

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die elektronische Struktur von flüssigem Wasser sowie von wässrigen Salzlösungen mittels Photoemission untersucht, um insbesondere die Bedeutung der Wasserstoff-Brückenbindungen (H-Brücken) besser zu verstehen. Für die Messungen wird ein Flüssigkeits-Mikrojet verwendet, welcher die Detektion von Photoelektronen aus einer freien Flüssigkeitsoberfläche im Vakuum ermöglicht. Kombiniert mit intensiver Synchrotronstrahlung bei BESSY II (Undulatorstrahlung im Bereich 30-140 eV Photonenenergie) lassen sich die Elektronen-Bindungsenergien (BE) von Lösungsmittel und Solvat bestimmen. Das sind im vorliegenden Fall vor allem die BE der Wasservalenzorbitale sowie die BE einer Reihe von solvatisierten Ionen. Zusätzlich auftretende Satellitenpeaks in den Photoemissionsspektren werden wohldefinierten Energieverlusten zugeordnet. Die BE des flüssigen Wassers sind im Vergleich zur Gasphase um ca. 1.4 eV zu kleineren Werten hin verschoben. Die quantitative Interpretation dieser Resultate ist schwierig, da der Beitrag sowohl vom Oberflächenpotential des Wassers (dieses ist nicht genau bekannt) als auch von Polarisierungseffekten, verursacht durch die elektronische Abschirmung der photoionisierten Spezies durch benachbarte Wassermoleküle, zu berücksichtigen sind. Der Einfluß der H-Brücken auf die elektronische Struktur von flüssigem Wasser läßt sich offenbar besser anhand der relativen Intensitäten feststellen. Insbesondere läßt sich die Ursache für die Intensitätsabnahme des $\text{H}_2\text{O } 1b_2$ Peaks (im Vergleich zur Gasphase) auf eine Änderung des entsprechenden Anisotropieparameters zurückführen. Das scheinbar kleinere $3a_1$ Signal korreliert mit einer Peakaufspaltung, die zwar dem Einfluß der H-Brücken zuzuschreiben ist, deren Ursache aber nicht in Detail verstanden ist. H-Brücken spielen ebenfalls eine zentrale Rolle bei der Ionensolvatisierung. In diesem Zusammenhang sind verschiedene Salzlösungen (i. allg. Alkalihalogenide, u.a. aber auch das oberflächenaktive Tetrabutylammoniumiodid, But_4NI), mit z.T. sehr unterschiedlicher Fragestellung untersucht worden. Ein zentraler Punkt ist die Abhängigkeit der BE eines gegebenen solvatisierten Ions vom Gegenion sowie von der Konzentration. Gemessene BE, die sich deutlich von denen der Gasphase unterscheiden, werden im Rahmen eines dielektrischen Kontinuumsmodells diskutiert, es werden aber auch Parallelen zu BE der hier ebenfalls gemessenen Gasphasen-Alkalihalogenide aufgezeigt. Schließlich wird für zwei Systeme die oberflächennahe Struktur untersucht. Für hohe NaI-Konzentrationen zeigt sich eine relative Verarmung an Ionen in der Nähe der Ober-

fläche.

Es gibt jedoch keinen Hinweis auf unvollständige Solvatisierung oder Oberflächenanreicherung einer der beiden Ionensorten. Das oberflächenaktive But₄NI bietet die interessante Möglichkeit eine segregierte Monolage (elektrische Doppelschicht aus But₄N⁺ und I⁻) zu untersuchen. Die Photoemissionsspektren lassen sich z.T. ganz ähnlich wie im Falle der molekularen Adsorption auf (einkristallinen) Oberflächen im Ultrahochvakuum diskutieren. Insbesondere läßt sich auch hier die spektrale Verschiebung des Photoemissionsspektrums mit einer Änderung der Austrittsarbeit aufgrund 'adsorbierter' molekularer Oberflächendipole erklären.