe LST3
9	Blende B1(justierbar)	32	Strahlabschwächer
10	Differentielle Pumpstufe PST1	33	Differentielle Pumpstufe LST2
11	Blende/Ventil B2	34	Blende b3
12	Turbopumpe PST1	35	verschiebbare Blende vb2
13	Differentielle Pumpstufe PST2	36	UHV-Durchgangsventil
14	Turbopumpe PST2	37	Strahlabsteller
15	Verschiebbare Blende VB	38	Detektorkammer DETK
16	Blende B3	39	Kaltschild für TSP
17	Targetkammer TK	40	Ionisator
18	Manipulator	41	Abzugsoptik
19	Auger-Spektrometer	42	Ablenkmagnet
20	LEED-System	43	Austrittsspalt
21	Fenster Detektorachse	44	Sekundärelektronenvervielfacher
22	Fenster Strahlachse	45	Titansublimationspumpe
23	Fenster 150 CF	46	Fenster

Tabelle 3.1: Erklärungen zu Abbildung 3.1

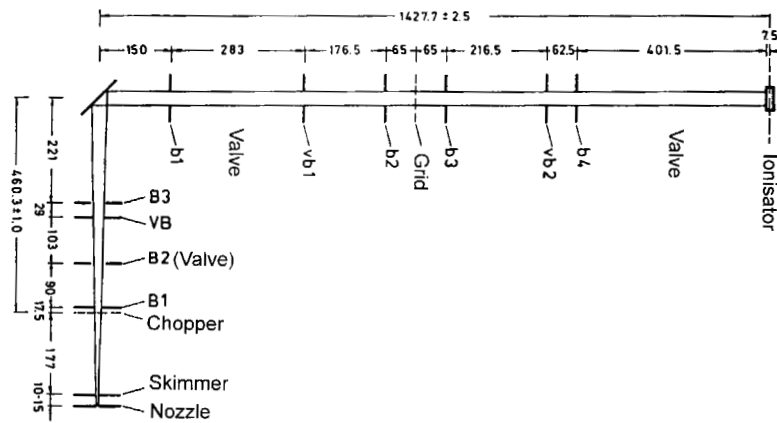


Abbildung 3.2: Das Blendensystem der Apparatur.

Blende	Typ	Abmessung
Skimmer	Skimmer	Ø 0,6 mm
B1	auswechselbare Lochblende	derzeit Ø 1,0 mm
B2	Ventil	3 × 12 mm
VB	verschiebbare Blende	0,7; 1,0; 1,4; 2,0; 2,8 mm
B3	Lochblende in Blinddichtung	Ø 3,0 mm
b1	Lochblende in Blinddichtung	Ø 3,5 mm
vb1	verschiebbare Blende	Ø 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 mm
b2	Blende in Kreuz LST	3,2×5,0 mm
Abschwächer	perforierte Kupferfolie	-
b3	Blende in Kreuz LST	3,2×5,0 mm
vb2	verschiebbare Blende	Ø 0,95; Ø 2,94 mm; 2,99×8,0; 0,97×8,0; 0,135×8,0 mm
b4	ovale Blende in Blinddichtung	3,0×5,5 mm

Tabelle 3.2: Erklärungen zu Abbildung 3.2

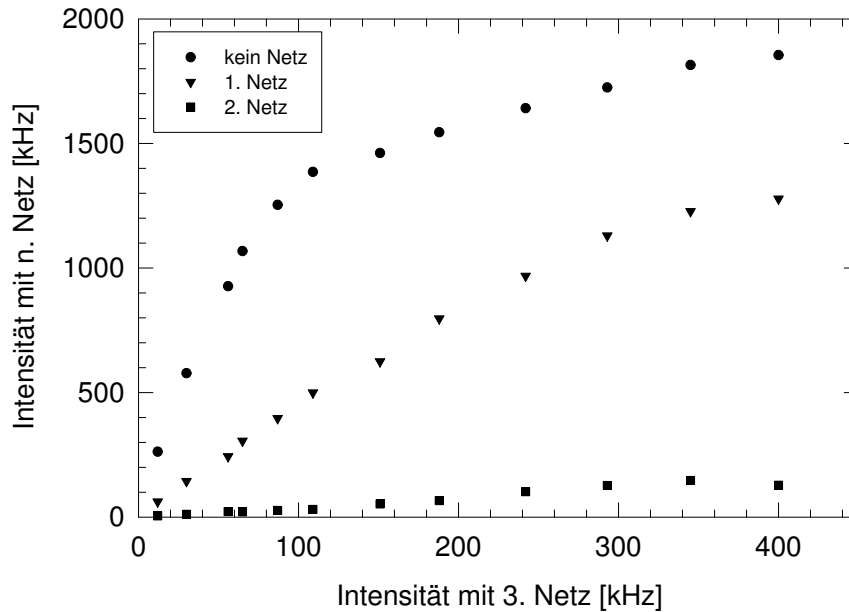


Abbildung 3.3: Intensität bei Verwendung keines, eines und zweier Strahlabschwächer (Netze) gegen die Intensität bei Verwendung dreier Strahlabschwächer. Man sieht, wie die Kurven in der Nähe der Sättigungsintensität des Detektors sich der Waagerechten nähern.

Um Artefakte aus der Umrechnung zu vermeiden, werden in dieser Arbeit allerdings die Daten wie gemessen (also gegebenenfalls mit abgeschwächter Intensität) gezeigt und angegeben, wenn Strahlabschwächer benutzt wurden.

Manipulator, Probenhalter und Spaltzange

Der in Abbildung 3.4 gezeigte Manipulator, der für Messungen bei Temperaturen bis herunter zu etwa 28 - 30 K verwendet wurde, ist mehrfach beschrieben worden zum Beispiel in [32, 83, 84]. Der Probenhalter (Abbildung 3.5) ist am unteren Ende eines Kaltfingers und dieser in einem kommerziellen xyz-Manipulator (VG) angebracht, der eine Verschiebung um zum 15 mm in x- und y- Richtung sowie mehrere Zentimeter senkrecht zur Streuebene und eine Kippung erlaubt. Das Kaltschild (8) wurde nicht verwendet.

Am Probenhalter lassen sich mit Hilfe zweier NW-16-CF Drehdurchführungen über weite Bereiche Azimut- und Tiltwinkel des Kristalls verstellen. Dafür wird ein zylindrischer Einsatz gegen einen halbkugelförmigen Kupferblock (Azimuth) und beide Teile

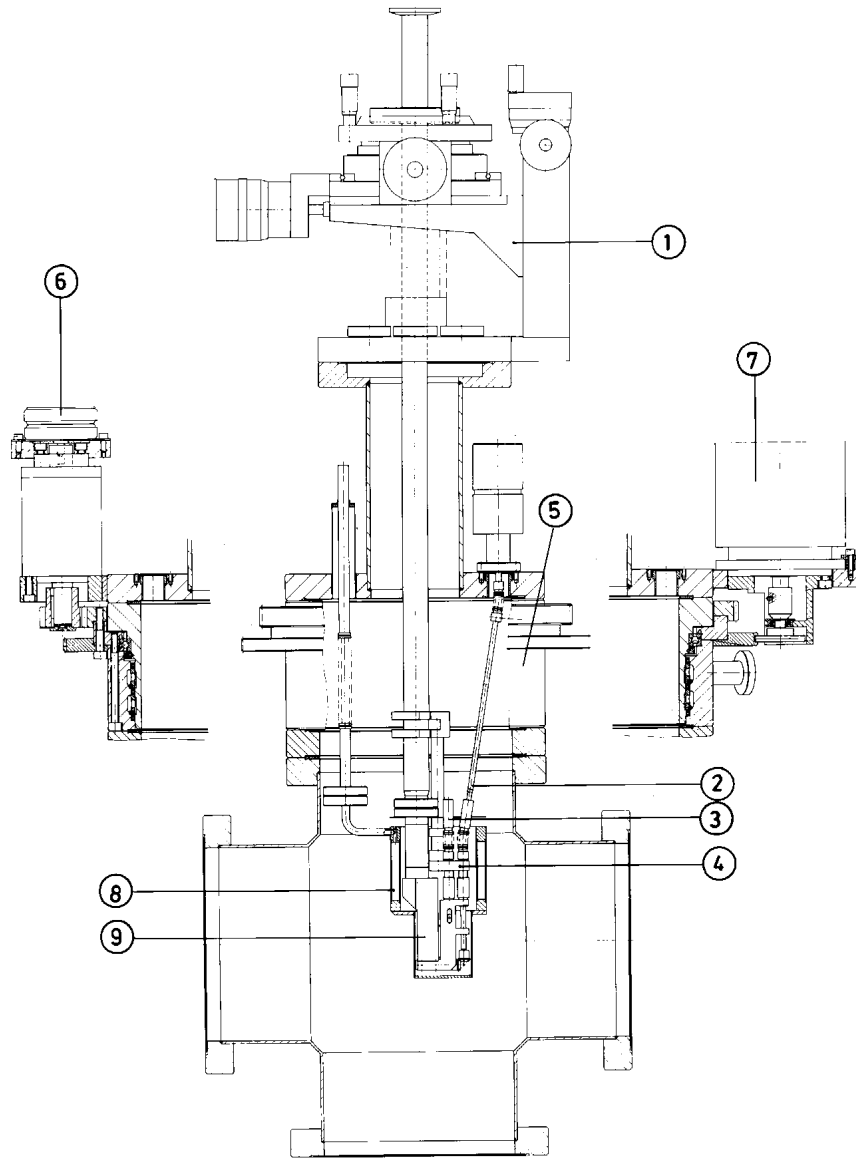


Abbildung 3.4: Gesamtansicht des Kaltmanipulators

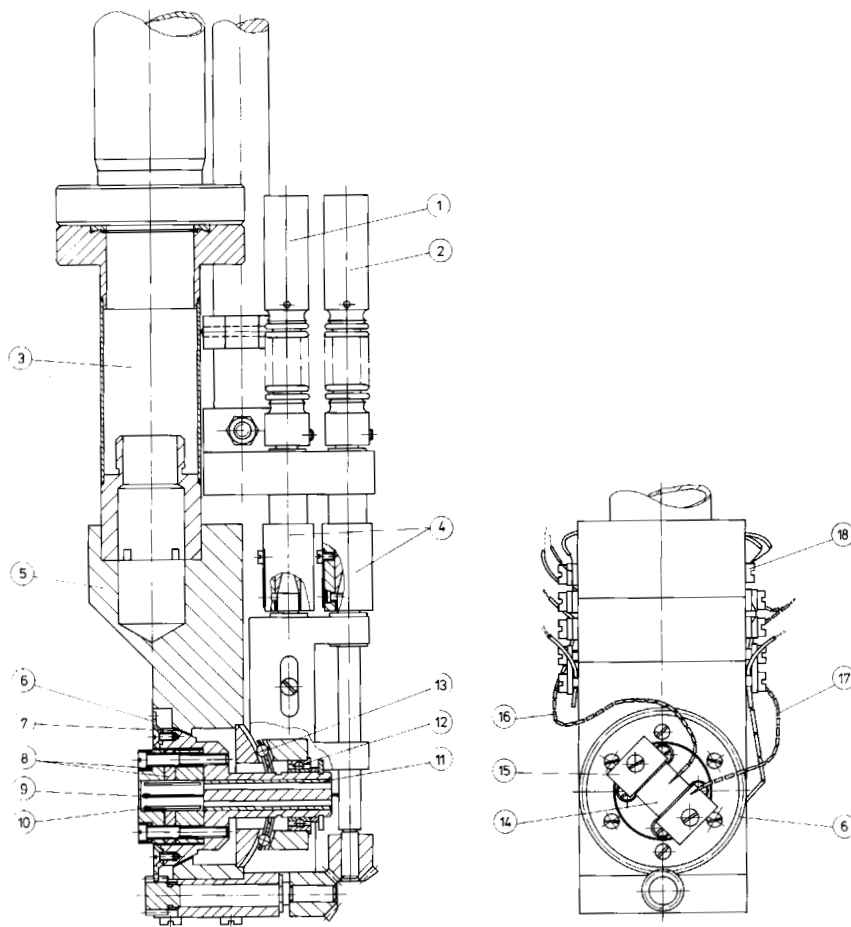


Abbildung 3.5: Ansicht des Probenhalters

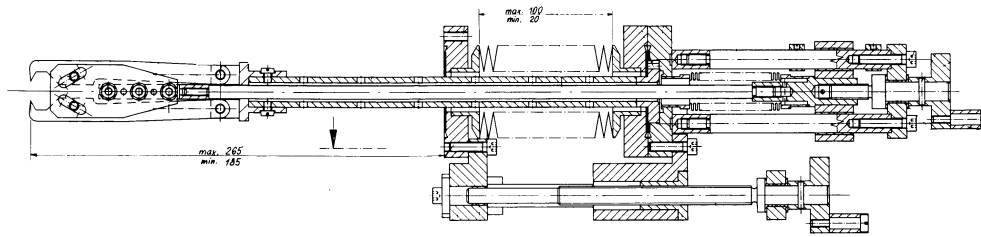


Abbildung 3.6: Spaltzange

zusammen gegen einen festen Kupferblock (Tilt) gedreht. Der Halbkugeleinsatz wird dabei auf Stahlkugeln geführt. Der feststehende Kupferblock ist in direktem Kontakt mit flüssigem Helium. Die Wärme wird im Wesentlichen über die Kontaktflächen der gegenüber drehbaren Kupferblöcke von der Probe abgeführt, unterstützt von Kupferlitzen, die den zylindrischen Einsatz, auf dem die Probe befestigt ist, direkt mit dem feststehenden Kupferblock verbinden. Die Probe wird von zwei Edelstahlklemmen gehalten. Die Heizung des Kristalls ist über eine Glühlampenkathode möglich, womit Kristalltemperaturen bis zu 500-600 K erreicht werden können. Die Temperatur wird von zwei NiCr-Ni-Thermoelementen gemessen, die an der Kristallklemme befestigt sind; bei Kristallen geringerer Härte direkt in einer Bohrung im Kristall. Der Vorteil dieses flexiblen Aufbaus ist, dass sich der Schnittpunkt der Drehachsen für Azimuth- und Tiltrotation in das Streuzentrum justieren lässt, sodass eine unabhängige Optimierung aller Freiheitsgrade möglich ist. Der Polarwinkel des Kristalls wird durch schrittmotorgesteuerte Drehung des gesamten Manipulators auf einer NW-150-CF Drehdurchführung variiert, sodass auch nach Verschiebungen am Manipulator, z.B. um verschiedene Stellen auf dem Kristall zu messen, die Drehachse der Polarwinkelrotation immer im Streuzentrum liegt.

Für die Experimente zur Wasserstoffadsorption waren die erreichbaren Temperaturen nicht ausreichend, und es wurde ein Tieftemperaturkryostat verwendet, der erst in Kapitel 5 vorgestellt werden wird.

Die Spaltung von Ionenkristallen im Vakuum wurde mit der in Abbildung 3.6 abgebildeten Spaltzange durchgeführt, die sich zur Justierung linear verschieben lässt. Vorteile der Spaltung mit einer Zange sind, dass der Aufbau relativ einfach ist und wenig Kraft auf die Probenhalterung ausgeübt wird. Ein Nachteil ist, dass im Fall ungenauer Justierung die Spaltung von zwei Seiten ausgehen kann und dann entweder zu mehreren makroskopischen Terrassen, schlimmstenfalls zum Zerbrechen des Kristalls oder zu defektreicheren Flächen führen kann, als eine Spaltung von einer Seite

[85]. Um diesen Nachteil vor allem bei den vergleichsweise weichen KCl-Kristallen zu umgehen, wurde die untere Backe der Spaltzange in einigen Experimenten mit einem Tantal-Blech abgedeckt und damit nur als Auflage für den Kristall verwendet. Ein Ansägen der Kristalle ist nicht nötig; es wurden allerdings meist flache Markierungen zur Vereinfachung der Einjustierung in die Spaltzange angeschliffen.

3.3 Weitere Verarbeitung der Messdaten

3.3.1 Das Kreuzkorrelations- oder pseudo-random-chopping-Verfahren

In dieser Arbeit sollten auch Flugzeitspektren mit Wasserstoffstrahlen aufgenommen werden, die wegen des hohen Wasserstoffuntergrundes im Detektor mit dem normalen single-chopping-Verfahren nur sehr schlechte Signale liefern. Daher wurde das Kreuzkorrelations- oder pseudo-random-chopping-Verfahren angewandt [79, 80, 81], das vielfach in der Gasphasenstreuung eingesetzt wird, in der oft kleinere Intensitäten pro Raumwinkelelement als in der Oberflächenstreuung auftreten.

Beim single-chopping-Verfahren darf die Wiederholungsfrequenz der Pulse nur so groß sein, dass die durch Energieübertrag schneller (langsamer) gewordenen Teilchen noch nicht zur gleichen Zeit im Detektor ankommen wie die langsamsten (schnellsten) des vorhergehenden (nächsten) Pulses, sodass ein Ineinanderlaufen der Pulse vermieden wird. Außerdem ist die zeitliche Pulsbreite limitiert durch die gewünschte Flugzeitauflösung, womit unter typischen Messbedingungen der Strahldurchsatz im Vergleich zum kontinuierlichen Strahl auf 0,5 - 1 % verringert wird (entsprechend 10-20 μ s Pulsen mit einer Frequenz von 500 Hz). Beim pseudo-random-chopping-Verfahren wird der Strahl in schneller aufeinanderfolgende Pulse mit bekannter Sequenz zerteilt. Die Bedingung, die an die Sequenz gestellt wird, ist, dass sie wie weißes Rauschen eine konstante Autokorrelationsfunktion aufweist, daher der Name 'pseudo-random'. Das resultierende Flugzeitsignal setzt sich damit zwar aus ineinanderlaufenen Einzelpulsen zusammen, ist aber nichts anderes als eine Faltung eines Einzelpulssignals mit einer aus der Choppersequenz berechenbaren Entfaltungssequenz und kann daher durch Entfaltung auf ein 'Einzelpulssignal' zurückgeführt werden. Die verwendete Sequenz erlaubt einen Strahldurchsatz von 50 %. Eine Chopperscheibe gleichen Typs wie die verwandte, auf deren äußerem Rand sich zweimal die pseudo-random-chopping-Sequenz befindet, ist in Abbildung 3.7 abgebildet. Ein Nachteil der Methode und der Hauptgrund, weswegen sie für Helium-Oberflächenstreuung in diesem Institut bislang nicht eingesetzt wurde, ist die Verteilung des statistischen Rauschens auf alle Kanäle und damit das gesamte Spektrum. Kleine Peaks werden damit unter Umständen ne-



Abbildung 3.7: Chopperscheibe mit der pseudo-random-Sequenz zweimal am äußeren Rand, sowie zwei v-förmigen Schlitzten für die Erzeugung von Einzelpulsen.

ben großen nicht mehr nachweisbar. Eine ausführliche Herleitung ist in [80] dargestellt, und eine mathematische Fehleranalyse und Diskussion ähnlicher Verfahren findet man in [79].

Die Daten C_j , die in den Flugzeitkanälen j gespeichert sind, werden in derselben Weise wie die von single-chopping-Flugzeitspektren aufgenommen und anschließend mit einem separaten Programm entfaltet, resultierend in einem 'Einzelpulssignal' K_i :

$$K_i = \sum_{j=1}^l \bar{S}_j C_{j+i-1} \quad (3.8)$$

$$\bar{S}_j = \begin{cases} \frac{1}{n} & \text{für } S_i = 1 \\ -\frac{(n-1)}{n(l-n)} & \text{für } S_i = 0 \end{cases} \quad (3.9)$$

mit den Elementen der Entfaltungssequenz \bar{S}_j , denen der Choppersequenz S_i mit der

Länge l , die 1 bzw. 0 für Schlitz bzw. Steg der Chopperscheibe angibt, und der Anzahl der Schlitze n .

3.3.2 Transformation von Flugzeitspektren

Die Auflösung der Daten in Flugzeitkanäle erfordert bei der Transformation in ein Energiespektrum eine Umformung nach:

$$\Delta E = E_i \left[\frac{1}{\left(\frac{X_{CD}}{X_{TD}} \frac{\Delta t}{t_e} + 1 \right)^2} - 1 \right]. \quad (3.10)$$

mit den Strecken zwischen Chopper und Detektor X_{CD} und zwischen Kristall (= Target) und Detektor X_{TD} , der elastischen Flugzeit vom Chopper zum Detektor t_e und der Flugzeitdifferenz zum entsprechenden Punkt auf der Flugzeitachse Δt . Die Intensitäten eines *Flugzeitspektrums* werden in die eines *Energiespektrums* mit einem Jakobifaktor umgerechnet nach:

$$\left| \frac{dt_{TD,i}}{d\Delta E} \right| = \frac{t_{TD,i}^3}{mX_{TD}^2}. \quad (3.11)$$

mit der Masse des Streuteilchens m und der Flugzeit vom Kristall bis zum Detektor $t_{TD,i}$. Die Eigenschaft dieser Transformation ist, dass sich Breiten und maximale Intensitäten zwar ändern, die integralen Intensitäten der Peaks allerdings erhalten bleiben, ein Vergleich der Intensitäten mit Rechnungen, wie in Kapitel 5, also möglich ist.

3.3.3 Transformation von Winkelverteilungen

Die Einfallswinkelskala der gemessenen Winkelverteilungen kann nach der linken Seite von Gleichung 2.5 in eine Parallelimpulsskala umgerechnet werden. Die Transformation der Intensitäten ist auszuführen nach

$$\left| \frac{d\theta}{d\Delta K} \right| = \frac{1}{k_i \cos \theta_{SD} \cos \Delta\theta} \quad (3.12)$$

mit dem Winkel θ_{SD} zwischen Düse und Detektor und der Differenz $\Delta\theta$ des Winkels spekulärer Reflexion zum Einfallswinkel. Die Umrechnung wird allerdings nicht durchgeführt, da für die auftretenden Winkel nur kleine Änderungen zu erwarten sind. Wenn im Rahmen dieser Arbeit Intensitäten ausgewertet wurden, wurden immer die winkelaufgelösten Daten verwendet.

4. Wasserstoffstreuung

4.1 Einleitung

4.1.1 Die Kernspinisomerie des Wasserstoff

Wie jedes homonukleare Molekül, das aus Atomen mit einem Kernspin ungleich null besteht, gibt es im Wasserstoffmolekül die Möglichkeiten, dass die Kernspins der beiden Atome parallel oder antiparallel zueinander orientiert sind. Das Molekül kann also eine symmetrische oder antisymmetrische Spinwellenfunktion Ψ_{spin} besitzen. Nach dem Pauli-Prinzip muss für ein Paar von Fermionen, in diesem Fall die Kerne, die Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch bezüglich der Kernvertauschung sein. Betrachtet man die Teilwellenfunktionen, die zur Gesamtfunktion Ψ beitragen

$$\Psi = \Psi_{tr} \cdot \Psi_{el} \cdot \Psi_{vib} \cdot \Psi_{rot} \cdot \Psi_{spin} , \quad (4.1)$$

stellt man fest, dass die Funktionen, die die Translation Ψ_{tr} , die Elektronen Ψ_{el} und die Schwingung Ψ_{vib} beschreiben, symmetrisch sind. Es bleibt also nur noch die Möglichkeit, eine antisymmetrische Spinwellenfunktion mit einer symmetrischen Rotationswellenfunktion, beziehungsweise umgekehrt, eine symmetrische Spinwellenfunktion mit einer antisymmetrischen Rotationswellenfunktion zu kombinieren. Die möglichen Formen heißen para-Wasserstoff (p-H₂) mit antisymmetrischen Spins, für die die geraden Rotationszustände $j = 0, 2, 4, \dots$ erlaubt sind, und ortho-Wasserstoff (o-H₂) mit symmetrischen Spins, für die die ungeraden Rotationszustände $j = 1, 3, 5, \dots$ erlaubt sind.

Bei hinreichend hohen Temperaturen entspricht das Verhältnis der Anteile von ortho- und para-Wasserstoff im Gas dem Verhältnis der Spinmultiplicitäten $2S + 1$, die die Anordnungsmöglichkeiten der Spins reflektieren, nämlich $\uparrow\uparrow, \downarrow\downarrow$ und $\frac{1}{\sqrt{2}}\{\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow\}$ für o-H₂ und $\frac{1}{\sqrt{2}}\{\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow\}$ für p-H₂. Es ergibt sich also ein o/p- Verhältnis von 3/1.

In dieser Arbeit wird der Einfluss des Rotationszustandes von H₂ auf die Wechselwirkung mit Ionenkristalloberflächen untersucht. Genauer gesagt ergeben sich Unterschiede in der Wechselwirkung dadurch, dass Moleküle in einem Rotationszustand ungleich null bezüglich einer Quantisierungsachse orientiert sind im Gegensatz zu den Molekülen im isotropen Rotationsgrundzustand. Allgemein könnte man diese Art von

	H ₂	HD	D ₂
j = 1	14,69 meV	11,06 meV	7,41 meV
j = 2	43,93 meV	33,12 meV	22,20 meV
j = 3	87,46 meV	65,99 meV	44,30 meV

Tabelle 4.1: Die energetische Lage der Rotationsniveaus für die drei Wasserstoffisotopomere im Schwingungsgrundzustand aus [86].

Effekten an allen homonuklearen Molekülen untersuchen, deren Atome einen nicht verschwindenden Kernspin haben. Wasserstoff ist allerdings ein besonders günstiger Fall, weil sich die einzelnen Kernspinisomere, wegen der relativ großen Energiedifferenz zwischen den Rotationsniveaus trennen lassen und weil sich aus den leichten, schwach wechselwirkenden Molekülen energetisch scharfe Molekularstrahlen erzeugen lassen. Außer H₂ existieren die Wasserstoffisotopomere Deuterium D₂, dessen ortho-Form antiparallele Kernspins besitzt und bei hohen Temperaturen zu 2/3 vorliegt und das heteronukleare HD, das nicht in ortho- und para-Formen vorliegt. Auf das radioaktive Tritium soll hier nicht weiter eingegangen werden. Tabelle 4.1 gibt die Lage der ersten drei Rotationsniveaus der verschiedenen Isotopomere an.

4.1.2 Das System H₂/LiF

Ein wesentlicher Teil dieses Kapitels sind Streuexperimente am System H₂/LiF, die durch Veröffentlichungen von KROES und MOWREY [1, 2] angeregt wurden. Dieses System wird seit den ersten Oberflächenstreuexperimenten von ESTERMANN und STERN [20, 21] untersucht, in denen die Wellennatur der Teilchen bestätigt werden sollte. Ein anderes wichtiges Phänomen, das durch Wasserstoffstreuung an MgO und LiF gefunden wurde, ist die rotationsinelastische Beugung [87, 88, 89], also die An- oder Abregung der Molekülrotation verbunden mit einem Beugungsprozess. Auch die Kopplung zwischen Rotationen und inelastischen Streuprozessen wurde am System H₂/LiF entdeckt [90].

Von theoretischer Seite war H₂/LiF neben He/LiF ein Testsystem für verschiedene Methoden. Es wurde von WOLKEN mit Close-Coupling-Rechnungen untersucht [49], von GOODMAN und LIU mit einer Erweiterung der für Heliumstreuung hergeleiteten CCGM Methode [91], von GARIBALDI ET AL. mit Harte-Wand-Näherungen [62] und von CAPELLINI und JANSEN sowie EHARA ET AL. mit Hartree-Fock-Rechnungen [92, 93]. Es stellte sich allerdings heraus, dass die Polarisierungen, also das makroskopische Maß für die Ungleichverteilungen von Rotationszuständen, die durch stoßinduzierte Übergänge hervorgerufen sein können, nicht korrekt wiedergegeben werden konnten

[63]. Das Potential, das Wolken einführte, siehe Gleichung 2.37, berücksichtigt die Anisotropie des Moleküls, aber keine Abhängigkeit vom Rotationszustand [49]. Dass eine solche Abhängigkeit vorliegen muss, wurde beispielsweise in Experimenten zur selektiven Adsorption von *o*-H₂ und *p*-H₂ Molekülen auf der Ag(110)-Oberfläche und auf der Ag(111)-Oberfläche deutlich, in denen Unterschiede von einigen Prozent zwischen den Bindungszuständen des lateral gemittelten Wechselwirkungspotentials für die verschiedenen Kernspinisomere gefunden wurden [94, 95]. Für H₂/LiF ist nur eine Messung von selektiver Adsorption von O'KEEFE ET AL. [96] durchgeführt worden, mit der für H₂ Bindungszustände bei -30,4; -19,1 und -10,0 meV bestimmt wurden. Erstaunlicherweise sind die für D₂ gemessenen Zustände mit -29,9; -19,1 und -10,8 meV denen von H₂ sehr ähnlich.

Verfeinerungen der Beschreibung der Wechselwirkung wurden im Hinblick auf die Molekülstreuung von HILL für H₂/LiF [48] oder mit dem Blickwinkel der Physisorption von Molekülen auf NaCl von GREASY und HUSH und KOZIROVSKI und FOLMAN beziehungsweise BEN EPHRAIM und FOLMAN [97, 98, 99] hinzugefügt. In diesen Studien wurde erkannt, dass die von der Molekülorientierung und damit auch vom Rotationszustand abhängige elektrostatische Wechselwirkung einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag liefert.

4.2 Der Effekt der elektrostatischen Wechselwirkung

KROES und MOWREY entwickelten ein neues ab-initio-Modellpotential des Systems H₂/LiF und berechneten Beugungswahrscheinlichkeiten mit der CCWP Methode [1, 2], die kurz in Abschnitt 2.4.2 vorgestellt wurde. Es stellte sich heraus, dass die Wechselwirkung zwischen dem Quadrupolmoment des Moleküls und dem Gradienten des elektrischen Feldes der Oberfläche einen nicht zu vernachlässigenden Term darstellt, der von allen orientierungsabhängigen Termen den größten und langreichweitigsten Einfluss hat. Aus dieser Wechselwirkung resultiert weiterhin, dass die Wahrscheinlichkeiten für Δm_j -Übergänge wesentlich größer als erwartet sind [100]. Diese Prozesse sind durch Beugung vermittelt und werden 'rotationally mediated diffraction' genannt. Dieses Ergebnis schien zunächst im Widerspruch zu älteren Experimenten zu stehen, die dahingehend interpretiert wurden, dass diese Prozesse gar nicht stattfinden dürften [89].

Im Folgenden wird zunächst der Einfluss auf die effektive Korrugation unter Vernachlässigung der in Bezug auf *m* oder *j* rotationsinelastischen Übergänge betrachtet. Abbildung 4.1 zeigt im oberen Teilbild ein Molekül im Rotationszustand *j* = 0, also *p*-H₂, das eine isotrope Rotationsfunktion hat und damit nicht orientiert ist, über einer LiF-Oberfläche. Das Molekül erfährt schwache van der Waals-Wechselwirkung zu den

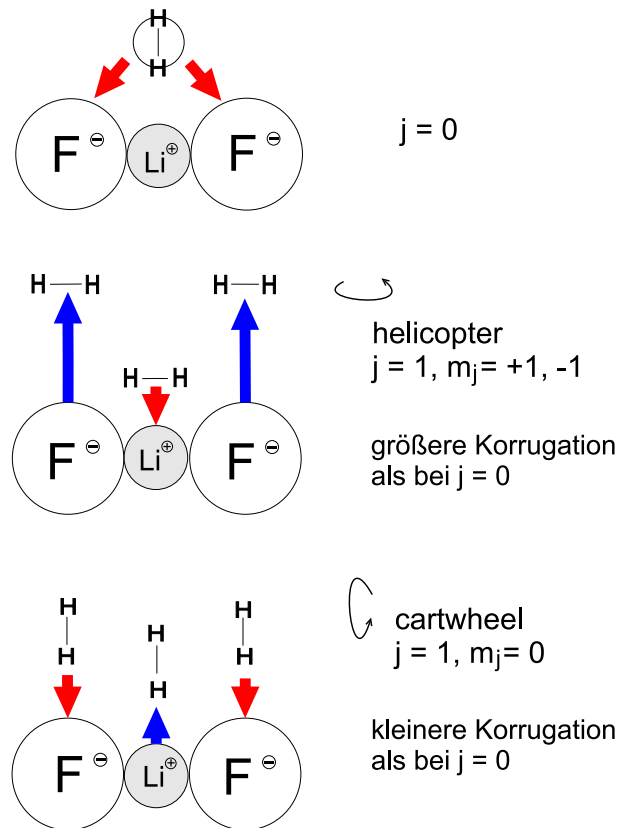


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Effektes der elektrostatischen Wechselwirkung auf die effektive Korrugation, die von Molekülen in den drei betrachteten Rotationszuständen wahrgenommen wird.

großen benachbarten F^- Ionen.

Im mittleren Teilbild ist ein o-H_2 -Molekül in $j = 1, m_j = \pm 1$ gezeigt, das parallel zur Oberfläche rotiert ('helicopter rotation'). Es wechselwirkt im Wesentlichen über den negativen Teil des Quadrupolmomentes in der Molekülmitte, der attraktive Wechselwirkung über den kleineren Kationen und repulsive über den größeren Anionen erfährt. Die effektive Korrugation wird damit größer wahrgenommen. Im unteren Teilbild ist ein Molekül im Zustand $j = 1, m_j = 0$ gezeigt, dessen Rotationsachse senkrecht bezüglich der Quantisierungsachse senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet ist ('cartwheel rotation'). Damit ist die Molekülachse bei der Rotation fast immer senkrecht oder geneigt, sodass die 'positiven Enden' des Quadrupolmomentes, also die H-Atome, stärker mit der Oberfläche wechselwirken als die Molekülmitte. Aufgrund der positiven Ladung erfahren sie attraktive elektrostatische Wechselwirkung über den Anionen und repulsive Wechselwirkung über den Kationen, sodass die effektive Korru-

gation der Oberfläche flacher wird. Der Einfluss von Δm_j -Übergängen kann nur schwer abgeschätzt werden. Die Rechnungen in [1] zeigen, dass sie für die dort betrachteten Einfallbedingungen die Unterschiede in den Beugungswahrscheinlichkeiten etwas verkleinern.

Innerhalb eines störungstheoretischen Ansatzes erster Ordnung kann der elektrostatische Teil des Potentials einen Einfluss haben, wenn das Matrixelement $\langle Y_{j',m'_j} | V_{els} | Y_{j,m_j} \rangle$ mit den Kugelflächenfunktionen Y des Endzustands ($'$) und Anfangszustands ungleich null ist. Der elektrostatische Teil des Potentials V_{els} enthält nur Kugelflächenfunktionen zweiter Ordnung, sodass für $j = 0$ kein Beitrag möglich ist. Im Fall von $j = 1$ ist das Matrixelement für Endzustände mit beliebigem m_j ungleich null, weil V_{els} alle Kugelflächenfunktionen zweiter Ordnung enthält, das heißt Δm_j -Übergänge sind möglich. Ein weiteres Charakteristikum erkennt man unter Einbeziehung der Born'schen Näherung, nach der ein Übergang möglich ist, wenn $\langle j'm'_jkl | V_{els} | jm_j00 \rangle$ ungleich null ist, was nur zutrifft, wenn die Beugungskanäle beteiligt sind, bei denen $|k| + |l|$ ungerade ist. Die größten Werte werden bei $|k| = 1$ und $|l| = 0$, also Beugung erster Ordnung entlang der [110] Richtung erhalten. Die Argumentation dieses Abschnitts basiert allerdings auf der Anwendung von Störungstheorie erster Ordnung, die aufgrund des großen Beitrages von V_{els} unter Umständen nicht mehr gerechtfertigt ist.

In dieser Arbeit soll eine quantitative Auswertung der unterschiedlichen Beugungswahrscheinlichkeiten versucht werden. In den Gradienten des elektrischen Oberflächenfeldes geht innerhalb des von KROES angewandten Punktladungsmodells direkt die Ionenladung ein. Ließe sich die Größe des elektrostatischen Terms bestimmen, könnte man bei bekannter Geometrie die Ionenladung ermitteln.

4.3 Die verwendeten Kristalle

4.3.1 Allgemeine Eigenschaften

In diesem Abschnitt sollen allgemeine Eigenschaften der verwendeten Kristalle LiF, NaCl, KCl und MgO beschrieben und die verwendete Nomenklatur der Kristallrichtungen eingeführt werden. Beides wird auch in den folgenden Kapiteln, in denen Adsorptionsmessungen an NaCl, MgO und KCl vorgestellt werden, weiterverwandt.

Die Alkalihalogenide, vor allem LiF, werden seit den ersten Versuchen zur Molekularstrahlstreuung verwendet, weil sie relativ leicht durch Spaltung zu präparieren sind und einige Zeit an Luft keinen Schaden nehmen. In Kapitel 5 wird etwas genauer die Oberflächenqualität von unter Argonatmosphäre und im Ultrahochvakuum (UHV) gespaltenen NaCl-Kristallen verglichen. Außer für einige der dort vorgestellten Experimente wurden in dieser Arbeit im Vakuum gespaltene Flächen verwendet. Inzwischen ist allerdings weniger der praktische Aspekt ein Grund für die Wahl der Oberfläche, sondern - im Gegensatz zu den gut untersuchten Metalloberflächen - ist das Verständnis der Wechselwirkungen von Molekülen mit Ionenkristallen erst in letzter Zeit gewachsen. Magnesiumoxid kristallisiert ebenfalls in der NaCl-Struktur - dessen Oberfläche ist damit genauso durch Spaltung präparierbar - allerdings besteht es im Volumen zumindest aus (nahezu) zweifach geladenen Ionen und ist vor allem gegenüber Wasser deutlich reaktiver. Die Ionizität an der Oberfläche ist nicht eindeutig angebar. Einerseits ist der Begriff Ionizität nicht genau definiert und es gibt verschiedene Methoden, die Gesamtladung den Ionen zuzuordnen, andererseits ist sie nicht direkt messbar. Auf der Skala von PHILLIPS [101] hat MgO im Volumen eine Ionizität von 0,8. Theoretisch gelten für die MgO-Oberfläche zwei Vorhersagen: Auf der einen Seite sollte die Ionenladung zunehmen, weil eine um die Hälfte reduzierte Koordination vorliegt, sodass entlang weniger Bindungen ein Elektronentransfer möglich ist. Auf der anderen Seite wird ein größerer kovalenter Anteil erwartet, weil Screening-Effekte auftreten, die den Rücktransfer von Elektronen entlang der noch bleibenden Bindungen begünstigen [102]. NOGUERA ET AL. finden für alle vier untersuchten Erdalkalioxide mit NaCl-Struktur [103], dass beide Effekte sich nahezu aufheben und die Ionenladung an der Oberfläche geringfügig höher als im Volumen ist. Für MgO wird dort eine Ladung q/e von $\pm 1,22$ im Volumen und $\pm 1,24$ an der Oberfläche angegeben. In den früheren Tight-Binding-Rechnungen wurde für die Oberflächenladung $q/e = \pm 1,14$ ermittelt [102]. Local-density Rechnungen von BIRKENHEUER ET AL. [104] ergeben eine Ladung der Ionen auf der Oberfläche von $q/e = \pm 1,66$, dort wird allerdings diskutiert, dass für die Betrachtung von Molekül-Oberflächen-Wechselwirkungen nicht eine lokale Ladung, sondern eine Madelung-Ladung des gesamten Gitters betrachtet werden muss, die mit $\pm 1,81$ höher ist. Durch einen Vergleich von aus LEED-Isothermen

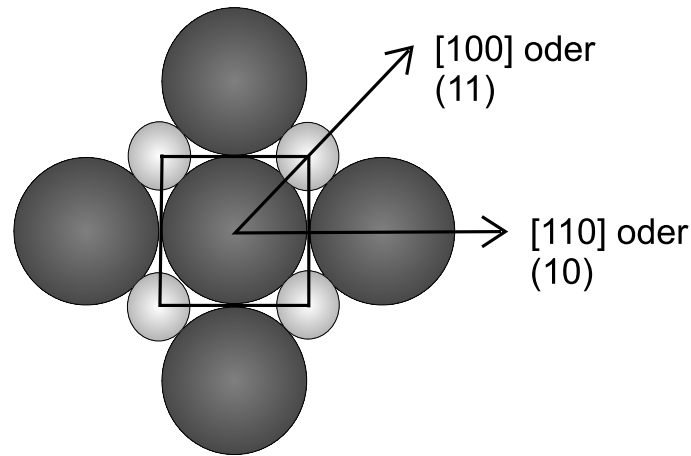


Abbildung 4.2: Bezeichnung der Richtungen auf der (001) Oberfläche von Kristallen in der NaCl-Struktur. Gezeigt ist eine Fläche einer Volumeneinheit zelle, die kleinere Flächeneinheit zelle ist durch Linien markiert.

	G [Å]	ρ [g/cm ³]	T_S [K]	$\Theta_D(V)$ [K]	$\Theta_D(O)$ [K]
LiF	4,02 [107]	2,635 [107]	1115 [107]	730-734 [108, 65]	415-520 [109, 110]
NaCl	5,64 [111]	2,165 [112]	1073,8 [111]	321,5 [111]	240-250 [113, 114]
KCl	6,28 [115]	1,99 [115]	1045 [116]	235-238 [117, 108]	160 s. Abschn. 6.2
MgO	4,22 [118]	3,576 [118]	3073 [118]	743 [118]	

Tabelle 4.2: Einige Eigenschaften der Substrate LiF, NaCl, KCl und MgO.

ermittelten Adsorptionsenergien im Systems NH_3/MgO mit semiempirischen Potentialrechnungen von PICAUD ET AL. [105], in denen die Adsorptionsenergie für eine Oberflächentemperatur von $T_K = 0$ K berechnet wurde, ermittelten SIDOUMOU ET AL. [106] eine Ionenladung der Oberflächenionen von $q/e = \pm 1,25$. Andere Ergebnisse, die in dem zugrundeliegenden Artikel [105] zum Vergleich herangezogen wurden, legen eine Ionenladung um ± 1 nahe.

Die Verbindungen kristallisieren in der kubisch flächenzentrierten NaCl-Struktur, deren [001] Oberfläche in Abbildung 4.2 dargestellt ist. Für die Kristallrichtungen werden in dieser Arbeit die Bezeichnungen des dreidimensionalen Gitters verwendet, wobei die [110]-Richtung der (10)-Richtung des reziproken Gitters entspricht.

Tabelle 4.2 fasst die Gitterkonstante G , Dichte ρ Schmelztemperatur T_S und die Debyetemperaturen für Volumen $\Theta_D(V)$ und Oberfläche $\Theta_D(O)$ zusammen.

Die mit Heliumstreuung und einer Auswertung auf der Basis Eikonalnäherung bestimmten Korrugationsamplituden betragen 0,29 - 0,30 Å (je nachdem, ob eine Beeby-Korrektur mit $D = 5$ meV verwandt wird) für LiF [119]; 0,34 Å für NaCl [32] und 0,15 Å für KCl, zur Diskussion siehe Abschnitt 6.2. Für MgO wurden auf *in situ* gespaltenen Proben von SENZ [120] 0,14 Å und in dieser Arbeit 0,16 Å gemessen; in der Literatur werden aber auch abweichende Werte bis zu 0,235 [121] angegeben. Zur Diskussion aller Messungen an MgO siehe [122]. In jedem Fall ist die Korrugationsamplitude kleiner als diejenige, die man aus der Differenz der Ionenradien ermitteln kann, nämlich 0,34 Å [123], was auf das Vorliegen eines partiell kovalenten Charakters der Mg-O-Bindungen zurückgeführt wird.

Die bei der Streuung von Wasserstoffstrahlen gemessenen Korrugationsamplituden sind aufgrund unterschiedlicher Wechselwirkungen meist größer als die mit Heliumstreuung bestimmten, sodass in den Modellrechnungen, die in Abschnitt 4.4.6 vorgestellt werden, jeweils neue Werte angepasst werden.

4.3.2 Rekonstruktionen

NaCl

Einmal trat nach einer üblichen Präparationsprozedur, also Spaltung bei einer Oberflächentemperatur von $T_K = 300$ K und Tempern für 12 h bei $T_K = 500$ K, zufällig eine rekonstruierte NaCl-Oberfläche auf, die nahezu dieselben Eigenschaften wie die rekonstruierte Oberfläche von dicken AgBr-Schichten auf NaCl hatte. Im Fall von AgBr liess sich die rekonstruierte Fläche reproduzierbar durch Tempern bei $T_K = 430$ K von frisch präparierten nicht-rekonstruierten Oberflächen erzeugen, im Fall von NaCl war sie nicht reproduzierbar. Eine zweite Spaltung desselben Kristalls lieferte eine reguläre Fläche. Die Intensitäten der rekonstruierten Fläche waren mehr als 2 Größenordnungen kleiner als auf einer guten Spaltfläche und die Fläche verschlechterte sich weiter innerhalb weniger Tage. Es lagen unterschiedlich geordnete Domänen vor, was einerseits aus einer Verbreiterung der Beugungspeaks und dem Vorliegen von Doppelpеaks aufgrund von Facetten zu schließen war, andererseits aus der Tatsache, dass die relativen Intensitäten von halbzahligen zu ganzzahligen Überstrukturpeaks auf verschiedenen Stellen des Kristalls verschieden waren. Aus Winkelverteilungen entlang dreier Kristallrichtungen konnte bei Raumtemperatur eine (2×2) Symmetrie ermittelt werden. Bei Temperaturerhöhung auf $T_K = 450 - 500$ K fand ein reversibler Phasenübergang in eine (1×1) Phase statt. Abbildung 4.3 zeigt Winkelverteilungen entlang der $[100]$ Richtung, die bei Kristalltemperaturen zwischen 300 und 500 K aufgenommen wurden. Das Verschwinden der halbzahligen Überstrukturpeaks, die mit Pfeilen gekennzeichnet sind, ist ein Zeichen für den Phasenübergang zur (1×1) Phase. Wegen

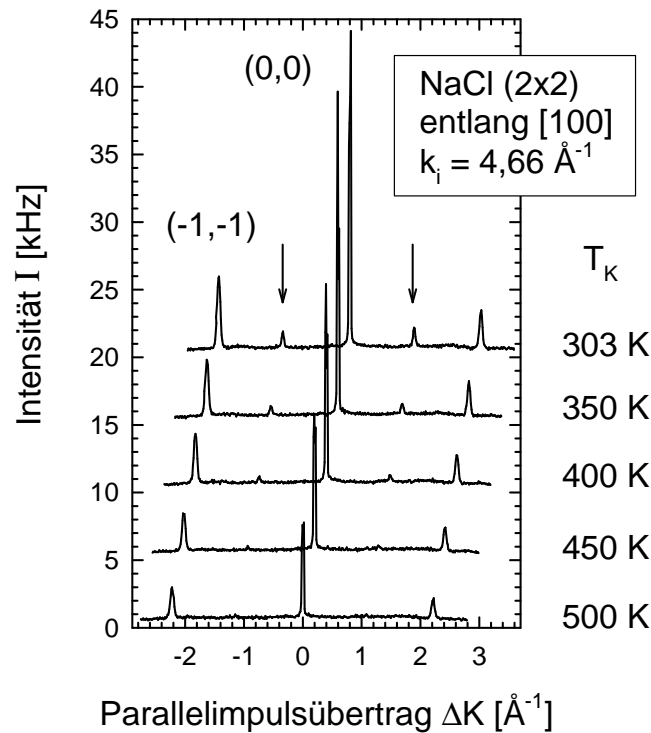


Abbildung 4.3: Phasenübergang von einer rekonstruierten NaCl(2×2) Phase in eine NaCl(1×1) Phase. Die Winkelverteilung sind zur besseren Übersicht lateral gegeneinander verschoben.

der geringen Intensitäten waren nur wenige Messung auf dieser Fläche möglich und eine Interpretation basiert im Wesentlichen auf einem Analogieschluss zum Verhalten der AgBr-Oberfläche [124]. Dort wurde angenommen, dass die Rekonstruktion durch das Vorliegen eines geordneten Gitters von Ionen auf Zwischengitterplätzen nahe der Oberfläche hervorgerufen wird, die in AgBr durch Tempern erzeugt werden können, in NaCl dagegen bei der schlechten Spaltung entstanden sind. Mit der Methode der Kernrelaxation wurde von YAMANISHI ET AL. nachgewiesen, dass ^{79}Br - beziehungsweise ^{35}Cl -Zwischengitterionen in AgBr beziehungsweise NaCl bei Temperaturen von $T_K = 250 - 260 \text{ K}$ in AgBr und $T_K = 450 - 500 \text{ K}$ in NaCl durch Sprungdiffusion beweglich werden [125, 126]. Diese Temperaturen entsprechen genau den Phasenübergangstemperaturen auf beiden rekonstruierten Oberflächen. Der Phasenübergang wird damit als Übergang eines *geordneten* Gitters von Zwischengitterionen unterhalb der Oberfläche zu einer ungeordneten Anordnung der Zwischengitterionen interpretiert, sodass dann im Mittel das Beugungsbild einer (1×1) Phase erscheint.

MgO

Auf MgO wird gelegentlich eine andere Art von Rekonstruktion beobachtet, die an sehr wenig intensiven, aber scharfen, halbzahligen Peaks entlang der [100] Richtung zu erkennen ist, siehe zum Beispiel Abbildung 5.34. Da keine messbaren Eigenschaften der MgO-Oberfläche beeinflusst werden, und die Intensitäten der Überstrukturpeaks meist mehr als eine Größenordnungen kleiner als die der ganzzahligen Beugungspeaks sind und auf verschiedenen Stellen des Kristalls verschieden sind, wird angenommen, dass es sich um eine Rekonstruktion kleiner Bereiche handelt, die nur in geringem Maße zum Gesamtsignal beitragen. Benedek schlägt eine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Rekonstruktion vor, deren Ausbildung durch Druckspannung an der Oberfläche begünstigt und eventuell durch Defekte lokal induziert ist [122].

4.4 Wasserstoffstreuung an LiF, NaCl, KCl und MgO

4.4.1 Experimentelle Details

Um die Beugungswahrscheinlichkeiten für Strahlen aus Wasserstoffmolekülen in verschiedenen Rotationszuständen zu vergleichen, wäre eine Selektion des Zustands der Moleküle im einfallenden Strahl und ein zustandsselektiver Nachweis wünschenswert. Beides ist aber nur durch Laserexperimente zu erreichen und wäre daher nur nach einem aufwändigen Umbau der Streuapparatur möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher Experimente mit Strahlen aus reinem p-H₂ und n-H₂ durchgeführt. Letztere behalten bei der Expansion nahezu die Gleichgewichtsanteile des vor der Düse bei Raumtemperatur in einer kommerziellen Gasflasche (99,99990 %) vorliegenden Gases also 25 % p-H₂ und 75 % o-H₂ bei [127]. Reiner para-Wasserstoff wurde durch Verflüssigung von n-H₂ und Lagerung der Flüssigkeit über Eisenoxid/Chromoxid-Katalysator hergestellt. Die Umwandlung ist durch paramagnetische Atome und in geringem Maße durch Wasserstoff selbst katalysiert [128, 129], kann also auch schon durch Stehenlassen der Flüssigkeit ablaufen, besonders, wenn der Stahl des Dewargefäßes paramagnetische Verunreinigungen enthält. Nach Einfüllen der Flüssigkeit beobachtete man mehrere Tage eine erhöhtes Abdampfen von Wasserstoff aufgrund der freiwerdenden Konversionswärme. Anschließend wurden die Experimente begonnen, bei denen der Wasserstoff über einen Heber direkt aus der Flüssigkeit entnommen wurde. Für Gleichgewichtsbedingungen erwartet man nach der Boltzmannstatistik ein Verhältnis der Anzahl von Molekülen im Zustand $j = 1$ zu $j = 0$

$$\frac{n(j=1)}{n(j=0)} = C \cdot \exp\left(\frac{E(j=0) - E(j=1)}{k_B T}\right) \quad (4.2)$$

$$C = \frac{6j_{ortho} + 3}{2j_{para} + 1}$$

für $j_{ortho} = 1$ und $j_{para} = 0 \rightarrow C = 9$

mit den Energien E der Rotationsniveaus, der Boltzmannkonstante k_B und der Temperatur des Systems T . Mit der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs von 20,4 K erhält man 0,21 %. Ein ähnlicher Aufbau wurde von JOSEFOVSKI und ROX verwendet [130, 131], die mit laserinduzierter Fluoreszenz nachweisen konnten, dass der Anteil von p-H₂ mindestens 96 % beträgt. In späteren Experimenten von GREBENEV, in denen der im Rahmen dieser Arbeit eingeführte Aufbau verwendet wurde, wurde sogar ein höherer Anteil abgeschätzt. Konsistent damit wurden weder bei den in diesem Kapitel vorgestellten Streu- noch bei den in Kapitel 5 vorgestellten Adsorptionsexperimenten Spuren von o-H₂ gefunden. Die Darstellung von nahezu reinem oder mindestens angereichertem o-H₂ ist durch fraktionierte Ad- und Desorption an Aluminiumoxid möglich

[132, 133]. Da es aber sehr aufwändig ist, die für ein Streuexperiment nötigen Mengen herzustellen und unter etwas anderen experimentellen Bedingungen als in [132, 133] die Effizienz durch Ortho-para-Konversion stark vermindert sein kann [134], wurden solche Versuche nicht unternommen.

Außer einer sorgfältigen Erdung der Apparatur, Abgasleitungen aus Metall-Wellschläuchen und einem Anschluss für die flüssig-Wasserstoffkanne über einen Sinterfilter an die Gaszuleitung zur Düse waren keine grundsätzlichen Änderungen am Aufbau des Experimentes notwendig. Es wurde nur ein Kompressor mit maximalem Enddruck von 120 bar verwendet und die Düse, auch wenn nicht gemessen wurde, nicht unter 100 K abgekühlt, um Clusterbildung im Strahl zu vermeiden.

Die Energieeichung des Strahls wurde bei dem ersten Experiment an LiF nur über die gemessenen Streuwinkel der Beugungspeaks durchgeführt, in allen weiteren über Kalibrationskurven von Energie gegen Düsentemperatur, die nach jeder Umstellung des Streugases durch Flugzeitspektren auf dem sepekularen Reflex aufgenommen wurden.

Der gestreute Wasserstoffstrahl wurde im Detektor-Massenspektrometer nach Änderung des Magnetfeldes des Elektromagneten auf der Masse 2 amu nachgewiesen. Die Ionisation von Wasserstoffmolekülen ist etwa um einen Faktor 2,6 wahrscheinlicher als von Heliumatomen, und der Untergrund ist aufgrund des H₂-Restgases in der Detektorkammer zwischen zwei und drei Größenordnungen höher als der Heliumuntergrund. Daher wurde die Intensität durch Verringerung der Emission der Kathode des Massenspektrometers reduziert, um das Verhältnis von Signal-zu-Untergrund nicht durch Strahlabschwächer zu verschlechtern. In den Experimenten an LiF wurde die Intensität auf diese Weise auf $\frac{1}{26}$ verringert, bei den späteren Messungen an weicheeren Kristallen, für die auch der Untergrunddruck im Detektor durch Einbau einer Titan-Sublimationspumpe verbessert worden war, reichte eine deutlich geringere Abschwächung.

4.4.2 Strahlbedingungen der Wasserstoffstrahlen

In den ersten Experimenten wurde die Geschwindigkeitsbreite des Strahls nach Gleichung 3.3 aus den Halbwertsbreiten der Beugungspeaks bestimmt, wobei etwa 4 % erhalten wurde. Die Geschwindigkeitsbreiten der Strahlen aus n-H₂ waren geringfügig besser. Für die späteren Experimente wurde die Energiebreite über Flugzeitspektren bestimmt. Von einer Einfallenergie von etwa 30 meV aufwärts wurden Halbwertsbreiten von 3-4 % erreicht. Für kleinere Einfallenergien sind typische Werte zwischen 4 und 5 %. Daraus können Speedratios zwischen 33 bei kleinen Einfallenergien und 55 bei höheren Einfallenergien berechnet werden. Die Werte bei höheren Einfallenergien stimmen gut mit den Werten von WINKELMANN [135] für vergleichbare Werte

des Parameters aus Düsendruck und -durchmesser $p_0 \cdot d$ überein, die bei einer Düsentemperatur von $T_D = 293$ K ermittelt wurden. Bei einer Düsentemperatur von $T_D = 80$ K findet WINKELMANN ebenfalls Speedratios von 40 oder weniger. Auch die Tatsache, dass n-H₂ Strahlen eine etwas bessere Geschwindigkeitsauflösung haben, wurde von WINKELMANN beobachtet und durch eine unvollständigeren Expansion von p-H₂ erklärt.

Mit Hilfe von Gleichung 3.5 ergibt sich, dass in weniger als 0,02 % der Moleküle Schwingungen angeregt sind. Nach Gleichung 3.7 wurde für die niedrigste und höchste verwendete Düsentemperatur jeweils das Verhältnis der Anzahl von Molekülen im tiefsten erreichbaren Rotationszustand zum nächsthöheren abgeschätzt. Für eine Düsentemperatur von $T_D = 100$ K erhält man $\frac{n(j=3)}{n(j=1)} = 2 \cdot 10^{-5}$ % und $\frac{n(j=2)}{n(j=0)} = 3 \cdot 10^{-3}$ %, für $T_D = 330$ K $\frac{n(j=3)}{n(j=1)} = 0,1$ % und $\frac{n(j=2)}{n(j=0)} = 3,3$ %. Für den einfallenden Strahl kann also sowohl der Anteil schwingungs- als auch der rotationsangeregter Moleküle vernachlässigt werden.

4.4.3 Beugung an LiF

Zunächst werden die Experimente zur Wasserstoffstreuung an LiF vorgestellt, die angeregt durch die Arbeiten von KROES und MOWREY durchgeführt wurden. Nach diesen Messungen haben KROES und PIJPER ihre Berechnungen an die experimentellen Bedingungen angepasst, sodass die Daten im folgenden Abschnitt direkt verglichen werden können. Im nächsten Abschnitt werden dann Messungen an den Oberflächen NaCl, KCl und MgO vorgestellt, in denen offene Fragen aus den LiF-Experimenten näher untersucht werden sollten. Vor allem aber war das Ziel zu testen, ob eine quantitative Auswertung der Beugungsintensitäten die Bestimmung der Ionenladung an der MgO-Oberfläche ermöglicht.

LiF

Abbildung 4.4 zeigt vier Winkelverteilungen aus der Streuung von n-H₂ (jeweils links) und p-H₂ (jeweils rechts) entlang der [100] Richtung (oben) und entlang der [110] Richtung (unten), für Einfallenergien um 59 meV, für die die Unterschiede am größten sind. Die Kristalltemperatur beträgt für alle Experimente an LiF $T_K = 300$ K. Die Energieeichung erfolgte in den Experimenten an LiF über die Analyse der Position der Beugungspeaks nach Gleichung 2.5 bei bekanntem Gittervektor. Man sieht zunächst, dass die Gesamtintensitäten im Fall von p-H₂ kleiner sind, was auf eine geringere Strahlintensität aufgrund schlechterer Expansion von p-H₂ zurückgeführt werden könnte. Da die absoluten Intensitäten in einer Festwinkelapparatur sowieso nicht messbar sind, werden im Folgenden relative Beugungsintensitäten $\frac{I_{(m,n)}}{I_0}$, also die

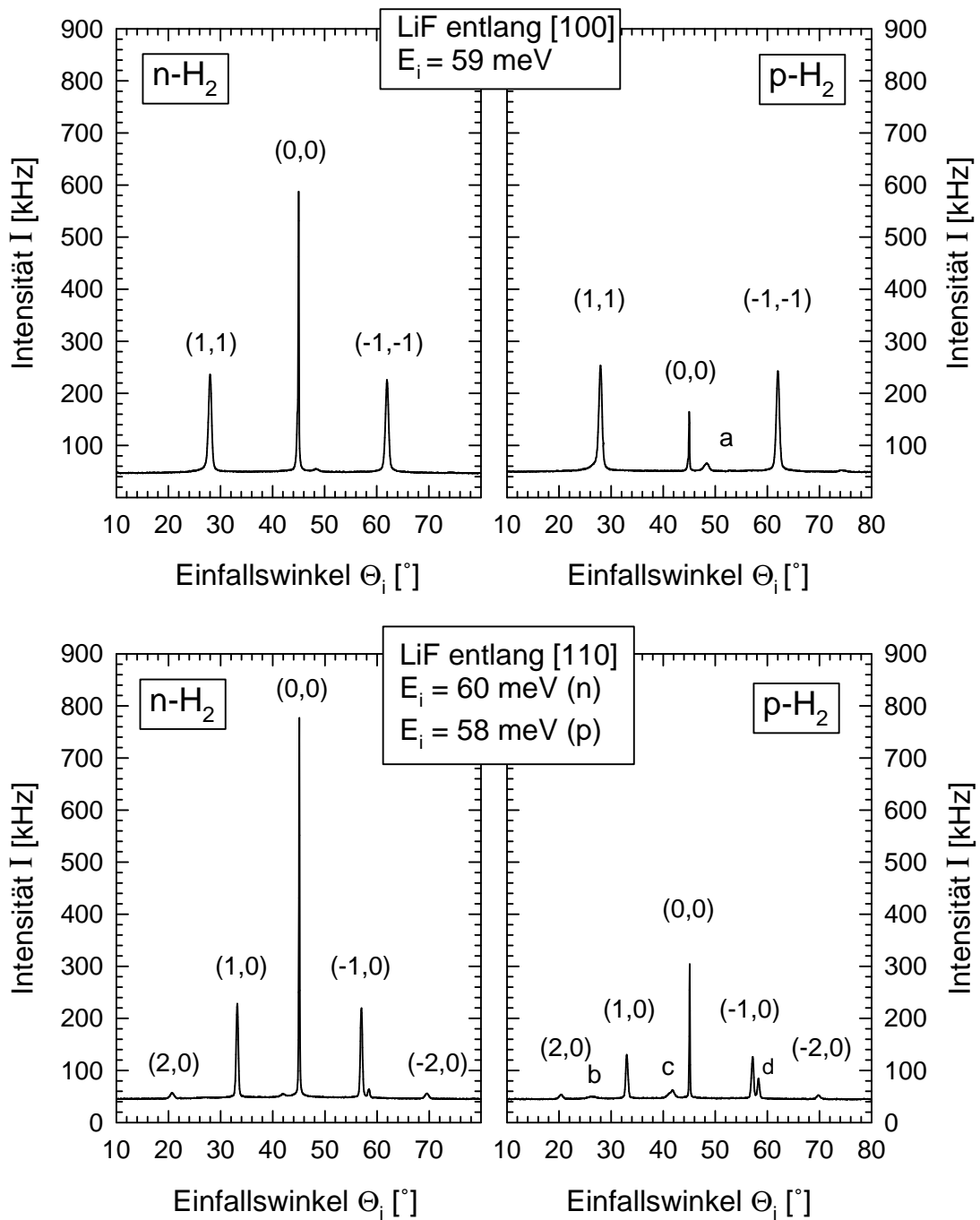


Abbildung 4.4: Beispiele für Winkelverteilungen von n-H₂- und p-H₂-Strahlen gestreut an LiF. Die Peaks a-d sind rotationsinelastische Beugungspeaks für den Prozess der 0→2-Anregung unter Beteiligung der Gittervektoren a: (-1,-1), b: (0,0), c: (-1,0) und d: (-2,0).

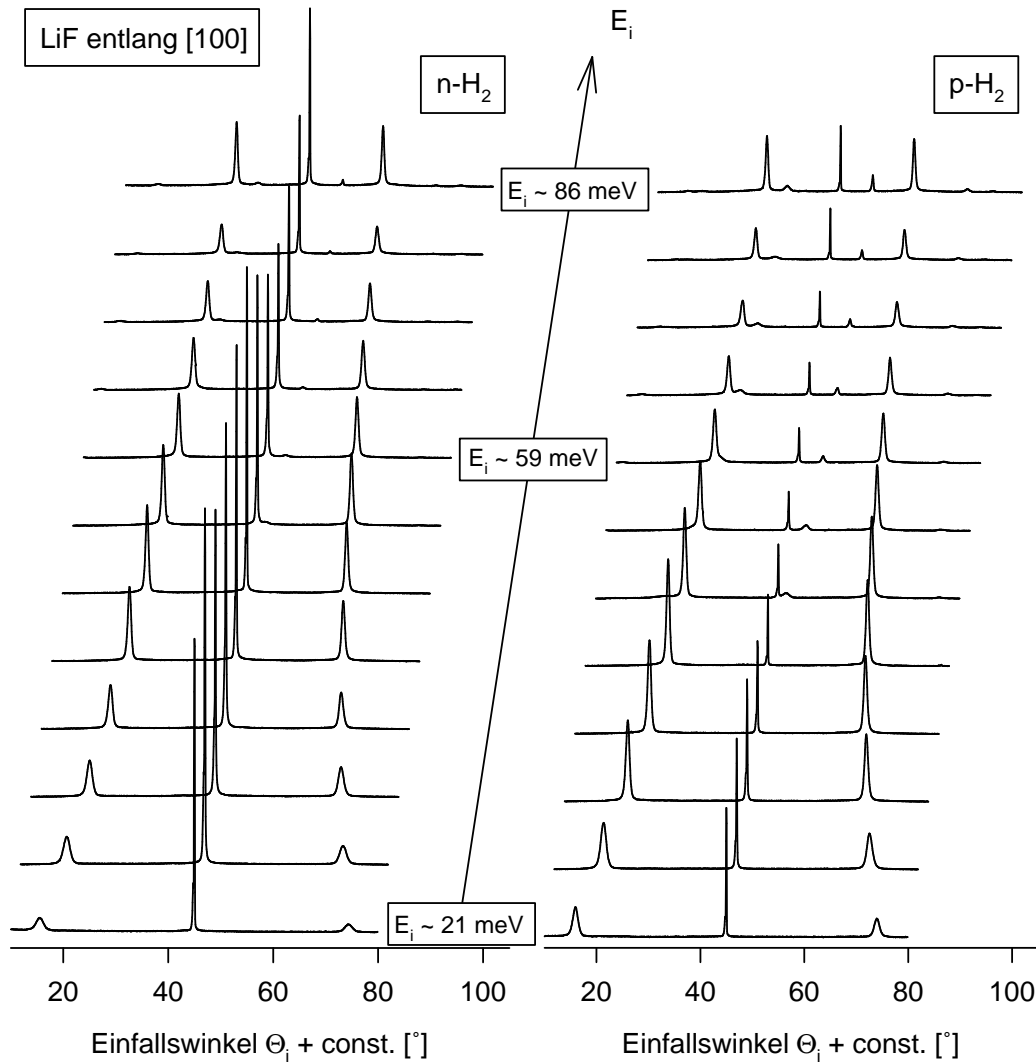


Abbildung 4.5: Serie von Winkelverteilungen für Einfallsenergien von 21 bis etwa 86 meV von n-H₂ und p-H₂ an LiF entlang der [100] Richtung. Zur besseren Übersicht sind die Winkelverteilungen horizontal und vertikal gegeneinander verschoben.

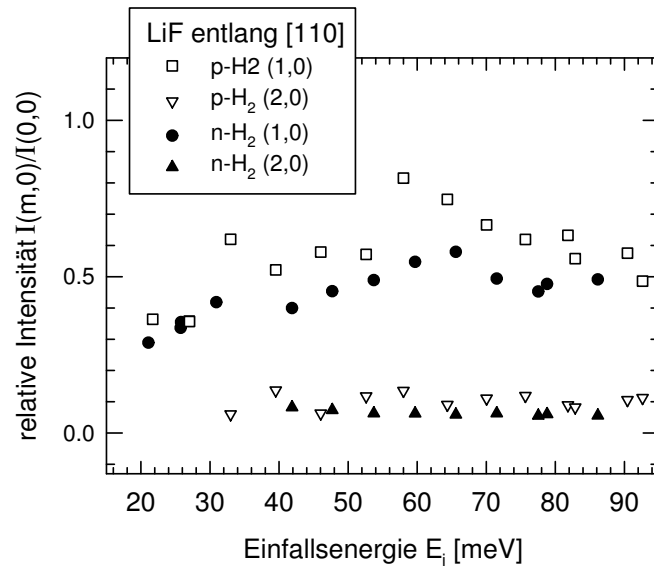


Abbildung 4.6: Relative Intensitäten für n-H₂ und p-H₂ entlang der [110] Richtung von LiF bei $T_K = 300$ K.

Intensität eines Beugungspeaks $I_{(m,n)}$ dividiert durch die Intensität des spekularen Peaks I_0 verglichen. Da die Peaks aufgrund der Geschwindigkeitsbreite des Strahls verschiedene Halbwertsbreiten haben, werden die Flächen unter den Peaks verwendet und, um Fehler aufgrund schlechter Justierung auszugleichen, wird der Mittelwert aus den (m,n)- und (-m,-n)- Beugungspeaks gebildet. In Abbildung 4.4 sind für beide Kristallrichtungen die relativen Intensitäten bei der Streuung von p-H₂ größer als bei der Streuung von n-H₂. Abbildung 4.5 zeigt Serien von Winkelverteilungen für verschiedene Einfallenergien entlang der [100] Richtung gemessen mit n-H₂-Strahlen (links) und p-H₂-Strahlen (rechts). Die Beugungsintensitäten ändern sich als Funktion der Einfallenergie, aber Unterschiede sind über den gesamten Energiebereich von etwa 21 bis 86 meV erkennbar. Abbildung 4.6 zeigt die relativen Intensitäten $\frac{I_{(m,n)}}{I_0}$ einer Serie von Winkelverteilungen entlang der [110] Richtung und Abbildung 4.7 diejenigen für die in Abbildung 4.5 gezeigte Serie entlang der [100] Richtung. Relative Beugungsintensitäten erster Ordnung von p-H₂ sind durch weiße Quadrate von n-H₂ durch schwarze Punkte, zweiter Ordnung für p-H₂ durch weiße nach unten zeigende Dreiecke und für n-H₂ durch schwarze nach oben zeigende Dreiecke gekennzeichnet. In allen Fällen liegen die Beugungsintensitäten für p-H₂ über denen desselben Kanals für n-H₂. Am Anfang und am Ende des Energiebereichs wurden einige Winkelver-

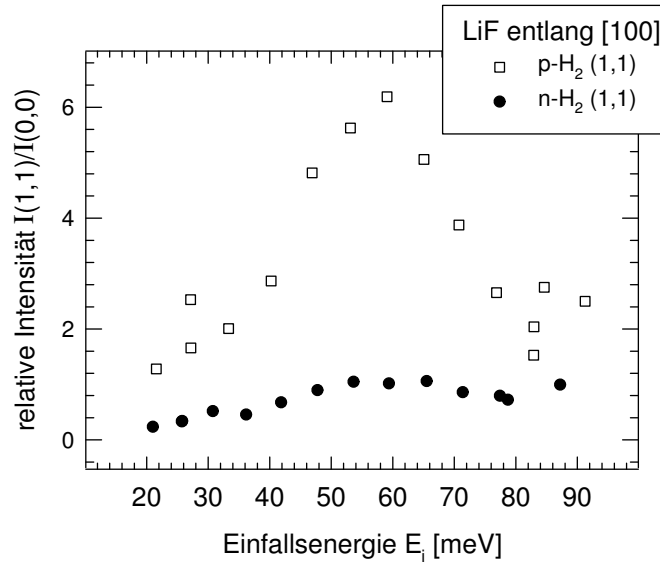


Abbildung 4.7: Relative Intensitäten für n-H₂ und p-H₂ entlang der [100] Richtung von LiF bei $T_K = 300$ K.

teilungen mit anderem H₂-Druck vor der Düse aufgenommen. Bei Veränderung der Strahlbedingungen ergeben sich Abweichungen, deren Ursache nicht eindeutig geklärt werden konnte. Mögliche Fehler werden in Abschnitt 4.4.5 diskutiert.

Vergleich mit den Rechnungen von KROES

KROES und MOWREY hatten zunächst Rechnungen mit der CCWP-Methode für senkrecht einfallende Strahlen mit 90 meV Strahlenergie durchgeführt. Auch unter diesen Bedingungen zeigte sich schon, dass aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung die Beugungsintensitäten für p-H₂ größer sein sollten als für n-H₂. Die Beugungsintensitäten können nicht direkt aus dem oben qualitativ besprochenen Einfluss auf die effektive Korrugation geschlossen werden, weil sie sich mit der Energie, wie man in Gleichung 2.56 erkennt, wie Besselfunktionen ändern und damit oszillieren. Um den Einfluss des elektrostatischen Terms zu separieren, wurden auch Rechnungen mit demselben Potential allerdings ohne den elektrostatischen Term durchgeführt. Rechnungen, die zu den Einfallsbedingungen des Experimentes passen, waren nicht möglich, da selektive Adsorptionsprozesse zu Verweilzeiten auf der Oberfläche führen, die um Größenordnungen länger sind als die der direkten Streuung. In den zeitabhängigen

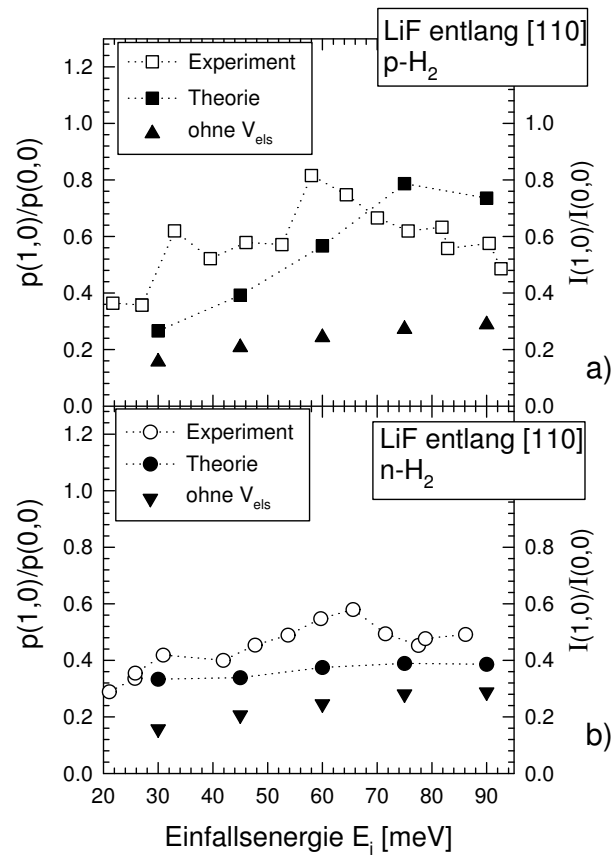


Abbildung 4.8: Gemessene (weiß) und mit und ohne V_{els} berechnete (schwarz) relative Intensitäten für $p\text{-H}_2$ (a) und $n\text{-H}_2$ (b). Die Linien sind zur besseren Übersicht eingetragen.

Rechnungen führte dies zu so langen Integrationszeiten, dass numerische Instabilitäten auftraten. Daher gingen PIJPER und KROES zu zeitunabhängigen Close-Coupling-Rechnungen über [136].

Abbildung 4.8 zeigt einen Vergleich der gemessenen (I) und gerechneten (p) relativen Beugungsintensitäten entlang der [110] Richtung, in Teilbild a) für $p\text{-H}_2$ und in Teilbild b) für $n\text{-H}_2$, jeweils weiße Symbole für die Messwerte und schwarze für die theoretischen Werte. Die Übereinstimmung ist über den ganzen Bereich relativ gut. Die gerechneten relativen Beugungswahrscheinlichkeiten stimmen bis auf ca. 30-40 % mit den gemessenen überein. In Abschnitt 4.4.5 wird für die Messwerte ein mittlerer Fehler von 30 % ermittelt. Meist sind die gerechneten Werte etwas kleiner als die gemessenen. Zum Vergleich sind in der Abbildung ebenfalls Werte gezeigt (Dreiecke),

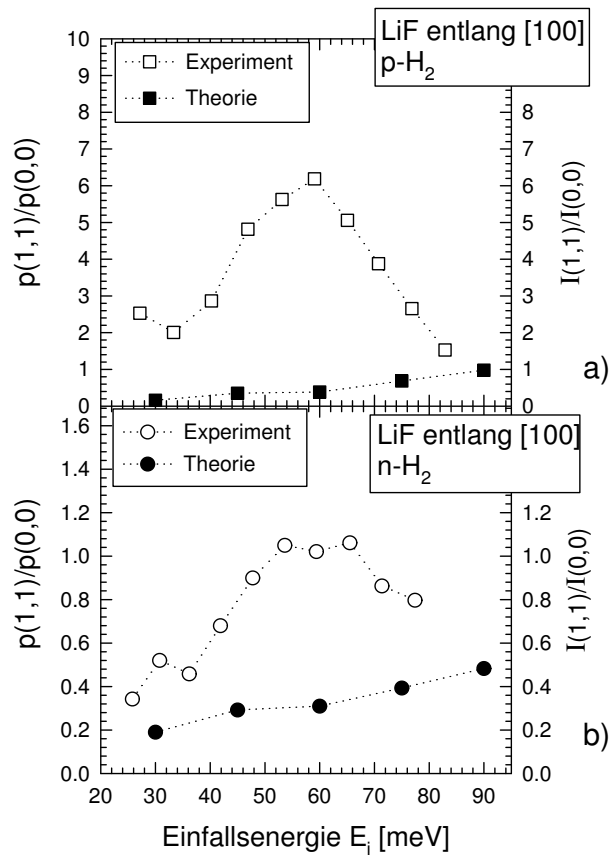


Abbildung 4.9: Gemessene (weiß) und mit V_{els} berechnete (schwarz) relative Intensitäten für p-H₂ (a) und n-H₂ (b). Die Linien sind zur besseren Übersicht eingetragen.

die das Modellpotential von KROES ohne den elektrostatischen Term zugrunde legen, siehe Abschnitt 4.2. Sie liegen sowohl für p-H₂ als auch für n-H₂ deutlich unter den anderen Punkten.

Abbildung 4.9 zeigt einen zu Abbildung 4.8 analogen Vergleich zwischen gemessenen und gerechneten relativen Beugungsintensitäten entlang der [100] Richtung. Die Übereinstimmung ist wesentlich schlechter, was bislang noch nicht erklärt werden kann. KROES und STONE versuchen zur Zeit das H₂/LiF-Wechselwirkungspotential zu verbessern. Im vereinfachten Bild der ersten Born'schen Näherung, hat der elektrostatische Teil des Potentials in dieser Richtung nur einen indirekten Einfluss, siehe Abschnitt 4.2. Eine theoretische Beschreibung sollte hier also schwieriger sein. KROES und PIJPER haben auch einige Rechnungen mit dem Potential von WOLKEN durch-

	KROES- p-H ₂	Potential n-H ₂	WOLKEN- p-H ₂	Potential n-H ₂	Experiment	
					p-H ₂	n-H ₂
$\frac{I(1,1)}{I(0,0)}$	0,3819	0,3224	$4,161 \cdot 10^{-2}$	$4,171 \cdot 10^{-2}$	6,19	1,02
$\frac{I(1,0)}{I(0,0)}$	0,5668	0,3747	0,1304	0,1230	0,82	0,55

Tabelle 4.3: Vergleich von Rechnungen mit dem KROES- und dem WOLKEN-Potential mit dem Experiment.

geführt. Tabelle 4.3 gibt ein Beispiel für die Streuung entlang der [100] und [110] Richtung für eine Einfallenergie von etwa 60 meV, bei der die größten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie auftreten, an. Die Abweichungen zu den mit dem WOLKEN-Potential erhaltenen Ergebnissen sind in allen Fällen deutlich größer als die Abweichungen zu den Rechnungen mit dem KROES-Potential. Dieses Ergebnis wird als zweiter Nachweis interpretiert, dass das Potential von KROES trotz der schlechten Übereinstimmung, die entlang der [100] Richtung zu beobachten ist, eine bessere Beschreibung des Systems liefert als das Potential von WOLKEN.

4.4.4 Experimente an NaCl, KCl und MgO

Motivation für weitere Experimente

Aufgrund der Diskrepanzen zwischen Experiment und Theorie zum System H₂/LiF blieb ungeklärt, ob es allgemeine Eigenschaften des untersuchten Effektes sind,

- ★ dass die relativen Intensitäten in p-H₂-Winkelverteilungen größer sind als in n-H₂-Winkelverteilungen,
- ★ dass die Unterschiede in den Beugungsintensitäten in [100] Richtung größer als in [110] Richtung sind, und
- ★ dass ein deutliches Maximum der relativen Intensitäten für p-H₂ bei Einfallenergien auftritt, bei denen sich der erste rotationsinelastische Beugungskanal öffnet.

Weiter sollte getestet werden, ob ohne aufwändige Close-Coupling-Rechnungen nur aus Analogieschlüssen oder mit Hilfe eines Modells quantitative Aussagen über die Ionizität von MgO möglich sind.

Für weitere Untersuchungen wurden außer MgO die Kristalle NaCl, KCl gewählt, weil sie mit Heliumstreuung gut charakterisiert sind und auf NaCl und MgO auch Experimente zur Adsorption von Wasserstoff durchgeführt werden sollten. Außerdem sollte diese Reihe von Substraten geeignet sein, um die Einflüsse der Korrugation und der Geometrie einzugrenzen, weil MgO und LiF sowie NaCl und KCl jeweils ähnlich lange Gittervektoren und etwa um einen Faktor 2 verschiedene Korrugationsampli-

tuden haben, während MgO und KCl sowie NaCl und LiF jeweils ähnliche Korru-gationsamplituden, aber verschiedene Gittervektoren haben. Auf den Kristallen mit größerer Gitterkonstante sollte der elektrostatische Effekt kleiner sein, da auch die Feldgradienten kleiner sind.

NaCl

Die Intensitäten, die bei der Streuung von Wasserstoffstrahlen an NaCl beobachtet wurden, waren deutlich kleiner als von LiF. Daher war ein Kühlen des Kristalls zur Verminderung inelastischer Prozesse sinnvoll. Um aber eventuell entstehende Unsi-cherheiten abschätzen zu können, wurde zunächst in beiden Kristallrichtungen eine Serie bei einer Oberflächentemperatur von $T_K = 300$ K aufgenommen, später weitere Serien bei einer Oberflächentemperatur von $T_K = 100$ K. Abbildung 4.10 und 4.11 zeigt die relativen Intensitäten aus einer Serie von Winkelverteilungen aufgenommen entlang der $[110]$ Richtung von NaCl mit einem Düsendruck von 42 bar bei $T_K = 300$ K und $T_K = 100$ K.

In den meisten Bereichen ändern sich die relativen Intensitäten in den Spektren zwischen den beiden Oberflächentemperatur nur wenig. Das bei p-H₂ deutlichere Ma-

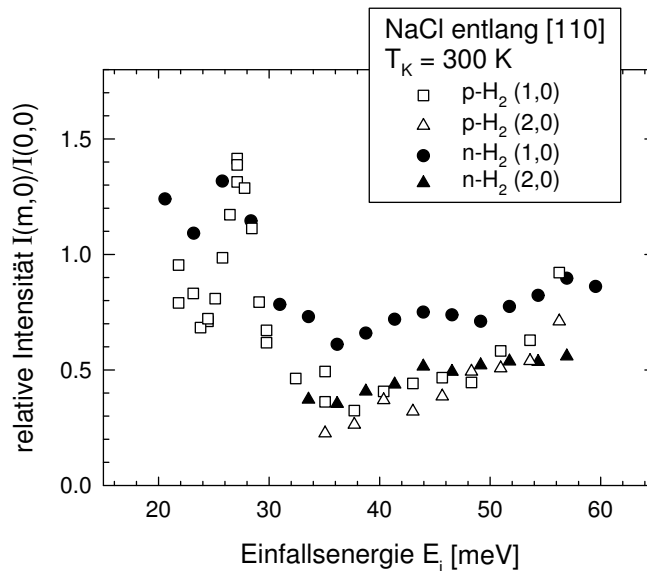


Abbildung 4.10: Relative Intensitäten für n-H₂ und p-H₂ entlang der $[110]$ Richtung von NaCl bei $T_K = 300$ K.

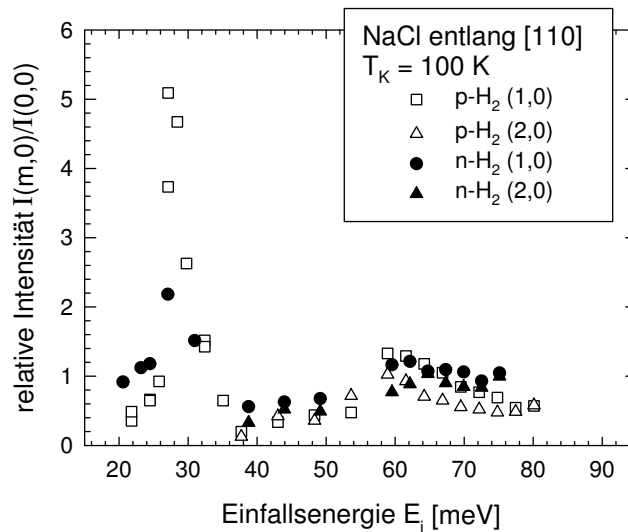


Abbildung 4.11: Relative Intensitäten für n-H₂ und p-H₂ entlang der [110] Richtung von NaCl bei $T_K = 100$ K.

ximum der relativen Intensitäten der Beugung erster Ordnung bei einer Einfallensenergie von etwa $E_i = 27\text{-}28$ meV wird allerdings schärfer und größer bei tieferen Kristalltemperaturen. In der Auftragung der spekularen Intensität von p-H₂ gegen die Einfallensenergie (Driftspektrum) in Abbildung 4.12 (links) erkennt man, dass die Ursache des Maximums in den Abbildungen 4.11 und 4.10 ein Minimum der spekularen Intensität ist. Die hier nicht gezeigten Beugungsintensitäten erster Ordnung ändern sich in diesem Einfallensenergiebereich deutlich weniger als die Intensität des spekularen Reflexes. Eine Auftragung der Flächen unten den spekularen Peaks der Messreihen bei beiden Temperaturen in Abbildung 4.12 (rechts) gegen die Einfallensenergie legt nahe, dass es sich um zwei Prozesse handelt, die eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit haben. Für das Vorliegen zweier Prozessen spricht ebenfalls die Breite des Minimums, die deutlich breiter als die Energieunschärfe des Strahles ist und sich auch bei Messungen von Driftspektren mit Flugzeitauflösung nach [34] nicht ändert. Die starke Temperaturabhängigkeit lässt vermuten, dass es sich mindestens bei einem der Prozesse um einen inelastischen Prozess handelt. Im Folgenden werden einige Möglichkeiten diskutiert:

Zu Beginn und zum Ende des betrachteten Energiebereiches liegt für den Einfallswinkel des spekularen Reflexes die Bedingung für kinematische Fokussierung (KF) vor,

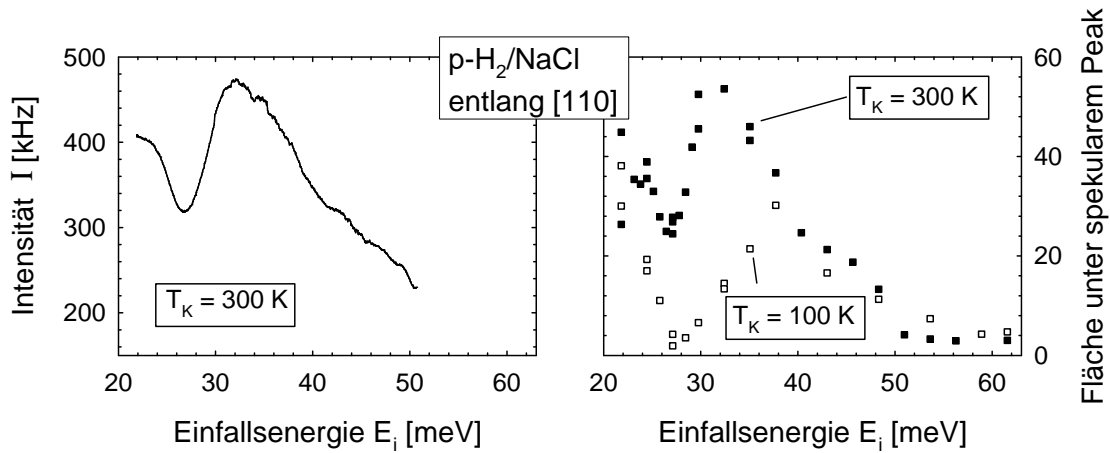


Abbildung 4.12: Kontinuierliches Driftspektrum von p-H₂/NaCl bei einer Oberflächentemperatur von $T_K = 300$ K (links) und Auftragung der Flächen unter dem spekularen Peak aus Winkelverteilungen von p-H₂ bei $T_K = 100$ K und $T_K = 300$ K.

einmal auf der Anregungsseite und einmal auf der Abregungsseite, womit sich die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit erklären ließe. Dass das beobachtete Minimum der spekularen Intensität aus diesen Effekten resultiert, ist allerdings unwahrscheinlich, weil ein Maximum in der Streuintensität zu erwartet ist. Aus demselben Grund kann auch die am Ursprung des ΔE - ΔK -Diagramms vorliegende inelastische Fokussierung (IF) ausgeschlossen werden. Dass das beobachtete Minimum bei Streuung von p-H₂ deutlicher zu sehen ist, als bei n-H₂, deutet darauf hin, dass überhaupt nur p-H₂ an diesem Prozess beteiligt ist. Damit werden selektive Adsorptions-Resonanzen wahrscheinlich, weil für o-H₂ und p-H₂ unterschiedliche Bindungszustände des lateral gemittelten He-NaCl-Wechselwirkungspotentials vorliegen. Eine Modellrechnung von KARIMI und VIDALI [137] ergibt die Werte -29,48; -17,42; -9,42 und -0,82 meV; aus einer Skalierung des in Kapitel 5 besprochenen Adsorptionspotentials von GIRARDET mit der ebenfalls theoretischen Korrugation erhält man -30,3; -16,6; -8,7; -3,6 meV. Mit diesen Werten sind um eine Einfallenergie von $E_i = 27$ meV keine rein elastischen Resonanzen zu erwarten. Ein möglicher Prozess sind phononenassistierte selektive Adsorptions-Resonanzen, die wegen der Beteiligung von Phononen auch wieder eine Erklärung für die Temperaturabhängigkeit liefern würden. Dabei kommen die Prozesse mit $2 \times G_p$, 0 oder $1 \times G_s$ und -17,42 meV den gesuchten Streubedingungen

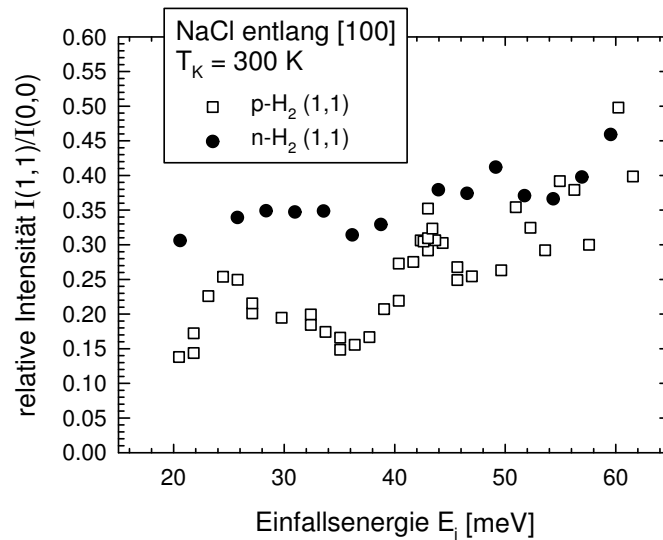


Abbildung 4.13: Relative Intensitäten für n-H₂ und p-H₂ entlang der [100] Richtung von NaCl bei $T_K = 300$ K.

relativ nahe. Wäre der tatsächliche Wert des Energieniveaus etwa 20 meV, läge sogar ein bisher noch nicht beobachteter Effekt resonanter Fokussierung vor [24]; und ein Fokussierungsmechanismus wäre eine befriedigende Erklärung dafür, dass sonst in den Streuexperimenten der vorliegenden Arbeit keine (nicht-fokussierten) selektiven Adsorptions-Prozesse gefunden wurden. Für eine weitere Prüfung ist allerdings eine bessere Modellierung des lateral gemittelten Wechselwirkungspotentials nötig.

Die Abbildungen 4.13 und 4.14 zeigen die entsprechenden Serien gemessen bei einem Düsendruck von 42 bar entlang der [100] Richtung. Die Punkte gemessen mit n-H₂ bei Einfallsenergien kleiner als $E_i = 28$ meV entlang der [100] Richtung sind fraglich, da der Kristall bei diesen Messungen schlecht justiert war. Eine Reproduktion, die in Abbildung 4.22 gezeigt wird, liefert 30-50 % größere Werte. Die mittleren Abweichungen zwischen Messungen am warmen und am kalten Kristall sind für p-H₂ 23 % entlang der [100] Richtung und 30 % entlang der [110] Richtung, für n-H₂ 15 % entlang der [100] Richtung und 12 % entlang der [110] Richtung. Sie gehen in drei von vier Fällen in beide Richtungen, nicht nur zu kleineren relativen Intensitäten, wie es aufgrund eines Einflusses der Debye-Waller-Abschwächung zu erwarten wäre. Es spielen also demnach, wie in Abschnitt 4.4.5 diskutiert wird, vor allem Abweichungen in der Justierung und andere Fehlerquellen eine Rolle. Wegen der besseren Intensitäten und

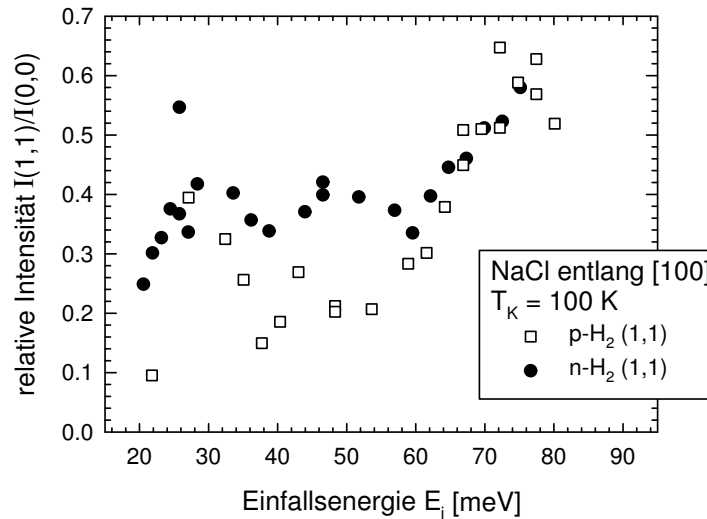


Abbildung 4.14: Relative Intensitäten für n-H₂ und p-H₂ entlang der [100] Richtung von NaCl bei $T_K = 100$ K.

der geringer erwarteten Debye-Waller-Abschwächung, wird der absolute Fehler bei den Messungen bei tiefen Temperaturen als kleiner angenommen.

Es wurde in einem Experiment Wasserstoff an einer Monoschicht Kr/NaCl gestreut, die eine (1×1) Struktur ausbildet [138]. Im einfachsten Bild, das zum Beispiel die Polarisierbarkeit der Kryptonatome vernachlässigt, vergrößern die neutralen Adatome den Abstand des Umkehrpunktes des gestreuten Moleküls vor der Oberfläche, sodass vom Wasserstoffmolekül ein geringerer elektrostatischer Anteil des Gesamtwechselwirkungspotentials wahrgenommen wird. Abbildung 4.15 zeigt die Abhängigkeit des Erwartungswertes über den elektrostatischen Teil des Potentials V_{els} vom Abstand zur Oberfläche. Man erkennt jeweils von umgekehrtem Vorzeichen die elektrostatische Wechselwirkungsenergie V_{els} für Moleküle in den Zuständen $j = 1, m_j = 0$ und $j = 1, m_j = \pm 1$ über Anionen und Kationen, wobei V_{els} für Moleküle im Zustand $j = 1, m_j = 0$ doppelt so groß ist wie für Moleküle im Zustand $j = 1, m_j = 1$, siehe auch Abschnitt 4.4.6. Die Umkehrpunkte über Kationen und Anionen der sauberen Oberfläche liegen zwischen 1,6 und 2,0 Å mit Werten von V_{els} von etwa $\pm (20-82)$ meV. Betrachtet man allerdings das Kr-Adsorbat mit einem van-der-Waals-Radius eines Kryptonatoms von 2 Å [123] und dem geschätzten Gleichgewichtsabstand des Atoms zur Oberfläche von etwa 3 Å, liegen die Umkehrpunkte bei etwa 6 - 7 Å. In diesem Bereich ist nur

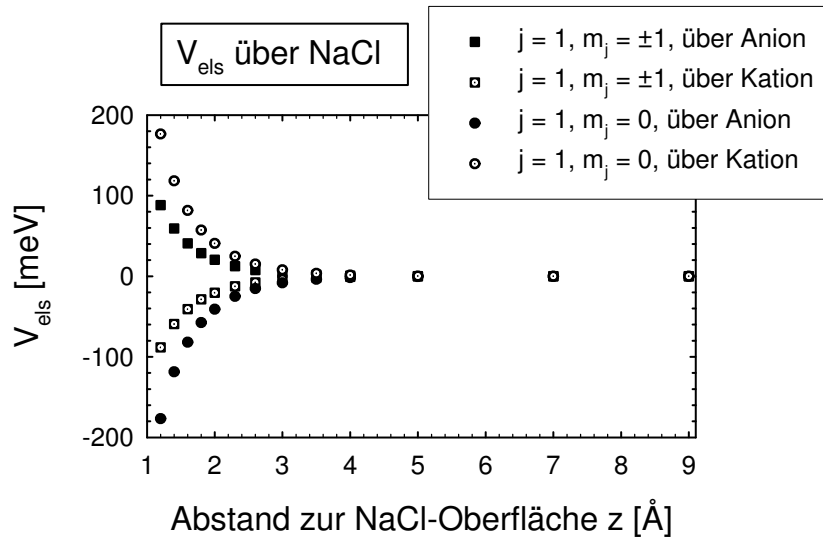


Abbildung 4.15: Erwartungswert über V_{els} für $o\text{-H}_2$ mit den beiden möglichen m_j -Orientierungen jeweils über einem Anion und einem Kation.

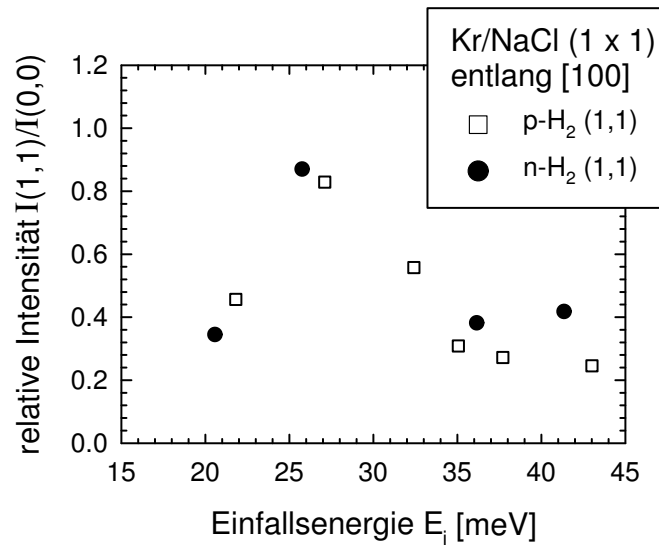


Abbildung 4.16: Relative Intensitäten für $n\text{-H}_2$ und $p\text{-H}_2$ entlang der $[100]$ Richtung von einer Monoschicht Kr/NaCl .

noch eine elektrostatische Wechselwirkungsenergie von 0,035 - 0,007 meV zu erwarten.

Das Adsorbat wurde durch isotherme Adsorption bei einer Oberflächentemperatur von 42 K unter einem Druck von $5 \cdot 10^{-8}$ mbar Krypton präpariert und danach das Gaseinlassventil geschlossen. Abbildung 4.16 zeigt die relativen Intensitäten der Beugungspeaks aus der Streuung von n-H₂ und p-H₂ entlang der [100] Richtung. Leider sind nur wenige Punkte vorhanden, die Unterschiede sind deutlich kleiner als im Fall der sauberen Oberfläche. Ein Punkt weicht um 60 % ab, während die anderen drei innerhalb von etwa 30 % für beide Strahlen dieselben relativen Intensitäten zeigen. Man kann aus diesem Ergebnis schließen, dass die deutlichen Unterschiede in den Beugungswahrscheinlichkeiten tatsächlich auf den elektrostatischen Teil des Wechselwirkungspotentials zurückzuführen sind und damit im Wesentlichen nicht auf korrelationsvermittelte Δm_j -Übergänge, die auch auf dem stark korrigierten Adsorbat noch stattfinden sollten.

KCl

Die Abbildungen 4.17 und 4.18 zeigen die relativen Intensitäten in der Streuung von n-H₂ und p-H₂, bei einer Kristalltemperatur von $T_K = 100$ K. Zur besseren Übersicht sind die Punkte mit Linien verbunden. Für die kleineren Einfallenergien wurde ein Düsendruck von $p_D = 42$ bar und für die größeren ein Düsendruck von $p_D = 90$ bar verwendet, zwischen denen der Übergang durch die Brechung der Linie gekennzeichnet ist. Allgemein sind die Unterschiede zwischen den Beugungswahrscheinlichkeiten für p-H₂ und n-H₂ kleiner als bei den anderen untersuchten Kristallen.

MgO

Die Abbildungen 4.19 und 4.20 zeigen entsprechende Serien für die Streuung von MgO. Für die kleineren Einfallenergien wurde ein Düsendruck von $p_D = 42$ bar und für die größeren $p_D = 90$ bar verwendet. Im Vergleich zu den anderen Kristallen sind die Unterschiede in den relativen Intensitäten deutlich. Vor allem entlang der [100] Richtung sind sie ähnlich wie bei der Streuung an LiF, in der [110] Richtung liegen die Beugungsintensitäten für p-H₂ allerdings unter denen für n-H₂.

Abbildung 4.21 zeigt ein Beispiel für eine Winkelverteilung bei der höchsten erreichbaren Einfallenergie von $E_i = 91$ meV mit Peaks aufgrund rotationinelastischer Prozesse. Die vollkommen elastischen Beugungspeaks sind mit dem zugehörigen Gittervektor bezeichnet, die rotationsinelastischen mit Gittervektor und dem Rotationsübergang. Diese Messung gehört zu den wenigen bei sehr hoher Einfallenergie, bei denen auch Abregungen zu sehen sind. Eine quantitative Auswertung und damit Prüfung der im Abschnitt 4.4.2 zu 3,3 % abgeschätzten Besetzung des $j = 2$ Rotationsniveaus ist ohne Kenntnis der Beugungswahrscheinlichkeiten für die einzelnen Kanäle nicht möglich.

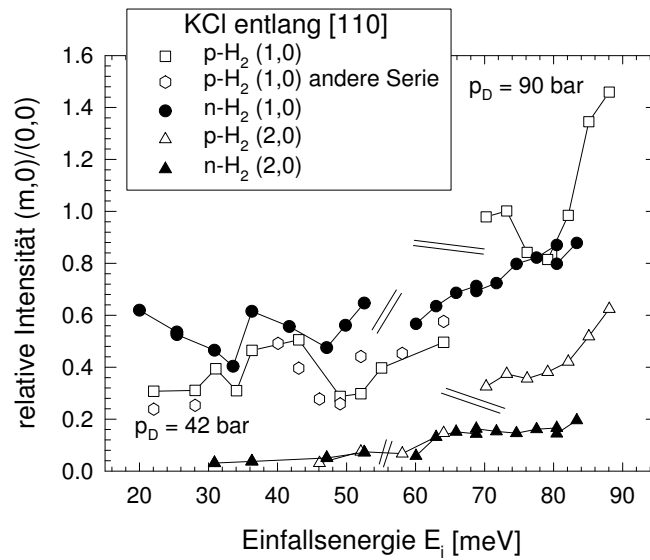


Abbildung 4.17: Relative Intensitäten für n-H₂ und p-H₂ entlang der [110] Richtung von KCl bei T_K = 100 K.

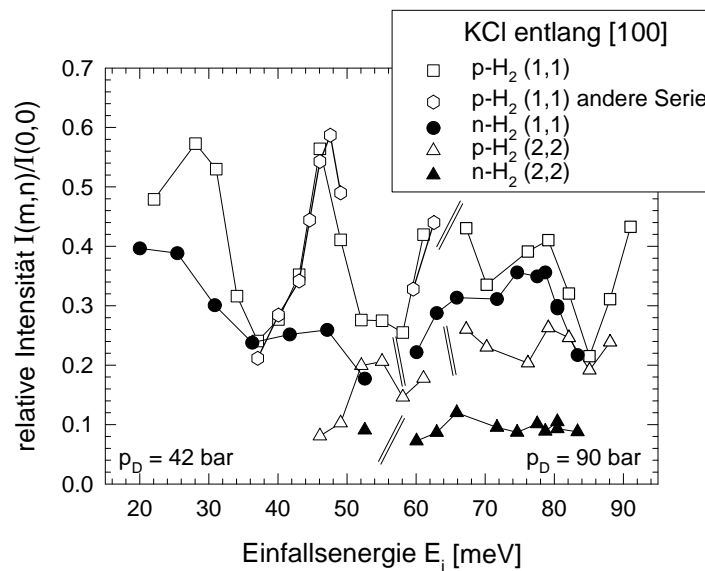


Abbildung 4.18: Relative Intensitäten für n-H₂ und p-H₂ entlang der [100] Richtung von KCl bei T_K = 100 K.

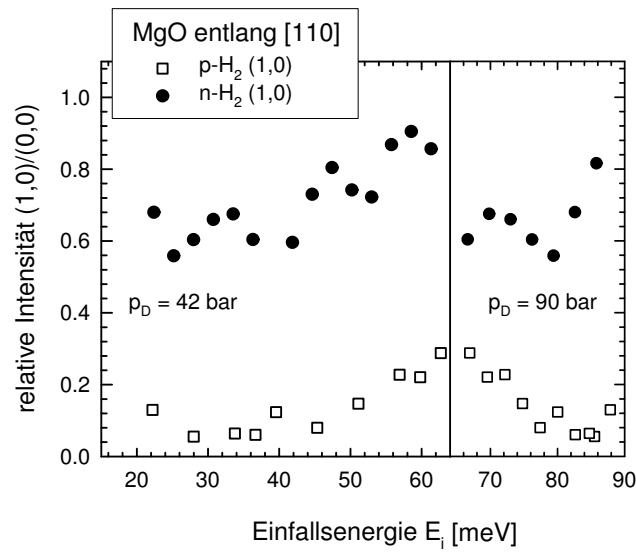


Abbildung 4.19: Relative Intensitäten für n-H₂ und p-H₂ entlang der [110] Richtung von MgO bei $T_K = 300 \text{ K}$.

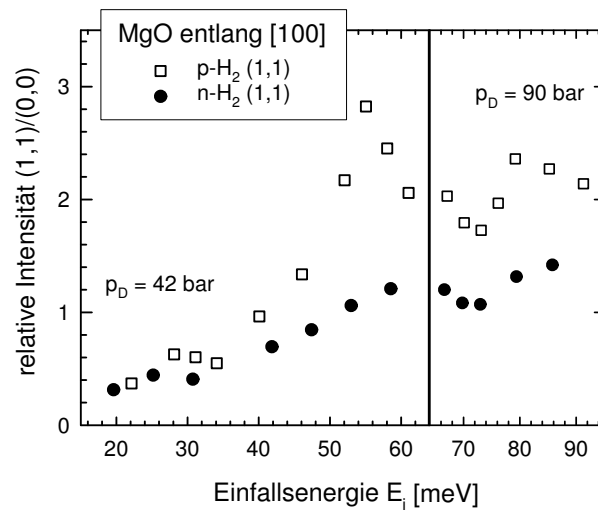


Abbildung 4.20: Relative Intensitäten für n-H₂ und p-H₂ entlang der [100] Richtung von MgO bei $T_K = 300 \text{ K}$.

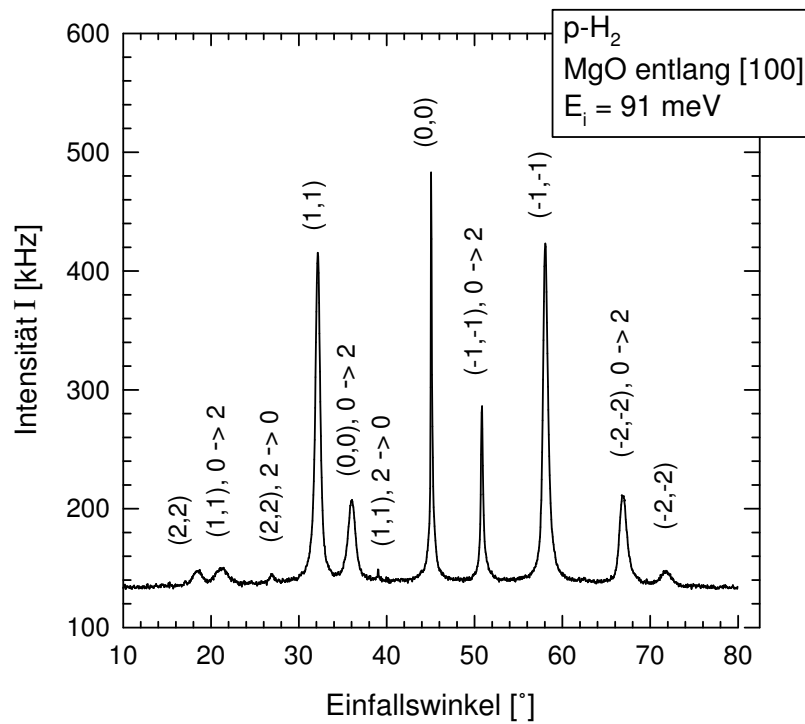


Abbildung 4.21: Winkelverteilung von p-H₂ an der MgO-Oberfläche entlang der [100] Richtung.

4.4.5 Experimentelle Fehler bei der Messung von Intensitäten

Für die relativen Intensitäten wird für die ungünstigsten Messwerte ein mittlerer Fehler von etwa 30 % angenommen, der aus verschiedenen Fehlerquellen resultiert. Der Fehler wurde nach der Wurzel der Fehlerquadrate berechnet unter der Annahme, dass es sich um rein statistische Fehler handelt. Diese Annahme ist bei einigen Fehlern, die nur bei einem Teil der Messpunkte auftreten können, allerdings nicht gerechtfertigt. Die Daten wurden auf keinen der im Folgenden genannten Effekte korrigiert, weil deren Einfluss nur geschätzt werden kann. Die statistischen Fehler, wie beispielsweise eine fehlerhafte Anpassung fallen bei der Auswertung weniger als hier berücksichtigt ins Gewicht, weil immer Serien von Winkelverteilungen verglichen werden. Im folgenden Abschnitt sollen die möglichen Fehlerquellen einzeln diskutiert werden.

Fehler bei der Anpassung

Der spekulare Peak, der nicht von der Geschwindigkeitsbreite des Strahls beeinflusst ist, hat eine Halbwertsbreite von ungefähr $0,1^\circ$ und kann daher bei einer Messung mit einer Schrittweite der Polarwinkeldrehung von $0,05^\circ$ gelegentlich nicht eindeutig gemessen werden, weil nur wenige Messpunkte im Bereich des spekularen Peaks liegen. Der Fehler, der durch mögliche falsche Anpassung resultiert, wird hier allerdings vernachlässigt, weil in den meisten Fällen die Abweichung so gross war, dass diese Winkelverteilungen entweder verworfen oder reproduziert wurden. Schwieriger sind die Unsicherheiten, die dann auftreten, wenn nicht klar ist, woraus der Untergrund des Peaks resultiert und inwieweit er mit zur elastischen Beugungsintensität gerechnet werden muss. Deutlicher inelastischer Untergrund ist bei den Messungen an der warmen NaCl-Fläche aufgetreten, die schon mit Messungen an der kalten Fläche verglichen wurden. Der reine Anpassungsfehler muss daher kleiner als 12 % sein, siehe Abschnitt 4.4.4, da ein Fehler aufgrund der Debye-Waller-Abschwächung zu den Abweichungen beiträgt. Insgesamt sind die Fehler bei der Anpassung zwar eine deutliche Fehlerquelle, werden aber in der Auswertung der Ergebnisse dadurch kompensiert, dass immer Serien für verschiedenen Einfallenergien gemessen wurden, in deren Verlauf große zufällige Abweichungen auffallen.

Justierung und Facetten

Der verwendete Probenhalter und Kristallmanipulator erforderten täglich und besonders nach Temperaturänderung des Kristalls ein Nachjustieren. Nachdem in den ersten Experimenten einmal bei einer Kristalljustierung deutliche Abweichungen aufgetreten waren, wurde mehrfach versucht, bestimmte Bedingungen wieder einzustellen. Teilbild a) in Abbildung 4.22 a) zeigt die relativen Intensitäten von zwei Serien, die als schwar-

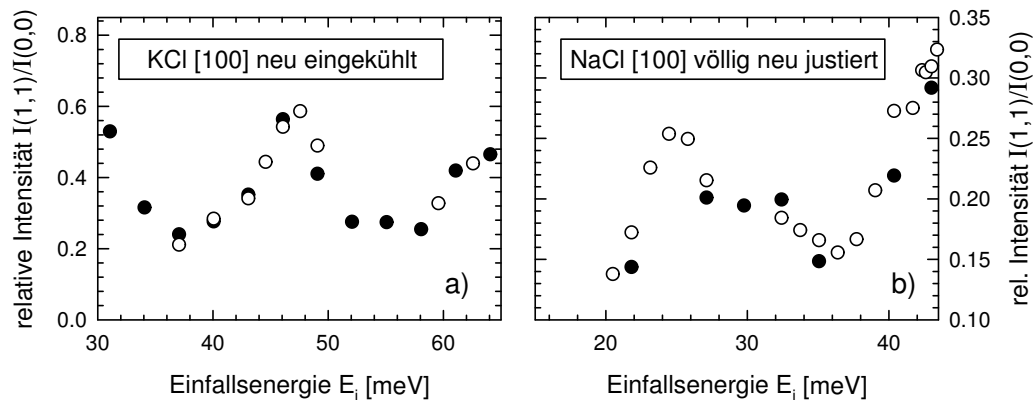


Abbildung 4.22: Relative Intensitäten aus Serien von Winkelverteilungen, zwischen denen (a) der Kristall wegen erneuten Einkühlens nachjustiert wurde beziehungsweise (b) die Azimutrichtung nach Messungen entlang einer anderen Richtung neu eingestellt wurde.

ze beziehungsweise weiße Punkte dargestellt sind, von H_2 -Winkelverteilungen entlang der [100] Richtung von KCl, an zwei verschiedenen Tagen, zwischen denen der Kristall aufgewärmt und nachjustiert wurde. Die maximale Abweichung liegt bei 9 %, für die meisten Punkte ist sie geringer. Das rechte Teilbild b) zeigt die relativen Intensitäten von zwei Serien H_2 -Winkelverteilungen entlang der [100] Richtung von NaCl, zwischen denen mehrere Tage entlang einer anderen Kristallrichtung gemessen wurde, zwischen denen also eine Neujustierung der Richtung stattfand. Die Abweichungen sind etwas größer, allerdings bis auf einen Fall von 17 %, ebenfalls unter 10 %. Winkelverteilungen mit deutlich asymmetrischen Peaks, also sehr schlechter Justierung, wurden verworfen. Auf mehreren der gemessenen Flächen lagen Facetten vor, die zu unaufgelösten doppelten Beugungspeaks führten. Meist handelte es sich um einen Hauptpeak und einen wesentlich kleineren, der nur als Schulter zu erkennen war. Durch Versuche, zwei verschiedene Peaks an die gemessenen Doppelpeaks anzupassen kann allerdings ein Fehler von größer als 10 % pro Peak, also 20 % in den relativen Intensitäten ausgeschlossen werden.

Verschiedene Kristalle

Liegt eine große Anzahl von ein- oder zweidimensionalen Defekten auf der Oberfläche vor, kann man annehmen, dass aufgrund ihrer anisotropen Streuquerschnitte bei verschiedenen Winkeln ein verschieden großer Anteil des Strahls inkohärent gestreut wird.

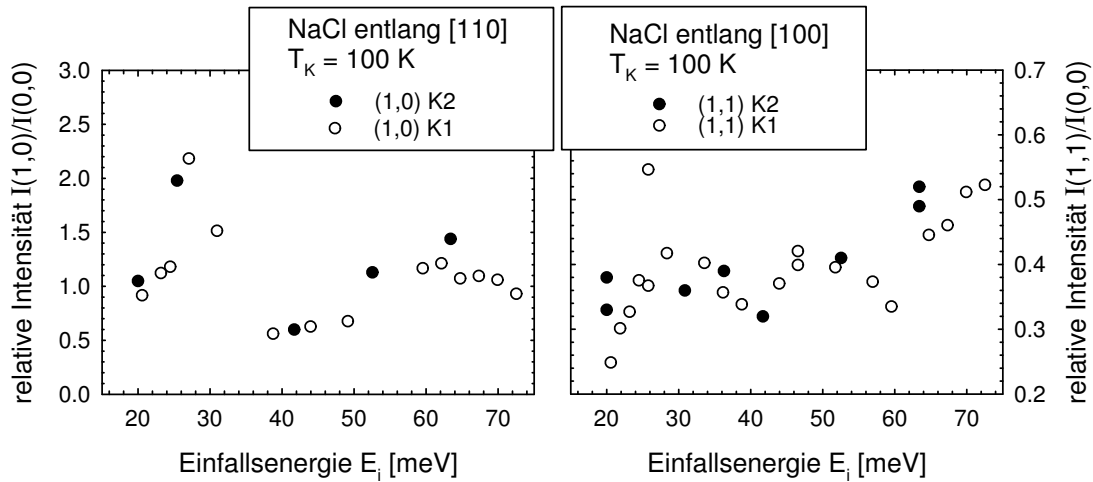


Abbildung 4.23: Vergleich von relativen Intensitäten aus Winkelverteilungen an zwei verschiedenen Kristallen: K1 und K2.

Daher wurden im Rahmen eines anderen Experimentes einige H_2 -Winkelverteilungen auf einem anderen Kristall wiederholt. Abbildung 4.23 zeigt je eine Serie von n - H_2 -Winkelverteilungen gestreut an einer NaCl-Fläche mit einer Oberflächentemperatur von $T_K = 100$ K entlang der $[110]$ und der $[100]$ Richtung. Die Werte von den verschiedenen Kristallen sind mit schwarzen und weißen Symbolen dargestellt, K1 ist der Kristall, auf dem die anderen hier vorgestellten Messungen durchgeführt wurden.

Es treten maximale Abweichungen von 20-30 %, meist aber wesentlich kleinere Fehler auf. Die zwei Punkte bei sehr kleinen Einfallenergien entlang der $[100]$ Richtung werden nicht berücksichtigt, da wie oben diskutiert, der erste Kristall dort schlecht justiert war. Da keine deutliche systematische Abweichung zu erkennen ist, ist anzunehmen, dass die gemessenen Abweichungen auf andere Fehlerquellen zurückzuführen sind und der Fehler aufgrund der Qualität der Oberfläche damit zu vernachlässigen ist.

Temperaturabhängigkeit

Die Rechnungen von KROES wurden für ein starres Gitter bei $T_K = 0$ K durchgeführt. Die Messungen bei LiF und MgO weit unterhalb der Oberflächendebetemperatur, bei NaCl und KCl allerdings schon nahe der oder etwas über der Debyetemperatur. Es wurden einige H_2 -Winkelverteilungen von der weichsten Oberfläche, KCl, bei verschiedenen Kristalltemperaturen aufgenommen, siehe Abbildung 4.24, um zu prüfen, ob

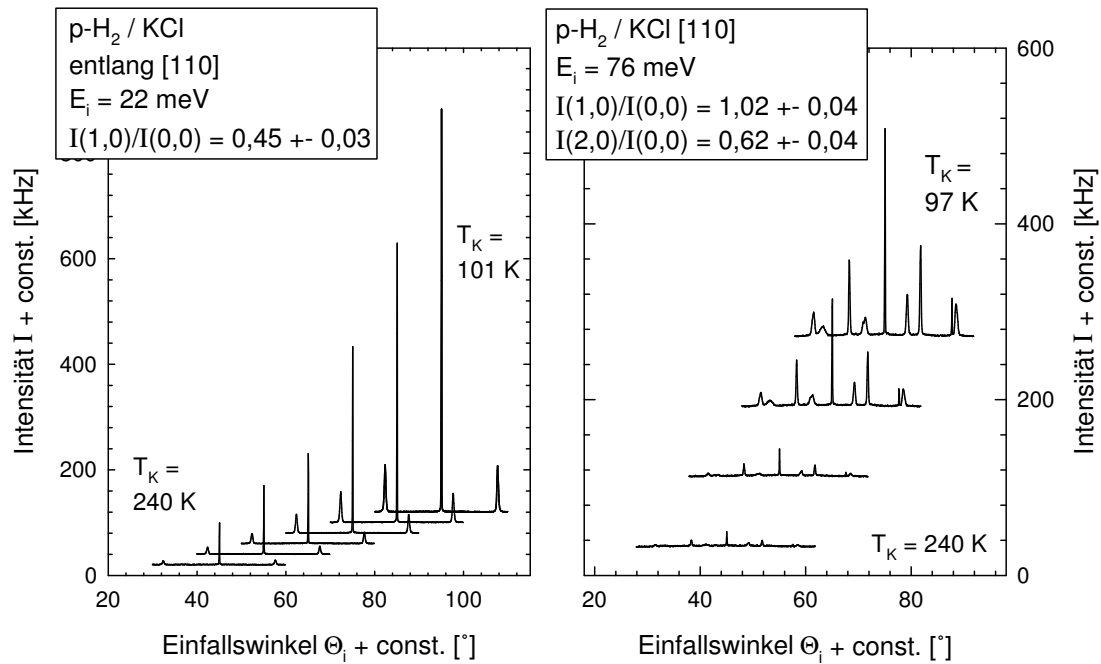


Abbildung 4.24: Winkelverteilungen von p-H₂ gestreut an KCl bei verschiedenen Oberflächentemperaturen.

Unterschiede zu erkennen sind. Die Abweichungen, die in den relativen Intensitäten α gemessen werden, sind unter 7 % und vermutlich ist ein Teil der Abweichung auf statistische Fehler zurückzuführen, da das Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei höheren Kristalltemperaturen wegen des größeren Anteils an inelastischem Untergrund schlechter war.

Prinzipiell sind Abweichungen der relativen Intensitäten zu erwarten, weil die Abschwächung der elastischen Intensität durch einen Δk_z -abhängigen Debye-Waller-Faktor beschrieben werden kann und Δk_z sich für verschiedene Einfallswinkel unterscheidet. Tabelle 4.4 gibt Massen und Oberflächendebyetemperaturen der verschiedenen Kristalle und die Unterschiede in den Debye-Waller-Faktoren $F = \exp(-2W)$ an, die für die verschiedenen Einfallsenergien 20, 50 und 90 meV zwischen einem Beugungspeaks bei einem Einfallswinkel von 20° (entsprechend 70°) beziehungsweise 30° (entsprechend 60°) und dem spekularen Peak mit Gleichung 2.63 abgeschätzt wurden. Es wurde für LiF eine Debyetemperatur von 450 K eingesetzt, die etwa der Mittelwert verschiedener in der Literatur angegebener Werte ist, siehe Tabelle 4.2 und [65]; für MgO wurde die Oberflächendebyetemperatur als $\frac{2}{3}$ der Volumendebyetemperatur

	m_{EZ} [amu]	Θ_D [K]	20 meV $\gamma(20^\circ)$	20 meV $\gamma(30^\circ)$	50 meV $\gamma(20^\circ)$	50 meV $\gamma(30^\circ)$	90 meV $\gamma(20^\circ)$	90 meV $\gamma(30^\circ)$
LiF (300 K)	25,9	450	12 %	4 %	33 %	11 %	67 %	21 %
NaCl (100 K)	58,5	240	6 %	2 %	16 %	6 %	31 %	11 %
KCl (100 K)	74,4	160	11 %	4 %	30 %	10 %	61 %	19 %
MgO (300 K)	40,3	495	6 %	2 %	16 %	2 %	32 %	11 %

Tabelle 4.4: Massen der Einheitszellen m_{EZ} , die verwendeten Oberflächendebyetemperaturen Θ_D und die Debye-Waller-Abschwächungen bei den angegebenen Kristalltemperaturen eines Beugungspeaks bei 20 beziehungsweise 30° relativ zu der des spekularen Peaks; $\gamma(20^\circ) = \frac{F(20^\circ)-F(45^\circ)}{F(45^\circ)}$, $\gamma(30^\circ) = \frac{F(30^\circ)-F(45^\circ)}{F(45^\circ)}$ mit $F = \exp(-2W)$.

abgeschätzt. Die gefundenen Werte sind bei 20 meV Einfallenergie für alle Beispiele unter oder im Bereich von 10 %, bei 50 meV Einfallenergie trifft dies nur noch bei Einfallswinkeln von größer 30° (und symmetrisch dazu kleiner 60°) zu. Bei 90 meV Einfallenergie findet man bei einem Einfallswinkel von 20° deutliche Abweichungen und bei 30° etwa 10-20 % Unterschiede. Es wurde an den Daten keine Korrektur gemacht, weil ein Fehler ähnlicher Größenordnung aber unbestimmten Vorzeichens auch aus anderen Quellen resultieren kann und weil bei mittleren und hohen Einfallenergien die ausgewerteten Peaks sehr selten jenseits von Einfallswinkeln zwischen 30° und 60° lagen.

Geometrie der Apparatur

Bei großen Einfallswinkeln wird von einer großen Fläche des Kristalls gestreut, die unter Umständen nicht vollständig vom detektierbaren Raumwinkelelement abgedeckt wird. Der Fehler wird in einer vollständigen Winkelverteilung dadurch nachgewiesen, dass die aufgrund der symmetrischen Korrelation in ihren Intensitäten symmetrischen (m,n) und (-m,-n)- Beugungspeaks asymmetrisch werden, weil nicht die gesamte in den (-m,-n) Kanal getreute Intensität detektiert werden kann. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass auch durch schlechte Justierung leicht unterschiedliche Intensitäten vorliegen können. Es wurden für mehrere Serien jeweils Winkelverteilungen

gen bei kleinen Einfallswinkeln verglichen, die Beugungspeaks erster Ordnung jenseits Einfallswinkeln von $30 - 60^\circ$ zeigten, und Winkelverteilungen bei höheren Einfallswinkeln, bei denen die Beugungspeaks erster Ordnung dichter am spekularen Peak lagen. Die Unterschiede zwischen den (m,n) und $(-m,-n)$ - Beugungspeaks sind bei Winkeln jenseits $30 - 60^\circ$ um maximal 15 % größer. Der Fehler geht damit in dieselbe Richtung wie der aufgrund des verschiedenen Debye-Waller-Faktors, aber es gilt auch hier, dass die meisten ausgewerteten Peaks aufgrund ihrer Lage näher an 45° nicht betroffen sind.

Fehler in der Energieeichung

Fehler in der Energieeichung werden hier vernachlässigt, weil die relativen Schwankungen der Einfallswinkelenergie bei gleicher Düsentemperatur nach der Erfahrung aus anderen Messungen unter 1 % liegen. Die absolute Genauigkeit ist etwas schlechter, gerade bei den Messungen an LiF, bei denen keine Kalibration über Flugzeitspektren sondern über die Position der Beugungspeaks vorgenommen wurde, in die ein eventueller Fehler des für den Gittervektor eingesetzten Wertes eingeht. Letzterer wird aber ebenfalls auf unter 3 % geschätzt.

4.4.6 Vergleiche und einfache Modellrechnungen

Zunächst wird beschrieben, ob allgemeine Schlüsse schon aus dem Vergleich der Ergebnisse der Streuung von den verschiedenen Kristallen gezogen werden können. Anschließend werden Modellrechnungen vorgestellt, die ein sehr vereinfachtes Modell auf der Basis der Eikonlnäherung zugrunde legen.

Qualitative Vergleiche

Die Fragen, die nach den Experimenten an LiF offen geblieben waren, bezogen sich darauf, inwieweit ein allgemeiner Einfluss des Effektes der elektrostatischen Wechselwirkung auf die relativen Intensitäten ermittelt werden kann. Durch Vergleich der Ergebnisse an den verschiedenen Kristallen sieht man zunächst, dass die Größe des Unterschiedes qualitativ mit dem Betrag der Feldgradienten korreliert. Die größten Unterschiede in den Beugungsintensitäten sieht man bei LiF und MgO, den Kristallen mit kleiner Gitterkonstante und im Fall von MgO höherer Ionenladung, also großen Feldgradienten. Dagegen sind die Unterschiede für KCl am geringsten, das die größte Gitterkonstante und damit im Punktladungsmodell die größten Abstände zwischen den Punktladungen hat. Abgesehen von dem scharfen Maximum im Fall von NaCl entlang der $[110]$ Richtung, siehe Abbildung 4.11, zeigen die Beugungsintensitäten meist nur breite Modulationen mit der Einfallswinkelenergie. Am häufigsten sieht man ein oder zwei

Maxima, im Fall von KCl, dem Kristall mit dem kleinsten reziproken Gittervektor, entlang der [100] Richtung mehrere. Die Maxima liegen bei verschiedenen Kristallen bei unterschiedlichen Einfallenergien und sind verschieden stark ausgeprägt, sodass kein allgemeiner Zusammenhang zu rotationsinelastischen Kanälen festgestellt wird, wie er bei LiF vermutet wurde, da das Maximum der relativen Intensität kurz nach Öffnung des ersten rotationsinelastischen Kanals liegt. Es ist auch nicht allgemein so, dass die Unterschiede entlang der [100] Richtung größer sind als entlang der [110] Richtung. Die Verschiedenartigkeit der Ergebnisse legt nahe, dass allgemeine Schlüsse nicht möglich sind und für ein detaillierteres Verständnis des Effektes Beugungsintensitäten berechnet werden müssen.

Modellrechnungen

Close-Coupling-Rechnungen mit einem vollständigen Potential oder auch schon mit einem Modellpotential, das einen zusätzlichen Term für die elektrostatische Wechselwirkung enthält, konnten mit dem im Institut zur Verfügung stehenden Programm nicht durchgeführt werden. Daher sollte versucht werden, die Beugungsintensitäten mit Eikonalkalkulationen wiederzugeben, in denen der Einfluss der elektrostatischen Wechselwirkung auf die effektive geometrische Korrugation berücksichtigt wurde. Damit wird allerdings die Änderung von Beugungsintensitäten aufgrund von Δm_j -Übergängen vernachlässigt, was später diskutiert wird.

Zunächst wird ein Morsepotential für die p-H₂-Oberflächenwechselwirkung angenommen, dessen Parameter so angepasst wurden, dass es den repulsiven Teil des H₂/LiF-Potentials von KROES möglichst gut wiedergibt. Ein Morsepotential wurde gewählt, weil es dafür einen Zusammenhang zwischen seinem energieabhängigen Korrugationsparameter, also dem Koeffizienten des zweiten Terms einer Fourierreihe, und der Korrugation eines harte-Wand-Modells gibt. Als nächstes wird mit Hilfe von Eikonalkalkulationen aus den Beugungsintensitäten für p-H₂-Strahlen die harte-Wand-Korrugation bestimmt und mit dem erwähnten Zusammenhang auf ein Morsepotential mit zweitem Fourierterm, der die Korrugation enthält, umgerechnet. Abbildung 4.25 zeigt ein Beispiel für auf diese Weise bestimmte Potentiale über einem Anion und einem Kation. Im nächsten Schritt wird an der Stelle, die das einfallende Teilchen 'sieht', also bei $+E_i$ der Erwartungswert des elektrostatischen Teils des Potentials addiert. Für p-H₂ ist $\langle 00 | V_{els} | 00 \rangle = 0$, für o-H₂ in $j = 1, m_j = 0$ und o-H₂ in $j = 1, m_j = \pm 1$ gilt $-\frac{1}{2} \cdot \langle 10 | V_{els} | 10 \rangle = \langle 11 | V_{els} | 11 \rangle = \langle 1-1 | V_{els} | 1-1 \rangle$. In Abbildung 4.25 ist der Fall von o-H₂ in $j = 1, m_j = \pm 1$ dargestellt und man erkennt, dass die geometrische Korrugation 2ξ , also der z-Abstand zwischen den Stellen, die das Molekül jetzt 'sieht', größer geworden ist als im Fall von p-H₂. Für Moleküle in $j = 1, m_j = 0$ wird die effektive Korrugation kleiner, da das Vorzeichen des Erwartungswertes

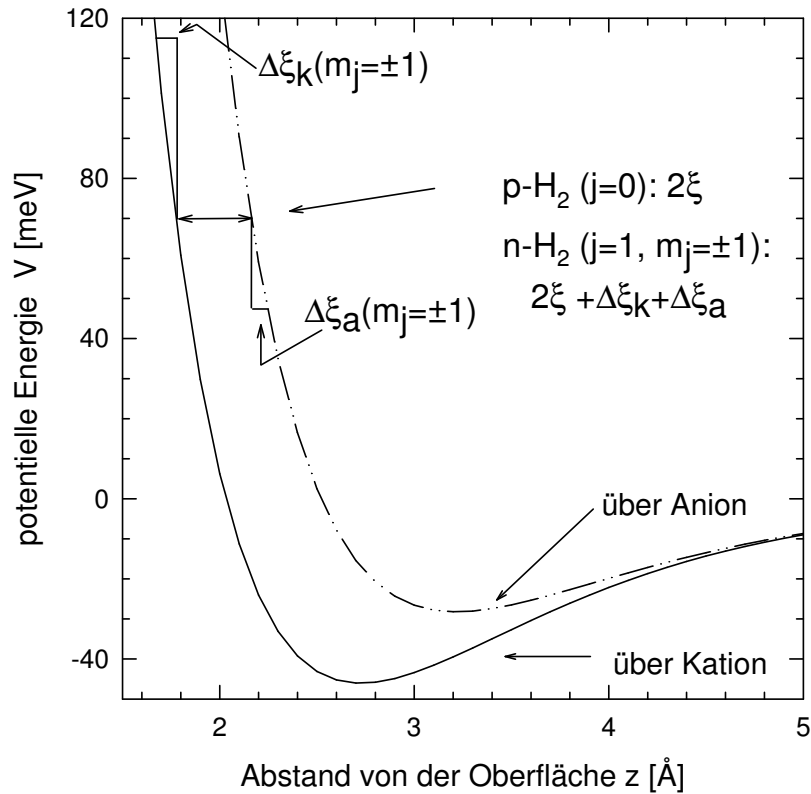


Abbildung 4.25: Veranschaulichung des Potentialmodells zur Ermittlung der effektiven Korrugation.

tes von V_{els} umgekehrt ist. Die damit für o- H_2 erhaltenen Korrugationen werden als harte-Wand-Korrugationen interpretiert, und es werden die Beugungsintensitäten mit Hilfe der Eikonalkalkulationen berechnet. Die Ergebnisse werden dann für n- H_2 Strahlen mit den Anteilen der einzelnen Spezies gewichtet und durch die spekulare Intensität dividiert, um dieselbe Darstellung wie die der experimentellen Werte zu erhalten.

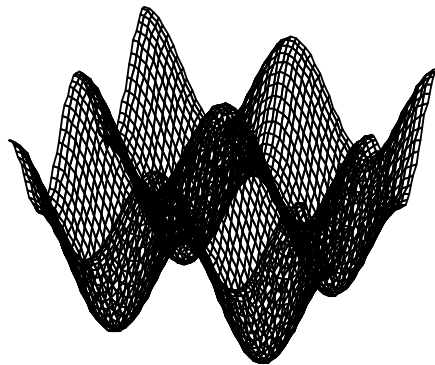
Wie in Abschnitt 2.4.3 beschrieben, ist die Berücksichtigung von rotationsinelastischer Beugung innerhalb von Eikonalkalkulationen nur unter Verlust der Normierbarkeit und unter der Annahme, dass die Wahrscheinlichkeiten für diese Prozesse klein sind, möglich. Daher wurden sie hier nicht berücksichtigt, womit der nutzbare Einfallsbereich auf etwa $E_i = 20-60$ meV eingeschränkt wurde, nämlich auf Energien, bei denen noch keine oder nur zu einem geringen Teil rotationsinelastische Prozesse stattfinden.

Abbildung 4.26 zeigt am Beispiel des Systems H_2/LiF bei einer Einfallsbereich von 40 meV die aus dem Modell erhaltenen effektiven Korrugationen, die von Molekülen

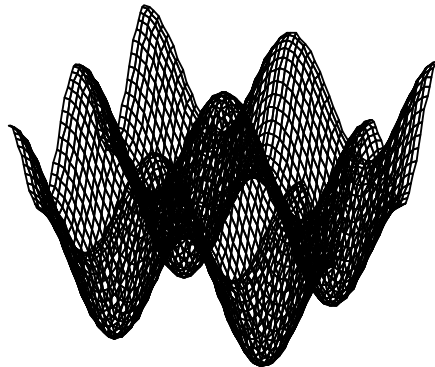
in den Rotationszuständen $j = 0$ und $j = 1$, $m_j = 0$ und $m_j = \pm 1$ wahrgenommen werden. Die Moleküle im Zustand $j = 1$, $m_j = \pm 1$ 'sehen' eine um 22 % größere, die im Zustand $j = 1$, $m_j = 0$ eine um 52 % kleinere Korrugation als die Moleküle in $j = 0$.

In Abbildung 4.27 sind die gerechneten und gemessenen Beugungsintensitäten entlang der [100] Richtung für die vier Kristalle verglichen. Um vernünftige Ergebnisse zu erhalten, musste für NaCl der Gleichgewichtsabstand eines p-H₂-Moleküls zur Oberfläche im Vergleich zu H₂/LiF um 0,23 Å zu kleineren Werten verschoben werden. Im Fall von MgO wurden die Ionenladungen ± 1 , $\pm 1,5$ und ± 2 angesetzt, wofür die Ergebnisse durch verschiedene Symbole gekennzeichnet sind. Für die Alkalihalogenide findet man eine relativ gute Übereinstimmung mit einem mittleren Fehlerbetrag von 10-20 %, mit zwei Ausnahmen im Systems H₂/LiF bei Einfallenergien kleiner als 30 meV. Sowohl bezüglich des Fehlerbetrages als auch des Vorzeichens ist keine systematische Abweichung zu finden. Bei LiF sind die Werte bei kleinen Einfallenergien zu groß, bei größeren zu klein, bei KCl umgekehrt und bei NaCl sind alle zu klein. Für H₂/MgO dagegen sind die mittleren Fehlerbeträge größer, zwischen etwa 28 und 41 % für die drei betrachteten Fälle. Eine Bestimmung der Ionenladung von MgO ist schwierig, weil die relativen Beugungsintensitäten gerade ein Minimum bei $q/e \sim \pm 1,5$ durchlaufen und damit sowohl deutlich kleinere als auch größere Werte den gemessenen Intensitäten näher kommen. Wenn man deutlich kleinere Werte als ± 1 als unwahrscheinlich annimmt, kann man sagen, dass die Beträge der Ionenladungen im Bereich $1,5 < |q/e| < 2,0$ liegen müssen. Die kleinsten Abweichungen findet man bei kleinen Einfallenergien für den Fall von $|q/e| = 1,5$ und für große Einfallenergien für den Fall von $|q/e| = 2,0$, woraus man auf einen systematischen Fehler bei der Berücksichtigung der Ionenladung schließen kann. Es ist anzunehmen, dass das Modell bei hohen Einfallenergien seine Gültigkeit verliert, weil dort die berechneten Erwartungswerte von V_{els} so groß sind, dass die nach der oben beschriebenen Methode ermittelten Umkehrpunkte für o-H₂ Moleküle bereits nahe dem oder im Bereich negativer potentieller Energien lägen, was nicht sinnvoll ist. Die Werte um eine Ionenladung von $\pm 1,5$, die bei kleinen Einfallenergien ermittelt wurden, sind also vertrauenswürdiger. Abgesehen von den beschriebenen Ungenauigkeiten ist eine quantitative Auswertung allerdings auch deswegen problematisch, weil ein Punktladungsmodell angenommen wird. Im allgemeinen unterscheiden sich verschiedene theoretische Methoden zur Bestimmung der Ionenladung darin, wie die Ladung einzelnen Ionen oder dem gesamten Gitter zugeordnet wird. Der bestimmte Zahlenwert bleibt also immer an das verwendete Modell gebunden.

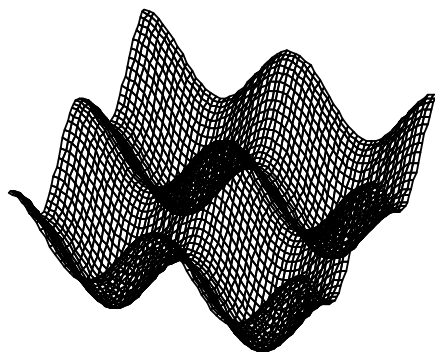
Entlang der [110] Richtung sind die Abweichungen zum Experiment sehr viel größer. Gründe können sein, dass das Modell ein vereinfachtes eindimensionales Bild der energetischen Korrugation zugrunde legt, nämlich die Energiedifferenz zwischen einem



$j = 0$



$j = 1$
 $m_j = |1|$



$j = 1$
 $m_j = 0$

Abbildung 4.26: Innerhalb des beschriebenen Modells ermittelte Korngationen für H_2 Moleküle in $j = 0$ und $j = 1$, $m_j = \pm 1$ und $j = 1$, $m_j = 0$.

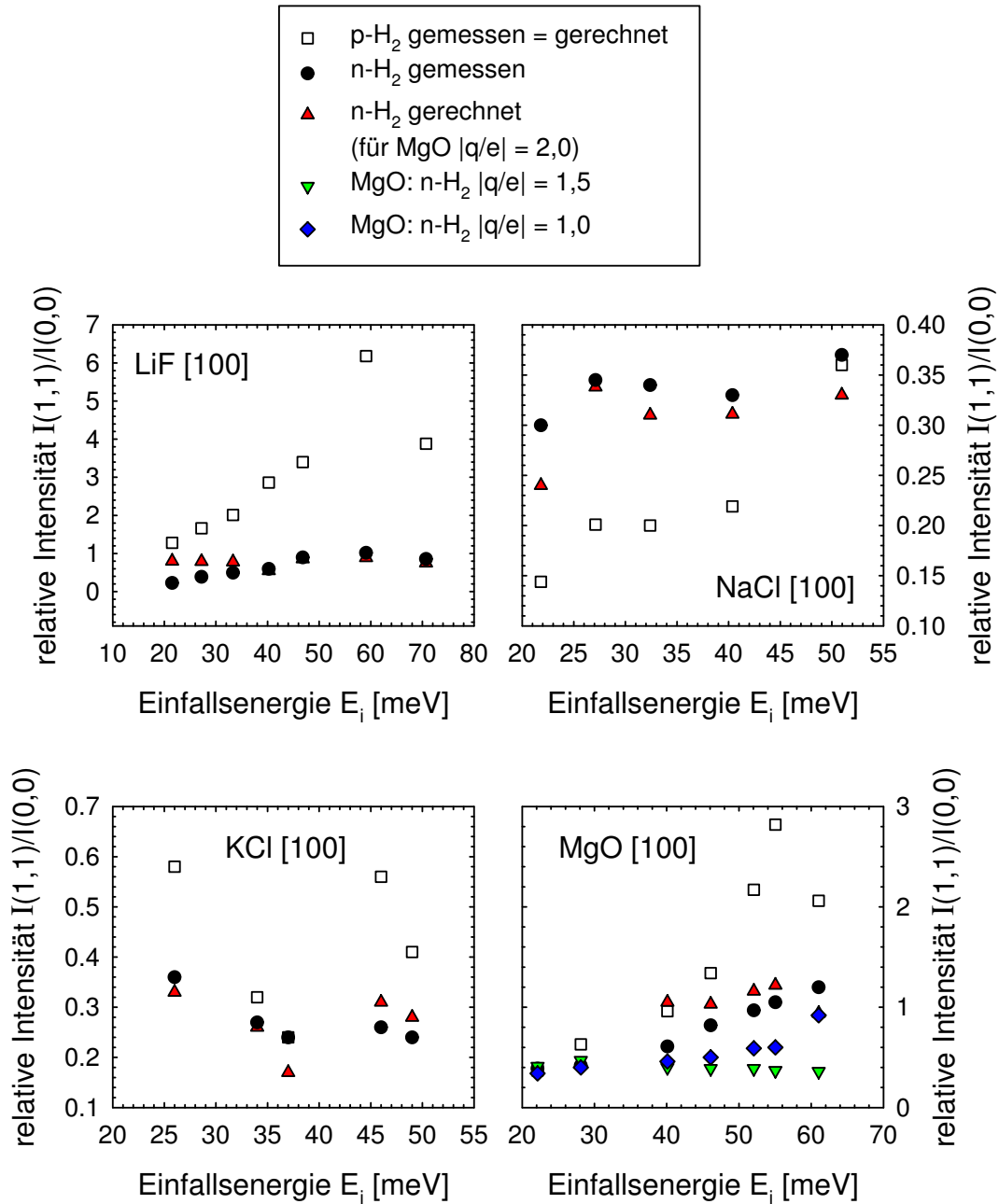


Abbildung 4.27: Gemessene (Quadrate und Kreise) und für n-H₂ gerechnete (Dreiecke und Rauten) relative Intensitäten für Streuung an den vier untersuchten Kristallen. Da innerhalb des Modells die Korrugation aus p-H₂-Winkelverteilungen bestimmt wird, entsprechen Rechnungen für p-H₂ den Messwerten.

Punkt über einem Anion und einem Kation, über denen sich der elektrostatische Teil des Potentials unterscheidet. Ein eindimensionales Bild kann entlang der [110] Richtung, die Reihen aus Kationen und Anionen enthält, nicht angewandt werden, da man sich die Umkehrpunkte nicht jeweils auf verschiedenen Ionen vorstellen kann. KROES und PIJPER haben gezeigt, dass die Wahrscheinlichkeiten für Δm_j -Übergänge bei Streuung entlang der [110] und der [100] Richtung vergleichbar und in Größenordnungen von 30-60 % sind. Damit ist eine Reduktion des Einflusses auf den 'geometrischen' Effekt auf die effektive Korrugation wenn nicht allgemein, dann besonders in der [110] Richtung in Frage gestellt, die die kleinere Korrugation hat und in der sich mindestens im Rahmen der Störungstheorie erster Ordnung ein direkterer Einfluss von V_{els} zeigt.

Für eine quantitative Auswertung sind also vollständige Rechnungen wünschenswert. Qualitativ konnte allerdings für alle vier Systeme der oben beschriebene Einfluss der elektrostatischen Wechselwirkung bestätigt werden.

4.5 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurden vergleichende Streuexperimente von n-H₂- und p-H₂- Strahlen an LiF, NaCl, KCl und MgO jeweils entlang beider Hochsymmetrierichtungen, [100] und [110], durchgeführt. In allen Fällen und über den gesamten erreichbaren Einfallensenergiebereich werden Unterschiede in den relativen Intensitäten, also den Quotienten aus der Beugungswahrscheinlichkeit eines Beugungskanals durch die des spekularen Kanals, gefunden. Es wurden verschiedene Fehlerquellen diskutiert und ein mittlerer Fehler der relativen Intensitäten von etwa 30 % angenommen. Da es sich nicht bei allen Fehlerursachen um einen auf alle Punkte wirkende statistische Abweichungen handelt, sollte die Genauigkeit für die meisten Messungen sogar etwas besser sein.

Durch Vergleich mit Rechnungen von KROES und PIJPER am System H₂/LiF kann gezeigt werden, dass die Ursache für die unterschiedlichen Beugungswahrscheinlichkeiten die Wechselwirkung des Gradienten des Oberflächenfeldes mit dem Quadrupolmoment des Wasserstoffmoleküls ist, die von der Orientierung und damit vom Rotationszustand des gestreuten Moleküls abhängt. Streuung von n-H₂ und p-H₂ an einer Monoschicht Kr/NaCl schließt aus, dass die Unterschiede in den Beugungswahrscheinlichkeiten nur durch korrugationsinduzierte Δm_j -Übergänge verursacht sind.

Da das Oberflächenfeld direkt durch die Ionenladung bestimmt ist, wurde der Versuch unternommen, aus den Beugungsintensitäten die Ionenladung von MgO zu bestimmen. Dazu wurden für alle vier Systeme auf der Eikonalnäherung basierende Modellrechnungen durchgeführt, die für Streuung entlang der [100] Richtung für die Alkalihalogenide eine gute Übereinstimmung von unter 20 % Fehler liefern, für MgO treten größere Abweichungen auf. Es ist anzunehmen, dass das Modell mindestens in diesem

Fall überstrapaziert ist, sodass eine quantitative Interpretation, die zu Ionenladungen zwischen $|q/e|= 1,5$ und $|q/e|= 2,0$ tendiert, nicht unbedingt gerechtfertigt ist. Es ist ebenfalls mit diesem Modell nicht möglich, Ergebnisse für die [110] Richtung zu erhalten. Trotzdem zeigen diese Rechnungen, die Δm_j -Übergänge vernachlässigen, dass entlang der [100] Richtung die Beeinflussung der effektiven Korrugation durch den elektrostatischen Teil des Potentials entscheidend ist. Es hat sich gezeigt, dass eine quantitative Auswertung zum Beispiel zur Bestimmung der Ionenladung der Oberfläche nur mit genaueren Rechnungen, die das vollständige Potential berücksichtigen, möglich ist. Da die Übereinstimmung von Close-Coupling-Rechnungen und Experiment im System H_2/LiF allerdings entlang der [100] Richtung noch nicht zufriedenstellend ist, wird zur Zeit zunächst versucht, das Wechselwirkungspotential zu verbessern. Anschließend könnte das System $H_2/NaCl$ behandelt werden, weil für dieses System schon ein genaues ab-initio-Potential von GIRARDET veröffentlicht wurde.

Ist eine verlässliche theoretische Beschreibung möglich, könnte für Kristalle mit bekannter Ionenladung der Umkehrpunkt des gestreuten Moleküls vor der Oberfläche sehr empfindlich bestimmt werden. Eventuell ist sogar eine gleichzeitige Bestimmung von Ionenladung und Umkehrpunkt möglich, weil der elektrostatische Teil des Potentials linear von der Ionenladung aber exponentiell vom Abstand abhängt.

Es wäre ein wünschenswerter, unabhängiger Test, über gemessene selektive Adsorptions-Resonanzen die Bindungszustände des lateral gemittelten Molekül-Oberflächen-Wechselwirkungspotentials zu bestimmen, und diese mit den berechneten Niveaus aus den ab-initio-Potentialen zu vergleichen. Im Gegensatz zur Heliumstreuung liefert die Streuung von Wasserstoff, wie sie hier durchgeführt wurde, allerdings kaum Informationen über selektive Adsorption. Eine andere Möglichkeit, die Molekül-Oberflächen-Wechselwirkung zu untersuchen, bieten Adsorptionsexperimente, zu denen einige Messungen in Kapitel 5 vorgestellt werden.

4.6 Anhang - Inelastische Streuung von Wasserstoffstrahlen

4.6.1 Motivation

Wenn wie im vorhergehenden Kapitel gezeigt die Wechselwirkung von Wasserstoffmolekülen mit der Oberfläche vom Rotationszustand des Moleküls abhängt, kann man vermuten, dass auch in der inelastischen Heliumstreuung Unterschiede zu erkennen sind. Genauer geht in die Übergangsrates für inelastische Prozesse der Gradient des Molekül-Oberflächen-Wechselwirkungspotentials ein. Flugzeitaufgelöste Messungen von Oberflächenphononen mit H_2 -Strahlen waren allerdings bislang nicht möglich, weil der wesentliche Anteil des Restgases in der Detektorkammer Wasserstoff ist, also ein deutlicher Untergrund unvermeidlich ist. D_2 und HD wurden bereits früher für inelastische Oberflächen-Streuexperimente [139, 140] eingesetzt, sind allerdings für die Fragestellung in dieser Arbeit weniger geeignet: Im Fall von Deuterium lässt sich eine Anreicherung von *o*- D_2 von 66 % im Gas bei Raumtemperatur für die benötigten Gasflüsse nur wesentlich schlechter als mit *p*- H_2 durchführen, und die D_2 -Molekularstrahlen haben eine etwa doppelt so schlechte Energieauflösung [141, 142]. Das heteronukleare HD ist gar nicht geeignet, weil es keine ortho- und para-Formen besitzt. Es sollte also versucht werden, ob eine Messung von Oberflächenphononen mit Wasserstoffstrahlen möglich ist und zum Vergleich geeignete Experimente mit *n*- H_2 und *p*- H_2 gefunden werden könnten.

In der Literatur ist eine Messung der Rayleighmode von LiF im ersten Drittel der Brillouinzone mit H_2 - und D_2 -Strahlen beschrieben [90], in der gleichzeitige Rotations- und Phononenanregungen ausgewertet wurden. Es wird die Auswahlregel gefolgert, dass Phononen in Rückwärtsrichtung angeregt und in Vorwärtsrichtung abgeregt werden können, die allerdings nicht weiter begründet wird. Einige der mit D_2 gemessenen Punkte liegen ebenfalls in der Nähe der Volumenbandkante. Der Nachweis des Strahls erfolgt über Messung der Druckerhöhung am Ende der Laufstrecke mit einem Ionisationsmanometer.

Als Verbesserung der in diesem Institut verwendeten Messmethode wurde das Kreuzkorrelations- oder pseudo-random-chopping-Verfahren angewandt, um eine Vergrößerung der Streuintensität im Vergleich zur Untergrundintensität zu erreichen. Es wird vielfach in der Gasphasenstreuung angewandt, bei der oft ebenfalls geringe Intensitäten vorliegen.

Für mögliche Vergleiche zwischen Experimenten mit *n*- H_2 und *p*- H_2 muss wie bei den Beugungsmessungen beachtet werden, dass in einer Festwinkelapparatur keine absoluten Intensitäten gemessen werden können. Um Unterschiede in Phononenanregungswahrscheinlichkeiten nachweisen zu können, müssen also Flugzeitspektren betrachtet

werden, in denen Peaks verschiedener Art vorliegen, deren relative Intensitäten verglichen werden können. Der meist vorhandene diffus-elastische Peak ist allerdings nicht für einen Vergleich geeignet, weil er keine Informationen über kohärente Streuung enthält. Es müssen also in *einem* Flugzeitspektrum zwei verschiedene Moden gemessen werden.

4.6.2 Test des pseudo-random-chopping-Verfahrens

Zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses, wurde das in Abschnitt 3.3.1 beschriebene Kreuzkorrelations- oder pseudo-random-chopping-Verfahren angewandt. Die vorhandene Chopperscheibe enthielt bereits eine pseudo-random Sequenz, sodass keine apparativen Änderungen nötig waren. Im Gegensatz zu den Beugungsmessungen mit Wasserstoffstrahlen wurde allerdings die Titansublimationspumpe des Detektors ständig gekühlt und etwa zweimal pro Tag angestellt. Zur Entfaltung und weiteren Auswertung der Daten wurde ein Programm geschrieben, das zunächst an random-Flugzeitspektren, die an einer anderen Apparatur aufgenommen worden waren, getestet wurde. Einen weiteren Test stellt der in Abbildung 4.28 gezeigte Vergleich von Helium-Flugzeitspektren dar, die mit der single-chopping Methode (Punkte) und der random-chopping- Methode (Linien) aufgenommen wurden. In diesem Beispiel wurden für beide Methoden dieselbe Messzeit von etwa 25 Minuten gewählt, man erhält mit dem random-chopping-Verfahren allerdings auch schon nach etwa einer Minute Messzeit brauchbare Spektren, in denen alle Strukturen zu erkennen sind. Das auch nach der langen Messzeit noch etwas größere Rauschen der random-Spektren, das gerade auf den Peaks auffällt, ist wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben durch die Methode bedingt und verbessert sich bei längeren Messzeiten nicht wesentlich. Der kleine Peak, der im single-chopping-Spektrum bei etwa -11 meV zu erkennen ist, ist im random-chopping-Spektrum nicht auflösbar. Warum kleine Unterschiede in den relativen Intensitäten der Peaks untereinander gemessen werden, konnte nicht geklärt werden, sollte allerdings eine Auswertung der Peaklagen nicht beeinflussen.

Abbildung 4.29 zeigt einen analogen Vergleich zwischen mit single-chopping und random-chopping unter günstigen Einfallbedingungen mit n-H₂-Strahlen an NaCl aufgenommenen Flugzeitspektren. Man erkennt in beiden Fällen dieselben Energieüberträge und die Verbesserung im Signal-zu Rausch-Verhältnis bei Verwendung der random-chopping-Methode. Die Intensitäten sind nicht, wie es mit dem alten Auswertprogramm geschieht, auf Messzeit und Pulsbreiten normiert, sondern nur mit dem Jakobifaktor korrigiert, daher nicht direkt vergleichbar.

Ein Hineinlaufen von Peaks, die zu einer Choppersequenz gehören, in die nächste wurde durch Messungen mit geringfügig größerer Chopperfrequenz ausgeschlossen. Wenn die Startsignale der Choppersequenz etwas schneller aufeinander folgen als die

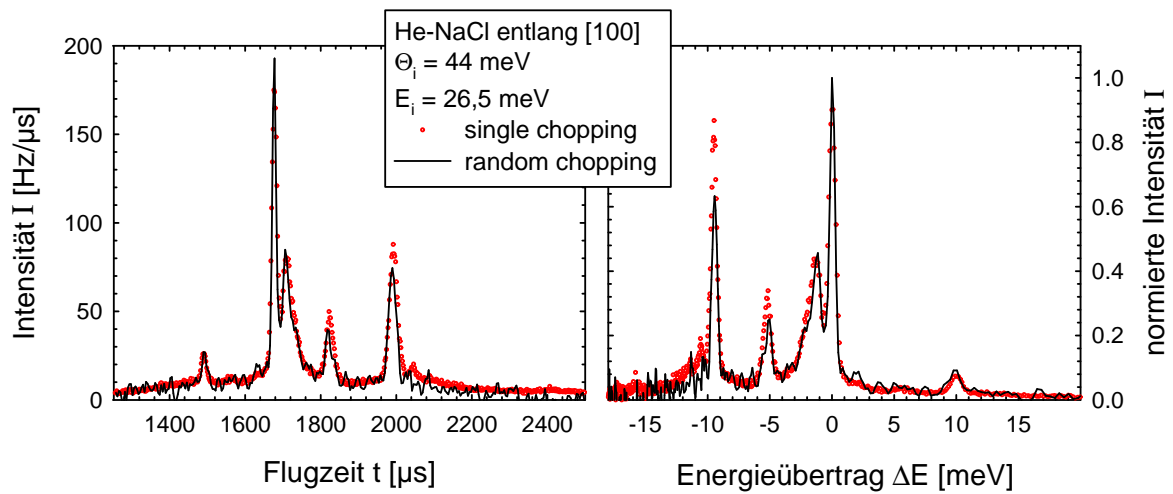


Abbildung 4.28: Vergleich von He-Flugzeitspektren in Flugzeit- und Energiedarstellung. Beide sind über 700000 Zyklen summiert, entsprechend einer Messzeit von etwa 25 Minuten.

eingestellte Messzeit des Vielkanalanalysators, muss die Detektionselektronik auf den nächsten Startpuls warten und kann damit nur jede zweite Sequenz erfassen. Die erhaltenen Spektren gleichen bis auf ein etwas schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufgrund der effektiv kürzeren Messzeit denen mit korrekter Chopperfrequenz.

4.6.3 Flugzeitmessungen mit Wasserstoffstrahlen an KCl, NaCl und MgO

Es werden zunächst erste Messungen an der KCl-Oberfläche vorgestellt, dann sich daraus ergebende Untersuchungen an NaCl und MgO. Anschließend werden auf die NaCl-Messung bezogen einige Fehlerquellen diskutiert.

Einerseits wurde versucht, mit möglichst kleinen Einfallenergien zu arbeiten, sodass keine oder nur wenige rotationsinelastische Prozesse stattfinden können, die absolute Energieauflösung gut ist und zur Vermeidung von Multiphononenprozessen die - durch die Beeby-Korrektur um einen Beitrag von 30-40 meV vergrößerte - effektive Einfallenergie klein ist. Andererseits sollte die Einfallenergie ausreichen, um Phononen bis zum Zonenrand hin anregen zu können. Und es hatte sich gezeigt, dass unter Umständen die Vergrößerung des Signals durch die bei höheren Einfallenergien

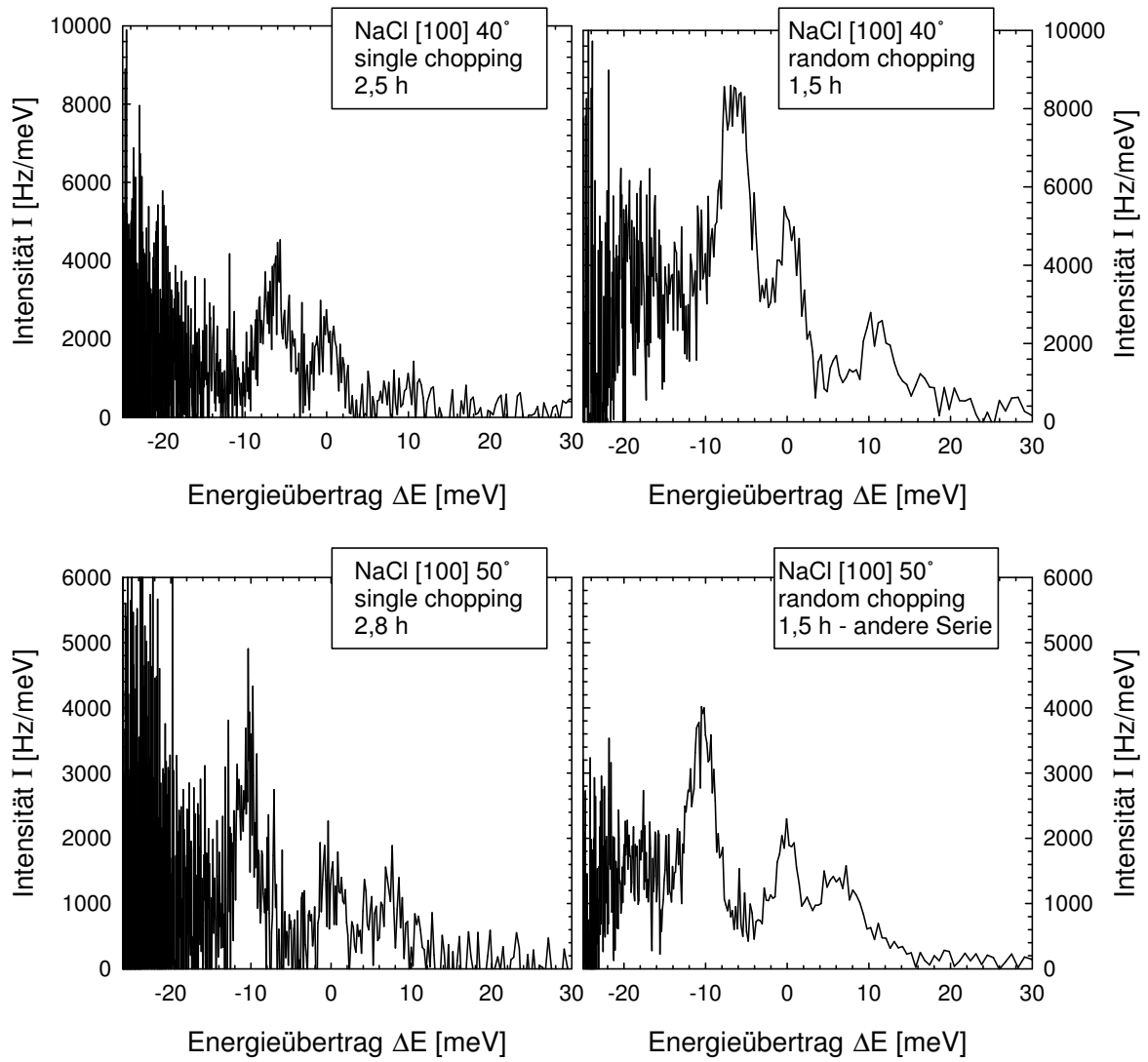


Abbildung 4.29: Vergleich von Wasserstoffflugzeitspektren, die mit dem single-chopping- und random-chopping-Verfahren aufgenommen wurden.

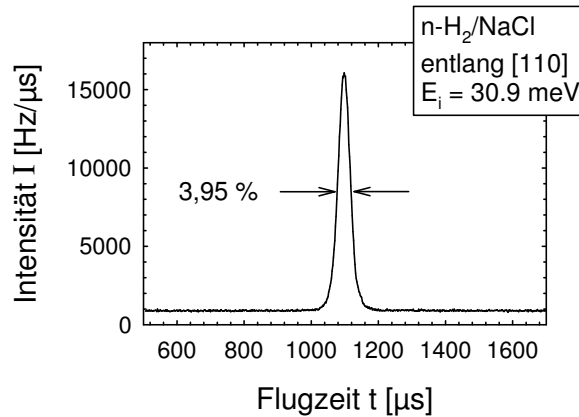


Abbildung 4.30: Flugzeitspektrum auf den spekularen Peak zur Bestimmung der Geschwindigkeitsbreite des Strahls.

möglichen größeren Flüsse, wesentlich für die Qualität der Spektren war. Für KCl und NaCl erwies sich eine Einfallenergie von 30 - 40 meV als günstig. Im Fall von MgO, dessen Zonenrandenergie bei 33 meV liegt, wurden die meisten Messungen mit 60 meV Einfallenergie durchgeführt.

Abbildung 4.30 zeigt ein mit single-chopping aufgenommenes Flugzeitspektrum an dem Winkel des spekularen Peaks, aus dem eine Geschwindigkeitsbreite von $\frac{\Delta v}{v} = 3,95\%$ ermittelt wurde. Damit ergibt sich ein Speed Ratio von etwa 42 und eine Energiebreite des Strahls von 7,9 %. Die besten für Wasserstoff gemessenen Geschwindigkeitsbreiten von etwa 3 %, siehe Abschnitt 4.4.2, konnten bei den relativ niedrigeren gewählten Einfallenergien von ~ 30 meV nicht ganz erreicht werden.

Abbildung 4.31 zeigt in die erste Brillouinzone zurückgefaltete erste Messungen mit n-H₂ und p-H₂ Strahlen an KCl entlang der [110] Richtung und bei einer Oberflächentemperatur von $T_K = 100$ K. Die Punkte aus Wasserstoffflugzeitspektren sind mit Quadraten und Dreiecken gekennzeichnet, zum Vergleich sind Messungen mit Helium als kleine graue Punkte eingezeichnet. Man erkennt in den Heliummessungen die Rayleighmode und die 'folded mode' sowie fast gleichmäßig verteilte zusätzliche Punkte, die, wie in Abschnitt 6.2 diskutiert wird, vor allem selektiven Adsorptionsresonanzen zugeordnet werden. Die mit Wasserstoff gemessenen Punkte liegen zum Teil auf der Rayleighmode und der 'folded mode' zum Teil bei etwas höheren Energieüberträgen. In einer hier nicht gezeigten Auftragung im entfalteten Zonenschema sieht man, dass die Rayleighmode meist auf der Abregungsseite und die etwas höher liegenden Punkte auf der Anregungsseite gemessen werden. Die Punkte bei höheren Energieüberträgen, also im Bereich der 'folded mode' sind aufgrund schlechter Qualität der Spektren un-

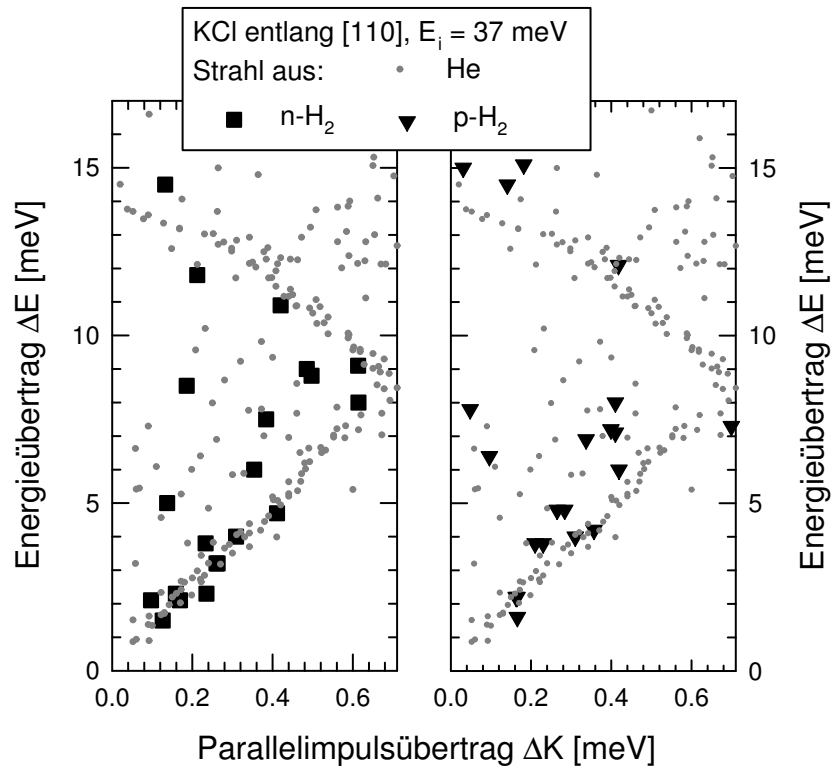


Abbildung 4.31: Dispersionskurven von KCl entlang der [110] Richtung gemessen bei $T_K = 100$ K mit Strahlen aus He (Punkte) n-H₂ (links, Quadrate) und p-H₂ (rechts, Dreiecke).

sicher. Bei Verwendung von n-H₂-Strahlen und p-H₂ Strahlen sind keine wesentlichen Unterschiede zu erkennen. Die Spektren zeigen einen deutlichen Multiphononenuntergrund, da einerseits KCl eine niedrige Oberflächendebytemperatur von 160 K hat, und die Wasserstoffmoleküle andererseits unter Berücksichtigung der Beeby-Korrektur mit etwa doppelter Einfallenergie auf die Oberfläche treffen. Auch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist für eine sichere Bestimmung vieler Peaks zu schlecht.

Um den Effekt, dass auf An- und Abregungsseite verschiedenartige Energieüberträge gemessen werden, genauer zu untersuchen, wurden weitere Messungen an NaCl durchgeführt. NaCl wurde gewählt, weil es eine um 80 K höhere Debytemperatur als KCl hat und damit ein geringerer Multiphononenuntergrund auftreten sollte, es aber noch weich genug ist, dass mit Einfallenergien von 30-40 meV, also unterhalb des ersten erlaubten Rotationsübergangs bei 44 meV, Rayleighphononen bis zum Zonenrand hin

gemessen werden können. Außerdem sind die Oberflächenphononen auf NaCl theoretisch und experimentell sehr gut untersucht, einschließlich einer experimentellen Bestätigung der shear-horizontal-Mode [143], die in der Nähe der abweichenden Punkte liegt.

Abbildung 4.32 zeigt eine Dispersionskurve im entfalteten Zonenschema und zwei Beispielflugzeitspektren gemessen mit einer Einfallenergie von 30,9 meV und bei einer Oberflächentemperatur von $T_K = 60 - 80$ K. Die Dreiecke markieren Punkte, die zu sehr scharfen, intensiven Peaks gehören, wie der bei etwa -6 meV im Flugzeitpektrum bei 32° . Sie resultieren aus kinematischer Fokussierung, die bei Wasserstoffflugzeitspektren deutlicher als bei He-Flugzeitspektren auffällt, weil der einfallende Strahl eine größere Energieverschmierung hat. Wie bei KCl liegen die Punkte auf der Anregungsseite auf der Rayleighmode und auf der Abregungsseite bei etwas höheren Beträgen des Energieübertrags. Aufgrund der Lage der Punkte in der Dispersionskurve könnte man wieder eine Anregung von shear-horizontal-Moden vermuten, aufgrund der Form der abweichenden Peaks in Flugzeitspektren allerdings auch eine Beteiligung von Volumenphononen: Oft haben die Peaks auf der Anregungsseite zwar ein scharfes Maximum, allerdings auch eine Schulter zu höheren Energieüberträgen hin, was in He-Flugzeitspektren manchmal gesehen wird, wenn sowohl ein scharfer, intensiver Energieübertrag auf ein Oberflächenphonon als auch Phononen aus einem nahegelegenen Volumenband beobachtet werden. Die abweichenden Punkte liegen nahe der Bandkante eines Bandes mit Moden sagittaler als auch horizontaler Polarisation. Zwischen der Rayleighmode und dieser Bandkante liegt ein rein sagittal polarisiertes Band.

Um zu prüfen, ob Anregungen von shear-horizontal-Moden zu den abweichenden Punkten führen, wurden auch einige Messungen entlang der [100] Richtung durchgeführt, in der es keine getrennte shear-horizontal-Mode gibt. Abbildung 4.33 zeigt die bei einer Einfallenergie von $E_i = 31$ meV, ebenfalls bei $T_K = 60 - 80$ K erhaltene Dispersionskurve und ein Beispielflugzeitspektrum. Die gemessenen Punkte zeigen zum Teil eine schlechte Übereinstimmung mit der Rayleighmode. Viele der Flugzeitspektren, die die abweichenden Punkte enthalten, wie auch das in Abbildung 4.33 gezeigte, enthalten sehr breite asymmetrische Energieüberträge, die manchmal deutlich mehrere Maxima enthalten, manchmal nur einen schrägen Intensitätsabfall zu größeren Beträgen von Phononenenergien. Solche Formen könnten aus Anregungen von Volumenphononen resultieren.

Eine eindeutigerer Möglichkeit, die Beteiligung von shear-horizontal-Moden zu prüfen, sind Messungen an MgO entlang der [110] Richtung, in der die shear-horizontal-Mode unterhalb der Rayleighmode liegt. Bei Anregung von shear-horizontal-Moden müßten die Punkte also zu kleineren Energieüberträgen abweichen, bei Anregung von Volumenphononen zu größeren. Bisher konnten nur Messungen entlang der [100] Richtung durchgeführt werden, siehe Abbildung 4.34. Da MgO eine Zonenrandenergie von

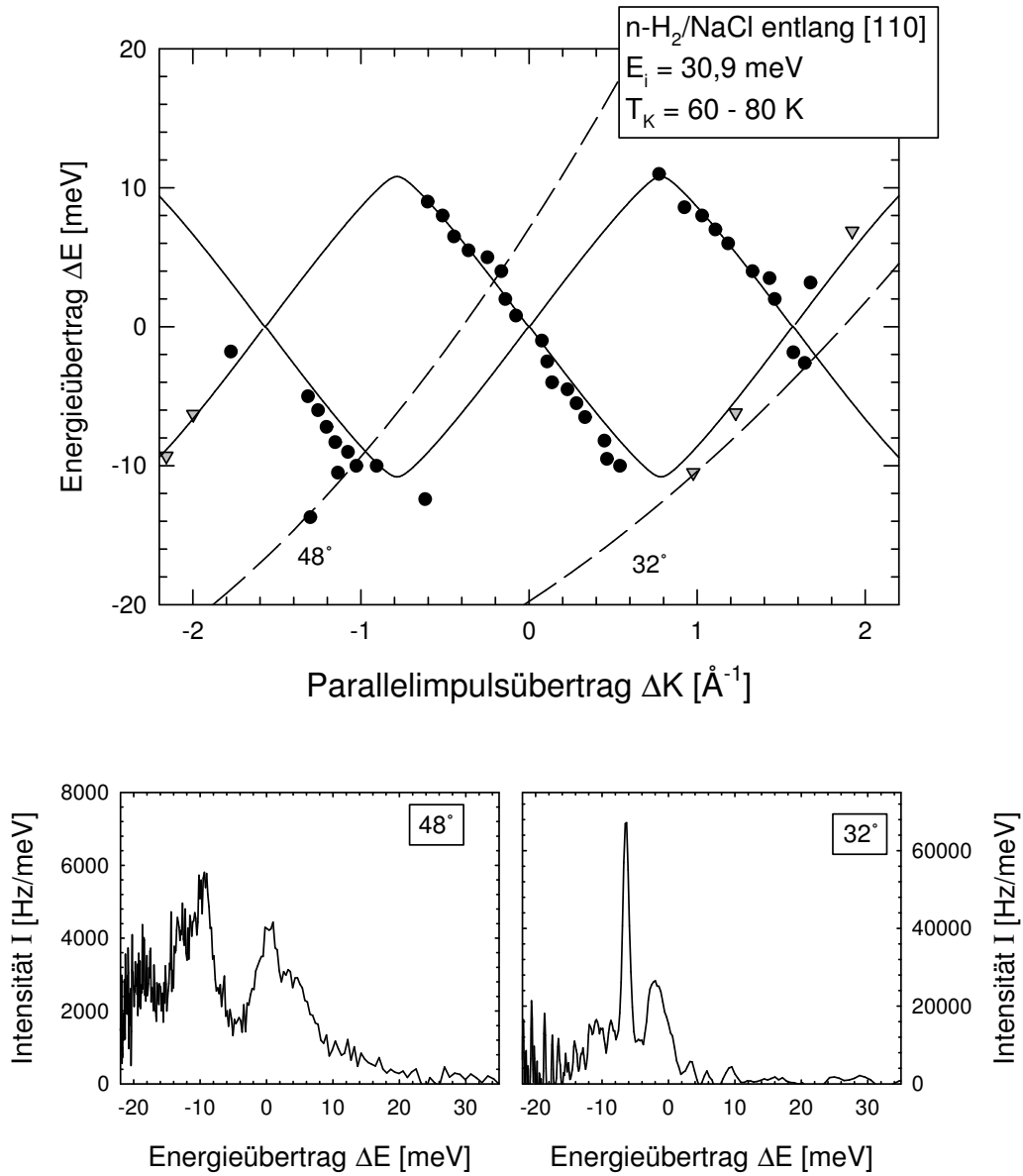


Abbildung 4.32: Dispersionskurve von NaCl entlang [110]. Die durchgezogenen Linien zeigen die NaCl Rayleighmode an, die gestrichelten Linien sind Scankurven für die unten dargestellten Flugzeitspektren bei Einfallswinkeln von 48° und 32°. Dreiecke markieren aufgrund kinematischer Fokussierung sehr scharfe und intensive Peaks.

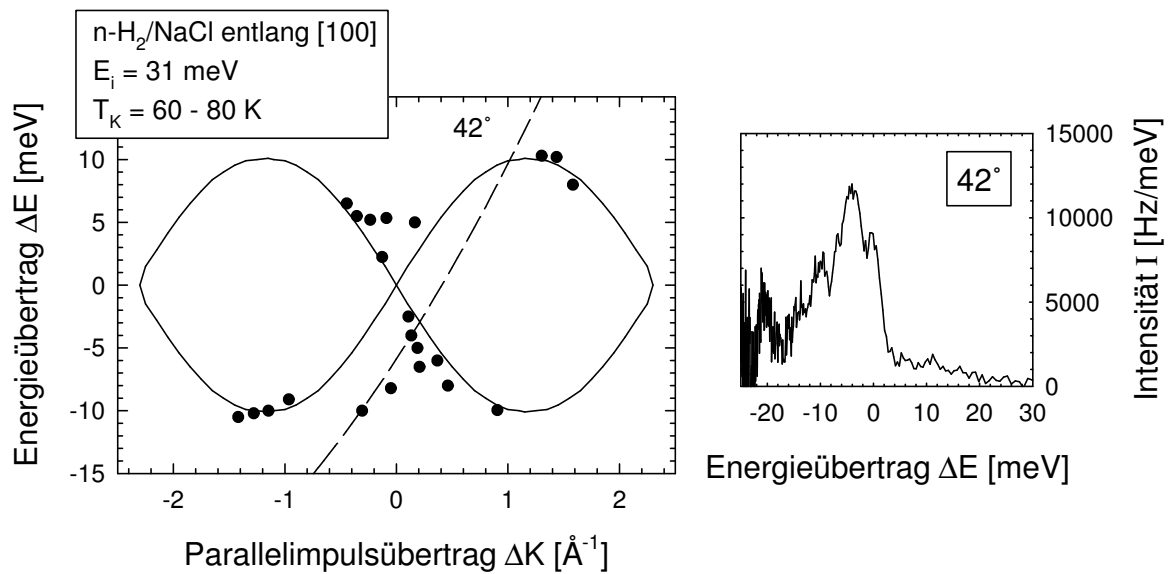


Abbildung 4.33: Dispersionskurve und ein Beispielflugzeitspektrum gemessen mit $n\text{-H}_2$ -Strahlen entlang der $[100]$ Richtung von NaCl.

33 meV hat, wurde bei den meisten Messungen eine größere Einfallenergie von 60 meV verwendet, bei der man auch rotationsinelastische Übergänge und in drei Fällen, wie in [90, 139, 140], gleichzeitige Anregungen von Rotationen und Phononen beobachtet, die auf den in Abbildung 4.34 gezeigten, um die Rotationsenergie des $0 \rightarrow 2$ Übergangs verschobenen Dispersionskurven liegen. Die Daten streuen stärker als bei NaCl, es ist allerdings im Rahmen der bei $E_i = 60$ meV schlechteren absoluten Genauigkeit keine systematische Abweichung zu erkennen. Zusätzlich sei erwähnt, dass man bei MgO auch mit He-Flugzeitspektren nahe des Zonenursprungs meist etwas höhere Energieüberträge misst, da Anregungen des Rayleighphonons und Volumenphononen des nahegelegenen Bandes nicht getrennt werden können. Messungen entlang der $[110]$ Richtung konnte bisher noch nicht durchgeführt werden, weil der letzte MgO-Kristall, auf dem Teile der Messungen am Adsorbatsystem H_2/MgO durchgeführt worden sind, zu stark facettiert war und nach einigen Wochen Adsorptionsexperimenten nicht mehr genug Streuintensität lieferte.

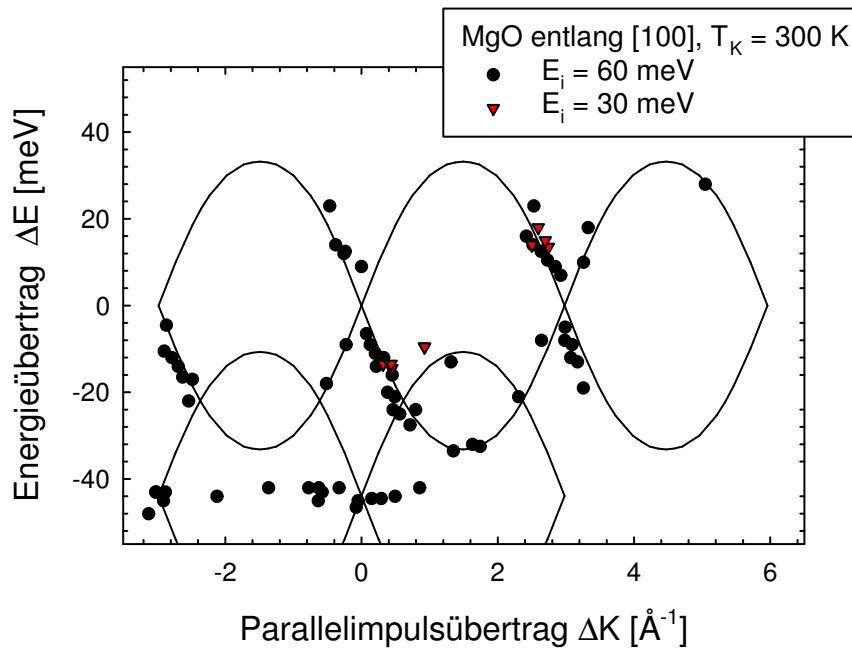


Abbildung 4.34: Dispersionskurve gemessen mit n-H₂-Strahlen entlang der [100] Richtung von MgO.

Experimentelle Fehler

In diesem Abschnitt sollen die möglichen Fehlerquellen im Hinblick auf die Messungen an NaCl entlang [110] diskutiert werden, die die deutlichsten und von der Qualität der Messung vertrauenswürdigsten Abweichungen zu den erwarteten Dispersionskurven der Rayleighmode zeigen.

Nach den Tests mit He-Flugzeitspektren können Fehler oder Ungenauigkeiten durch die Entfaltung und das neue Auswerteprogramm vernachlässigt werden. Bei der Auswertung von H₂-Flugzeitspektren können allerdings Fehler aufgrund der schlechteren Qualität der Spektren auftreten. Erstens sind alle Peaks aufgrund der schlechteren Energieauflösung des Strahls breiter; zweitens ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis deutlich schlechter als bei He-Flugzeitspektren, was vor allem auf den Wasserstoffuntergrund im Detektor, aber zum Teil auch auf die random-chopping-Methode zurückzuführen ist; drittens ist der beobachtete diffus elastische Peak kleiner, sodass er nicht wie bei He-Flugzeitspektren zur Energieeichung jedes einzelnen Spektrums verwendet werden kann. Die Energieeichung wurde daher durch separate Flugzeitmessungen auf dem Winkel spekularer Reflexion jeweils nach mehreren anderen Flugzeitspektren vorgenommen. Selbst innerhalb einiger Tage änderte sich die elastische Flugzeit

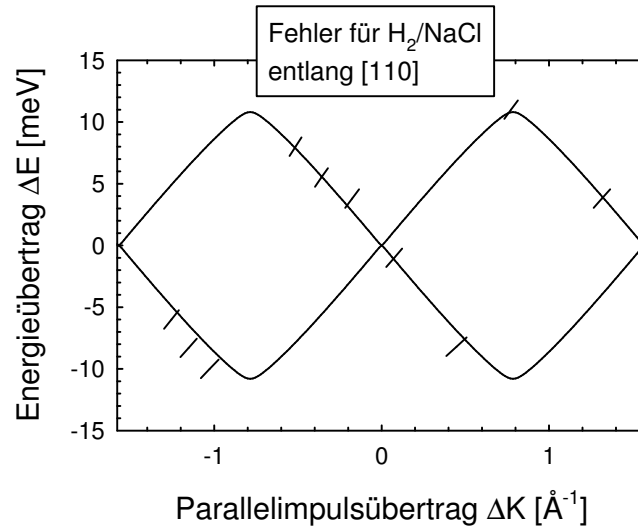


Abbildung 4.35: Fehlerbalken für einige H_2 -Flugzeitspektren von NaCl entlang [110] und unter der Annahme von ± 0.75 meV Fehlers in der Bestimmung der Peaklage.

allerdings nur um $4 \mu s$ (bei $1100 \mu s$), was nur einer unwesentlichen Verschiebung der Energiespektren von $0,2$ bis $0,3$ meV führte, wenn man eine 'falsche' elastische Flugzeit verwendete. Der resultierende Fehler im berechneten Parallelimpulsübertrag wäre ebenfalls vernachlässigbar, nämlich $< 0,02 \text{ \AA}^{-1}$. Fehler bei der Bestimmung des Energieübertrages aufgrund der großen Breite der Phononenpeaks führen unter verschiedenen Streubedingungen zu verschiedenen Fehlern, weil die Scankurve, die zur Berechnung des Parallelimpulsübertrages verwendet wird, unterschiedliche Steigungen haben kann. In Abbildung 4.35 sind für fünf Flugzeitspektren die Fehlerbalken gezeigt, die unter der Annahme ermittelt wurden, dass die Bestimmung der Energie des Peakmaximums auf $1,5$ meV genau ist. Dieser maximale Fehler erscheint für die meisten Flugzeitspektren relativ hoch angesetzt und spielt im Wesentlichen dann eine Rolle, wenn sich zwei Peaks überlagern. Das Ergebnis dieser Fehlerdiskussion ist, dass die beobachteten Abweichungen gerade außerhalb der Fehlergrenzen des Experimentes liegen. Eine Bestätigung dessen ist, dass die mittlere Streuung der Punkte kleiner als der angenommene Fehler ist.

4.6.4 Diskussion

Die Abweichung vom Verlauf der Rayleighmode auf der Anregungsseite könnte, sofern man bisher unberücksichtigte experimentelle Fehler ausschliessen kann, nur durch eine Anregung eines andern Oberflächen- oder Volumenphonons hervorgerufen werden. Auf NaCl und KCl verlaufen entlang der [110] Richtung etwas oberhalb der Rayleighmode die shear-horizontal-Mode und die Volumenbandkante eines Bandes, das sagittal und horizontal polarisierte Moden enthält. Bis auf wenige Ausnahmen [144] werden shear-horizontal-Moden in der Heliumstreuung nicht beobachtet, weil eine Anregung aus Symmetriegründen verboten ist. Anders ausgedrückt: Das Übergangsmatrixelement $\langle \Psi_f | \frac{\partial V}{\partial u} | \Psi_i \rangle$ enthält den Gradienten des Wechselwirkungspotentials nach der Auslenkung u der Schwingung, der sich für eine Schwingung senkrecht zur Einfallsebene herausmittelt, da er für eine Auslenkungen in beide Richtungen von gleichem Betrag ist. Theoretisch könnte dennoch die Anregung von shear-horizontal Moden entweder mit einem resonanten Mechanismus oder bei der Streuung von Molekülen durch einen Δm_j -Übergang möglich sein.

Der resonante Mechanismus würde selektive Adsorption mit phononenassistierter Desorption unter Beteiligung eines Gittervektors senkrecht zur Einfallrichtung sowohl beim Hinein- als auch Herausstreuen erfordern. Die Anregung des shear-horizontal Phonons beim Herausstreuen wäre erlaubt, weil sich die Einfallrichtung des Teilchens durch den Impulsübertrag senkrecht zur ursprünglichen Einfallrichtung, auf die die Bezeichnung des Phonons bezogen ist, geändert hat. Gegen diesen resonanten Mechanismus spricht, dass abweichende Punkte über einen großen Einfallswinkelbereich gesehen werden und nicht nur punktuell, wenn die Einfallsbedingung für selektive Adsorption für einen bestimmten Bindungszustand und einen bestimmten Gittervektor erfüllt ist. Ausserdem sollten dann mit größeren Wahrscheinlichkeiten gleichzeitig Prozesse aus der direkten Streuung unter Anregung der Rayleighmode gemessen werden können. Weil sich die Bindungszustände für die einzelnen Wasserstoffspezies unterscheiden und bei Verwendung von n-H₂-Strahlen immer Moleküle in verschiedenen Rotationszuständen vorliegen, sollten nie alle Moleküle gleichzeitig an selektiver Adsorption beteiligt sein können und auch deshalb mehrere Prozesse gleichzeitig beobachtbar sein. Bei der im Vergleich zur Heliumstreuung schlechteren Qualität der Spektren kann nicht ausgeschlossen werden, dass weniger wahrscheinlichere Prozesse neben wahrscheinlicheren nicht mehr nachweisbar sind. Selektive Adsorptionsresonanzen sollten allerdings eher zu den unwahrscheinlicheren Prozessen gehören.

Da in Strahlen aus n-H₂ zum überwiegenden Teil Moleküle in den Rotationszuständen $j = 0$ und $j = 1$ vorliegen, können andere Rotationszustände hier vernachlässigt werden. Für den Rotationszustand $j = 1$ hat BENEDEK [145] gezeigt, dass das Übergangselement für die Anregung von shear-horizontal-Phononen nicht null wird für

Übergänge, bei denen sich der Zustand des Moleküls insofern ändert, dass die m_j -Quantenzahl von 0 nach -1 oder von -1 nach +1 übergeht. Wie der resonante Mechanismus handelt es sich damit um einen Prozess, an dem nicht alle Moleküle im Strahl teilnehmen können der nicht zwangsläufig bei Vorliegen eines passenden Rotationszustandes eintreten muss, sodass er gleichzeitig vorliegende Anregungen von Rayleighphononen, die innerhalb der Auflösungsgrenze aber nicht beobachtet werden, nicht ausschließt. Die ersten Experimente an KCl mit p-H₂-Strahlen scheinen ebenfalls abweichende Punkte zu zeigen, die damit nicht auf Prozesse, an denen nur Moleküle in $j = 1$ teilnehmen zurückzuführen sein können.

Eine experimentelle Prüfung, ob shear-horizontal Moden vorliegen, sollte durch die Streuung entlang der [100] Richtung an NaCl und MgO gegeben sein, da dort keine getrennte shear-horizontal-Mode existiert. Im Fall von NaCl war das Ergebnis nicht eindeutig. Hinweise auf eine Beteiligung von Volumenphononen dagegen sind die Form der Flugzeitspektren und die Streuung der Punkte im Dispersionsdiagramm. Im Fall von MgO fehlen zum Vergleich noch Messungen entlang der [110] Richtung von MgO, in der die shear-horizontal-Mode unterhalb der Rayleighmode liegt, eine eventuelle Anregung also deutlich von einer Anregung der Volumenbandkante jenseits der Rayleighmode unterschiedbar sein sollte. Die Messungen entlang der [100] Richtung stimmen im Rahmen der Genauigkeit relativ gut mit den erwarteten Dispersionskurven der Rayleighmode überein.

Bei der Streuung von HD an Ni(001) wurde von BERNDT ET AL. [140] ebenfalls eine zum Volumenband hin verschobene Dispersionskurve beobachtet und als Anregung von Volumenphononen interpretiert, da H₂-Moleküle stärker von der Oberfläche angezogen werden, ihren Umkehrpunkt näher an der Oberfläche haben und damit u.U. anders mit Phononen wechselwirken als He-Atome. Die Messungspunkte liegen allerdings nur auf der Anregungsseite, sodass nicht festgestellt werden kann, ob - wie hier - auf der Abregungsseite die Messwerte näher an der Rayleighmode liegen. Gegen die Beteiligung von Volumenphononen spricht allerdings, dass deren Zustandsdichten an der Oberfläche meist sehr viel kleiner als die der Oberflächenphononen sind.

4.6.5 Zusammenfassung der Ergebnisse aus der inelastischen Wasserstoffstreuung und Ausblick

Mit der random-chopping-Methode ist es möglich, inelastische Streuung an Kristalloberflächen mit Wasserstoffstrahlen zu messen. Es tritt allerdings auf der Anregungsseite eine Abweichung von der Dispersionskurve der Rayleighmode auf, die noch nicht verstanden ist. Mögliche Erklärungen sind die Anregung von shear-horizontal-Moden, die allerdings nur für Moleküle in Rotationszuständen höher als 0 und unter Änderung der m_j -Quantenzahl möglich ist, oder die Anregung von Volumenphononen. Zur

Prüfung der Vermutungen sind weitere Experimente nötig.

Vergleichende Experimente zur Streuung von n-H₂ und p-H₂ Strahlen konnten noch nicht sinnvoll durchgeführt werden, weil noch nicht bewiesen werden konnte, dass in Flugzeitspektren zwei unterschiedliche Moden, deren Intensitäten man vergleichen könnte, gemessen werden. Eine Anregung von optischen Phononen könnte mit Molekülen wahrscheinlicher sein als mit Atomen, wurde aber weder hier noch in den vorangegangenen Experimenten [139] beobachtet. Ungünstig ist, dass zur Beobachtung von Anregung im Bereich optischer Moden entweder mit weichen Kristallen oder relativ hohen Einfallenergien gearbeitet werden muss, sodass die Qualität der Spektren durch Multiphononenprozesse herabgesetzt ist.

Wie im vorherigen Abschnitt schon erwähnt, soll durch ein Experiment an MgO entlang [110] eindeutig festgestellt werden, ob es sich um eine Anregung der shear-horizontal-Mode oder von Volumenphononen handelt. Diese Experimente konnten bislang noch nicht durchgeführt werden.

Messungen mit D₂ oder HD Strahlen, die aufgrund des geringeren Untergrundes im Detektor bessere Flugzeitspektren versprechen, sollten versucht werden. Allerdings sind Experimente mit seeded beams unumgänglich, weil die weitaus schlechteren Geschwindigkeitsbreiten der reinen HD und D₂ Strahlen den mit H₂ beobachteten Effekt nicht auflösen könnten. Aufgrund des geringeren Anteils von Wasserstoff im gemischten Strahl verlängern sich die Messzeiten.

Eine weitere Möglichkeit, die inelastische gestreute Intensität zu optimieren, ist, besondere kinematische Bedingungen wie kinematische Fokussierung (KF), die bei den vorliegenden Experimenten schon beobachtet wurde, oder inelastische Fokussierung (IF) auszunutzen. In beiden Fällen ändern sich Energie und Impuls der beteiligten Phononen mit der Einfallenergie, sodass durch Änderung der Einfallenergie weite Bereiche der Dispersionskurve gemessen werden können.

5. Wasserstoff- und Stickstoffadsorption

5.1 Einleitung

Das Adsorbens Wasserstoff schränkt die Wahl der Untersuchungsmethoden noch weiter ein als isolierende Substrate im Allgemeinen, da Methoden, die auf der Streuung von Elektronen basieren, dadurch erschwert werden, dass die Streuquerschnitte für Elektronen sehr klein sind und elektroneninduzierte Desorption eintreten kann [146], wodurch LEED und EELS nicht möglich sind. Weil ein H_2 -Molekül kein permanentes Dipolmoment besitzt, ist IR-Spektroskopie nur möglich, wenn durch die Substratoberfläche ein hinreichend großes Dipolmoment induziert wird. Die Streuung von Neutronen an Adsorbaten kann nur angewandt werden, wenn das Substrat ein genügend großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumenkristall bietet, da Neutronen das Material durchdringen und im Volumen ebenfalls wechselwirken. Es kommen daher Pulver-Proben, wie zum Beispiel durch Verbrennen von Mg hergestelltes MgO, oder exfoliated Graphit in Frage.

Dennoch ist Wasserstoff ein interessantes Adsorbens, weil bei den leichten Wasserstoffmolekülen Quanteneffekte zu erwarten sind, und, in Ergänzung zu den in Kapitel 4 vorgestellten Streuexperimenten, eine Untersuchung des Einflusses des Rotationszustandes auf die Molekül-Oberflächen-Wechselwirkung durch getrennten Einsatz der ortho- und para-Spezies ermöglicht wird. Weiterhin sind Isotopenexperimente interessant, da sich die Massen der verschiedenen Isotopomeren H_2 , HD und D_2 um bis zu einen Faktor 2 unterscheiden.¹

Die Substrate NaCl und MgO wurden gewählt, um Vergleichsmöglichkeiten zu früheren Studien zu haben, und weil die Adsorptionsenergien von Wasserstoff auf diesen Oberflächen so groß sind, dass Experimente mit einem vorhandenen Kryostaten durchgeführt werden konnten. H_2 /Graphit ist ein sehr gut untersuchtes System, erschien aber für erste Messungen mit Heliumstreuung weniger gut geeignet, weil nur selten

¹Im Folgenden sollen unter der allgemeinen Bezeichnung 'Wasserstoff' alle Isotopomere gemeint sein.

ausreichend gute Substratkristalle erhältlich [147] sind. Die eingeschränkte Probenmanipulation bei den Tieftemperaturexperimenten hätte außerdem eine Identifikation der komplizierten Phasen des Systems erschwert.

Nach einer Übersicht über die Arbeiten anderer Gruppen, die für den Vergleich mit den hier gezeigten Ergebnissen relevant sind, werden in den folgenden Abschnitten erst Messungen am System Wasserstoff/NaCl und anschließend am System Wasserstoff/MgO vorgestellt.

5.1.1 Bisherige Ergebnisse am System Wasserstoff/NaCl

Das System Wasserstoff/NaCl ist schon seit etwa 30 Jahren Gegenstand verschiedener theoretischer und experimenteller Untersuchungen. In der Gruppe von FOLMAN [98, 99] wurden 1971 und 1975 klassische Potentialrechnungen und Messungen mit Infrarotspektroskopie an NaCl-Filmen oder gemahlenem NaCl-Pulver bei 77 K und 63 K durchgeführt. Aus Adsorptionsisothermen wurde eine Adsorptionsenergie von 56 meV (1300 cal/mol) ermittelt. Die Potentialrechnungen ergaben als günstigste Orientierung eine parallele Orientierung des H₂-Moleküls über dem Kation. Das im Zusammenhang mit neueren Arbeiten wichtigste Ergebnis ist, dass sowohl in diesen Rechnungen als auch in Potentialrechnungen von GREASY und HUSH nach einer ähnlichen Methode [97] erkannt wurde, dass die elektrostatische Quadrupol-Oberflächenwechselwirkung einen bedeutenden Einfluss hat.

Spätere Experimente mit FTIR-Spektroskopie mit Adsorbaten aus allen Isotopomeren von EWING [148, 149] und HEIDBERG [150, 151, 152] bei Temperaturen bis herunter zu 10 K deuten auf mindestens zwei Adsorptionsplätze hin, nämlich Plätze auf NaCl(001)-Terrassen und an Defekten, sowie eine energetische Aufspaltung für o-H₂ und p-H₂. Als Adsorptionsgeometrie wird für p-H₂ die von FOLMAN vorgeschlagene parallele Orientierung angegeben und für o-H₂ eine gegen die Oberfläche geneigte.

BRIQUEZ und GIRARDET² verwenden in Potentialrechnungen für das System H₂/NaCl ein ähnliches 'ab-initio'-Modellpotential wie das H₂/LiF-Potential von KROES [1], das in Abschnitt 2.3.2 beschrieben wurde. Zwei kleine Unterschiede zwischen beiden Potentialen bestehen darin, dass GIRARDET einen Potenzansatz für die repulsive Wechselwirkung der Atom-Ionenpaare statt eines Exponentialterms verwendet und die langreichweitige attraktive Wechselwirkung, die KROES proportional zu z^{-3} ansetzt, nicht gesondert berücksichtigt. Im Gegensatz zu den klassischen Rechnungen von FOLMAN wird bei der Methode von GIRARDET nicht die potentielle Energie unter Variation der Koordinaten eines starren Moleküls optimiert, sondern der Erwartungswert der potentiellen Energie für einen Rotationszustand $|jm\rangle$ des Moleküls. Dabei wird

²Im Folgenden werden drei Veröffentlichungen mit verschiedenen Erstautoren zitiert, auf die zusammenfassend im Text in dieser Arbeit unter GIRARDET hingewiesen wird.

	p-H ₂	o-H ₂ j = 1, m _j = ± 1	o-H ₂ j = 1, m _j = ± 0
Adsorptionsplatz	Kation	Kation	Anion
D (einzel) [meV]	-54	-55	-29
E _{des} (einzel) [meV]	28,2	35,2	18,1
D (Lage) [meV]	61	62	
E _{des} (Lage) [meV]	34,2	42,5	
ΔV [meV]	30	19	2

Tabelle 5.1: Topftiefen D , Desorptionsenergien E_{des} und energetische Korrugationen ΔV aus [3].

zunächst von einem freien Rotator ausgegangen, der Erwartungswert minimiert und eine verfeinerte Entwicklung der Eigenzustände in der Basis der Zustände eines freien Rotators ermittelt. Für diesen neuen Zustand wird wiederum der Erwartungswert minimiert. Dieses Verfahren wird solange durchgeführt, bis der Erwartungswert konvergiert ist. In Zusammenarbeit mit der Gruppe HEIDBERG wurden zunächst weitere Experimente am NaCl-Film betrachtet [153, 154] und Struktur und Adsorptionsenergie für eine volle Monolage berechnet, die durch FTIR-Experimente in ATR-Geometrie bestätigt werden konnten [3]; für die Bedingungen des Experimentes wurde eine (1×1) Struktur mit einem H₂-Molekül über jedem Kation gefunden. In Tabelle 5.1 sind die Topftiefen D für die Potentiale von Einzelmolekülen (einzel) und einer Monoschicht (Lage) aus den verschiedenen Molekülspezies angegeben. Außerdem sind die zugehörigen Desorptionsenergien E_{des} genannt, in deren Berechnung im Vergleich zu den Topftiefen nicht nur die Nullpunktsenergie des Moleküls, sondern auch die Translations- und Rotationsenergien des Zustands des Moleküls in der Gasphase eingehen. In der letzten Zeile wird außerdem die energetische Korrugation ΔV der entsprechenden Potentialfläche angegeben. Die laterale Wechselwirkungsenergie beträgt sowohl in einer Monolage aus o-H₂ mit $j = 1, m_j = \pm 1$ als auch in einer Monolage aus p-H₂ etwa 7 meV.

Für den Adsorptionsprozess sind auch kinetische Prozesse von Bedeutung. Die Experimente ergeben, dass der Haftkoeffizient von o-H₂ um einen Faktor 17 größer ist als der von p-H₂. Bei gleichzeitigem Angebot von o-H₂ und p-H₂ in der Gasphase stellt sich damit bei verschiedenen Oberflächentemperaturen, also je nachdem, ob kinetische oder thermodynamische Kontrolle des Adsorptionsprozesses vorliegt, ein anderes Verhältnis von ortho- zu para-H₂ auf der Oberfläche ein. Bei einer Kristalltemperatur von $T_K = 12$ K konnte unter thermodynamischer Kontrolle sogar eine Monoschicht aus reinem o-H₂ präpariert werden.

Zeitgleiche FTIR-Untersuchungen von EWING und GRUNWALD [155] zeigen zusätzlich eine weitere IR-Absorption, die über Chloridionen adsorbierten Molekülen im $j=1$ Zustand zugeordnet wird. Die Kristalltemperaturen betragen 5,2 K, sodass eine deutlich schwächer gebundene Spezies auf der Oberfläche haltbar wäre. Unter dieser Annahme ist zu vermuten, dass es sich um Moleküle im Zustand $j = 1$, $m_j = 0$ handelt, die in den Experimenten von HEIDBERG nicht beobachtet werden konnten. Fraglich bleibt allerdings, ob die Oberfläche ausreichend Platz bietet, um eine Adsorption auf benachbarten Anionen und Kationen zuzulassen.

5.1.2 Bisherige Ergebnisse an den Systemen Wasserstoff/MgO und Wasserstoff/Graphit

Das System Wasserstoff/MgO erschien vor allem interessant, weil Untersuchungen mit Neutronenstreuung [156, 157, 158, 159], thermodynamischen Methoden, vor allem Messungen der Wärmekapazität [156, 157, 160], sowie NMR-Spektroskopie [161] in der Literatur zu finden sind. Außerdem bietet es die Möglichkeit, Ergebnisse mit dem mit Neutronenstreuung und thermodynamischen Methoden gut untersuchten System Wasserstoff/Graphit zu vergleichen.

Mit Neutronenbeugung wurden für Wasserstoff, am sichersten für Schichten aus dem Isotopomer D_2 , mit steigender Bedeckung mehrere $c(n \times 2)$ Strukturen mit mindestens $n = 2, 4, 6$, [158, 156] gefunden. Unterschiedliche Isotopomere werden für verschiedenartige Messungen gewählt, weil der kohärente Streuquerschnitt von $o-D_2$ relativ groß ist, der inkohärente Streuquerschnitt dagegen für HD, das sich daher für Experimente mit quasielastischer Neutronenstreuung eignet. Aufgrund der damit stark unterschiedlichen Nachweisempfindlichkeiten können sogar isotopomerenselektive Experimente durchgeführt werden.

Weitergehend wurden mehrere Lagen von Wasserstoff auf MgO präpariert [156, 157, 160] in der Hoffnung, durch Reduktion der Dimensionalität zu einem zweidimensionalen Kristall den Tripelpunkt der Schicht so weit von dem des Volumens verschieben zu können, dass eine unterkühlte Flüssigkeit entsteht und in Schichten aus $para-H_2$ eventuell der Übergang zur Superfluidität beobachtet werden kann. Messungen der Wärmekapazität der Schichten zeigten jedoch, dass der Tripelpunkt der zweiten Lage H_2/MgO noch bei 7,2 K (2. Lage HD/MgO bei 9,9 K), also im Fall von H_2 immer noch etwa 2 K über der erwarteten Übergangstemperatur in den superfluiden Zustand liegt. Weitere Lagen wachsen Lage-für-Lage auf. Ein fest-flüssig-Übergang eines Teils des Adsorbates oberhalb des Tripelpunktes wurde in Übereinstimmung mit den thermodynamischen Messungen durch quasi-elastische Neutronenstreuung ebenfalls nachgewiesen [159].

Mit Kernresonanzspektroskopie wird Mobilität von HD und D_2 sowie bei gemischten

Bilagen eine Segregation des schwereren Isotopomers in der ersten Lage gefunden [161].

Ein Vergleich mit dem System Wasserstoff/Graphit ist nicht nur interessant, weil es sich um ein Adsorbatsystem mit ähnlichen Wechselwirkungsenergien handelt, sondern besonders, weil für dieses System ebenfalls inelastische Neutronenstreuung durchgeführt wurde. Wasserstoff bildet auf Graphit bei tiefen Temperaturen zunächst ein verdünntes 2D-Gas, bei Erhöhung der Bedeckung eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Phase und unter weiterer Kompression ein entlang einer Achse inkommensurates Gitter, das einem 'striped lattice', also einer Struktur mit periodischen Domänenwänden entspricht. [162, 163, 164]. Bei noch größeren Bedeckungen bildet sich ein dreizähliges inkommensurates Gitter aus, in dem die Moleküle auf komplizierte Weise ausgerichtet sind. In den anderen Phasen tritt eine der Orientierung im Festkörper ähnliche Ausrichtung von Molekülen im Zustand $j = 1$ erst bei einer Oberflächentemperatur von 1 K auf [165, 166]. Die H_2 - H_2 -Abstände in den einzelnen Phasen betragen zwischen 3,79 Å und 3,51 Å [167] und sind im Bereich des mittleren Abstandes im Festkörper, der unter Annahme von runden Molekülen zu 3,75 Å abgeschätzt werden kann [86]. Die zweite Lage wächst in einer obliquen Struktur auf [168, 169] und schmilzt zwischen 14,5 und 18 K [170].

Mit inelastischer Neutronenstreuung wurde für die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Phase eine schwach dispersive Mode zwischen 5,5 und 6,6 meV gemessen [171]. Außerdem wurden Energielücken am Zonenursprung systematisch für die verschiedenen Wasserstoffisotopomere verglichen [172]. Die für verschiedene Systeme gefundenen Schmelztemperaturen liegen bei 30-50 % der Energielücke, für H_2 /Graphit und D_2 /Graphit beispielsweise bei 20,5 K und 18,5 K. Außerdem wurden in der 'striped lattice'-Phase Solitonen, also Schwingungen von Domänenwänden, mit Energien von etwa 0,4 bis 0,6 meV nachgewiesen [173].

Außer mit thermodynamischen Messungen konnten auch mit elastischer Neutronenstreuung über die Beobachtung der Abnahme von Beugungspeaks ein Schmelzen der zweiten und weiterer Wasserstofflagen nachgewiesen werden [170]. Die tiefste Temperatur, bei der eine flüssige Lage gefunden wurde, beträgt 5,7 K im Schichtsystem H_2/D_2 /Graphit, wobei die D_2 -Lage 10 % weniger als Monolagenbedeckung haben muss [174].

Quasielastische Neutronenstreuung zeigt hohe Mobilität von HD in einer bestimmten Phase der Monoschicht besonders bei Vorliegen von Isotopomerenmischungen [175].

Von NOVACO [176] wurden Gitterdynamikrechnungen ausgeführt; eine für diese Arbeit relevantere Analyse sind Rechnungen mit der Hartree-und-Jastrow-Näherung von NI, später GOTTLEIB und BRUCH [177, 178, 179], in denen vor allem strukturelle und energetische Parameter vorhergesagt werden.

In den nächsten Abschnitten werden sowohl die für Experimente an NaCl als auch

an MgO relevanten Änderungen am experimentellen Aufbau sowie die Methoden zur Präparation der Adsorbate besprochen. Anschließend werden zunächst erste Messungen zu dem bei einigen Experimenten zu berücksichtigenden Effekt der Desorption des Adsorbates durch den Heliumstrahl und dann die Experimente an den Systemen H₂/NaCl und H₂/MgO vorgestellt und diskutiert.

5.2 Experimentelle Details

5.2.1 Änderungen am Aufbau des Kryostaten

Da mit dem im Kapitel 3 beschriebenen Kryostaten und Probenmanipulator nur Temperaturen bis herunter zu 28 K erreicht werden können, wurde für die Experimente zur Adsorption von Wasserstoff ein von SCHMICKER [180] geplanter und in Betrieb genommener He-Durchflussskryostat der Firma Cryovac (UHV-Konti-Kryostat, Auftrag-Nr. 3419-91) [181] verwendet. Am Probenhalter und den Strahlungsschilden wurden mehrfach Änderungen vorgenommen, die im folgenden Abschnitt vorgestellt werden sollen.

Der Manipulator, der den Kryostaten aufnimmt, erlaubt eine Verschiebung in alle drei Raumrichtungen sowie eine begrenzte Kippbewegung der auf drei Punkten gelagerten Grundplatte, wobei gleichzeitig Azimut- und Kippwinkel des Kristalls geändert werden. Auf eine Rotation des Kristalls wurde verzichtet, um nicht eine schlechtere Wärmeleitung über bewegliche Teile und damit eine höhere Kristalltemperatur in Kauf nehmen zu müssen.

Bei den ersten Experimenten an NaCl wurde der von SCHMICKER [180] konzipierte Aufbau des Probenhalters verwendet, allerdings, wenn es das Experiment erlaubte, nur mit einem inneren Strahlungsschild, einem direkt an die Abschirmung des Kryostaten angebrachten Kupferzylinder. Zusätzliche Verwendung eines l-N₂ gekühlten, verschiebbar an einem Flansch an der Kammer befestigten, äußeren Schildes führte zu einer Temperaturerniedrigung von etwa 0,7 K, aber auch zu einer Abschwächung des Heliumsignals um eines Faktor 3, sodass es insgesamt meist ungünstiger war, es zu verwenden. Mit diesem Aufbau wurden Kristalltemperaturen von etwa 8 K (am Probenhalter 7-7,5 K) erreicht, er erlaubt allerdings *in situ* keine Spaltung der Probe und kam daher nur für NaCl in Frage. Die von SCHMICKER [180] für Silizium verwendete Probenhalterung konnte wegen der größeren Dimensionen der Ionenkristalle nicht verwendet werden. Stattdessen wurde der Kristall in einer ursprünglich für Induktionsspulen vorgesehenen 5 mm tiefen Aussparung mit Klammern aus Kupferblech befestigt; dies erlaubte zudem eine gute Vorjustierung in [100] Richtung. Für die Messung entlang der [110] Richtung wurde die Rückseite eines größeren Kristalls so präpariert, dass sie in dieselbe Aussparung passte, die Oberfläche aber in [110] Richtung orientiert war. Ein Foto dieses Kristalls ist in Abbildung 5.1 zu sehen; die Oberfläche zeigt nach unten, vorne erkennt man schwach eine Kerbe für eine der Kupferklemmen. Die Genauigkeit der Vorjustierung in dieser Richtung war damit etwas schlechter und wurde zusätzlich dadurch erschwert, dass nach dem Spalten außerhalb der Vakuumkammer Kristall und Strahlungsschild schnell und unter Argonatmosphäre festgeschraubt werden mussten. Im oberen Teil von Abbildung 5.2 ist eine am gezeigten NaCl[110]-Kristall gemessene Winkelverteilung zu sehen. Die Probleme bei der

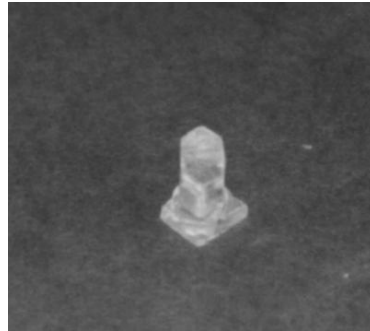


Abbildung 5.1: Foto des NaCl Kristalls, der in [110] Richtung orientiert wurde. Die verwendete Oberfläche zeigt nach unten.

Justierung sind an der fehlenden Symmetrie der Beugungspeakhöhen rechts und links vom spekularen Reflex (bei 45.05°) zu erkennen: Eine symmetrische Korrelationsfunktion, wie sie bei Ionenkristallen vorliegt, sollte bei Beugungsmessungen durch Drehung des Kristalls um den Polarwinkel zu gleichen Peakhöhen der (n,m) und $(-n,-m)$ Reflexe führen. Ungleiche Höhen sind im einfachsten Fall auf schlechte Azimutjustierung zurückzuführen, die immer eine Fehleinstellung des Kippwinkels bedingt, da im vorliegenden Aufbau beide Freiheitsgrade nicht unabhängig sind.

Hinreichend saubere Magnesiumoxidflächen lassen sich nur durch Spaltung *in situ* erhalten [182, 183], vor allem, wenn der Aufbau kein Tempern bei hohen Temperaturen erlaubt; selbst eine Vakuumspaltfläche, die nicht aus der Kammer entfernt, sondern nur einige Minuten unter Argonstrom belüftet wurde, während ein Flansch an der Kammer ausgetauscht wurde, war danach stark zerstört und lieferte kein kohärentes Signal mehr. Ein geschlossenes und nicht bewegliches Strahlungsschild konnte hier also nicht verwendet werden. Daher wurden die ersten Messungen an MgO nur mit dem $l\text{-N}_2$ gekühlten äußeren Strahlungsschild und einem die Spaltung ermöglichenden Halbzylinder um die Rückwand des alten Probenhalters durchgeführt. Dabei konnten Temperaturen von etwa 10 - 11 K (Probenhalter 9 - 10 K) erreicht werden.

Vor weiteren Messungen an MgO wurden der Probenhalter und die Strahlungsschilde ersetzt, um den thermischen Kontakt zwischen Probenhalter und Kristall zu verbessern und eine bessere Vorjustierung in [110] Richtung zu erreichen. Außerdem wurde das innere, direkt am Kryostaten angebrachte Strahlungsschild beweglich konstruiert, um eine Spaltung *in situ* zu ermöglichen. Der Probenhalter, siehe Abbildung 5.3, wurde aus Silber gefertigt, da dieses im interessierenden Temperaturbereich eine etwa um einen Faktor 15 höhere Wärmeleitfähigkeit als sauerstofffreies Kupfer besitzt, nämlich ~ 110 im Vergleich zu $7 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [184]. Der Kristall wird in [110] Orientierung

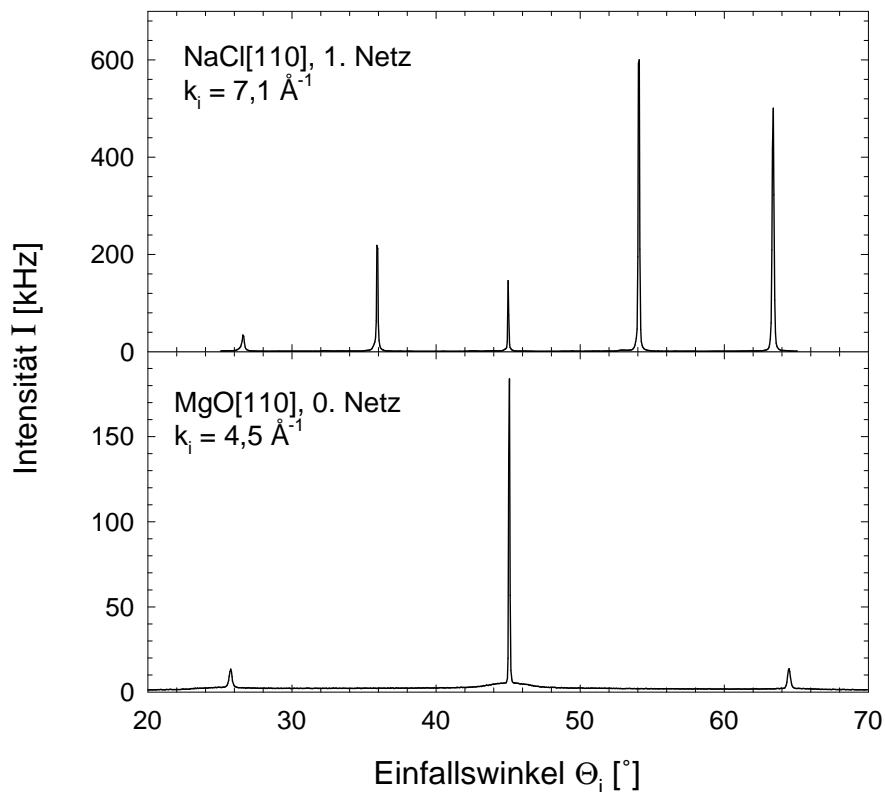


Abbildung 5.2: Vergleich der Genauigkeit der Justierung mit dem alten (oben) und neuen Probenhalter (unten). Die relativen Intensitäten der Beugungspeaks sind nicht vergleichbar, da es sich um verschiedene Kristalle handelt.

von einem kleinen Kupferblock von unten gegen den Silberprobenhalter gedrückt und beide zusammen über dieselben Gewindestangen festgeschraubt, die den Silberblock an der Kryostatenkaltfläche halten; Kupfer- und Silberblock des Probenhalters werden thermisch durch eine Wärmebrücke aus Kupferblech verbunden, die erst nach Anziehen der Probenhalterschrauben befestigt wird, um die Kraft auf den Kristall nicht zu vermindern. Der Wärmeübergang zwischen der Kristallrückseite beziehungsweise der Wärmebrücke und dem Probenhalter wird durch Indiumfolie verbessert. Die maximale Ausheiztemperatur des Kryostaten beträgt 525 K; um ein Schmelzen des Indiums zu verhindern, ist die Probenheizung jedoch auf etwa 420 K begrenzt. Eine Siliziumdiode zur Temperaturmessung befindet sich unterhalb des Kristalls auf dem Kupferblock, sodass die Kristalltemperaturen genauer werden als im ursprünglichen Aufbau; sie darf ebenfalls nur bis maximal 440 K aufgeheizt werden. Wie im unteren

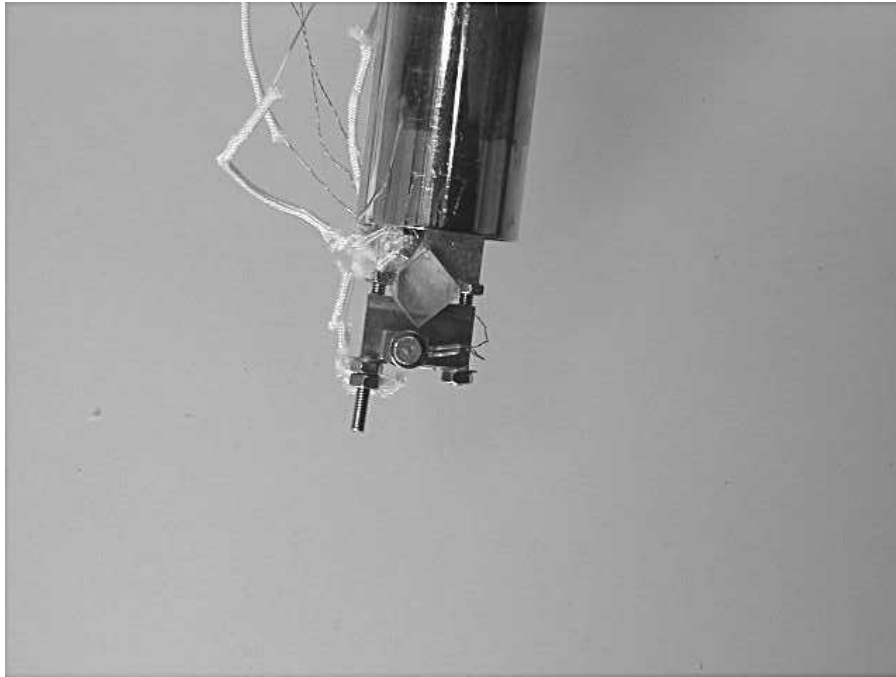


Abbildung 5.3: Foto des neuen Probenhalters. Unten ist der Kupferblock zu sehen, der den Kristall gegen den am Kryostaten angebrachten Silberblock drückt. Zur Temperaturmessung sind auf dem Kupferblock eine Si Diode sowie auf beiden Blöcken Thermoelemente befestigt.

Teilbild von Abbildung 5.2 zu sehen ist, ist die Symmetrie der Beugungspeaks und damit die azimutale Justierung mit diesem Probenhalter deutlich besser. Die relativen Intensitäten können nicht mit denen des oberen Teilbildes verglichen werden, da es sich um verschiedene Oberflächen handelt.

Das neue innere Strahlungsschild besteht aus einem festen Halbzylinder als Rückwand und Boden sowie einem zum Spalten und Justieren über einen Drahtzug an einer Drehdurchführung hochklappbaren, vorderen Teil, der separat über Kupferlitzen an der Abschirmung des Kryostaten befestigt ist, siehe Abbildung 5.4. Zur Verkleinerung des Raumwinkels, aus dem Strahlung auf den Kristall fällt, sind über und unter der Öffnung für den Heliumstrahl horizontale Kupferbleche angebracht. Alle Teile wurden mit Gold bedampft, da Gold vor allem im Infraroten ein hohes Reflexionsvermögen besitzt. Eine neue Version des äußeren Strahlungsschildes brachte ebenso wie das ursprüngliche nur eine kleinere Verbesserung von unter 1 K, sodass es nicht verwendet wurde. Mit heruntergeklapptem innerem Schild erreichte dieser Aufbau etwa 7 K Kristalltemperatur, mit hochgeklapptem Schild beziehungsweise ganz ohne den

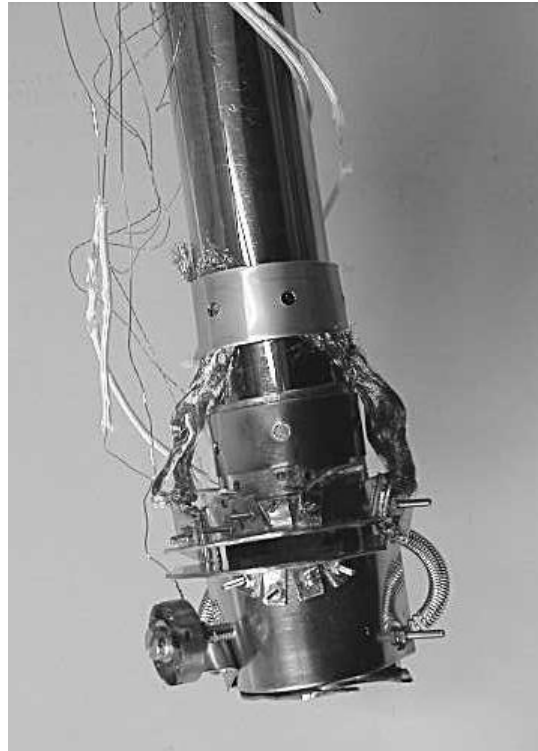


Abbildung 5.4: Foto des neuen, beweglichen inneren Strahlungsschildes. Neben dem Gewicht unten links ist ein Draht befestigt, mit dem der vordere Teil hochgeklappt werden kann.

beweglichen Teil 8 - 9 K.

Abschließend soll erwähnt werden, dass die minimale Temperatur sehr empfindlich von der Kraft abhängt, mit der die einzelnen Teile zusammengeschaubt sind, und daher in verschiedenen Experimenten etwas unterschiedlich war. Obwohl die (zumindest relative) Genauigkeit der Temperaturmessung mit der Siliziumdiode deutlich besser ist, werden die Temperaturen hier ohne Dezimalstellen angegeben, da die Temperaturdifferenzen zwischen Probenhalter und Kristall nicht bestimmbar sind. Aus Vergleichen der Adsorptionsbedingungen verschiedener Experimente werden sie auf 0,5 - 2 K abgeschätzt. Eine Kalibrierung der Kristalltemperatur über die Kondensation eines Gases zum dreidimensionalen Festkörper war in diesem Temperaturbereich nicht möglich: Für Wasserstoff wären Temperaturen von etwa 5 K nötig gewesen, die nicht erreicht werden konnten; um Stickstoff unter einem geeigneten Druck zu kondensieren, reichten dagegen deutlich höhere Temperaturen aus, bei denen die ermittelten Temperaturdifferenzen nicht mehr mit denen bei tiefsten Temperaturen verglichen werden

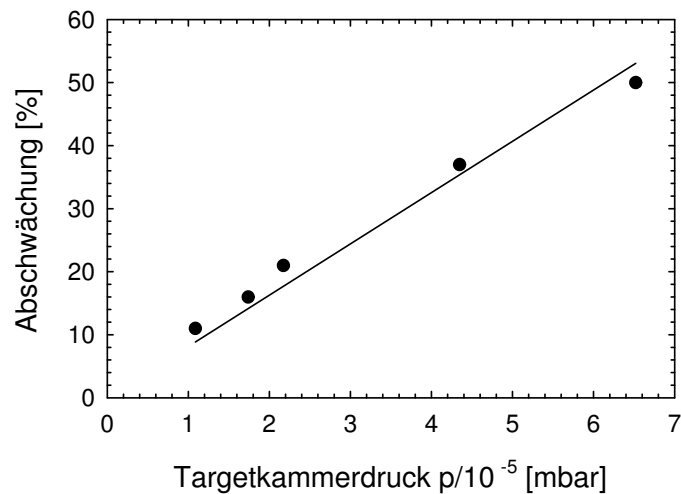


Abbildung 5.5: Strahlabschwächung bei den angegebenen Wasserstoffdrücken in der Targetkammer.

können.

5.2.2 Präparation der Adsorbate

Die Adsorptive $n\text{-H}_2$ und D_2 wurden in Druckdosen von MESSER-GRIESHEIM [185] in einer Reinheit von 99,999 % beziehungsweise 99,7 % bezogen, HD von CAMPRO [186] in einer Reinheit von 97 % (mit 1,2 % D_2 und 1,8 % H_2), $p\text{-H}_2$ wurde im Insitut konvertiert durch Verflüssigung von $n\text{-H}_2$ und Aufbewahrung der Flüssigkeit über pulverförmigem Eisenoxid/Chromoxid-Katalysator. Wie im Kapitel 4 beschrieben, wird ein para-Anteil von > 96 % angenommen. Stickstoff mit natürlicher Isotopenzusammensetzung von 99,6 % $^{14}\text{N}_2$ der Reinheit 99,999 % wurde ebenfalls in einer Druckdose von MESSER-GRIESHEIM und $^{15}\text{N}_2$ mit einem Isotopenanteil von 99,4 % $^{15}\text{N}_2$ von CAMPRO bezogen.

Die Wasserstoffschichten wurden durch isotherme Adsorption unter Gleichgewichtsdruck bei Dosierung von Wasserstoffgas durch ein UHV-Leckventil der Firma VARIAN präpariert. Dabei wurden Wasserstoffpartialdrücke bis zu $9 \cdot 10^{-6}$ mbar verwendet. Abbildung 5.5 zeigt die durch Stöße des Heliumstrahls in der Gasphase hervorgerufene Strahlabschwächung - gemessen bei warmem Kristall, auf dem keine Adsorption stattfindet, und eine angepasste Gerade. Ein linearer Zusammenhang wird erwartet, weil die Teilchenzahl in der Gasphase proportional zum Druck ist. Im Druckbereich unterhalb $1 \cdot 10^{-5}$ mbar, in dem die meisten Messungen durchgeführt wurden, tritt also noch

keine signifikante Abschwächung auf.

Der Gaseinlass besteht aus mit Gyrolock-Verschraubungen verbundenen Stücken aus 6-mm-Stahlrohr. Er wurde zwischen den Experimenten mit einer Turbomolekularpumpe gepumpt und nach jedem Belüften bei etwa 100 °C ausgeheizt, womit ein Basisdruck kleiner 10^{-3} mbar, unterhalb des Messbereichs der verwendeten Pirani-Messröhre, erreicht wurde.

Meist wurde das Gas integral über ein Leckventil der Firma VARIAN (Model-Nr. 951-5106) in die Targetkammer dosiert. Einige Experimente wurden jedoch mit verschiedenen Varianten eines direkt auf die Probe gerichteten Gaseinlasses durchgeführt. Zunächst wurde ein etwa 4 bis 5 cm vor der Probe endendes Stahlrohr mit 6 mm Durchmesser verwendet, dessen anderes Ende über eine Vitondichtung in das UHV-Leckventil geklemmt wurde; in späteren Experimenten ein etwa 1,5 cm vor der Probe an einem Stahlrohransatzstück am Strahlungsschild befestigter Teflonschlauch mit 1,5 mm Durchmesser, dessen anderes Ende auf ein Stahlrohr in der Kupferdichtscheibe gezogen wurde, die den Flansch des UHV-Leckventils dichtete. Letztere Variante führte bei Einstellung des gewünschten Druckes auf der Probe zu einer Reduktion des Hintergrunddruckes um einen Faktor 5. Diese Dosierung bot Vorteile insbesondere bei der Verwendung von D_2 : Da es wie He auf Masse 4 nachgewiesen wird, erhöht es bei höheren Partialdrücken in der zwangsläufig als Effusivquelle wirkenden Targetkammer den Untergrund im Detektor. Alle in den folgenden Abschnitten angegebenen Drücke wurden bei integraler Dosierung gemessen.

5.3 Die heliumstrahlinduzierte Desorption

Die Adsorptionsenergien von Wasserstoff auf NaCl oder MgO liegen etwa bei 40 meV und damit im Energiebereich, den auch der thermische Heliumstrahl erreicht; 40 meV entspricht beispielsweise einer Düsentemperatur von $T_D = 180$ K. Im Experiment wurde beobachtet, dass der zur Herstellung einer bestimmten Adsorbatphase nötige Wasserstoffpartialdruck von der Einfallenergie des Strahls abhängt und bei höheren Einfallenergien zusätzlich stark vom Heliumfluss beziehungsweise den zu diesem proportionalen He-Partialdruck in der Kammer. Abbildung 5.6 zeigt diesen Zusammenhang für die Präparation der $c(4 \times 2)$ -Phase des Systems H_2/MgO ; man erkennt, dass der benötigte H_2 -Partialdruck mit beiden Variablen ansteigt. Diese Abhängigkeit kann nur dahingehend interpretiert werden, dass H_2 -Moleküle von einfallenden He-Atomen desorbiert werden und sich daher erst mit höherem Wasserstoffpartialdruck ein stationärer Zustand bei der gewünschten Bedeckung der Oberfläche einstellt. Eine quantitative Auswertung im Rahmen eines kinetischen Modells ist allerdings bis jetzt noch nicht gelungen.

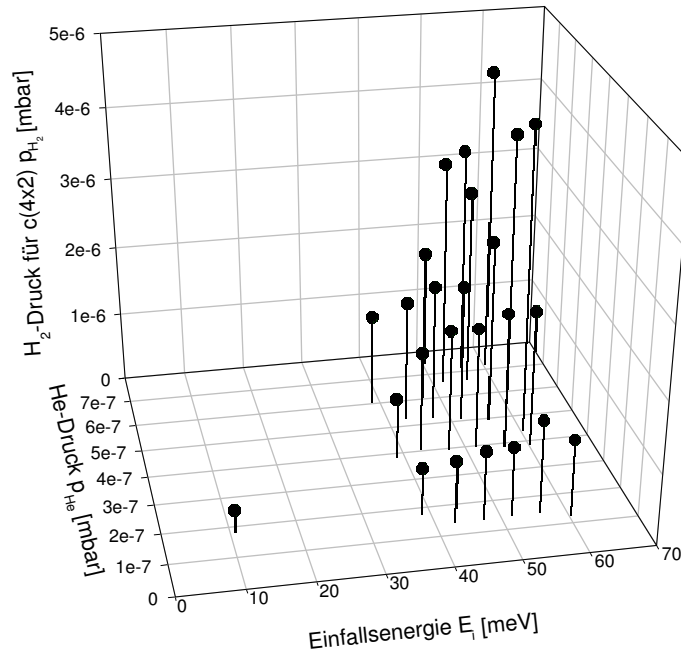


Abbildung 5.6: Für die Präparation der $c(4 \times 2)$ Phase des Systems H_2/MgO benötigter Wasserstoffpartialdruck bei verschiedenen Strahlbedingungen.

Adsorbieren Moleküle auf einer sauberen Oberfläche, wird bei kleinen Bedeckungen ein Teil der einfallenden Strahlintensität inkohärent gestreut und nicht mehr nachgewiesen, daher fällt die spekulare Intensität bei Beobachtung von Adsorptionsprozessen zunächst steil ab. Nach einem Modell von COMSA [187] ist dieser Abfall, d.h. die Steigung der Adsorptionskurve, proportional zum Produkt aus der Anzahl streuender Moleküle und dem Streuquerschnitt für diffuse Streuung am Adsorbatmolekül. Im vorliegenden Fall kommt als weiterer möglicher Prozess die strahlinduzierte Desorption hinzu, was zu einer Veränderung des gesamten Streuquerschnitts, also der Steigung der Adsorptionskurve führen sollte. Tatsächlich wurde hier beobachtet, dass bei höheren Einfallenergien, bei denen die strahlinduzierte Desorption deutlich wird, auch der Abfall der Adsorptionskurve steiler ist. Es ist allerdings nicht direkt möglich, auf einen Streuquerschnitt für diesen Prozess zu schließen, weil auch die Streuquerschnitte der diffusen Streuung an adsorbierten Molekülen energieabhängig sind; man misst also gleichzeitig zwei unbekannte energieabhängige Prozesse. Es kann jedoch festgehalten werden, dass in beiden Experimenten qualitativ ein Einfluss des Heliumstrahls auf das

Adsorbat nachgewiesen worden ist.

5.4 Wasserstoff/NaCl

Zunächst wird die Grundlage der Experimente auf NaCl, die Qualität der unter Argon gespaltenen NaCl-Oberfläche, diskutiert, anschließend die Ergebnisse der Messungen zum Adsorptionsverhalten sowie zu den strukturellen und dynamischen Eigenschaften der Monoschicht H₂/NaCl. In jedem Abschnitt wird die Reihenfolge beibehalten, die der zeitlichen Abfolge der Messungen entspricht: Zuerst werden jeweils Experimente mit n-H₂ entlang der [100] Richtung, dann mit p-H₂, n-H₂, HD und D₂ entlang der [110] Richtung besprochen.

5.4.1 Die Qualität der unter Argonatmosphäre gespaltenen Fläche

An 'Luft' gespaltene Kristallflächen ('Luftspaltflächen'), womit meist unter trockener Stickstoff- oder Argonatmosphäre gespaltene Kristalle gemeint sind, sind bereits mit verschiedenen Methoden, vor allem Elektronenmikroskopie nach Golddekoration, Atomic-Force-Microscopy (AFM) und Infrarotspektroskopie an gut charakterisierten Adsorbaten [188, 189, 190, 183] mit im Vakuum gespaltenen Flächen ('Vakuumpaltflächen') verglichen worden. Die Terrassengrößen sind ähnlich, während die Anzahl von Punktdefekten bei an Luft gespaltenen Flächen größer ist. Für Beugungsmethoden bedeutet dies, dass ein Teil des Signals durch diffuse Streuung verloren geht, der gemessene Anteil des Signals allerdings von gut geordneten Bereichen stammt.

In diesem Institut wurden die ersten Messungen von Oberflächenphononen mit inelastischer Heliumstreuung an Luftspaltflächen durchgeführt [82, 107], während für die späteren Adsorptionsstudien Vakuumpaltflächen verwendet wurden. Da die Apparatur inzwischen wesentlich verbessert worden war, ist ein direkter Vergleich beider Experimente nicht möglich. Für die in dieser Arbeit unter Argonatmosphäre beziehungsweise im Vakuum gespaltenen Kristalle ergibt sich folgendes Bild: In Winkelverteilungen sind für die Ar-Spaltflächen günstigstenfalls ein um etwa einen Faktor 3 vermindertes Signal und etwas schlechter aufgelöste Resonanzpeaks, allerdings vergleichbare Breiten der Beugungsreflexe zu beobachten. In Abbildung 5.7 werden die Strukturen im Untergrund einer jeweils bei $k_i = 7,1 \text{ \AA}^{-1}$ aufgenommenen He-Winkelverteilung einer Ar-Spaltfläche und einer Vakuumpaltfläche verglichen. Man beachte, dass die Oberflächentemperatur der Vakuumpaltfläche um 77 K höher liegt, die Intensitäten aller elastischen Beugungsreflexe und der Peaks aufgrund selektiver Adsorption wären bei $T_K = 8 \text{ K}$ wegen eines kleineren Beitrags inelastischer Prozesse noch größer.

In Flugzeitspektren sind außer den deutlich kleineren Gesamtintensitäten die relativen Intensitäten der Peaks untereinander zugunsten eines dominierenden diffus elastischen Peaks verschoben, aber auch die Intensitätsverhältnisse der Phononenpeaks un-

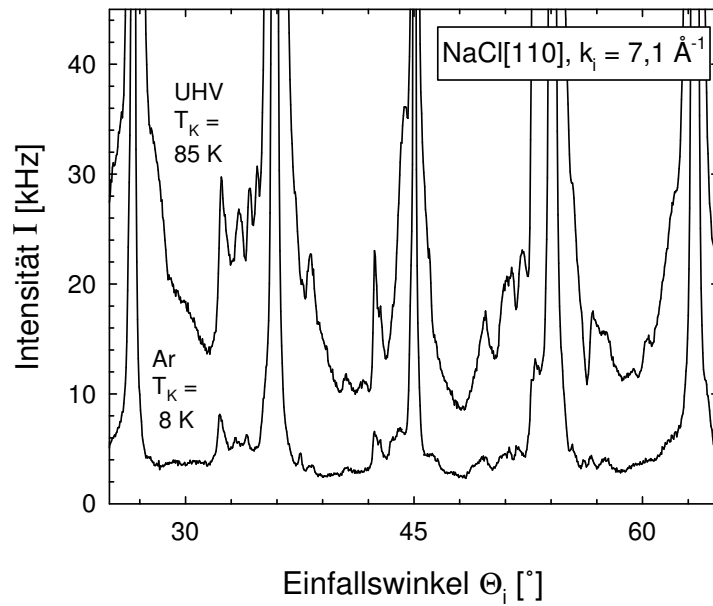


Abbildung 5.7: Vergleich der Peaks aufgrund selektiver Adsorption auf einer Vakuum- (oben, $T_K = 85$ K) und einer Ar-Spaltfläche (unten, $T_K = 8$ K).

tereinander zeigen Unterschiede. In Abbildung 5.8 werden Flugzeitspektren derselben Flächen wie in der vorhergehenden Abbildung verglichen, links die Vakuumspaltfläche, rechts die - um etwa 70 K kältere - Ar-Spaltfläche. Die geringeren Intensitäten und die relative Größe des diffus elastischen Peaks deuten auf eine größere Anzahl von Defekten auf der Ar-Spaltfläche hin. Da keine verbreiterten Füße unter den Beugungspeaks gefunden werden, scheint es sich aber im Wesentlichen um unkorrelierte Defekte zu handeln. Die unveränderten Breiten der elastischen Peaks bedeutet allerdings, dass die Domänengrößen auf der Oberfläche in derselben Größenordnung liegen. In den Phononenpeaks ist eventuell eine Lebensdauererweiterung zu erkennen, also ein Hinweis, dass auf der luftgespaltenen Fläche schneller Abregungen an Defekten stattfinden. Dass der dramatischste Effekt im Verlust von Gesamtintensität liegt, bedeutet, dass vor allem bei Adsorbatmessungen eine Verfälschung des gemessenen Signals auf den vorgestellten Flächen durch Einfluss der Oberflächeneigenschaften unwahrscheinlich ist.

In einem einzelnen Versuch lieferte eine Spaltung unter Argon und auch sonst unter den anderen Experimenten vergleichbaren Bedingungen eine sehr viel defektreichere Oberfläche mit deutlich verbreiterten Beugungspeaks. Abbildung 5.9 zeigt eine Win-

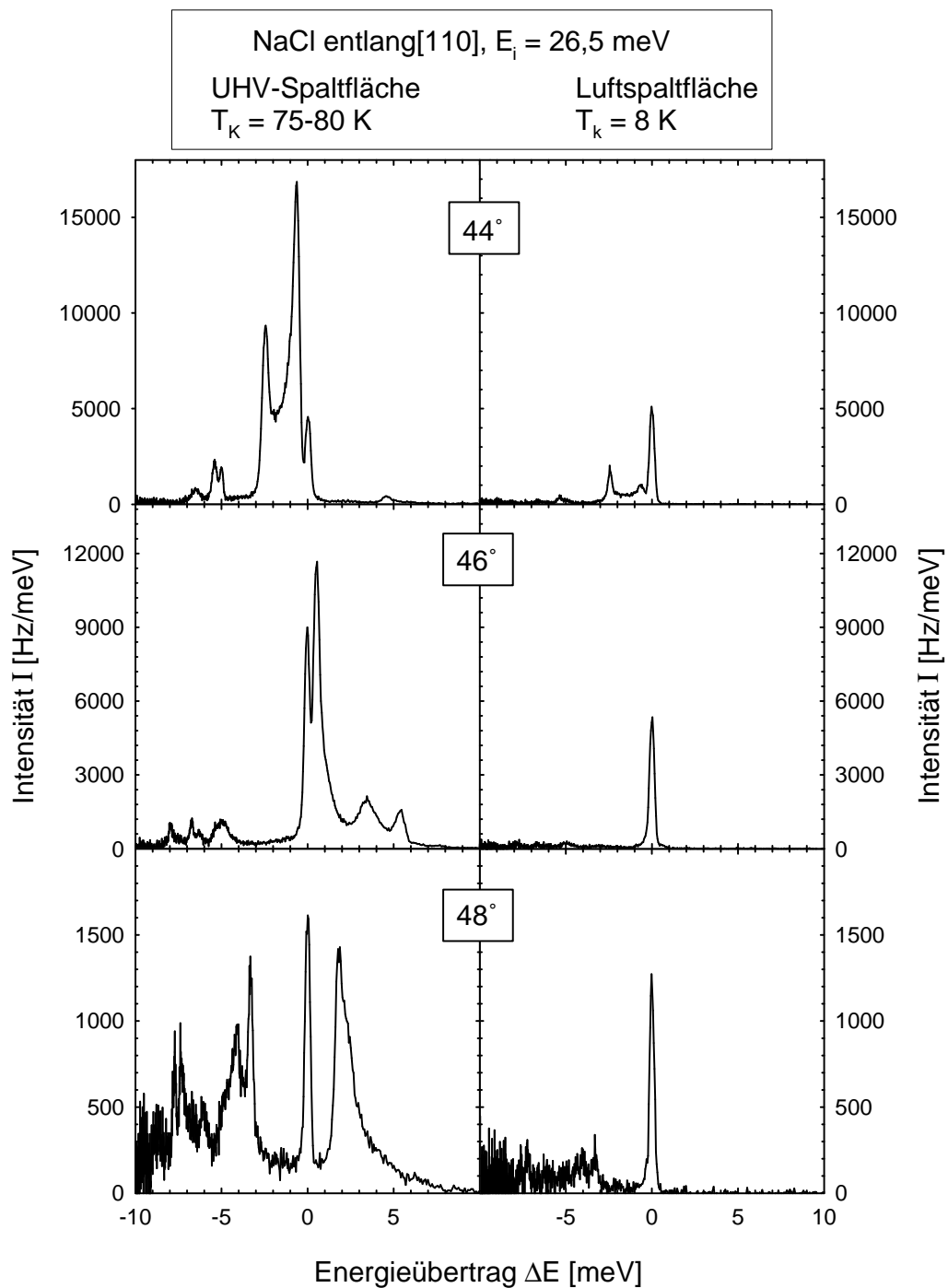


Abbildung 5.8: Vergleich von He-Flugzeitspektren einer Vakuumsplattfläche und einer Ar-Splattfläche NaCl(001) entlang der [110] Richtung.

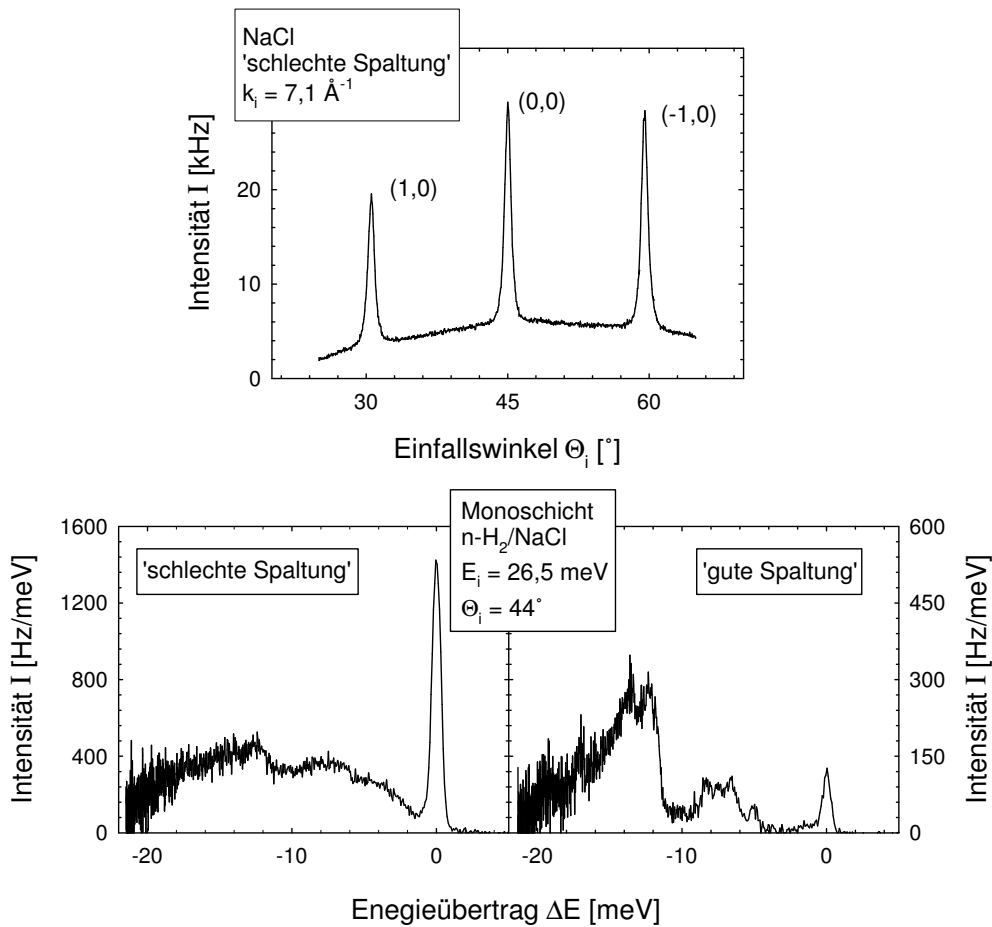


Abbildung 5.9: Eine He-Winkelverteilung einer schlechten, sauberen NaCl-Spaltfläche (oben) und He-Flugzeitspektren des Wasserstoffadsorbates auf der schlechten und einer guten Spaltfläche (unten).

kelverteilung unter zu Abb 5.2 (oben) vergleichbaren Bedingungen. Um den Einfluss der Defekte auf das Adsorbat zu untersuchen, wurden auch He-Flugzeitspektren auf dieser Fläche adsorbierten Wasserstoffs aufgenommen, die in Abbildung 5.9 b) zusammen mit Vergleichsspektren einer besseren Substratfläche gezeigt sind. Die Peaks sind deutlich verbreitert und liegen auf einem unauflösbaren Untergrund, während die Gesamtintensitäten überraschenderweise mehr als doppelt so groß sind.

5.4.2 Adsorptionsverhalten und Struktur

In diesem Abschnitt sollen zunächst strukturelle Eigenschaften aus Adsorptions- und Desorptionskurven abgeleitet werden, dann Heliumbeugungsbilder diskutiert und anschließend die Ermittlung der Adsorptionsenergien aus den Bedingungen des thermodynamischen Gleichgewichts vorgestellt werden.

Abbildung 5.10 zeigt Adsorptionskurven (also den Verlauf der spekularen Intensität während der Adsorption) des Systems $n\text{-H}_2/\text{NaCl}$ aufgenommen entlang der $[110]$ Richtung bei den angegebenen Kristalltemperaturen und bei den drei Einfallenergien 10 meV, 15 meV und 26 meV, sowie eine aufgenommen entlang der $[100]$ Richtung bei 26 meV. Die Unterschiede in den Formen deuten darauf hin, dass die Korrugation der Wasserstoffschicht deutlich anders als die der NaCl-Oberfläche ist. Streubedingungen, unter denen die Intensität des spekularen Peaks der sauberen Oberfläche hoch ist, begünstigen die Beugungsreflexe der Adsorbatschicht und umgekehrt. Diesem Effekt ist jeweils ein Abfall der elastischen Intensität bei der Adsorption überlagert, weil an den weichen und zwangsläufig defektreicheren Adsorbatschichten ein größerer Anteil der Heliumatome inelastisch beziehungsweise diffus elastisch gestreut wird. Dass dieser Intensitätsabfall nicht überwiegt, zeigt die Entstehung gut geordneter und stark korrugierter Schichten an. Hier kann noch keine Aussage über die kleine Stufe, die besonders entlang der $[110]$ Richtung bei einer Einfallenergie von 26 meV kurz vor Sättigung der Schicht zu sehen ist, allerdings in etwa einem Fünftel der Messungen nicht so deutlich ist, getroffen werden. Sie könnte der Adsorption von gleichen Molekülen auf andere, schwächer bindende Adsorptionsplätze oder einer Adsorption anderer Moleküle, z.B. bei Dosierung von $n\text{-H}_2$ Moleküle in einem anderen Rotationszustand, zuzuordnen sein. Die Adsorptionskurven der anderen Isotopomere sehen denen für $n\text{-H}_2$ sehr ähnlich. Es fällt allerdings auf, dass die bei Dosierung von $n\text{-H}_2$ beobachtete Stufe bei Verwendung von $p\text{-H}_2$, HD und D_2 gelegentlich ganz schwach, aber in den meisten Fällen nicht zu sehen ist.

Auf dem spekularen Reflex aufgenommene Desorptionskurven zeigen dasselbe Verhalten. In Abbildung 5.11 sind für $n\text{-H}_2$ und $p\text{-H}_2$ zwei Adsorptions-/Desorptionskurven (para: zweite Kurve ohne Adsorption) gezeigt. Einmal wurde das Gaseinlassventil kurz nach der Adsorption geschlossen, und es ist schnelle Desorption zu beobachten. Im zweiten Fall wurde das Ventil nach einiger Zeit, für $n\text{-H}_2$ nach 10 Minuten, für $p\text{-H}_2$ nach 40 Minuten, geschlossen. Im Experiment mit $n\text{-H}_2$ tritt erst eine Stufe auf, deren Größe und Form an die meist in Adsorptionskurven beobachtete Stufe erinnert. Dann findet eine langsamere Desorption der restlichen Schicht statt. Im Experiment mit reinem para- H_2 ist nach kurzer Adsorption eine nur geringfügig langsamere Desorption als bei Verwendung von $n\text{-H}_2$ zu sehen. Wird das Ventil nach 40 Minuten geschlossen, ist innerhalb der folgenden 15 Minuten keine Desorption mehr zu beobachten, obwohl

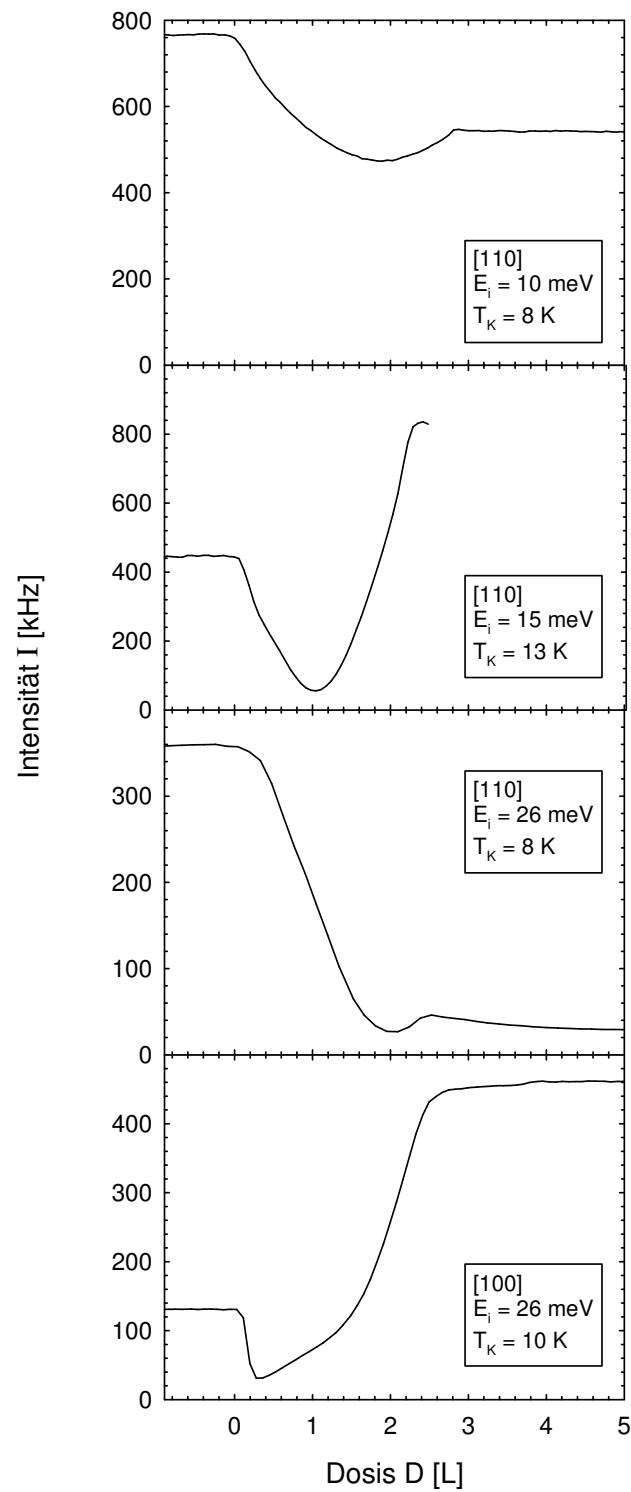


Abbildung 5.10: Adsorptionskurven des Systems n-H₂/NaCl bei verschiedenen Einfallenergien.

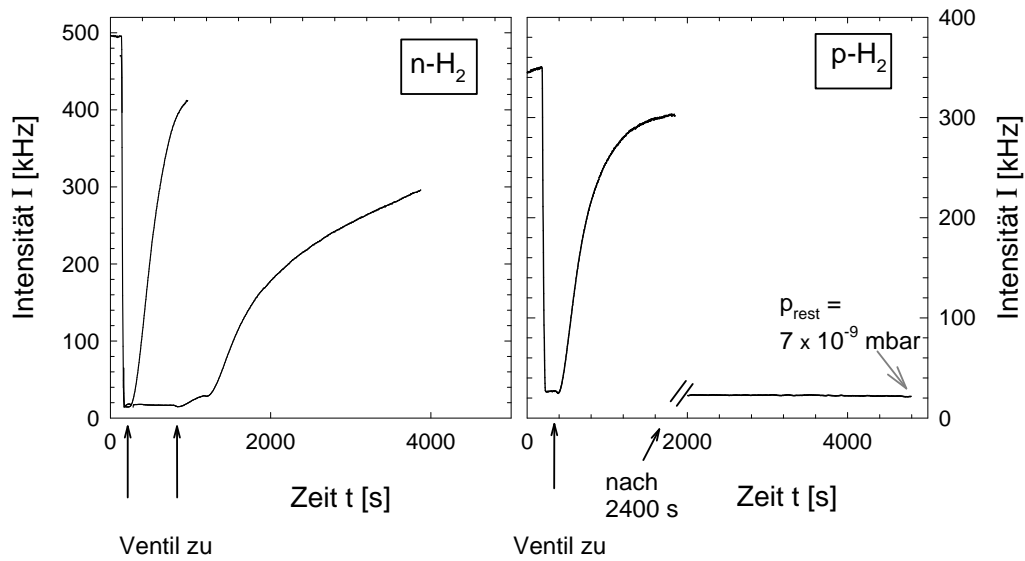


Abbildung 5.11: Desorptionskurven jeweils nach kurzer Dosierung und nach längerer Wartezeit für n-H₂ und p-H₂.

der restliche Wasserstoffpartialdruck auf $7 \cdot 10^{-9}$ mbar gesunken war, also unter den für die Adsorption einer Lage nötigen Wasserstoffdruck. Auch nach längeren Messzeiten wurde bei einer gemischten Schicht dagegen immer Desorption beobachtet. Eine eingeschränkte Analyse der adsorbierten Spezies wird durch die Flugzeitspektren möglich, sodass hier für eine weitere Diskussion des Verhältnisses von ortho- zu para-H₂ und des Adsorptions- und Desorptionsverhaltens auf die folgenden Abschnitte verwiesen werden soll.

Abbildung 5.12 zeigt die aufeinander normierten spekularen Reflexe zu Beginn der Adsorption und einer vollen Schicht n-H₂. Eine Verbreiterung des Fußes des spekularen Peaks kann auf unkorrelierte Punktdefekte hindeuten. Hier nimmt eher der gesamte Peak an Breite zu, was einer Verkleinerung des Kohärenzbereiches entspricht und damit als Inselwachstum interpretiert werden kann. Das Fehlen eines deutlichen Minimums in den Adsorptionskurven spricht ebenfalls dafür.

Weder entlang der [100] noch entlang der [110] Richtung wurden nichtganzzahlige Beugungsreflexe gefunden, womit eine Übereinstimmung der von HEIDBERG und GIRARDET [3] vorgeschlagenen (1×1) Überstruktur wahrscheinlich ist. Wie schon aus den Adsorptionskurven deutlich wird, ist die Korrugation des Adsorbates deutlich anders als die des NaCl, was besonders in der in Abbildung 5.13 gezeigten Serie von Winkelverteilungen zu sehen ist, die in [100] Richtung bei den angegebenen Einfallswellenvektoren von $4,55$ bis $8,13 \text{ \AA}^{-1}$ jeweils vor (links) und nach der Adsorption (rechts) einer

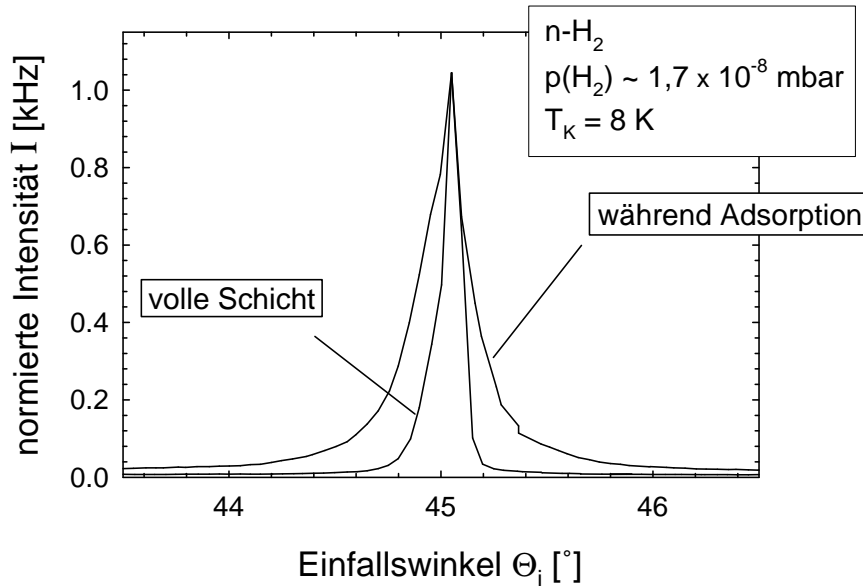


Abbildung 5.12: Verbreiterung des spekularen Peaks während der Adsorption von n-H₂, gemessen entlang der [110] Richtung.

Monoschicht n-H₂ aufgenommen wurden. Die relativen Intensitäten von spekularem Peak bei 45,05° und Beugungspeaks differieren deutlich zwischen sauberer und bedeckter Oberfläche. Eine Anpassung von mit der Eikonalnäherung berechneten Intensitäten wurde versucht, führte allerdings zu keinem für alle Einfallsenergien haltbaren Ergebnis. Der Trend ging zu größeren Korrugationsamplituden als die des NaCl, also noch weiter in Bereiche, in denen die Eikonalkalkulation strenggenommen nicht mehr gültig ist, was ein Grund für die schlechte Konsistenz sein könnte. Da nur in zwei Kristallrichtungen Winkelverteilungen gemessen werden konnten, liegt kein eindeutiger Beweis für eine (1×1) Struktur vor, da gerade in den Hochsymmetrierichtungen eine Auslöschung von Reflexen aufgrund von Gleitspiegelebenen möglich ist. Eine Aussage über die Anzahl von Molekülen pro Elementarzelle kann mindestens aus den Beugungsmessungen nicht getroffen werden. Aufgrund der Form der Adsorptionskurven erscheint es allerdings unwahrscheinlich, dass bei den in diesem Experiment erreichbaren Bedingungen eine Adsorption deutlich unterschiedlich fest gebundener Moleküle vorliegt. Das obere Teilbild von Abbildung 5.14 zeigt einen zu Abbildung 5.13 analogen Vergleich zwischen einer He-Winkelverteilung entlang der [110] Richtung der sauberen und einer der mit einer Monoschicht H₂ bedeckten NaCl Oberfläche. Genauso wie entlang der [100] Richtung findet man deutlich unterschiedliche relative Intensitäten. Die Asymmetrie des Beugungsbildes liegt an der nur ungenauen Justierung der [110] Richtung im

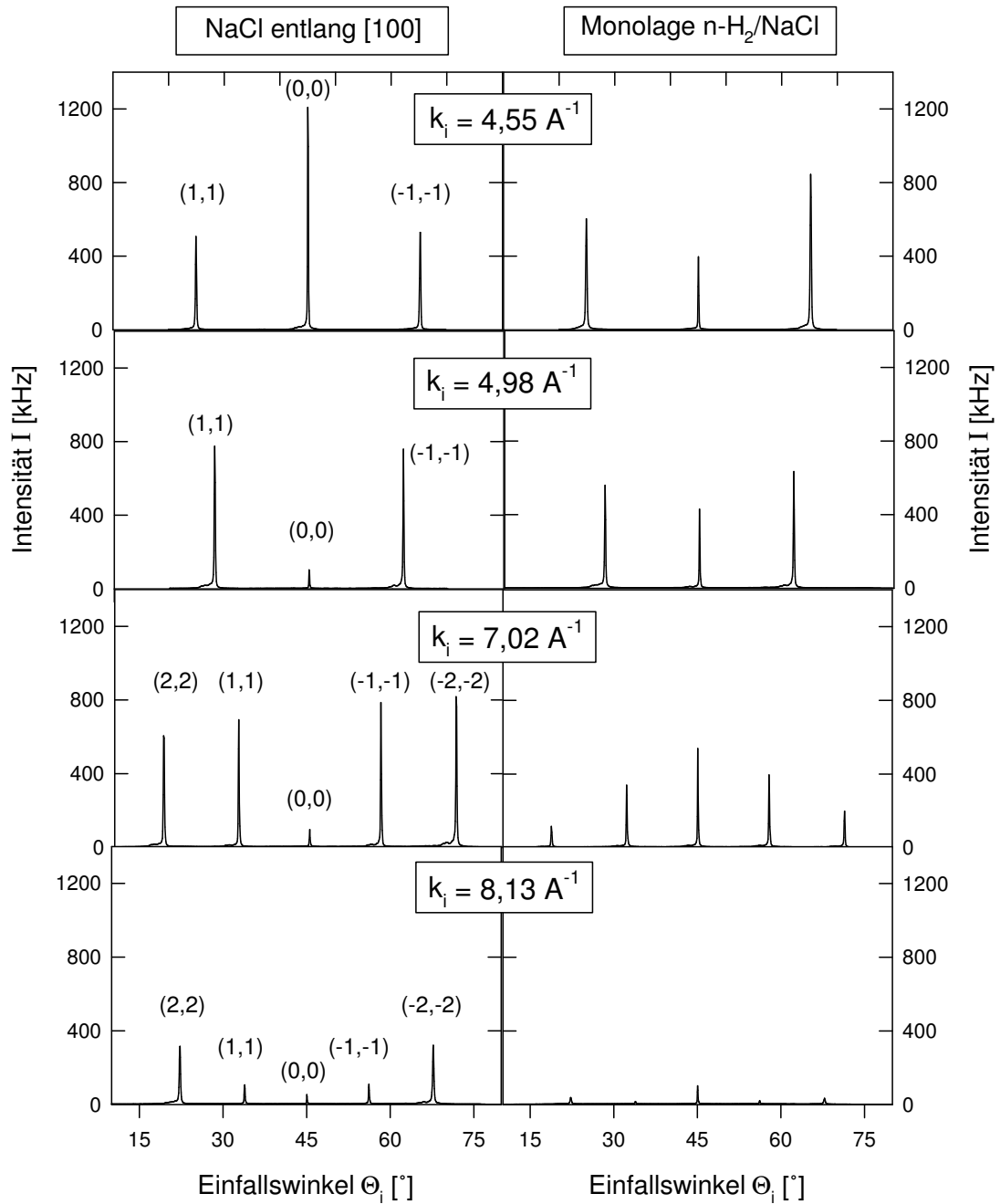


Abbildung 5.13: Winkelverteilungen der sauberen NaCl-Oberfläche (links) und einer Monoschicht n-H₂/NaCl gemessen entlang der [100] Richtung.

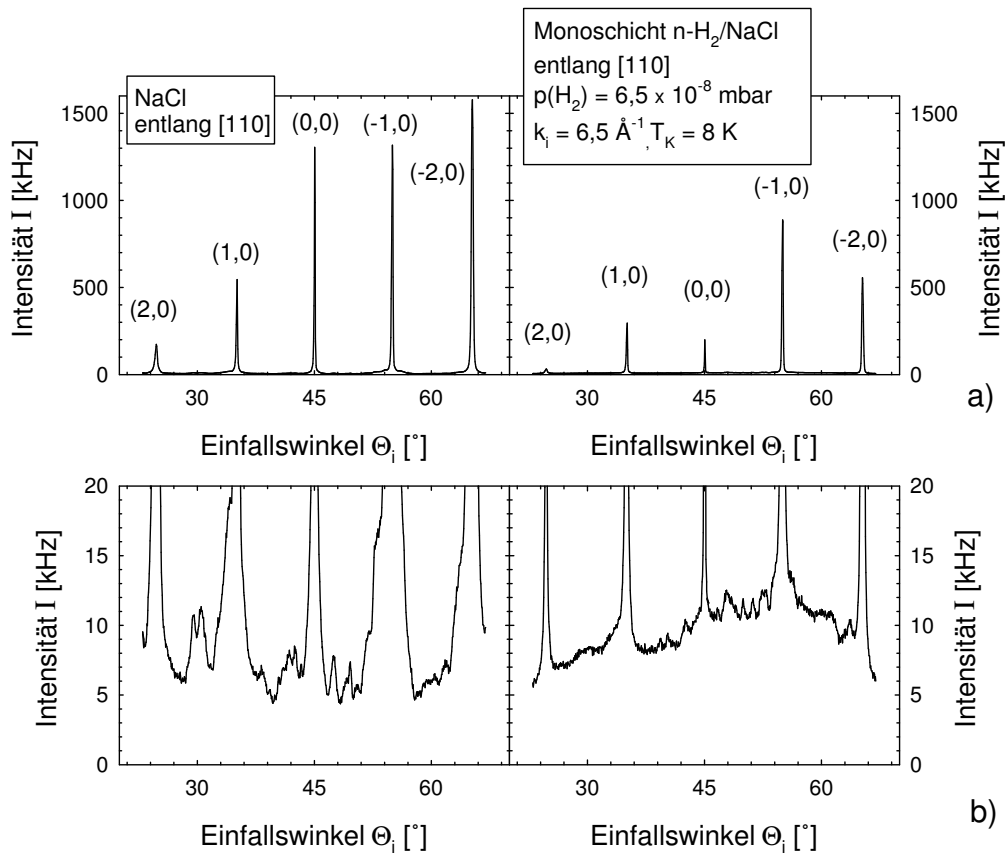


Abbildung 5.14: a) Winkelverteilungen entlang der [110] Richtung des sauberen NaCl (links) und einer Monoschicht $n\text{-H}_2$ (rechts); b) dieselben Winkelverteilungen mit vergrößerter Intensitätsskala.

alten Probenhalter, siehe auch Abbildung 5.2. Das Teilbild b) der Abbildung 5.14 zeigt dieselben Winkelverteilungen mit vergrößerter Intensitätsskala. Dass Peaks aufgrund von selektiver Adsorption auf dem Adsorbat, also Peaks zwischen den Beugungspeaks, zu sehen sind, ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die NaCl-Oberfläche mindestens über große Bereiche bedeckt ist und dass die Schicht gut geordnet ist. Es wurde versucht, diese Peaks für drei Einfallsennergien Prozessen aus elastischer Adsorption und phononenassistierter Desorption nach Gleichung 2.12 zuzuordnen. Für eine eindeutige Bestimmung der Niveaus des He-H_2 -Monoschicht-Potentials waren nicht genug Daten vorhanden, es ist allerdings wahrscheinlich, dass drei Niveaus im Bereich von $-0,1$ bis $-3,0$ meV liegen, was etwa mit denen eines nach Gleichung 2.38 abgeschätzten Potentials

mit einer Topftiefe von $-3,8$ meV übereinstimmt.

Zur Bestimmung der Adsorptionsenergie wurde bei verschiedenen Oberflächentemperaturen der Wasserstoffpartialdruck bestimmt, der zur Adsorption einer gesättigten Lage benötigt wird. Diese Daten wurden dann nach Gleichung 2.77 durch Gleichsetzen der chemischen Potentiale für Gasphase und Adsorbat ausgewertet.

Für Schichten aus p-H₂ ergibt sich eine Adsorptionsenergie von 37 meV, bei Verwendung von n-H₂ 40 meV und für HD 41 meV. Für D₂ war kein eindeutiger Wert zu ermitteln, tendentiell war es schwächer als die anderen Isotopomere gebunden. Die Werte enthalten Fehler von etwa ± 4 meV, einerseits aufgrund von Unsicherheiten von ± 1 K in der Temperaturmessung, andererseits liegt offensichtlich ein systematischer Fehler vor, da die bei höheren Probenhaltungen ermittelten Messwerte etwa 2-3 meV größer sind. Gründe können sein, dass die Differenz zwischen Probenhalter- und Proben temperatur bei verschiedenen Temperaturen unterschiedlich ist und dass bei höheren Temperaturen die Annahme eines Gleichgewichts mit der Gasphase fraglich ist. Der relative Unterschied von 3 meV zwischen p-H₂ und o-H₂ ist allerdings in allen Werten erkennbar. GIRARDET gibt 42,5 meV für Monoschichten aus o-H₂ ($m_j = 1$) und 34,2 meV für Monoschichten aus p-H₂ an in Einklang mit Infrarotmessungen von HEIDBERG. Die gemessenen Adsorptionsenergien stimmen gut mit den Rechnungen überein; für eine Monolage aus p-H₂ liegt sie 8 % höher als die berechnete und für eine Monolage aus n-H₂ 6 % unter der für o-H₂ berechneten. Da aber bei Dosierung von n-H₂ ein Gemisch aus o-H₂ und p-H₂ auf der Oberfläche vorliegt, ist dafür, wie gemessen, ein niedrigerer Wert zu erwarten als für Schichten aus reinem o-H₂.

5.4.3 Dynamik

Im Folgenden werden zunächst die ersten Experimente an Monoschichten aus n-H₂ auf NaCl entlang der [100] Richtung vorgestellt, danach spätere, besser aufgelöste Messungen entlang der [110] Richtung besprochen. Als Erstes wird das Adsorbat p-H₂/NaCl diskutiert und danach Ergebnisse für n-H₂/NaCl, HD/NaCl sowie D₂/NaCl, deren Interpretation aus der für p-H₂/NaCl abgeleitet wird.

Flugzeitmessungen entlang der [100] Richtung

In den ersten Messungen entlang der [100] Richtung und bei Kristalltemperaturen von 10 K wurden nur Flugzeitspektren relativ schlechter Qualität erhalten. Abbildung 5.15 zeigt eines der besseren Beispiele vom Adsorbat n-H₂/NaCl, das unter einem Wasserstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar bei einer Kristalltemperatur von 10 K innerhalb von 3 Stunden aufgenommen wurde. Es sind ein dominierender diffus elastischer Peak und ein Doppelpeak mit Maxima bei etwa 8 und 10 meV sowie ein schwächerer weiterer Peak bei 17-18 meV zu erkennen. Bei größeren Einfallswinkeln nimmt die Intensität der höherenergetischen Peaks auf Kosten der Intensität der Peaks bei kleineren Energieüberträgen zu. Die in Abbildung 5.16 gezeigte Dispersionskurve fasst die Flugzeitmessungen entlang der [100] Richtung zusammen. Die waagerechten Linien geben ungefähr die Breite der Peaks an. Die Moden zeigen bis zum Zonenrand

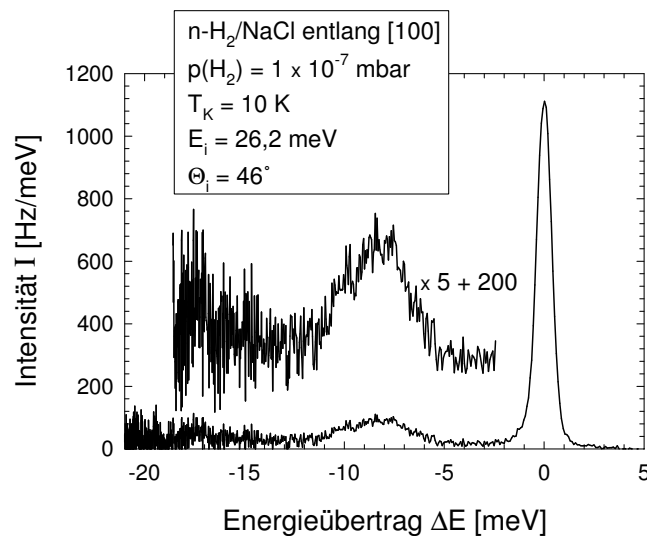


Abbildung 5.15: Ein Beipielflugzeitspektrum der Monoschicht n-H₂/NaCl gemessen entlang der [100] Richtung.

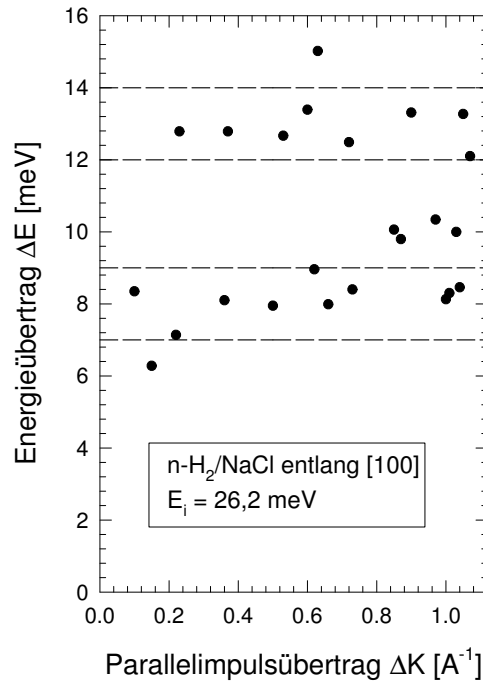


Abbildung 5.16: Dispersionskurve einer Monoschicht n-H₂/NaCl gemessen entlang der [100] Richtung.

im Wesentlichen keine Dispersion. Der Anstieg der Energie der niederfrequenten Mode kurz vor dem Zonenrand könnte als der Einfluss der Rayleighmode des NaCl interpretiert werden, obwohl es im Vergleich mit anderen Systemen ungewöhnlich ist, dass die Rayleighmode des Substrats eher bei höheren Parallelimpulsüberträgen als bei kleineren zu sehen ist. Da es sich aber um nicht aufgelöste Peaks handelt, kann aus den Daten keine weitere Aussage getroffen werden. Als ein Grund für die schlechten Phononenintensitäten im Vergleich zum diffus elastischen Peak werden Kontaminationen aus dem Gaseinlass angenommen, die in diesem Experiment die Qualität der Schicht sehr viel stärker beeinflussten als in späteren Experimenten nach einem Neuaufbau des Gaseinlasses. Ein weiterer Grund ist die Abhängigkeit der Flugzeitspektren von der Azimutrichtung des Kristalls, die in ähnlicher Weise für das System H₂/MgO beobachtet wird. Es wird dort angenommen, dass die Amplituden und damit die Intensitäten der Adsorbatschwingungen entlang der schwächer korrugierten [110] Richtung größer sind.

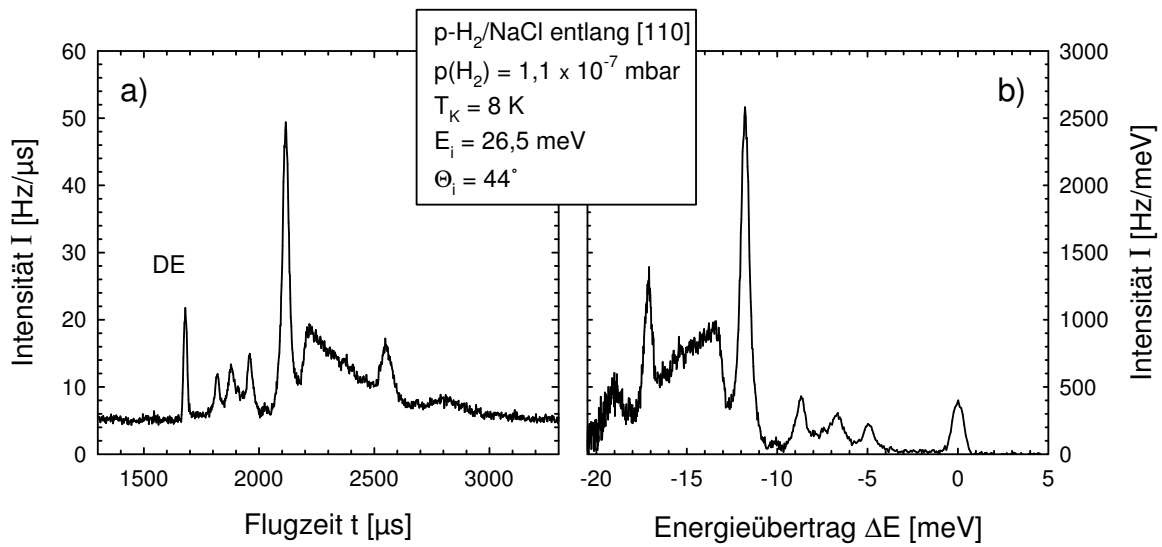


Abbildung 5.17: Flugzeitspektrum einer Monoschicht p-H₂/NaCl gemessen entlang der [110] Richtung a) mit Flugzeitskala, b) mit Energieskala.

Flugzeitmessungen an Monoschichten aus p-H₂/NaCl entlang der [110] Richtung

Die Messungen entlang der [110] Richtung ergaben sehr viel besser aufgelöste Flugzeitspektren. Abbildung 5.17 zeigt ein Beispielflugzeitspektrum der Monoschicht p-H₂/NaCl, das bei 2 K niedrigerer Kristalltemperatur und sonst ähnlichen Bedingungen wie das in Abbildung 5.15 gezeigte aufgenommen wurde. Es soll allerdings darauf hingewiesen werden, dass ein direkter Vergleich nicht gerechtfertigt ist, weil in diesem Fall eine Schicht aus Molekülen im gleichen Rotationszustand vorliegt. Auf die Abhängigkeit der Flugzeitspektren vom Rotationszustand wird unten eingegangen. Zunächst wird in Abbildung 5.18 eine Serie von Flugzeitspektren mit in einen Energieübertrag konvertierter Abszisse der Monoschicht p-H₂ entlang [110] gezeigt. Die vollständige Dispersionskurve wird in Abbildung 5.19 präsentiert, in der noch einige weitere in Abbildung 5.18 nicht gezeigte Flugzeitspektren verwendet werden. In der Serie von Flugzeitspektren fällt auf, dass mit größer werdendem Einfallswinkel zunächst ein scharfer Peak bei etwa 6 meV³ intensiv ist, aus dem sich auf der niederfrequenten Seite eine dispersive Mode abspaltet. Bei Einfallswinkeln größer als 40,5° fällt er schnell zugunsten eines scharfen Peaks bei etwa 11,7 meV ab, der bei höheren

³Genauer genommen sind bei so tiefen Kristalltemperaturen nur Phononenanregungen messbar, also negative Energieüberträge bezogen auf das Heliumatom. Da hier nur der Betrag von Interesse ist, wird für die Angabe von Energieüberträgen dennoch jeweils nur eine positive Zahl angegeben.

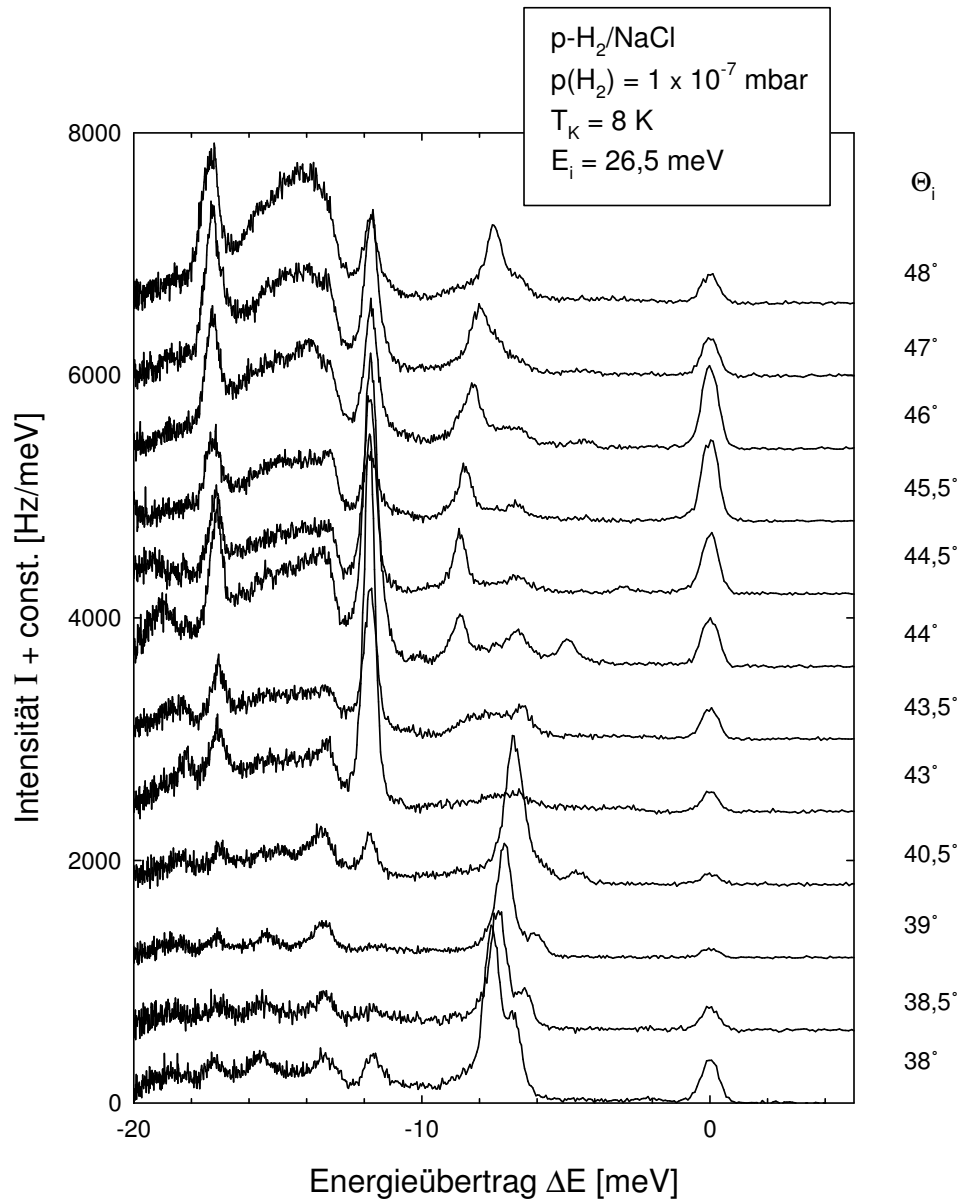


Abbildung 5.18: Serie von He-Flugzeitspektren einer Monoschicht p-H₂/NaCl.

Einfallswinkeln wieder etwas an Intensität verliert, während ein scharfer Peak bei 17 meV wächst. Zusätzlich sind ab etwa $43,5^\circ$ ein kleinerer Peak bei etwa 8 - 9 meV zu sehen, der schwache Dispersion zeigt, sowie ein mehrere Millielektronenvolt breiter Peak mit sich nach höheren Energien hin verschiebendem Maximum zwischen etwa 13 und 15 meV und schließlich in einigen Spektren ein kleiner Peak zwischen 18 und 20 meV. In der Dispersionskurve im vollständigen und gefalteten Schema, siehe Abbildung 5.19, stellt man fest, dass die drei erstgenannten Peaks über den gesamten gemessenen Bereich der Brillouinzone sichtbare Moden darstellen, deren niederenergetischste mit der Rayleighmode des NaCl eine vermiedene Kreuzung aufweist und daraufhin in zwei Zweige aufspaltet. Die Rayleighmode wird in Form der oben beschriebenen niederenergetischen Schulter des Peaks bei 6 meV gemessen, während der zweite Zweig nach der Kreuzung als einzelner Peak um etwa 8 meV erscheint. Der breite Energieübertrag ist hier nicht als Einzelpeak ausgewertet, sondern es ist nur der Bereich angegeben, in dem er liegt.

Flugzeitspektren an Submonolagen $H_2/NaCl$ zeigen dieselben Strukturen wie die der Monolage. Um dies zu verdeutlichen, ist in Abbildung 5.20 ein Flugzeitspektrum einer Submonolage $p-H_2/NaCl$ gezeigt, das mit dem Spektrum einer vollen Monolage $p-H_2$ in Abbildung 5.17 verglichen werden kann. Da die in Abbildung 5.12 gezeigte Verbreiterung des spekularen Reflexes als Signatur von Inselwachstum gedeutet wurde, ist anzunehmen, dass im Flugzeitspektrum ebenfalls Inseln mit Monolagenstruktur gemessen wurden.

Zuordnung der Moden der Monoschichten $p-H_2/NaCl$

Die Rechnungen von GIRARDET [191] geben die Schwingungsniveaus für ein einzelnes adsorbiertes H_2 -Molekül auf der NaCl-Oberfläche an. Da die laterale Wechselwirkungsenergie relativ klein ist und dispersionslose Moden vorliegen, soll ein Vergleich dieser Frequenzen mit den gemessenen der Monoschicht durchgeführt werden. Die Grundschiwingung der senkrechten Bewegung von adsorbierten $p-H_2$ Molekülen liegt bei 18,1 meV, sodass ihr höchstens der schwache Peak um 18 meV zugeordnet werden kann; alle anderen liegen also im Bereich der parallelen Schwingung, für die die $0 \rightarrow 1,2,3$ Übergänge zu 6,2; 13,0; 20,8 meV (am Γ -Punkt) berechnet wurden. Die Grundschiwingung ist mit 13 % Abweichung in guter Übereinstimmung mit dem ersten scharfen Peak bei 6,8 - 7,0 meV. Da das Verhalten der Intensität dieses Peak dem der Intensitäten der Peaks bei 11,7 und 17,0 meV bei jeweils höheren Einfallswinkeln ähnelt, werden diese den Oberschwingungen zugeordnet. Die Abhängigkeit der Peakintensitäten vom Parallelimpulsübertrag wird für Adsorbate auf Metallen genutzt, um Hinweise auf die Polarisation der Moden zu erhalten. Schwingungen senkrecht zur Oberfläche zeigen ein Intensitätsmaximum am Zonenursprung, parallele nur einen

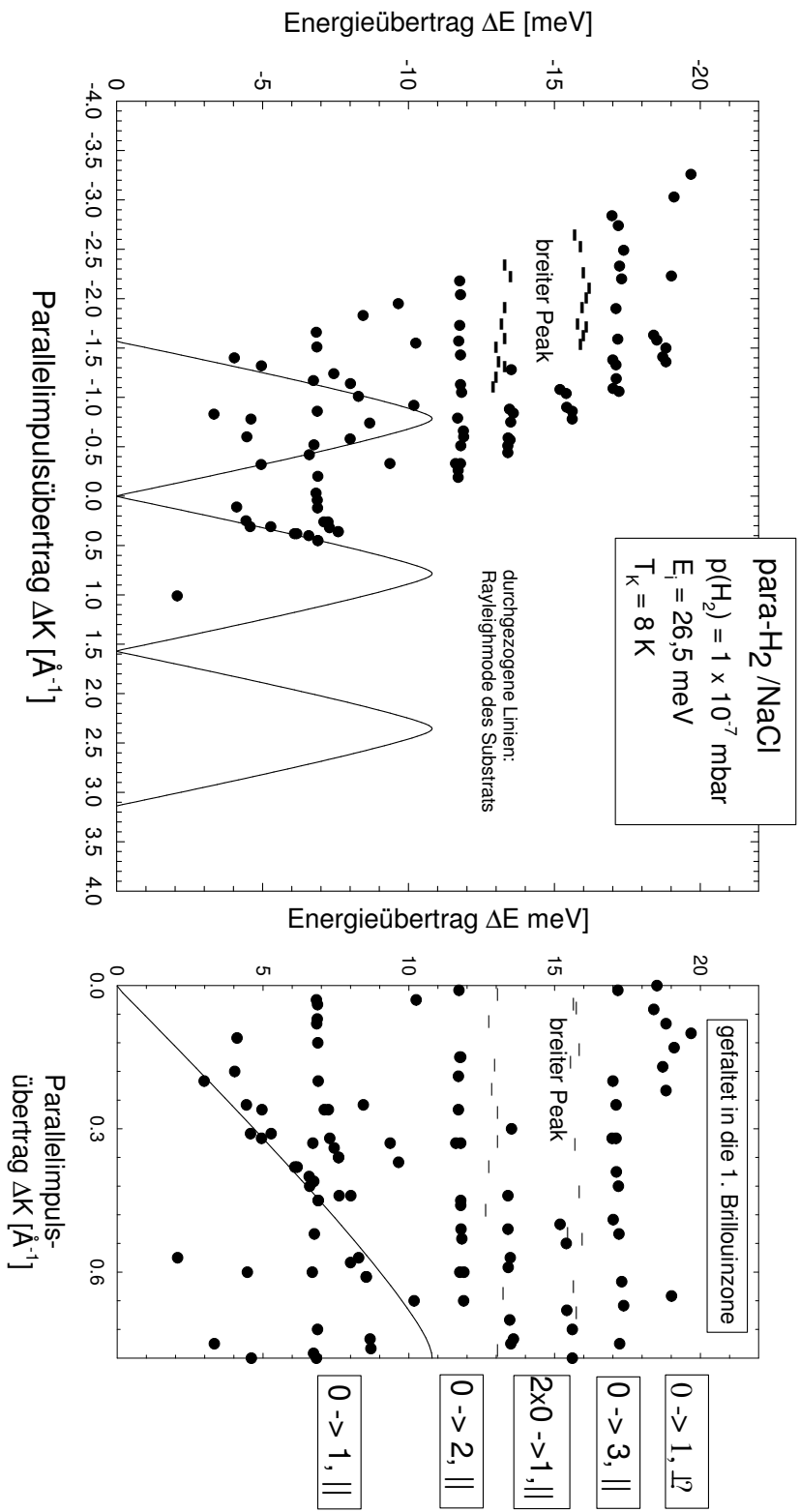


Abbildung 5.19: Dispersionskurve einer Monoschicht p-H₂/NaCl im entfalteten (links) und gefalteten Zonenschema (rechts).

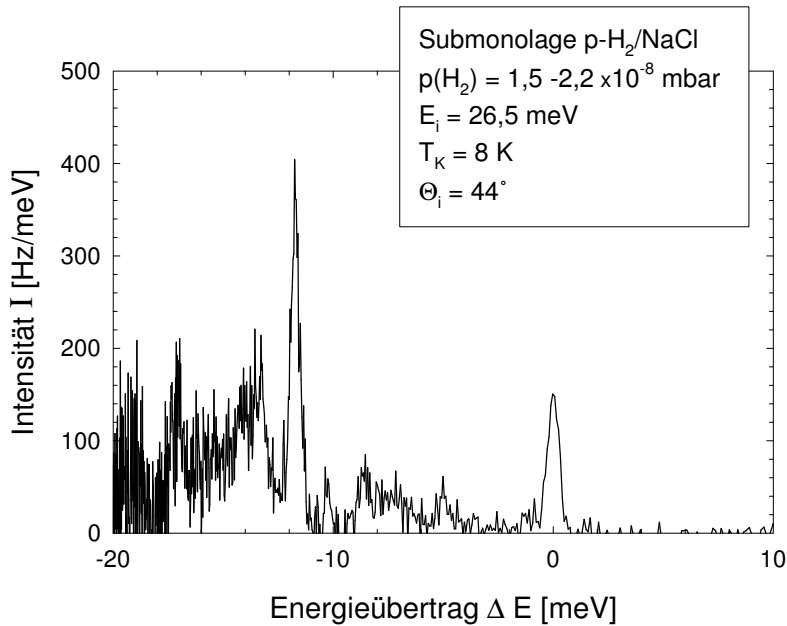


Abbildung 5.20: Flugzeitspektrum einer Submonolage p-H₂/NaCl, vergleichbar zu Abbildung 5.17.

sehr schwachen Intensitätsanstieg zum Zonenrand oder keine Parallelimpulsabhängigkeit. Für dieses System liefert eine Auftragung der Intensitäten gegen den Parallelimpulsübertrag Maxima an verschiedenen Stellen in der Mitte der Zone, sodass daraus kein Hinweis zu erhalten ist. Eine Zuordnung der Moden zu parallelen Schwingungen erscheint aber allein deswegen schon sinnvoll, weil höherfrequente Energieüberträge, also die Oberschwingungen mit höherem Parallelimpulsübertrag (entsprechend höherem Einfallswinkel) wahrscheinlicher werden. Die von GIRARDET berechneten Energien der anharmonischen Obertöne von 13,0 und 20,8 meV stimmen mit -11 % und -22 % Abweichung zum Experiment etwas weniger gut mit den gemessenen Werten überein. Es wurde in Erwägung gezogen, dass der wesentliche Unterschied zu den Rechnungen von GIRARDET in der Potentialform liegt, von der die Energiedifferenzen zwischen den höheren Niveaus empfindlicher abhängen als die Energie der Grundschwingung. Daher wurde versucht, eine Potentialform anzupassen, die Abstände von 7; 5 und 5 meV zwischen den Niveaus enthält. Für andere Adsorbatsysteme, zum Beispiel CO/Cu(001) [192], wurde ein anharmonisches Potential der Form $V(x) = a \cdot x^2 + b \cdot x^4$ gefunden, das allerdings von unten nach oben auf der Energieskala kleiner werdende Niveauabstände aufweist. Auch mit anderen Potenzansätzen waren die vermuteten Abstände von 7; 5; 5 meV nicht zu erhalten [193]. Das Scheitern dieses Versuches stellt demnach vor

allen die Zuordnung der zweiten Oberschwingung in Frage.

Bei den sogenannten anharmonischen Obertonanregungen handelt es sich, wie im vorangehenden Absatz besprochen, um eine direkte Anregung eines $0 \rightarrow 2$ oder $0 \rightarrow 3$ Übergangs. Wie beispielsweise im System CO/Cu(001) genauer untersucht [70] ist mit Heliumstreuung an Adsorbaten auch eine mehrfache Anregung von gleichen Phononen möglich, da es sich um eine kollektive Schwingung von n Molekülen handelt, die auch n -mal angeregt werden kann, bevor der Übergang gesättigt ist. Solche Prozesse werden als harmonische Obertöne bezeichnet, da sie bei Vielfachen der Energie der Grundschiwingung auftreten. Einem solchen Prozess kann der breite Energieübertrag zwischen 13 und 16 meV zugeordnet werden. Wegen der vermiedenen Kreuzung der NaCl-Rayleighmode mit der parallelen Grundschiwingung des Adsorbates sind je nach Lage der Scankurve Zweiphononenprozesse mit Phononen in einem Energieintervall mit einer Breite von etwa 1 meV möglich. Die Extreme bilden Doppelanregungen, an denen je zwei Phononen der Energie 6,8 meV, also 13,6 meV, und zwei Phononen mit der Zonenrandenergie des zweiten Zweiges von 8,7 meV, also 17,4 meV beteiligt

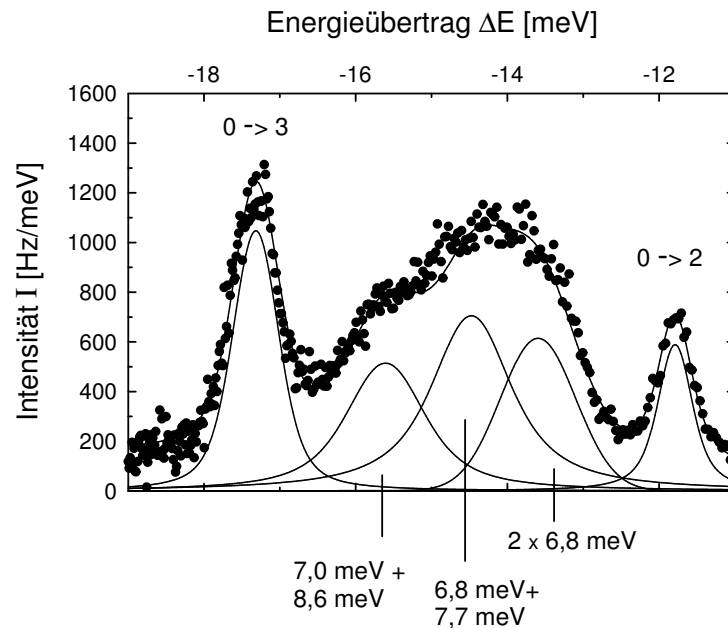


Abbildung 5.21: Anpassung dreier Peaks aufgrund von Doppelanregungen an den breiten Energieübertrag. Das Flugzeitspektrum wurde bei einem Einfallswinkel von $\Theta_i = 48^\circ$ aufgenommen, weitere Bedingungen siehe Abb. 5.18.

sind. Das letzte Extrem war im vorliegenden Experiment aufgrund der schrägen Lage der Scankurve nicht messbar; der beobachtete Energieübertrag sollte also schon bei kleineren Energien abfallen. Tatsächlich kann man, wie in Abbildung 5.21, an diesen Energieübertrag mindestens drei Peaks anpassen, die unter Berücksichtigung von Energie- und Impulsübertrag möglichen Doppelanregungsprozessen entsprechen.

Im gemessenen Energiebereich sind auch Dreifachanregungen möglich, sofern ein oder mehrere $1 \rightarrow 2$ oder $2 \rightarrow 3$ Prozesse beteiligt sind. Der wahrscheinlichste Prozess, also die Dreifachanregung der Grundschiwingung, ist allerdings mit 20,4 meV gerade nicht mehr messbar. Ob der schwache Peak um 18 meV tatsächlich wie oben der senkrechten Grundschiwingung oder einem Dreifachanregungsprozess aus $2 \times 0 \rightarrow 1 + 1 \times 1 \rightarrow 2$ Übergängen zugeordnet werden sollte, kann aus den vorliegenden Daten nicht entschieden werden. Es wären Messungen bei höheren Einfallenergien nötig, um die Wahrscheinlichkeit eines so großen Energieübertrags zu erhöhen. Solche Messungen wurden versucht, liefern allerdings keine neuen Informationen, weil die Aussagekraft der Flugzeitspektren zunächst durch einen steigenden Multiphononenuntergrund und bei weiterer Erhöhung der Einfallenergie durch heliumstrahlinduzierte Desorption vermindert wird.

Semiklassische Berechnung der Flugzeitintensitäten

Zur Bestätigung der Zuordnung der Moden zu sowohl anharmonischen als auch harmonischen Obertönen mit vergleichbaren Intensitäten wurden nach dem in Abschnitt 2.5.2 beschriebenen semiklassischen Modell von MANSON die Intensitäten der Flugzeitpeaks berechnet. Das Modell wurde zuvor für das System CO/Cu(001) verwendet [70], das eine T-Mode (parallele Polarisation) mit harmonischen Oberschwingungsanregungen, sowie eine S-Mode (senkrechte Polarisation) und eine R-Mode (Rotation) enthält. Für das vorliegende System H₂/NaCl wurden die ursprüngliche S- und R-Mode zur Simulation der anharmonischen Oberschwingungen als unabhängige parallele Moden bei 12 und 17 meV angesetzt, während die ursprüngliche T-Mode und deren Mehrfachanregungen die Grundschwingung mit deren harmonischen Obertönen beschreibt.

Bevor ein genauere Vergleich zwischen Experiment und Theorie diskutiert wird, soll allerdings die Zuordnung der Mode bei 12 meV bzw. der bei 17 meV zu einer S-Mode ausgeschlossen werden. Abbildung 5.22 zeigt am Beispiel des Flugzeitspektrums bei 44° die integralen Intensitäten des gemessenen Energieverlustspektrums und jeweils eine Rechnung, in der alle Moden mit paralleler Polarisation, und jeweils eine der beiden betrachteten Moden als S-Mode angesetzt wurde. Die gerechneten Werte sind durch Punkte, die gemessenen durch Dreiecke dargestellt; die Werte wurden so aufgetragen, dass die Intensität des Energieübertrags bei 12 meV im oben gezeigten Fall gleich ist. Die Übereinstimmung ist am größten für den oben gezeigten Fall, dass keine S-Mode vorliegt, die sonst als die intensivste Mode des Spektrums zu erwarten wäre. Es ist dabei zu beachten, dass der Peak bei einem Energieübertrag von 0 meV, in den Rechnungen nur durch kombinierte An- und Abregungsprozesse, beispielsweise ($0 \rightarrow 1 + 1 \rightarrow 0$), hervorgerufen wird und nicht, wie im Experiment durch inkohärente Streuung. Die gegenläufigen Fehler für Energieüberträge bei 0 und 7 meV bedingen sich daher gegenseitig. Die für senkrechte Moden charakteristische Abhängigkeit der Peakintensität vom Parallelimpulsübertrag, nämlich ein Maximum am Zonenursprung, wird hier auch nicht gefunden. Die Übertragung der Ergebnisse von Metallen, z.B. CO/Cu(001) [70] auf stärker korrigierte Isolatorsysteme ist zwar fraglich, aber der Vergleich mit den Modellrechnungen für parallele Moden für verschiedene Winkel zeigt relativ gute Übereinstimmung. Abbildung 5.23 zeigt eine Serie aus fünf gemessenen und gerechneten Flugzeitspektren für die Einfallswinkel 38° bis 48°. Man sieht, dass sowohl die Anregungen von harmonischen Oberschwingungen als auch von - hier allerdings als unabhängige Moden betrachteten - anharmonischen Obertönen mit größer werdendem Einfallswinkel zunehmen. Wie oben schon gesagt, resultiert der Peak beim Energieübertrag 0 meV in den Rechnungen ausschließlich aus kombinierten An- und Abregungsprozessen. Die Rechnungen überschätzen die kombinierten An- und Abregungsprozesse und die Dreifachanregungen, unterschätzen dagegen deutlich die Doppelanregungen.

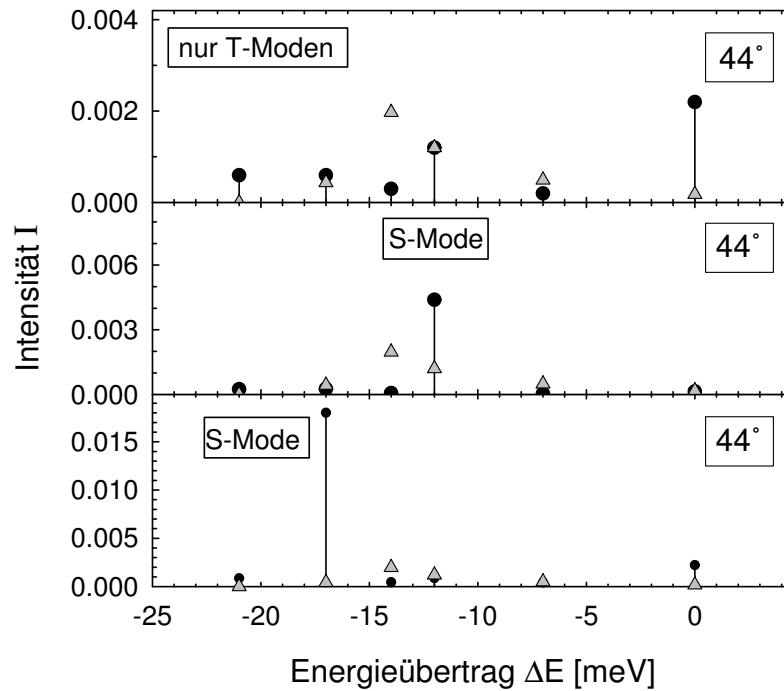


Abbildung 5.22: Vergleich gerechneter Intensitäten (Kreise) und experimenteller integraler Intensitäten (Dreiecke) für nur T-Moden (oben) und T-Moden und jeweils eine S-Mode bei 12 meV (mittleres Bild) und 17 meV (unteres Bild).

Ein quantitativer Vergleich zum Experiment sollte durch eine Trennung von anharmonischen und harmonischen Oberschwingungen versucht werden. Da keine absoluten Intensitäten gemessen werden können, ist allerdings eine Normierung der Intensitäten nötig, die im vorliegenden Fall nicht einfach zu wählen ist. Es wurde einmal das Verhältnis der Intensitäten aller Peaks gebildet, die mit der ursprünglichen T-Mode zusammenhängen, also die Grundschwingung und die harmonischen Obertöne im Verhältnis zu den Moden bei 12 und 17 meV, wobei letztere den anharmonischen Obertönen des Experimentes entsprechen. Diese Variante wird mit $\frac{\text{T-Mode}}{\text{anharmon.}}$ bezeichnet. Eine andere Möglichkeit ist, alle Mehrfachanregungen mit allen Einzelanregungen zu vergleichen, $\frac{\text{mehrfach}}{\text{einzel}}$, das heißt, die Grundschwingung und die anharmonischen Obertöne in Vergleich zu den harmonischen Obertönen zu setzen. Tabelle 5.2 gibt beide Größen für die gerechneten Spektren und die gemessenen Spektren an.

Der Peak beim Energieübertrag $\Delta E = 0$, wurde im Fall der Rechnungen den harmonischen Obertönen zugezählt, weil er dort aus kombinierten Prozessen resultiert. Im

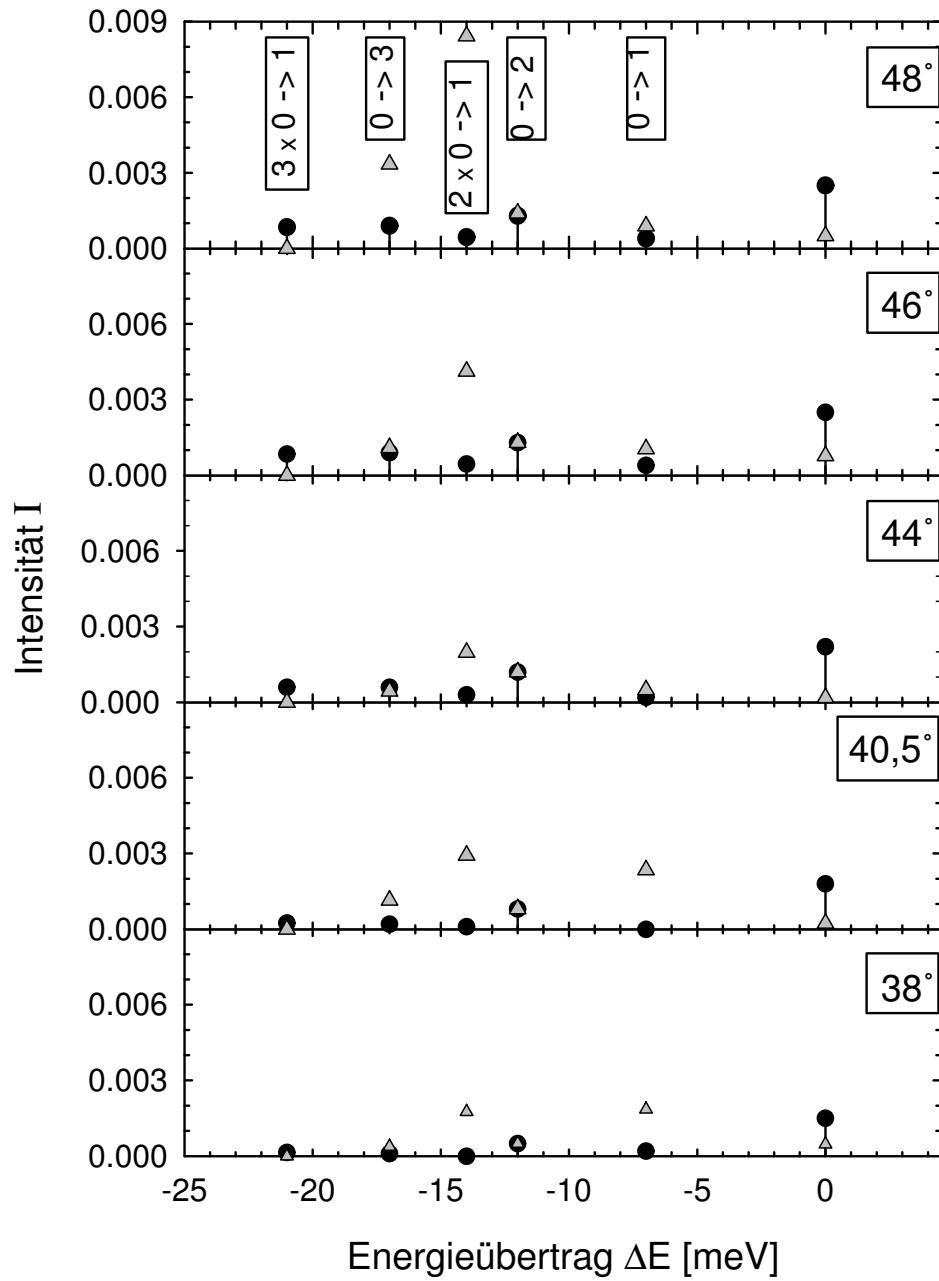


Abbildung 5.23: Gerechnete (Kreise) und gemessenen Peakintensitäten (Dreiecke) der Flugzeitspektren bei den angegebenen Einfallswinkeln.

Winkel	Experiment <u>T-Mode</u> anharmon.	Rechnung <u>T-Mode</u> anharmon.	Experiment <u>mehrfach</u> einzel	Rechnung <u>mehrfach</u> einzel
38°	4,1	3,0	0,6	2,0
40,5°	2,7	2,2	0,7	2,2
44°	1,5	1,8	0,9	1,6
46°	2,2	1,8	1,2	1,3
48°	2,0	1,9	1,5	1,2

Tabelle 5.2: Quantitativer Vergleich zwischen den experimentell und theoretisch ermittelten Intensitätsverhältnissen der angegebenen Moden.

Fall des Experiments wurde er jedoch nicht mitgezählt, da angenommen wird, dass er dort im Wesentlichen durch diffuse Streuung zustandekommt. Besonders zu größeren Einfallswinkeln hin wird die Übereinstimmung der Werte von Experiment und Theorie besser. Die größte Abweichung wird beim Einfallswinkel von 38° beobachtet, was offensichtlich an der Überschätzung der kombinierten An- und Abregungsprozesse liegt, die bei anderen Winkeln, bei denen andere Mehrfachanregungen deutlicher werden, weniger ins Gewicht fällt. Eine weitere Interpretation soll nicht vorgenommen werden, weil sicherlich die unabhängige Behandlung der anharmonischen Oberschwingungen nicht gerechtfertigt ist, allerdings im Rahmen des Modells unumgänglich war. Weitere Unsicherheiten sind einerseits die unbekannt effektive Masse der Adsorbatschwingung, die hier als 2 amu angenommen wurde, also der Masse eines vollständigen Wasserstoffmoleküls. Kleinere effektive Massen führen zu schlechter Übereinstimmung. Qualitativ stellt man bei Variation der Masse fest, dass die beobachteten hohen Anregungswahrscheinlichkeiten für harmonische Obertöne auf das Massenverhältnis von gestreutem und adsorbiertem Teilchen zurückzuführen sind. Auf der anderen Seite werden in den hier diskutierten Spektren Energieüberträge gemessen, deren Betrag der Einfallenergie der Teilchen nahe kommt. Es stellt sich heraus, dass die bisher verwendete Detektor Korrektur nicht ausreichend war und um den Winkelfaktor in Gleichung 2.74 erweitert werden musste. Eine experimentelle Prüfung dieser Korrektur war noch nicht möglich, und es ist anzunehmen, dass durch inelastische Prozesse auf der Oberfläche die Winkeldivergenz eher noch vergrößert wird, der Winkelfaktor also nur eine grobe Näherung darstellt.

Trotz der aufgeführten Unsicherheiten bestätigen die Modellrechnungen die Zuordnung der gemessenen Energieüberträge zu parallelen Schwingungen, mindestens einer Grundschwingung und deren harmonischen Oberschwingungen. Ob zusätzlich anharmonische Oberschwingungen oder unabhängige weitere parallele Moden vorlie-

gen, kann nicht entschieden werden, da im Modell keine anharmonischen Obertöne betrachtet werden können. Allerdings werden zwei weitere parallele Moden bei einer (1×1) Struktur aus Symmetriegründen nicht erwartet, womit indirekt die Annahme von anharmonischen Oberschwingungen gestützt wird.

Flugzeitmessungen an Monoschichten aus n-H₂/NaCl entlang der [110] Richtung

Abbildung 5.24 zeigt eine Serie von He-Flugzeitspektren der Monoschicht n-H₂/NaCl bei verschiedenen Einfallswinkeln, einer Kristalltemperatur von 8 K, einer Einfallenergie von 26,5 meV und unter einem Wasserstoffpartialdruck von $9 \cdot 10^{-8}$ mbar. Zunächst fällt auf, dass breitere Peaks als bei Verwendung von p-H₂ gemessen werden, die aber ein ähnliches Intensitätsverhalten zeigen. Das heißt, bei kleinen Einfallswinkeln ist der Peak bei 6-7 meV der intensivste, anschließend der bei 13 meV und bei großen Einfallswinkeln tritt ein Peak bei 17 meV auf, ein breiter Energieübertrag zwischen 12 und 16 meV und ein Peak bei etwa 8 meV. Die Intensitäten und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der gezeigten Spektren sind schlechter als bei den Messungen an Monoschichten aus p-H₂, was aber nicht interpretiert werden soll, da weitere Messungen unter Verwendung von n-H₂, die am Ende des Experiments durchgeführt wurden, ebenfalls Spektren mit besserer Qualität lieferten. Sie wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht in die Serie von Abbildung 5.24 eingeordnet. Es ist anzunehmen, dass zu Beginn des Experimentes während der Flugzeitspektren etwas mehr Kontaminationen vor allem aus dem Gaseinlass auf die Oberfläche gelangten und durch diffuse Streuung die Gesamtintensitäten verminderten, allerdings nicht in so großen Mengen vorlagen, dass sie massenspektrometrisch hätten nachgewiesen werden können. Im Laufe des Experimentes verbesserte sich der Basisdruck sowohl der Kammer als auch des Gas-einlasses stetig. Abbildung 5.25 zeigt zusammenfassend die aus allen Messungen an einer Monolage aus n-H₂ erhaltene Dispersionskurve im gefalteten und entfalteten Zonenschema, wobei bei breiten Energieüberträgen nur Bereiche angegeben werden, in denen sie liegen. Bei Einfallswinkeln, bei denen Peaks des adsorbierten p-H₂ sehr intensiv sind, erkennt man diese deutlich als eine Komponente der breiteren Energieüberträge. Es liegt also ein gemischtes Adsorbat aus ortho- und para-H₂ vor mit etwas unterschiedlichen äußeren Schwingungen für beide Spezies, die sich zu einem breiteren Peak überlagern. Um die Energien der Moden von o-H₂, womit hier nur Moleküle im Rotationszustand $j = 1$, $m_j = 1$ gemeint sind, zu ermitteln, wurde eine Anpassung jeweils eines Peaks für p-H₂ mit bekannter Energie und eines Peaks für o-H₂ an die Spektren versucht. Abbildung 5.26 zeigt eine solche Anpassung am Beispiel zweier Flugzeitspektren, die bei einer Einfallenergie von 26,6 meV aufgenommen wurden. Hier nicht dargestellte Messungen bei 15 meV Einfallenergie bestätigen, dass die Breite der Peaks in den gezeigten Flugzeitspektren nicht durch die Auflösung der

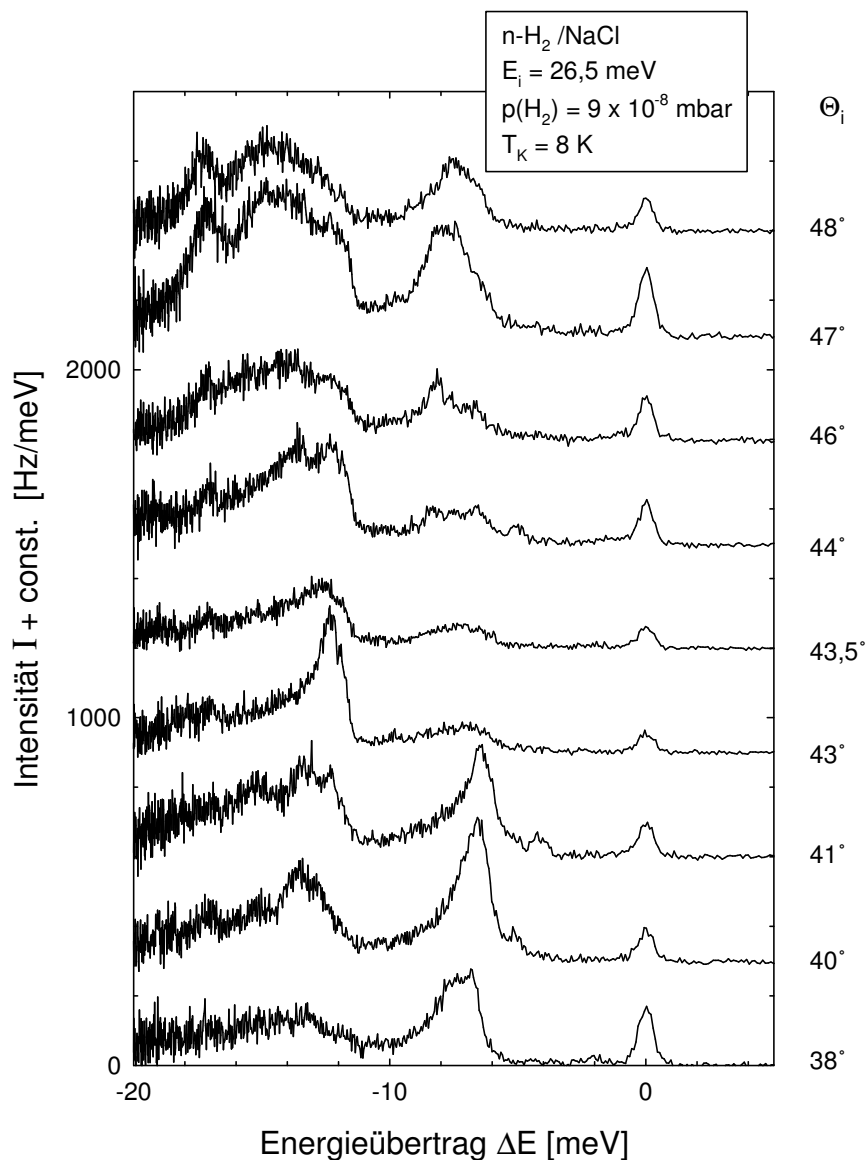


Abbildung 5.24: Serie von He-Flugzeitspektren einer Monoschicht n-H₂/NaCl.

Apparatur begrenzt ist. Auch zeigen sie keine Hinweise auf einen nach den Rechnungen von GIRARDET erwarteten Peak bei kleinerer Energie, der in den bei höherer Einfallenergie aufgenommenen Spektren eventuell hätte schlechter sichtbar sein können.

Man erhält aus der Anpassung 7,7 meV für den ersten intensiven Peak (p-H₂ : 6,8 meV) und 13,2 meV für den zweiten intensiven Peak (p-H₂ : 11,7 meV). Bei den höheren Energieüberträgen ist keine Aussage mehr möglich, weil zu viele Prozesse

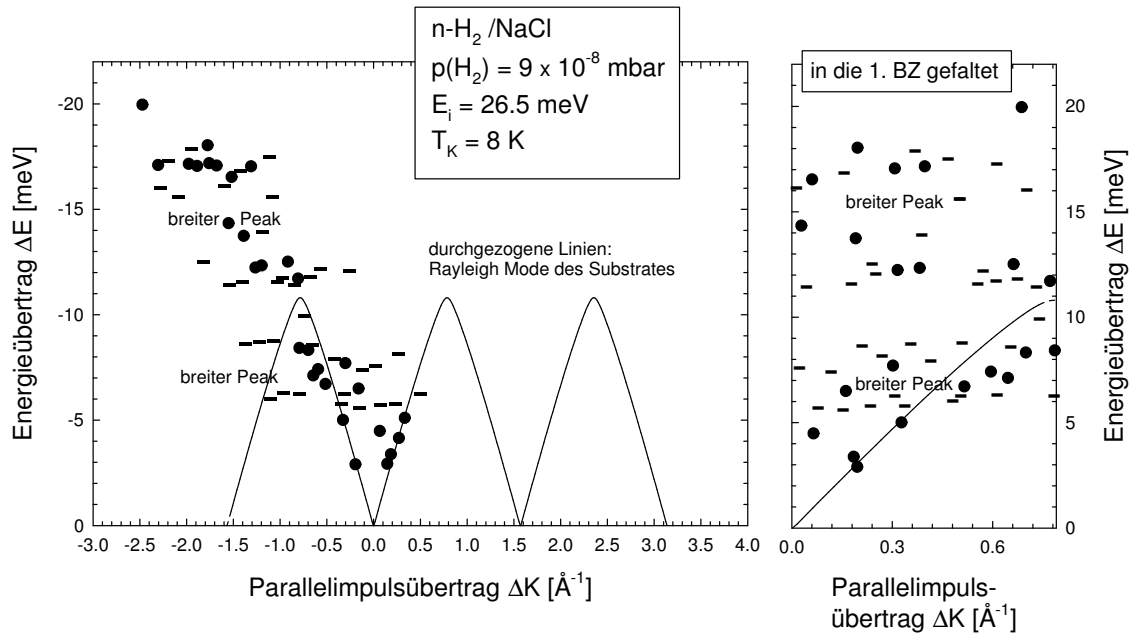


Abbildung 5.25: Dispersionskurve einer Monoschicht n-H₂/NaCl.

dort beitragen können. Der Peak bei 17 meV ist in vielen Flugzeitspektren sehr deutlich zu sehen. Entweder resultiert er ausschließlich aus dem p-H₂-Anteil, wobei keine Erklärung für die große Intensität gegeben werden kann, oder die Intensitäten bedeuten, dass dort die Frequenzen des ortho- und para-Adsorbates zusammenfallen. Mit -38 % (7,7 meV) und +20 % (13,2 meV) und evtl. -8 % (17 meV) Abweichungen der Rechnungen von GIRARDET zum Experiment ist die Übereinstimmung mindestens im Bereich des niederenergetischen Energieübertrags deutlich schlechter als für p-H₂.

Es wurde aufgrund des ähnlichen Verhaltens der Intensität bei Variation des Einfallswinkels und der ähnlichen Frequenzen dieselbe Zuordnung der Moden gewählt wie für p-H₂. 7,7 meV entspricht damit dem 0 → 1 Übergang der parallelen Schwingung, 13,2 meV dem 0 → 2 Übergang und eventuell 17 meV dem 0 → 3 Übergang. Die Mode um 8 meV wurde dem zweiten Zweig der Grundschiwingung nach der vermiedenen Kreuzung mit der Rayleighmode des NaCl zugeordnet und der breite Energieübertrag zwischen 12 und 16 meV möglichen Doppelanregungen.

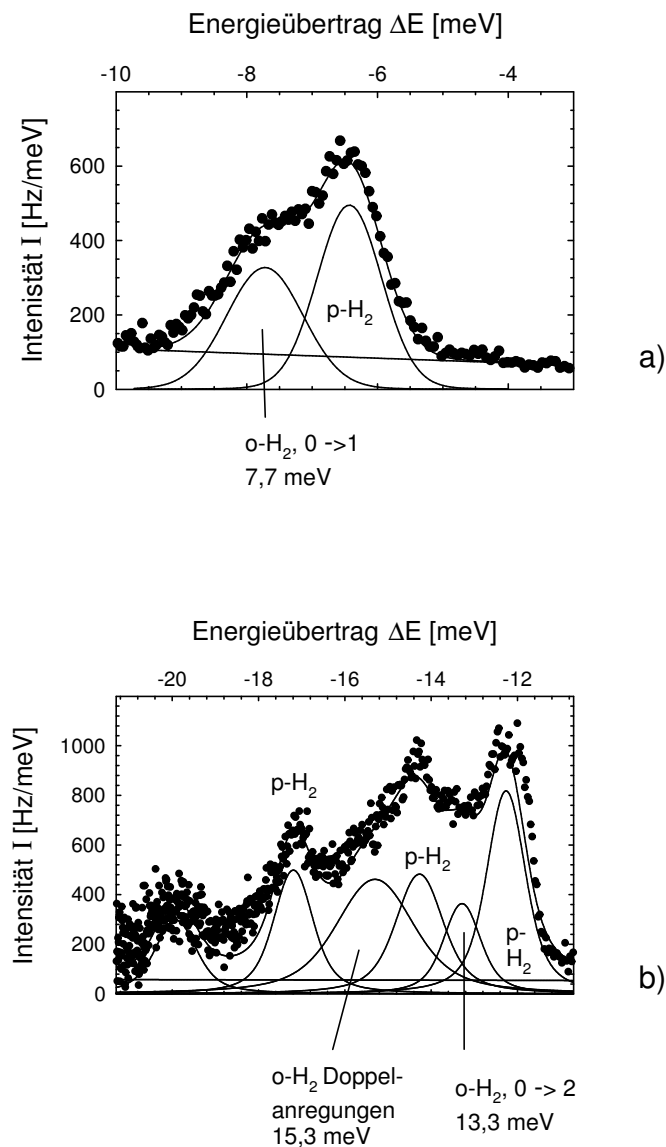


Abbildung 5.26: Anpassung an Flugzeitspektren an Schichten aus $n\text{-H}_2$, a) die Grundschwingung, b) im Bereich von Oberschwingung und Doppelanregungen.

Flugzeitspektren an Monoschichten aus HD und D_2 auf NaCl entlang der [110] Richtung

Die Abbildungen 5.27, 5.28 und 5.29 zeigen wie oben für $n\text{-H}_2$ und $p\text{-H}_2$ gezeigt, jeweils eine Serie von Flugzeitspektren und die Dispersionskurve für die Monoschicht

HD/NaCl sowie eine Serie von Flugzeitspektren für D₂/NaCl.

Das wesentlich schlechtere Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei D₂ ist auf erhöhten Untergrund im Detektor auf Masse 4 zurückzuführen, also auf D₂ Moleküle, die aus dem Hintergrunddruck der Targetkammer in den Detektor gelangt sind. Wegen der geringeren Aussagekraft der Flugzeitspektren wurden weniger Messungen durchgeführt als für die anderen Adsorbate.

In den Abbildungen 5.28 und 5.29 ist die Zuordnung der Moden angegeben, die aus den in den vorhergehenden Abschnitten diskutierten Energien für H₂ aus Skalierung mit dem für eine harmonische Schwingungsbewegung erwarteten Faktor von $\sqrt{\frac{m(\text{HD}, \text{D}_2)}{m(\text{H}_2)}}$ resultiert. Im Fall von HD kann damit nicht der über den gesamten Einfallswinkelbereich sichtbare Peak bei 7,5 meV erklärt werden. Eine Möglichkeit ist, dass es sich um den intensiven Peak eines auf der Oberfläche angereicherten Anteils an o-H₂ handelt, das ein Nebenbestandteil des verwendeten HD ist. Dafür spricht, dass der Peak bei etwa 41° - 43° schwächer wird, wie auch der entsprechende Energieübertrag in Abbildung 5.24. Dagegen spricht allerdings, dass der H₂-Partialdruck bei dem verwendeten HD-Partialdruck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar und einem von CAMPRO angegebenen H₂-Gehalt von 1,8 % nur $2 \cdot 10^{-9}$ mbar entspricht, also so gering ist, dass auf der sauberen Oberfläche keine Adsorption zu beobachten wäre. Eine interessantere Möglichkeit wäre die Anregung einer Rotation des HD-Moleküls. Der $j = 0 \rightarrow 1$ Übergang, der im Gegensatz zu den symmetrischen Molekülen H₂ und D₂ für HD erlaubt ist, liegt in der Gasphase bei 11,06 meV. Unter Annahme eines ungehinderten dreidimensionalen Rotators auf der Oberfläche, erwartet man etwa dieselbe Anregungsenergie; für einen durch die Adsorption in einer Dimension gehinderten, also noch zweidimensionalen, Rotator erwartet man $\frac{2}{3}$ dieser Energie. Der dreidimensionale Fall wurde von ANDERSSON in System H₂/Cu(510) auf den Terrassenflächen, der zweidimensionale an den Stufenplätzen gefunden [194]. Der zu diskutierende Energieübertrag bei 7,5 meV entspricht dem für eine zweidimensionale Rotation erwarteten. Das Vorliegen einer Anregung eines dreidimensionalen Rotators kann weder bewiesen noch ausgeschlossen werden, weil der in Frage kommende Peak bei 10,5 meV auch einem $0 \rightarrow 2$ Übergang der parallelen Schwingung zugeordnet werden kann.

Abbildung 5.30 fasst am Beispiel von Flugzeitspektren beim Einfallswinkel von $\Theta_i = 44^\circ$ und einer Einfallsenergie von $E_i = 26,5$ meV die Unterschiede der Schwingungsenergien der Monoschichten aus n-H₂, p-H₂, HD und D₂ zusammen.

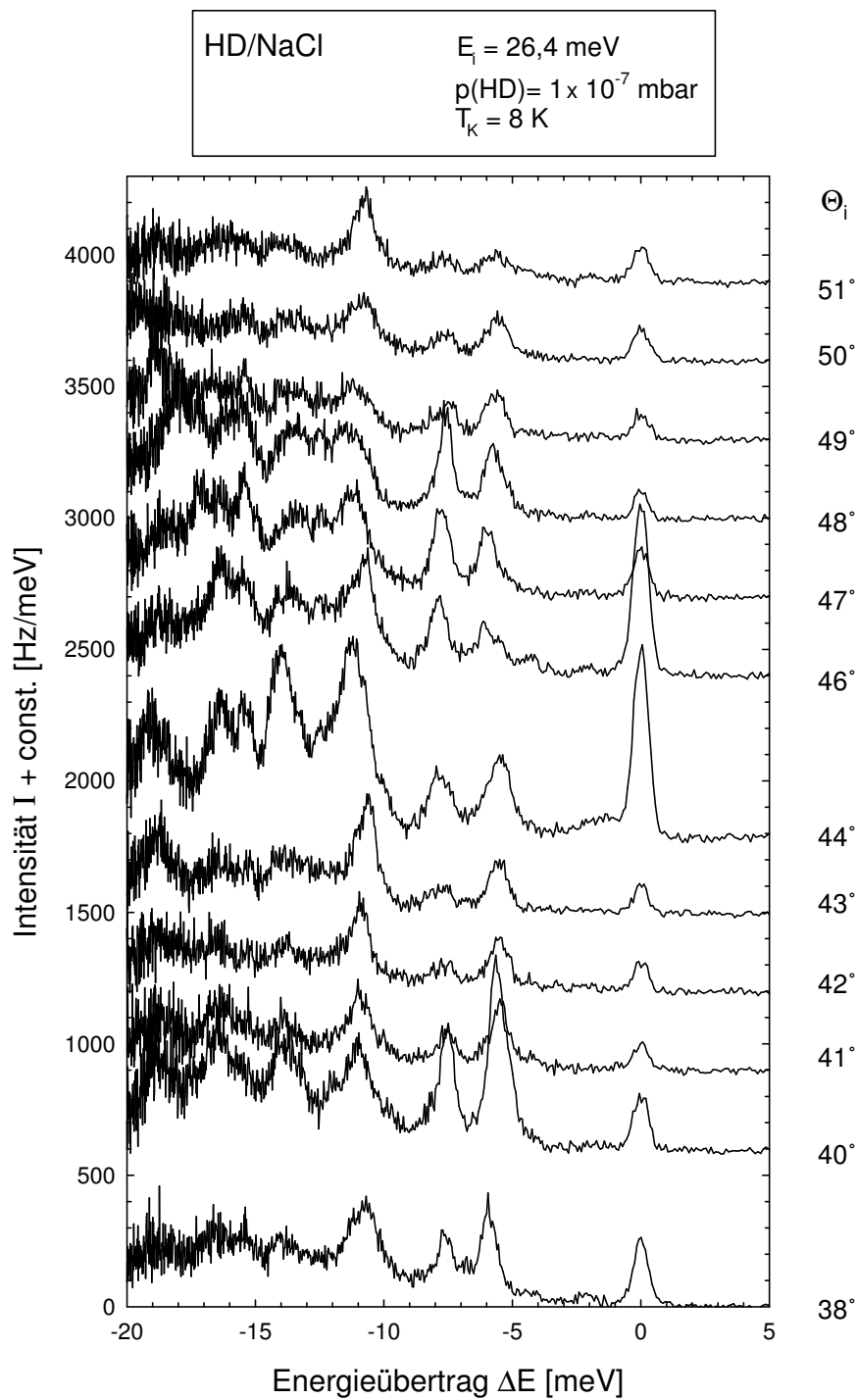


Abbildung 5.27: Serie von Flugzeitspektren einer Monoschicht HD/NaCl gemessen entlang der [110] Richtung.

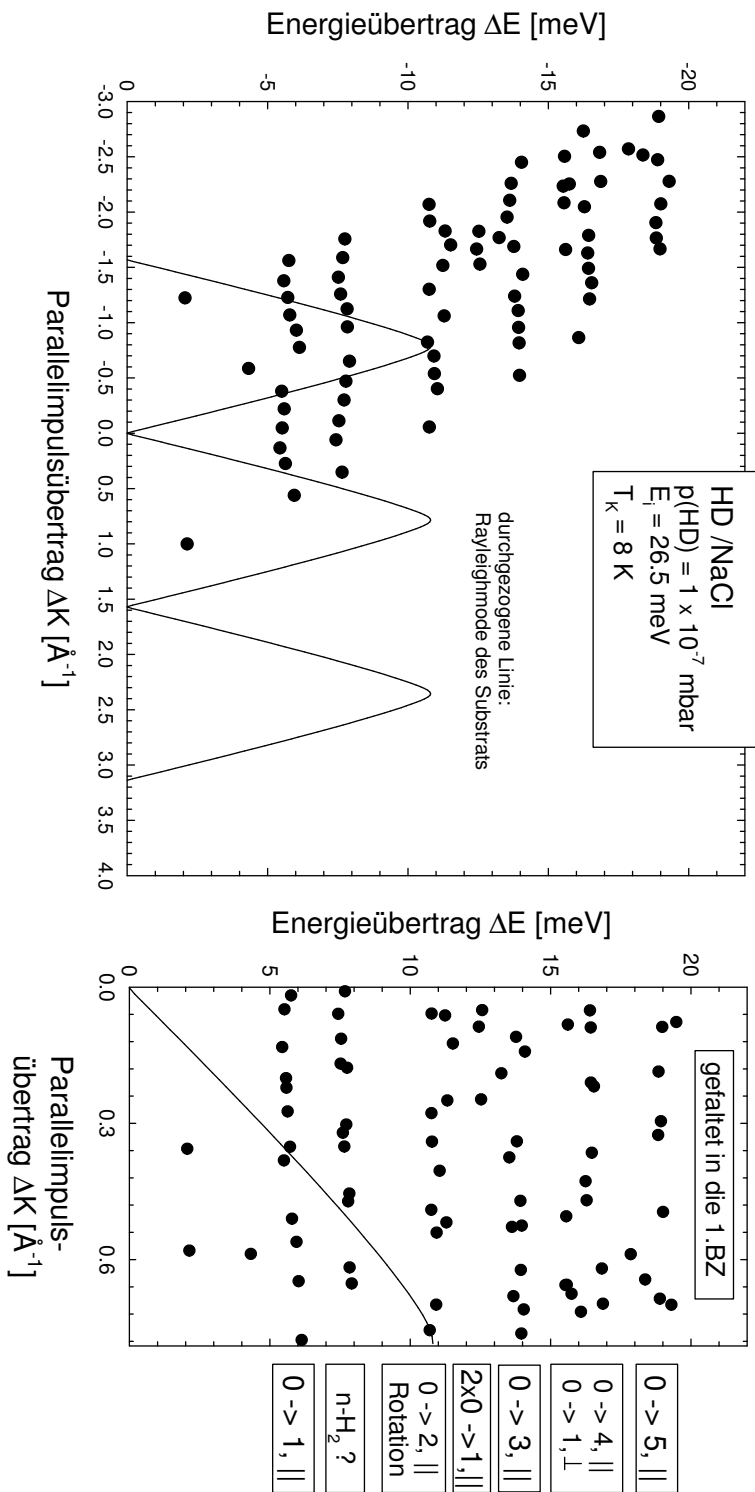
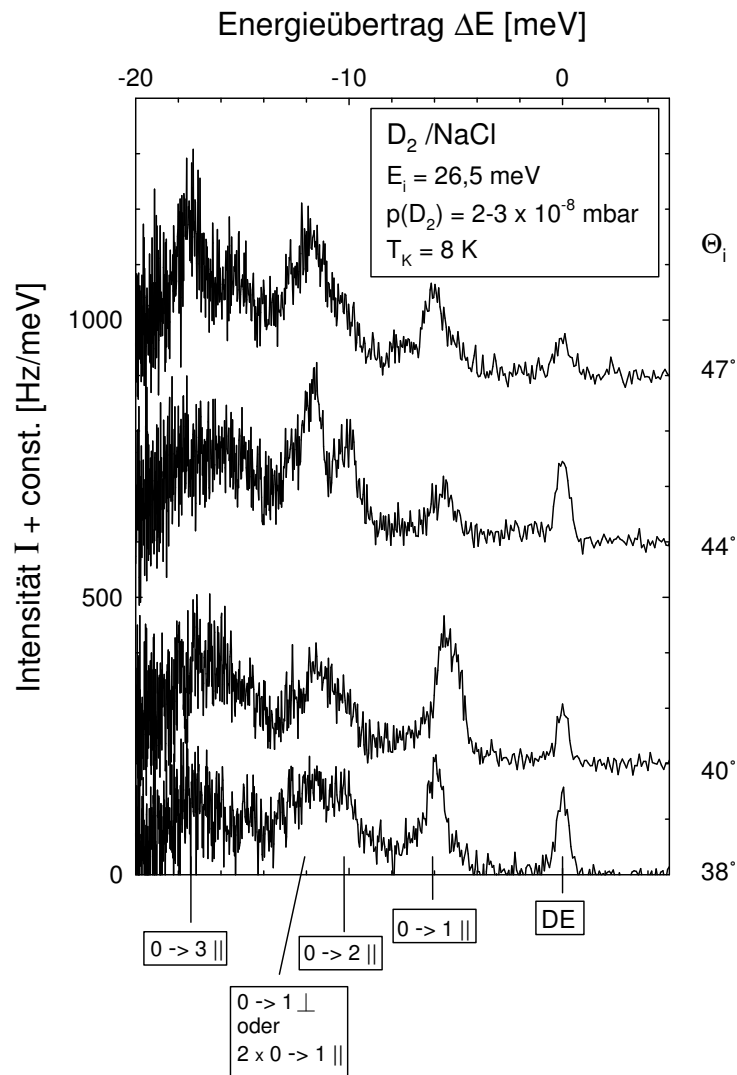


Abbildung 5.28: Dispersionskurve einer Monoschicht HD/NaCl entlang der $[110]$ Richtung.

Abbildung 5.29: Serie von Flugzeitspektren einer Monoschicht $D_2/NaCl$.

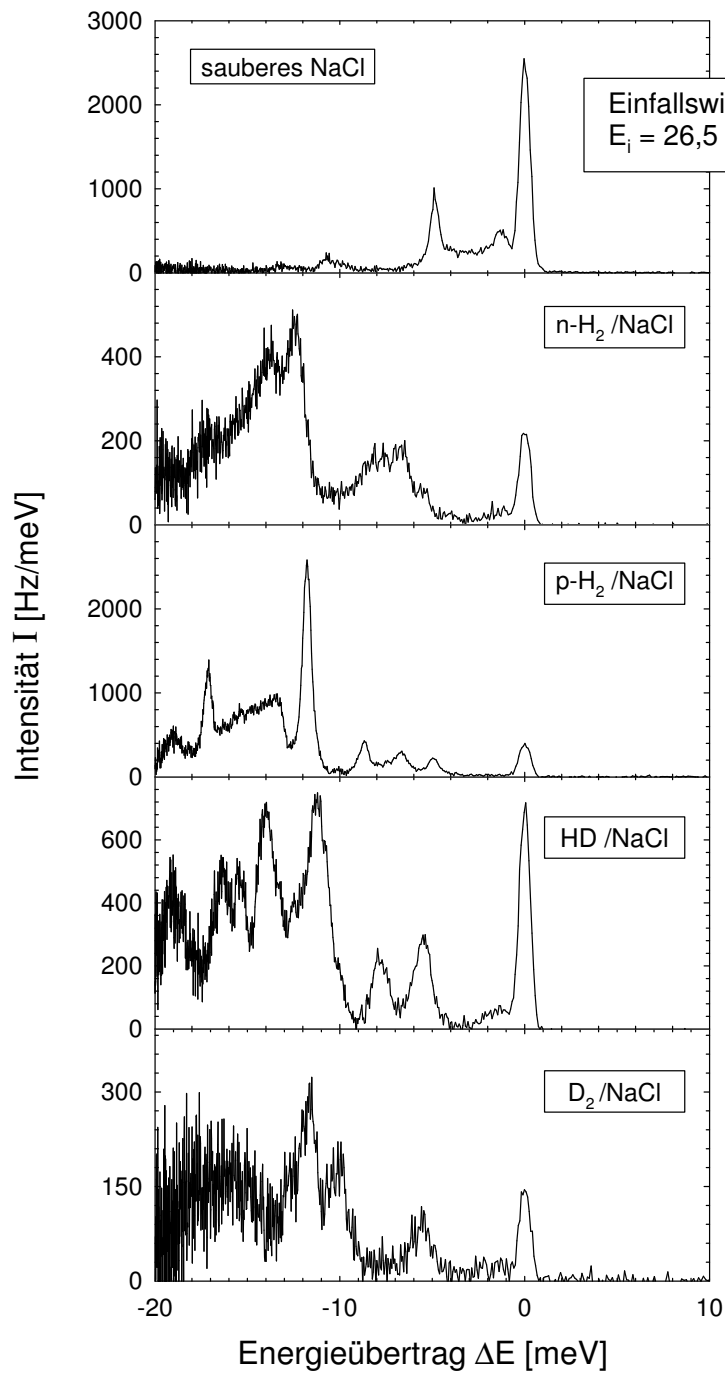


Abbildung 5.30: Vergleich von Flugzeitspektren der Monoschichten aus den verschiedenen Isotomeren.

Das Verhältnis von ortho- zu para-H₂ im Adsorbat bei Dosierung von n-H₂

Abbildung 5.31 zeigt Flugzeitspektren einer Monoschicht p-H₂/NaCl (oben) im Vergleich zu unter Angebot von n-H₂ bei verschiedenen Drücken ausgebildeten Monoschichten, die bei einem Winkel von 44° und einer Kristalltemperatur von 8 K aufgenommen wurden. Man stellt fest, dass in den Spektren der Schichten unter n-H₂-Angebot die für p-H₂ charakteristischen Peaks unter n-H₂-Druckerhöhung abnehmen und sich die Form und Position der Peakmaxima etwas verändern; der ortho-Anteil nimmt mit steigendem Druck zu. Daraus kann man schließen, dass für das Verhältnis von ortho- zu para-H₂ auf der Oberfläche kinetische Prozesse entscheidend sind, da in der Gasphase unabhängig vom Druck das Verhältnis von ortho- zu para-H₂ gleich ist. HEIDBERG und GIRARDET [3] beobachten bei einer Oberflächentemperatur von 9 K kinetische Kontrolle der Adsorption. Sie geben auf der einen Seite für para-H₂ einen um einen Faktor 17 größeren Haftkoeffizienten als für ortho-H₂ mit $m_j = 1$ an (allerdings gemessen an NaCl-Film bei 17 und 30 K), auf der anderen Seite eine um 6 meV kleinere Bindungsenergie. Para-Wasserstoffmoleküle sollten also schneller adsorbieren, aber schließlich durch fester gebundene ortho-Wasserstoffmoleküle verdrängt werden. Für Kristalltemperaturen ≥ 12 K wurden sogar im thermodynamischen Gleichgewicht nahezu reine Monoschichten aus ortho-Wasserstoff präpariert.

Konsistent mit dem Modell der Adsorption unter kinetischer Kontrolle ist die Tatsache, dass im vorliegenden Experiment bei kleinem Wasserstoffdruck im Wesentlichen p-H₂ nachzuweisen ist und der Anteil von o-H₂ unter höherem Druck größer wird. Nach denselben Argumenten sollte eine Zeitabhängigkeit der Flugzeitspektren dahingehend auftreten, dass sich der Anteil von o-H₂ im Laufe der Messzeit erhöht. Abbildung 5.32 zeigt zwei unter gleichen Bedingungen aufgenommene Flugzeitspektren, eines direkt nach der Präparation der Schicht (a), das andere nach fast 6 Stunden unter einem Wasserstoffpartialdruck von $9 \cdot 10^{-8}$ mbar (b). Auf einem linearen Untergrund wurden zwei Gaußkurven mit energetischer Lage von etwa 6,8 meV für p-H₂ und etwa 7,8 meV für ortho-H₂ angepasst. Im Lauf der Wartezeit hat der Anteil von para-H₂ danach allerdings nur um 8 % abgenommen, was im Rahmen der Genauigkeit der Anpassung liegt. Dieses Experiment deutet darauf hin, dass offensichtlich schon innerhalb der Messzeiten eines Flugzeitspektrums von 20-30 Minuten ein Gleichgewicht vorliegt, der in Abbildung 5.31 zwischen den bei $8,7 \cdot 10^{-8}$ und $9,3 \cdot 10^{-7}$ mbar beobachtete Unterschied also nicht unbedingt auf kinetische Effekte rückführbar ist.

Auch andere Messungen sind nicht ohne weiteres konsistent mit dem Modell der Adsorption unter kinetischer Kontrolle. Dazu gehören Flugzeitspektren, die direkt nach Präparation einer Schicht unter stationärem Druck sowie anschließend nach Schließen des Gaseinlassventils, also während der Desorption der Schicht, aufgenommen wurden. Spektren reiner p-H₂-Schichten weisen dabei unter allen Bedingungen dieselben Struk-

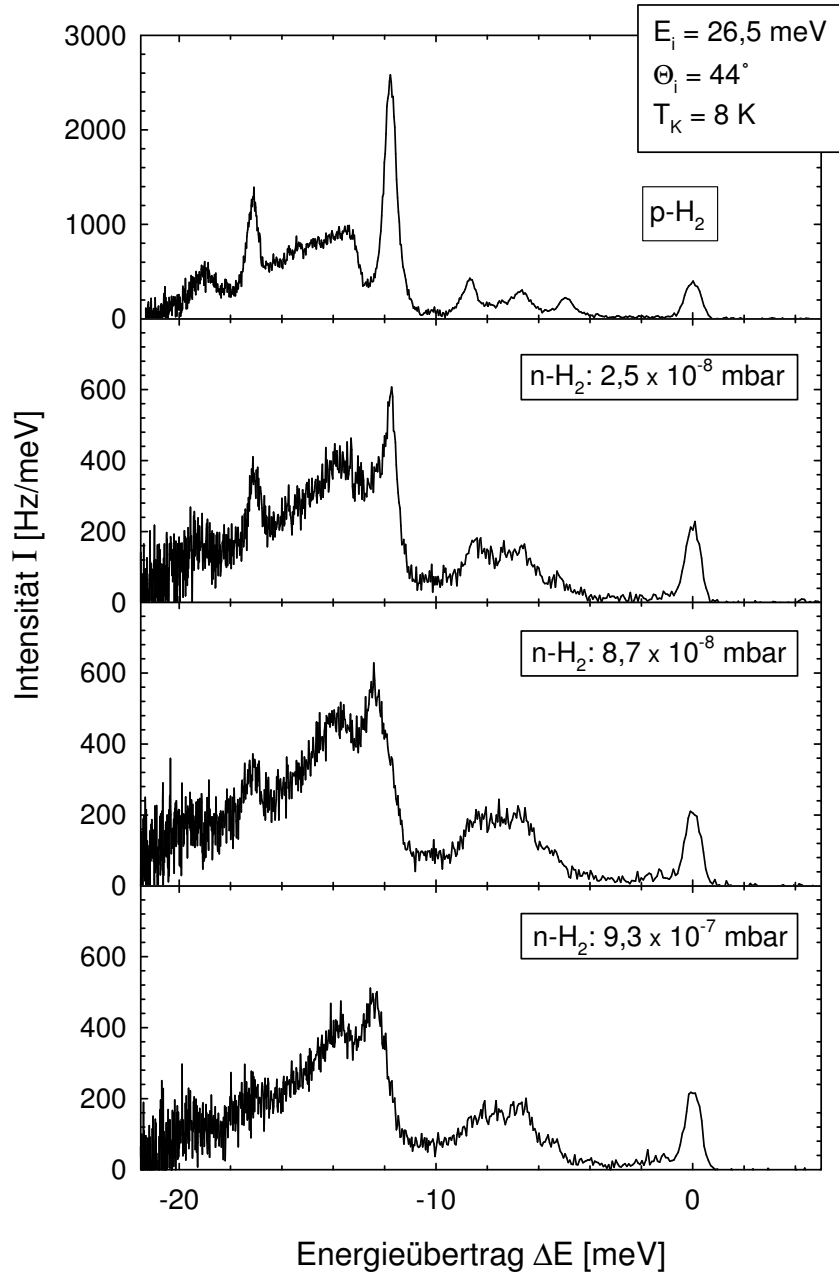


Abbildung 5.31: He-Flugzeitspektren einer 'reinen' Monoschicht $p\text{-H}_2/\text{NaCl}$ (oben) und von Monoschichten bei zunehmenden $n\text{-H}_2$ -Drücken.

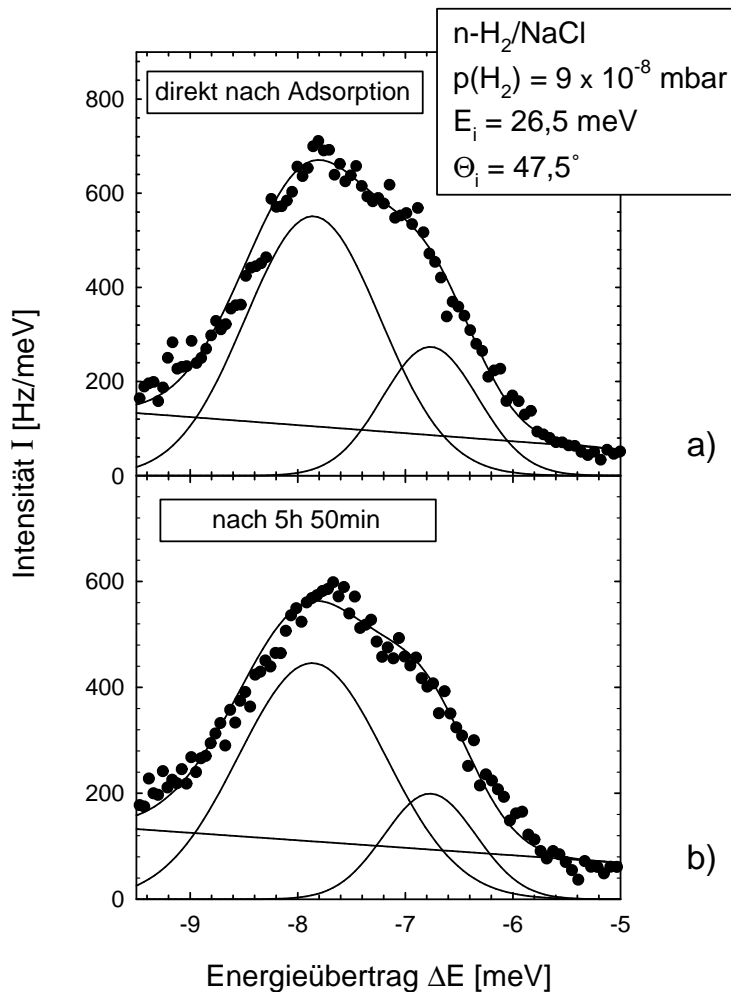


Abbildung 5.32: Flugzeitspektren a) direkt nach der Adsorption von n-H₂ und b) nach 5 Stunden 50 Minuten unter $9 \cdot 10^{-8}$ mbar.

turen auf. Abbildung 5.33 zeigt bei $E_i = 26,5 \text{ meV}$, $T_K = 8 \text{ K}$ und einem Einfallswinkel von 47° aufgenommene Flugzeitspektren a) einer vollen Schicht p-H₂, b) einer desorbierenden Schicht aus n-H₂ nach Schließen des Ventils nach kurzer Expositionszeit, c) einer Schicht unter $9 \cdot 10^{-8}$ mbar n-H₂ und d) ein Flugzeitspektrum nach Schließen des Gaseinlassventils nach Aufnahme des in c) gezeigten Flugzeitspektrums. Man erkennt bei Vergleich von Teilbild b) und d), dass in den Flugzeitspektren, die während der Desorption - also ohne Gasangebot - gemessen wurden, der Anteil von para-H₂ größer ist als unter Wasserstoffangebot. Im Fall d) nach etwas längerer Messzeit, in der das Flugzeitspektrum c) aufgenommen wurde, ist der Anteil von o-H₂ etwas größer

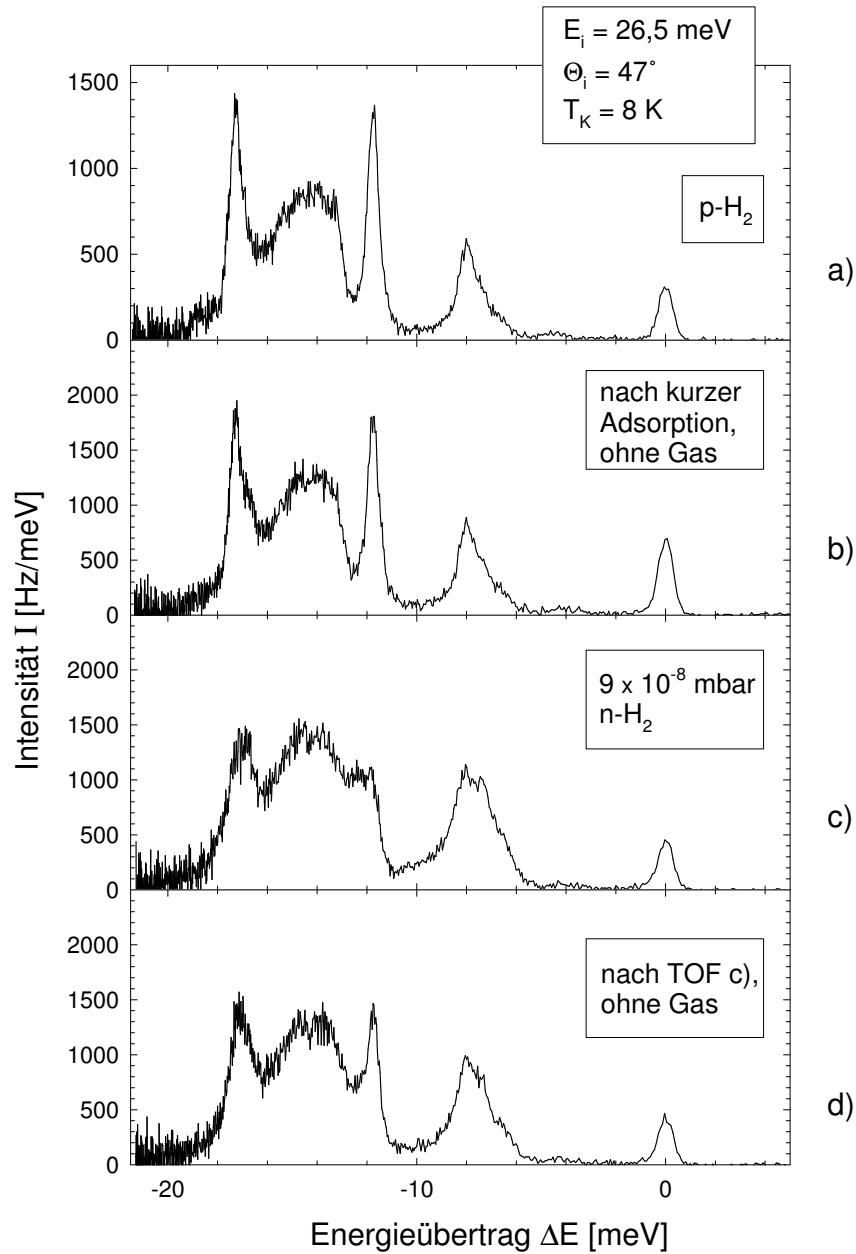


Abbildung 5.33: Flugzeitspektren a) an p-H₂/NaCl, b) nach kurzer Adsorption von n-H₂/NaCl ohne Gasangebot, c) unter ständigem Gasangebot und d) nach Spektrum c) ohne Gasangebot.

als nach kurzer Adsorption b); es liegt nahe anzunehmen, dass der ortho-Wasserstoff während der Aufnahme des vorhergehenden Flugzeitspektrums angereichert worden ist. Mit dem oben vorgestellten Modell der kinetischen Kontrolle kann jedoch nicht ohne Weiteres erklärt werden, warum in den während der Desorption einer Schicht mit deutlichem Anteil an o-H₂ aufgenommenen Flugzeitspektren hauptsächlich p-H₂ nachgewiesen wird. Diese Beobachtung könnte dahingehend interpretiert werden, dass p-H₂ trotz der geringeren Bindungsenergie langsamer von der Oberfläche desorbiert, oder, dass nicht nur die Desorption einer einmal hergestellten Schicht gemessen wird, sondern nach Schließen des Gaseinlassventils noch Austausch mit der Gasphase stattfindet; im diesem Fall wäre eine Readsorption von p-H₂ aufgrund des um den Faktor 17 größeren Haftkoeffizienten begünstigt. Ob einer dieser beiden Fälle hier vorliegt, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend beurteilt werden.

Das Verhältnis o-H₂/p-H₂ auf der Oberfläche soll hier nicht quantitativ aus den Flugzeitspektren gefolgert werden, da eine Auswertung der Intensitäten nicht einfach möglich ist: Einerseits sind die Streuquerschnitte an Wasserstoffmolekülen in Monoschichten verschiedener Zusammensetzung nicht bekannt, andererseits die Streubedingungen in einem Flugzeitspektrum aufgrund der schrägen Lage der Scankurven für Peaks mit verschiedener energetischer Position nicht vergleichbar. Darüber hinaus wurden die He-Flugzeitspektren meist in 20-30 Minuten Messzeit aufgenommen, in denen sich die Zusammensetzung durch Desorption und Readsorption geändert haben kann. Dieses betrifft besonders die Interpretation der Spektren, die nach Schließen des Ventils während der Desorption aufgenommen wurden.

Die manchmal in den Adsorptionskurven auftretende kleine zweite Stufe (siehe Abbildung 5.10) und der Verlauf der Desorptionskurven (Abbildung 5.11) sind auch nach den Flugzeitmessungen nicht eindeutig interpretierbar. Da die Stufe in Adsorptionskurven fast nur bei Dosierung von n-H₂ beobachtet wurde und p-H₂ nach den Ergebnissen aus den Flugzeitmessungen zuerst adsorbiert, vergleiche Abbildung 5.33, scheint denkbar, dass ein Austausch von p-H₂-Molekülen gegen o-H₂-Moleküle die zweite Stufe in den Adsorptionskurven verursacht. Das Verhalten bei der Desorption, siehe Abbildung 5.11 deutet darauf hin, dass eine gemischte Schicht schneller desorbiert. Da p-H₂ schwächer gebunden ist, liegt nahe anzunehmen, dass es sich um einen kinetischen Effekt handelt: Da bei Dosierung von n-H₂ drei Viertel des Restgases schlechter adsorbierende o-H₂-Moleküle sind, ist weniger Readsorption möglich und die Bedeckung nimmt schneller ab. Diese Interpretation widerspricht allerdings den von HEIDBERG zu Stunden abgeschätzten Verweilzeiten auf der Oberfläche.

Diffusion

Es wurde versucht, an Mono- und Submonoschichten von o-H₂, p-H₂ und HD eine Verbreiterung des diffus elastischen Peaks am Zonenrand aufgrund von Diffusion nachzuweisen. Bei den meisten Flugzeitmessungen bei Submonolagenbedeckung war allerdings die Bedeckung nicht haltbar, sondern stieg im Laufe der Messungen an. Liegt Diffusion vor, wird die Verbreiterung des diffus elastischen Peaks quantitativ durch Entfaltung des gemessenen Signals mit der Apparaturfunktion bestimmt. Dieser Schritt ist hier wegen relativ schlechter Qualität der Daten nicht durchgeführt worden, sondern es wurde der diffus elastische Peak am Zonenrand verglichen mit dem elastischen Peak am Ort des spekularen Reflexes. Kreuzen unter den gewählten Streubedingungen keine Phononenpeaks des Systems den elastischen Peak, entspricht seine Form der Apparaturfunktion. Es wurde keine Diffusion beobachtet, was zusammen mit den Ergebnissen für H₂/MgO in Abschnitt 5.5.4 diskutiert wird.

5.4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse zum System Wasserstoff/NaCl

Adsorptionskurven zeigen die Ausbildung einer gut geordneten, stark korrugierten Wasserstoffschicht auf der NaCl-Substratoberfläche. Auch wenn in einigen Adsorptionskurven, vor allem bei Dosierung von n-H₂, ein zusätzlicher Prozess durch eine schwache Intensitätsstufe zu sehen ist, sind keine Hinweise auf eine Adsorption von zwei in ihrer Adsorptionsenergie deutlich verschiedenen Adsorbatspezies zu finden. Daher wird angenommen, dass in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von HEIDBERG und GIRARDET bei den erreichbaren Oberflächentemperaturen nur p-H₂ oder o-H₂ im Zustand $j = 1$, $m_j = \pm 1$ adsorbiert. Die Beobachtung von EWING, dass bei 5,2 K auch o-H₂ Moleküle in $j = 1$, $m_j = 0$ adsorbiert sind, konnte bei der vorliegenden Kristalltemperatur von $T_K = 8$ K nicht reproduziert werden.

Es werden Adsorptionsenergien von 37 meV für Schichten aus p-H₂, 40 meV bei Dosierung von n-H₂ und 41 meV für HD gefunden. Die Werte für H₂ sind in guter Übereinstimmung mit den von HEIDBERG und GIRARDET ermittelten.

He-Beugungsbilder entlang der [100] und der [110] Richtung zeigen keine Überstrukturpeaks und sind in Einklang mit der von GIRARDET vorgeschlagenen (1×1) Struktur.

In Flugzeitspektren einer Schicht p-H₂/NaCl werden dispersionslose Moden bei 7, 12 und 17 meV gemessen, die durch scharfe Energieverlustpeaks charakterisiert sind, und ein breiter Energieübertrag zwischen 13 und 16 meV. Die drei erstgenannten werden durch Vergleich mit Rechnungen von GIRARDET und mit Hilfe eines semi-klassischen Modells von MANSON der Grundschiwingung der parallelen Bewegung entlang der Oberfläche und deren anharmonischen Oberschwingungen zugeordnet. Die

Grundschiwingung spaltet nach einer Kreuzung mit der NaCl-Rayleighmode auf, und ein neuer Zweig mit einer Zonenrandenergie von 8,5 meV entsteht. An den breiten Energieübertrag können drei Peaks aufgrund von Doppelanregungsprozessen angepasst werden, die die Grundschiwingung und die durch Kreuzung erhaltene Mode involvieren. Die hohen Anregungswahrscheinlichkeiten von anharmonischen Obertönen sind auf die Anharmonizität des Potentials zurückzuführen. Um einen Vergleich zum System CO/Cu(100) zu ermöglichen, wurde versucht aus den gemessenen Abständen der Niveaus im Fall von p-H₂ ein Potential zu ermitteln und dieses mit einem Potenzansatz anzupassen, es wurde aber keine gute Übereinstimmung gefunden. Die hohen Anregungswahrscheinlichkeiten für harmonische Obertöne sind nach dem Modell von MANSON auf das Massenverhältnis von getreutem und adsorbiertem Teilchen zurückzuführen.

In Flugzeitspektren an n-H₂/NaCl Schichten werden breitere Energieüberträge als bei Dosierung von p-H₂ beobachtet, die als Überlagerung von Energieverlustpeaks für p-H₂ und etwas verschoben für o-H₂ erklärt werden können. Für die Grundschiwingung von o-H₂ und die erste anharmonische Oberschiwingung erhält man durch Entfaltung mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5$ meV Modenenergien von 7,7 und 13,2 meV. Im Bereich höherer Energien kann nur spekuliert werden, weil sich dort Peaks aufgrund vieler Prozesse überlagern, und eine eindeutige Entfaltung nicht mehr möglich ist. Bei Dosierung von n-H₂ liegen gemischte Adsorbatschichten vor, die je nach dem Wasserstoffpartialdruck verschiedene Anteile von o-H₂ und p-H₂ enthalten. Außerdem haben kinetische Effekte einen großen Einfluss auf die Adsorption.

Für die Schichten HD/NaCl und D₂/NaCl wurden Zuordnungen der Moden durch Skalierung mit der Masse des Adsorbatmoleküls vorgenommen.

Diffusion konnte weder bei Mono- noch bei Submonolagenbedeckung nachgewiesen werden.

5.5 Wasserstoff/MgO

5.5.1 Adsorptionsverhalten und Struktur

Am System Wasserstoff/MgO wurden erst Messungen entlang der [100] Richtung, später Messungen entlang der [110] Richtung durchgeführt. Daher werden in diesem Abschnitt die Ergebnisse, die sich aus Adsorptionskurven und He-Winkelverteilungen ableiten lassen, in dieser Reihenfolge vorgestellt. In den Systemen n-H₂, p-H₂, HD und D₂ auf MgO wurde qualitativ jeweils dasselbe Adsorptionsverhalten gefunden, allerdings bei etwas unterschiedlichen Partialdrücken, was auf Unterschiede in den Adsorptionsenergien im Bereich von 1-2 meV hindeutet. Daher soll in diesem Abschnitt nur das System n-H₂/MgO beschrieben werden, für das die meisten Daten vorliegen.

Das obere Teilbild a) der Abbildung 5.34 zeigt den zeitlichen Verlauf der spekularen Intensität während der Adsorption von Wasserstoff auf MgO bei einer Kristalltemperatur von $T_K = 12 \text{ K}$ ⁴ gemessen mit einem Einfallswellenvektor von $k_i = 6,0 \text{ \AA}^{-1}$ entlang der [100] Richtung. Bei einem Wasserstoffdruck von $5,2 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ wird nach einem Abfall der Intensität um 89 % zunächst ein schwaches Minimum durchlaufen, dann bleibt die Intensität konstant. Weitere Druckerhöhung führt wieder zu einer Erhöhung der Intensität um etwa 3-4 % bezogen auf den Anfangswert. Der Bereich zwischen $5,2 \cdot 10^{-7}$ und $4,3 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ ist wegen Schwankungen des Wasserstoffpartialdrucks nicht gezeigt, bis zu einem Wasserstoffdruck von $9,5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ wird fast keine weitere Änderung mehr beobachtet. Die Form der Adsorptionskurven ist bei Messungen mit verschiedenen Einfallswellenvektoren im Rahmen der Messgenauigkeit gleich, was auf einen geringen Einfluss einer sich ändernden Korrugation und einem überwiegendem Einfluss der sich ändernden Reflektivität aufgrund von besserer oder schlechterer Ordnung der Oberfläche und unterschiedlichen Debyetemperaturen schließen lässt.

Das untere Teilbild zeigt Ausschnitte aus Winkelverteilungen entlang [100] vom spekularen Reflex bis zum (-1,-1)-Beugungspeak bei verschiedenen Wasserstoffdrücken. Weitere vollständige Winkelverteilungen zeigen, dass die Strukturen jeweils symmetrisch auf beiden Seiten des spekularen Peaks und bei verschiedenen Einfallsenergien beim gleichen Parallelimpulsübertrag auftreten, womit sie elastischen Beugungsreflexen zugeordnet werden können. Die Winkelverteilung des sauberen MgO zeigt einen kleinen, scharfen halbzahligen Überstrukturpeak des MgO, der bei einigen Spaltungen

⁴Eine Extrapolation des in [157] für den Druckbereich von 4×10^{-2} bis $3 \times 10^{-4} \text{ mbar}$ angegebenen (p,T)-Phasendiagramms legt nahe, dass die tatsächlichen Temperaturen etwa 1-3 K niedriger waren als die hier ermittelten. Weil aber ein Fehler in der Druckmessung nicht ausgeschlossen und der durch Extrapolation entstandene Fehler nicht abgeschätzt werden kann, werden in dieser Arbeit die im Heliumstreuexperiment ermittelten Temperaturen angegeben.

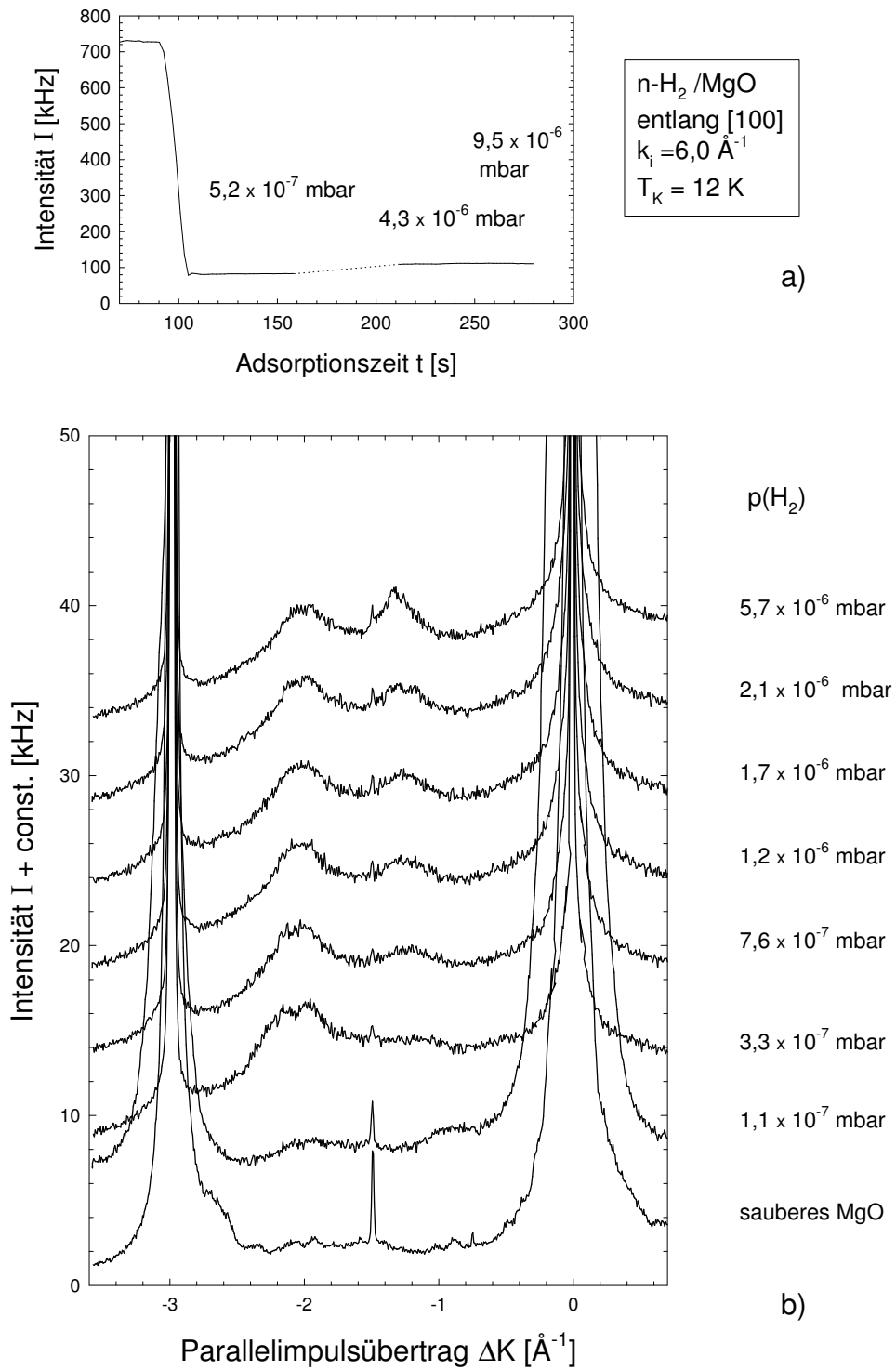


Abbildung 5.34: Adsorptionskurve a) und Serie von Winkelverteilungen b) des Adsorbates n-H₂/MgO entlang der [100] Richtung.

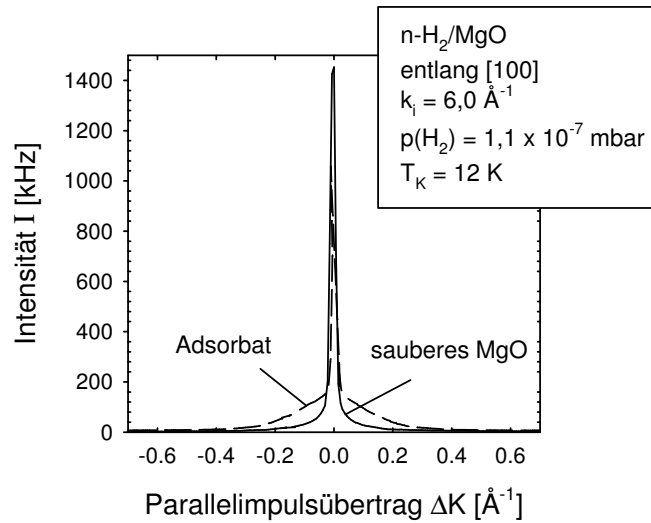


Abbildung 5.35: Vergleich der Form des spekularen Peaks der sauberen Oberfläche und während der Adsorption von n-H₂.

auf Domänen der Oberfläche zu sehen ist [122]. Diese Rekonstruktion ändert allerdings die relativen Intensitäten der Beugungspeaks und das Aussehen der Flugzeitspektren der sauberen Oberfläche nicht, sodass angenommen wird, dass diese Rekonstruktion die Eigenschaften des MgO als Substrat für die Adsorption ebenfalls nicht beeinflusst. Es soll allerdings darauf hingewiesen werden, dass der halbzahlige Peak über den gesamten gezeigten Bedeckungsbereich schwach sichtbar bleibt. Bei beginnender Adsorption ist der Fuß von Beugungspeak und spekularem Peak verbreitert, es zeigen sich aber auch schon Strukturen im Untergrund. Abbildung 5.35 vergleicht die Form des spekularen Peaks der ersten und zweiten Winkelverteilung aus Abb. 5.34. Beim System H₂/NaCl wurde die Verbreiterung des gesamten spekularen Peaks als ein Zeichen für die Streuung von Inseln mit Größen, die kleiner als die Kohärenzlänge der Apparatur sind, interpretiert. Im Fall von H₂/MgO ist die Interpretation nicht so eindeutig, weil auf dem verbreiterten Fuß des spekularen Peaks ein scharfer Peak beobachtet wird. Es kann sich um die Streuung von Bereichen sauberer Fläche und anderen Bereichen mit kleinen Inseln handeln, aus der ein scharfer und ein breiter spekulärer Peak resultieren. Eine andere Möglichkeit ist das Vorliegen von Punktdefekten oder einer flüssigen Phase, die zu einer breiten Komponente des spekularen Peaks führen. Da aber die Winkelverteilungen schon Strukturen aufgrund elastischer Beugung zeigen, in den Adsorptionskurven kein deutliches Minimum aufgrund maximaler Unordnung durch statistisch verteilte einzelne Moleküle zu erkennen ist und die

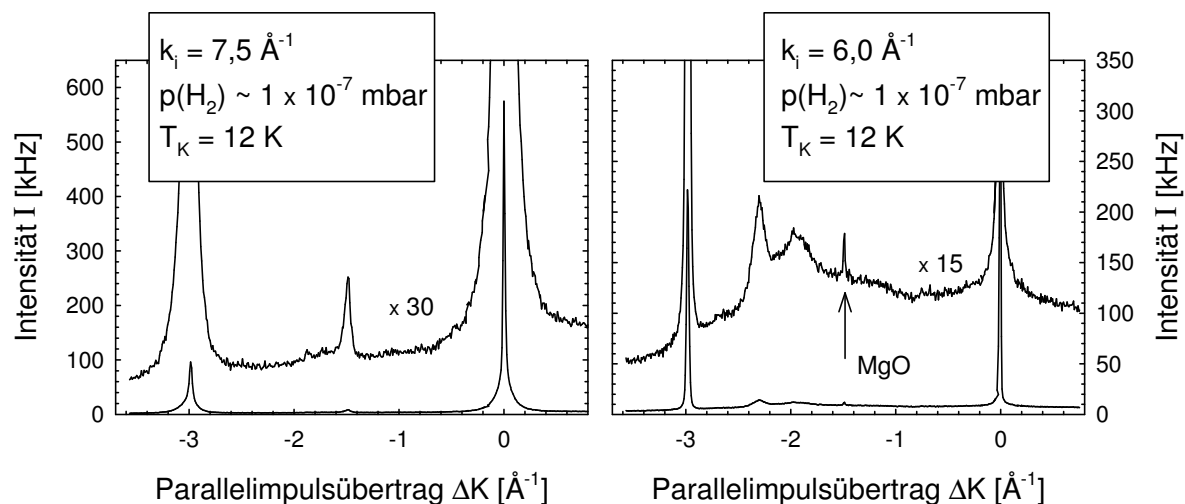


Abbildung 5.36: He-Winkelverteilungen an instabilen Adsorbatphasen.

breite Komponente der Beugungspeaks bei Vergrößerung der Bedeckung verschwindet, ist die erste Interpretation wahrscheinlicher, die auf dem Vorliegen von Bereichen mit Inseln und Bereichen sauberer Substratoberfläche basiert.

In den nächsten Winkelverteilungen ist ein Doppelmaximum nahe der $(-\frac{3}{4}, -\frac{3}{4})$ -Position zu sehen, in den darauf folgenden erscheinen zwei breite Maxima, die sich über die $(-\frac{2}{5}, -\frac{2}{5})$ - und $(-\frac{3}{5}, -\frac{3}{5})$ -Positionen hinaus verschieben, bis bei $p(\text{H}_2) = 5,7 \cdot 10^{-6}$ mbar die Struktur bei $1,25 \text{ \AA}^{-1}$ herauswächst. Abbildung 5.36 zeigt zwei Winkelverteilungen mit instabilen Strukturen, die im Bereich vor dem Minimum der Adsorptionskurve durchlaufen werden und in der in Abb. 5.34 gezeigten Serie nicht stabilisiert werden konnten. Bei kleineren Bedeckungen ist zunächst ein relativ scharfer halbzahliger Peak zu sehen, dann ein Reflex auf $(-\frac{3}{4}, -\frac{3}{4})$ -Position, der ebenfalls in der Winkelverteilung bei $3,3 \cdot 10^{-7}$ mbar Wasserstoffpartialdruck in Abbildung 5.34 im Doppelpeak noch enthalten ist.

Abbildung 5.37 zeigt eine Serie von Winkelverteilungen, die bei einer Kristalltemperatur von etwa $T_K = 13 \text{ K}$, Wasserstoffpartialdrücken von $2,2 \cdot 10^{-7}$ mbar bis $2,2 \cdot 10^{-6}$ mbar und einem Einfallswellenvektor von $k_i = 6,0 \text{ \AA}^{-1}$ entlang der $[100]$ Richtung auf einem anderen Kristall aufgenommen wurden. Die Winkelverteilung bei $p(\text{H}_2) = 4,3 \cdot 10^{-7}$ mbar zeigt dieselbe Struktur wie die bei $7,6 \cdot 10^{-7}$ mbar in Bild 5.34, bei Druckerhöhung findet eine weitere kontinuierliche Änderung der Positionen der Zwischenmaxima statt, eine Sättigung tritt ein, wobei ein Doppelpeak bei $2,0/2,2 \text{ \AA}^{-1}$ erscheint. Durch Aufnahme einer Serie unter konstantem Partialdruck und Erhöhung der Kristalltemperatur, die dieselben Strukturen zeigt, wurde bestätigt, dass es sich

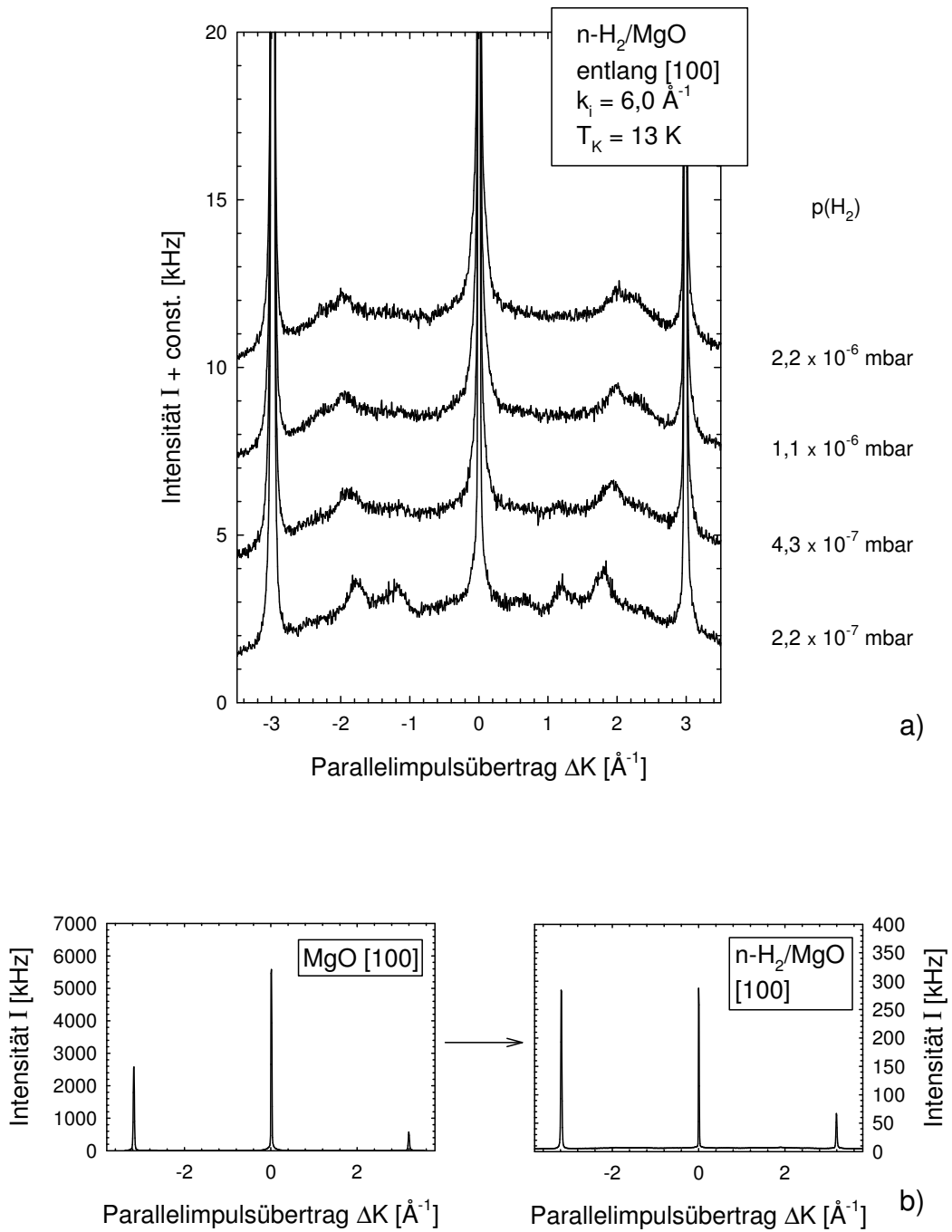


Abbildung 5.37: a) Druckabhängigkeit der Winkelverteilungen an Adsorbaten auf einem etwa 13 K warmen Kristall. b) Winkelverteilungen des sauberen MgO und des Adsorbates.

jeweils um eine Änderung der Bedeckung handelt. Ein Vergleich mit den isothermen Serien ist möglich, da bei Messungen im Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht eine Erniedrigung der Kristalltemperatur bei konstantem Partialdruck einer Erhöhung des Partialdrucks bei konstanter Temperatur entspricht. Bei geringen Bedeckungen unterscheiden sich die Winkelverteilungen an beiden Kristallen. Der Peak bei $2,2 \text{ \AA}^{-1}$, der in Abbildung 5.34 in der Winkelverteilung beim Wasserstoffpartialdruck von $3,3 \cdot 10^{-7}$ mbar als ein Teil eines Doppelpeaks zu sehen ist, wurde auf dem anderen Kristall nicht beobachtet, dort allerdings ein Doppelpeak bei $1,3$ und $1,9 \text{ \AA}^{-1}$. Als Unsicherheit bleibt bestehen, dass die Kristalltemperaturen bei den Experimenten entlang der $[100]$ Richtung wesentlich von der Klammerung des Kristalls an den alten Probenhalter abhängen, die angegebenen Werte also eine von Experiment zu Experiment unterschiedliche geschätzte Temperaturdifferenz zwischen Probenhalter und Probe enthalten. Auch die Druckmessung kann einen bei verschiedenen Experimenten verschiedenen, nicht kalibrierbaren Fehler aufweisen. Der untere Teil der Abb. 5.37 zeigt eine Winkelverteilung der sauberen Fläche und des Adsorbates, die die Änderungen der relativen Intensitäten um etwa einen Faktor 2 zeigen.

Adsorptionskurven entlang der $[110]$ Richtung zeigen ein etwas ausgeprägteres Minimum aber qualitativ denselben Verlauf. Es wird daher nur auf die in Abbildung 5.52 im Abschnitt über die Adsorption der zweiten Lage gezeigte verwiesen.

Abbildung 5.38 zeigt eine Serie von Winkelverteilungen entlang der $[110]$ Richtung gemessen bei $T_K = 9 \text{ K}$, $k_i = 6,0 \text{ \AA}^{-1}$ unter den angegebenen Wasserstoffpartialdrücken von 0 mbar bis $5,8 \cdot 10^{-6}$ mbar. Der verwendete Kristall hatte drei Facetten, mit Verkippungswinkeln von $0,5^\circ$ und $0,6^\circ$ zueinander, sodass selbst die saubere Oberfläche deutlich verbreiterte Peaks mit drei Maxima und geringe Gesamtintensitäten zeigte, weswegen eine Interpretation der absoluten Intensitäten und Breiten der Peaks erschwert ist. Der erste deutliche Überstrukturpeak erscheint bei einem Wasserstoffpartialdruck von $3,3 \cdot 10^{-7}$ mbar genau auf halbzahlgiger Position. Bei Druckerhöhung findet eine Verschiebung zur $(\pm \frac{2}{3}, \pm \frac{2}{3})$ - Position statt und ab $1,7 \cdot 10^{-6}$ mbar sind auch $(\pm \frac{1}{3}, \pm \frac{1}{3})$ - Reflexe zu erkennen, die in der nächsten Winkelverteilung noch deutlicher werden. Bei einem Wasserstoffpartialdruck von $5,8 \cdot 10^{-6}$ mbar ist bei den verwendeten Einfallenergien kein Reflex mehr zu erkennen, sondern nur noch erhöhter Untergrund. Wie im nächsten Abschnitt näher diskutiert wird, wird diese Bedeckung der zweiten Lage H_2/MgO zugeordnet.

Für dieses System lieferte ein Versuch, Adsorptionsenergien aus den Druck- und Temperaturbedingungen der Adsorption im Gleichgewicht zu bestimmen, keine eindeutigen Ergebnisse. Die Adsorptionsenergien sind etwas kleiner als im System Wasserstoff/NaCl, nämlich für n- H_2 zwischen 20 und 27 meV. Für die anderen Isotopomere steigen sie in der Reihenfolge $\text{p-H}_2 \leq \text{o-H}_2 < \text{HD} < \text{D}_2$ an.

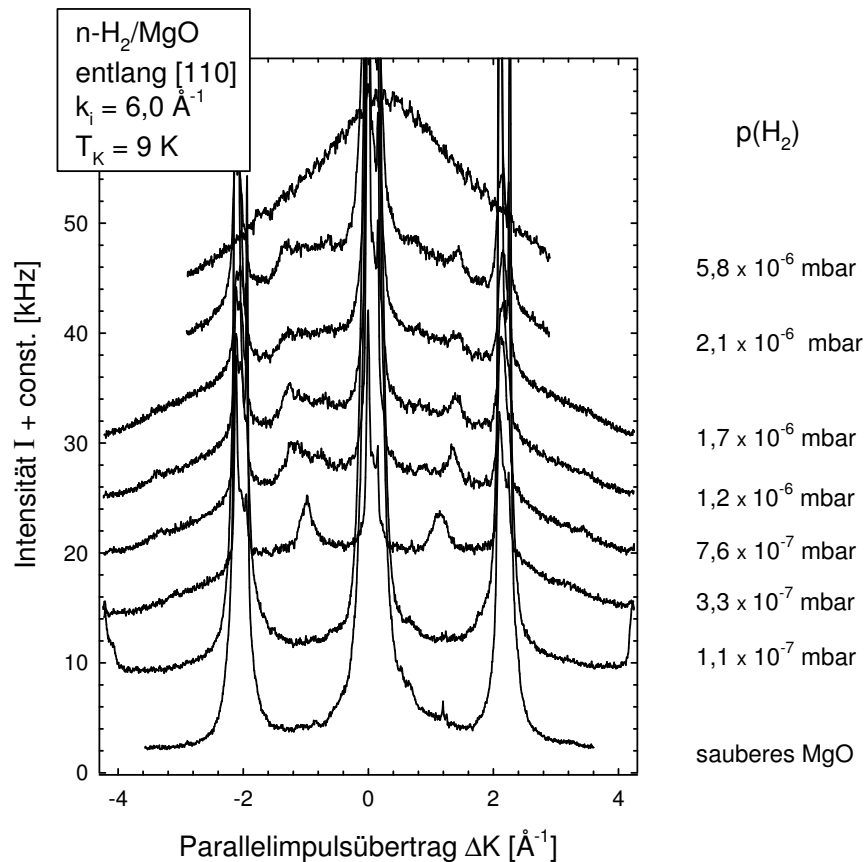


Abbildung 5.38: He-Winkelverteilungen an Schichten aus n-H₂ entlang der [110] Richtung.

Zuordnung der Strukturen

Aus Messungen mit Neutronenstreuung ist in der Literatur für die Systeme Wasserstoff/MgO mit wachsender Bedeckung eine Abfolge von $c(2 \times n)$ Strukturen, wobei n gerade ist, vorgeschlagen [158, 156]. Die Messungen dieser Arbeit können in dieses Modell folgendermaßen eingeordnet werden: Auf dem 12 K warmen, in [100] Richtung orientierten Kristall, auf dem die Serien aus den Abbn. 5.34 und 5.36 gemessen wurden, ist eine Adsorption bis zu etwas größeren Bedeckungen als diejenigen, die der $c(4 \times 2)$ Struktur entsprechen, aber nicht bis zur $c(6 \times 2)$ Struktur, die einen halbzahligen Peak in [100] Richtung hätte, möglich. Die instabile Phase, von der der scharfe, halbzahlige Peak im oberen Teilbild von Abb. 5.36 herrührt, besitzt $c(2 \times 2)$ Symmetrie und die breiten Maxima auf $(-\frac{2}{5}, -\frac{2}{5})$ - und $(-\frac{3}{5}, -\frac{3}{5})$ -Positionen sind die zunächst

aus den [310] und [510] Richtungen überlappenden Peaks der $c(2 \times 4)$ Struktur, die in [100] Richtung keinen Überstruktureflex zeigt. Die Peaks werden etwa 0,3 bis 0,4 \AA^{-1} neben ihrem Maximum gemessen. Ihre weitere Verschiebung kann noch keiner strukturellen Eigenschaft zugeordnet werden. Es ist möglich, dass auf verschiedenen Kristallen ein etwas unterschiedliches Verhalten der Beugungspeaks entweder aufgrund einer unterschiedlichen Domänenverteilung oder der unterschiedlich genauen Justierung beider Kristalle zu beobachten ist. Ein Gaußpeak von 20-140 kHz in den nicht-Hochsymmetrierichtungen im Vergleich zum (-1,-1) Peak von 170 kHz, hätte in [100] Richtung noch eine Intensität von 2 kHz, wenn er eine Breite von 0,35 bis 0,26 \AA^{-1} hätte, was etwa 13 - 18 mal breiter als der (-1,-1) Peak wäre. Bei dieser Abschätzung wurde nicht berücksichtigt, dass die Peakform im Bereich des Fußes meist breiter als ein Gaußpeak ist. Der Versuch, die Beiträge der einzelnen Facetten zum halbzahligen Reflex der $c(2 \times 4)$ Struktur entlang der [110] Richtung anzupassen, zeigt, dass die halbzahligen Beugungspeaks deutlich breiter als die $(\pm 1,0)$ Reflexe sind, und der Beitrag jeder Facette eine Breite von ungefähr 0,2 \AA^{-1} hat, was die Zuordnung der Winkelverteilungen aus Abbildung 5.34 zur $c(4 \times 2)$ Struktur stützt.

Auf dem 9 K kalten, in [110] Richtung orientierten Kristall (Abb. 5.38) wird der gesamte Monolagenbereich durchlaufen. Der halbzahlige Peak entspricht dem Beugungsbild einer $c(4 \times 2)$, die drittelzahligen Peaks dem einer $c(6 \times 2)$ Struktur. Weitere Phasen wurden nicht beobachtet. Die hier vorgestellten Messungen zeigen, dass kontinuierliche Übergänge zwischen den einzelnen Phasen stattfinden, da die Beugungspeaks kontinuierlich ihre Position in ΔK ändern. Im Bereich kleiner Bedeckungen soll zusätzlich eine Zwischenphase vorgeschlagen werden, von der der Beugungsreflex auf $(-\frac{3}{4}, -\frac{3}{4})$ -Position herrühren könnte. Über die Anzahl von Wasserstoffmolekülen pro Einheitszelle kann aus den Experimenten keine Aussage getroffen werden. Abbildung 5.39 zeigt aufbauend auf den Vorschlägen von DEGENHARDT ET AL. [158] Strukturbilder für alle hier diskutierten Phasen. Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffmoleküle nicht maßstabsgerecht und als Kreise gezeichnet.

Ein weiteres Argument für die Zuordnung ist, dass die Adsorptionskurve wie oben erwähnt, für beide Symmetrierichtungen und verschiedene Einfallswellenvektoren dieselbe Form hatte, sodass dieselben Phase an derselben Stelle dieser Kurve zu erwarten sind. Bei den in Abbildung 5.34 gezeigten Serien war nur ein kleinerer Intensitätsanstieg nach dem Minimum zu beobachten. Auf dem kälteren in [110] Richtung orientierten Kristall fand weitere Adsorption mit einem weiteren Anstieg der Intensität statt. Die Position auf der Adsorptionskurve wurde für die Flugzeitmessungen zur relativen Kalibration der Bedeckung verwendet. Unter der Annahme, dass die energetische Lage der Flugzeitpeaks von der Azimutrichtung unabhängig ist, bestätigt sie die Zuordnung der gemessenen Phasen, wie im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

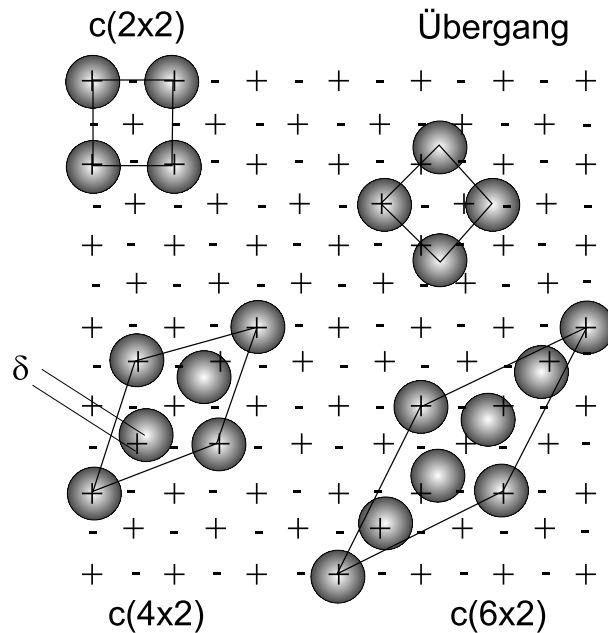


Abbildung 5.39: Strukturvorschläge für das System H₂/MgO, δ bezeichnet eine Verschiebung H₂-Moleküle in der Mitte der Zelle auf die äußeren zu, die in Abschnitt 5 besprochen wird.

Eikonalrechnungen für die c(4x2)-Struktur

Im System Wasserstoff auf Graphit [177, 178, 179] wurde eine laterale Verschiebung jedes zweiten H₂-Moleküle entlang der längeren Kante der Elementarzelle gefunden. Um für eine Zusammenarbeit mit BRUCH beurteilen zu können, inwieweit sich die Systeme ähnlich verhalten, wurden Eikonalrechnungen für die Winkelverteilungen entlang der [110] Richtung durchgeführt. Die MgO-Oberfläche wurde mit einer Korrugationsfunktion analog zu Gleichung 2.51 beschrieben und eine numerisch erzeugte Korrugation der Wasserstoffschicht addiert. Für letztere wurde betrachtet, welchen Abstand eine harte Kugel mit dem Radius des Heliumatoms zur Oberfläche hat, wenn sie über eine Schicht von harten Kugeln mit dem van-der-Waals-Radius eines Wasserstoffmoleküls rollt. Die Modulation der Abstände von Wasserstoffmolekülen entlang der langen Kante der Elementarzelle wurde ausgedrückt als eine symmetrische Verschiebung jedes zweiten Moleküls um einen Wert δ , wie sie schematisch Abbildung 5.39 eingezeichnet ist. Dabei behalten die Moleküle direkt über einem Kation, an den Ecken der gezeichneten Elementarzelle, ihre Position bei und die benachbarten Moleküle auf ungünstigeren Adsorptionsplätzen werden etwas in deren Richtung verschoben, womit sie sich einem Adsorptionsplatz über einem Kation nähern.

Trotz der Tatsache, dass nur zwei Winkelverteilungen vorhanden waren, für deren relative Intensitäten wegen der Facettierung der Oberfläche eine Ungenauigkeit von etwa 20 % auftrat, und angenommen werden musste, dass die um 90° gegeneinander gedrehten Domänen in gleichen Anteilen vorlagen, kann man aus den Eikonalrechnungen folgende Ergebnisse ableiten:

★ Eine Vernachlässigung der Korrugation des MgO führte zu wesentlich schlechterer Übereinstimmung. Schon die Positionen der Wasserstoffatome unterliegen damit einer Höhenmodulation.

★ Die Korrugationsamplitude des MgO wurde als freier Parameter eingesetzt und man findet, dass sie mit $\xi = 0,22 - 0,28 \text{ \AA}$ größer als im Fall von Heliumstreuung an MgO ist ($0,14 \text{ \AA}$). Dieses Ergebnis spiegelt die in Kapitel 4 diskutierte Eigenschaft des Wasserstoff-Oberflächen-Wechselwirkungspotentials wider, dass die effektive Korrugation für Wasserstoff meist größer als für Helium ist und sich für Moleküle in verschiedenen Rotationszuständen unterscheidet. Aus einem Vergleich mit dem System $n\text{-H}_2/\text{NaCl}$ ist anzunehmen, dass im Wesentlichen $o\text{-H}_2$ im Zustand $j = 1$, $m_j = \pm 1$ adsorbiert ist, also die Spezies, für die die Korrugation am größten ist. Im Rahmen der Eikonalrechnungen in Kapitel 4 wurde für diese Spezies eine Korrugationsamplitude von $0,26 \text{ \AA} < \xi < 0,30 \text{ \AA}$ ermittelt, was ungefähr mit den hier gefundenen Werten übereinstimmt.

★ Verschiebungen von δ zwischen 0 und $0,1 \text{ \AA}$ sind möglich und haben einen ähnlichen Einfluss auf die Ergebnisse wie eine Variation der MgO-Korrugationsamplitude um 10-20 %. Daher kann ein Wert für die Verschiebung δ nicht eindeutig bestimmt werden, eine größere Verschiebung, etwa von $0,2 \text{ \AA}$, ist allerdings unwahrscheinlich.

5.5.2 Dynamik

Wie schon im vorhergehenden Abschnitt sollen hier die Messungen in der Reihenfolge vorgestellt werden, in der sie durchgeführt wurden, also zunächst entlang $[100]$ und ausführlicher für das Adsorbat $n\text{-H}_2$. Am Ende des Abschnitts werden die Adsorbate $n\text{-H}_2/$, $p\text{-H}_2/$, $\text{HD}/$ und D_2/MgO verglichen. Anschließend werden die Flugzeitmessungen entlang der $[110]$ Richtung vorgestellt und vergleichend diskutiert.

Flugzeitmessungen entlang der $[100]$ Richtung

Abbildung 5.40 zeigt ein Flugzeitspektrum für ein $n\text{-H}_2$ -Adsorbat gemessen entlang der $[100]$ Richtung unter einem Wasserstoffpartialdruck von $1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar, bei einer Kristalltemperatur von $T_K = 12 \text{ K}$, einem Einfallswinkel von 43° und einer Einfallenergie von $28,8 \text{ meV}$. Gemäß der oben beschriebenen Zuordnung der Adsorbatstrukturen entspricht die Bedeckung etwa der einer $c(4 \times 2)$ Phase. In allen gemessenen Flugzeitspek-

tren beobachtet man einen breiten Untergrund auf der Anregungsseite und einen daraufliegenden etwa 3 meV breiten Peak, in einigen anderen Spektren ist ein schwaches Maximum bei etwa doppelter Energie zu erkennen und manchmal eine unaufgelöste Aufspaltung des Hauptpeaks zu vermuten. Messungen bei anderen Einfallenergien lieferten weniger gut aufgelöste Spektren, bei kleineren Einfallenergien verschiebt sich das Maximum des Untergrundes zu kleineren Energien, sodass der Hauptpeak schlechter zu erkennen ist. Bei größeren Einfallenergien nimmt zunächst die Intensität des Untergrundes auf Kosten des Hauptpeaks zu, bei weiterer Erhöhung der Einfallenergie wird die Messung durch He-strahlinduzierte Desorption gestört. Abbildung 5.41 zeigt die Partialdruckabhängigkeit der Flugzeitspektren gemessen auf demselben 12 K kalten Kristall, auf dem die Serie von Winkelverteilungen aus Abb. 5.34 aufgenommen wurde. Die Bedeckung der Oberfläche ändert sich also zwischen einer etwas größeren Belegung als die der $c(2 \times 2)$ -Phase bis zur der $c(2 \times 4)$ -Phase. Das Maximum des Hauptpeaks verschiebt sich mit steigender Bedeckung kontinuierlich um 0,5 - 1 meV zu kleineren Energien. Außerdem erscheint er bei kleineren Bedeckungen weniger intensiv und asymmetrischer, allerdings ist zu beachten, dass Hauptpeak und Untergrund bei verschiedenen Bedeckungen (Partialdrücken) verschiedene Intensitätsverhältnisse

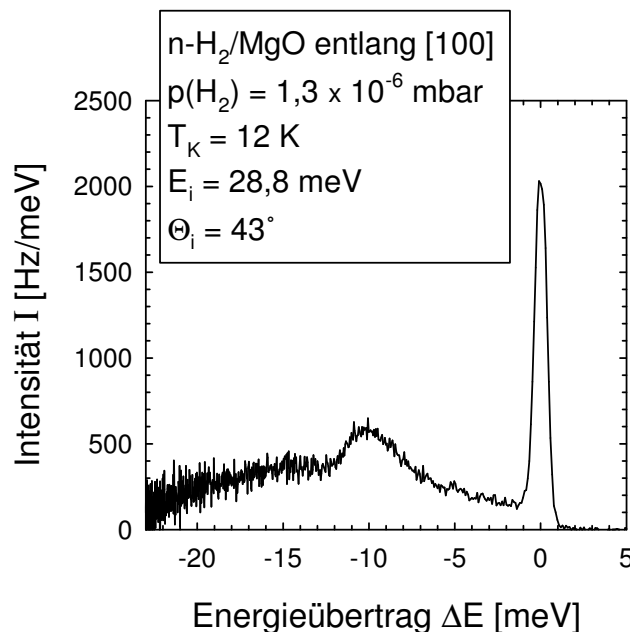


Abbildung 5.40: In ein Energieübertragungsspektrum konvertiertes He-Flugzeitspektrum einer Monolage $n\text{-H}_2/\text{MgO}$ entlang der $[100]$ Richtung.

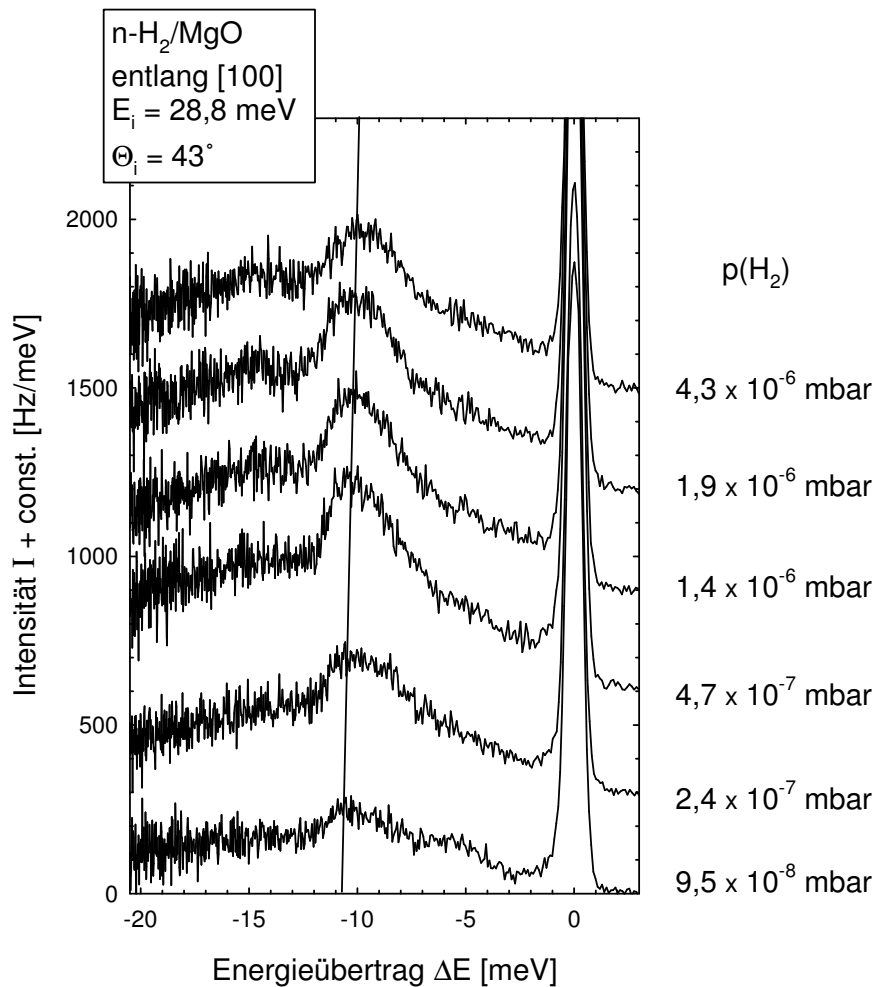


Abbildung 5.41: Bedeckungsabhängigkeit der Flugzeitspektren an n-H₂/MgO entlang der [100] Richtung.

und Energieüberträge haben, sodass in deren Überlagerung unterschiedliche Formen vorgetäuscht werden.

Abbildung 5.42 zeigt vollständige, mit einer Einfallenergie von 28,8 meV bei Partialdrücken von $3,3 \cdot 10^{-7}$ (a) und $1,4 \cdot 10^{-6}$ mbar n-H₂ (b) gemessene Dispersionskurven im entfalteten und gefalteten Zonenschema. Die durchgezogenen Linien liegen auf der Rayleighmode des Substrats. Die Adsorbatmode ist in beiden Fällen dispersionslos, wird aber zum Zonenrand hin undeutlicher.

Die Flugzeitspektren der anderen Isotopomere besitzen dieselbe Struktur, wie in einem Vergleich von Flugzeitspektren bei derselben Bedeckung verschiedener Isotopo-

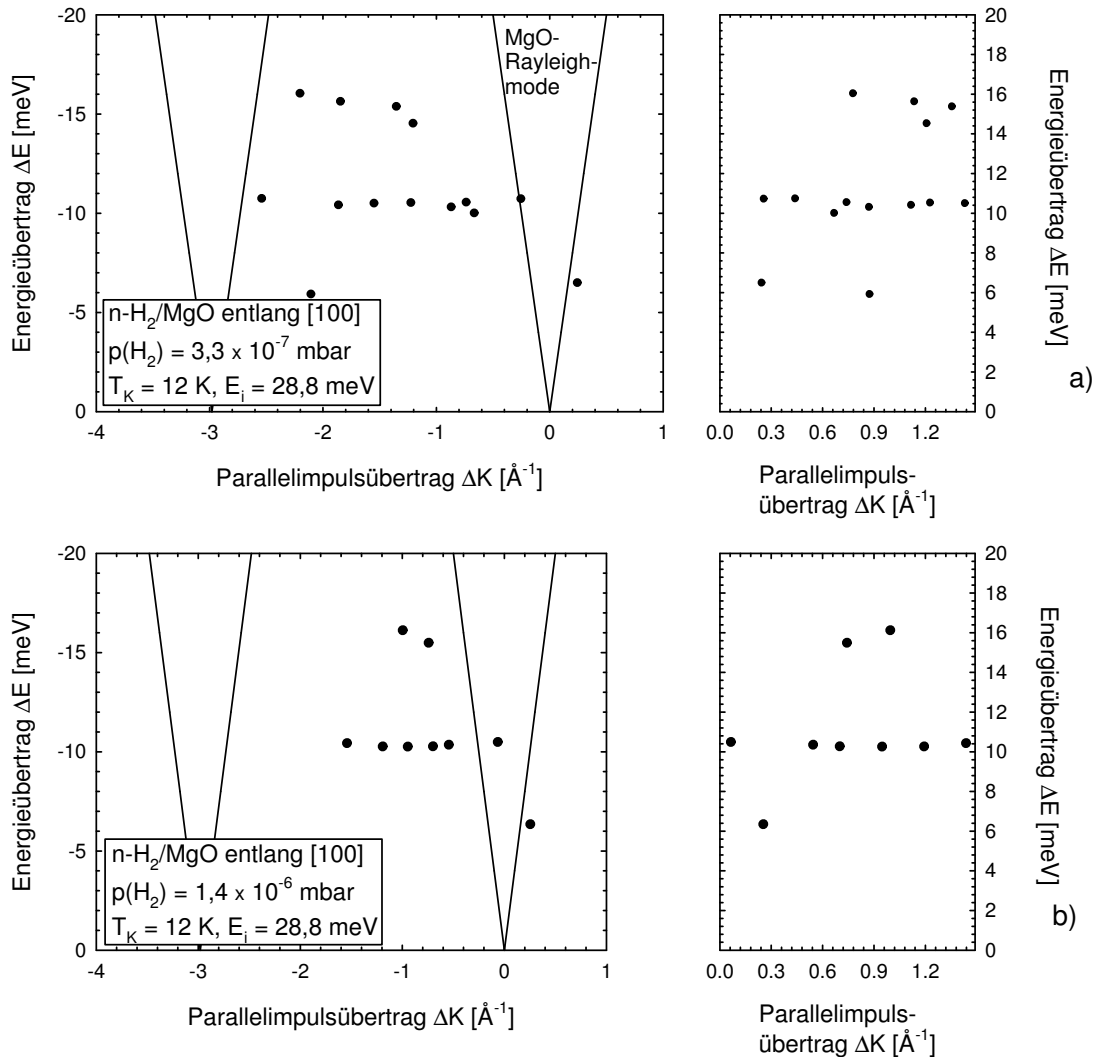


Abbildung 5.42: Dispersionskurven des Adsorbates n-H₂/MgO entlang der [100] Richtung bei verschiedenen Bedeckungen.

mere bei einem Einfallswinkel von $\Theta_i = 43^\circ$ in Abbildung 5.43 zu sehen ist. Das größere Rauschen ist im Fall von D₂ aber auch dem nicht ganz isotopenreinen HD auf größeren Untergrund auf Masse 4 im Detektor zurückzuführen, siehe Abschnitt 4. Tabelle 5.3 fasst die Positionen der Maxima des Hauptpeaks im gemessenen Bedeckungsbereich zusammen.

Bei Verwendung des Adsorbens p-H₂ war es möglich, die c(2×2) Struktur etwas länger zu stabilisieren und ein Flugzeitspektrum aufzunehmen, während diese Phase langsam durchlaufen wurde. Abbildung 5.44 zeigt ein Flugzeitspektrum sowie Win-

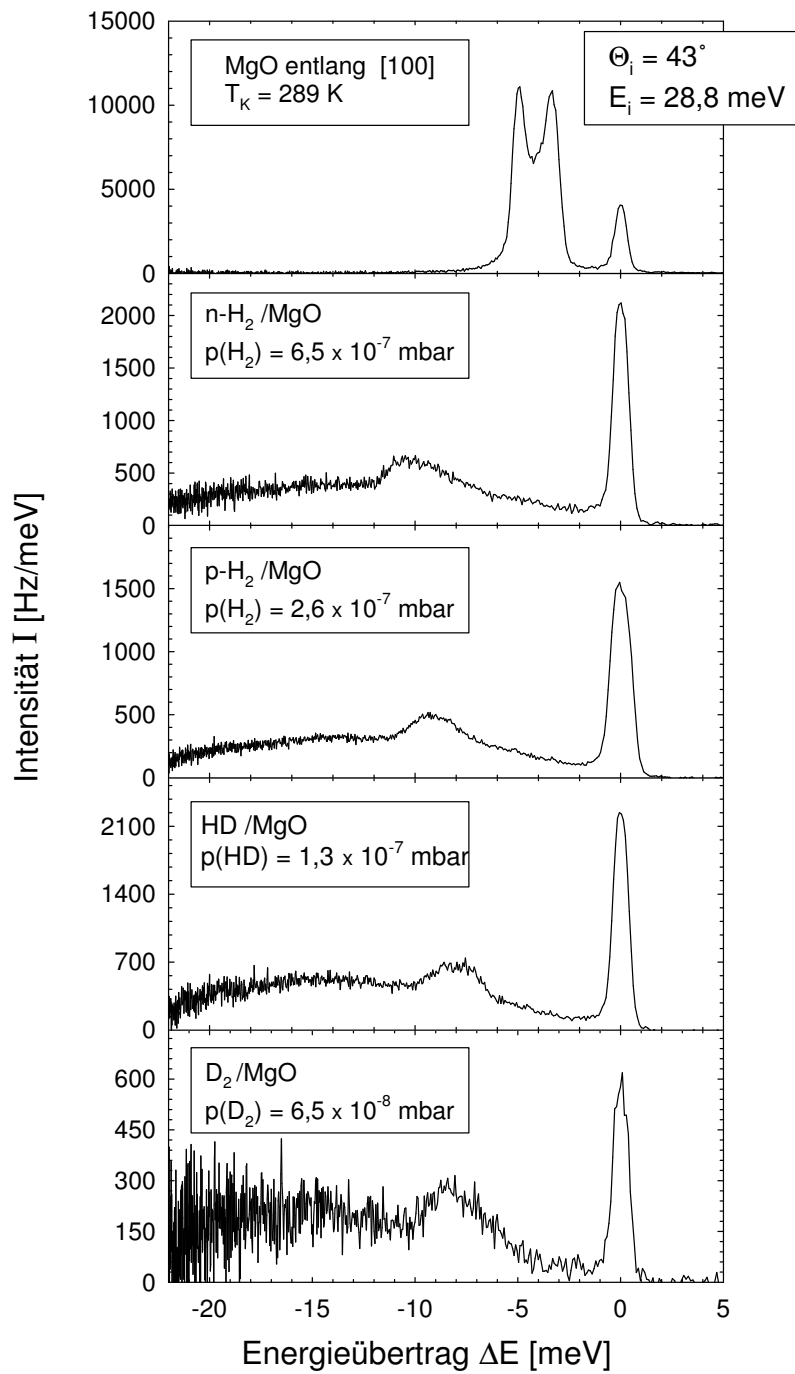


Abbildung 5.43: Vergleich von He-Flugzeitspektren an Schichten aus den verschiedenen Wasserstoffisotopen auf MgO gemessen entlang der [100] Richtung.

Spezies	Peaklage niedrige Bedeckung [meV]	Peaklage hohe Bedeckung [meV]
n-H ₂	10,6	9,9
p-H ₂	9,8	9,0
HD	7,9	8,1
D ₂	8,8	8,2

Tabelle 5.3: Die energetische Lage des intensivsten Peaks der Flugzeitspektren der Adsorbate verschiedener Wasserstoffspezies im messbaren Bedeckungsbereich. Zwischen der Lage bei hoher und niedriger Bedeckung wird eine kontinuierliche Verschiebung des Peaks beobachtet.

kelverteilungen davor und danach. An der Breite der Beugungspeaks ist zu erkennen, dass es sich um eine wesentlich schlechter geordnete Phase handelt als die in Abb. 5.36 gezeigte. Im Flugzeitspektrum sind sehr undeutlich drei Energieüberträge bei 5,5 meV, 7,1 meV und 8,4 meV zu erkennen, die in den dichteren Phasen nicht mehr gefunden werden.

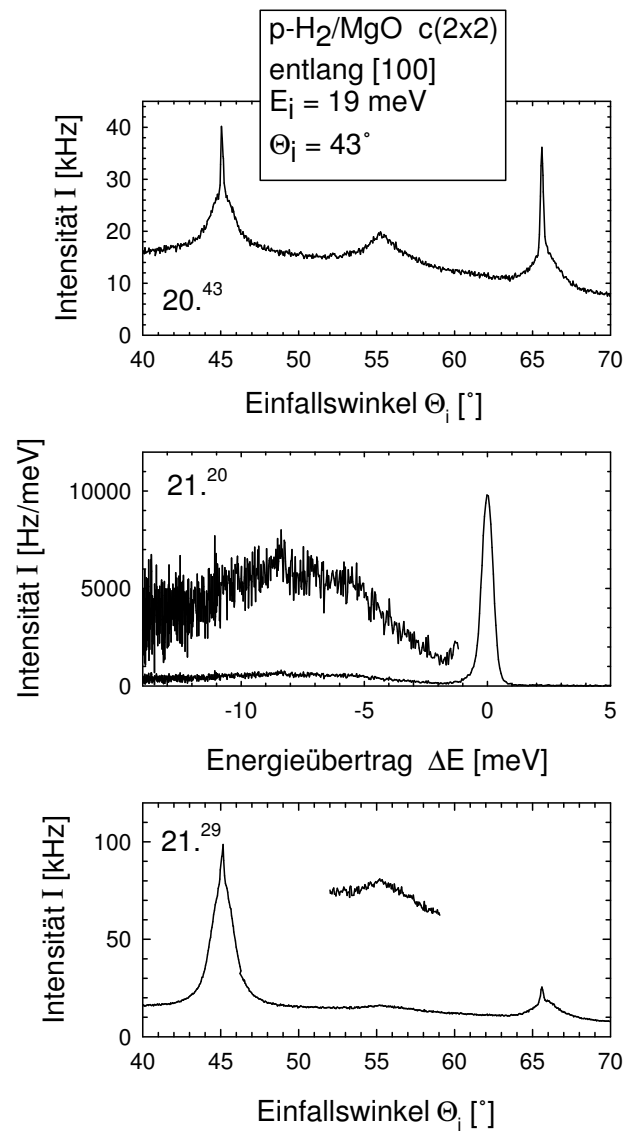


Abbildung 5.44: He-Winkelverteilungen und ein He-Flugzeitspektrum der $c(2 \times 2)$ Phase des Adsorbats p-H₂/MgO.

Flugzeitmessungen entlang der [110] Richtung

In der [110] Richtung wurden Flugzeitspektren der $c(4 \times 2)$ und der $c(6 \times 2)$ Phase des Adsorbats $n\text{-H}_2/\text{MgO}$ aufgenommen. In Abbildung 5.45 sind zwei Spektren der $c(4 \times 2)$ Phase gezeigt, die bei einer Einfallenergie von 28,8 meV und Einfallswinkeln von 40° und 42° gemessen wurden. Wie in der [100] Richtung ist ein breiter Untergrund zu sehen, auf dem allerdings entlang dieser Richtung drei Peaks auflösbar sind. Je eine Mode bei 8,5 und 11 meV und ein Energieübertrag unter 5 meV. Während die Intensitäten der höherfrequenten Moden mit dem Einfallswinkel variieren, ihre energetische Lage aber gleich bleibt, zeigt die niederfrequenten Mode Dispersion. Bei Einfallswinkeln, bei denen die Intensitäten der höherfrequenten Moden ähnlich sind, entsteht aus deren Überlagerung ein Peak, dessen Form und Breite vergleichbar mit dem in [100] gemessenen Energieübertrag ist. Abbildung 5.46 zeigt eine vollständige Dispersionskurve für die $c(4 \times 2)$ Phase und eine Scankurve für den Einfallswinkel 40° . Im entfalteten Zonenschema erkennt man, dass die dispersive Mode nur in Vorwärtsrichtung gemessen werden konnte, die anderen in Rückwärtsrichtung. Bei noch kleineren oder größeren Einfallswinkeln wurden Flugzeitspektren gemessen, in denen nur der breite Untergrund zu erkennen war. Das gezeigte reduzierte Zonenschema ist durch

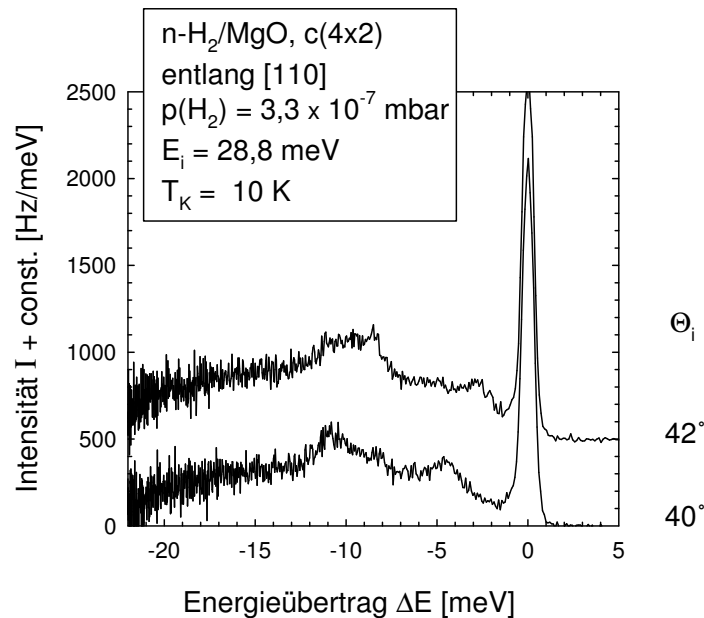


Abbildung 5.45: He-Flugzeitspektren der $c(4 \times 2)$ Phase $n\text{-H}_2/\text{MgO}$ gemessen entlang der [110] Richtung.

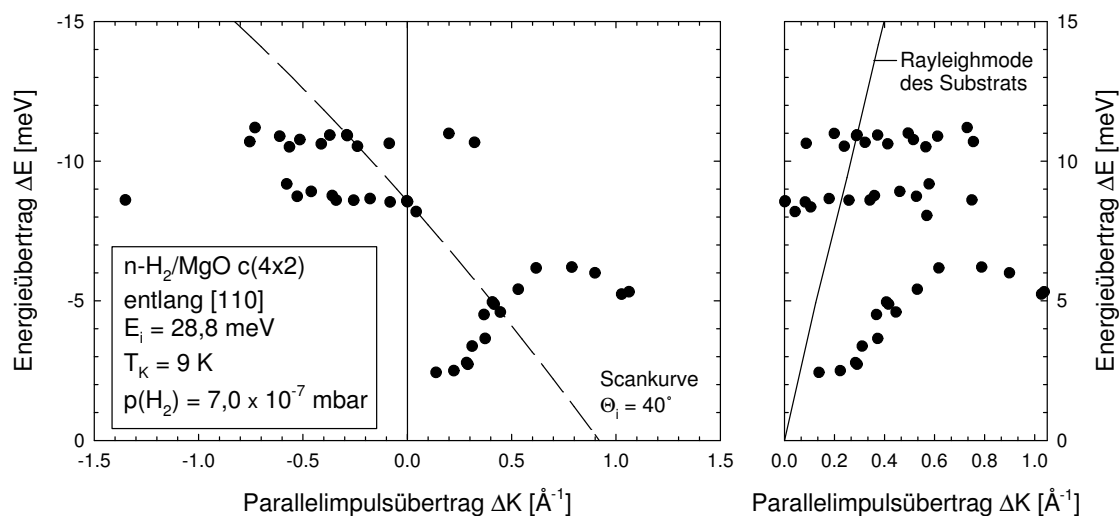


Abbildung 5.46: Dispersionskurve der $c(4 \times 2)$ Phase des Systems $n\text{-H}_2/\text{MgO}$.

Faltung in die Brillouinzone des MgO erhalten. Für eine $c(4 \times 2)$ Struktur ist die erste Brillouinzone entlang der langen Kante der Elementarzelle allerdings halb so groß, entlang der kurzen Kante entspricht sie der des MgO.

Abbildung 5.47 zeigt eine Serie von Flugzeitspektren der $c(6 \times 2)$ Phase und die daraus ermittelte Dispersionskurve. Die Spektren zeigen die gleiche Struktur allerdings einen etwas deutlicheren Untergrund bei innerhalb der Fehlergrenzen gleichen Energieüberträgen der höherfrequenten Moden von etwa 8,5 und 11,0 meV, aber etwas andere relative Intensitäten der Peaks. Zur Verdeutlichung zeigt Abbildung 5.48 die Wasserstoff-Partialdruckabhängigkeit der Spektren. Man erkennt, dass die höherfrequenten Moden ihre energetische Lage beibehalten, aber wie in [100] Richtung beobachtet der aus ihrer Überlagerung resultierende Peak sich mit Erhöhung der Bedeckung zu kleineren Energien zu verschieben scheint. Das Flugzeitspektrum bei $2,1 \cdot 10^{-6}$ mbar zeigt den inelastischen Untergrund der weicheren zweiten Schicht H_2/MgO .

Um zu prüfen, ob die Aufspaltung der höherenergetischen Mode auf verschiedene Frequenzen der äußeren Schwingungsmoden von adsorbierten Wasserstoffmolekülen in $j = 1$ und $j = 0$ zurückzuführen ist, wurde HD als Adsorbens verwendet, das zwar zusätzlich eine Isotopenverschiebung zeigen sollte, aber für dieses Experiment einfacher erhältlich war als para-H_2 . Die $c(4 \times 2)$ Phase von HD war unter einem HD-Partialdruck von $1\text{-}2 \times 10^{-7}$ mbar (umgerechnet von Dosierung mit direktem Gaseinlaß auf Gleichgewichtsdruck) stabil, also bei etwa um einen Faktor zwei kleinerem Druck als im System H_2/MgO . Abbildung 5.49 zeigt einen Vergleich der Flugzeitspektren

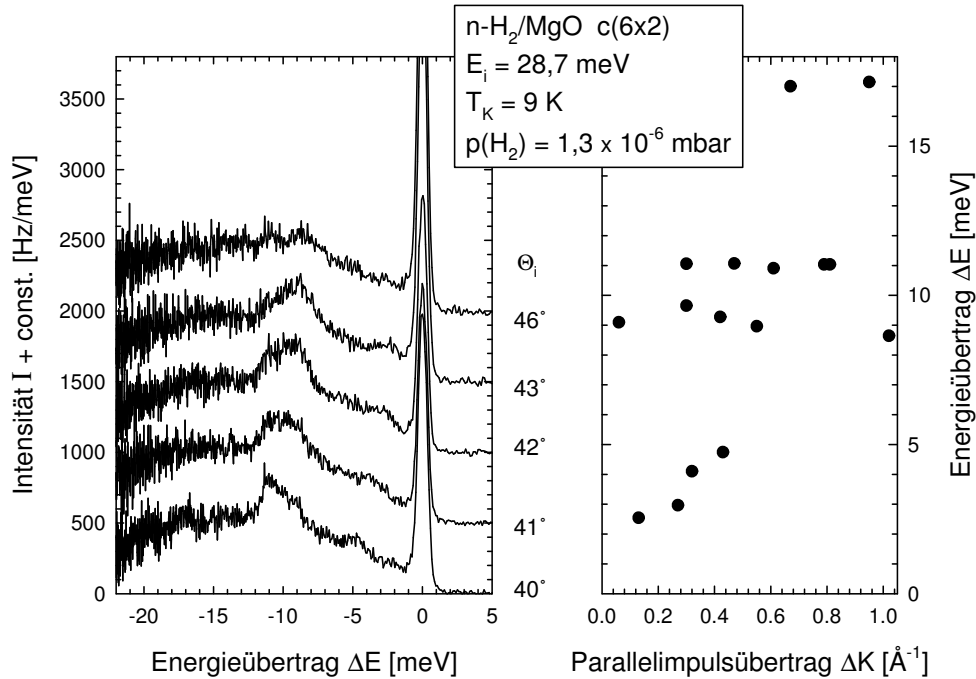


Abbildung 5.47: He-Flugzeitspektren und Dispersionskurve der $c(6 \times 2)$ Phase des Adsorbats $n\text{-H}_2/\text{MgO}$.

aus Abb. 5.45 mit sonst unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Flugzeitspektren für die $c(4 \times 2)$ Phase von HD/MgO . Man sieht, dass die niederenergetische Mode schwächer ist, eine Aufspaltung des höherfrequenten Energieübertrags bei HD aber auch vorhanden ist. Die Energien der höherfrequenten Moden bei $\sim 7,2$ und $8,5$ meV sind damit um -15% beziehungsweise -23% gegenüber der des Systems $n\text{-H}_2/\text{MgO}$ (nicht para-H_2 !) verschoben. Unterschiedliche Intensitätsverhältnisse der Peaks könnten auf die unterschiedliche Anregungswahrscheinlichkeit für Moden verschiedener Frequenz bei gleicher Einfallenergie zurückzuführen sein. Abbildung 5.50 zeigt ein Flugzeitspektrum für die $c(6 \times 2)$ Phase von HD/MgO bei einem Einfallswinkel von $\Theta_i = 43^\circ$ und sonst gleichen Bedingungen wie oben. Die energetische Lage der höherfrequenten Doppelpeaks ist bis auf 5% dieselbe wie in der $c(4 \times 2)$ Struktur. Die Tatsache, dass in Schichten aus $n\text{-H}_2$ zwei höherfrequente Moden gemessen wurde, ist also nicht auf das Vorliegen verschiedener äußerer Schwingungen von adsorbierten $o\text{-H}_2$ - und $p\text{-H}_2$ -Molekülen zurückzuführen.

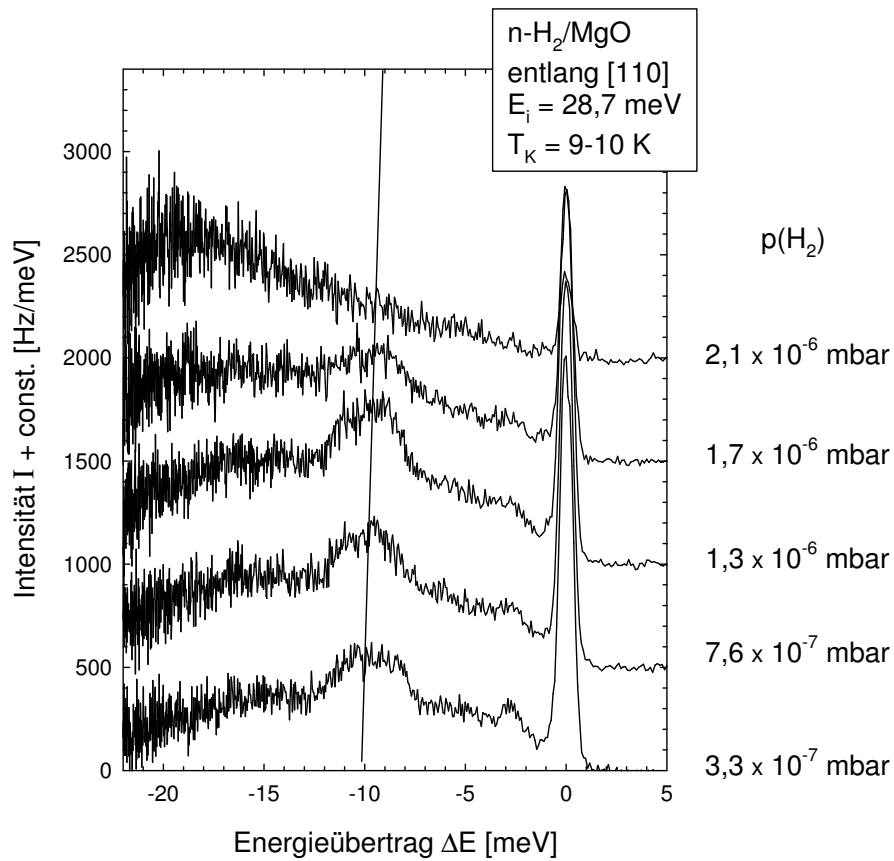


Abbildung 5.48: Bedeckungsabhängigkeit der He-Fluoreszenzspektren des Systems n-H₂/MgO gemessen entlang der [110] Richtung.

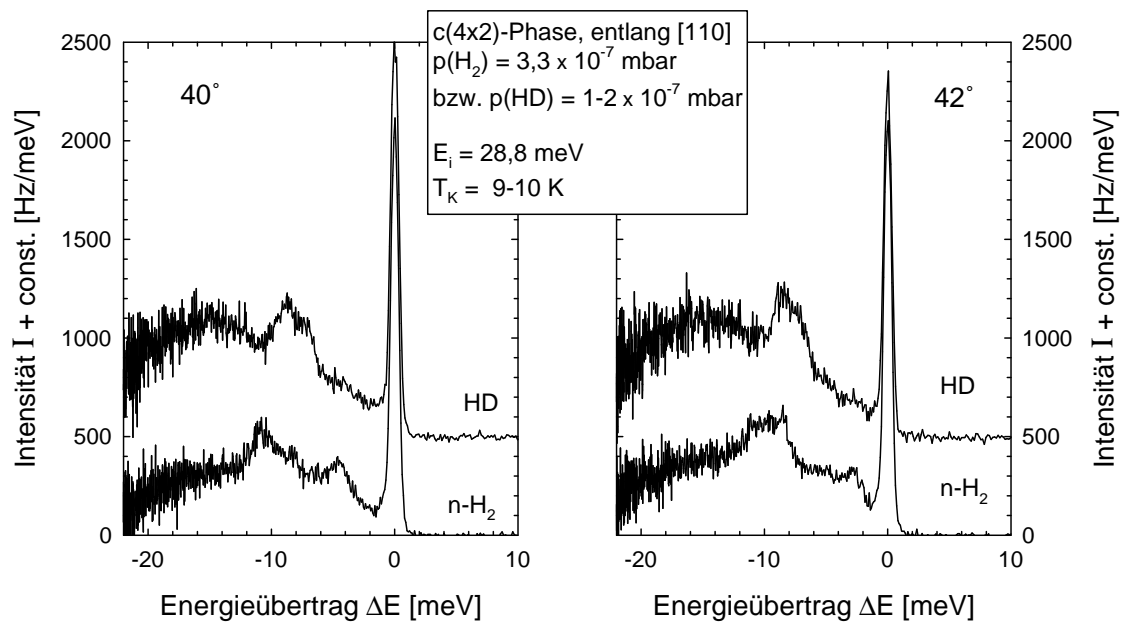


Abbildung 5.49: Vergleich von He-Flugzeitspektren der $c(4 \times 2)$ Phase der Adsorbate HD/MgO und $n\text{-H}_2$ /MgO.

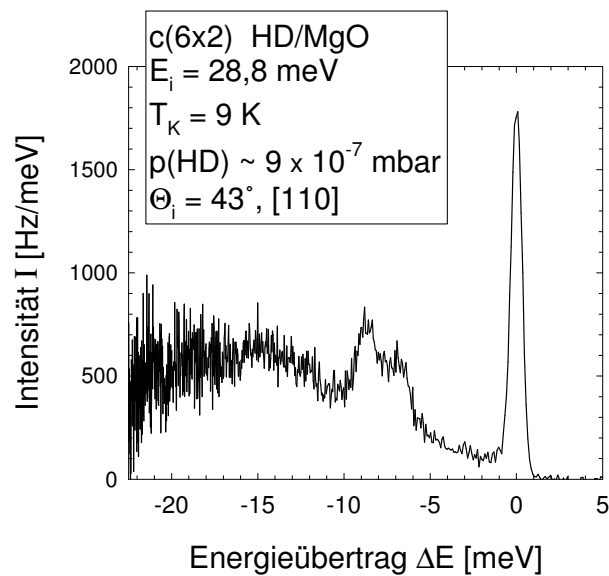


Abbildung 5.50: He-Flugzeitspektrum der $c(6 \times 2)$ Phase des Adsorbats HD/MgO.

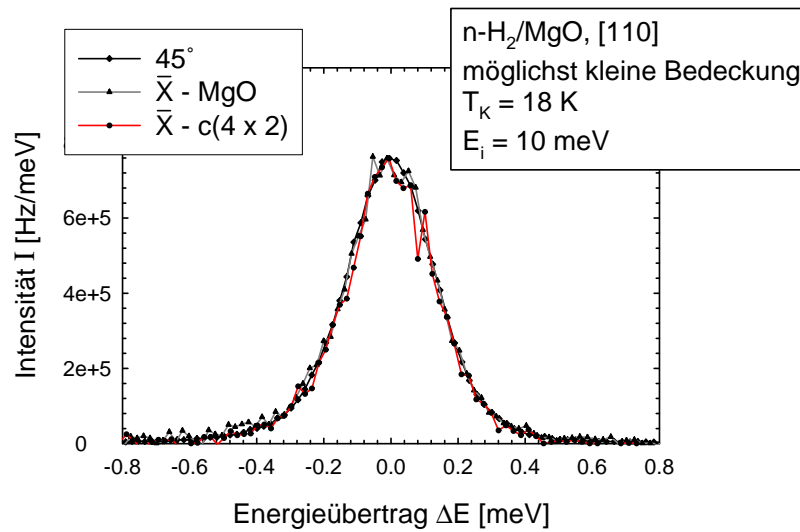


Abbildung 5.51: Diffus elastischer Peak gestreut von einer Submonolage n-H₂/MgO.

Diffusion

Mit dem Ziel, Diffusion nachzuweisen, wurde wie für das System Wasserstoff/NaCl die Breite des diffus elastischen Peaks des Adsorbates am Zonenrand mit dem elastischen Flugzeitpeak des sauberen Substrats und/oder des Adsorbates am Zonenursprung, also beim Winkel spekularer Reflexion, verglichen. Weder entlang der [100] Richtung noch entlang der [110] Richtung konnte bis herunter zu Einfallenergien von $E_i = 10$ meV Diffusion beobachtet werden. Solche Experimente wurden sowohl an der vollen Monoschicht als auch der partiell gefüllten Lage, letzere bis hoch zu Kristalltemperaturen von 23 K, durchgeführt. Abbildung 5.51 zeigt ein Beispiel für einen Versuch entlang der [110] Richtung, bei dem bei einer Kristalltemperatur von $T_K = 18$ K versucht wurde, eine Bedeckung zu stabilisieren, bei der noch die Hälfte der Reflektivität der Substratoberfläche erhalten ist, also eine Bedeckung von etwa 5 %. Es wird die Form der auf den elastischen Peak normierten (diffus-)elastischen Peaks am Zonenursprung (45°), mit dem am Zonenrand des MgO und dem am Zonenrand der $c(4 \times 2)$ Struktur verglichen und kein Unterschied in der Breite gefunden. Eine ausführlichere Diskussion wird nach Vorstellung der Ergebnisse für die zweite Lage n-H₂/MgO in Abschnitt 5.5.4 folgen.

5.5.3 Diskussion der Flugzeitspektren und Vergleich zu Wasserstoff/NaCl

Zunächst werden einfache qualitative Schlussfolgerungen direkt aus dem Experiment diskutiert und anschließend wird durch Vergleich mit Rechnungen für Wasserstoff/Graphit und für dreidimensionale H₂-Kristalle eine Zuordnung der Moden vorgeschlagen.

Bei Vergleich der Flugzeitspektren in [100] und [110] Richtung fällt zunächst auf, dass die Spektren, wie beim System Wasserstoff/NaCl, in [110] Richtung besser aufgelöste und deutlichere Peaks zeigen. Handelt es sich um parallel polarisierte Moden, kann wieder das Argument angeführt werden, dass entlang der Richtung mit kleinerer Korrugation die Amplituden größer sind. Aus dem Vergleich beider Richtungen kann man schließen, dass dieselben höherfrequenten Moden auftreten, diese allerdings in [100] Richtung nicht aufgelöst sind, und daher eine Änderung der relativen Intensitäten beider Peaks zueinander mit Änderung der Bedeckung eine Verschiebung des aus Überlagerung resultierenden Peaks hervorruft. Die niederenergetische, dispersive Mode ist nur in [110] Richtung zu sehen. Für die höherenergetischen Moden sollen im Folgenden drei Ursachen diskutiert werden:

- 1) gleiche Schwingungen verschiedener Moleküle auf gleichen Adsorptionsplätzen
- 2) gleiche Schwingungen gleicher Moleküle auf verschiedenen Adsorptionsplätzen
- 3) verschiedene Schwingungen gleicher Moleküle auf gleichen Adsorptionsplätzen

Unterschiedliche Frequenzen von verschiedenen adsorbierten Molekülen (Punkt 1) könnten bei Verwendung von n-H₂ von Molekülen im Zustand $j = 0$ und $j = 1$ hervorgerufen werden, können dadurch ausgeschlossen werden, dass die Adsorptive p-H₂ und HD, die beide nur in $j = 0$ vorliegen, eine ähnliche Aufspaltung zeigen. Handelt es sich um senkrecht polarisierte Schwingungen, spricht für gleiche Moleküle auf verschiedenen Adsorptionsplätzen (Punkt 2), dass sich die relativen Intensitäten der Peaks mit der Bedeckung ändern. Es passt in das vorgestellte Strukturmodell, dass eine senkrecht polarisierte Mode mit etwas niedrigerer Frequenz bei größeren Bedeckungen begünstigt wird, weil die Moleküle mehr und mehr ungünstigere Adsorptionsplätze einnehmen, auf denen sie eine schwächere Bindung zur Oberfläche erfahren. Handelt es sich um parallele Schwingungen, ist die Möglichkeit verschiedener Schwingungen gleicher Moleküle (Punkt 3) wahrscheinlicher. Bei Vorliegen von um 90° gegeneinander gedrehten Domänen, die selbst unter Drehung um 90° nicht symmetrisch sind, sind Schwingungen in den anisotropen Richtungen x und y, entlang [110] und [1-10], sowohl bei Messungen entlang der $\langle 100 \rangle$ als auch der $\langle 110 \rangle$ Richtungen sichtbar. Allerdings kann mit diesem Modell nicht ohne weitere Annahmen die Bedeckungsabhängigkeit der Spektren erklärt werden.

Aufgrund der Tatsache, dass die niederenergetische Mode Dispersion zeigt, ist es wahrscheinlich, dass sie parallele Polarisation besitzt. Damit ist auch verständlich,

dass sie in der schwächer korrugierten [110] Richtung besser zu sehen ist. Das Fehlen einer Rückfaltung in die halb so große Brillouinzone der $c(4 \times 2)$ Struktur, beziehungsweise der auf ein Drittel verkleinerten Zone der $c(6 \times 2)$ Phase und ihre schwache Intensität könnten bedeuten, dass es sich um eine Bewegung entlang der kurzen Kante der Elementarzelle handelt, also nur Rotationsdomänen zum Signal beitragen, deren Elementarzelle mit der kurzen Kante entlang der gemessenen Kristallrichtung liegen. Auf der anderen Seite fällt sie zum Zonenursprung hin zu sehr kleinen Energien ab, was für eine parallele Bewegung entlang der langen Kante der Elementarzelle spricht, weil die Moleküle dort weniger fest auf verschiedenen Plätzen gebunden sind. Außerdem ist der Abstand der Molekülschwerpunkte dort kleiner als entlang der langen Kante der Elementarzelle, sodass laterale Wechselwirkungen, die zu Dispersion führen, eher entlang dieser Richtung zu erwarten sind. Eine Beweglichkeit der Moleküle in dieser Richtung musste außerdem schon angenommen werden, um die beobachteten Phasenübergänge zu erklären. Ein Energieübertrag, der zu stoßinduzierter Diffusion führt, hätte eine parabelförmige Dispersionskurve mit Scheitelpunkt bei der energetischen Lage der Diffusionsbarriere und kann damit der gemessenen Mode vermutlich nicht zugeordnet werden.

JANSSEN und VAN DER AVOIRD [195] berechneten Phononen- und Libronendispersionskurven für $o\text{-H}_2$, $p\text{-H}_2$ und $o\text{-D}_2$ mit ab-initio-Potentialrechnungen. Für $o\text{-H}_2$ in der Tieftemperaturphase mit $\text{Pa}3$ -Symmetrie, die orientierte Moleküle enthält, werden drei nahezu dispersionslose Libronen im Bereich von 0,8 -1,4 meV gefunden. Weiterhin liegt neben der Rayleighmode eine weitere akustische Mode, die sowohl in $\Gamma\text{-X}$ - als auch in $\Gamma\text{-R}$ - Richtung nach linearem Anstieg ein Maximum aufweist und danach um 9 beziehungsweise 22 % auf Zonenrandenergien von 6,0 beziehungsweise 5,7 meV abfällt. Der Verlauf ist also sehr ähnlich der gemessenen niederenergetischen Mode. Man kann spekulieren, dass ihr Charakter dem einer longitudinalen Mode ähnlich ist, wobei im Fall eines Adsorbates am Γ -Punkt eine Energielücke auftritt, weil bei Bewegung der gesamten Schicht relativ zum Substrat Bindungsenergie überwunden werden muss. Ein Vergleich wurde zur Festkörperphase mit ausgerichteten Molekülen durchgeführt, weil im Fall des Adsorbates die Wechselwirkung zum Substrat eine Ausrichtung erzwingen könnte.

Von GOTTLIEB und BRUCH wurden dynamische Rechnungen für die Systeme H_2 und D_2 auf Graphit durchgeführt [177, 178, 179], deren Ergebnisse von BRUCH durch eine Skalierung der Parameter mit Hilfe der verschiedenen Adsorptionsenergien auf das System H_2/MgO übertragen wurden. Man erhält eine Mode paralleler Polarisation mit Frequenzen im Bereich der gemessenen dispersiven Mode, die einer Bewegung entlang der langen Kante der Elementarzelle entspricht, sowie eine Mode senkrechter und eine Mode paralleler Polarisation (entlang der kurzen Kante der Elementarzelle), im Bereich um 10 meV, die den dispersionslosen höherenergetischen Moden zugeordnet

werden können. Es bleibt allerdings ungeklärt, warum die dispersive Mode paralleler Polarisation entlang der langen Kante der Elementarzelle nicht in eine halb so große Brillouinzone gefaltet werden kann, wie sie der durch die Beobachtung des halbzahligen Beugungspeaks gegebenen Symmetrie entspräche.⁵

Im Vergleich zu den Systemen Wasserstoff/NaCl ist der breite Untergrund der Flugzeitspektren überraschend. Entweder lässt er sich durch eine Überlagerung vieler Moden mit ähnlicher Frequenz von Molekülen auf geringfügig verschiedenen Adsorptionsplätzen (als die, die zum Hauptpeak beitragen,) erklären oder durch Vielfachanregungen eines sehr kleinen Energieübertrages, der als Einzel- oder Mehrfachprozess nicht aufgelöst werden kann, oder durch Vielfachanregungen der dispersiven Mode. Gegen das Vorhandensein von vielen verschiedenen Adsorptionsplätzen spricht, dass der Untergrund im gesamten gemessenen Bedeckungsbereich zu sehen ist, sogar in der $c(2 \times 2)$ Phase, also nicht erst auftritt, nachdem eine geordnete Phase weiter komprimiert worden ist. Außerdem spricht für Vielfachanregungen, dass er sich mit steigender Einfallenergie zu höheren Energien hin verschiebt. JANSSEN und VAN DER AVOIRD erhalten für die Pa3-Phase von $o\text{-H}_2$ drei Libronen im Bereich von 0,8 - 1,4 meV, deren Entsprechung für das Adsorbat aufgrund stärkerer Kräfte zum Substrat vermutlich bei höheren Energie liegen, aber in Erwägung gezogen werden könnten. Auch sei an dieser Stelle auf den Abschnitt 5.6 über das System Stickstoff auf MgO verwiesen, bei dem Flugzeitspektren mit ähnlichen Strukturen beobachtet werden.

Die entlang der [100] Richtung erscheinenden Unterschiede zwischen den einzelnen Isotopomeren und $n\text{-H}_2$ und $p\text{-H}_2$ sind kleiner als erwartet. Vor allem das Adsorbens D_2 zeigt eine bemerkenswert hohe Modenenergie, die nur um -10 % gegenüber $p\text{-H}_2$ und -17 % gegenüber $n\text{-H}_2$ verschoben sind statt des erwarteten Faktors von $1 - \sqrt{\frac{2}{4}}$ also -29 %. Die Diskussion der Abhängigkeit vom Rotationszustand ist dadurch erschwert, dass dieses Experiment im Vergleich zu Wasserstoff/NaCl keine Informationen lieferte, ob eine bevorzugte Adsorption einer Spezies vorliegt und ob ein Austausch oder sogar ortho-para-Konversion [161] stattfindet. Schnelle und vollständige Selektivität oder Konversion können allerdings ausgeschlossen werden, weil sowohl im Adsorptionsverhalten als auch in den Flugzeitspektren Unterschiede bei Dosierung von $n\text{-H}_2$ und $p\text{-H}_2$ beobachtet werden. Im Rahmen der Aussagekraft der Flugzeitspektren an Wasserstoff/MgO kann keine Zeitabhängigkeit festgestellt werden, es wurden auch wegen schnellerer Desorption aufgrund etwas kleinerer Bindungsenergien keine Messungen mit abgebrochener Wasserstoffdosierung durchgeführt. Die Isotopenverschiebung der

⁵Neuere Rechnungen von BRUCH berücksichtigen die Korrugation der Oberfläche, wie sie in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Eikonalkalculen gefunden wird. Daraus ergibt sich im Gegensatz zu den zum Abgabzeitpunkt zitierten Ergebnissen, dass die beiden dispersionslosen Moden senkrechten Schwingungen und die dispersive Mode einer parallelen Schwingung entlang der kurzen Kante der Elementarzelle zuzuordnen sind.

entlang der [110] Richtung aufgelösten höherenergetischen Peaks von -15 % beziehungsweise -23 % ist dagegen in ziemlich guter Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert von $1 - \sqrt{\frac{2}{3}}$ also -18%. Versucht man in einem Spektrum einer Schicht HD/MgO gemessen entlang [100] die Peaks mit den entlang [110] gemessenen Energien anzupassen, erhält man eine gute Übereinstimmung. Die oben angegebenen entlang der [100] Richtung gemessenen Verschiebungen sind also vermutlich ebenfalls durch einer Änderung der relativen Intensitäten der überlappenden Einzelpeaks verfälscht. Die Isotopeneffekte lassen sich also wahrscheinlich genau wie bei den Systemen Wasserstoff/NaCl in der Näherung eines harmonischen Oszillators betrachten.

5.5.4 Zweite Lage

Adsorptionsverhalten und Struktur

Wie in der in Abbildung 5.52 gezeigten Adsorptionskurve zu erkennen ist, fällt nach der Adsorption der ersten Lage unter Druckerhöhung auf etwa $9 \cdot 10^{-6}$ mbar bei 9 K Kristalltemperatur - bzw. $1 \cdot 2 \cdot 10^{-6}$ mbar bei 7 K - die spekulare Intensität wieder schnell ab und stabilisiert sich nach einem flachen Minimum. Bei weiterer Druckerhöhung bleibt die Intensität konstant. Diese stabile Phase wird der zweiten Lage zugeordnet. Wie man an den mitabgebildeten einzelnen Datenpunkten sieht, wurde bei der Messung der Adsorptionskurve die Zeitaufösung zu schlecht gewählt, sodass die Form des Minimums kurz vor dem Auffüllen der ersten Lage und des Abfalls bei weiterer Adsorption nicht interpretiert werden können. Aus den Adsorptionsbedingungen lässt sich eine Adsorptionsenergie von etwa 14 -17 meV abschätzen.

Winkelverteilungen zeigen bei Einfallenergien um 20-30 meV nur erhöhten Untergrund, siehe die Winkelverteilung bei $5,8 \cdot 10^{-6}$ mbar in Abb. 5.38, während bei 10 meV Einfallenergie mindestens ein spekularer Reflex zu erkennen ist. Daraus kann geschlossen werden, dass der Untergrund besonders in den bei höherer Einfallenergie aufgenommenen Winkelverteilungen aus dem inelastisch gestreuten Anteil des He-

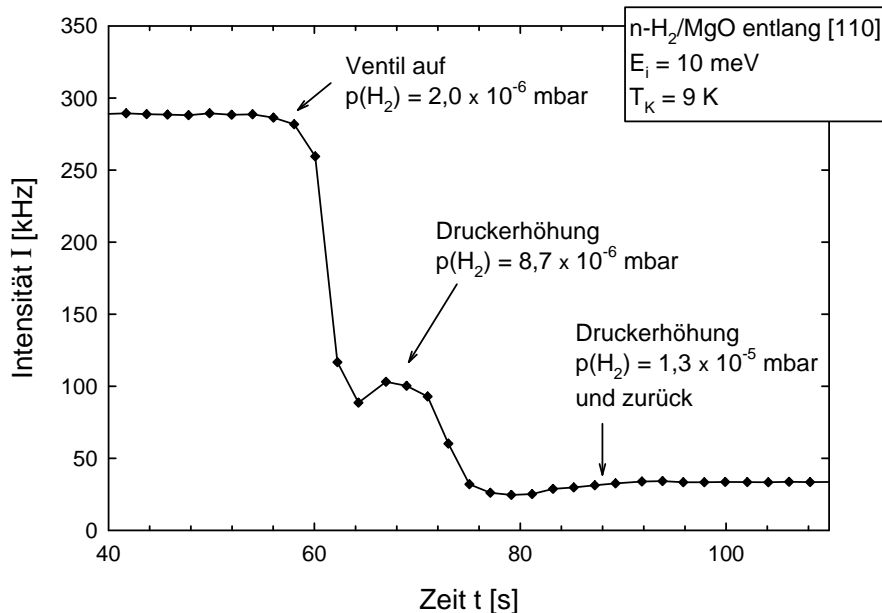


Abbildung 5.52: Adsorptionskurve des Systems n-H₂/MgO bis zur zweiten Lage gemessen entlang der [110] Richtung.

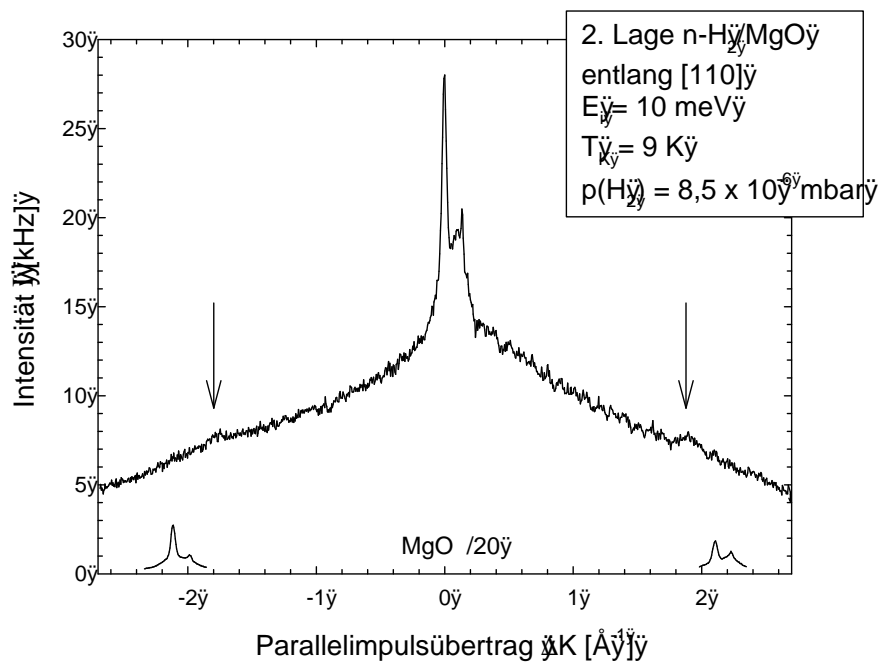


Abbildung 5.53: He-Winkelverteilung der zweiten Lage n-H₂/MgO.

Strahls resultiert. In Abbildung 5.53 ist eine Winkelverteilung gezeigt, die vermutlich zusätzlich schwache zum MgO inkommensurate Beugungsreflexe bei einem Parallelimpulsübertrag von 1,8 - 1,9 Å⁻¹ (MgO: 2,21 Å⁻¹) zeigt. Die Schicht ist also kristallin geordnet. Wegen des starken Untergrundes sind die Peaks allerdings schlecht sichtbar, und es ist nicht zu entscheiden, ob weitere Überstruktureffekte vorliegen. Um den inelastischen Untergrund zu eliminieren, wurde versucht, elastische Winkelverteilungen aufzunehmen, die aber aufgrund der geringen Gesamtintensitäten und limitierter Messzeiten auch keine weiteren Informationen liefern.

Diskussion der strukturellen Eigenschaften

Aus dem Ansteigen der Adsorptionskurve lässt sich zwar schließen, dass eine geordnete zweite Lage ausgebildet wird, wegen des dominierenden inelastischen Untergrundes in den Winkelverteilungen lässt sich über weitere strukturelle Eigenschaften aber nur spekulieren: Die vorgeschlagene c(6×2) Phase der Monolage enthält eine nahezu sechsfache Koordination der Wasserstoffmoleküle, wobei die Nachbarabstände der Molekülschwerpunkte entlang der langen Seite der Elementarzelle mit 3,58 Å etwas länger als die zu den Wasserstoffmolekülen über den benachbarten Kationenreihen mit 3,47 Å

sind. Beide Abstände sind 4 % beziehungsweise 7 % kürzer als in einem Wasserstofffestkörper (abgeschätzt unter Annahme von runden Molekülen, also Vernachlässigung einer Ausrichtung von Molekülen in $j = 1$). Eine zweite Lage würde wie in einer dichten Kugelpackung etwas verschoben und um 15° verdreht aufwachsen können. Unter der Annahme, dass sich ab der zweiten Lage regelmäßige Sechsecke ausbilden, liegt der Basisvektor der hexagonalen Struktur entlang der betrachteten $[110]$ Richtung des MgO. Man kann weiter aus der Position der Beugungspeaks auf eine Länge der hexagonalen Einheitszelle, also des Molekül-Molekül-Abstandes von etwa $3,5 \text{ \AA}$ schließen, was etwa den Molekülabständen in der darunterliegenden Lage entspricht und damit immernoch kleiner als der Abstand im Festkörper wäre.

Dynamik

In Abbildung 5.54 ist ein typisches bei einem Einfallswinkel von 42° , einer Einfallenergie von 19 meV und einer Kristalltemperatur von 10 K aufgenommenes Flugzeitspektrum der zweiten Lage gezeigt, in dem man wie in denen der ersten Lage einen breiten Untergrund, sowie einen relativ breiten Peak sieht. Dieser Energieübetrag liegt im Vergleich zu dem der ersten Lage um etwa 5 meV zu einer kleineren Phononenenergie von $4,9 \text{ meV}$ verschoben und ist mit einer Halbwertsbreite von $2,2 \text{ meV}$ ebenfalls relativ breit. Bei höheren Einfallenergien nimmt dessen Intensität aufgrund der anderen inelastischen Prozesse ab, bei denen es sich vermutlich um Multiphononenanregungen handelt; bei kleineren Einfallenergien ist er schwerer vom Untergrund zu unterscheiden, dessen Maximum dann zu kleineren Energien verschoben ist. In der vollständigen Dispersionskurve in Abbildung 5.55, wird deutlich, dass es sich um eine dispersionslose Mode handelt. Sie wurde auf einem anderen Kristall als das Flugzeitspektrum aus Abb 5.54, dem kältesten, bei einer Kristalltemperatur von 7 K unter einem Wasserstoffpartialdruck von etwa $1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ aufgenommen. Weiterhin wurde versucht, mit quasielastischer Heliumstreuung sowohl in der vollständig als auch partiell gefüllten zweiten Lage Diffusion nachzuweisen. Abbildung 5.56 zeigt einen Vergleich des elastischen Peaks in Flugzeitspektren der partiell gefüllten zweiten Lage bei $T_K = 8 \text{ K}$ und $E_i = 10 \text{ meV}$ jeweils beim Winkel des spekularen Reflexes (45°) sowie einem Winkel, der einem Parallelimpulsübertrag des Zonenrandes entspricht, sofern die Brillouinzone durch Lage der in Abb. 5.53 gezeigten Beugungsreflexe definiert wäre (38°), einer halb so großen Zone (42°), sowie dem Zonenrand der $c(6 \times 2)$ Struktur (40°). Wie im Fall der Monoschicht ist keine Verbreiterung zu erkennen.

Diskussion der Dynamik und der Diffusionsmessungen

Nach der Diskussion der Flugzeitspektren der Monoschicht in Abschnitt 5.5.3 ist es wahrscheinlich, dass die in der zweiten Lage gemessene Mode einer Schwingung senk-

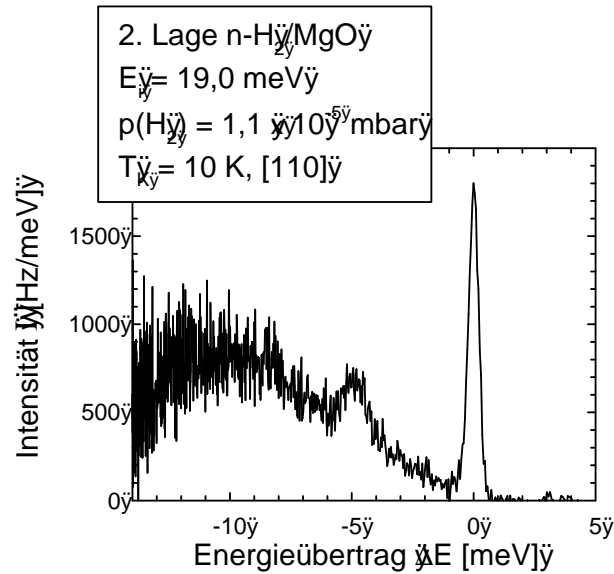


Abbildung 5.54: He-Flugzeitspektrum der zweiten Lage n-H₂/MgO gemessen entlang der [110] Richtung.

recht zur Oberfläche entspricht. Dass sie bei einer um 5 meV kleineren Energie als die der Monoschicht liegt, ist verständlich, da auch die Adsorptionsenergie der zweiten Lage deutlich kleiner ist. Für die parallelen Schwingungen würde man eine geringere Verschiebung erwarten, wie auch der Vergleich mit den Rechnungen für dreidimensionale Wasserstoffkristalle zeigt. Der Multiphononenuntergrund, der Messungen von Einzelphononen nur bei sehr kleinen Einfallenergien überhaupt zuließ, ist vermutlich von den niederenergetischen parallelen Schwingungen verursacht, die nicht mehr aufgelöst werden können.

Die Wahrscheinlichkeit, Diffusion zu beobachten, ist für die untersuchten Systeme für die zweite Lage H₂/MgO am größten, weil dort die Wechselwirkungen am schwächsten sind. Tatsächlich ist in quasielastischer Neutronenstreuung eine Verbreiterung einer Komponente des diffus elastischen Peaks einer zweiten Lage HD auf MgO gefunden worden [159]. Die mit der Neutronenstreuung gemessenen Diffusionskoeffizienten im Bereich von 10^{-5} cm²/s sind etwa genauso groß wie die Diffusionskoeffizienten, die mit der Methode der quasielastischen Heliumstreuung an anderen Systemen, zum Teil sogar an derselben Apparatur [196] gemessen wurden, und sollten damit messbar sein. Allerdings setzte sich das Signal in den Experimenten mit der Methode der Neutronenstreuung auch nur aus einem kleinen Beitrag eines verbreiterten Peaks neben einem grossen Anteil eines nicht verbreiterten diffus elastischen Peaks zusam-

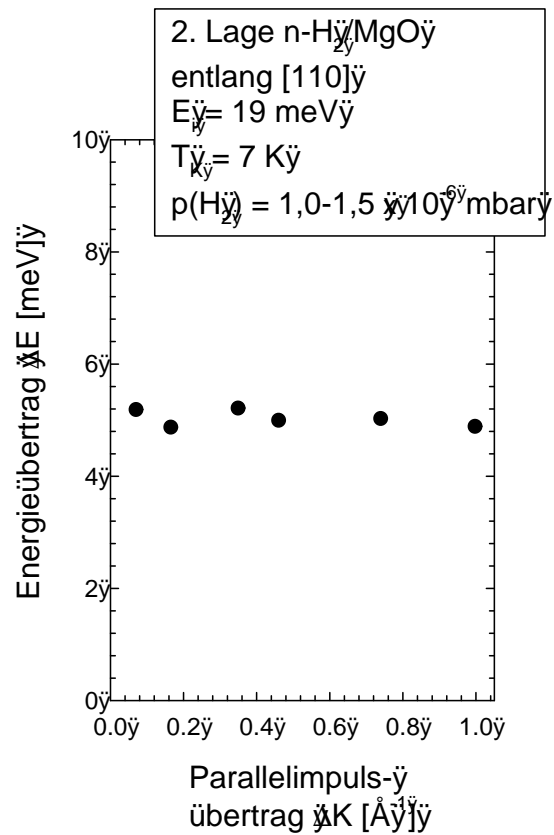


Abbildung 5.55: Dispersionskurve der zweiten Lage n-H₂/MgO gemessen entlang der [110] Richtung.

men.

Für die erste Lage kann auch aus den hier durchgeführten Experimenten auf Beweglichkeit in der Schicht geschlossen werden, nämlich, weil die Phasenübergänge von der $c(2 \times 2)$ zur $c(6 \times 2)$ Phase reversibel unter Ad- und Desorption durchlaufen werden können und weil Inselwachstum wahrscheinlich ist. Es wurden Diffusionsexperimente an vollen aber vor allem auch an der partiell gefüllten ersten oder zweiten Lage versucht, weil die Wasserstoffmoleküle, sofern sie noch nicht in Inseln vorliegen, bei kleinen Bedeckungen relativ weit voneinander entfernt sind und damit mit großen Streuquerschnitten zum diffus elastischen Signal beitragen. Im Folgenden werden Gründe aufgeführt, warum die Diffusion von Wasserstoffmolekülen trotz des negativen Ergebnisses der Experimente nicht ausgeschlossen werden kann. Bei Messungen mit Submonlagenbedeckung ist es meist nicht möglich gewesen, eine geringe Anzahl einzelner Adsor-

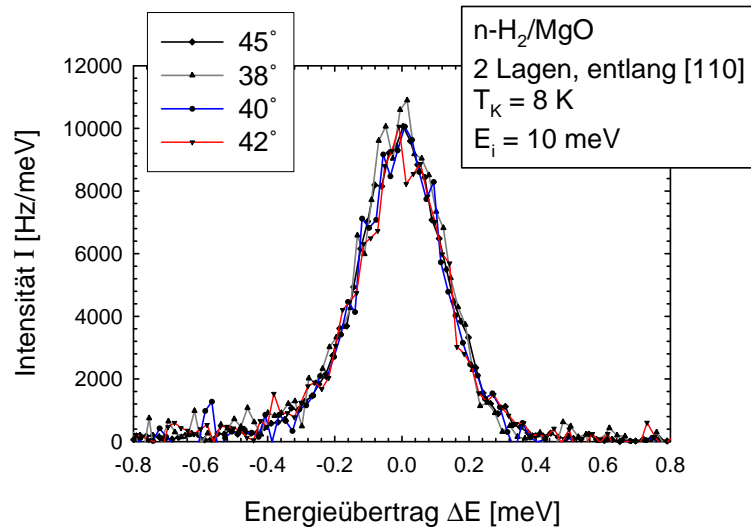


Abbildung 5.56: Diffus elastischer Peak gestreut von der zweiten Lage n-H₂/MgO.

batmoleküle auf der Oberfläche zu stabilisieren. Einerseits aggregierten sie zu Inseln, andererseits stieg die Bedeckung während der Flugzeitmessungen meist an, weil keine Gleichgewichtsbedingungen eingestellt werden konnten. Die Messungen an der zweiten Lage wurden zwangsläufig nahe am Tripelpunkt des Systems durchgeführt, sodass bei einer geringen Reduktion der Bedeckung im Phasendiagramm leicht die Stelle erreicht werden kann, in der keine flüssige Phase mehr zu beobachten ist, sondern nur noch eine Phasenumwandlung direkt vom Gas zum Festkörper.

Mit Heliumstreuung wurde Diffusion bisher nur bei Adsorbaten mit Bedeckungen unter oder um 10 % [197, 198, 199] oder Germanium- [196] oder Bleioberflächen [200] untersucht, bei denen die diffundierenden Atome sich auf der Oberfläche bewegen, also als Adatome und nicht innerhalb einer Schicht. Liegen volle Schichten oder größere Inseln vor, kann mit Heliumstreuung unter Umständen gar keine Diffusion nachgewiesen werden, weil die Streuquerschnitte der einzelnen Adsorbatmoleküle sich überlappen, in einem Streuprozess also mehrere Teilchen gemessen werden und eine Verbreiterung unter Umständen nicht mehr auflösbar ist. Im Fall der Neutronenstreuung trägt jeweils nur die Streuung eines Neutrons an *einem* Kern zum Signal bei, sodass beliebige Bedeckungen gemessen werden können. Ein weiterer Nachteil der Heliumstreuung im Vergleich zur Neutronenstreuung für diese Art von Experimenten ist, dass die Streuquerschnitte von Defekten wie Einzelmolekülen, Gitterfehler oder Stufenkanten sehr groß sind. Wenn also, wie für diese Systeme anzunehmen, eine relativ große Anzahl von statischen Defekten neben einem Anteil diffundierender Moleküle (Defekte) vor-

liegt, ist auch ein großer nicht verbreiteter Anteil eines diffus elastischen Peaks zu erwarten, der unter Umständen den verbreiterten Anteil, der von den diffundierenden Molekülen gestreut wurde, überdeckt.

5.5.5 Zusammenfassung der Ergebnisse zum System Wasserstoff/MgO

Es wurde elastische und inelastische Heliumstreuung an der ersten und zweiten Lage Wasserstoff/MgO durchgeführt. Für die erste Lage wurde mit wachsender Belegung die in der Literatur beschriebene Abfolge von $c(2 \times 2)$ - $c(4 \times 2)$ - $c(6 \times 2)$ Strukturen gefunden. Die zweite Lage wächst geordnet auf, es konnten allerdings keine weiteren strukturellen Eigenschaften ermittelt werden. Aus den Bedingungen für Adsorption im Gleichgewicht mit der Gasphase können für $n\text{-H}_2$ Adsorptionsenergien von 20-27 meV für die erste und 14-17 meV für die zweite Lage abgeschätzt werden. Eikonalkalculierungen ergeben, dass die Schicht durch die darunterliegende Korngrenzung der Substratoberfläche eine deutliche Höhenmodulation erfährt.

In den Flugzeitspektren im Bereich nahe der $c(4 \times 2)$ Struktur entlang der [100] Richtung wird nur ein breites Maximum bei 9-10 meV gemessen, das sich vermutlich aus zwei Peaks zusammensetzt, die bei Messungen entlang der [110] Richtung besser aufgelöst sind. Zusätzlich zu diesen dispersionslosen Moden wird entlang der [110] Richtung für die $c(4 \times 2)$ und die $c(6 \times 2)$ Struktur eine dispersive Mode niedrigerer Frequenz gemessen. Aus qualitativen Argumenten und Vergleich mit Rechnungen für andere Systeme von GOTTLIB und BRUCH sowie JANSSEN und VAN DER AVOIRD wird die dispersive Mode einer parallelen Schwingung entlang der langen Kante der Elementarzelle zugeordnet und die dispersionslosen Moden einer parallelen Schwingung entlang der kurzen Kante der Elementarzelle und der Schwingung senkrecht zur Oberfläche. Es zeigen sich kleine Unterschiede in den Modenenergien bei Dosierung von $p\text{-H}_2$ statt $n\text{-H}_2$, und mindestens für HD die für einen harmonischen Oszillator erwartete Isotopenverschiebung.

Der auffälligste Unterschied zum System Wasserstoff/NaCl ist die Struktur der Flugzeitspektren, die breite Peaks und einen deutlichen Untergrund zeigen. Es wird vermutet, dass der Untergrund aus Vielfachanregung von niederfrequenten Libronen oder der parallelen Moden resultiert. Verdrängung von $p\text{-H}_2$ durch $o\text{-H}_2$ oder sogar Konversion, die auf MgO möglich sein sollte, konnte nicht nachgewiesen werden, die Struktur der Flugzeitspektren eignet sich für solche Messungen allerdings wesentlich schlechter als beim System Wasserstoff/NaCl.

Die zweite Lage zeigt Flugzeitspektren ähnlicher Form. Sie ist noch weicher als die erste Lage, sodass das Maximum des Multiphononenuntergrundes zu kleineren Energien verschoben ist und der Einzelphononenpeak bei 5 meV liegt. Dieses Verhalten kann qualitativ damit begründet werden, dass die Wechselwirkungen zur darunterliegenden

Wasserstoffschicht schwächer sind als die der ersten Lage zur MgO-Oberfläche.

Diffusion konnte weder in der ersten noch in der zweiten Lage nachgewiesen werden.

5.6 Stickstoff/MgO

5.6.1 Motivation

Bei den ersten Experimenten am System H_2/MgO stellte sich heraus, dass N_2 gelegentlich als Verunreinigung in den Wasserstoffschichten auftrat. Außerdem bietet das Adsorbens N_2 in seinem Verhalten sowohl einen Vergleich zum etwas fester gebundenen, isoelektronischen CO als auch zum schwächer gebundenen H_2 . Es ist damit ein System zwischen den fester gebundenen, schwereren Adsorptiven und den sehr schwach gebundenen leichten Adsorptiven und sollte damit die Interpretation der Wasserstoffergebnisse erleichtern, beziehungsweise die Identifikation von Quanteneffekten in den Wasserstoffsystemen ermöglichen.

Aus der Literatur sind zwei experimentelle und zwei theoretische Arbeiten über N_2/MgO bekannt. ANGOT und SUZANNE [201] arbeiten in einer LEED-Studie unter Gleichgewichtsbedingungen bei Kristalltemperaturen von 30-42 K und Drücken von $p(\text{N}_2) = 10^{-9} - 10^{-6}$ Torr. Die Isothermen weisen keine Stufen, sondern nur geringe Steigungen auf, was auf einen kontinuierlichen Übergang zwischen Phasen kleinerer und größerer Bedeckung hindeutet. Bei $T_K = 30$ K wurden bei einer Bedeckung von einer halben Monolage breite Beugungsreflexe in der Nähe einer $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Struktur gefunden, bei höherer Bedeckung die Ausbildung einer $(2 \times n)$ Phase mit $n \geq 3$, konsistent mit einer Kompression der Struktur entlang der [110] Richtung. Die isostere Adsorptionswärme für die Bedeckung einer halben Monolage wird zu $2,6 \pm 0,2$ kcal/mol, also 113 ± 8 meV bestimmt.

Später wurde von TRABELSI ET AL. [4] eine Studie mit der Methode der elastischen Neutronenstreuung durchgeführt, in der der untersuchte Bereich zu höheren Bedeckungen unter nicht-Gleichgewichtsbedingungen, das heißt Messungen von eingefrorenen Lagen bis herunter zu $T_K = 10$ K hin ausgedehnt wurde. Bei Bedeckungen von $0,6 \leq \Theta \leq 1,2$ Monolagen, bei Definition einer Monolage als (1×1) Bedeckung, wurde ebenfalls eine Serie von $p(2 \times n)$ Struktur gefunden, für die aus den Breiten der Beugungsreflexe eine kurzreichweitige Ordnung entlang der längeren Seite der Elementarzelle und eine langreichweitige Ordnung senkrecht dazu ermittelt wird. Bei Bedeckungen von 1,2 Monlagen zeigt sich eine kommensurate $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R 33,7^\circ$ Struktur, für die ein Strukturvorschlag gegeben wird.

Die theoretischen Arbeiten stammen beide von LAKHLIFI und GIRARDET [202, 203]. In einer werden im Rahmen einer semi-empirischen Potentialrechnung Adsorptionsgeometrie und Schwingungen eines einzelnen Admoleküls N_2 auf MgO berechnet und mit den ebenfalls untersuchten Systemen Xe , CH_4 , CO , NH_3 und CH_3F auf MgO verglichen. Die günstigste Konfiguration mit einer Adsorptionsenergie von 114 meV ist ein waagrecht orientiertes N_2 -Molekül, das über der Mitte zwischen zwei Magnesium-

und zwei Sauerstoffionen adsorbiert ist. Über einem Magnesiumion ist eine senkrechte Orientierung bevorzugt und waagerechte über Sauerstoffionen, beide sind aber um 24 meV energetisch ungünstiger. Nach diesen Rechnungen ist Diffusion über eine Barriere von 10 meV entlang der [100] Richtung zu erwarten. Die Schwingung, frustrierten Translationen und Rotationen des adsorbierten Moleküls ergeben sich zu 9,6 meV in z-Richtung (senkrecht zur Oberfläche), 2,2 meV in x-Richtung (entlang [110]) und 3,7 meV in y-Richtung sowie 11,8 meV für eine Rotation mit der Drehachse parallel und 7,9 meV mit der Drehachse senkrecht zur Oberfläche. Die zweite Arbeit von LAKHLIFI und GIRARDET beschäftigt sich, ebenfalls im Rahmen semiempirischer Potentialrechnungen für verschiedene Systeme, mit der Molekülbewegung während der Diffusion eines einzelnen N₂ Moleküls auf der MgO Oberfläche. Es findet dabei im Wesentlichen eine Drehung der Molekülachse statt. Die Frequenzen der Schwingung senkrecht zur Oberfläche und der Rotationen an der Stelle des Barrierenmaximums ergeben sich zu 8,9 meV für Schwingung in z-Richtung, 10,9 meV für Rotation um eine Achse parallel und 3,2 meV um eine Achse senkrecht zur Oberfläche. Die Diffusionskoeffizienten für alle untersuchten Systeme liegen zwischen 10⁻⁷ und 10⁻⁵ cm²s⁻¹.

Stickstoff/Graphit ist ein gut untersuchtes System, zum Beispiel [204, 205], das ähnlich wie Wasserstoff/Graphit ein kompliziertes Phasendiagramm mit kommensuraten und inkommensuraten Strukturen verschiedener Symmetrie und Molekülorientierung aufweist.

Abschließend sollen noch drei Arbeiten erwähnt werden, die sich mit Stickstoffadsorption auf Metalloberflächen befassen: N₂/Pt ZEPPENFELD ET AL. [206], N₂/Ni BERTINO ET AL. [207] und GRUNZE ET AL. [208]. GRUNZE ET AL. weisen mit LEED erst eine (2×1) Phase danach einen kontinuierlichen Übergang zwischen inkommensuraten Strukturen und eine intermediäre flüssige Phase nach. BERTINO ET AL. messen im Bereich der (2×1) Struktur mit Heliumstreuung auf der Ni(100) Oberfläche eine Schwingungsmode bei 7,0 meV, auf der Ni(110) Oberfläche zwei Schwingungsmoden bei 4,5 beziehungsweise 5,75 meV, die sie frustrierten Translationen zuordnen. Die Tatsache, dass auf der (110) Oberfläche zwei Moden auftreten, ist ein Nachweis für das Vorhandensein von on-top und Brückenadsorptionsplätzen. Die Adsorptionsenergie von N₂ auf Nickel ist allerdings etwa viermal so hoch wie im System N₂/MgO. Nur wenig stärker als auf MgO ist N₂ auf Pt(111) gebunden; ZEPPENFELD ET AL. untersuchen ebenfalls mit Heliumstreuung Adsorptionsverhalten und Strukturen dieses Systems und finden eine (3×3) und eine (4×4) Struktur, wobei erstere bei Erhöhung der Bedeckung einer Novaco-McTague-Rotation unterliegt. Dieses Verhalten stellt eine Parallele zum System D₂/Graphit dar.

In den folgenden Abschnitten werden Messungen zum Adsorptionsverhalten, der Struktur und Dynamik von Submonolagen und Monolagen des Systems N₂/MgO vorgestellt und mit ersten Ergebnissen neuer Molekulardynamikrechnungen von SALLABI

und JACK (Concordia University in Montréal) [5] verglichen, die in einer kürzlich begonnenen Zusammenarbeit entstanden sind.

5.6.2 Adsorptionsverhalten und Struktur

Abb. 5.57 zeigt oben eine Adsorptionskurve gemessen entlang der [100] Richtung unter Angebot von $2,5 \cdot 10^{-8}$ mbar N_2 bei einer Temperatur der MgO-Oberfläche von $T_K = 12$ K. Der Bereich ab etwa 30 kHz Signal ist zusätzlich 30 fach vergrößert dargestellt. Darunter sind Winkelverteilungen an den in der Adsorptionskurve markierten Positionen dargestellt. Mit * gekennzeichnete Winkelverteilungen sind in einer anderen Serie aufgenommen, sodass die spekularen Intensitäten nicht direkt mit der gezeigten Adsorptionskurve vergleichbar sind. Bild 1 zeigt eine Winkelverteilung des sauberen MgO, auf der die unvermeidliche Ungenauigkeit der Justierung dieses Experimentes im Verhältnis der (-1,1) und (1,1) Beugungspeaks bei $-2,98$ und $2,98 \text{ \AA}^{-1}$ zu erkennen ist. Die Winkelverteilungen von der adsorbatbedeckten Oberfläche kann man in drei Bereiche einordnen: Zuerst bei den Positionen 2-3 den Bereich der Submonolage, in dem zunächst eine Vergrößerung und Verbreiterung des Fußes der MgO-Beugungsreflexe aber noch keine deutliche Änderung ihrer relativen Intensitäten zu sehen ist und dann nach weiterem Abfall der Intensität erste Überstruktureffekte auftreten. Im zweiten Bereich bei den Positionen 4-6, dem Monolagenbereich, sind mehrere charakteristische Beugungspeaks zu sehen, deren Positionen sich langsam zu größeren reziproken Distanzen zu den Peaks, deren Parallelimpulsübertrag dem G-Vektor der sauberen Oberfläche entspricht, verschieben. Zur Bezeichnung der Phasen wird im Folgenden diese Distanz von $0,46$ bis $0,52 \text{ \AA}^{-1}$ angegeben. Abbildung 5.58 zeigt eine Winkelverteilung einer Schicht aus $^{15}N_2$, in der die Überstrukturpeaks besonders deutlich zu sehen sind. Die gute Qualität der Winkelverteilung liegt vermutlich an zufällig besonders günstigen Adsorptionsbedingungen und ist kein reproduzierbarer Isotopeneffekt. Man beobachtet außerdem nach wie vor die Peaks der sauberen Oberfläche, die schärfer als die Überstruktureffekte sind. Im dritten Bereich bei den Positionen 7 und 8 findet weitere Kondensation statt, bis ein Multilagenadsorbat erreicht wird, das nur noch breiten Untergrund zeigt. Unter Annahme eines konstanten Haftkoeffizienten würden allerdings nur etwa 3 Lagen erreicht. Man kann spekulieren, ob nach Position 7 sogar zwei sehr schwache Oszillationen der spekularen Intensität das Füllen zweier weiterer Lagen anzeigen. Unter Erwärmen einer Stickstoffschicht auf 36 K ohne Gasangebot sind die Strukturen, die in Abbildung 5.57 an den Positionen 4-6 gezeigt sind, nicht stabil, sondern es wird ein der Winkelverteilung von Position 3 ähnliches Beugungsbild gemessen. Abbildung 5.59 zeigt zwei Winkelverteilungen von Adsorbaten aus $^{15}N_2$, die bei einer Oberflächentemperatur von $T_K = 13$ K und nach Erwärmung auf $T_K = 36$ K aufgenommen wurden. Die Überstrukturpeaks liegen bei Parallelimpulsüberträgen von

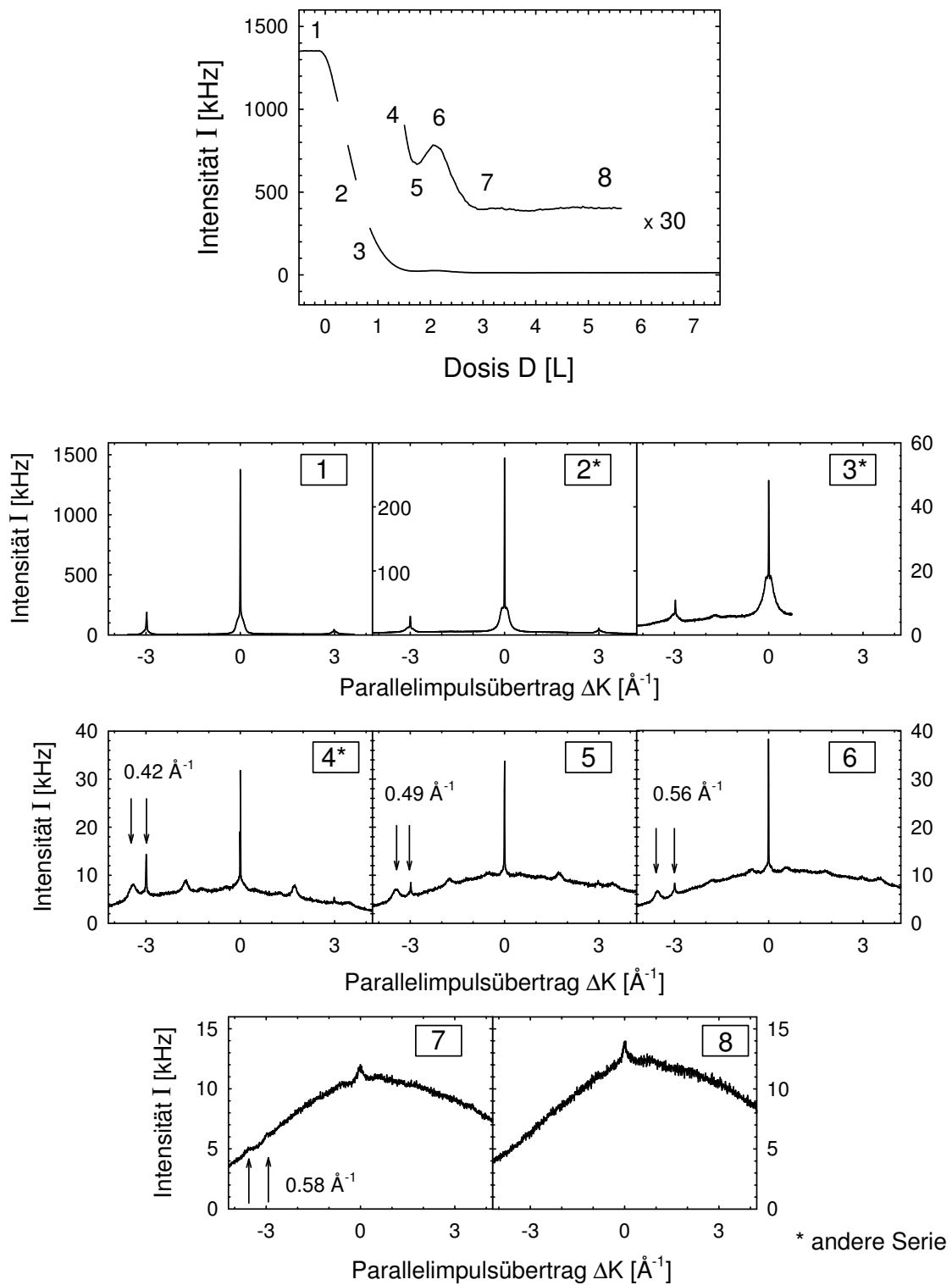


Abbildung 5.57: Adsorptionskurve und Winkelverteilungen für unterschiedlich dichte Phasen des Systems N_2/MgO .

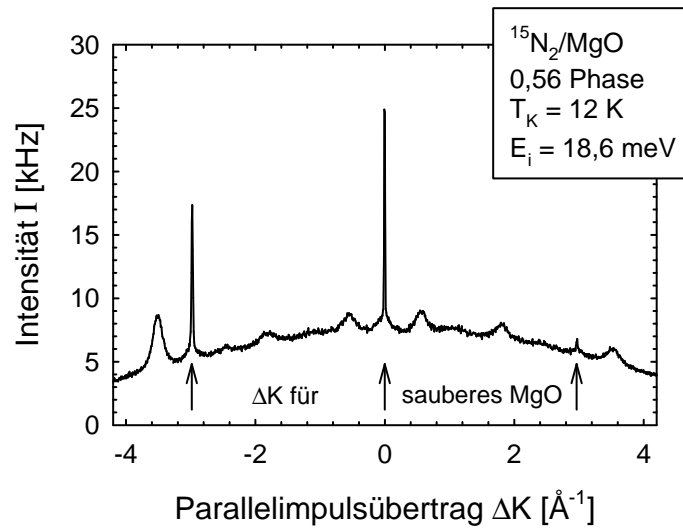


Abbildung 5.58: Winkelverteilung der Phase mit der reziproken Distanz $0,56 \text{ \AA}^{-1}$ des Adsorbates $^{15}\text{N}_2/\text{MgO}$.

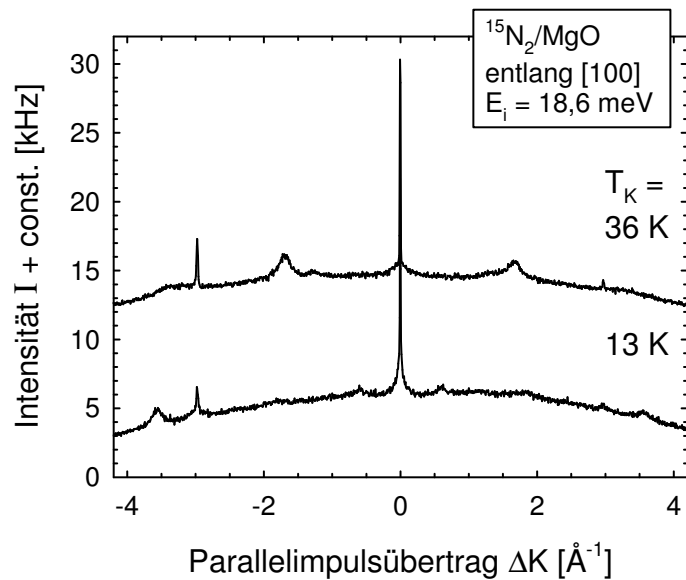


Abbildung 5.59: Winkelverteilungen bei 13 K und nach Erwärmung der vollen Schicht auf 36 K.

$\pm 1,7 \text{ \AA}^{-1}$. Es ist wahrscheinlich, kann aber in diesem Experiment nicht quantitativ ermittelt werden, dass ein Teil der Moleküle bei Erwärmung auf 36 K desorbiert ist. Die bei $T_K = 36 \text{ K}$ erhaltene Schicht bleibt bei dieser Temperatur stabil.

Bei $T_K = 43 \text{ K}$ ist schnelle und vollständige Desorption der N_2 -Schicht zu beobachten. Aus dieser Temperatur lässt sich nach Gleichung 2.76 eine Adsorptionsenergie von $(124 \pm 10) \text{ meV}$ abschätzen. Sie ist in vernünftiger Übereinstimmung mit dem von ANGOT und SUZANNE ermittelten Wert von $(113 \pm 8) \text{ meV}$ für die Bedeckung einer halben Monolage. Die Rechnungen von LAKHLIFI und GIRARDET ergeben für einzelne Moleküle 114 meV . Nach ZEPPENFELD beträgt die laterale Wechselwirkungsenergie im System $\text{N}_2/\text{Pt}(111)$ $(21 \pm 3) \text{ meV}$, was einen Vergleich mit den Rechnungen für Einzelmoleküle rechtfertigt.

Zuordnung der Strukturen

Der anfänglich stetige Abfall der spekularen Intensität und die schwache Ausprägung eines Minimums deuten auf Inselwachstum hin, während die Verbreiterung des Untergrundes sowohl des spekularen Peaks als auch der Beugungsreflexe an den Positionen 1-3 auch durch das Vorliegen von Defekten also ungeordnet adsorbierende Molekülen hervorgerufen sein können. Die in Position 3 undeutlich auftretenden Überstrukturreflexe sind nicht exakt auf halbzahligen Positionen wie es für die in der Literatur vorgeschlagenen $p(2 \times n)$ Struktur mit geradzahligem n zu erwarten ist. Die Position von $\Delta K = \pm 1,7 \text{ \AA}^{-1}$ ist vereinbar mit dem Schnitt durch einen Überstrukturpeak der $p(2 \times 3)$ Struktur in einer Symmetrierichtung, die $8,1^\circ$ neben der $[100]$ Richtung liegt, allerdings sollte dann auch ein Peak bei $1,2 \text{ \AA}^{-1}$ beobachtbar sein, der in einer Richtung liegt, die um $11,3^\circ$ bezüglich $[100]$ gedreht ist. Beispielsweise in der in Abbildung 5.59 gezeigten Winkelverteilungen für $T_K = 36 \text{ K}$ werden sehr deutliche Peaks bei $\pm 1,7 \text{ \AA}^{-1}$, und eventuell sehr kleine bei $\pm 1,3 \text{ \AA}^{-1}$. Es kann also nicht entschieden werden, ob eine $p(2 \times 3)$ Struktur vorliegt, andere $p(2 \times n)$ Strukturen werden nicht gefunden. TRABELSI ET AL. beobachten allerdings nur kurzreichweitige Ordnung entlang einer Richtung, was bedeuten könnte, dass die Beugungspeaks so stark verbreitert sind, dass sie in der Heliumstreuung, bei den sowieso geringen Intensitäten, die dieses System zeigte, nicht auflösbar wären.

Eine gesättigte Monolage wird bei dem Maximum der spekularen Intensität an Position 6 erwartet und kann im Rahmen der Messgenauigkeit der von TRABELSI ET AL. gefundenen $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R 33,7^\circ$ Phase zugeordnet werden. Bei etwas kleineren Bedeckungen findet ein kontinuierlicher Übergang zwischen Phasen mit gleicher Beugungspeakstruktur aber etwas kleineren Distanzen statt. Für die erste derartige Phase mit $0,42 \text{ \AA}^{-1}$ soll hier eine $(\sqrt{25} \times \sqrt{25})R 36,9^\circ$ Struktur vorgeschlagen werden, die einer fast doppelt so großen ebenfalls quadratischen Einheitszelle entspricht und zur

Erhaltung der Kommensurabilität $3,2^\circ$ weiter gegen die [110] Richtung gedreht ist. Unter der Annahmen eines konstanten Haftkoeffizienten entspricht das Verhältnis der Moleküldichten der beiden Strukturen etwa dem der Adsorptionszeiten. Man erhält das Verhältnis von 0,8 zwischen den Bedeckungen der in Abbildung 5.57 bei Position 4 und 6 gezeigten Phasen. Für die vorliegenden Messungen ist diese Bestimmung wegen der meist nur kurzen Adsorptionszeiten mindestens mit einem Fehler von 30-40 % behaftet. Weitere Zwischenstrukturen, die zwischen Position 4 und 6 kontinuierlich durchlaufen werden, sind inkommensurat. Oder es wird eine kontinuierliche Verschiebung der Beugungspeaks beobachtet, weil sie aus einer Überlagerung von Beugungsreflexen von Domänen der mit der einen oder anderen Struktur resultieren, deren Anteile sich kontinuierlich ändern, wie es in anderen Systemen beobachtet wird [209].

Kürzlich haben JACK und SALLABI [5] Molekulardynamikrechnungen zum System N_2/MgO durchgeführt. In den Rechnungen ergibt sich eine Abfolge von Strukturen, bei denen sich die Größe der Einheitszelle nach einem fraktalen Bildungsgesetz ändert. Es findet also eine Art von Phasenübergang statt, die Devil's Staircase genannt wird. Die Abfolge besteht aus gedrehten Strukturen mit den Symmetrien $(\sqrt{2n^2 + 2n + 1} \times \sqrt{2n^2 + 2n + 1})$ mit $n = 2, 3, 4, \dots$, wobei die ersten beiden die beobachteten $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$ und $(\sqrt{25} \times \sqrt{25})$ Strukturen darstellen. Die theoretisch ermittelten Molekülorientierungen für diese beiden Strukturen sind in den Abbildungen 5.60 und 5.61 gezeigt. Nur zur besseren Übersicht sind die N_2 -Moleküle gezeichnet, als ob sie aus zwei unterschiedlichen Atomen bestünden. Die nächste Struktur hätte eine $(\sqrt{41} \times \sqrt{41})$ Symmetrie und für $n = \infty$ erhält man eine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) \hat{=} c(2 \times 2)$ Symmetrie, wie sie bei kleinen Bedeckungen von CO/MgO erwartet wird. Bei einer Oberflächentemperatur von $T_K = 20$ K desorbieren die senkrecht orientierten Moleküle der $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$ Struktur und es bildet sich die weniger dichte $(\sqrt{25} \times \sqrt{25})$ Struktur aus. Dieses Verhalten ist konsistent mit der Beobachtung im Experiment, dass die $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$ Struktur bei Erwärmen des Kristalls nicht haltbar ist, allerdings konnte in den wenigen Versuchen nicht eindeutig ein Übergang zur $(\sqrt{25} \times \sqrt{25})$ Struktur festgestellt werden; sondern bei $T_K = 36$ K liegt vermutlich schon eine noch weniger dichte Phase vor. Die Position der Überstrukturpeaks bei $\Delta K = 1,7 \text{ \AA}^{-1}$ ist andererseits nahe an der eines Peaks der $(\sqrt{25} \times \sqrt{25})$ Struktur, der bei einem Parallelimpulsübertrag $4 \times 0,42 \text{ \AA}^{-1}$ liegt. Dass die anderen charakteristischen Beugungsreflexe nicht beobachtet werden, könnte auch ein Effekt des bei den hohen Kristalltemperaturen größeren inelastischen Untergrundes sein.

Ein Vergleich zu CO/MgO ist interessant, weil N_2 und CO isoelektronische Moleküle sind, ähnliche Eigenschaften und Adsorptionsenergien haben. Mit derselben Methode wie für N_2/MgO wurden in dieser Arbeit aus der Desorptionstemperatur der Monolage (185 ± 10) meV abgeschätzt, dagegen gibt KANDEL (118 ± 50) meV an. AUDIBERT ET AL. beobachten bei Erhöhung der Oberflächentemperatur von $T_K = 41$ K auf 55 K

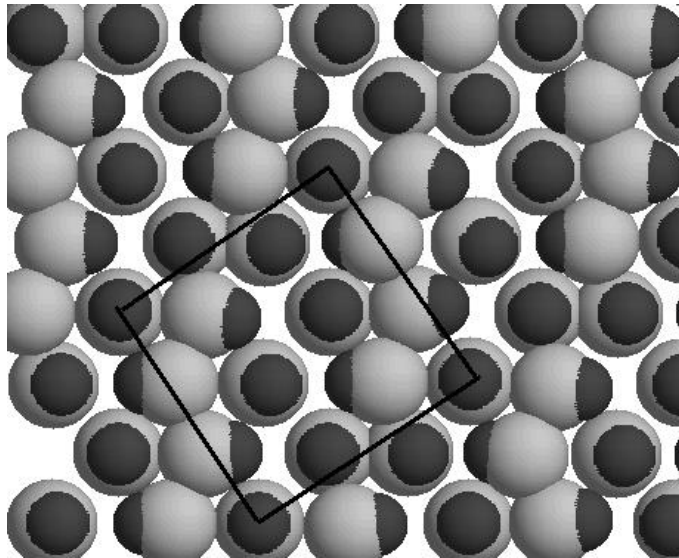


Abbildung 5.60: Von SALLABI und JACK für $T_K = 1$ K berechnete ($\sqrt{13} \times \sqrt{13}$) Struktur des Adsorbats N_2/MgO [5].

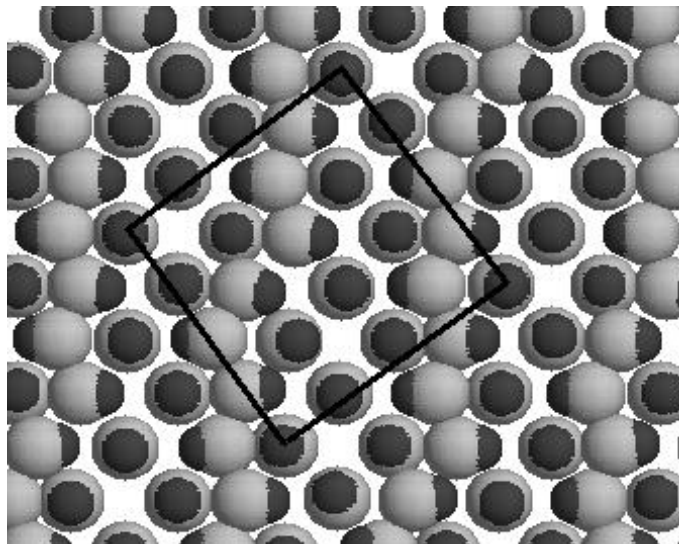


Abbildung 5.61: Von SALLABI und JACK für $T_K = 1$ K berechnete ($\sqrt{25} \times \sqrt{25}$) Struktur des Adsorbats N_2/MgO [5].

unter einem CO-Partialdruck von $p = 1 \cdot 10^{-7}$ mbar erst einen unvollständigen Devil's Staircase Phasenübergang von einer $c(2 \times 4)$ über eine $c(2 \times 3)$ vermutlich zu einer $c(2 \times 2)$ Phase bis zu einer Gittergasphase. In diesem Institut wurden allerdings mit der Methode der Heliumstreuung nur die erste und letzte Phase dieser Reihe gefunden [210], auch bei einem erneuten Versuch im Rahmen dieser Arbeit, die von AUDIBERT ET AL. angegebenen Bedingungen zu reproduzieren. SALLABI und JACK berechnen, dass CO zwar auch eine $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$ aber N_2 keine stabilen $c(4 \times 2)$ oder $c(3 \times 2)$ Strukturen ausbilden kann. Es soll weiter untersucht werden, welche molekularen Eigenschaften diese geringen Unterschiede hervorrufen.

Für einzelne Moleküle sagen die Rechnungen von LAKHLIFI und GIRARDET eine Adsorptionsgeometrie parallel zur Oberfläche vorher, während SALLABI und JACK wie für CO/MgO eine senkrechte Orientierung finden. In nächster Zeit soll von SALLABI und JACK geprüft werden, ob diese Abweichungen durch die Verwendung unterschiedlicher Ionenladungen, nämlich $q/e = \pm 1$ in der Gruppe von GIRARDET und ± 2 in der Gruppe von JACK, hervorgerufen werden.

5.6.3 Dynamik

Es wurden Flugzeitspektren bei verschiedenen Bedeckungen sowie vollständige Dispersionskurven bei einer Submonolagenbedeckung nahe Position 3 und der gesättigten Monolagenbedeckung (0,56 Phase) jeweils entlang der [100] Richtung und bei Oberflächentemperaturen von 12-15 K aufgenommen. Abbildung 5.62 zeigt die Dispersionskurven und je zwei Beispielflugzeitspektren für eine Submonolage (a) und, zusammengefasst in (b), Monolagen aus den Isotopomeren $^{14}N_2$ und $^{15}N_2$. Auf die Isotopenverschiebungen soll später eingegangen werden. Man sieht jeweils eine deutliche dispersionslose Mode bei 7,4 meV in der Submonolage bzw. etwa 6,7 meV für die $^{14}N_2$ -Monolage. Bei den Messungen mit 28 meV Einfallenergie tritt auch eine schwächere Mode mit exakt der doppelten Frequenz auf, die einem harmonischen Oberton entsprechen könnte. In einigen Spektren ist zusätzlich ein schwacher Energieverlustpeak von 3,5 meV zu sehen. Bei Submonolagenbedeckung wird neben der intensiven Mode bei 7,4 meV eine weniger intensive, aber gut aufgelöste Mode bei 2,4 meV und eine undeutliche bei etwa 5 meV beobachtet. Abbildung 5.63 zeigt die Bedeckungsabhängigkeit der Moden mit Ausnahme des vermutlichen Obertones. Die für die Ermittlung der Dosis erforderliche Bestimmung der Adsorptionszeit wurde durch Vergleich der gemessenen spekularen Intensität der jeweiligen Schicht mit einer Adsorptionskurve indirekt durchgeführt. Eine Auftragung der tatsächlichen Adsorptionszeit führte aufgrund von Ungenauigkeiten in der Stickstoff-Partialdruckmessung zu einer verfälschten Skala. Im Submonolagenbereich fallen die Frequenzen aller Moden mit wachsender Bedeckung, sodass die intensive Mode, die um 8 meV beginnt und bei der in Abbildung 5.62 ge-

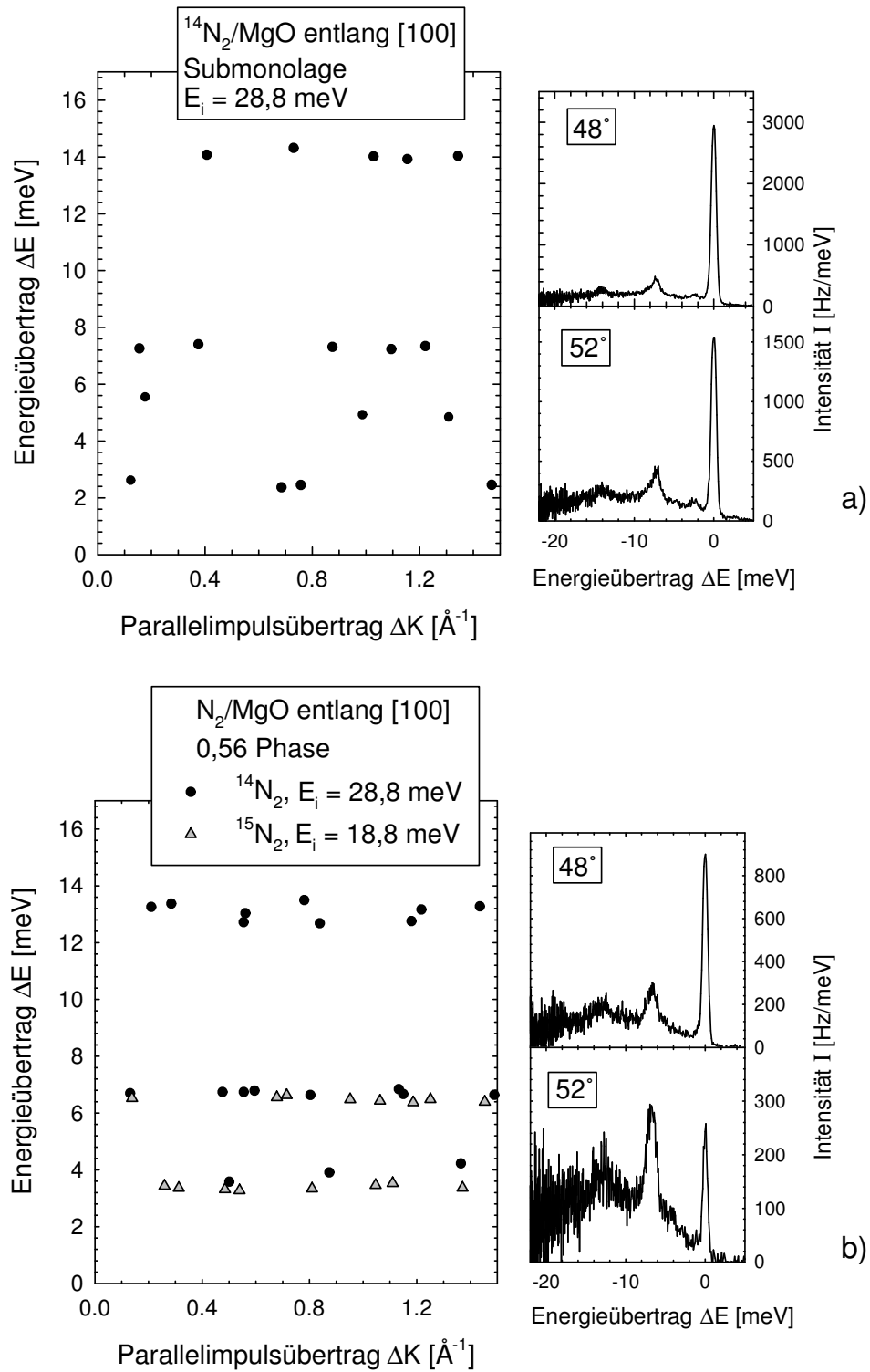


Abbildung 5.62: Dispersionskurven und jeweils zwei Flugzeitspektren des Systems N_2/MgO bei Submonolagen und Monolagenbedeckung.

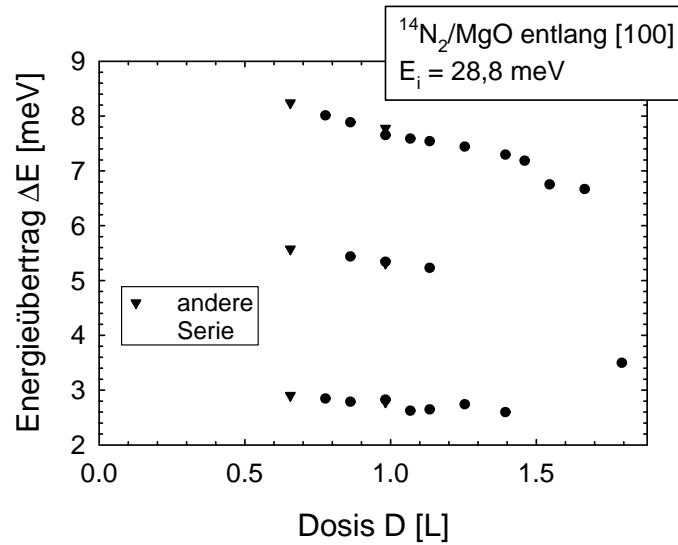


Abbildung 5.63: Bedeckungsabhängigkeit der Frequenzen der Moden des Adsorbates N_2/MgO .

zeigten Bedeckung bei 7,4 meV liegt, in die 6,7 meV Mode der 0,56 Phase übergeht. Die Mode um 5 meV verschwindet schon bei relativ kleinen Bedeckungen, die um 2,4 meV später und erst bei voller Monolagenbedeckung tritt die 3,5 meV-Mode auf. Flugzeitspektren weiterer Lagen zeigen nur noch einen breiten Untergrund, woraus man schließen kann, dass der Untergrund in den Winkelverteilungen im Wesentlichen inelastischen Ursprungs ist.

Zur Bestimmung des Charakters der Molekülbewegung wurden Experimente mit den Adsorptiven $^{15}N_2$ im Vergleich zu $^{14}N_2$ durchgeführt. Abbildung 5.64 zeigt oben ein Flugzeitspektrum für N_2 -Bedeckungen im einstelligen Prozentbereich, vergleichbar mit Position 2 in Abbildung 5.57, gemessen entlang der [100] bei einer Einfallenergie von $E_i = 18,9$ meV und einer Oberflächentemperatur von 12 K. Das untere Teilbild zeigt die Energieverlustpeaks für beide Isotopomere und als durchgezogene Linie die Anpassung von drei Gauss-Peaks. Man sieht an diesem Beispiel wie auch in anderen, nicht gezeigten Messungen bei verschiedenen Bedeckungen, dass die Verschiebungen der drei Moden absolut etwa gleich sind, was bedeutet, dass sie relativ größer für die niederenergetische Mode sind. Es zeigt sich damit, dass die höherfrequente Mode bei etwa 8 meV eindeutig einer Schwingung zuzuordnen ist, da sich ihre Frequenzlage sich um etwa 3 %, also näherungsweise dem für eine Schwingung erwarteten Faktor von $1 - \sqrt{\frac{28}{30}} = 3,4$ % ändert. Die Isotopenverschiebung der niederenergetischen Mode bei etwa 3 meV ist mit etwa 5-6 % relativ größer, erreicht aber nicht ganz den für

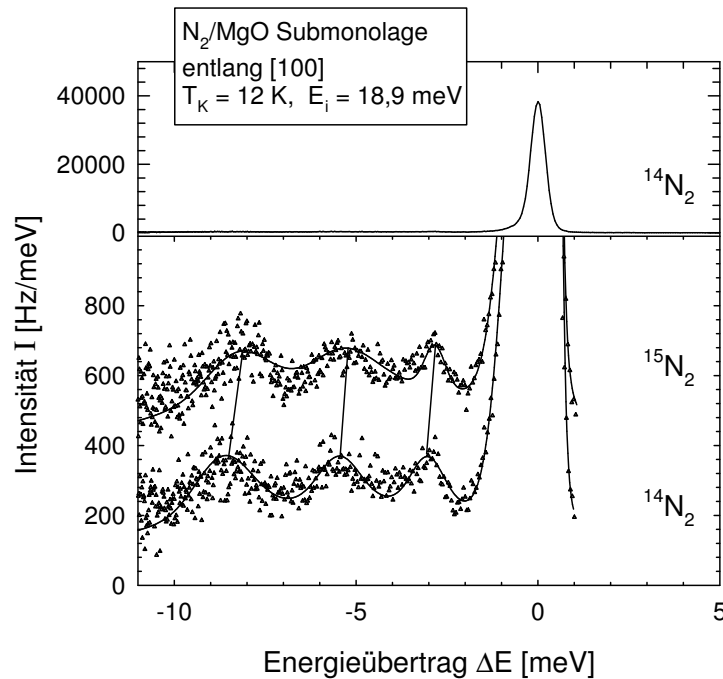


Abbildung 5.64: Messpunkte und Anpassung von Gauss-Peaks (durchgezogene Linie) an die Energieverlustspektren der Adsorbate $^{14}\text{N}_2$ und $^{15}\text{N}_2$ bei Submonolagenbedeckung.

die Rotation eines starren Rotators erwarteten Faktor von $1 - \frac{28}{30} = 6,7\%$. Für die mittlere Mode um 5 meV ist aufgrund ihrer Breite die Unsicherheit etwas größer, die Verschiebung liegt aber eher um 3 % als bei größeren Werten.

Bei Mono- und Submonolagenbedeckung von N_2/MgO war, im Fall der Submonolage bis hoch zu Kristalltemperaturen von $T_K = 50\text{ K}$, keine Diffusion nachzuweisen.

Zuordnung der Moden

Eine Analyse der Intensitäten der Energieverlustpeaks aufgetragen gegen ΔK ergibt, wie auch bei den Wasserstoffsystemen keine vertrauenswürdigen Ergebnisse, daher soll ein Vergleich zu den Rechnungen von LAKHLIFI und GIRARDET [202] durchgeführt werden, die sich allerdings auf einzelne Adsorbatmoleküle beziehen. Durch Extrapolation der Modenenergien in Abb. 5.63 zu verschwindender Bedeckung erhält man 8,5 meV, 5,7 meV und 3,0 meV. Die erste und letzte sind in relativ guter Übereinstimmung mit den gerechneten Energien der Schwingung senkrecht zur Oberfläche (9,6 meV), und einer Bewegung parallel zur Oberfläche (2,2 und 3,7 meV). Die middle-

re kann nicht direkt zugeordnet werden. Es könnte sich um eine Schwingung anders orientierter oder auf anderen Adsorptionsplätzen adsorbierter Moleküle handeln. Die Rotationsenergien eines N_2 -Moleküls in der Gasphase liegen bei 1,5 meV für den $0 \rightarrow 2$ - und 2,5 meV für den $1 \rightarrow 3$ - Übergang, und für Wasserstoff auf Metalloberflächen ist bekannt, dass auf Terrassenflächen das Molekül eine fast ungehinderte dreidimensionale Rotation ausführen kann [194]. Daher käme auch ein $1 \rightarrow 3$ Rotationsübergang für die Mode bei etwa 3 meV in Frage. Der Vergleich der Isotopenverschiebung zwischen Experimenten mit $^{14}N_2$ und $^{15}N_2$ bestätigt die Zuordnung der Mode bei 6,7-8,5 meV zu einer Schwingung. Dass es sich um eine senkrechte Schwingung handelt, wird dadurch unterstützt, dass deren Peaks die intensivsten des Flugzeitspektrums sind. Die wenig intensive Mode, die im Bereich der Monolagenbedeckung bei 3,5 meV erscheint, könnte durch Vergleich mit den Flugzeitspektren der Submonolage einer Bewegung parallel zur Oberfläche zugeordnet werden. Die Isotopenexperimente können allerdings keine eindeutige Interpretation dieser niederenergetischen Mode liefern.

Da in den neuen Rechnungen von SALLABI und JACK eine andere Geometrie einzeln adsorbierter Moleküle und bei etwas höherer Bedeckung verschiedene Molekülorientierungen gefunden wurden, sollte dieser Vergleich, solange noch keine in der Gruppe von JACK berechneten Frequenzen vorliegen, nur vorsichtig beurteilt werden.

5.6.4 Zusammenfassung der Ergebnisse zum System Stickstoff/-MgO

Aus Adsorptionskurven und Winkelverteilungen bei einer Oberflächentemperatur von $T_K = 12$ K kann man im System N_2/MgO einen Submonolagen- und Monolagenbereich sowie den Beginn weitere Kondensation unterscheiden. Für den Submonolagenbereich kann aus den nur entlang einer Richtung aufgenommenen Beugungsbildern kein Strukturvorschlag angegeben werden, es können allerdings die von AUDIBERT ET AL. beobachteten $p(2 \times n)$ Strukturen mit geraden n ausgeschlossen werden. Für die volle Monolage wird die von TRABELSI ET AL. gefundene $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$ Struktur reproduziert, bei etwas kleinere Bedeckung tritt eine weitere Struktur mit $(\sqrt{25} \times \sqrt{25})$ Symmetrie auf. Erste Ergebnisse aus neuen Rechnungen von SALLABI und JACK ordnen diese Strukturen als die ersten beiden eines Devil's Staircase ein. Aus der Desorptionstemperatur der Lage, die allerdings bei Erwärmung mindestens einem Phasenübergang unterliegt, wurde eine Adsorptionsenergie von (124 ± 10) meV pro Molekül ermittelt.

Mit inelastischer Heliumstreuung werden im Submonolagen- und Monolagenbereich jeweils eine deutliche Mode bei 8,5 meV (extrapoliert zu sehr kleiner Bedeckung) bis 6,7 meV (Monolage) beobachtet, die einer Schwingung senkrecht zur Oberfläche zugeordnet wird. Im Submonolagenbereich treten zwei weitere Moden bei 3,0 und 5,7 meV (Extrapolation zu sehr kleinen Bedeckungen) auf. Die Mode bei 3,0 meV kann

aufgrund ihrer geringen Intensität und aus Vergleich mit Rechnungen aus der Gruppe von GIRARDET einer parallelen Schwingung zugeordnet werden; vergleichenden Experimente mit dem Isotpomer $^{15}\text{N}_2$ legen allerdings eine Bewegung mit Rotationscharakter nahe. Während die senkrechte Schwingung über den gesamten Bedeckungsbereich zu erkennen ist, werden die Moden bei 3,0 meV und 5,7 meV undeutlicher, und erst kurz vor der Vervollständigung der Monolage tritt eine weitere Mode bei 3,5 meV auf.

Zukünftige Experimente werden von dem Fortgang der Rechnungen der Gruppe JACK abhängen. Wünschenswert wären einerseits Beugungsmessungen entlang verschiedener Kristallrichtungen, um die Gittersymmetrie der Submonolage zu klären; andererseits systematische Messungen der Monolage unter Variation der Temperatur, um die Existenzbereiche der einzelnen Phasen zu definieren und nach weiteren Phasen der vorhergesagten Sequenz zu suchen.

5.7 Vergleichende Betrachtung der Ergebnisse des gesamten Kapitels und Ausblick

Für eine detaillierte Zusammenfassung der Ergebnisse zu den einzelnen Systemen sei verwiesen auf die Zusammenfassungen für jedes System am Ende eines Teilkapitels, Abschnitte 5.4.4, 5.5.5, 5.6.4. Im Folgenden sollen einzelne Ergebnisse verglichen und ein Ausblick gegeben werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die drei schwach gebundenen Adsorbate Wasserstoff/NaCl, Wasserstoff/MgO und Stickstoff/MgO mit elastischer und inelastischer Heliumstreuung untersucht. Die beiden Wasserstoffadsorbate zeigen Strukturen, die in Einklang mit Vorschlägen aus der Literatur sind und durch die Symmetrie des Substrats bestimmt sind: Eine (1×1) Struktur im System Wasserstoff/NaCl und $c(2 \times 2)$ - $c(4 \times 2)$ - $c(6 \times 2)$ Strukturen im Fall von Wasserstoff/MgO. Besonders für Wasserstoff/MgO bietet sich ein Vergleich mit dem System Wasserstoff/Graphit an. Die Topftiefe des lateral gemittelten Wechselwirkungspotentials ist für letzteres etwa 20-30 % größer als im Fall der Ionenkristalle und die Korrugation wesentlich kleiner. An diesem System werden mehrere kommensurate und inkommensurate zum Teil flüssigkeitsähnliche Phasen gefunden, während die Messungen an den Adsorbaten auf NaCl und MgO keinen Hinweis auf eine Flüssigkeit gaben, allerdings eine eventuell nicht nachweisbare, hohe Beweglichkeit auch nicht ausschließen. Experimente unter zu den Wasserstoff/Graphit-Messungen vergleichbaren Bedingungen wären hier hilfreich, das heißt vor allem bei tieferen Temperaturen als sie im Rahmen dieser Arbeit erreicht wurden. Wenn es möglich ist, Schichten auszufrieren, können auch Submonolagenbedeckungen kontrolliert aufgebracht werden, bei denen die Suche nach Diffusion erfolversprechender sein sollte. Auch Experimente mit Heliumstreuung an Graphit als Substrat würden einen Vergleich erleichtern, sind allerdings praktisch etwas schwieriger durchzuführen, weil nur Graphitkristalle mit sehr kleinen einkristallinen Bereichen erhältlich sind und die beim verwendeten Manipulator fehlende Azimutdrehung die Identifikation der Phasen komplizierterer Symmetrie erschwert.

Im System H_2 /MgO konnten hier bisher erst einige Messungen an der zweiten Lage durchgeführt werden, die deutlich schwächer als die Monolage gebunden ist und damit mit größerer Wahrscheinlichkeit als die Monolage beweglich sein sollte. Eine weitere Möglichkeit, Schichten mit geringerer Wechselwirkung zum Substrat herzustellen, wäre die Adsorption von Wasserstoff auf einer Monolage eines Edelgases. Beispielsweise bildet Kr/NaCl eine (1×1) Struktur aus und stellt ein stark korrigiertes Adsorbat dar; verschiedene Edelgase auf MgO zeigen hexagonale Symmetrien, die deswegen geeignet erscheinen, weil ihre Strukturen einer Fläche des Wasserstofffestkörpers näher kommen.

In struktureller Hinsicht ist Stickstoff/MgO nicht mit den gemessenen Wasserstoffschichten vergleichbar. Es zeigt im hier untersuchten Monolagenbereich die komplizierteren ($\sqrt{13} \times \sqrt{13}$) und ($\sqrt{25} \times \sqrt{25}$) Strukturen.

Ein weiterer Aspekt der vorgestellten Experimente war der Vergleich von Adsorbaten aus ortho- und para-H₂. Im Adsorbat H₂/NaCl wurden für die Kernspinisomere um etwa 1 meV unterschiedliche Energien der parallelen Schwingung gemessen; auf MgO waren die Unterschiede wegen der Überlagerung mehrerer Peaks quantitativ nicht bestimmbar. Hier scheinen Experimente auf LiF sinnvoll, einer Oberfläche, an der die Streuung von Strahlen aus n-H₂ und p-H₂ wie im Fall von NaCl deutliche Unterschiede zeigte. Unverstanden ist bisher, nach welchen Gesetzmäßigkeiten sich das Verhältnis von o-H₂ und p-H₂ auf der Oberfläche einstellt. Weitere Experimente unter definierten Bedingungen sind nötig. Ein erster Schritt könnte die Reproduktion der Adsorptionsbedingungen von HEIDBERG ET AL. sein, bei denen die Modelle von kinetischer und thermodynamischer Kontrolle offenbar besser anwendbar sind als in der vorliegenden Arbeit.

Die Flugzeitspektren der Wasserstoffadsorbate auf NaCl und MgO sind auf den ersten Blick deutlich unterschiedlich. Auf NaCl erhält man gut aufgelöste Peaks, die im Wesentlichen einer parallelen Grundschiwingung und harmonischen und anharmonischen Obertönen zugeordnet werden können; bis auf eine Mode, die in einer Kreuzung mit der Rayleighmode entsteht, sind die gemessenen Moden dispersionslos. Auf MgO werden zumindest entlang der [110] Richtung eine dispersive und zwei dispersionslose Moden gemessen. Erstere wird einer parallelen Schwingung entlang der langen Kante, die anderen einer parallelen Schwingung entlang der kurzen Kante der Elementarzelle und einer senkrechten Schwingung zugeordnet. Auffällig ist der breite Untergrund, der die Flugzeitspektren dominiert. Wie in Abschnitt 5.5.3 beschrieben wurde, scheint möglich, dass er aus Obertonanregungen und Mehrfachanregungen der dispersiven, parallelen Mode oder niederfrequenter Libronen resultiert, womit dieselben Prozesse im Fall des Adsorbates auf NaCl in Betracht gezogen würden. Ein nächster Schritt sollen Messungen am System Wasserstoff/LiF sein, das wie NaCl eine große Korrugation aufweist, allerdings eine um etwa 30 % kleinere Gitterkonstante, sodass vermutlich eine kompliziertere Struktur als auf NaCl zu erwarten ist. Dieses Experiment soll Hinweise geben, durch welche strukturellen Eigenschaften die Dynamik eines solchen Systems beeinflusst ist. Interessant ist, dass N₂/MgO und H₂/MgO sehr ähnliche Flugzeitspektren zeigen.

Die von FRANK ET AL. [171] am System D₂/Graphit mit inelastischer Neutronenstreuung gemessenen zwei Moden mit schwacher Dispersion zwischen 5,5 meV und 6,6 beziehungsweise 6,8 meV liegen etwas niedriger als die dispersionslosen Moden des Systems D₂/MgO zwischen 8,2 und 8,8 meV. Diese Verschiebung würde bedeuten, dass zumindest die Schwingung der Wasserstoffmoleküle entlang der kurzen Kante der

Elementarzelle und die senkrechte Schwingung auf MgO eine größere Kraftkonstante besitzen. Dies ist bei der im Mittel etwas kleineren Bindungsenergie auf MgO nicht unbedingt erwartet, deutet also auf eine andere Form des Wechselwirkungspotentials hin, die beispielsweise durch die mit Eikonalkalculungen nachgewiesene Welligkeit der Wasserstoffschicht hervorgerufen sein könnte. Entlang der [110] Richtung, in der besser aufgelöste Flugzeitspektren erhalten wurden, sind allerdings noch keine Messungen an D_2/MgO durchgeführt worden. Sie wären zunächst nötig, um die genaue Lagen aller drei Moden zu bestimmen.

Weiterhin war im Fall von $H_2/NaCl$ eine unerwartete Beobachtung, dass sowohl anharmonische als auch harmonische Obertöne gleichzeitig und mit großen Intensitäten nachweisbar sind. Zumindest die Intensitäten der harmonischen Obertöne können im Rahmen des hier angewandten semiklassischen Modells wiedergegeben werden. Exaktere Rechnungen, wie zum Close-Coupling unter Einbeziehung inelastischer Kanäle, wären wünschenswert. Sie erfordern allerdings die genaue Kenntnis des Helium-Adsorbat-Potentials. Dieses stellt wiederum die Herausforderung an das Experiment, selektive Adsorption von Helium an der Monoschicht auszuwerten, was schwieriger ist als im System C_2H_2/KCl , weil nur ein kleinerer Einfallenergiebereich vermessen werden kann, bevor sich heliumstrahlinduzierte Desorption störend auswirkt.

6. Acetylenadsorption

6.1 Einleitung

Die hier vorgestellten Messungen am System C_2H_2/KCl stellen eine Ergänzung der Untersuchungen von GLEBOV [211, 212, 32] am System $C_2H_2/NaCl$ dar. Sie wurden mit dem Ziel geplant, einige Komplikationen, die sich im System $C_2H_2/NaCl$ aufgrund einer relativ großen Gitterfehlانpassung ergeben hatten, zu umgehen, um einen einfacheren Vergleich zwischen Theorie und Experiment zu ermöglichen und vor allem auch geordnete dickere Schichten herstellen zu können. Im Folgenden sollen zunächst die Ergebnisse der vorangegangenen Arbeiten vorgestellt werden.

Für die erwähnten Experimente am System $C_2H_2/NaCl$ war ursprünglich die Zielsetzung, die von EWING [213, 214, 215] beobachtete photochemische Umsetzung von C_2H_2 zu untersuchen, die allerdings mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht beobachtet wurde. Unabhängig davon erwies sich eine Untersuchung der Struktur und Dynamik des Systems als sehr interessant, weil Diskrepanzen zu den Strukturvorschlägen von EWING deutlich wurden. Wegen einer Gitterfehlانpassung von ungefähr 8 % zwischen der Acetylen-Festkörperstruktur und $NaCl$ bilden sich in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur zwei Phasen mit relativ großen Einheitszellen aus: Unter einem Druck von $3 \cdot 10^{-8}$ mbar bei 90 K eine $(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})R45^\circ$ - und bei tieferen Temperaturen (80 K unter $5 \cdot 10^{-9}$ mbar) nach Durchlaufen der Hochtemperaturphase unter Erhöhung der Bedeckung eine $(\sqrt{2} \times 7\sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur. Die Tieftemperaturphase zeigt eine Höhenmodulation aufgrund des eigentlich größeren Platzbedarfs der Acetylenmoleküle auf der Oberfläche, während in der Hochtemperaturphase die Spannung durch Bildung von dichteren und weniger dichten Streifen ausgeglichen wird. Bei einer Oberflächentemperatur von $T_K = 46$ K unter einem Druck von $1,5 \cdot 10^{-8}$ mbar wird weitere Adsorption beobachtet, wobei schwache Intensitätsszillationen auf ein Lage-für-Lage-Wachstum der ersten fünf Schichten hinweisen. Dieser Wachstumsmechanismus eines Adsorbates ist auf einem ionischen Substrat bislang nur im System CH_4/MgO beobachtet worden [216, 217, 218]. Potentialrechnungen von GIRARDET [212], die in Zusammenhang mit den Messungen von Glebov entstanden, ergeben ebenfalls eine $(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur für die weniger dichte Phase,

die vier Moleküle pro Oberflächeneinheit zelle enthält, von denen parallele Reihen um jeweils 35° gegeneinander verkippt sind. Für die dichtere Phase wird für eine Kristalltemperatur von $T_K = 0$ K eine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Struktur vorhergesagt, allerdings unter der Annahme, dass sie bei realistischen Temperaturen aufgrund dynamischer Effekte ein Buckling zeigt, was dann mit der Interpretation der Heliumbeugungsbilder übereinstimmt. Daten aus inelastischer Heliumstreuung an der weniger dichten Phase entlang $[110]$ ergeben im Wesentlichen einen breiten Energieübertrag zwischen 7,5 und 9,2 meV und einen von scharfen Energieüberträgen gekennzeichneten Zweig bei $\sim 14,5$ meV. Rechnungen nach der in Abschnitt 2.3.3 beschriebenen Methode sagen 20 schwach dispersive Moden vorher und erlauben eine Zuordnung des höherfrequenten Energieübertrags zu Neigeschwingungen und der breiten niederfrequenten Mode zu Bewegungen mit deutlicher senkrechter Polarisationskomponente. Messungen entlang der $[100]$ Richtung an der weniger dichten Phase und in beiden Richtungen an der dichteren Phase sind einerseits aufgrund von Umklappprozessen, andererseits aufgrund von Verschmierungen der Phononen durch den Beitrag vieler inäquivalenter Moleküle in der Einheitszelle undeutlicher.

Die Monolage $C_2H_2/NaCl$ wurde infrarotspektroskopisch von EWING untersucht [213, 214, 215]. Aus Adsorptionsisothermen wird eine Molekül-Oberflächenbindungsenergie von -311 meV und die Energie lateraler Wechselwirkungen von -41 meV ermittelt. Die gesamte Adsorptionsenergie ist in relativ guter Übereinstimmung mit dem von GIRARDET ET AL. für die weniger dichte Phase berechneten Wert von -293 meV und in geringfügig schlechterer Übereinstimmung mit dem für die dichtere Phase berechneten Wert von -337 meV. Der Anteil der lateralen Wechselwirkungsenergie ist in den Rechnungen allerdings größer. Die Struktur wird als Bilage mit einer Gesamtbedeckung von 1,5 Monolagen interpretiert mit senkrecht zueinander orientierten Molekülen in einer flachen unteren Lage und einer halb so dichten Lage darüber.

Quantum periodic Hartree-Fock-Rechnungen von ALLOUCHE [219, 220] ergeben dagegen für die stabilste Phase eine Bedeckung von einem Molekül je Ionenpaar. Der stabilste Adsorptionsplatz liegt über einem Kation, wobei die Moleküle abwechselnd in $[110]$ und $[\bar{1}\bar{1}0]$ Richtung ausgerichtet sind. Für eine volle Monolage wird eine Adsorptionsenergie von -346 meV gefunden, die ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den von GIRARDET ET AL. berechneten Werten ist.

Abschließend soll noch das System C_2H_2/MgO erwähnt werden, das von FERRY und SUZANNE [221] mit LEED ebenfalls in Zusammenarbeit mit HOANG und GIRARDET [222, 223], die Potentialrechnungen durchführten, untersucht wurde. Auch auf der MgO -Oberfläche wird keine Bilage gefunden, sondern eine 'Herringbone-' Struktur, die zwei Gleitspielebenen und fast senkrecht zueinander orientierte Moleküle enthält.

Das Substrat KCl besitzt zur orthorhombischen Modifikation des Acetylenfestkörpers in x- und y-Richtung eine Gitterfehlpassung von durchschnittlich 3 %, wo-

mit das Adsorbat eine einfache $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Struktur ausbilden könnte. Sowohl vom experimentellen als auch vom theoretischen Standpunkt sollte es daher einfacher als im Fall $C_2H_2/NaCl$ sein, die Dynamik des Systems zu untersuchen. Ein Vergleich zwischen beiden Systemen könnte dazu beitragen, die Ergebnisse für das System $C_2H_2/NaCl$ besser zu verstehen. Die geringe Gitterfehlpassung sollte außerdem die Ausbildung geordneter dickerer Schichten begünstigen. Die Dynamik solcher Schichten, deren Oberflächeneigenschaften ab einer gewissen Schichtdicke denen von reinen Molekülkristallen entsprechen sollte, konnte bislang nur in wenigen günstigen Fällen untersucht werden [224, 225, 226]; experimentell ergibt sich meist das Problem, dass gut passende Substrate und tiefe Temperaturen notwendig sind, um derartige Systeme zu erzeugen und vor allem soweit auszufrieren, dass die Beobachtung von Einzelphononenprozessen möglich wird. Auf mehreren Lagen CH_4/MgO wurde mit quasielastischer Neutronenstreuung Oberflächenschmelzen oder mindestens 'Tripel-point-wetting' nachgewiesen [216, 217, 218], was aufgrund ähnlicher Wechselwirkungen im System C_2H_2/KCl eventuell auch möglich wäre. Von theoretischer Seite können die Wechselwirkungspotentiale solcher Systeme große Unsicherheiten enthalten, wobei eine Optimierung an einem System aus kleinen Molekülen und mit einfacher Struktur am meisten Erfolg verspricht.

6.2 Das Substrat KCl

Im Vergleich zur $NaCl$ -Oberfläche, die sowohl als Substrat für Physisorption als auch für die Heliumstreuung als ein Modellsystem betrachtet werden kann, sind an der saubereren KCl -Oberfläche weit weniger Untersuchungen durchgeführt worden. Sie gehen alle auf die Dissertation von DOAK zurück [82, 107, 227, 228, 229] und enthalten nur Messungen entlang der $[100]$ Richtung. Daher sollen hier zur Ergänzung und als Referenz für die Adsorbatsysteme kurz einige Ergebnisse elastischer und inelastischer Heliumstreuung vorgestellt werden.

Gitterkonstante

Die Gitterkonstante von KCl wurde im Bereich von 45 bis 250 K Kristalltemperatur aus den Positionen der Beugungspeaks bei durch Flugzeitmessungen bekanntem Einfallswellenvektor bestimmt. Abbildung 6.1 zeigt die erhaltenen Werte, die im gemessenen Bereich zwischen 4,433 und 4,460 Å liegen. Extrapoliert man mit der angepassten Funktion auf 295 K liegt der ermittelte Wert 0,5 % über dem Literaturwert von 4,438 Å für die entsprechende Länge im Volumen [115]. Der aus der Steigung berechnete relative Ausdehnungskoeffizient von $2,44 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ (im Intervall um 183 K) liegt allerdings 27 % unterhalb des Literaturwertes für das Volumen von $8,9 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ [230]. Ob

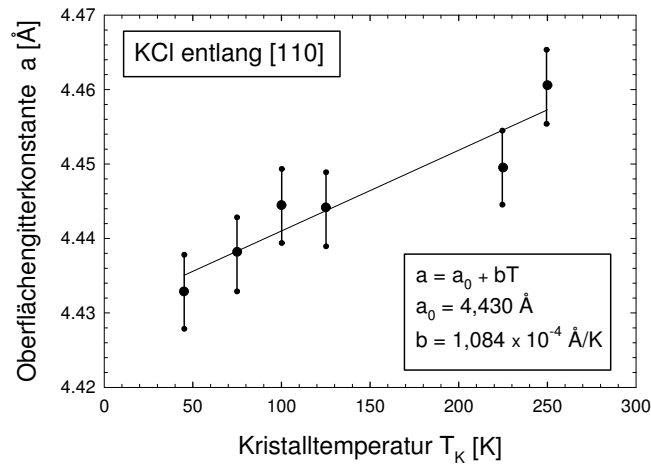


Abbildung 6.1: Gemessene Oberflächengitterkonstante der KCl(001) Spaltfläche als Funktion der Kristalltemperatur.

beide Abweichungen auf Oberflächeneffekte hinweisen, die in dieser Größenordnung eigentlich nicht erwartet werden, oder auf Ungenauigkeiten zurückzuführen sind, kann aus den vorhandenen Daten nicht geklärt werden.

He-KCl-Wechselwirkungspotential

Die Korrugationsamplitude ξ_0 der KCl-Oberfläche wurde innerhalb eines harte-Wand-Modells mit einer Korrugationsfunktion der Form

$$\xi(x, y) = \frac{1}{2} \cdot \xi_0 \cdot \left[\cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) + \cos\left(\frac{2\pi y}{a}\right) \right] \quad (6.1)$$

mit der Gitterkonstante a und der Korrugationsamplitude ξ_0 in der Eikonalnäherung zu $0,15 \pm 0,04 \text{ \AA}$ (Standardabweichung $0,02 \text{ \AA}$) bestimmt. Dabei wurde die unten aus der Auswertung der selektiven Adsorption bestimmte Topftiefe von $10,96 \text{ meV}$ in die Beeby-Korrektur eingesetzt und fünf Winkelverteilungen entlang der [100] Richtung in einem Einfallswellenvektorbereich von $4,5$ bis $8,9 \text{ \AA}^{-1}$ und sieben Winkelverteilungen entlang [110] im Bereich von $4,9$ bis $11,3 \text{ \AA}^{-1}$ verwendet. Aus der Differenz der Ionenradien [123] kann man eine Korrugationsamplitude von $0,22 \text{ \AA}$ abschätzen, die also in vernünftiger Übereinstimmung mit den Messungen ist. Für NaCl wurde eine Korrugationsamplitude von $0,34 \text{ \AA}$ gemessen [32], während man aus den Ionenradien $0,40 \text{ \AA}$ abschätzt. Ein Grund für die kleinen Abweichungen zwischen gemessenen und

abgeschätzten Werten kann ein geringer kovalenter Anteil der Bindung sein, wie er in sehr viel stärkerem Maße für MgO diskutiert wird [122, 231]. Abweichungen treten aber auch durch die Annahme einer einfachen Korrugationsfunktion oder durch die Vernachlässigung der Helium-Oberflächenwechselwirkung im geometrischen Bild auf, woraus vor allem eine Abflachung der rein geometrischen Funktion über den Bereich des Durchmessers des Heliumatoms resultiert.

Aus Serien von Winkelverteilungen unter Variation der Einfallenergie entlang der [100] und der [110] Richtung, letztere siehe Abbildung 6.2, wurden nach Gleichung 2.12 die Niveaus des lateral gemittelten Helium-KCl-Wechselwirkungspotentials bestimmt. Zunächst wurden hierzu alle deutlichen Resonanzpeaks in einem E_i - K_i -Diagramm aufgetragen und versucht, Serien zu finden, die aus selektiver Adsorption in einen bestimmten Bindungszustand resultieren. Zur Optimierung der Energie der so gefundenen Bindungszustände wurden anschließend einzelne Peakserien aus den Winkelverteilungen herausgesucht. Abbildung 6.3 zeigt diese Serien entlang [110] (offene Kreise) und die zugehörigen angepassten Kurven (Punkte). Es ergeben sich die Potentialniveaus zu -8,5; -4,6; -2,2 und -0,6 meV. Diese Niveaus lassen sich mit einem p-Potential (siehe Abschnitt 2.3) mit den Parametern $p = 7$, $b = 1,118 \text{ \AA}^{-1}$ und $D = 10,96 \text{ meV}$ beschreiben, wobei die errechneten Werte: -8,50; -4,65; -2,11; -0,67 meV sind. Unerwartet ist allerdings, dass der Exponent p mit dem Wert 7 relativ groß ist, zum Beispiel im Vergleich zur Anpassung an das He-NaCl-Potential mit $p = 5,08$. Die Topftiefe des ermittelten He-KCl-Wechselwirkungspotentials (10,96 meV) ist um 13 % tiefer als die des He-NaCl-Potentials (experimentell 9,7 meV), während HOINKES [232] sie theoretisch zu 9,1 meV ermittelt, also 6 % tiefer als die des NaCl.

Dynamik

Aus dem Abfall der in Flugzeitspektren an der Stelle des spekularen Reflexes bei Erhöhung der Oberflächentemperatur gemessenen elastischen Intensität wurde nach der im Zusammenhang mit Gleichung 2.64 beschriebenen Methode eine Oberflächendebyetemperatur von $160 \pm 10 \text{ K}$ bestimmt. Dabei wurde für die effektive Masse der Oberflächenschwingung die Hälfte der Masse einer KCl-Einheitszelle eingesetzt, wie in Abschnitt 2.64 diskutiert. Sie ist damit in relativ guter Übereinstimmung mit den Werten 130, 140 und 145 K, jeweils $\pm 10 \text{ K}$, die von KNYAZEV und ZYRYANOV [233] aus LEED-Messungen an verschiedenen Beugungspeaks bestimmt wurden. Mit der groben Abschätzung, dass die Oberflächendebyetemperatur $\frac{2}{3}$ der des Volumens betragen sollte, erhält man 159 bzw. 157 K aus den von HART [117] aus elastischen Konstanten und LEWIS [108] aus spezifischen Wärmen ermittelten Werten für die Volumendebyetemperatur. Zum Vergleich der mit LEED und He-Streuung bestimmten Werte soll hier nur gesagt werden, dass in anderen Systemen zum Teil weitaus si-

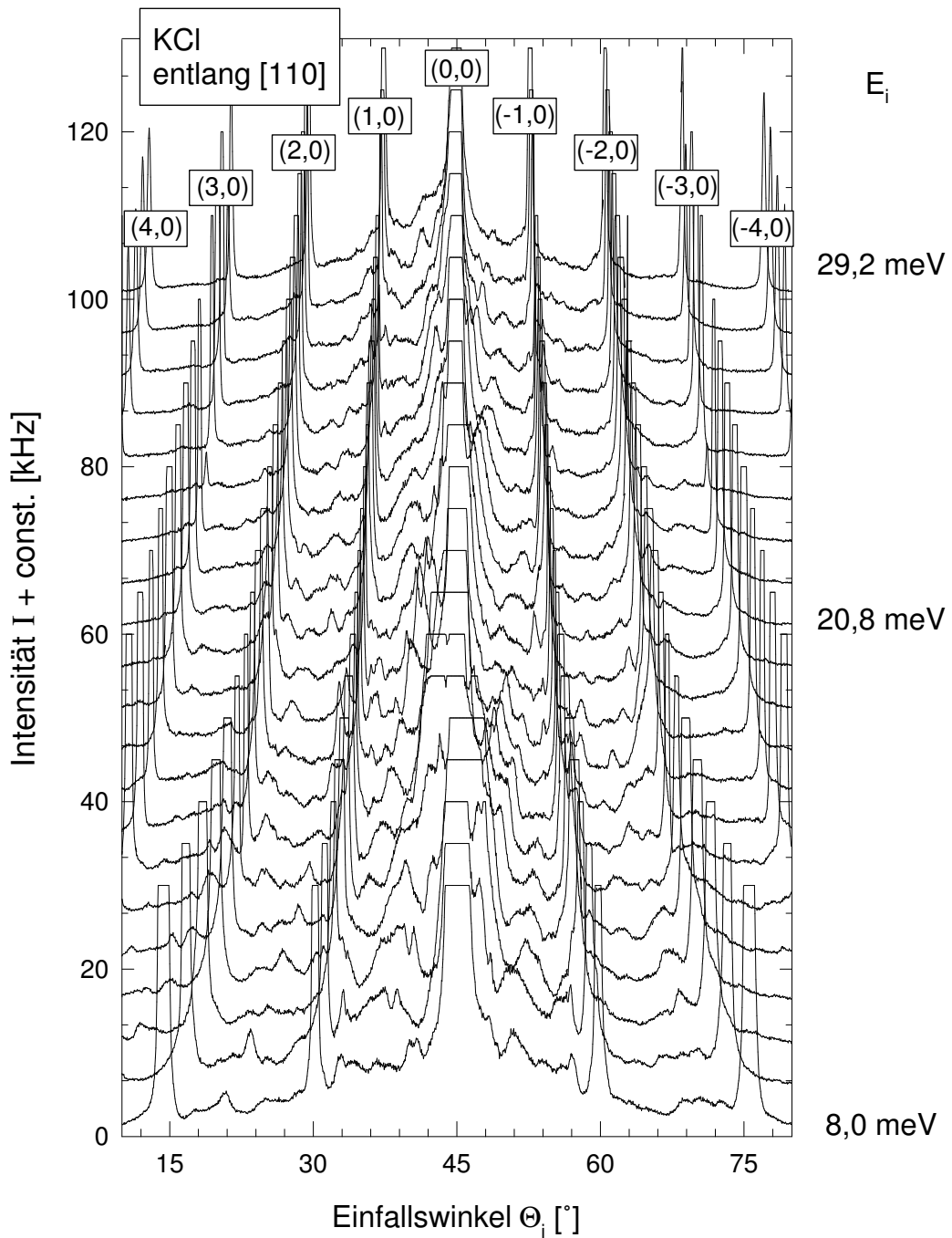


Abbildung 6.2: Serie von Winkelverteilungen entlang der [110] Richtung an sauberem KCl. Zur besseren Übersicht sind die Intensitäten der ganzzahligen Beugungspeaks abgeschnitten.

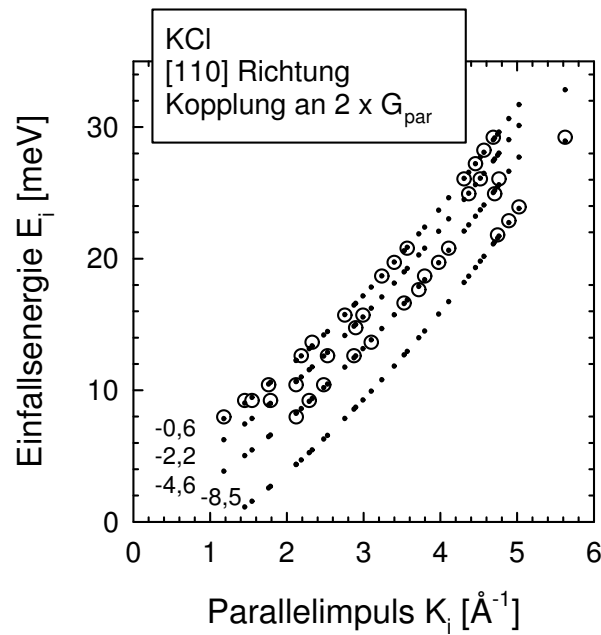


Abbildung 6.3: Anpassung von Gleichung 2.12 an ausgesuchte Peakserien für KCl entlang der [110] Richtung. Die offenen Kreise sind Messwerte, die angepassten Kurven für die vier angegebenen Niveaus werden durch die Punkte wiedergegeben.

gnifikantere Abweichungen gefunden wurden, mit der Tendenz, dass Heliumstreuung größere Ergebnisse liefert. Dieser Effekt ist noch nicht verstanden, für eine ausführliche Übersicht sei verwiesen auf eine Monographie von BENEDEK und TOENNIES [65].

Von Doak [82, 107, 227, 228, 229] wurden Messungen der Oberflächenphononen entlang der [100] Richtung durchgeführt, die in guter Übereinstimmung mit Slab-Dynamikrechnungen von BENEDEK [229, 234] sind. Man erkennt deutlich die Rayleighmode und einige Punkte auf deren rückgefaltetem Zweig (folded mode), der aufgrund des geringen Massenunterschiedes von Kalium und Chlor von 10 % auftritt, sowie Punkte auf der longitudinalen Mode und auf zwei optischen Moden. In der vorliegenden Arbeit wurden in Ergänzung zu diesen Experimenten Phononendispersionskurven entlang der [110] und der [100] Richtung gemessen. Die Flugzeitspektren wurden in Schritten von $0,5^\circ$ zwischen den Einfallswinkeln 36° und 53° , jeweils mit einer Messzeit von 18 Minuten, aufgenommen. Vor allem die Messungen entlang der [100] Richtung wiesen dabei deutliche Peaks aufgrund phononenassistierter selektiver Adsorptionsprozesse auf. Abbildung 6.4 zeigt eine mit einer Einfallenergie von $E_i =$

21,5 meV bei einer Oberflächentemperatur von $T_K = 100$ K entlang der [110] Richtung erhaltene Dispersionskurve. Man erkennt deutlich die Rayleighmode, die 'folded mode' und einige Punkte, die in die Nähe der Bandkanten der nächsthöheren, nicht rein horizontal polarisierten Volumenbänder fallen [229]. Eine Interpretation dieser zusätzlichen Punkte wäre unsicher, da Peaks aufgrund selektiver Adsorptionsprozesse in Abbildung 6.4 nicht aufgenommen wurden, deren Zuordnung einerseits von den wie oben beschrieben bestimmten Bindungszuständen abhängt, andererseits dann aber nicht eindeutig ist, wenn an einer Stelle im ΔE - ΔK -Diagramm mehrere Prozesse möglich sind. Es kann also nicht ausgeschlossen werden, dass einige der zusätzlichen Punkte aus Resonanzprozessen resultieren.

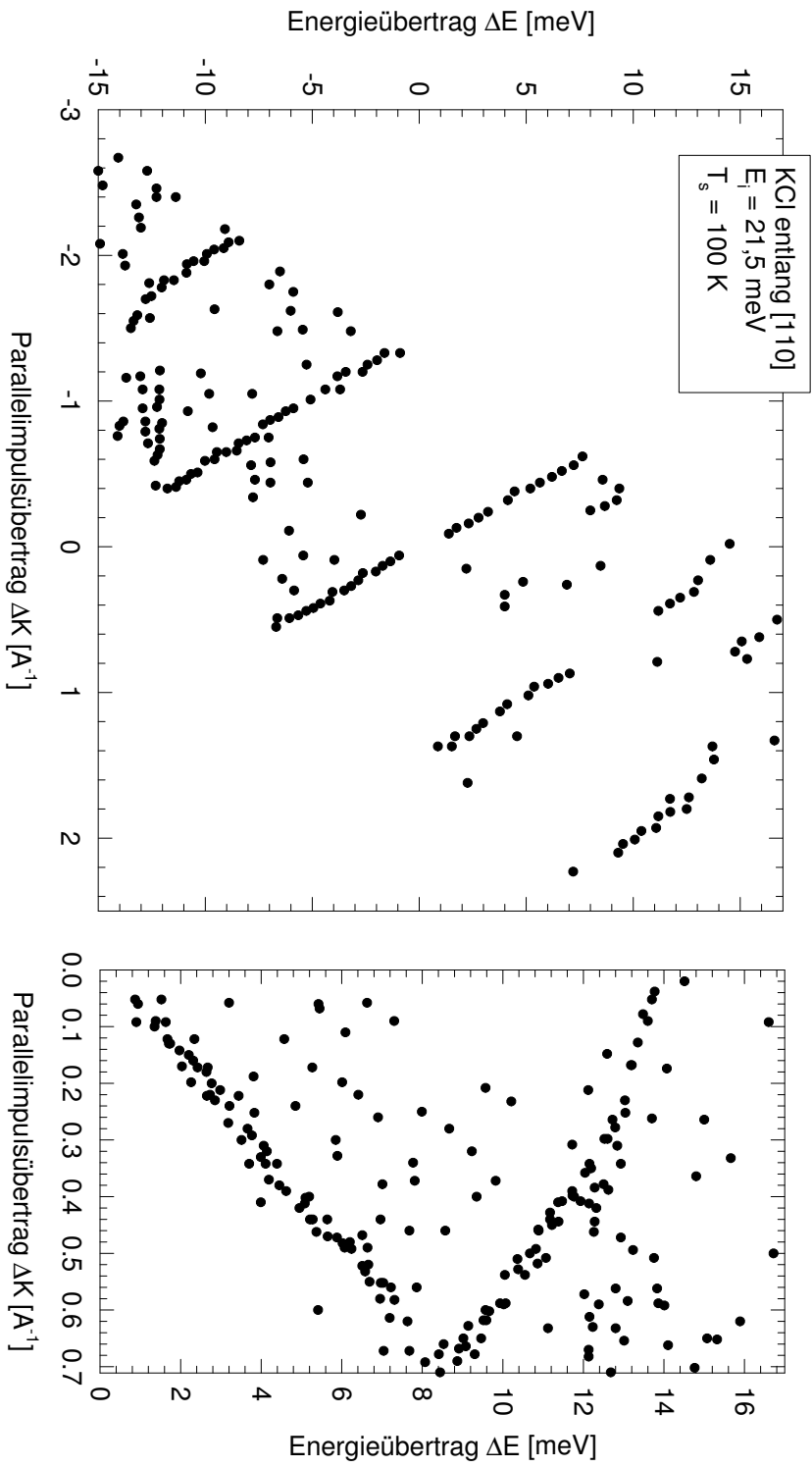


Abbildung 6.4: Dispersionskurve von KCl entlang [110] im entfaltetem und im gefaltetem Zonenschema.

6.3 Die Acetylen-Monoschicht

In diesem Abschnitt sollen zunächst die Präparation der Monoschicht und die Ergebnisse von Beugungsmessungen, aus denen ein Strukturvorschlag resultiert, vorgestellt und diskutiert werden. Anschließend wird auf die Analyse von Selektive-Adsorptions-Resonanzen eingegangen, die nicht zuletzt für die Interpretation der Flugzeitspektren notwendig war, die im nächsten Abschnitt vorgestellt werden.

6.3.1 Präparation und Struktur

Verwendet wurde Acetylen gas der Reinheit 99,6 % aus einer Druckgasflasche von Messer-Griessheim, in der es zur Stabilisierung mit Aceton abgefüllt ist. Die Reinigung erfolgte durch meist fünffaches Ausfrieren der Acetylen-Aceton-Mischung in einer in l-N₂ eintauchenden, aus Stahlrohr mit 6 mm Durchmesser gebogenen Kühlfalle, gefolgt von Abpumpen restlicher gasförmiger Verunreinigungen wie H₂. Anschließend wurde das Kühlmittel unter der Kühlfalle durch eine vorher präparierte Kältemischung aus n-Pentan und l-N₂ ersetzt, deren Temperatur von 223 K eine Verdampfung des Acetylens, aber nicht des Acetons erlaubt.

Für die meisten Messungen wurde die der Monoschicht C₂H₂/KCl zugeordneten Phase durch isotherme Adsorption bei 75 K unter einem Acetylenpartialdruck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar präpariert. Abbildung 6.5 zeigt den Verlauf der spekularen Intensität bei einer solchen Adsorption. Vorher wurden Adsorptionskurven und Desorptionskurven unter Variation der Temperatur aufgenommen, um zu prüfen, ob mehrere strukturelle Phasen vorliegen. Abbildung 6.6 zeigt eine Desorptionskurve, also den Verlauf der spekularen Intensität bei Kristalltemperaturerhöhung nach Kondensation von Acetylen unter kontinuierlicher Temperaturerniedrigung bis herunter zu 30 K und nach Schließen des Gaseinlassventils. Man erkennt zwei Stufen: Die erste bei etwa 75 K wird der Desorption von Multischichten zugeordnet, die zweite bei 91 K der Desorption der Monoschicht. Im oberen Bereich über 1200 kHz ist die Zählrate des Detektors nicht mehr linear, die wahre Intensität ist demnach etwa 200 kHz höher. Auch bei isothermer Adsorption wurden keine weiteren Stufen in der spekularen Intensität und damit keine Hinweise auf weitere strukturelle Phasen beobachtet.

Aus der Desorptionstemperatur der Monoschicht von 90-93 K wird nach der aus der thermischen Desorptionsspektroskopie stammenden Gleichung 2.76 eine Bindungsenergie von -280 ± 10 meV pro Molekül ermittelt. Die Unsicherheit ± 10 meV berücksichtigt dabei die maximalen Abweichungen zwischen verschiedenen Messungen, nicht eine systematische Unsicherheit des Ansatzes.

Abbildung 6.7 zeigt Winkelverteilungen der sauberen KCl-Fläche (links) im Vergleich zu solchen der Monoschicht (rechts). Es sind nur in der [210] Richtung ($\pm \frac{3}{2}$, $\pm \frac{1}{2}$)-

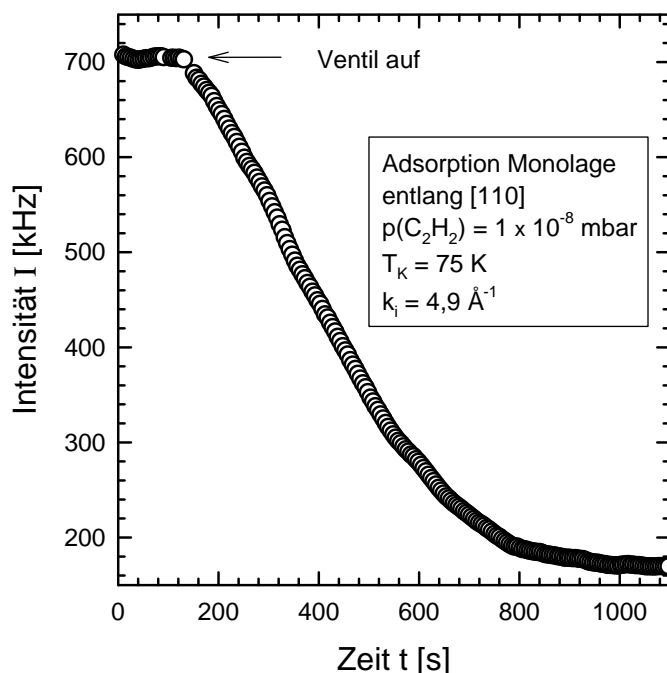
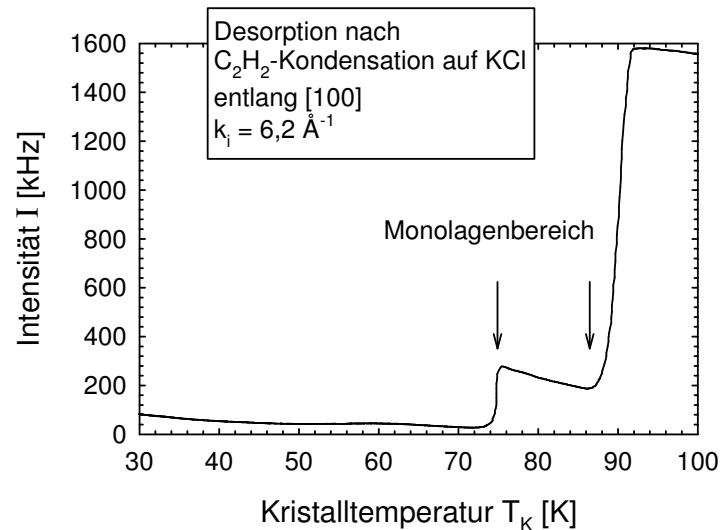


Abbildung 6.5: Isotherme Adsorption von C_2H_2 auf KCl bis zur Vervollständigung der Monoschicht. Die Intensität wurde mit einem Netz abgeschwächt.

Überstrukturpeaks zu erkennen, was im Einklang mit einer $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Gittersymmetrie ist. Die entlang der [100] Richtung erwarteten halbzahligen Peaks sind offenbar wegen einer Gleitspiegelebene entlang dieser Richtung ausgelöscht. Gelegentlich waren sie im Untergrund erkennbar, wenn die Justierung des Kristalls zum Beispiel durch Heizen oder Kühlen des Manipulators gegen die [100] Richtung leicht verdreht wurde. Dies ist in Abbildung 6.8 dargestellt, sie zeigt zwei an derselben Schicht aufgenommene Winkelverteilungen, zwischen denen der Manipulator von 75 K auf 31 K eingekühlt wurde, oben mit fast nicht vorhandenem, und unten mit einem deutlichen, halbzahligen $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ -Peak. An mehreren Adsorbaten wurde sichergestellt, dass es sich hier nicht um eine Temperaturabhängigkeit, sondern eine Abhängigkeit von der Genauigkeit der Justierung handelt.

Abbildung 6.9 zeigt einen Strukturvorschlag für die Monolage $\text{C}_2\text{H}_2/\text{KCl}(001)$, der sowohl die $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Gittersymmetrie als auch die Gleitspiegelebene berücksichtigt. Aufgrund der Dichten im Acetylenfestkörper und im Vergleich zu den Vorschlägen für $\text{C}_2\text{H}_2/\text{NaCl}$ ist eine Bedeckung mit einem C_2H_2 -Molekül je KCl Ionenpaar plausibel. Die zueinander senkrechte Orientierung ist für Moleküle, in denen das

Abbildung 6.6: Desorptionskurve C_2H_2/KCl .

Quadrupolmoment bestimmend ist, die wahrscheinlichste [235]: Für zwei Moleküle in der Gasphase hat eine lineare Anordnung eine um einen Faktor 3, eine parallele um einen Faktor 1,75, eine nicht planare um einen Faktor 1,25 und eine gegeneinander verschoben parallele einen Faktor 1,19 höhere Energie. Die verschoben parallele Orientierung käme danach hier auch in Betracht, und wird ja auch tatsächlich im System $C_2H_2/NaCl$ beobachtet, allerdings hier verworfen, weil sie bei ähnlichen Moleküldichten zu größeren Einheitszellen und damit zu anderer Gittersymmetrie führen müsste.

Infrarotspektroskopie und LEED an der Monoschicht

In einer Zusammenarbeit mit VOGT am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover wurden polarisationsabhängige Infrarotspektroskopie (FTIR) und die Beugung langsamer Elektronen an der Monoschicht C_2H_2/KCl unter zu den Messungen in Göttingen vergleichbaren Bedingungen durchgeführt. Die LEED Bilder, wie beispielsweise das in Abbildung 6.10, bestätigen die mit Heliumbeugung ermittelte Symmetrie der Monolage. Infrarotspektren, siehe Abbildung 6.11, zeigen bei $T_K = 75 \text{ K}$ eine Bande bei $3228,45 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Halbwertsbreite von 1 cm^{-1} und einer maximalen Absorption von 4,2 % in s- und 2,3 % in p-Polarisation. Das Verhältnis der Intensitäten der Absorption senkrecht (s) und parallel (p) zur Einfallsebene

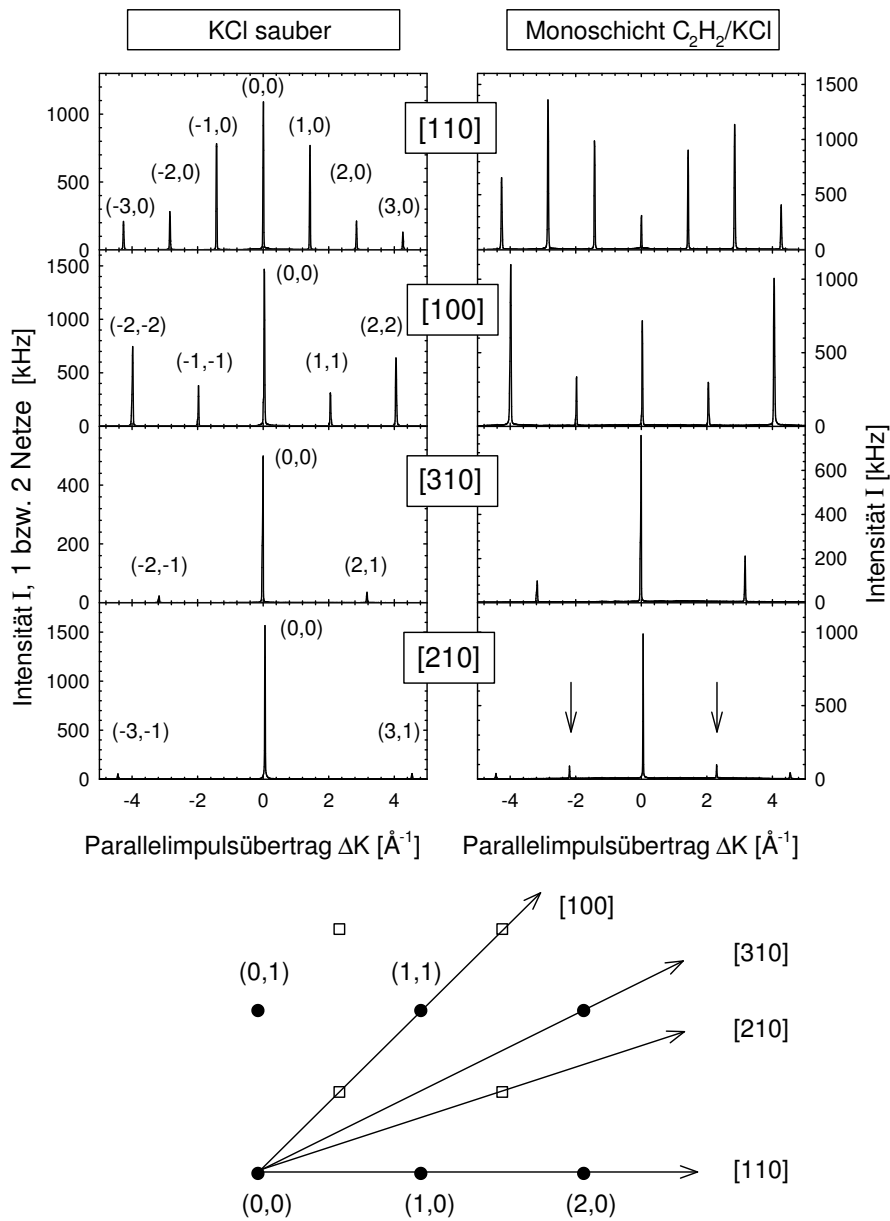


Abbildung 6.7: Winkelverteilungen der sauberen KCl-Fläche (links) sowie der Monoschicht C₂H₂/KCl (rechts) und die damit in Einklang befindliche Adsorbatgittersymmetrie. Die einzigen sichtbaren Überstrukturpeaks sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Bei den Messungen betrug der Einfallswellenvektor $k_i = 6,4 \text{ \AA}^{-1}$ und die Oberflächentemperatur $T_K = 75 \text{ K}$.

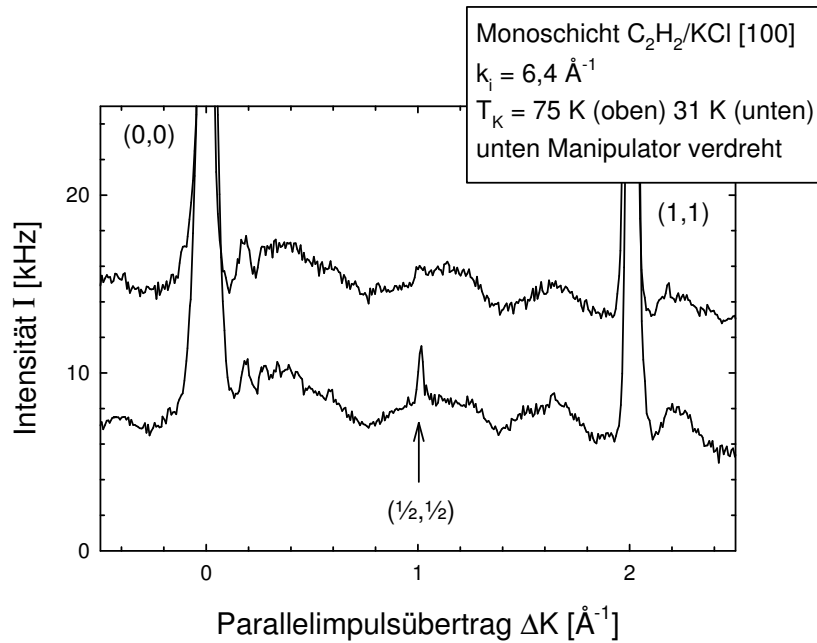


Abbildung 6.8: Auftreten des halbzahligen Überstrukturpeaks (unten) durch Dejustierung des Manipulators.

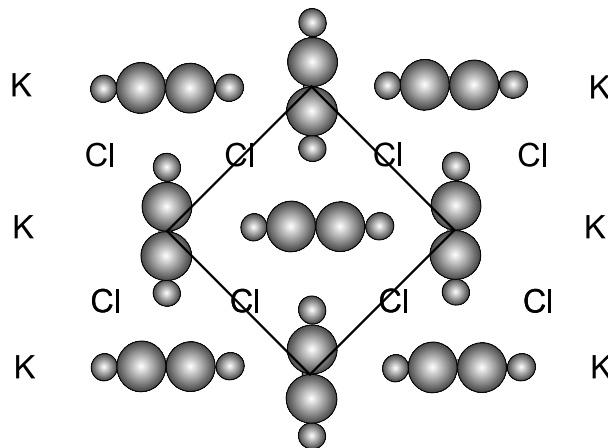
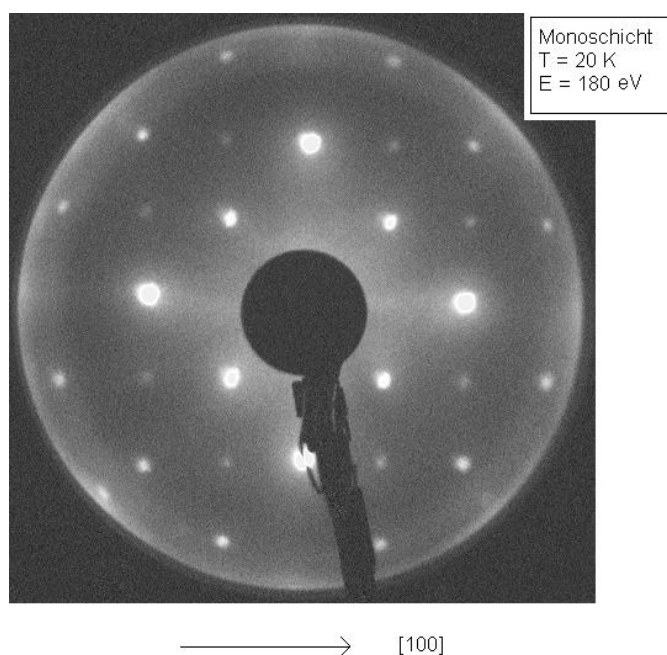


Abbildung 6.9: Strukturvorschlag für die $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Struktur der Monolage.

Abbildung 6.10: LEED-Bild der Monolage C_2H_2/KCl .

des polarisierten Lichtes lässt auf eine waagerechte Orientierung der Moleküle zur Oberfläche schließen. Dieses wird unterstützt durch das Fehlen einer Korrelationsfeldaufspaltung, die im System $C_2H_2/NaCl$ von EWING beobachtet wird [213, 214, 215]: Liegen zwei energetisch gleiche, aber translatorisch inäquivalente Moleküle auf der Oberfläche vor, wie in der vorliegenden $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur, ist im Allgemeinen eine Aufspaltung der gekoppelten Schwingungsmoden in eine in- und außer-Phase-Schwingung zu beobachten. Befinden sich die Molekülachsen allerdings in einer Ebene parallel zur Oberfläche, so sind die resultierenden Moden energetisch gleich, weil die Übergangsdipolmomente, die sich aus der Kombination der Dipolmomente der einzelnen Molekülschwingungen ergeben, von gleichem Betrag und in äquivalente Richtungen der Adsorbatstruktur (sowie des Substratstruktur) orientiert, nämlich um 90° , gegeneinander verkippt sind.

Selektive Adsorption an der Monoschicht

Wie sich auch später in den Flugzeitspektren zeigen wird, treten Peaks aufgrund von selektiven Adsorptions-Resonanzen im System C_2H_2/KCl sehr deutlich hervor. Ein Grund könnte in der für Adsorbate relativ großen Korrugation liegen, die beugungsvermittelte Prozesse begünstigt. Hier wurde daher versucht, aus Serien von Winkelver-

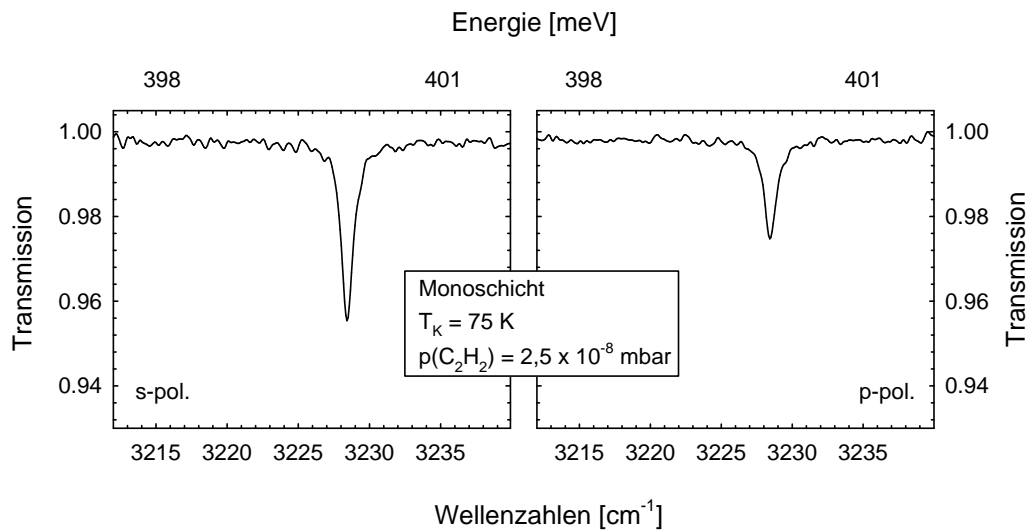


Abbildung 6.11: Mit s- (links) und p-polarisiertem Licht (rechts) aufgenommene Infrarotspektren der Monoschicht C_2H_2/KCl . Das Verhältnis der Absorptionen ergibt den Neigungswinkel.

teilungen bei verschiedenen Einfallenergien die Bindungszustände des lateral gemittelten He-Monoschicht-Wechselwirkungspotentials zu bestimmen. Einerseits ist dies nötig, um reine Phononenanregungen von Resonanzpeaks in den Flugzeitspektren unterscheiden zu können, andererseits, um eventuelle Vergleiche des Wechselwirkungspotentials des Heliumatoms mit dem Substrat, der Monoschicht und dickeren Schichten zu ermöglichen; zur Methode siehe Abschnitt 6.2.

Abbildung 6.12 zeigt eine Serie von Winkelverteilungen, die entlang der $[110]$ Richtung mit Einfallenergien von 8,2 meV bis 29,8 meV bei einer Oberflächentemperatur von $T_K = 75$ K aufgenommen wurden. In der folgenden Abbildung 6.13 ist die Anpassung an die zur Optimierung der ermittelten Bindungszustände herausgesuchten Serien dargestellt. Die für das He- C_2H_2/KCl -Wechselwirkungspotential erhaltenen Niveaus liegen bei -0,28; -1,75; -4,00 und -7,80 meV, und werden relativ gut von einem Morsepotential der Topftiefe $D = 9,98$ meV mit $b = 1,04 \text{ \AA}^{-1}$, das die Niveaus -0,28; -1,65; -4,13; -7,75 meV enthält, beschrieben. Zur theoretischen Abschätzung des Potentials wurde das Helium-Monoschicht-Potential nach Gleichung 2.38 aus He- C_2H_2 -Gasphasenpotentialen mit überlagertem Dispersionsterm des He-Substratpotentials zusammengesetzt. Eine Unsicherheit dabei ist, dass ein sphärisch gemitteltes, empirisches He- C_2H_2 -Modellpotential von DANIELSON ET AL. verwendet und damit die

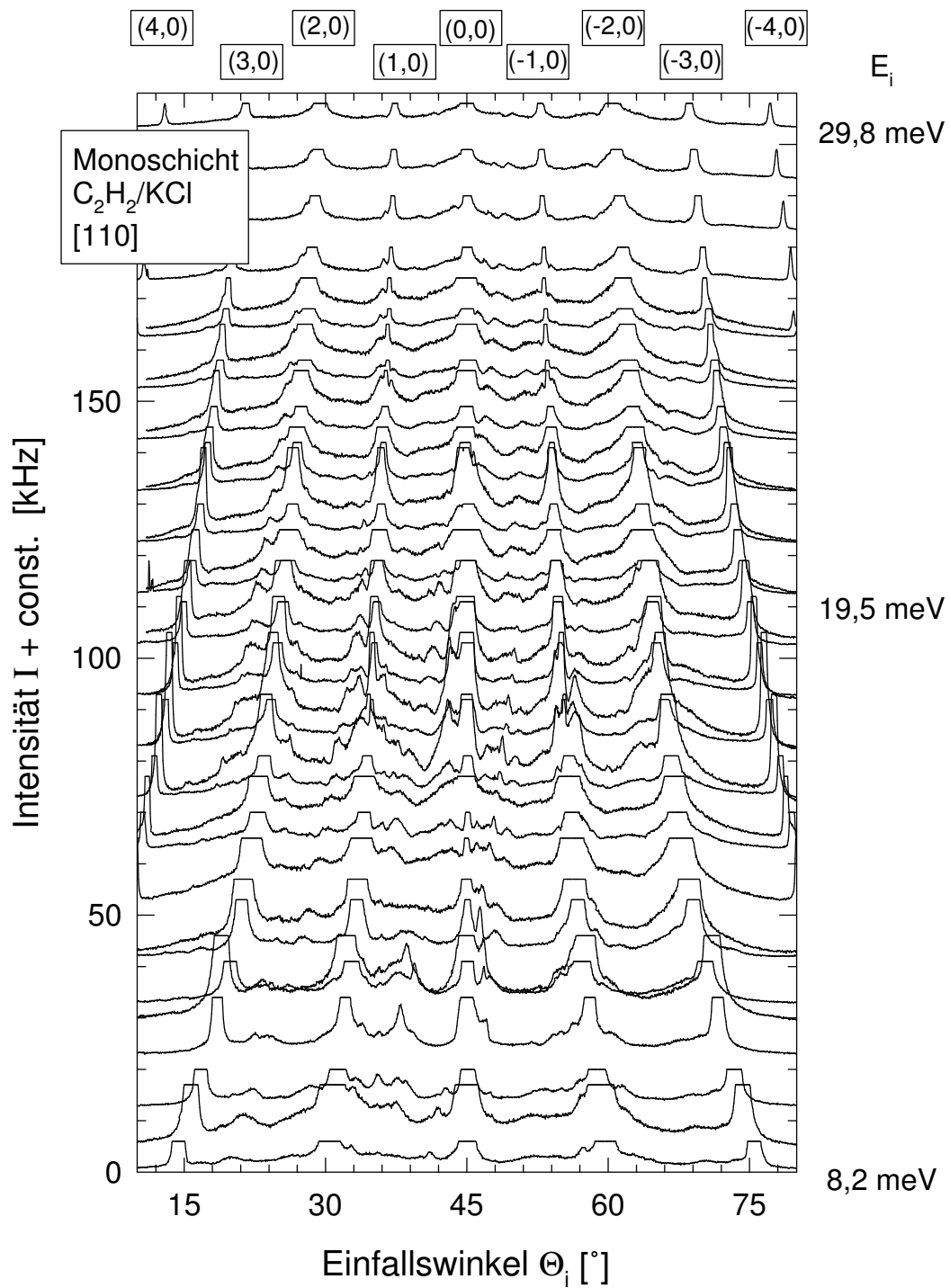


Abbildung 6.12: Serie von Winkelverteilungen von der Monoschicht entlang $[110]$. Zur besseren Übersicht sind die Intensitäten der ganzzahligen Beugungs-peaks abgeschnitten.

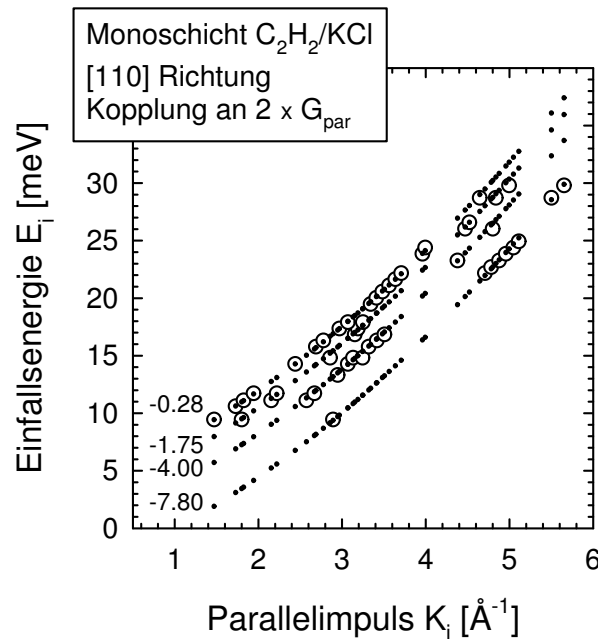


Abbildung 6.13: Optimierung der gefundenen Bindungszustände durch Anpassung von Gleichung 2.12 an ausgesuchten Serien. Die offenen Kreise sind Messwerte, die angepassten Kurven für die vier angegebenen Niveaus werden durch die Punkte wiedergegeben.

Molekülform vernachlässigt wurde. Ergebnis in Referenz [236] war allerdings, dass die radiale Anisotropie der He-C₂H₂-Wechselwirkung nur 17 % beträgt, im Gegensatz zu He-OCS mit 33 %; daher weichen im Vergleich mit einem anisotropen Potential in der T-förmigen Anordnung des Komplexes der Gleichgewichtsabstand und die Energie des Minimums um nur 5 % beziehungsweise 3 % ab. Ein unabhängiger Test der Qualität des Potentials ist ein Vergleich des von denselben Autoren angegebenen anisotropen He-OCS-Potentials mit einem ab-initio Potential von HIGGINS und KLEMPERER, dessen Güte anhand experimentell bestimmter Rotationsspektren bestätigt wurde. Das empirische He-OCS-Potential von DANIELSON ET AL. enthält ein Minimum in T-förmiger Anordnung des Komplexes, während das ab-initio-Potential zwei Nebenminima für die linearen Anordnungen neben einem Hauptminimum zeigt, bei dem das Helium-Atom nahezu über der Molekülmitte, allerdings etwas zum Sauerstoffende geneigt, orientiert ist. Lage und Gleichgewichtsabstand des Hauptminimums weichen um 15 % beziehungsweise 7 % ab. Da das C₂H₂-Potential mit der gleichen Methode ermittelt wurde, soll hier derselbe Fehler angenommen werden, der in ähnli-

cher Größenordnung wie die weiteren Unsicherheiten des Ansatzes ist.

Das sphärische He-C₂H₂-Modellpotential hat die Form:

$$\begin{aligned}
 V(r) &= A \cdot e^{-b \cdot r} + \exp\left(-\left(D \frac{r_m}{r} - 1\right)^2\right) \cdot V_D(r) && \text{für } r \leq D r_m \\
 V(r) &= A \cdot e^{-b \cdot r} + V_D(r) && \text{für } r > D r_m \\
 V_D(r) &= -\frac{C_6}{r^6} - \frac{C_8}{r^8} - \frac{C_{10}}{r^{10}} \\
 A &= \frac{1}{b} \cdot e^{b r_m} \cdot (F'(r_m) V_D(r_m) + F(r_m) V_D'(r_m))
 \end{aligned} \tag{6.2}$$

mit dem Born-Mayer-Parameter b , dem He-Schicht-Abstand r , der Topftiefe D , dem Gleichgewichtsabstand r_m und den Dispersionskoeffizienten C_6, C_8, C_{10} . Für die anziehende He-KCl-Wechselwirkung wurde ein C_3 -Koeffizient von $93 \text{ meV} \text{ \AA}^3$ [237] und der von GIRARDET ET AL. berechnete Abstand des C₂H₂-Moleküls von der Oberfläche von $3,44 \text{ \AA}$ angenommen, der auch vollständig als Referenzabstand einging. Zumindest bei Metallen wird meist ein kleinerer Abstand gewählt. Um eventuelle Fehler aufgrund des Abstands auszuschließen, wurden Rechnungen mit verschiedenen Werten durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Abweichungen gering sind, beispielsweise führt eine Veränderung des C₂H₂-KCl-Abstandes um die Hälfte zu einem nur um 6 % tieferen Potential. An das gerechnete He-C₂H₂/KCl-Wechselwirkungspotential wurde anschließend ein p-Potential angepasst, dessen Niveaus nach Gleichung 2.26 bestimmt wurden.

Abbildung 6.14 zeigt das für die Monoschicht C₂H₂/KCl gerechnete Potential (Punkte) und ein angepasstes p-Potential (durchgezogene Linie), aus dem sich Niveaus von $-0,004$; $-0,17$; $-1,03$ und $-3,66 \text{ meV}$ ergeben. Das theoretische Potential ist mit $D = 5,34 \text{ meV}$ etwa 46 % flacher als das aus den Messwerten bestimmte. Damit legt diese Rechnung nahe, dass der tiefste Bindungszustand falsch zugeordnet ist und tatsächlich ein Potential nur mit den Niveaus $-0,28$; $-1,75$ und $-4,00 \text{ meV}$ vorliegt.

Aus der Literatur sind neben einer systematischen Untersuchung von selektiver Adsorption von Helium an Edalgasschichten auf Ag(111) von GIBSON [238] zwei für diese Arbeit relevante Untersuchungen von selektiver Adsorption im System He-CH₄/MgO von JUNG und PICAUD [239, 240] mit sehr viel realistischeren theoretischen Ansätzen bekannt. In diesen Arbeiten wurden die Niveaus des Helium-CH₄/MgO-Wechselwirkungspotentials für verschiedene Molekülorientierungen berechnet. Um den einfachen, hier verwendeten, Ansatz zu testen, wurde auch das He-CH₄/MgO-Wechselwirkungspotential mit einem Lennard-Jones-Ansatz für He-CH₄ mit den Parametern $D = 2,68 \text{ meV}$ und $\sigma = 3,35 \text{ \AA}$ von PAULY [241], und dem in [239] angegebenen C_3 -Koeffizienten für He-MgO, sowie dem (gesamten) angegebenen CH₄-MgO-Abstand berechnet. Tabelle 6.1 zeigt die Werte für Topftiefe, Gleichgewichtsabstand und Bindungszustände aus beiden Referenzen für frei rotierende Moleküle, was einer sphärischen Mittelung am nächsten kommen sollte, und die in dieser Arbeit erhaltenen. Das hier berechnete Potential weicht in der Topftiefe um 9 - 14 % und im Gleichgewichtsabstand um ca.

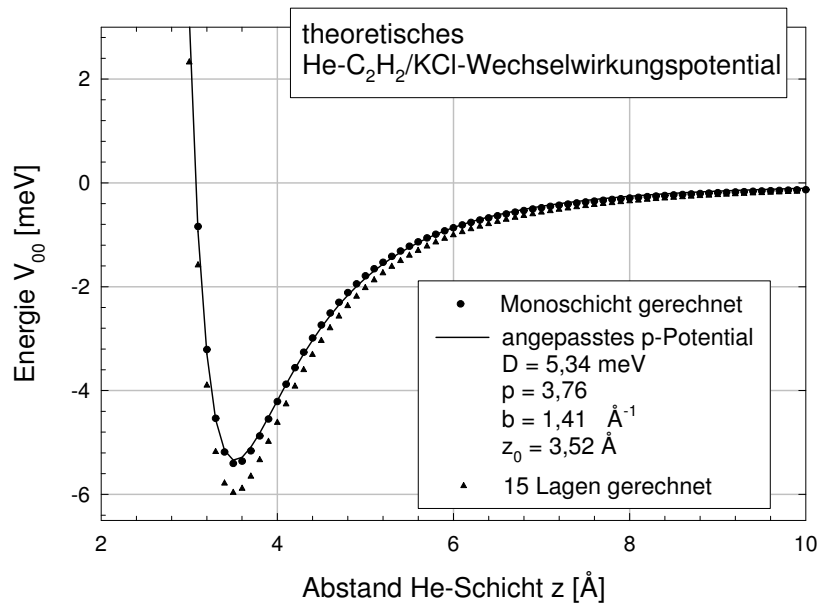


Abbildung 6.14: Gerechnete He-Adsorbatpotentiale. Für die Monoschicht ist außerdem das zur Bestimmung der Niveaus angepasste p-Potential gezeigt.

-12,5 % von den anderen Rechnungen ab. Abgesehen von den höheren Niveaus, bei denen die Bestimmung nach Gleichung 2.26 zusätzlich an Genauigkeit verliert, sind also 10-20 % Ungenauigkeit für den hier verwendeten, einfachen Ansatz anzunehmen.

	Theorie aus [239]	[240] Potential a	[240] Potential b	diese Arbeit
D [meV]	5,31	5,23	5,05	5,77
z_0 [Å]	3,44	3,44	3,42	3,00
ϵ_0 [meV]	3,34	3,30	3,03	3,72
ϵ_1 [meV]	1,17	1,07	0,88	1,21
ϵ_2 [meV]	0,33	0,27	0,20	0,21
ϵ_3 [meV]	0,065	0,05	0,03	0,013

Tabelle 6.1: Topftiefe D, Gleichgewichtsabstand z und Bindungszustände ϵ_n für das System CH₄/MgO. In Referenz [240] werden zwei verschiedene He-CH₄-Wechselwirkungspotentiale verwendet: Potential a: BUCK [242], Potential b: HENKEL [243]

6.3.2 Dynamik

In diesem Abschnitt sollen zuerst die Oberflächendebyetemperatur der Monoschicht und anschließend die Dispersionskurven der Schwingungsmoden vorgestellt werden; darauf folgend werden die gemessenen Dispersionskurven mit von GIRARDET ET AL. berechneten verglichen.

Aus der Abnahme der elastischen Intensität in Flugzeitspektren mit steigender Oberflächentemperatur wurde versucht, nach der in Abschnitt 6.2 beschriebenen Methode die Oberflächendebyetemperatur zu bestimmen. Zur Unsicherheit der so erhaltenen Werte tragen dabei einerseits mögliche Fehler in der Topftiefe D bei, die in die Beeby-Korrektur eingeht, andererseits wird eine weitaus größere Unsicherheit dadurch hervorgerufen, dass nicht klar ist, welche Werte für die effektive Masse einzusetzen sind: Es werden auch auf der adsorbatbedeckten Oberfläche noch Rayleighphononen des Substrats gemessen, für die die Masse von $\frac{1}{2} \cdot (m_K + m_{Cl})$ angebracht ist, die auch in Abschnitt 6.2 verwendet wurde. Ein Teil der gemessenen Phononen sind allerdings reine Adsorbatschwingungen, für die eher die Masse eines C₂H₂-Moleküls, also der Adsorbateinheit, vernünftig erscheint.

In Tabelle 6.2 sind die für die verschiedenen effektiven Massen mit und ohne Beeby-Korrektur resultierenden Debyetemperaturen aufgeführt. Die Schicht ist nach drei der vier Berechnungsmöglichkeiten etwas weicher als die saubere KCl-Substratoberfläche, hat also eine kleinere Oberflächendebyetemperatur, was vernünftig ist, weil Adsorbatenmoden mit kleinerer Energie zum Phononenspektrum hinzukommen. Aus diesem Argument kann rückgeschlossen werden, dass ein Ansetzen der reduzierten Massen gemäß: $\mu = 1 \cdot (0,5 \cdot m_{KCl} + m_{C_2H_2})$ sinnvoller ist, was einer Vergrößerung der durch-

effektive Masse	$\Theta(D=5,34 \text{ meV})$	$\Theta(D=0 \text{ meV})$
$0,5 \cdot (0,5 \cdot m_{KCl} + m_{C_2H_2})$	162 K	123 K
$1 \cdot (0,5 \cdot m_{KCl} + m_{C_2H_2})$	115 K	87 K

Tabelle 6.2: Unter Annahme verschiedener effektiver Massen und unter Berücksichtigung beziehungsweise Vernachlässigung der Beeby-Korrektur ermittelte Debyetemperaturen der Monoschicht.

schnittlich schwingenden Masse um ein C_2H_2 Molekül entspricht.

Zur Untersuchung der Dynamik wurden 40 Flugzeitspektren im Winkelbereich 36° bis 54° mit einer Einfallenergie von $E_i = 19 \text{ meV}$ entlang der $[110]$ Richtung bei einer Oberflächentemperatur von 75 K aufgenommen, wobei die Messung eines Spektrums etwa 35 Minuten dauerte und nach spätestens 9 h eine neue Schicht präpariert wurde. In Abbildung 6.15 a) sind als Beispiel Flugzeitspektren bei den Einfallswinkeln $36,5^\circ$, $42,5^\circ$ und $52,5^\circ$ abgebildet, für die die Scankurven in das entfaltete Zonenschema der Dispersionskurve in Teilbild b) links eingezeichnet sind; rechts sind dieselben Daten für Rückfaltung in die erste Brillouinzone dargestellt, die durchgezogenen Linien entsprechen der KCl-Rayleighmode. Neben dem diffus elastischen Peak (DE) sind vier Adsorbatmoden E_1 - E_4 , die Substrat-Rayleighmode R und scharfe Peaks, die aus phononenassistierter selektiver Adsorption (res) resultieren, zu unterscheiden. Die Mode E_1 zeigt starke Dispersion zwischen $2,8 \text{ meV}$ am Zonenrand und etwa 7 meV nach 40% der Brillouinzone, wo sie die nahezu dispersionslose Mode E_2 schneidet, die wiederum etwa bei einem Parallelimpulsübertrag von $0,6 \text{ \AA}^{-1}$ die KCl-Rayleighmode kreuzt. Die Mode E_3 , die bei etwa 8 meV in der Nähe des Zonenrandes deutlich zu sehen ist, zeigt, ähnlich wie E_2 , nur eine kleine Änderung von etwa -10 % in ihrer energetischen Lage entlang der Brillouinzone. Zusätzlich könnte man vermuten, dass sie in der Nähe des Zonenursprungs in mehrere Zweige aufgespalten ist. Außerdem werden eine flache Mode bei ca. 13 meV (E_4) und in der zweiten Hälfte der Brillouinzone eine weitere Mode bei 10 meV nachgewiesen.

Zur Ermittlung der Polarisierungen der Moden wurde versucht, eine Analyse ihrer Intensitäten in Abhängigkeit vom Parallelimpulsübertrag durchzuführen. Diese Analyse ist für Metalle theoretisch und experimentell untersucht und begründet [70], für Isolatoren aufgrund unter Umständen deutlich anderer Formfaktoren allerdings weit weniger verlässlich. Die Intensität der Mode E_1 fällt dabei zum Zonenrand hin ab, was einen wesentlichen Beitrag senkrechter Polarisation anzeigt, umgekehrt weist E_2 einen deutlichen Beitrag paralleler Polarisation auf. E_3 und E_4 liefern keine eindeutigen Ergebnisse.

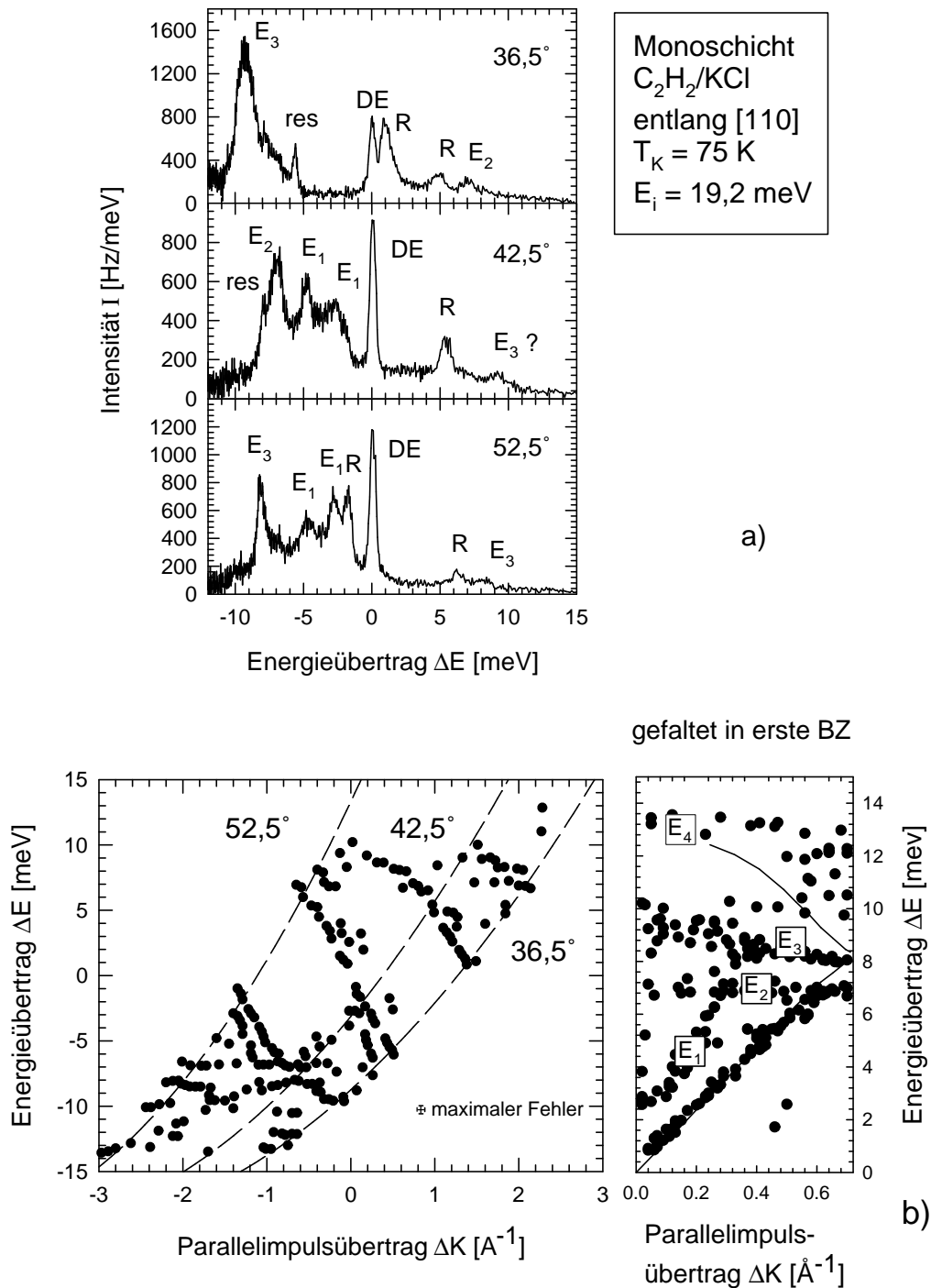


Abbildung 6.15: Flugzeitspektren (a) und Dispersionskurven (b) der Monoschicht. Die durchgezogenen Linien im gefalteten Zonenschema (rechts) sind berechnete Dispersionskurven für die KCl-Rayleighmode und folded mode [229, 234].

In den gezeigten Dispersionskurven wurden zu Selektive-Adsorptions-Resonanzen gehörende Punkte nicht eingezeichnet. Diese Peaks fielen meist durch ihre Schärfe auf und konnten nach Gleichung 2.13 identifiziert werden.

Entlang der [100] Richtung wurden zwischen den Einfallswinkeln 33° und 58° , ebenfalls bei $T_K = 75$ K und $E_i = 19,2$ meV, 63 Flugzeitspektren aufgenommen. Trotz teilweise kleiner Winkelschritte von weniger als $0,5^\circ$ war die Identifikation der Phononenmoden neben den Resonanzpeaks sehr viel unsicherer als bei den Messungen entlang der [110] Richtung. Daher wurde hier auch eine Dispersionskurve bei einer Einfallenergie von $E_i = 15,3$ meV aufgenommen; da sich nach Gleichung 2.13 die Lage der Resonanzen im ΔK - ΔE -Raum verändert, wird durch Vergleich mit den Messungen bei $E_i = 19,2$ meV eine bessere Identifikation der Phononenmoden möglich. Abbildung 6.16 zeigt die mit Hilfe der Messungen bei $E_i = 15,3$ meV korrigierte Dispersionskurve im entfalteten und gefalteten Zonenschema. Die Moden entlang dieser Richtung sind denen entlang der [110] Richtung sehr ähnlich: Man erkennt deutlich die KCl-Rayleighmode, eine stark dispersive Mode mit $2,7$ meV am Zonenrand (vgl. E_1), die etwa in der Mitte der Brillouinzone zwei Moden schwacher abfallender Dispersion (vgl. E_2 und E_3) schneidet; letztere sind am deutlichsten in der Mitte der Brillouinzone bei etwa 7 und 8 meV zu erkennen. Bei höheren Energien sind im Gegensatz zu den Messungen entlang der [110] Richtung keine weiteren Moden deutlich zu erkennen beziehungsweise von Resonanzpeaks zu trennen.

Vergleich mit Berechnungen von GIRARDET ET AL.

Nach der in Abschnitt 2.3.3 vorgestellten Methode simulierten GIRARDET ET AL., in Fortsetzung der Zusammenarbeit am System $C_2H_2/NaCl$, auch die Dynamik der Monoschicht C_2H_2 auf KCl [6]. Wegen der Ähnlichkeit der Daten entlang beider gemessener Kristallrichtungen und der besseren Qualität der Daten entlang der [110] Richtung wurden dabei nur die Dispersionskurven entlang dieser Richtung diskutiert. Zunächst wurde die energetisch günstigste Struktur durch Minimierung der potentiellen Energie bei $T_K = 0$ K für verschiedene $(m\sqrt{2} \times n\sqrt{2})R45^\circ$ -Strukturen und viele anfängliche Konfigurationen auf der Grundlage von zwei unterschiedliche Methoden, die Ladungsverteilung zu simulieren, bestimmt und die mittlere Bindungsenergie pro Molekül ermittelt. In Übereinstimmung mit dem Experiment ergab sich eine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur mit je einem Acetylenmolekül über dem Kation und der in Abbildung 6.9 vorgeschlagenen Orientierung parallel zum Substrat adsorbierter Moleküle. Anschließend wurden Molekulardynamikrechnungen durchgeführt, um die Struktur einschließlich der thermischen Auslenkungen bei $T_K = 75$ K zu simulieren. Es zeigt sich nur eine leichte Verschmierung des Azimut- und Neigungswinkels der Moleküle, verbunden mit einer Erhöhung der mittleren Bindungsenergie von -306 meV

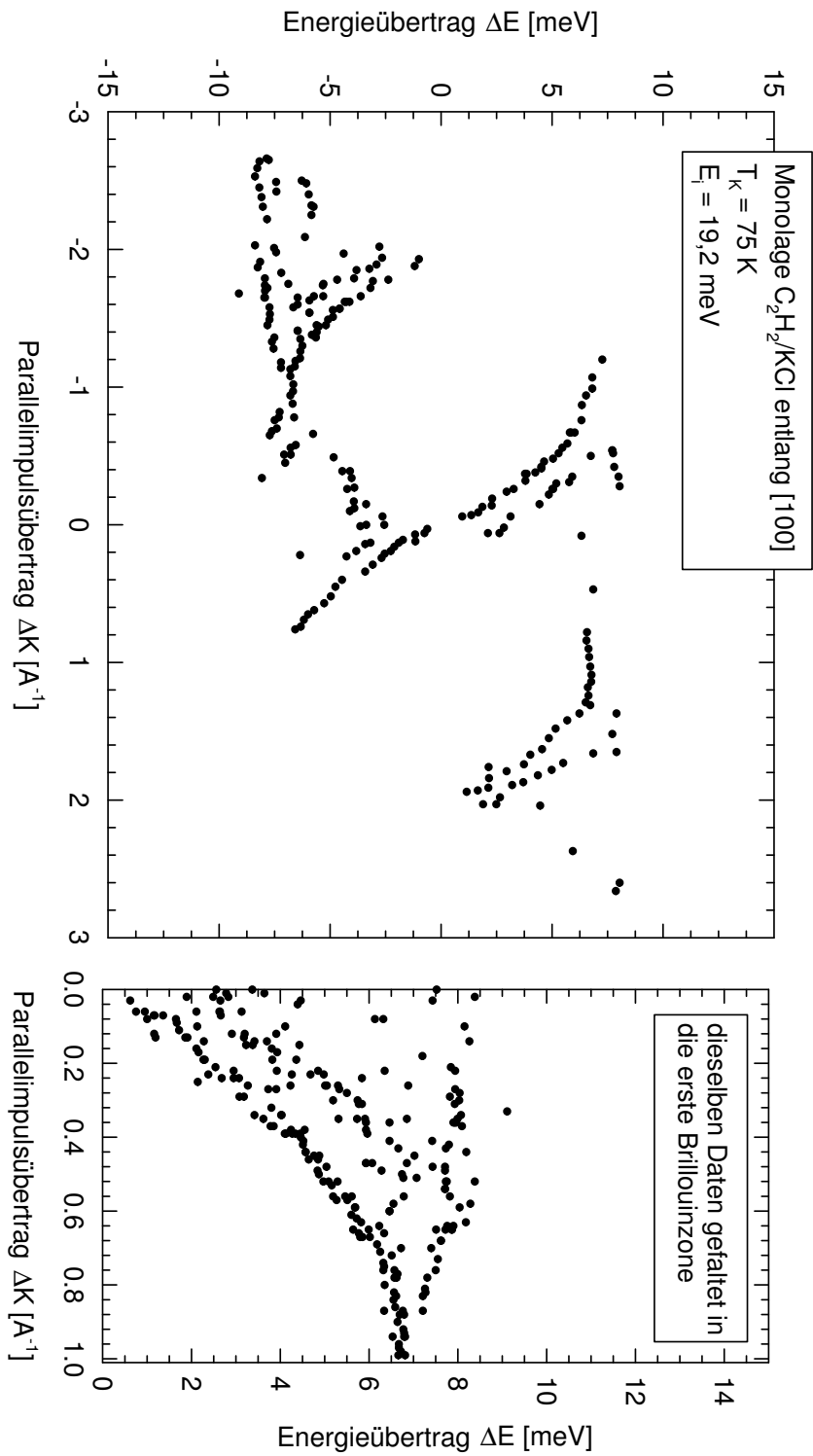


Abbildung 6.16: Dispersionskurve der Monoschicht C_2H_2/KCl entlang der [100] Richtung.

Name (Theorie)	Charakter (Theorie)	Experiment
A ₁	parallel + senkrecht	E ₁
A ₂	senkrecht	E ₂
A ₃ , A ₄ , A ₅ , A ₆	Translation parallel	E ₃ = A ₄
A ₇ , A ₈	Neigung senkrecht	E ₄
A ₉ , A ₁₀	azimutale Rotationen parallel	nicht beobachtet

Tabelle 6.3: Zuordnung der berechneten und experimentell beobachteten Moden.

auf -291 meV. Die Bindungsenergie weicht damit nur um 4 % von der experimentell zu (-280 ± 10) meV ermittelten ab.

Die Rechnungen ergaben zehn verschiedene Phononen-Libronen-Moden A_{1–10}; ihr Charakter und die Zuordnung zu den experimentell bestimmten Moden E_{1–4} ist in Tabelle 6.3 zusammengefasst. A₁ wird E₁, A₂ wird E₂, A₄ wird E₃ und A_{7,8} werden E₄ zugeordnet, die übrigen berechneten Moden wurden nicht beobachtet.

Abbildung 6.17 zeigt einen Vergleich der experimentell (Punkte) und theoretisch (Linien) ermittelten Dispersionskurven, deren Frequenzlage gut übereinstimmt. Auch die berechneten Polarisierungen sind mit dem Experiment vereinbar. Die A₁ Mode ist in der Nähe des Zonenursprungs größtenteils parallel polarisiert, und eine Hybridisierung einer senkrechten Schwingung nimmt im Verlauf der Brillouinzone zu, bis die A₁-Mode am Zonenrand vollständig senkrecht polarisiert ist. Dieses Verhalten war nicht unbedingt aus dem Hinweis auf senkrechte Polarisation aus der Intensitätsanalyse für E₁ zu erwarten, andererseits widerspricht der Abfall der Intensität in der zweiten Hälfte der Brillouinzone nicht einem graduell hervortretenden senkrechten Charakter. Die starke Dispersion der Mode wird mit dieser Zuordnung allerdings noch nicht begründet.

Aufgrund ihrer Lage in der ersten Hälfte der Brillouinzone wird E₂ der senkrechten Mode A₂ zugeordnet. Die Intensitätsanalyse weist auf parallele Schwingungen hin, was bedeuten könnte, dass mindestens in der Mitte der Brillouinzone auch die parallele Mode A₃ zum gemessenen Signal beiträgt. E₃ wird der parallelen Schwingung A₄ zugeordnet, obwohl die Intensitäten der Energieverlustpeaks dafür unerwartet groß sind. Allerdings liegt in diesem Energiebereich der rückgefaltete Zweig der KCl-Rayleighmode, der durch Hybridisierung den Charakter der A₄-Mode verändern könnte. Die weniger deutliche Mode E₄ wird den Neigungsschwingungen der Moleküle A₇ und A₈ zugeordnet.

Einschränkend ist hier anzumerken, dass die Intensitätsanalyse der Flugzeitspektren der Systeme H₂/NaCl und H₂/MgO und N₂/MgO keine brauchbaren Ergebnisse lieferte, also ihre Anwendbarkeit auch im vorliegenden Fall in Frage gestellt ist und ihre

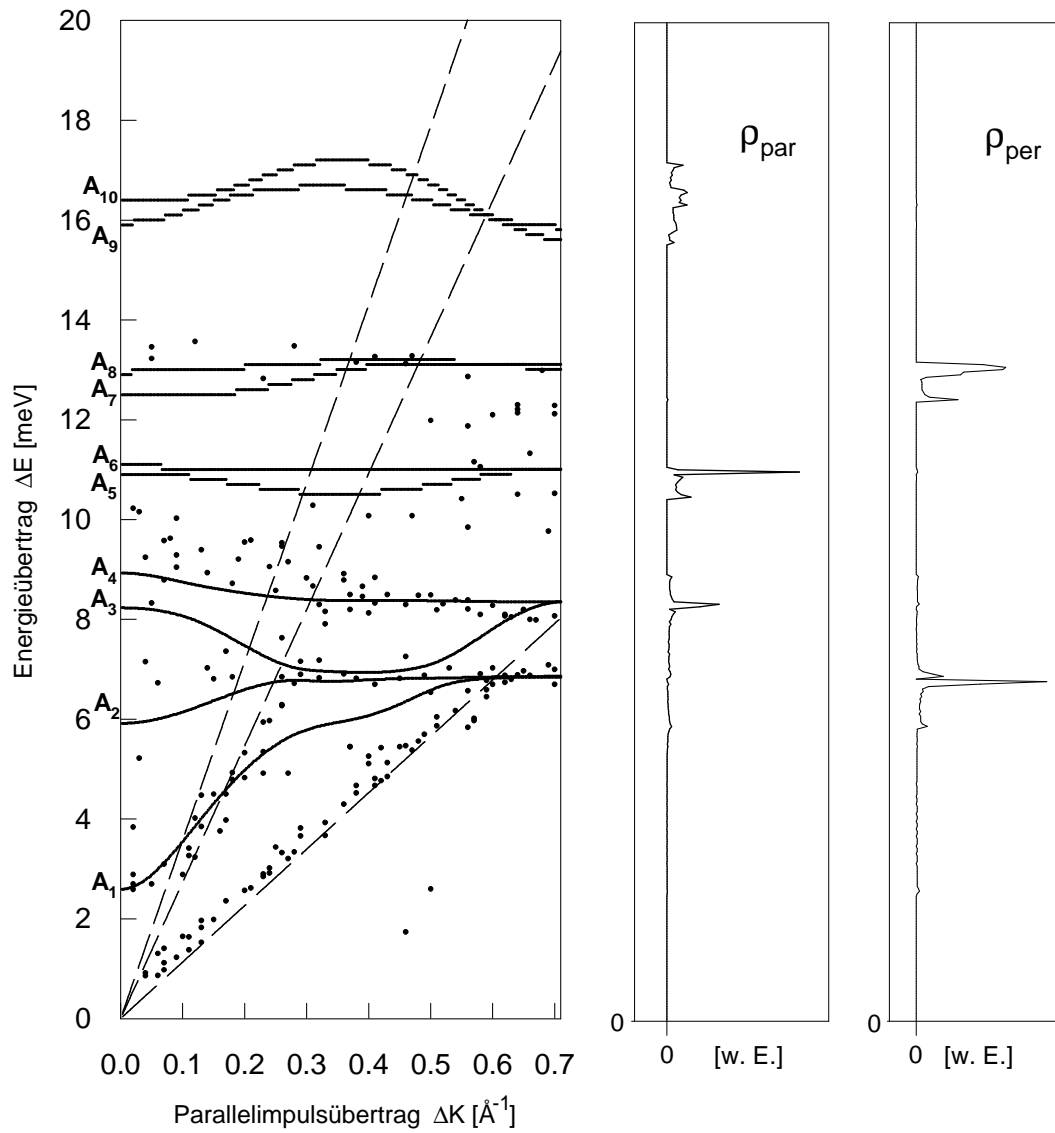


Abbildung 6.17: Vergleich experimenteller und theoretischer Phononendispersionskurven der Monoschicht C_2H_2 (links) und die zugehörigen Zustandsdichten ρ parallel und senkrecht zur Oberfläche.

Ergebnisse daher nicht zu einer Bewertung der Theorie herangezogen werden sollten.

Dass die azimutalen frustrierten Rotationen nicht beobachtet werden, kann an ihnen im Vergleich zur Einfallsenergie relativ hohen Energien liegen; zusätzlich werden für diese rein parallelen Bewegungen kleinere Intensitäten erwartet als für Moden mit Komponenten senkrecht zur Oberfläche. Für einen Vergleich mit dem System $C_2H_2/NaCl$ sei auf Abschnitt 6.5 verwiesen.

6.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse für die Monoschicht

Die Monoschicht C_2H_2/KCl besitzt eine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur; und diese ist über den gesamten Existenzbereich zweidimensional dichter Bedeckung die einzige beobachtete Phase. Aus Desorptionstemperaturen wird eine Bindungsenergie von (-280 ± 10) meV bestimmt. Aus dem Fehlen von halbzahligen Beugungspeaks in $[100]$ Richtung kann auf eine Gleitspiegelsymmetrie geschlossen werden, die zusammen mit energetischen Überlegungen eine parallele Orientierung der Moleküle zur Oberfläche erfordert. Sowohl die Symmetrie als auch die Orientierung der Moleküle konnte mit LEED-Ergebnissen und Daten aus polarisationsabhängiger Infrarotspektroskopie bestätigt werden. Die Oberflächendebuyetemperatur der Schicht liegt etwa 40 % unter der des Substrates. Der Zahlenwert ist allerdings durch die Unsicherheit, welche effektive Masse anzusetzen ist, nicht als sehr zuverlässig zu betrachten.

Aus einer Analyse der Selektive-Adsorptions-Resonanzen in Winkelverteilungen wird auf ein Helium- C_2H_2/KCl -Wechselwirkungspotential geschlossen, das die Bindungszustände -0,28; -1,75; -4,00 meV enthält. Diese Werte werden befriedigend von einer einfachen Modellierung des Potentials aus der Summation von Paarpotentialen wiedergegeben. Die experimentellen Werten legen mit größerer Unsicherheit noch einen Zustand bei -7,80 meV nahe, der aber theoretisch nicht bestätigt werden kann. Der Einfluss der Helium-KCl-Wechselwirkung ist innerhalb des Modells < 10 % und damit kleiner als Fehler durch die Ungenauigkeiten den Ansatzes.

Rechnungen von GIRARDET ET AL. ergeben eine Potentialfläche, die Adsorbatstruktur und die Bindungsenergien der Moleküle in Übereinstimmung mit dem Experiment gut wiedergibt. Aus dynamischen Rechnungen werden zehn Oberflächenmoden erhalten, die bis auf zwei frustrierte Rotationen bei etwa 16-17 meV, zumindest in Teilen der Brillouinzone gut den Frequenzlagen der gemessenen Moden entsprechen und deren Polarisation erklären können. Demnach werden sowohl senkrecht und parallel polarisierte Moden als auch Neigeschwingungen gemessen. Intensitätsanalysen und die Rechnungen legen nahe, dass die meisten Moden einen durch Hybridisierungen gemischten Charakter haben. Die Moden, vor allem E_1 , zeigen für ein Adsorbat sehr deutliche Dispersion, was auf einen starken Einfluss der lateralen Wechselwirkungen hindeutet.

6.4 Multischichten

6.4.1 Präparation und Struktur

In diesem Abschnitt werden die Präparation von dickeren Acetylen-Adsorbatschichten und die Ergebnisse elastischer Heliumstreuung vorgestellt und mit infrarotspektroskopischen Messungen verglichen. Anschließend wird versucht, analog zu Abschnitt 6.3.1 die Bindungszustände des He-Adsorbat-Wechselwirkungspotentials zu bestimmen und ebenfalls theoretisch abzuschätzen.

Die Präparation der Multischichten wurde in isothermer Adsorption bei einer Oberflächentemperatur von $T_K = 40$ K unter einem Acetylenpartialdruck von $2,5 \cdot 10^{-8}$ mbar innerhalb von 45 Minuten durchgeführt. Abbildung 6.18 zeigt den Verlauf der spekularen Intensität während der Adsorption. Zu Beginn ist ein steiler Abfall zu beobachten, der dem Aufwachsen der Monoschicht zuzuordnen ist; die danach deutlich werdenden Oszillationen zeigen Lage-für-Lage-Wachstum an, sodass unter der An-

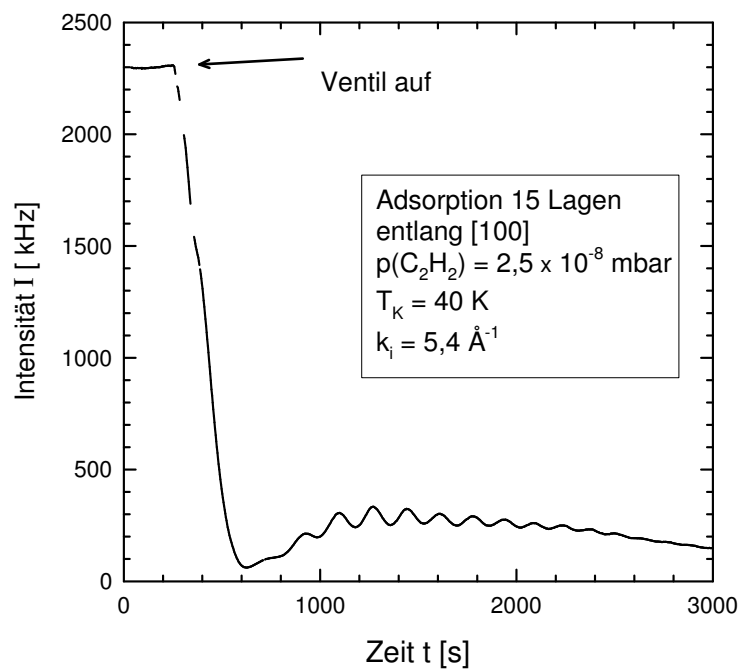


Abbildung 6.18: Adsorptionskurve von Multischichten C_2H_2/KCl . Die Intensität ist hier ausnahmsweise um den Abschwächungsfaktor des ersten Netzes korrigiert.

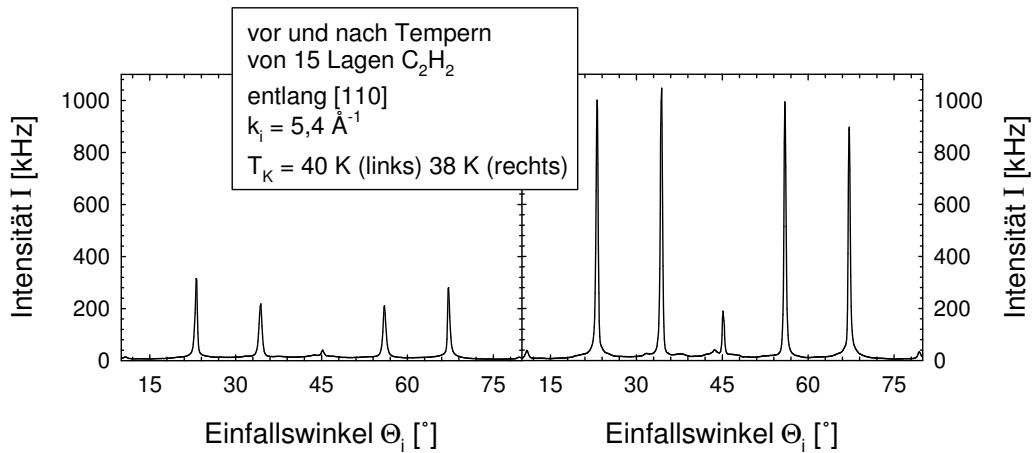


Abbildung 6.19: Winkelverteilungen vor und nach dem Tempern von 15 Lagen C_2H_2/KCl .

nahme, dass jeweils bei einem Maximum eine Schicht aufgefüllt ist, eine Schichtdicke von 15 Lagen abgezählt werden kann. Da im Bereich der ersten drei Oszillationen die Abstände bis zu doppelt so groß wie die zwischen den folgenden Maxima sind, beinhaltet diese Interpretation eine Vergrößerung der Haftwahrscheinlichkeit von 0,15 für die erste Lage auf 0,3 für die zweite und auf 0,4 für weitere Lagen. Eine solche Änderung scheint möglich, weil die Schichten mit zunehmender Schichtdicke weicher werden, also bei der Kollision eines Moleküls aus der Gasphase mehr Phononenanregungsprozesse zur Abkühlung des Moleküls beitragen können. Nimmt man dagegen einen konstanten Haftkoeffizienten an, entspricht die Zeit vom Öffnen des Ventils bis zum zweiten Intensitätsmaximum der Adsorptionszeit von 4 Lagen; die Unsicherheit in der Schichtdickenbestimmung beträgt daher +2 Lagen.

Anschließend wurden das Gaseinlassventil geschlossen und die Schichten bei 60 K etwa 20-30 Minuten getempert, wobei unter den Einfallsbedingungen, bei denen die Flugzeitmessungen durchgeführt wurden, ein Ansteigen der spekularen Intensität um einen Faktor 2 bis 5 zu beobachten war. In Abbildung 6.19 wird eine vor und eine nach dem Tempern unter - bis auf 2 K unterschiedliche Kristalltemperaturen - vergleichbaren Bedingungen aufgenommene Winkelverteilung gezeigt. Die relativen Intensitäten vor allem der Beugungspeaks höherer Ordnung zum spekularen Reflex werden etwas kleiner, was mit einer sich ändernden Terrassengrößenverteilung oder einer defektierten Höhenmodulation der Schicht in Zusammenhang stehen könnte. Dieses ist

allerdings ohne energieabhängige Messungen zur genauen Bestimmung von In- und Außerphasestreubedingungen nicht zu klären.

Einige Messungen wurden an Schichten aus etwa 40 Lagen durchgeführt, die unter gleichen Bedingungen in entsprechend längerer Adsorptionszeit präpariert wurden.

Aus der Desorptionstemperatur der Multilagen von 81-82 K wurde unter Anwendung von Gleichung 2.76 eine Bindungsenergie von (-250 ± 7) meV bestimmt, die 13 % oberhalb des Literaturwertes für die Kondensationsenthalpie von -220,6 meV (entsprechend 21,29 kJ/mol) liegt. Auch hier gilt, dass in der Fehlerangabe keine systematischen Fehler enthalten sind, sodass eine genauere Diskussion der relativ kleinen Abweichung nicht sinnvoll erscheint.

Abbildung 6.20 zeigt Winkelverteilungen in [100], [110], [210], und [310] Richtung des Substrates. Nur in der [210] Richtung sind halbzahlige Reflexe zu erkennen und legen damit dieselbe Oberflächensymmetrie wie für die Monoschicht beobachtet nahe, nämlich eine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Struktur mit Gleitspiegelebene entlang der [100] Richtung. Ein Verkippen der Moleküle aus der Oberflächenebene heraus, entspräche einer Verletzung der Gleitspiegelsymmetrie, womit auch in [100] Richtung Beugungspeaks messbar würden. Dies kann also damit ausgeschlossen werden. Auch die Beugungsintensitäten und damit die Korrugation der dickeren Schichten sind der der Monoschicht ähnlich, was ebenfalls ähnliche Molekülorientierungen vermuten lässt. Damit kann die Struktur der Acteylenmultischichten der orthorhombischen Modifikation des Festkörpers zugeordnet werden, die Ebenen mit planar orientierten Molekülen enthält und im verwendeten Temperaturbereich die stabile Modifikation ist. Der Literaturwert für die Gitterkonstanten der beiden längeren Achsen der Elementarzelle beträgt 6,198 bzw. 6,023 Å (allerdings für C₂D₂ bei 15 K), und ist damit 0,8 bzw. 3,6 % kleiner als die entsprechenden Längen auf dem KCl-Substrat. Die dritte Gitterkonstante der orthorhombischen Elementarzelle beträgt 5,578 Å [244] und wird im Fall des Adsorbats als Lagenabstand senkrecht zur Oberfläche erwartet. Wegen der großen Korrugation der Schichten waren in Driftspektren Interferenzmaxima aufgrund entsprechender Stufenhöhen von den Intensitätsmodulationen durch sich ändernde Beugungswahrscheinlichkeiten nicht trennbar.

Infrarotspektroskopie an Multischichten

Ziel der Untersuchung mit Infrarotspektroskopie war es, den Neigungswinkel der Moleküle direkt zu bestimmen, da aus der Heliumstreuung diese Information nur aus der auch bei dicken Schichten beobachteten Gleitspiegelebene folgt, sich also im Fehlen eines Beugungspeaks niederschlägt. Da nicht bekannt ist, wie groß die Intensität des Beugungspeaks in Abhängigkeit vom Neigungswinkel der Moleküle sein müßte, kann eine Neigung der Moleküle jedoch nicht völlig ausgeschlossen werden. Abbildung 6.21

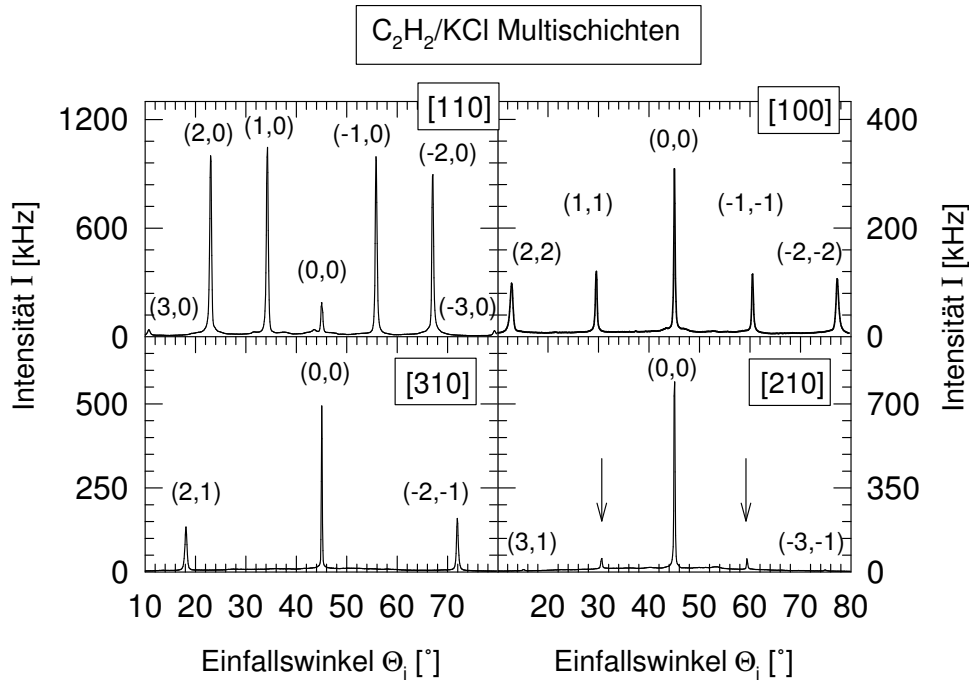


Abbildung 6.20: Winkelverteilungen von Multischichten $\text{C}_2\text{H}_2/\text{KCl}$. Die einzigen sichtbaren Überstrukturpeaks sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Der Einfallswellenvektor betrug $k_i = 5,3 \text{ \AA}^{-1}$ für die Messungen entlang der [110] und [100] Richtung und $4,9 \text{ \AA}^{-1}$ entlang [310] und [210], die Oberflächentemperatur $T_K \simeq 40 \text{ K}$.

zeigt eine Serie von Infrarotspektren, aufgenommen mit s-polarisiertem Licht während und nach zweimal 40 minütiger Dosierung von $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ C_2H_2 bei einer Kristalltemperatur $T_K = 40 \text{ K}$. Die Bande, die sich nach etwa 40 Minuten ausgebildet hat, siehe Abbildung 6.22, entspricht in Lage und Form genau der von SCHUBERT [245] an Multischichten auf NaCl gemessenen, die er der orthorhombischen Festkörpermodifikation zuordnet. Bei weiterer Adsorption werden die Banden bei gleicher Frequenzlage intensiver und breiter. Im Vergleich zu den in [246] gezeigten Spektren vom Acetylenfestkörper bei 80 K liegen die hier gemessenen Frequenzen der kleinen Bande bei $3222,8 \text{ cm}^{-1}$ um $0,2 \text{ cm}^{-1}$, der intensivsten Bande bei $3226,2 \text{ cm}^{-1}$ um $1,4 \text{ cm}^{-1}$ und der dritten deutlichen Bande bei $3227,4 \text{ cm}^{-1}$ um $3,6 \text{ cm}^{-1}$ niedriger. Worauf diese Abweichung zurückzuführen ist, konnte nicht geklärt werden. Mit steigender Temperatur wurde eine Verschiebung der Banden zu höheren Frequenzen beobachtet, allerdings nicht bis 80 K verfolgt. Auch wurden nicht geprüft, ob bei größeren Schichtdicken

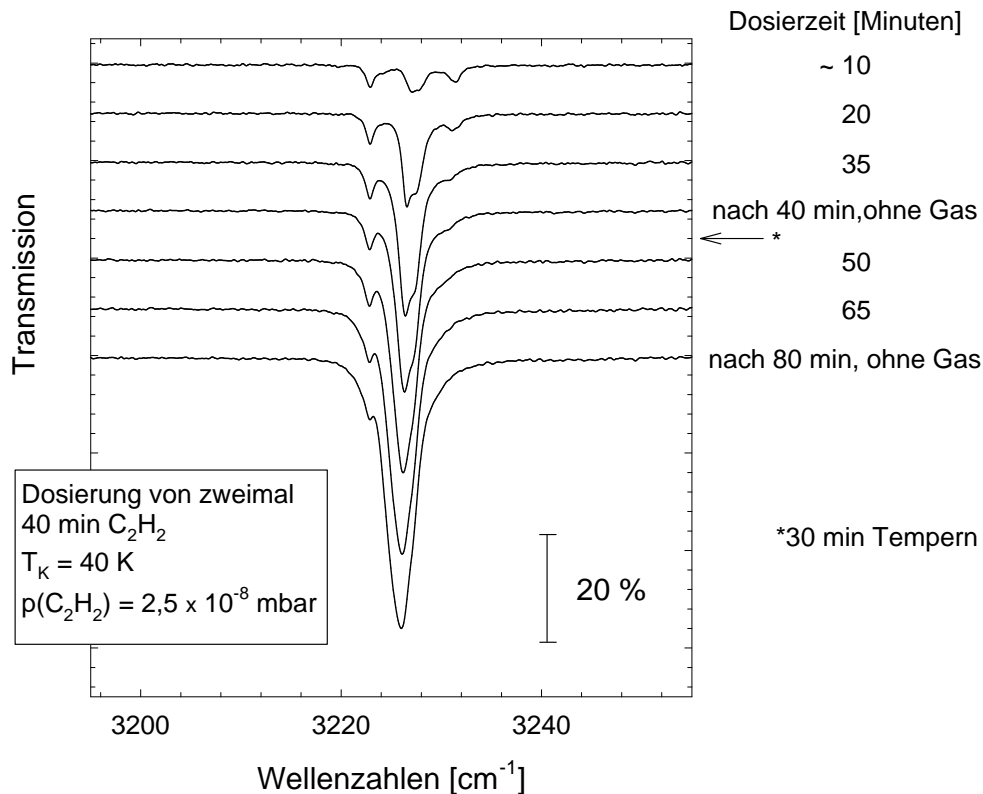


Abbildung 6.21: Infrarotspektren, die während der Dosierung von Acetylen auf KCl mit s-polarisiertem Licht und einer Auflösung von $0,2 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen wurden.

als 40 Lagen noch eine Veränderung der Bandenlage auftritt. Die Schichtdicken wurden durch Division der integralen Absorptionen der Mono- und Multischichten zu 22-23 Lagen nach der ersten und 38-43 Lagen nach der zweiten Dosierung bestimmt, wobei auch bei größeren Abständen von der Oberfläche die gleiche Abhängigkeit des Verhältnisses der Absorptionen in beiden Polarisationsrichtungen vom Neigungswinkel vorausgesetzt wird. Das gemessene A_s/A_p -Verhältnis der gesamten Absorption sowie mit größerem Fehler der einzelnen Komponenten beträgt für die 22-23 Lagen dicken Schichten $1,62 \pm 0,02$ und für die ca. 40 Lagen dicken Schichten $1,55 \pm 0,06$; dies entspricht Neigungswinkeln von etwa $(8 \pm 1)^\circ$ und $(11 \pm 3)^\circ$. Allerdings wird bei einer derartigen Bestimmung des Neigungswinkels von perfekt geordneten Schichten ausgegangen; die beim Wachstum unvermeidliche Unordnung führt zu einem Beitrag von Molekülen verschiedener, nicht der perfekten Struktur entsprechenden Molekülorien-

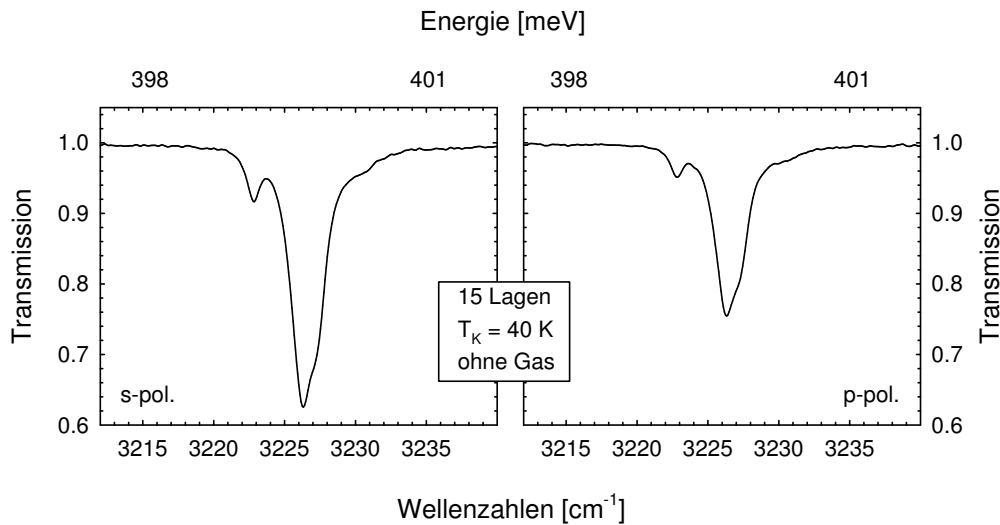


Abbildung 6.22: Mit s- (links) und p-polarisiertem Licht (rechts) aufgenommene Infrarotspektren von 15 Lagen dicken Schichten C_2H_2/KCl .

tierungen und damit zu einer Verkleinerung des A_s/A_p -Verhältnisses. Ohne vor diesem Hintergrund eine nähere Interpretation der gemessenen A_s/A_p -Verhältnisse zu versuchen, kann festgestellt werden, dass der Neigungswinkel deutlich unterhalb der für die kubische Struktur charakteristischen 45° liegt und damit ein zweiter Hinweis auf das Vorliegen der orthorhombischen Modifikation ist.

Abschließend soll betont werden, dass in der Infrarotspektroskopie alle Lagen zum Signal beitragen, während für die Heliumstreuung nur die Eigenschaften der obersten Lage von Bedeutung sind. Die Infrarotspektren zeigen also, dass nicht nur die Oberfläche der gemessenen Schichten Festkörpereigenschaften zeigt, sondern auch schon ein großer Teil der tieferen Lagen.

Selektive Adsorption an Multischichten

Abbildung 6.23 zeigt eine Serie von Winkelverteilungen einer 15 Lagen dicken Acetylen-schicht entlang der $[110]$ Richtung im Einfallswellenvektorbereich von $5,32$ bis $6,90 \text{ \AA}^{-1}$, entsprechend Einfallenergien von $14,8$ bis $24,9 \text{ meV}$. Qualitativ sehen die Winkelverteilungen denen von der Monoschicht recht ähnlich, was bereits vermuten lässt, dass sich auch das Potential nur wenig unterscheidet. Die Bestimmung der Bindungszustände ist aufgrund der undeutlicheren Resonanzpeaks unsicherer als im Fall der Monoschicht. Es können die Niveaus $-0,55$; $-2,7$ und $-4,5 \text{ meV}$ und mit großer Unsicher-

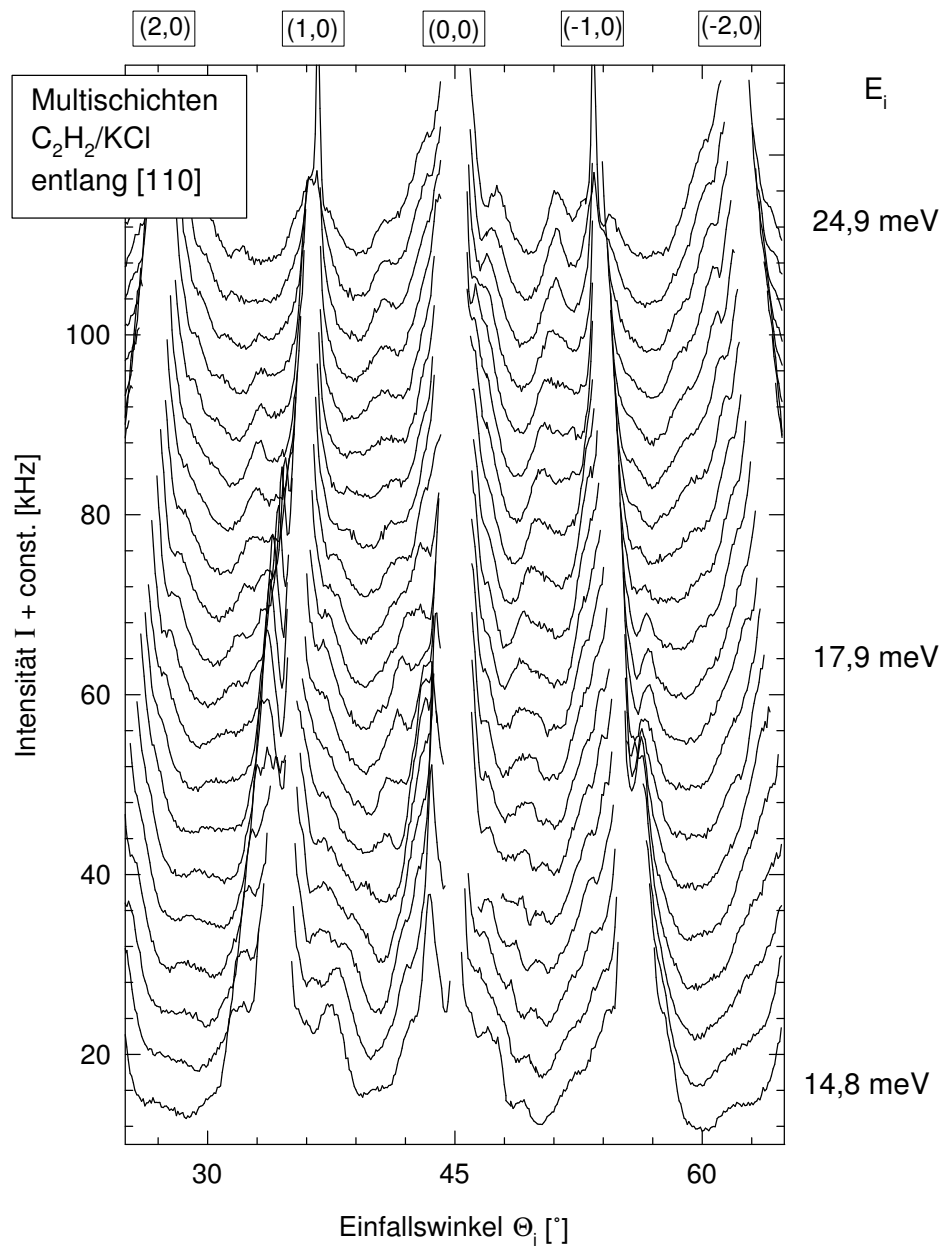


Abbildung 6.23: Serie von Winkelverteilungen von Multischichten entlang $[110]$. Zur besseren Übersicht sind die Intensitäten der ganzzahligen Beugungspeaks abgeschnitten.

heit ein Niveau bei $-8,5$ meV bestimmt werden, das zu dem fraglichen Bindungszustand der Monoschicht von $-7,8$ meV korrespondieren würde.

Eine theoretische Bestätigung wurde wieder über die Berechnung des He-Adsorbat-Potentials aus der Summation von Paarpotentialen versucht. Für die Multischichten wurde über 15 Acetylenlagen summiert und der Substratterm vernachlässigt. Die in Abbildung 6.14 in Dreiecken gezeichnete Kurve gibt das gerechnete Potential an, das 10 % tiefer als das He-Monoschicht-Potential ist. Dieses ist darauf zurückzuführen, dass zwar die Lagen unter der Oberfläche das Heliumatom schwächer anziehen als das Substrat, aber mit einem Lagenabstand von $2,79$ Å dichter gepackt sind. Ein an die Rechnungen angepasstes p-Potential enthält die Niveaus $-3,83$; $-1,31$ und $-0,28$ meV, womit auch im Fall der Multilagen wahrscheinlich ist, dass der tiefste Bindungszustand von $-8,5$ meV falsch zugeordnet ist. Die übrigen Niveaus sind im Vergleich zur Monoschicht um $\Delta\epsilon_n^{exp} = -0,50$, $-0,95$ und $-0,27$ meV zu niedrigen Energien verschoben, während die berechneten Verschiebungen $\Delta\epsilon_n^{rech} = -0,46$, $-0,28$ und $-0,11$ meV betragen, was im Rahmen der Genauigkeit des Ansatzes eine befriedigende Übereinstimmung ist. Allerdings liegt das mittlere Niveau etwas zu tief, um mit der für die Monoschicht gefundenen Potentialform beschrieben zu werden.

6.4.2 Dynamik

In diesem Abschnitt wird zunächst die Oberflächendebyetemperatur von dickeren Adsorbatschichten bestimmt, und anschließend die Dispersionskurven der Oberflächenschwingungen vorgestellt und anhand qualitativer Vergleiche diskutiert.

Die Oberflächendebyetemperatur wurde nach der in Abschnitt 6.2 beschriebenen Methode für eine Schicht aus 15 Lagen C_2H_2 bestimmt. Als effektive Masse wurde die Masse eines C_2H_2 -Moleküls eingesetzt. Unter Berücksichtigung der berechneten Topftiefe erhält man 88 K, ohne Beeby-Korrektur 66 K. Auch in Anbetracht der Unsicherheiten bei der Bestimmung der Debyetemperatur der Monolage, sind die Multischichten weicher als die Monolage, was qualitativ mit im Mittel kleineren Energien der an- und abregbaren Oberflächenphononen korreliert.

Da sich die Form der Beugungspeaks durch den Einfluss des Temperns auf die Ordnung innerhalb der Schichten ändert, wurden Flugzeitspektren herangezogen, um sicherzustellen, dass die dynamischen Eigenschaften durch Tempern der Schichten nicht beeinflusst werden. Abbildung 6.24 zeigt drei Flugzeitspektren, die mit 15 meV Einfallenergie entlang der $[110]$ Richtung innerhalb von 35 Minuten (oben) bzw. 70 Minuten (Mitte und unten) von Schichten aus (a) 15 Lagen, getempert, (b) 15 Lagen, nicht getempert, und (c) 40 Lagen, nicht getempert gemessen wurden. Die relativen Intensitäten der Phononenpeaks untereinander sind etwas verschieden, aber es sind in allen Spektren gleiche Strukturen zu erkennen. Der Vergleich der Spektren legt

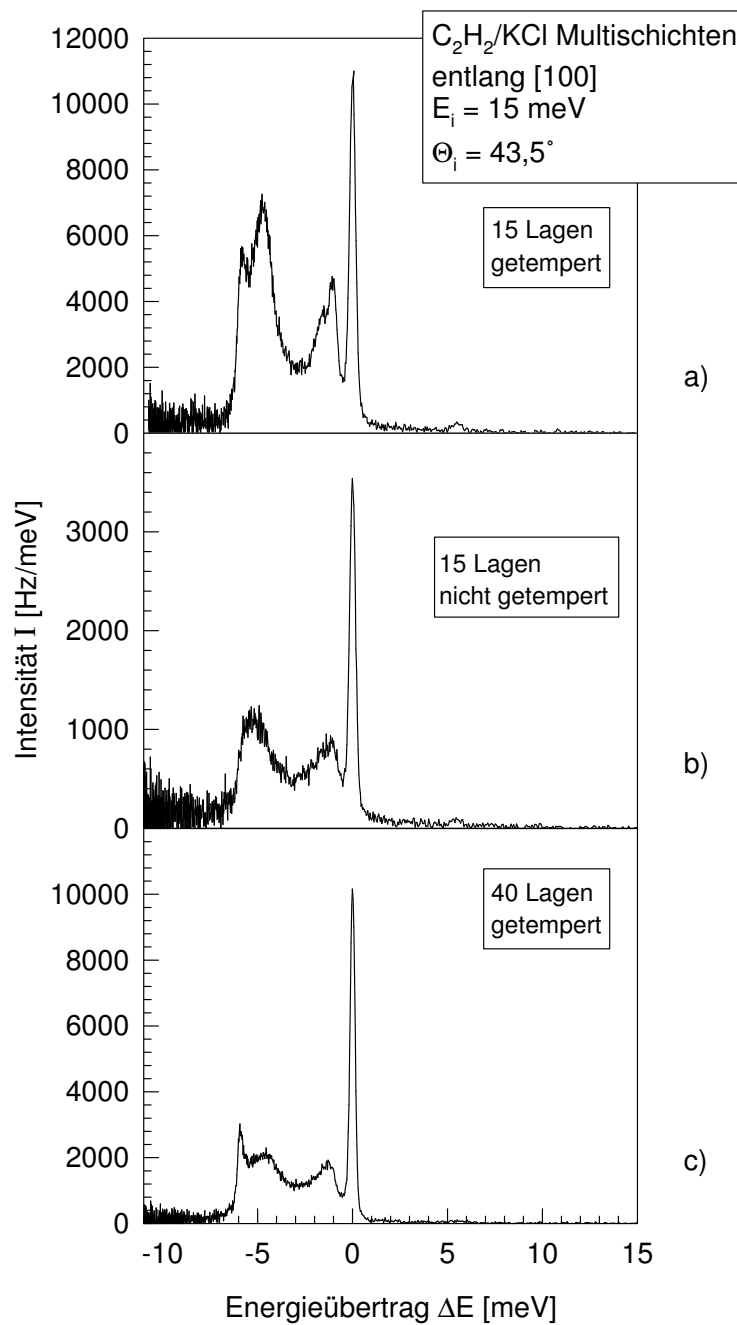


Abbildung 6.24: Vergleich von unter sonst gleichen Bedingungen aufgenommenen Flugzeitspektren von 15 Lagen C_2H_2 , getempert (a) beziehungsweise nicht getempert (b) sowie von 40 Lagen, getempert (c).

nahe, dass die Oberflächeneigenschaften zwischen den gemessenen Bedeckungen sich nicht mehr ändern, sich also schon denen einer Festkörperoberfläche angenähert haben, und auch Tempern keinen Phasenübergang erzeugt. Andererseits ist eine Dicke von 15 Lagen, etwa 42 Å, noch vergleichbar mit den Schichtsystemen aus Alkalimetallatomen auf Metalloberflächen, die ausführlich hier im Institut untersucht wurden [247, 248, 142], und noch Schichtmoden zeigten, sodass im Folgenden die Eindringtiefe der Acetylenrayleighmode und das eventuelle Vorliegen von Schichtmoden diskutiert werden sollen. Eine Abschätzung der Eindringtiefe der Rayleighmode, also der einzigen nicht reinen Oberflächenmode, die gemessen wird, ist nach $D = 1/\Delta K$ möglich. Für $\Delta K > 0,075 \text{ \AA}^{-1}$, also nach einem Zehntel der Brillouinzone, sollte sie demnach bereits kleiner als 15 C₂H₂-Lagen sein, womit die Mode nicht mehr vom Substrat beeinflusst sein sollte. Die Energie- und Impulsüberträge von Schichtmoden können, da die Volumenphononen von Acetylen theoretisch bekannt sind [249], folgendermaßen abgeschätzt werden: Der Wellenvektor senkrecht zur Oberfläche der n ten Harmonischen einer Schichtmode wird mit der Schichtdicke d und der Lagenzahl N berechnet

$$q_z(n, N) = \frac{2n - 1}{N} \frac{\pi}{2d} \quad (6.3)$$

und die zugehörige Energie aus der longitudinalen Volumenmode ermittelt. Die Grundschwingung sollte demnach bei Energien $\leq 1 \text{ meV}$ liegen, allenfalls die bei etwa 3 meV gemessene Mode (siehe unten) könnte eine dritte oder vierte Oberschwingung sein. Nach Rechnungen der Zustandsdichten dieser Moden an der Oberfläche von NINGSHENG [247], sollten aber die Intensitäten der gemessenen Energieverlustpeaks von der Grundschwingung zu den Oberschwingungen hin abnehmen, was eine Zuordnung einzelner Moden zu (relativ hohen) Oberschwingungen unwahrscheinlich macht. Ebenfalls gegen das Vorliegen von Schichtmoden sprechen, dass die Flugzeitspektren von Schichten aus 40 Lagen keine anderen Moden zeigen und dass die Adsorbat-Adsorbat- und die Adsorbat-KCl-Wechselwirkungsenergien sich nur um etwa 10 % unterscheiden, während für das Vorliegen von Schichtmoden laut [247] größere Unterschiede günstiger sind. Nach diesen Überlegungen war es vertretbar, die meisten der hier vorgestellten Messungen auf getemperten Schichten aus nur 15 Lagen durchzuführen, um möglichst viel Intensität zu haben.

Dispersionskurven wurden entlang der [110] und [100] Richtung aufgenommen. Wie im Fall der Monoschicht treten entlang der [110] Richtung andere Prozesse, wie selektive Adsorption, weniger hervor, sodass hier nur diese Richtung gezeigt werden soll. Abbildung 6.25 zeigt die aus 41 Flugzeitspektren zwischen den Einfallswinkeln 35° und 55° bei einer Einfallenergie von $E_i = 15 \text{ meV}$ und einer Oberflächentemperatur von $T_K = 40 \text{ K}$ zusammengesetzte Dispersionskure entlang der [110] Richtung. Im entfalteten Zonenschema (links) sind außerdem mit dreieckigen Symbolen Flugzeitmessungen an einer Schicht aus 40 getemperten Lagen eingezeichnet. Man erkennt eine

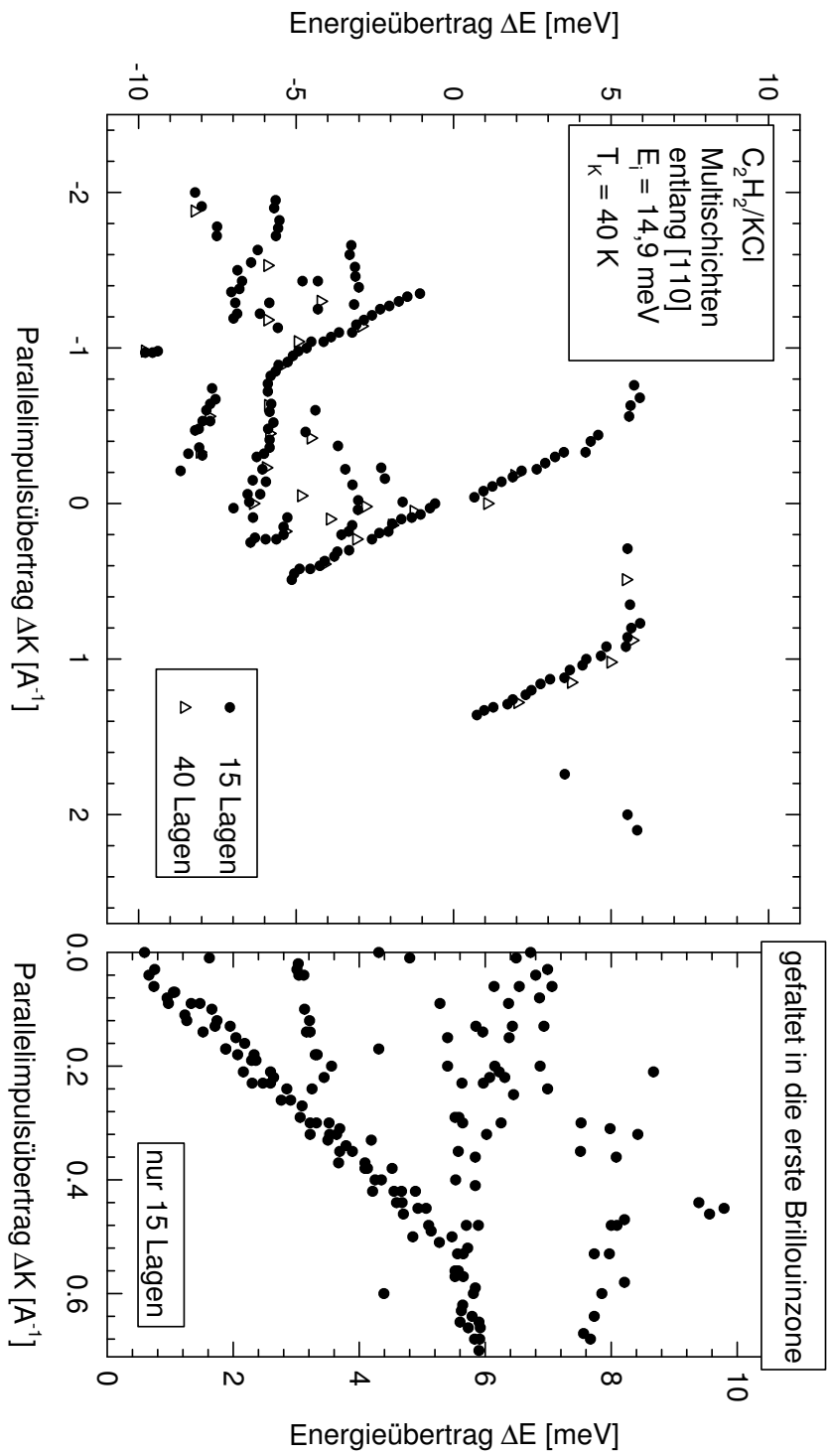


Abbildung 6.25: Dispersionskurve von Multischichten $\text{C}_2\text{H}_2/\text{KCl}$ im entfalteten (links) und gefalteten Zonenschema (rechts). In das entfaltete Schema sind mit offenen Dreiecken zusätzlich Messungen an 40 Lagen eingezeichnet.

in ihrer anfänglichen Steigung der Rayleighmode des KCl ähnliche, stark dispersive Mode mit einer Zonenrandenergie von 5,9 meV. Da sie vermutlich bei einem Parallelimpulsübertrag von $0,5 \text{ \AA}^{-1}$ von einer am Zonenursprung bei 6,7 meV beginnenden und zum Zonenrand hin schwach abfallenden Mode geschnitten wird, könnte ihre eigentliche Zonenrandenergie allerdings etwas höher liegen. Zwischen 6,7 meV und 8 meV werden Energieverluste beobachtet, deren Dispersion nicht klar zu verfolgen ist. Außerdem sind in Teilen der Brillouinzone zwei scharfe Moden mit schwacher Dispersion um 3,2 und 5,6 meV zu sehen. In der hier nicht dargestellten [100] Richtung ist ebenfalls deutlich eine anfangs linear ansteigende dispersive Mode mit einer Zonenrandenergie von 6,9 meV zu erkennen, auch im Bereich der übrigen entlang der [110] Richtung gemessenen Moden liegen Energieverlustpeaks, die sich aber aufgrund nicht trennbarer Resonanzpeaks nicht eindeutig Zweigen zuordnen lassen.

Rechnungen zur Dynamik eines 15-Lagen-Slabs werden zur Zeit von PICAUD und GIRARDET durchgeführt. Sie sollen auf ihrem in [6, 212] verwendeten Potential basieren, dessen Genauigkeit vorher allerdings noch verbessert werden musste. Eine rein qualitative Diskussion kann an dieser Stelle daher nur auf Rechnungen der Volumenphononen von Acetylen oder auf Vergleiche mit der Monoschicht zurückgreifen.

Da, wie oben diskutiert, die Rayleighmode eine zu $\frac{1}{\Delta K}$ proportionale Eindringtiefe hat, kann sie, zumindest im ersten Teil der Brillouinzone, mit den Rechnungen der Volumenphononen verglichen werden. GAMBA und BONADEO [249] geben für die niederenergetischste Mode des orthorhombischen Acetylen entlang der Γ -Z-Richtung eine fast durch die gesamte Brillouinzone linear ansteigende Mode mit einer Zonenrandenergie von 6,2 meV und einer Steigung von $8,8 \text{ meV/\AA}^{-1}$ an. Diese Werte sind in relativ guter Übereinstimmung mit der gemessenen Zonenrandenergie von 5,8 - 6,4 meV, und der gemessenen Steigung von $9,8 \text{ meV/\AA}^{-1}$. Die kubische Acetylenmodifikation und die Γ -Y-Richtung der orthorhombischen Modifikation zeigen flachere Moden. Die beiden weiteren berechneten akustischen Zweige haben eine Zonenrandenergie von 8,0 meV; die um 8 meV gemessenen Punkte können daher eventuell einer longitudinalen Mode zugeordnet werden. Allerdings ist hier, bei einer im Gegensatz zur Rayleighmode reinen Oberflächenmode, ein Vergleich mit einer Volumenmode nicht gerechtfertigt. Unter der Annahme, dass die parallelen Bewegungen stärker von den intermolekularen Kräften als von der Wechselwirkung zur Oberfläche geprägt sind, ist eher ein Vergleich mit der Monoschicht möglich. Dort werden parallele Schwingungen mit schwacher Dispersion zwischen 7 und 11 meV gemessen (A_3, A_4, A_5, A_6). Bei den dickeren Schichten kommt die Mode mit schwach abfallender Dispersion zwischen 5 und 7 meV für eine solche Bewegung in Frage, wobei die etwas kleinere Energie durch die schwächeren Wechselwirkungen zur Unterlage erklärt werden könnte. Die nahezu dispersionslosen Moden bei 5,5 meV und 3 meV könnten ähnlich wie beim System Eis/Pt(111) [224] Schwingungen einzelner adsorbierter Moleküle auf der Oberfläche

der Acetylschichten zugeordnet werden.

Im Vergleich zur senkrecht polarisierten A_2 -Mode der Monoschicht bei 6,5 meV ist wegen der etwa 10 -20 % geringeren Bindungsenergie eine niedrigere Frequenz der senkrechten Schwingung auf mehreren Lagen C_2H_2 zu erwarten. Die im ersten Drittel der Brillouinzone sichtbare Mode um 3 meV könnte daher einer parallelen frustrierten Translation zugeordnet werden, womit auch erklärt wäre, warum sie etwas mehr Dispersion als die senkrechte Schwingung zeigt.

Im Kristalltemperturbereich zwischen $T_K = 40$ K und $T_K = 60$ K wurde in den Flugzeitspektren keine Verbreiterung des diffus-elastischen Peaks am Zonenrand und damit kein Hinweis auf Mobilität des Adsorbats, die eventuell Oberflächenschmelzen anzeigen könnte, gefunden.

6.4.3 Zusammenfassung der Messungen an Multischichten

Es wurden Multischichten von etwa 15 und 40 Lagen Schichtdicke präpariert, deren Kristallstruktur der orthorhombischen Phase von Acetylen, mit der kurzen Elementarzellenkante senkrecht zur Oberfläche, zugeordnet wird; die gemessene $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Oberflächenstruktur mit Gleitspiegelebenen entlang $\langle 100 \rangle$ ist damit im Rahmen der Messgenauigkeit konsistent. Infrarotspektren bestätigen sowohl das Vorliegen der orthorhombischen Modifikation als auch eine flache Orientierung der Moleküle relativ zur Oberfläche. Die Auswertung von in den Winkelverteilungen aufgrund selektiver Adsorption auftretender Peaks ergibt Bindungszustände des Wechselwirkungspotentials zwischen He und 15 Lagen dicken C_2H_2 - Schichten von -0,55; -2,7 und -4,5 meV. Ein etwas tieferes Potential als für die He-Monoschicht-Wechselwirkung beobachtet wird auch von einer einfachen Modellierung durch Summation von Paarpotentialen vorhergesagt. Die Bindungsenergie wurde aus Desorptionstemperaturen zu (-250 ± 10) meV bestimmt, was etwa 14 % über dem Literaturwert für die Kondensationsenthalpie liegt.

Die Oberflächendebyetemperatur von etwa 88 K zeigt, dass die Schichten weicher als die Monoschicht sind. In Flugzeitspektren ist zwischen 15 und 40 Lagen dicken Schichten keine Schichtdickenabhängigkeit zu beobachten, sodass angenommen werden kann, dass die Oberflächeneigenschaften nicht mehr von Substrat beeinflusst sind. Für die Phononen der Multischichten liegen noch keine Rechnungen vor, sodass Vergleiche nur spekulativ sein können. Ein aufgrund ihrer Eindringtiefe gerechtfertigter Vergleich der Rayleighmode mit den Rechnungen von GAMBÀ und BONADEO [249] zeigt relativ gute Übereinstimmung für die dem Strukturvorschlag entsprechende Richtung. Die anderen Moden könnten einer longitudinalen Mode bzw. Schwingungen von Einzelmolekülen auf der obersten Schicht zuzuordnen sein.

Im Temperaturbereich von $T_K = 40$ bis 60 K wurden keine Hinweise auf Oberflächenschmelzen gefunden. Für eine Diskussion von Diffusionsexperimenten und mögli-

chen Gründen, warum quasielastische Heliumstreuung für dieses System nicht geeignet sein könnte, sei auf das Kapitel über Wasserstoffadsorption verwiesen, in dem genauere Untersuchungen durchgeführt wurden.

6.5 Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse des gesamten Kapitels und Ausblick

Wie erwartet, stellt das System C_2H_2/KCl eine ähnliches, in struktureller Hinsicht einfacheres System als $C_2H_2/NaCl$ dar. Auf dem Substrat mit etwas größerer Gitterkonstante können die Moleküle eine planare $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Struktur mit senkrecht zueinander orientierten Molekülen einnehmen. Diese Konfiguration ist für Moleküle, deren Quadrupolmoment die intermolekulare Wechselwirkung dominiert, in der Gasphase die stabilste. In der weniger dichten $(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})R45^\circ$ Phase auf $NaCl$ hingegen wird die in der Gasphase zweitstabilste Anordnung verschobener paralleler Moleküle bevorzugt. Bei Absenkung der Oberflächentemperatur entsteht auf $NaCl$ eine wegen der Gitterfehlانpassung höhenmodulierte $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Struktur, die Balance zwischen Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung und Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung führt also in Abhängigkeit von der Temperatur zu verschiedenen Orientierungen. Da im System C_2H_2/KCl die günstigste Orientierung sterisch möglich ist, sind Phasenübergänge oder kompliziertere Anordnungen nicht erwartet und wurden auch nicht beobachtet.

Abgesehen von Aufspaltungen und Rückfaltungen aufgrund der niedrigeren Symmetrie von $C_2H_2/NaCl$ unterscheiden sich die Phononen der beiden Systeme im Wesentlichen durch die intensive Mode E_1 und die stärkere Dispersion der Moden der Monoschicht C_2H_2/KCl . Die im System $C_2H_2/NaCl$ gemessenen Moden bei 7,5 bis 9,2 beziehungsweise bei 14,5 meV entsprechen im System C_2H_2/KCl den Moden E_2 und E_4 . Beide Zweige liegen bei etwas kleineren Energien, wodurch sie die etwas kleinere Kraftkonstanten der C_2H_2-KCl -Wechselwirkung reflektieren, da senkrechte Schwingungen oder Neigebewegungen wenig von lateralen Wechselwirkungen beeinflusst sind. Im Gegensatz dazu führt bei den Moden mit paralleler Polarisationskomponente die - bei der größeren Dichte der Monoschicht auf KCl als auf $NaCl$ - stärkerere laterale Wechselwirkung zu deutlicherer Dispersion, besonders ausgeprägt bei E_1 . Die unerwartet hohen Intensitäten der Energieverlustpeaks der E_1 Mode können durch eine vermiedene Kreuzung mit der KCl 'folded mode' erklärt werden, durch die die Polarisation der E_1 -Mode teilweise senkrechten Charakter erhält, und diese damit besser messbar wird. Es wäre interessant, solche Vergleiche auch für andere Adsorbate anzustellen, die entweder auf verschiedenen oder auf dem gleichen Substrat ähnliche Phasen unterschiedlicher Dichte ausbilden.

Genauere Untersuchungen mit Infrarotspektroskopie und LEED an Monoschichten

aus C_2H_2 und C_2D_2 auf KCl werden zur Zeit von VOGT am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover durchgeführt. Nach einer ausführlicheren Charakterisierung, scheint es sinnvoll, auch $C_2H_2/NaCl$ zum Vergleich zu den Arbeiten von EWING zu untersuchen; durch den Vergleich einer Beugungsmethode mit Infrarotspektroskopie könnte geklärt werden, ob die von EWING beobachtete und einer Bilage zugeordnete Phase, eine der mit Heliumstreuung gemessenen Symmetrien zeigt.

Eine Auswertung von selektiven Adsorptions-Resonanzen ist nur für wenige, stark korrigierte und gut geordnete Adsorbate möglich. Aus dem Vergleich des in der Literatur beschriebenen Systems CH_4/MgO mit C_2H_2/KCl und der für beide Systeme durchgeführten Potentialrechnungen kann geschlossen werden, dass der Einfluss des Substrats beziehungsweise tieferer Schichten gering ist; JUNG gibt dafür etwa 20 % an, während in dieser Arbeit, allerdings mit einer deutlich vereinfachenden Theorie, 6-10 % abgeschätzt wurden. Interessant wäre, auch für C_2H_2/KCl genauere Rechnungen durchzuführen, die die Molekülorientierung und Korrugation miteinbeziehen. Auch wenn die experimentelle Bestimmung der Bindungszustände relativ ungenau ist, könnte man mit Close-Coupling Rechnungen unter Verwendung der erhaltenen Potentiale Beugungsintensitäten ermitteln und dadurch die Orientierungen sowie Neigungs- und Azimutwinkel von Molekülen auf Oberflächen zu bestimmen. Gelegentlich wird versucht, solche Informationen aus Eikonalrechnungen zu erhalten (siehe Abschnitt 5), die allerdings nur ein mehr oder weniger grobes, geometrisches Modell der Molekülform erlauben.

Der nächste Schritt zur Auswertung der Phononendispersionskurven der dickeren Schichten ist eine theoretische Modellierung von 15 Lagen Acetylen, die von PICAUD und GIRARDET zur Zeit durchgeführt wird. Die Schwingungsfrequenzen sollen dabei aus molekulardynamischen Rechnungen durch die Analyse der Autokorrelationsfunktionen bestimmt werden. Ähnliche Berechnungen werden auch von HANSEN für Schichten aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen durchgeführt, deren Dynamik mit Neutronenstreuung untersucht wird. Analog könnte man auch mit Heliumstreuung versuchen, dicke Schichten aus Molekülen der homologen Kohlenwasserstoffreihen zu untersuchen, um graduelle Änderungen und Tendenzen zu beobachten und verstehen zu lernen.

6.6 Anhang - Das System CO₂/KCl

6.6.1 Einleitung

In Zusammenarbeit mit HUSTEDT [251] wurde im Zuge der Messungen am System C₂H₂/KCl auch CO₂ auf demselben Substrat adsorbiert, da Infrarotspektroskopie und LEED-Untersuchungen am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover zu diesem Zeitpunkt zu keinem schlüssigen Bild der Adsorbatsymmetrie geführt hatten. CO₂ ist im Vergleich zu C₂H₂ zwar polarer, besitzt aber ebenfalls ein deutliches Quadrupolmoment und weist zu KCl eine Gitterfehlانpassung von 14 % auf. Da es sich nur um eine Ergänzung zu den Untersuchungen [251, 252] handelt, wurden keine inelastischen Messungen durchgeführt.

6.6.2 Adsorptionskurven

Die in Abbildung 6.26 oben gezeigte Adsorptionskurve, die entlang der [110] Richtung bei einem Einfallswellenvektor von $k_i = 5,76 \text{ \AA}^{-1}$ unter Absenkung der Kristalltemperatur von 100 auf 40 K bei einem CO₂-Partialdruck von $7,0 \cdot 10^{-9}$ mbar aufgenommen wurde, zeigt das Vorliegen dreier Phasen: Nach einem ausgeprägten Minimum, das durch anfängliches Wachstum der Schicht durch statistische Adsorption von Einzelmolekülen erklärt werden kann, bildet sich die erste geordnete Phase bei etwa $T_K = 77$ K und die zweite bei etwa $T_K = 58$ K. Am Ende des Temperaturbereichs fällt die Intensität langsam aufgrund von 3D-Kondensation. In der Desorptionskurve, die in der Abbildung darunter dargestellt ist, erkennt man dieselbe Anzahl von Stufen, allerdings ist der Existenzbereich der ersten Phase nur noch etwa 4 K breit. Versuche bei konstanter Temperatur und sukzessiver Dosierung kleiner Gasmengen zeigen, dass die zweite Phase eine höhere Bedeckung als die erste hat und der Phasenübergang bei wechselndem Gasangebot reversibel mehrfach durchlaufen werden kann.

6.6.3 Adsorbatsymmetrien

Abbildung 6.27 zeigt Beispiele für Winkelverteilungen in [100], [110], [210] und [310] Richtung für beide Adsorbathasen, die bei den jeweils angegebenen Bedingungen aufgenommen wurden. Die Positionen der Beugungspeaks der saubereren KCl-Fläche sind mit Pfeilen markiert. Für die weniger dichte Phase kann auf eine $(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$, für die dichtere Phase auf eine $(\sqrt{2} \times 6\sqrt{2})R45^\circ$ Symmetrie geschlossen werden, beide mit einer Gleitspiegelachse entlang $\langle 100 \rangle$; Abbildung 6.28 zeigt die zugehörigen reziproken Gitter. Die Intensitäten der sechstel Überstrukturpeaks in der [100] Richtung sind bei verschiedenen Einfallenergie in der Nähe eines intensiven Beugungspeaks größer, was auf ein Buckling der Schicht schließen lässt [253] (siehe Abbildung 6.29).

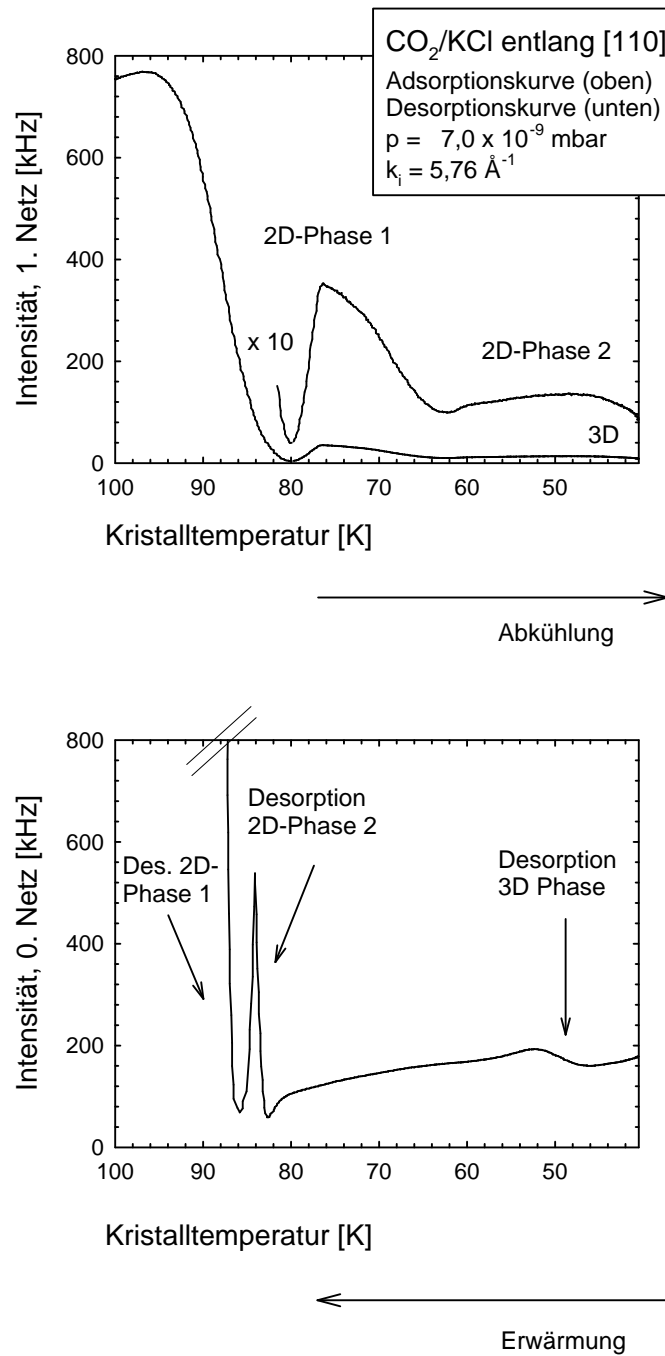


Abbildung 6.26: Adsorption- und Desorptionskurve von CO₂/KCl

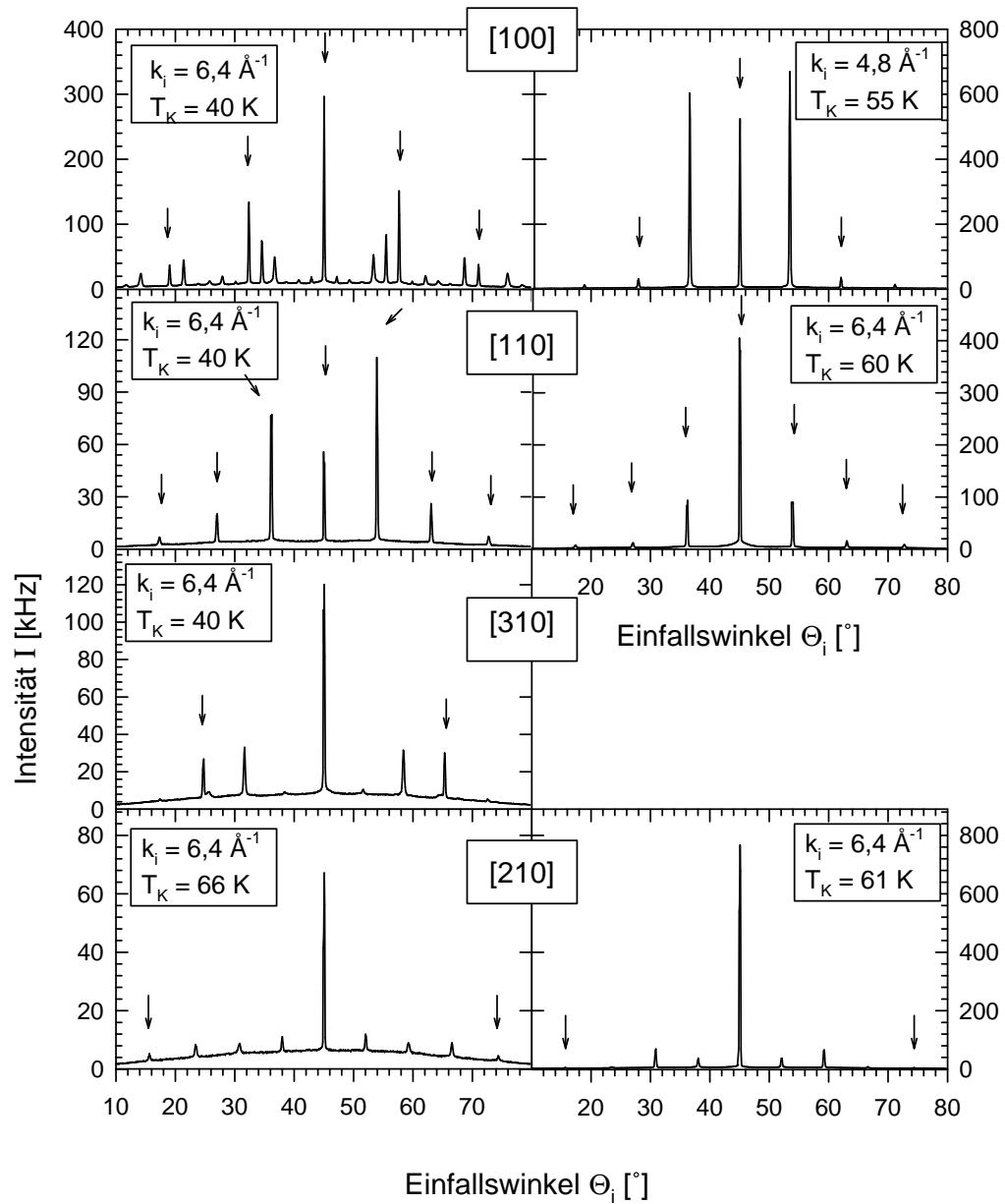


Abbildung 6.27: Winkelverteilungen der dichteren Phase (links) und der weniger dichten Adsorbatphase CO_2/KCl (rechts). Die Positionen der Beugungspeaks der sauberen KCl-Fläche sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

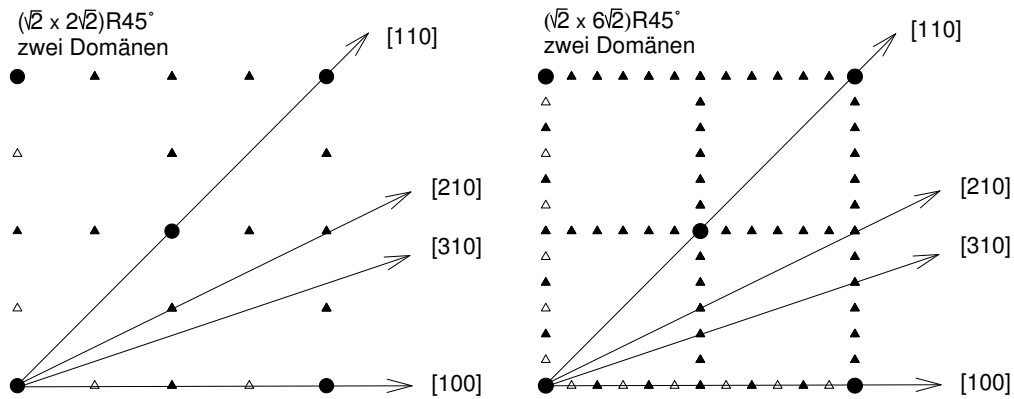


Abbildung 6.28: Symmetrien beider Phasen von CO₂/KCl, jeweils für um 90° gegeneinander gedrehte Domänen. Die Kreise kennzeichnen die Positionen der Beugungspeaks der sauberen KCl-Oberfläche; die Dreiecke die Überstrukturpeaks, wobei die offenen Dreiecke diejenigen Peaks anzeigen, die bei Messung entlang Hochsymmetrierichtung von einer Gleitspiegelebene ausgelöscht werden.

Die bei Kristalltemperaturen unterhalb $T_K \simeq 46$ K adsorbierte Phase wird Multischichten zugeordnet, da auch bei längerer Adsorption keine Stabilisierung der Intensität beobachtet wird und der Untergrund in Winkelverteilungen deutlich zunimmt; letzteres ist für eine weiche Schicht, wie sie für Molekülkristalle zu erwarten ist, charakteristisch.

6.6.4 Vergleich mit Infrarotmessungen von HUSTEDT und Zusammenfassung CO₂/KCl

Mit Infrarotspektroskopie wurden von HUSTEDT bei einer Kristalltemperatur von $T_K = 88$ K im CO₂-Partialdruckbereich von $2 \cdot 10^{-10}$ bis $3 \cdot 10^{-7}$ mbar drei Phasen gefunden: Eine durch eine scharfe Singulett-Absorption bei $2348,3 \text{ cm}^{-1}$ gekennzeichnete, die einem Gittergas mit schwach geneigten oder zur Oberfläche parallelen Molekülen zugeordnet wird, eine 'Zwischenphase' mit einer relativ scharfen, höherfrequenten und einer breiten, niederfrequenten Absorption, deren Lage sich mit steigender Bedeckung zu kleineren Wellenzahlen verschiebt, und schließlich eine Phase mit einer mit ca. 12 % maximaler Absorption sehr intensiven Bande bei 2329 cm^{-1} , einer Bande bei 2340 cm^{-1} und mehreren schwächeren Absorptionen. Die intensiveren Banden

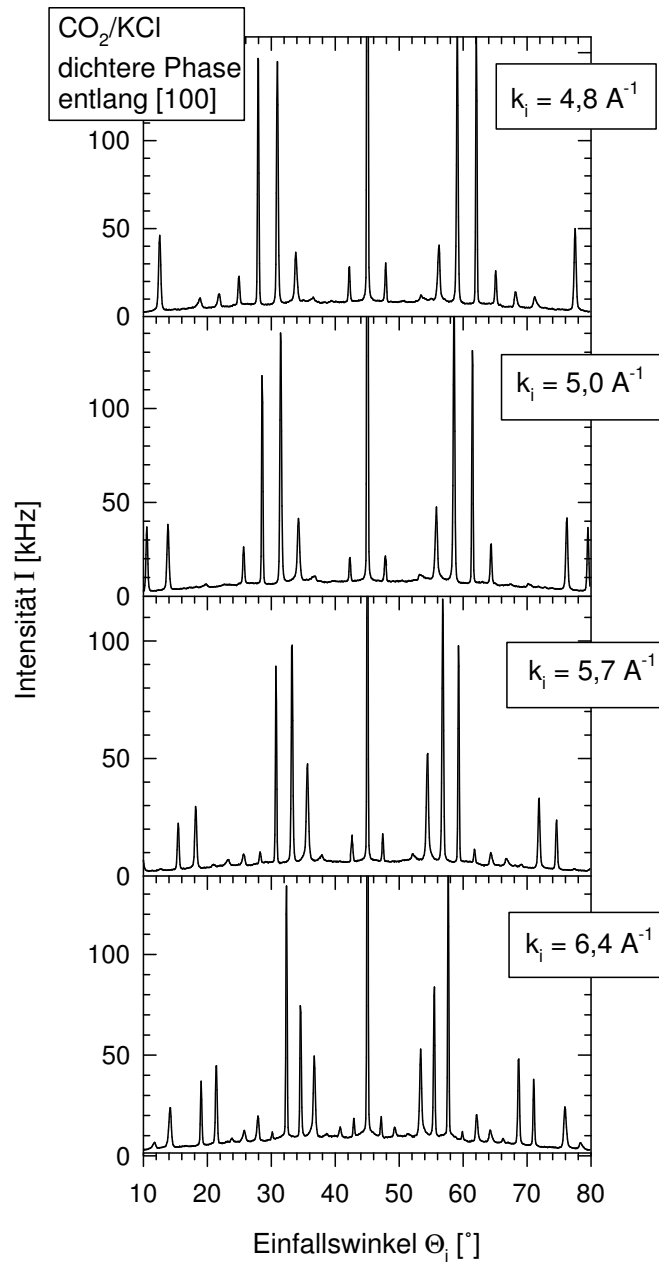


Abbildung 6.29: Winkelverteilungen der dichteren Phase CO₂/KCl entlang der [100] Richtung als Funktion von k_i . Bei $k_i = 6,4 \text{ \AA}^{-1}$ sind alle sechstel-Peaks zu erkennen.

können einer Korrelationsfeldaufspaltung zugeordnet werden. Eine Auswertung der integralen Absorptionen ergab wiederum eine Orientierung nahezu parallel zur Oberfläche für das Übergangsmoment der Hauptbande und eine leichte Neigung für das der nächstintensiven Bande. Die Bedeckung dieser sogenannten Sättigungsphase kann aus den integralen Absorptionen als doppelt so groß wie die der Zwischenphase bestimmt werden.

Das Gittergas wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht genauer untersucht; es ist wahrscheinlich, dass die im Infrarot gemessene Zwischenphase der in dieser Arbeit gefundenen $(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})\text{R}45^\circ$ Phase, und die Sättigungsphase der hier vorgeschlagenen $(\sqrt{2} \times 6\sqrt{2})\text{R}45^\circ$ Phase zuzuordnen ist. LEED-Bilder der Sättigungsphase sind trotz fehlender Reflexe mit den Heliumbeugungsbildern konsistent sind, allerdings werden von HUSTEDT noch $c(\sqrt{2} \times \frac{3}{4}\sqrt{2})\text{R}45^\circ$ und $c(\sqrt{2} \times \frac{3}{2}\sqrt{2})\text{R}45^\circ$ Koinzidenzstrukturen diskutiert, was eine Zuordnung einiger Reflexe zu Mehrfachstreuprozessen beinhaltet. Neuere LEED-Messungen von VOGT [254] bestätigen die $(\sqrt{2} \times 6\sqrt{2})\text{R}45^\circ$ Symmetrie, sind allerdings noch nicht vollständig ausgewertet. LEED-Messungen an der weniger dichten Phase sind aufgrund des schmalen Existenzbereichs bisher noch nicht möglich gewesen. Auch nach Vergleich der Ergebnisse beider Beugungsmethoden und der Infrarotspektroskopie ist bislang kein eindeutiger Strukturvorschlag möglich.

7. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Wechselwirkung von Wasserstoff, Stickstoff und Acetylen mit Ionenkristalloberflächen untersucht. Im ersten Teil wurde die Streuung von Wasserstoffstrahlen an den sauberen (001)-Oberflächen von LiF, NaCl, KCl und MgO ausgewertet. Im zweiten Teil wurden auf NaCl(001) und MgO(001) adsorbierte Wasserstoffschichten mit der Methode der Heliumstreuung charakterisiert. Zum Vergleich mit den Wasserstoff-Adsorbaten wurden einige Experimente am System Stickstoff/MgO durchgeführt. Im dritten Teil wurden Struktur und Dynamik einer Monolage sowie dickerer Acetylschichten auf KCl(001) mit elastischer beziehungsweise inelastischer Heliumstreuung untersucht.

Teil 1: Wasserstoffstreuung

Die Ergebnisse von Streuexperimenten von normal-H₂- und para-H₂-Strahlen an den (001)-Oberflächen von LiF, NaCl, KCl und MgO bestätigen den theoretisch von KROES vorhergesagten bedeutenden Anteil der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie zum gesamten Potential eines solchen Systems. Der elektrostatische Term beschreibt die Wechselwirkung des Quadrupolmomentes des Wasserstoffmoleküls mit dem Gradienten des Oberflächenfeldes und damit eine Abhängigkeit vom Rotationszustand des Moleküls und damit von der Orientierung der aufgrund des Quadrupolmomentes anisotropen Ladungsverteilung [1, 2]. Diese Unterschiede wirken sich auf die Beugungsintensitäten aus, die für p-H₂ und n-H₂ Strahlen verglichen wurden. Durch Streuung an den verschiedenen sauberen Oberflächen und am Adsorbat Kr/NaCl sowie durch einfache Modellrechnungen im Rahmen der Eikonalnäherung konnte gezeigt werden, dass dieser Effekt geeignet ist, die Ionenladung auf der untersuchten Oberfläche zu bestimmen. Eine quantitative Auswertung erfordert allerdings realistischere Beschreibung des Wasserstoff-Oberflächen-Wechselwirkungspotentials.

Die inelastische Streuung von Wasserstoff wurde durch Nutzung des Kreuzkorrelationsverfahrens zur Messung von Flugzeitspektren [79, 80, 81] ermöglicht. Die gemessenen Dispersionskurven von NaCl und KCl entlang der [110] Richtung zeigen auf der Anregungsseite den erwarteten Verlauf, auf der Abregungsseite dagegen werden

etwas größere Energieüberträge als die der Rayleighmode gemessen. Dieser Effekt ist noch nicht verstanden; es könnte sich, wie bei einer ähnlichen Beobachtung im System HD/Ni(001) vermutet wurde, um die Anregung von Volumenphononen handeln.

Teil 2: Wasserstoff- und Stickstoffadsorption

Mit Heliumstreuung wurden Struktur und Dynamik der Adsorbate Wasserstoff auf NaCl(001) und MgO(001) untersucht. Die Beugungsbilder von H₂, HD und D₂/NaCl sind in Einklang mit der in der Literatur vorgeschlagenen (1×1) Struktur; ihre Bindungsenergien unterscheiden sich allerdings um einige meV. Flugzeitspektren zeigen ungewöhnlich viele, fast ausschließlich dispersionslose Moden im Bereich der parallelen äußeren Schwingungen. Sie können der Grundschwingung und den anharmonischen Obertönen sowie Mehrfachanregungen desselben Phonons zugeordnet werden. Die Energie der parallelen Grundschwingung von ortho- und para-Wasserstoff differiert um etwa 1 meV, was eine Folge der oben beschriebenen unterschiedlichen elektrostatischen Wechselwirkung ist. Die Adsorbate HD und D₂ zeigen auch bezüglich der inelastischen Streuung ein ähnliches Verhalten wie H₂ und es wird die für einen harmonischen Oszillator erwartete Isotopenverschiebung beobachtet.

Die erste Adsorbatlage des Systems Wasserstoff/MgO zeigt die in der Literatur beschriebene Abfolge von $c(2\times 2)$ - $c(4\times 2)$ - $c(6\times 2)$ Strukturen [158, 156]. Für die wesentlich weichere zweite Lage wurden nur undeutliche Beugungspeaks beobachtet und es soll hier kein Strukturvorschlag gegeben werden. Mit Hilfe von Eikonalkalkulationen wurde festgestellt, dass die Wasserstoffschicht eine deutliche Höhenmodulation aufgrund der Korruption der Substratoberfläche erfährt. Mit inelastischer Heliumstreuung wird in [100] Richtung ein breiter Energieübertrag beobachtet, der sich aus mehreren unaufgelösten Peaks zusammensetzt. Entlang der [110] Richtung werden zwei dispersionslose Moden gemessen, die einer Schwingung senkrecht und einer Schwingung parallel zur Oberfläche entlang der kurzen Kante der Elementarzelle zugeordnet werden, sowie eine dispersive Mode, die der parallelen Schwingung entlang der langen Kante der Elementarzelle zugeordnet wird. Adsorbate aus n-H₂ und p-H₂ weisen wie im System Wasserstoff/NaCl leicht unterschiedliche Energien auf und zumindest für HD wird die erwartete Isotopenverschiebung der Schwingungsfrequenz beobachtet. Für die zweite Lage ist nur eine dispersionslose Mode bei im Vergleich zur Monoschicht deutlich kleineren Energieüberträgen messbar.

Das Aussehen der Flugzeitspektren beider Systeme ist sehr unterschiedlich. Im Gegensatz zu den Wasserstoff/NaCl-Spektren liefern die Adsorbate auf MgO schlechter aufgelöste Peaks auf einem breiten und hohen Untergrund. Es wird vermutet, dass der Untergrund aus unaufgelösten Vielfachanregungen niederfrequenter Libronen oder der

parallelen Mode resultiert.

Für das System Stickstoff/MgO wurde im Monolagenbereich die von TRABELSI vorgeschlagene ($\sqrt{13} \times \sqrt{13}$) Struktur [4] bestätigt und bei etwas kleinerer Bedeckung eine weitere Struktur mit ($\sqrt{25} \times \sqrt{25}$) gefunden. Erste Ergebnisse aus neuen Rechnungen von SALLABI und JACK ordnen diese Strukturen den ersten beiden eines Devil's Staircase zu [5]. Flugzeitspektren der Submonolage und Monolage sind von einem Energieübertrag, der der dispersionslosen, senkrechten Schwingung zugeordnet wird, dominiert, weisen aber auch ein oder zwei weitere Peaks aufgrund ebenfalls dispersionsloser Moden auf, von denen im Fall der Monoschicht mindestens eine einer parallelen Schwingungen zugeordnet werden kann. Im Fall der Submonolage legen Isotopenexperimente für die niederfrequente Mode einen Rotationscharakter nahe.

Teil 3: Acetylenadsorption

In Fortsetzung einer Vorgängerarbeit am System $C_2H_2/NaCl(001)$, das aufgrund der Gitterfehlpassung komplexe Adsorbatphasen zeigt, wurden eine Monoschicht und dickere Schichten von Acetylen auf $KCl(001)$ untersucht. Bei beiden Belegungen wird eine ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) $R45^\circ$ -Symmetrie mit einer Gleitspiegelebene entlang der [110] Richtung beobachtet und eine planare T-förmige Anordnung der Moleküle vorgeschlagen, die im Fall des Festkörpers auf die orthorhombische Modifikation hindeutet. Die Symmetrie der Monolage wurde auch in LEED-Experimenten nachgewiesen, Messungen mit Polarisations-Infrarotspektroskopie bestätigen die angenommene flache Molekülorientierung sowohl in der Monolage als auch bei größeren Bedeckungen. Auch Rechnungen von GIRARDET [6] stimmen mit diesem Bild überein. In den He-Winkelverteilungen wurden deutliche Peaks aufgrund selektiver Adsorptions-Resonanzen gemessen, die zur Bestimmung der Bindungszustände des Helium-Monolagen-Wechselwirkungspotentials genutzt wurden.

Die Phononen des Systems wurden durch Vergleich mit den Rechnungen jeweils senkrechten, parallelen beziehungsweise Neigeschwingungen zugeordnet. Im Vergleich zum System $C_2H_2/NaCl$ liegen die senkrechte und die Neigeschwingung bei etwas kleineren Energien und weisen aufgrund stärkerer lateraler Wechselwirkung in der dichteren Schicht auf KCl in stärkerem Maße eine gemischte Polarisierung und eine deutlichere Dispersion auf.

Unter weiterem Gasangebot adsorbieren dickere Schichten im für Physisorbate ungewöhnlichen Lage-für-Lage-Wachstums. Die Winkelverteilungen sehen in Bezug auf die relativen Intensitäten und die Lage der Resonanzpeaks denen der Monoschicht ähnlich. Eine theoretische Abschätzung des He-Oberflächen-Wechselwirkungspotentials bestätigt, dass zwischen einer und 15 Lagen nur kleine Unterschiede auftreten

sollten.

Mit inelastische Heliumstreuung wurden die Rayleighmode des Acetylenkristalls sowie drei weitere Moden gemessen, die bislang nicht zugeordnet werden konnten. Berechnungen der Dynamik dieses Systems werden zur Zeit von PICAUD durchgeführt.

Literaturverzeichnis

- [1] GEERT-JAN KROES und R. C. MOWREY, *J. Chem. Phys.* **103**, 2186 (1995).
- [2] G. J. KROES und R. C. MOWREY, *Chem. Phys. Lett.* **232**, 258 (1995).
- [3] J. HEIDBERG, A. VOSSBERG, M. HUSTEDT, M. THOMAS, S. BRIQUEZ, S. PICAUD und C. GIRARDET, *J. Chem. Phys.* **110**, 2566 (1999).
- [4] M. TRABELSI, J. P. COULOMB, D. DEGENHARDT und H. LAUTER, *Surf. Sci.* **377-379**, 38 (1997).
- [5] A. SALLABI und D. JACK, unveröffentlicht.
- [6] A. L. GLEBOV, V. PANELLA, J. P. TOENNIES, H. WEISS, S. PICAUD, P. N M. HOANG and C. GIRARDET, *Phys. Rev. B* **61**, 14028 (2000).
- [7] *International Workshop Oxide Surfaces IWOX 1*, 24. - 29. Januar 1999, Book of Abstracts
- [8] K. H. MEIWES-BROER, *Phys. Bl.* **1**, S. 21, Januar 1999.
- [9] PETER ZEPPENFELD und MICHAEL HOHAGE, *Phys. Bl.* **11** S. 33, November 2000.
- [10] *Diamond Films: Recent Developments*, MRS Bulletin, **28,9** September 1998.
- [11] ULRIKE DIEBOLD in *Methods of Surface Characterization*, Band 4, Hrg. C. POWELL, T. E. MADEY und A. CZANDERNA, Plenum Publishing Corporation, New York 1998.
- [12] MICHELLE C. FOSTER und GEORGE E. EWING, *J. Chem. Phys.* **112**, 6817 (2000).
- [13] C. TOUBIN, S. PICAUD und C. GIRARDET, *Chem. Phys.* **244**, 227 (1999).
- [14] A. LAHEE und J. P. TOENNIES, *Physics World* **4**, 61 (1993).

- [15] F. HOFMANN und J. P. TOENNIES, *Chem. Rev.* **96**, 1307 (1996).
- [16] DANIEL FARÍAS und KARL-HEINZ RIEDER, *Rep. Prog. Phys.* **61**, 1575 (1998).
- [17] L. W. BRUCH, MILTON W. COLE und EUGENE ZAREMBA *Physical Adsorption: Forces and Phenomena* Oxford Science Publications, Clarendon Press, Oxford 1997.
- [18] H. J. FREUND, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99**, 1261 (1995).
- [19] O. STERN, *Z. Naturwissenschaften* **17**, 391 (1929).
- [20] I. ESTERMANN und O. STERN, *Z. Phys.* **61**, 95 (1930).
- [21] R. FRISCH, *Z. Phys.* **84**, 443 (1933).
- [22] J. E. LENNARD-JONES und A. F. DEVONSHIRE, *Nature* **137**, 1069 (1936).
- [23] H. HOINKES und H. WILSCH, in *Helium Atom Scattering from Surfaces*, Hrg. E. HULPKE, Springer Series in Surface Science, Springer, Berlin, Heidelberg 1992.
- [24] SALVADOR MIRET-ARTÉS, *Surf. Sci.* **366**, L735 (1996).
- [25] siehe Referenzen [146] - [179]
- [26] V. CELLI und D. EVANS, in *Dynamics of Gas-Surface Interactions*, Springer Series in Chemical Physics 21, Hrg. G. BENEDEK und U. VALBUSA, Springer, Berlin, Heidelberg 1982.
- [27] V. CELLI, in *Surface Phonons*, Springer Series in Surface Science 21, Hrg. W. KRESS und F. W. DE WETTE, Springer, Berlin, Heidelberg 1991.
- [28] J. P. TOENNIES, in *Surface Phonons*, Springer Series in Surface Science 21, Hrg. W. KRESS und F. W. DE WETTE, Springer, Berlin, Heidelberg 1991.
- [29] V. CELLI, in *Helium Atom Scattering from Surfaces*, Hrg. E. Hulpke, Springer Series in Surface Science, Springer, Berlin, Heidelberg 1992.
- [30] J. R. MANSON, in *Helium Atom Scattering from Surfaces*, Hrg. E. Hulpke, Springer Series in Surface Science, Springer, Berlin, Heidelberg 1992.
- [31] R. GRANT ROWE und GERT EHRLICH *J. Chem. Phys.* **63**, 4648 (1975).
- [32] A. GLEBOV, *Wechselwirkung von Atomen und Molekülen mit Isolatoroberflächen: Resonante Streuung, Adsorption und Schichtwachstum* Dissertation, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung und Universität Göttingen 1997.

-
- [33] CHIEN-FAN YU, K. BIRGITTA WHALEY, CHARLES S. HOGG und STEVEN J. SIBENER, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2210 (1983).
- [34] U. HARTEN, J. P. TOENNIES und CH. WÖLL *J. Chem. Phys.* **85**, 2249 (1986).
- [35] J. E. LENNARD-JONES und A. F. DEVONSHIRE, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **158**, 242,253 (1937).
- [36] VITTORIO CELLI, DIETER EICHENAUER, ACHIM KAUFHOLD und J. PETER TOENNIES, *J. Chem. Phys.* **83**, 2504 (1985).
- [37] G. ARMAND und J. R. MANSON, *Surf. Sci.* **119**, L299 (1982).
- [38] G. ARMAND und J. R. MANSON, *J. Phys. (Paris)* **44**, 473 (1983).
- [39] A. KAUFHOLD, *Theoretische Untersuchung der elastischen Atom-Oberflächen-Streuung. Rechnungen zum System $^4\text{He-LiF}(001)$ bei Stoßenergien $18,2 \text{ meV} \leq E_i \leq 57,6 \text{ meV}$* , Diplomarbeit, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung und Universität Göttingen 1982.
- [40] F. O. GOODMAN und H. Y. WACHMAN, *Dynamics of Gas-Surface Scattering*, Academic Press, New York 1976.
- [41] M. W. COLE und T. T. TSONG, *Surf. Sci.* **69**, 325 (1977).
- [42] A. L. GLEBOV persönliche Mitteilung, ursprünglich aus: A. S. DAVYDOV, *Kvantovaja Mehanika*, Nauka, Moskau 1973.
- [43] L. MATTERA, C. SALVO, S. TERRENI und F. TOMMASINI *Surf. Sci.* **97**, 158 (1980).
- [44] R. J. LEROY und R. B. BERNSTEIN, *J. Chem. Phys.* **52**, 3869 (1970).
- [45] K. T. TANG und J. P. TOENNIES *J. Chem. Phys.* **80**, 3726 (1984).
- [46] A. CHIZMESHYA und E. ZAREMBA, *Surf. Sci.* **268**, 432 (1992).
- [47] K. T. TANG und J. PETER TOENNIES *Surf. Sci. Lett.* **279**, L203 (1992).
- [48] N. R. HILL, *Phys. Rev. B* **19**, 4269 (1979).
- [49] GEORGE WOLKEN JR., *J. Chem. Phys.* **59**, 1159 (1973).
- [50] S. PICAUD, P. N. M. HOANG und C. GIRARDET, *Surf. Sci.* **322**, 381 (1994).
- [51] G. WOLKEN JR., *J. Chem. Phys.* **58**, 3047 (1973).

- [52] H. CHOW und E. D. THOMPSON, *Surf. Sci.* **59**, 225 (1976).
- [53] G. DROLSHAGEN, A. KAUFHOLD und J. P. TOENNIES, *Isr. J. Chem.* **22**, 283 (1982).
- [54] G. WOLKEN JR., *J. Chem. Phys.* **60**, 2210 (1974).
- [55] S. MIRET-ARTÉS, *Surf. Sci.* **339**, 205 (1995).
- [56] R. B. GERBER, *Chem. Rev.* **87**, 29 (1987).
- [57] R. C. MOWREY und D. J. KOURI, *Chem. Phys. Lett.* **119**, 285 (1985).
- [58] R. C. MOWREY und D. J. KOURI, *J. Chem. Phys.* **84**, 6466 (1986).
- [59] R. C. MOWREY und D. J. KOURI, *J. Chem. Phys.* **86**, 6140 (1987).
- [60] U. GARIBALDI, A. C. LEVI, R. SPADACINI und G. E. TOMMEI, *Surf. Sci.* **48**, 649 (1975).
- [61] T. ENGEL und K. H. RIEDER, in *Structural Studies of Surfaces*, HRG. G. HÖHLER Springer Tracts in Modern Physics 91, Springer, Berlin, Heidelberg 1982.
- [62] U. GARIBALDI, A. C. LEVI, R. SPADACINI und G. E. TOMMEI, *Surf. Sci.* **55**, 40 (1976).
- [63] A. C. LEVI und V. TARDITI, *Surf. Sci.* **219**, 235 (1989).
- [64] HANS-DIETER MEYER, *Surf. Sci.* **104**, 117 (1981).
- [65] G. BENEDEK und J. P. TOENNIES, *Fundamental Interactions at Crystal Surfaces from Helium Atom Scattering Spectroscopy of Surface Phonons*, in Vorbereitung als Monographie.
- [66] G. ARMAND, J. LAPUJOLADE und Y. LEJAY, *Surf. Sci.* **63**, 143 (1977).
- [67] J. G. SKOFRONICK, G. G. BISHOP, W. P. BRUG, G. CHERN, J. DUAN, S. A. SAFRON und J. R. MANSON, *Superlattices and Mikrostructures* **7**, 239 (1990).
- [68] D. EICHENAUER, *Resonante, inelastische Einzelphononenprozesse bei der Streuung von He-Atomen an der LiF(001)-Oberfläche*, Dissertation, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung und Universität Göttingen 1985.
- [69] A. S. DAVYDOW, *Quantenmechanik* 5. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1978.

-
- [70] MUBING LI, J. R. MANSON und ANDREW P. GRAHAM, submitted to *Phys. Rev. B*.
- [71] P. A. REDHEAD *Vacuum*, 203 (1962).
- [72] L. W. BRUCH, persönliche Mitteilung, siehe auch [17].
- [73] D.R. MILLER, in *Atomic and Molecular Beam Methods*, Hrg. G. SCOLE, Oxford Press, Oxford 1988.
- [74] HANSJÖRG SCHLIEF, VITTORIO MARSICO, KLAUS KUHNKE und KLAUS KERN, *Surf. Sci.* **364**, L631 (1996).
- [75] J. P. TOENNIES und K. WINKELMANN, *J. Chem. Phys.* **66**, 3965 (1977).
- [76] M. FAUBEL, persönliche Mitteilung.
- [77] M. FAUBEL, F. A. GIANTURCO, F. RAGNETTI, L. Y. RUSIN, F. SONDERMANN, U. TAPPE und J. P. TOENNIES, *J. Chem. Phys.* **101**, 8800 (1994).
- [78] A. L. GLEBOV, S. MIRET-ARTÉS, J. P. TOENNIES, F. TRAEGER und J. MARGELEF-ROIG, *Phys. Rev. B* **60**, 6529 (1999).
- [79] DON SECREST und H.-DIETER MEYER, *Multiple Pulsing Techniques in Time-of-Flight Measurements*, Bericht 137/1972, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung 1972.
- [80] M. VODEGEL, *Optimierung von Molekularstrahlexperimenten: Untersuchung an einem Elektronenstoß-Detektor und pseudostatistische Laufzeitmethode*, Diplomarbeit, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung und Universität Göttingen 1988.
- [81] DANIEL J. AUERBACH, in *Atomic and Molecular Beam Methods* Hrg. G. SCOLE, Oxford Press, Oxford 1988.
- [82] R. B. DOAK, *Measurement of surface phonon dispersion relations for LiF, NaF, and KCl through energy-analyzed inelastic scattering of a helium atomic beam*, Dissertation, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung und Universität Göttingen 1981.
- [83] RÜDIGER VOLLMER, *Phasenübergänge und Dynamik von Festkörperoberflächen und physisorbierten Schichten*, Dissertation, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung und Universität Göttingen 1992.
- [84] J. P. TOENNIES und R. VOLLMER, *Phys. Rev. B* **44**, 9833 (1991).

- [85] H. HÖCHE, persönliche Mitteilung.
- [86] P. CLARK SOUERS, *Hydrogen Properties for Fusion Energy*, University of California Press, Berkeley, Los Angeles, London 1986.
- [87] R. GRANT ROWE, LYNN RATHBURN und GERT EHRLICH, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1104 (1975).
- [88] R. GRANT ROWE und GERT EHRLICH, *J. Chem. Phys.* **63**, 4648 (1975).
- [89] G. BOATO, P. CANTINI und L. MATTERA, *J. Chem. Phys.* **65**, 544 (1976).
- [90] W. ALLISON und B. FEUERBACHER, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 2040 (1980).
- [91] F. O. GOODMAN und W. S. LIU, *Surf. Sci.* **49**, 417 (1975).
- [92] A. CAPELLINI und A. P. J. JANSEN, *J. Chem. Phys.* **104**, 3366 (1996).
- [93] M. EHARA, H. D. MEYER und L. S. CEDERBAUM, *J. Chem. Phys.* **105**, 8865 (1996).
- [94] M. CHIESA, L. MATTERA, R. MUSENICH und C. SALVO, *Surf. Sci.* **151**, L145 (1985).
- [95] CHIEN-FAN YU, K. BIRGITTA WHALEY, CHARLES S. HOGG und STEVEN J. SIBENER, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2210 (1983).
- [96] D. R. O'KEEFE, JOE E. SMITH, JR., R. L. PALMER und HOWARD SALTSBURG, *J. Chem. Phys.* **52**, 4447 (1970).
- [97] JILL E. GREADY, GEORGE B. BACSKAY und NOEL S. HUSH, *J. Chem. Soc. Far. Trans. II*, **74**, 1430 (1978).
- [98] M. FOLMAN und Y. KOZIROVSKI, *Journal of Colloid and Interface Science* **38**, 51 (1972).
- [99] A. BEN EPHRAIM und M. FOLMAN, *J. Chem. Soc. Far. Trans. II* **72**, 671 (1976).
- [100] E. PIJPER und G. J. KROES, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 488 (1998).
- [101] C. PHILLIPS und J. A. VAN VECHTEN, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 705 (1969).
- [102] S. RUSSO und C. NOGUERA, *Surf. Sci.* **245**, 259 (1992).
- [103] CLAUDINE NOGUERA, JACEK GONIAKOWSKI und SOPHIE BOUETTE-RUSSO, *Surf. Sci.* **287/288**, 188 (1993).

- [104] U. BIRKENHEUER, J. C. BOETTGER und N. RÖSCH, *J. Chem. Phys.* **100**, 6826 (1994).
- [105] S. PICAUD, A. LAKHLIFI und C. GIRARDET, *J. Chem. Phys.* **98**, 3488 (1993).
- [106] M. SIDOUMOU, V. PANELLA und J. SUZANNE, *J. Chem. Phys.* **101**, 6338 (1994).
- [107] G. BRUSDEYLINS, R. BRUCE DOAK und J. PETER TOENNIES, *Phys. Rev. B* **44**, 3662 (1983).
- [108] J. T. LEWIS, A. LEHOCZKY und C. BRISCOE, *Phys. Rev.* **161**, 877 (1967).
- [109] H. HOINKES, H. NAHR und H. WILSCH, *Surf. Sci.* **33**, 516 (1972).
- [110] G. G. BISHOP, E. S. GILLMAN, JEFF BAKER, J. J. HERNANDEZ, S. A. SAFRON, J. G. SKOFRONICK, S. M. WEERA und J. R. MANSON, *Phys. Rev. B* **52**, 13229 (1995).
- [111] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Natrium 8. Auflage, Ergänzungsband, Lieferung 6: Halogenide, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- [112] *CRC Handbook of chemistry and physics*, CRC Press, 62. Auflage 1981.
- [113] A. GLEBOV, J. P. TOENNIES und H. WEISS, *Surf. Sci.* **351**, 200 (1996).
- [114] L. IOANNOTTA, G. SCOLES und U. VALBUSA, *Surf. Sci.* **161**, 411 (1985).
- [115] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Kalium 8. Auflage, Verlag Chemie, Berlin 1938.
- [116] *Chemiker-Kalender* Hrg.: C. SYNOWIETZ und K. SCHÄFER, 3. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 1984.
- [117] S. HART, *Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D)* **1**, Ser. **2**, 1285 (1968).
- [118] LANDOLD-BÖRNSTEIN, *Magnetic Oxides and Related Compounds*, Zahlenwerte und Funktionen, Vol. V, Springer Verlag Chemie, Berlin
- [119] G. BOATO, P. CANTINI und L. MATTERA, *Surf. Sci.* **55**, 141 (1976).
- [120] VOLKMAR SENZ, *Untersuchung der Adsorption von H₂O auf MgO(001) und von C₆₀-Schichten auf GeS(001) mit elastischer und inelastischer Helium-Atom-Streuung*, Diplomarbeit Max-Planck-Institut für Strömungsforschung und Universität Göttingen 1996.

- [121] P. CANTINI und E. CEVASCO, *Surf. Sci.* **148**, 37, (1984).
- [122] G. BENEDEK, G. BRUSDEYLINS, V. SENZ, J. G. SKOFRONICK, J. P. TOENNIES, F. TRAEGER und R. VOLLMER, in Vorbereitung für *Phys. Rev. B*
- [123] U. MÜLLER, *Anorganische Strukturchemie*, 2. durchgesehene Auflage, S.41 und S. 45, Teubner Stuttgart 1992; verwendet Ionenradien nach SHANNON und Atomradien nach BONDI.
- [124] ALEXEI L. GLEBOV, J. PETER TOENNIES und F. TRAEGER, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4492 (1999).
- [125] TOSHIHIRO YAMANISHI, TATSUO KANASHIRO, YOSHITAKA MICHIIHIRO, YUTAKA KISHIMOTO und TAKASHI OHNO, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 643 (1995).
- [126] TOSHIHIRO YAMANISHI, TATSUO KANASHIRO, AKIHIKO ITABASHI, YOSHITAKA MICHIIHIRO, YUTAKA KISHIMOTO und TAKASHI OHNO, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 3903 (1994).
- [127] J. E. POLLARD, D. J. TREVOR, Y. T. LEE und D. A. SHIRLEY, *J. Chem. Phys.* **77**, 4818 (1982).
- [128] G. E. SCHMAUCH und A. H. SINGLETON, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 56, American Chemical Society, Easton 1959.
- [129] CLARENCE M. CUNNINGHAM und HERRICK L. JOHNSTON, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2377 (1958).
- [130] L. JOSEFOWSKI, CH. OTTINGER und T. ROX, *Chem. Phys. Lett.* **190**, 323 (1992).
- [131] THOMAS ROX, *Messungen der Fein- und Hyperfeinstruktur in den $n = 3$ Triplettzuständen des H_2 -Moleküls durch Laserspektroskopie an einem Molekularstrahl*, Dissertation, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung und Universität Göttingen 1992.
- [132] CLARENCE M. CUNNINGHAM, DOUGLAS S. CHAPIN und HERRICK L. JOHNSTON, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2382 (1958).
- [133] D. A. DEPATIE und R. L. MILLS, *Rev. Sci. Instr.* **39**, 105 (1968).
- [134] A. VOSSBERG persönliche Mitteilung.
- [135] KLAUS WINKELMANN, *Rarefied Gas Dynamics, Eleventh Symposium*, Hrg.: R. CAMPARGUE, Commissariat a l'Énergie Atomique, Paris 1979.

-
- [136] M. F. BERTINO, A. L. GLEBOV, J. P. TOENNIES, F. TRAEGER, E. PIJPER, G. J. KROES und R. C. MOWREY, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5608 (1998).
- [137] MAJID KARIMI und GIANFRANCO VIDALI, *Phys. Rev. B* **39**, 3854 (1989).
- [138] ROLF GERLACH, *Struktur und Dynamik von physisorbierten Gasen auf Ionenkristallen*, Diplomarbeit Max-Planck-Institut für Strömungsforschung und Universität Göttingen 1994.
- [139] G. BRUSDEYLINS und J. PETER TOENNIES, *Surf. Sci.* **126**, 647 (1983).
- [140] R. BERNDT, J. P. TOENNIES und CH. WÖLL, *J. Chem. Phys.* **92**, 1468 (1990).
- [141] MASSIMO BERTINO, *Streuung leichter Moleküle an Einkristallmetalloberflächen*, Dissertation, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung und Universität Göttingen 1996.
- [142] B. FLACH, *Phononenanomalien und Elektron-Phonon-Kopplung an Metalloberflächen und dünnen Schichten*, Dissertation, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung und Universität Göttingen 2000.
- [143] A. GLEBOV, W. SILVESTRI und J. P. TOENNIES, G. BENEDEK und J. G. SKOFRONICK, *Phys. Rev. B* **54**, 17866 (1996).
- [144] L. W. BRUCH, A. P. GRAHAM und J. P. TOENNIES, *J. Chem. Phys.* **112**, 3314 (2000).
- [145] G. BENEDEK, persönliche Mitteilung.
- [146] S. C. FAIN, JR., BIN XIA und JOE PEIDLE, *Phys. Rev. B* **50**, 14565 (1994).
- [147] J. P. TOENNIES und R. VOLLMER, *Phys. Rev. B* **40**, 3495 (1989).
- [148] D. J. DAY und G. E. EWING, *J. Chem. Phys.* **98**, 5050 (1993).
- [149] D. J. DAY und G. E. EWING, *J. Chem. Phys.* **100**, 1 (1994).
- [150] J. HEIDBERG, W. DIERKES, O. SCHÖNEKÄS und R. SCHWARTE, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **98**, 131 (1994).
- [151] J. HEIDBERG, N. Y. GUSHANSKAYA, O. SCHÖNEKÄS und R. SCHWARTE, *Surf. Sci.* **331-333**, 1473 (1995).
- [152] J. HEIDBERG, N. Y. GUSHANSKAYA, O. SCHÖNEKÄS und R. SCHWARTE, *Mikrochim. Acta* **14**, 643 (1997).

- [153] S. BRIQUEZ, S. PICAUD, C. GIRARDET, P. N. M. HOANG, J. HEIDBERG und A. VOSSBERG, *J. Chem. Phys.* **109**, 6435 (1998).
- [154] A. VOSSBERG, *FTIR- und Polarisations-FTIR-ATR-spektroskopische Untersuchungen zur Adsorption von Wasserstoff und Deuterium an reinen und NaCl-bedampften NaCl(001)-Einkristall-Oberflächen*, Dissertation, Universität Hannover 1998.
- [155] MARTIN GRUNWALD und G. E. EWING, *J. Chem. Phys.* **109**, 4990 (1998).
- [156] OSCAR E. VILCHES, *J. Low Temp. Phys.* **89**, 267 (1992).
- [157] O. E. VILCHES, F. C. LIU, D. L. KINGSBURY, J. MA, M. BIENFAIT, J. SUZANNE, J. M. MARUYAMA, P. ZEPPEFELD, D. DEGENHARDT, H. J. LAUTER, F. RIEUTORD und G. CODDENS, in *Excitations in Two-dimensional and Three-dimensional Quantum Fluids*, Hrg. G. WYATT und H. J. LAUTER, Plenum Press, New York 1991.
- [158] D. DEGENHARDT, H. J. LAUTER und R. HAENSEL, *Jap. J. Appl. Phys.* **26**, 341 (1987) Supplement 26-3.
- [159] M. MARUYAMA, M. BIENFAIT, F. C. LIU, O. E. VILCHES und F. RIEUTORD, *Surf. Sci.* **283** 333 (1993).
- [160] JIAN MA, DWIGHT L. KINGSBURY, FENG-CHUAN LIU und OSCAR E. VILCHES, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2348 (1988).
- [161] EUN-KEE JEONG, BO OUYANG, R. E. NORBERG, P. A. FEDDERS und MARK S. CONRADI, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2983 (1992).
- [162] J. CUI, S. C. FAIN, JR., H. FREIMUTH, H. WIECHERT, H. P. SCHILDBERG und H. J. LAUTER, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1848 (1988).
- [163] H. FREIMUTH, H. WIECHERT, H. P. SCHILDBERG und H. J. LAUTER, *Phys. Rev. B* **42**, 587 (1990).
- [164] J. CUI und S. C. FAIN, JR., *Phys. Rev. B* **39**, 8628 (1989).
- [165] P. R. KUBIK, W. N. HARDY und H. GLATTLI, *Can. J. Phys.* **63**, 605 (1985).
- [166] A. B. HARRIS und A. J. BERLINSKY, *Can. J. Phys.* **57**, 1852 (1979).
- [167] M. NIELSEN, J. P. MCTAGUE und W. ELLENSON, *J. de Physique (Paris)* **38**, C4-10 (1977).

-
- [168] H. WIECHERT, in *Excitations in Two-dimensional and Three-dimensional Quantum Fluids*, Hrg. G. WYATT und H. J. LAUTER, Plenum Press, New York 1991.
- [169] W. LIU und S. C. FAIN, JR, *Phys. Rev. B* **47**, 15965 (1993).
- [170] H. P. SCHILDBERG, H. J. LAUTER, H. FREIMUTH, H. WIECHERT und R. HAENSEL, *Jap. J. Appl. Phys.* **26**, 343 (1987) Supplement 26-3.
- [171] V. L. P. FRANK, H. J. LAUTER und P. LEIDERER, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 436 (1988).
- [172] H. J. LAUTER, V. L. P. FRANK, H. TAUB und P. LEIDERER, *Physica B* **165** & **166**, 611 (1990).
- [173] V. L. P. FRANK, H. J. LAUTER und P. LEIDERER *Jap. J. Appl. Phys.* **26**, 347 (1987) Supplement 26-3.
- [174] L. J. BOVIE und O. E. VILCHES *J. Low Temp. Phys.* **110**, 621 (1998).
- [175] YUAN-MING LIU, PETER S. EBEBY, OSCAR E. VILCHES, J. G. DASH, MICHEL BIENFAIT, JEAN-MARC GAY und GERRIT CODDENS, *Phys. Rev. B* **54**, 6307 (1996).
- [176] ANTHONY D. NOVACO, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2058 (1988).
- [177] X.-Z. NI und L. W. BRUCH, *Phys. Rev. B* **33**, 4584 (1986).
- [178] J. M. GOTTLIEB und L. W. BRUCH, *Phys. Rev. B* **40**, 148 (1989).
- [179] J. M. GOTTLIEB und L. W. BRUCH, *Phys. Rev. B* **41**, 7195 (1990).
- [180] DETLEF SCHMICKER, *Zur Untersuchung der Oberflächen unterschiedlicher Supraleiter*, Dissertation, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung und Universität Göttingen 1991.
- [181] CRYOVAC MBH UND CO KG, Heuserweg 14, D-53842 Troisdorf.
- [182] C. DURIEZ, C. CHAPON, C. HENRY, J. M. RICKARD, *Surf. Sci* **230**, 123 (1990).
- [183] B. REDLICH, *Adsorption von CO₂, N₂O und D₂O an MgO(100)-Einkristalloberflächen. Polarisations-Infrarotspektroskopie, Beugung langsamer Elektronen, Spektren- und Strukturberechnungen*. Dissertation, Universität Hannover 1998.
- [184] LEYBOLD VAKUUM GMBH, Bonner Straße 498, D-50968 Köln.

- [185] MESSER GRIESHEIM GMBH, Füttingsweg 34, 47805 Krefeld.
- [186] CAMPRO SCIENTIFIC, Großer Wall 77, D- 46422 Emmerich.
- [187] B. POELSEMA und G. COMSA, *Scattering of Thermal Energy Atoms from Disordered Surfaces*, Springer Tracts in Modern Physics, Springer, Berlin, Heidelberg 1989.
- [188] H. WEISS, *Untersuchungen zur Struktur und Dynamik molekularer Adsorbate an definierten Isolator-Einkristalloberflächen*, Habilitationsschrift, Universität Hannover 1995. Zur Untersuchung von Spaltflächen auch hier angegebene Referenzen.
- [189] H. BETHGE, G. KÖSTER und M. KROHN, *Z. Naturforsch.* **16a**, 321 (1961).
- [190] STEFAN WIESNER, Rasterkraftmikroskopische und FTIR-spektroskopische Untersuchungen zur Wechselwirkung von Wasser mit MgO-, NaCl- und KCl-Oberflächen, Dissertation, Universität Hannover 2000, Mensch & Buch Verlag, Berlin 2000.
- [191] S. BRIQUEZ, Dissertation, L'U.F.R. des Sciences et Techniques de l'Université de Franche-Comté, Besançon 1997.
- [192] STEVEN P. LEWIS und ANDREW M. RAPPE, *J. Chem. Phys.* **110**, 4619 (1999).
- [193] R. BRÜHL, persönliche Mitteilung.
- [194] K. SVENSSON, L. BENGTSON, J. BELLMAN, M. HASSEL, M. PERSSON und S. ANDERSSON, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 124 (1999).
- [195] W. B. J. M. JANSSEN und A. VAN DER AVOIRD, *Phys. Rev. B* **42**, 838 (1990).
- [196] ALEXEI L. GLEBOV, J. PETER TOENNIES und ST. VOLLMER, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3300 (1999).
- [197] A. P. GRAHAM, A. MENZEL und J. P. TOENNIES, *J. Chem. Phys.* **111**, 1676 (1999).
- [198] J. ELLIS, A. P. GRAHAM und J. P. TOENNIES, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5072 (1999).
- [199] A. P. GRAHAM, F. HOFMANN, J. P. TOENNIES, L. Y CHEN und S. C. YING, *Phys. Rev. B* **56**, 10567 (1997).
- [200] J. W. M. FRENKEN, B. J. HINCH, J. P. TOENNIES und CH. WÖLL, *Phys. Rev. B* **41**, 938 (1990).

-
- [201] T. ANGOT und J. SUZANNE, *The Structure of Surfaces, Springer Series in Surface Science*, **24**, S. 671, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 1991.
- [202] A. LAKHLIFI und C. GIRARDET, *Surf. Sci.* **241**, 400 (1991).
- [203] A. LAKHLIFI und C. GIRARDET, *J. Chem. Phys.* **94**, 688 (1991).
- [204] F. Y. HANSEN, V. L. P. FRANK, H. TAUB, L. W. BRUCH, H. J. LAUTER und J. R. DENNISON, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 764 (1990).
- [205] S. E. ROOSEVELT und L. W. BRUCH, *Phys. Rev. B*, **41**, 12236 (1990).
- [206] P. ZEPPENFELD, R. DAVID, C. RAMSEYER, P. N. M. HOANG und C. GIRARDET, *preprint* (1999).
- [207] M. BERTINO, W. STEINHÖGL, H. RANGE, F. HOFMANN, G. WITTE, E. HULPKE und C. WÖLL, *Applied Physics A (Materials Science Processing)* **62**, 95 (1996).
- [208] M. GRUNZE, P. H. KLEBAN, W. N. UNERTL und FRANZ S. RYS, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 582 (1983).
- [209] G. ERTL und J. KÜPPERS, *Surf. Sci.* **21**, 61 (1970).
- [210] R. GERLACH, R. GLEBOV, G. LANGE, J. P. TOENNIES und H. WEISS, *Surf. Sci.* **331**, 1490 (1995).
- [211] A. GLEBOV, R. E. MILLER und J. P. TOENNIES, *J. Chem. Phys.* **106**, 6499 (1997).
- [212] S. PICAUD, P. N. M. HOANG, C. GIRARDET, A. GLEBOV, R. E. MILLER und J. P. TOENNIES, *Phys. Rev. B* **57**, 10090 (1998).
- [213] S. KEITH DUNN und G. E. EWING, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, 2078 (1993).
- [214] S. KEITH DUNN und G. E. EWING, *Faraday Discuss.* lag als Preprint vor für **96**, (1993).
- [215] S. K. DUNN und G. E. EWING, *J. Phys. Chem.* **96**, 5284 (1992).
- [216] M. BIENFAIT, *Europhys. Lett.* **4**, 79 (1987).
- [217] J. P. COULOMB, M. MACLIH, B. CROSET und H. J. LAUTER, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 1536 (1985).
- [218] J. M. GAY, J. SUZANNE und J. P. Coulomb, *Phys. Rev. B* **41**, 11346 (1990).

- [219] A. ALLOUCHE, *Surf. Sci.* **374**, 117 (1997).
- [220] A. ALLOUCHE, *J. Phys. Chem.* **100**, 17915 (17915 (1996)).
- [221] D. FERRY und J. SUZANNE, *Surf. Sci.* **345**, L19 (1996).
- [222] D. FERRY, J. SUZANNE, P. N. M HOANG, und C. GIRARDET, *Surf. Sci.* **375**, 315 (1997).
- [223] D. FERRY, J. SUZANNE, P. N. M HOANG, und C. GIRARDET, *Surf. Rev. & Letters*, **5**, 353 (1998).
- [224] A. GLEBOV, A. P. GRAHAM, A. MENZEL, J. P. TOENNIES und P. SENET, *J. Chem. Phys.* **112**, 11011 (2000).
- [225] B. HALL, D. L. MILLS, P. ZEPPENFELD, K. KERN, U. BECHER und G. COMSA, *Phys. Rev. B* **40**, 6326 (1989).
- [226] D. FUHRMANN, persönliche Mitteilung.
- [227] R. B. DOAK und J. P. TOENNIES, *Surf. Sci.* **117**, 1, (1982).
- [228] G. BENEDEK, G. BRUSDEYLINS, R. B. DOAK und J. P. TOENNIES, *J. de Physique* **42**, 793 (1981).
- [229] W. KRESS, in *Surface Phonons*, Springer Series on Surface Science 21, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 1991.
- [230] D'ANS, LAX, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, 4. Auflage, Band 3, S. 1012, Springer, Berlin, Heidelberg 1998.
- [231] K. H. RIEDER, *Surf. Sci.* **118**, 57 (1982).
- [232] GIANFRANCO VIDALI, G. IHM, HYE-YOUNG KIM und MILTON W. COLE, *Surf. Sci. Rep.* **12**, 133 (1991).
- [233] S. A. KNYAZEV und G. K. ZYRYANOV, *Soviet Physics-Solid State* **22**, 909 (1980).
- [234] G. BENEDEK, G. BRUSDEYLINS, R. B. DOAK und J. P. TOENNIES, *J. Physique* **42**, C6-793 (1981).
- [235] A. J. STONE, *The Theory of Intermolecular Forces*, *Int. Series of Monographs on Chemistry* **32**, Clarendon Oxford Press, Oxford 1996.
- [236] LAURIE. J. DANIELSON, KAREN M. MCLEOD und MARK KEIL, *J. Chem. Phys.* **87**, 239 (1987).

- [237] S. CHUNG und M. W. COLE, *Surf. Sci.* **145**, 269 (1984).
- [238] K. D. GIBSON, C. CERJAN, J. C. LIGHT und S. J. SIBENER, *J. Chem. Phys.* **88**, 7911 (1988).
- [239] DAVID R. JUNG, JINHE CUI, DANIEL R. FRANKL, G. IHM, H.-Y. KIM und M. W. COLE, *Phys. Rev. B* **40**, 11893 (1989).
- [240] S. PICAUD, C. GIRARDET, T. DUHOO und D. LEMOINE, *Phys. Rev. B* **60**, 8333 (1999).
- [241] H. P. BUTZ, R. FELTGEN, H. PAULY und H. VEHMEYER, *Zeitschrift für Physik A* **247**, 70 (1971).
- [242] U. BUCK, K. H. KOHL, A. KOHLHASE, M. FAUBEL und V. STÄMMLER, *Mol. Phys.* **55**, 1255 (1985).
- [243] M. HENKEL, B. PFEIL und W. SEIDEL, *J. Chem. Phys.* **96**, 5054 (1992).
- [244] R. K. McMULLAN, Å. KVICK und P. POPELIER, *Acta Cryst. B* **48**, 726 (1992).
- [245] H. SCHUBERT, *Zur Infrarot-Kryospektroskopie und Thermodynamik an Natriumchlorid adsorbierten Ethans und Ethins und LASERinduzierte resonante Desorption im Adsorptionssystem Methylfluorid/Ethin-Natriumchlorid* Dissertation, Universität Hannover 1988.
- [246] W. M. HAYDEN SMITH, *Chem. Phys. Lett.* **3**, 464 (1969).
- [247] L. NINGSHENG, *Theoretical Analysis of Surface Vibrations in Epitaxial Films: NaCl/Ge(001), KBr/NaCl(001), Na/Cu(001), and Pb/Cu(111)* Dissertation, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung 1993.
- [248] E. HULPKE, J. LOWER und A. REICHMUTH, *Phys. Rev. B* **53**, 13901 (1996).
- [249] Z. GAMBA und H. BONADEO, *J. Chem. Phys.* **76**, 6215 (1982).
- [250] F. Y. HANSEN, J. C. NEWTON und H. TAUB *J. Chem. Phys.* **98**, 4128 (1993).
- [251] M. HUSTEDT, *Zur Adsorption von CO₂ auf NaCl(001) und KCl(001)-Einkristallspaltflächen. Höchstauflösende Polarisations-Fouriertransform-Infrarot-Spektroskopie, Diodenlaserspektroskopie, Beugung langsamer Elektronen und Spektrensimulationen* Dissertation, Universität Hannover 1999.

- [252] M. THOMAS, *Untersuchungen von Monolagen und Submonolagen der Adsorbate CO-NaCl(001) und CO-KCl(001) in Transmissions- sowie ATR-Geometrie*, Dissertation, Universität Hannover 2000, Mensch & Buch Verlag, Berlin 2000.
- [253] M. A. VAN HOVE, W. H. WEINBERG und C.-M. CHAN, *Low-Energy Electron Diffraction* Springer Series in Surface Science 6, Springer, Berlin, Heidelberg 1986.
- [254] J. VOGT, Dissertation, Universität Hannover, in Vorbereitung.

Danksagung

Weil seine Hilfe *unersetzlich* war, möchte ich mich an erster Stelle ganz herzlich bei **Herrn Prof. J. P. Toennies** bedanken, besonders auch für das große Vertrauen in meinen Fachgebietswechsel und überhaupt in meine Arbeiten sowie für viele nette Gespräche, die mir jedes Mal weitergeholfen haben, und nicht zuletzt dafür, dass er immer Zeit für meine Anliegen hatte.

Herrn Prof. H. Weiß danke ich hiermit für die freundliche und immer sehr hilfreiche Betreuung und Beratung in allen Stadien der Experimente und die schnellen und umfassenden Antworten auf Fragen aller Art und **Herrn Prof. K. Winzer** für die Bereitschaft, das Korreferat zu übernehmen.

Weiterhin bedanke ich mich ...

... für den außerordentlich guten Start bei **Alexei Glebov**, dessen 'super' Einführung mir alle experimentellen und theoretischen Grundlagen der Heliumstreuung vermittelt hat, und **Massimo Bertino**, der mich bei meinem ersten Experiment mit allen seinen (sicherheitstechnischen) Komplikationen betreut und mir auch anschließend noch unzählige e-mails aus Boston und Richland geschrieben hat.

... bei **Herrn Dr. E. Hulpke**, **Björn Flach** und **Werner Steinhögl** für die gemeinsame, sofortige Lösung oder Diskussion vieler kleiner oder großer, prinzipieller oder alltäglicher Fragen, für das Ausleihen vieler Geräte, besonders der großen Drehdurchführung, ohne die ich noch monatelang nichts außer 'Katastrophen' hätte messen können, und das schöne Wochenende mit dem 407-Winkelkodierer. Und:

Björn weiß bestimmt schon, was ich außerdem noch meine,

Denn keiner schiebt Heliumkannen gern alleine.

... bei **Jochen Vogt** für zwei erfolgreiche gemeinsame Messungen, das Ertragen meiner Zeitplanung in Göttingen und, zusammen mit **Anja Backhaus-Ehlert** und **Jörn Henning**, für den netten Anschluss an die Arbeitsgruppe in Hannover.

... bei vielen anderen Kollegen, denen ich sicherlich viel zu oft von den Problemen dieser Arbeit erzählt habe, für Hilfe und Ablenkung aller Art: **Stephan Bartholmei**, **Rüdiger Brühl**, besonders für die Unterstützung kurz vor der Abgabe, **Mirko Dittmar**, **Peter Fouquet**, nicht zuletzt für die Musik und unsere drei großen Aufführungen, **Rolf Gerlach**, **Andrew Graham**, **Thomas Knieling**, **Michael Mehlhorn**, **Vania Panella**, **Nikolas Pörtner**, **Tanja Sachse** und **Wieland Schöllkopf**, vor allem für die Hilfe zu Beginn des random-chopping.

... bei meinen fleißigen, schnellen und sorgfältigen Korrekturlesern, die alle schon genannt sind.

... **Jens Pick** für die einmalige Unterstützung in allen technischen Fragen, für schnellste Hilfe bei kleineren Katastrophen und Improvisationen bei Reparaturen zum Teil ziemlich alter Geräte.

... **Herrn J. Knorr** und **Herrn H. Schneider** für das ständige Nachfüllen von Heliumkannen und natürlich den saubersten para-Wasserstoff, den man haben kann.

... den Mitarbeitern der Werkstätten, vor allem der Servicewerkstatt, über deren Schnelligkeit ich mich immer gefreut habe.

Many thanks to all of the guests, especially to ...

... **Prof. J. G. Skofronick**, who taught me during his stays that 'working alone isn't too much fun', for help during some of the measurements and for discussing what they actually meant.

... **Prof. L. W. Bruch** for our work mainly on H_2/MgO and on the problem of flat layers staying flat.

... **Prof. J. R. Manson** for essential discussions about $H_2/NaCl$ and many other topics in Göttingen as well as during a very nice visit in Berlin, and for giving me a copy of his computer program on the calculation of TOF-intensities.

... **Dr. Salvador Miret-Artés** for guidance in the jungle of resonance peaks, which could only in part be included into this thesis, o en español: por su ayuda con los fenómenos resonantes.

... **Prof. G. Benedek** for many discussions and helping me to understand hydrogen.

... **Dr. Geert-Jan Kroes**, **Dr. Sylvain Picaud** and **Prof. D. Jack** for very pleasant and successful cooperations, which most of the time were spanning the distances of 400 km to Leiden, 550 km to Besançon and even much more to Montréal, respectively.

Lebenslauf

Franziska Traeger, geb. 20.04.1972 in Hannover

Eltern	Franz Felix Traeger, Fachhochschullehrer Lisa Traeger, geb. Backhaus
August 1978 - Juli 1982	Grundschule Stammestraße, Hannover
August 1982 - Juli 1984	Orientierungsstufe Martensplatz, Hannover
August 1984 - Juni 1991	Gymnasium Humboldtschule, Hannover 1991: Abschluss Abitur
Oktober 1991 - Juli 1996	Studium der Chemie an der Universität Hannover, 1993: Vordiplom 1995: mündliche Diplomprüfungen 1995 - 1996: Diplomarbeit mit dem Titel: 'Polarisations-Infrarot-Diodenlaserspektroskopie an der Mono- und Submonoschicht CO/NaCl(100)' unter Anleitung von Prof. J. Heidberg am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
Juli 1995 - September 1995	Wissenschaftliche Hilfskraft in der Gruppe von Prof. H. Schmalzried am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
seit September 1996	Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Prof. J. P. Toennies am Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen

Göttingen, 11.12.2000