

6 Die Grenzflächenstruktur von Wasser: Das Prototyp-System D_2O auf Ru(001)

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit befasst sich mit Untersuchungen an Wasser auf Ru(001). Hierbei ist die genaue molekulare Struktur von Wasser auf dem Rutheniumsubstrat von herausragendem Interesse, da es sich hierbei um das bisher am meisten untersuchte und dennoch unzureichend verstandene Prototyp-System zum Verständnis von Wasser-Metall-Grenzflächen handelt. Den Untersuchungen an diesem System liegen prinzipiell zwei Zielsetzungen zugrunde: (i) Die Strukturaufklärung der Wasser/Ru(001)-Grenzschicht, welche vor allem in Hinblick auf den kürzlich publizierten und sehr kontrovers diskutierten theoretischen Strukturvorschlag [Men02b, Fei02], der auf einer Wasser-Teildissoziation beruht, von großer Bedeutung ist (vgl. Abschnitt 3.4), und (ii) spektroskopische Untersuchungen der UHV/Wasser-Grenzschicht, welche auf die speziellen Eigenschaften und (Oberflächen- bzw. Grenzflächen-)Struktur verschiedener Eisphasen schließen lassen.

In diesem Kapitel werden die an Wasser auf Ru(001) im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente ausführlich diskutiert: Dies sind zum einen in Abschnitt 6.1 thermische Desorptionmessungen unter Verwendung des besonders sensitiven Feulner-Cup-Quadrupolmassenspektrometer(QMS)-Aufbaus und zum anderen die in Abschnitt 6.2 präsentierten Ergebnisse aus der Schwingungsspektroskopie durch Infrarot-Visible-Summenfrequenzerzeugung (IR-VIS-SFG). Die sich daraus ergebenden Implikationen für die Struktur der Wassergrenzflächen werden dann in Abschnitt 6.3 im Kontext aller vorliegenden experimentellen und theoretischen Daten erörtert. Abschließend wird in Abschnitt 6.4 noch die molekulare Diffusivität in einigen Lagen Eis auf Ru(001) mithilfe der Schwingungsspektroskopie untersucht.

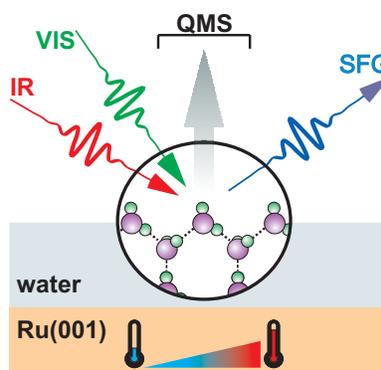


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Experimente an Wasser auf Ru(001).

6.1 Thermische Desorptionsspektroskopie

Die Aufnahme eines thermischen Desorptionsspektrums (TDS) — im Weiteren auch wegen der geregelten konstanten Heizrate als TPD¹ ("temperature programmed Desorption") bezeichnet — ist historisch eine der ältesten Methoden zur Untersuchung von Adsorbaten auf Oberflächen. Allgemein beschrieben wird die Desorptionsrate durch einen Arrhenius-Ausdruck (auch

¹Die Abkürzungen TDS und TPD werden im Weiteren synonym sowohl für die Methode als auch das Messergebnis, ein TPD-Spektrum, verwendet.

Wigner-Polanyi-Gleichung genannt) für die Änderung der Adsorbat-Bedeckung θ [Jon90]

$$-\frac{d\theta}{dt} = \nu(\theta) \cdot \theta^n \cdot e^{-E_a(\theta)/(k_B T)}, \quad (6.1)$$

wodurch sich prinzipiell sämtliche den Desorptionsprozess charakterisierenden Parameter bestimmen lassen², also die Aktivierungsenergie der Desorption E_a , der Frequenzfaktor ν und die Desorptionsordnung n . Damit lassen sich sowohl Rückschlüsse auf die Adsorptionsstruktur als auch auf die Wechselwirkungen im Adsorbat-Oberflächen-System ziehen (für eine ausführliche Darstellung s. z.B. [Jon90, Chr91]).

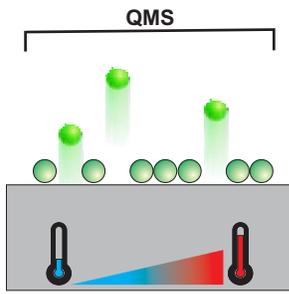


Abbildung 6.2: Schema einer TPD-Messung.

Eines der simpelsten Experimente ist die Messung der Desorptionsrate eines Adsorbates von einem Substrat als Funktion einer konstanten Heizrate $\beta = dT/dt$. Hierfür lässt sich bei einem Desorptionsprozess erster Ordnung ($n=1$) aus Gl. (6.1) die Redhead-Gleichung [Red62]

$$E_a = k_B T_{\max} \left[\ln \frac{\nu T_{\max}}{\beta} - 3.46 \right] \quad (6.2)$$

ableiten, welche die Bestimmung der Aktivierungsenergie E_a einfach aus der Temperatur des Desorptionsmaximums T_{\max} erlaubt (bei Annahme typischer Frequenzfaktoren von $1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ [Jon90]).

Im Falle von Wasser auf $Ru(001)$ tritt im TDS ein bemerkenswerter struktureller Isotopeneffekt auf ([Sch87, Hel95b]; s. Abschnitt 3.4.1), welcher mit dem Nachweis kleiner, stark vom Wasser-Isotop abhängender Anteile von zurückbleibenden Dissoziationsprodukten nach der Wasserdesorption (O [Thi87] bzw. H [Hel95b]) einhergeht. In diesem Kapitel wird die thermische Desorption von $H_2O/Ru(001)$ und $D_2O/Ru(001)$ im Lichte der in Kapitel 3.4 diskutierten, möglichen Adsorptionsstrukturen, insbesondere der vorgeschlagenen (Teil-)Dissoziation, mit der besonders sensitiven Feulner-Cup-TPD-Technik eingehend untersucht.

6.1.1 Kristallisierungsübergang bei der Multilagen-Desorption

Betrachtet man zunächst relativ dicke Schichten Wasser ($\sim 30 \text{ BL} \hat{=} 100 \text{ nm}$) auf $Ru(001)$, so erwartet man in der thermischen Desorption der Multilagen (also aller Lagen außer der ersten Bilage) keine Substratabhängigkeit: Da nur die Wasser-Wasser-Wechselwirkung eine Rolle spielt, sollte das Desorptionsverhalten dem eines Volumen Eiskristalls entsprechen bzw. identisch zur Multilagen-Desorption von anderen Substraten sein. Erwartet wird Desorption nullter Ordnung, d.h. die Desorptionsrate ist unabhängig von der Bedeckung und wächst exponentiell mit der Temperatur (vgl. Gl. (6.1)), bis die gesamte Adsorbatschicht desorbiert ist, was auch die Datensätze in Abb. 6.3 bestätigen. Wächst das Eis jedoch bei zu tiefen Temperaturen bzw. zu schnell auf, bildet sich nicht die kristalline, sondern die ASW-Phase ("Amorphous Solid Water"; vgl. Abb. 3.11). Die Desorptionsrate (bzw. der Dampfdruck) für die ASW-Phase ist zunächst höher, bevor es um $\sim 165 \text{ K}$ zum irreversiblen Übergang in die

²Trotz der Einfachheit der Methode an sich ist die genaue Bestimmung der Desorptionsparameter alles andere als trivial und kann sehr komplex und aufwändig sein [Jon90, Chr91].

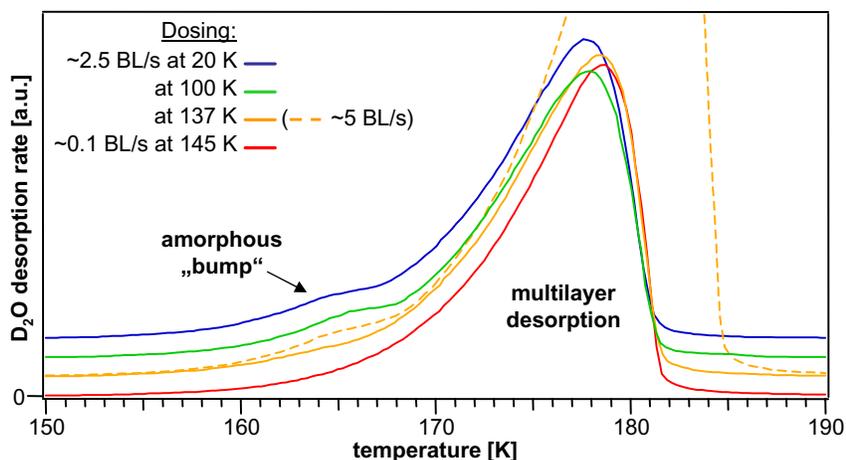


Abbildung 6.3: Übersicht zur Multilagen-Desorption und Kristallisierung. Das Wasseradsorbat wurde jeweils mit der angegebenen Wachstumsrate bei der angegebenen Temperatur dosiert, wobei immer $\sim 30\text{--}35$ BL dosiert wurden (lediglich der gestrichelte Datensatz entspricht ~ 70 BL). Man erkennt deutlich, dass sowohl bei zu tiefen Dosiertemperaturen ($\lesssim 140$ K) als auch bei zu schnellen Wachstumsraten (> 0.1 BL/s) die vorübergehend höhere Desorptionsrate charakteristisch für amorphes Eis (ASW) auftritt (Messung mit D_2O und Hintergrund-QMS bei einer Heizrate von 0.6 K/s; Datensätze zur besseren Darstellung vertikal verschoben).

kristalline Eis- I_c -Phase kommt, was zu einer (vorübergehenden) Reduktion der Desorptionsrate führt, die dann weiter exponentiell mit der Temperatur anwächst. Die Signatur für das ursprüngliche Vorhandensein der ASW-Phase ist also im Endeffekt eine Schulter („Beule“) in der Desorptionsrate um die Kristallisationstemperatur. Die in Abb. 6.3 gezeigten Daten sind konsistent mit dem in der Literatur bei $155\text{--}170$ K gefundenen Kristallisationsübergang [Sce82, Hal89, Jen94, Smi96, Smi97b, Smi97a, Smi97c]. Eine genaue Analyse mittels isothermer Desorption ergibt dabei formal eine Desorptionsordnung von 0.2 bei einer Aktivierungsenergie von 0.87 eV/Molekül [Smi96].

Somit ergibt sich als „Faustregel“ für die definierte Präparation dünner, kristalliner Eisschichten, dass bei einer Proben temperatur von 140 K ein langsames Dosieren mit ~ 0.05 BL/s direkt kristallines Eiswachstum sicherstellen sollte. Wenn nicht anders angegeben, wurden alle im Folgenden untersuchten Wasseradsorbat-Systeme unter diesen Bedingungen präpariert.

6.1.2 Isotopie-Effekte zwischen D_2O und H_2O

Wie in Kapitel 3.4 diskutiert, existiert ein bemerkenswerter Isotopeneffekt zwischen H_2O und D_2O in der thermischen Desorption von Ru(001). Abb. 6.4 links zeigt zunächst die Bedeckungsabhängigkeit der TPD-Spektren für $\text{H}_2\text{O}/\text{Ru}(001)$. Die Spektren zeigen das aus der Literatur bekannte Desorptionsverhalten (s. [Pol87, Lea89, Hel95b, Hof97, Hof00, Lil01] und Ref. darin), was im Wesentlichen aus drei verschiedenen Desorptionsmaxima³ besteht: Die charakteristischen Merkmale für die H_2O Bilage sind die beiden Maxima bei 213 und 170 K, wohinge-

³Eine starke Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der beiden Maxima bei 213 und 170 K von der Heizrate wurde in [Sch87, Pol87] beobachtet, eine sehr viel schwächere dagegen in [Hel95b]. Die hier verwendeten Heizraten von 0.5 K/s sind allerdings sehr langsam im Vergleich zu den in [Thi87, Sch87, Pol87, Hel95b] benutzten, sodass das beobachtete Intensitätsverhältnis mit den bisherigen Arbeiten konsistent ist.

gen das Maximum um $\sim 150\text{--}160\text{ K}$ den Wasser-Multilagen zuzuordnen ist. Frühere Arbeiten fanden bereits, dass nach vollständiger Wasserdessorption Fragmente der Wasser-Dissoziation auf der Oberfläche zurückbleiben und in anschließenden TPD nachgewiesen werden können (atomares O [Thi87] und H [Hel95b]). Die wahrscheinliche Ursache hierfür wurde in einer (Teil-)Dissoziation des Wassers an Stufen und Oberflächendefekten gesehen [Hel95b]. Die H_2 -TPD-Spektren in Abb. 6.4 rechts wurden direkt nach den zugehörigen Wasser-TPD-Spektren aufgenommen und zeigen eine Zunahme der rekombinativen H_2 -Desorption mit der ursprünglichen H_2O -Bedeckung bis zu 1 BL H_2O .

Abb. 6.5 zeigt die Ergebnisse analoger Experimente für das D_2O -Isotop. Wie ebenfalls bereits publiziert [Sch87, Lea89, Hel95b, Hof97, Lil01], zeigen die D_2O -TPD-Spektren signifikante Abweichungen zu denjenigen für H_2O : Im Unterschied zu den beiden Desorptionsmaxima im Falle von H_2O wird für die Bilage von D_2O nur ein Desorptionsmaximum beobachtet⁴. Die in Abb. 6.5 gezeigten Datensätze lösen eine gewisse innere Struktur dieses Desorptionsmaximums auf. In vorangegangenen Arbeiten konnte keine Desorption von D_2 nach einem D_2O -TPD nachgewiesen werden, und als obere Schranke für die maximale D_2 -Ausbeute wurde eine Größenordnung kleiner als die von H_2 nach der H_2O -Desorption angegeben [Hel95b]. Die große Empfindlichkeit der hier verwendeten QMS-Technik mit dem Feulner-Cup reicht jedoch aus, um die Desorption des auf der Oberfläche nach der D_2O -Desorption zurückbleibenden Deute-

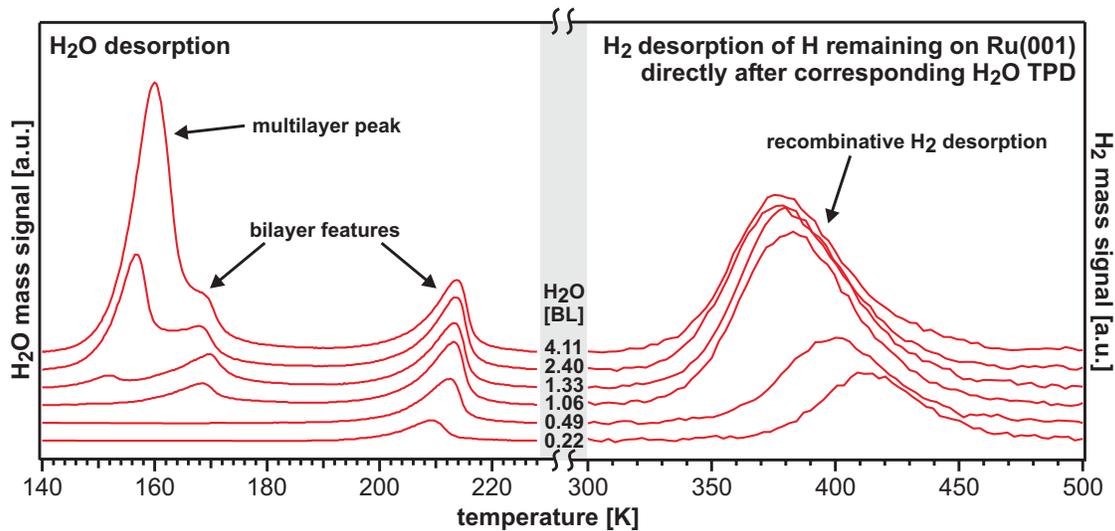


Abbildung 6.4: Bedeckungsabhängige TPD-Spektren für H_2O (links; Heizrate 0.5 K/s), zusammen mit den direkt im Anschluss an das Wasser-TPD aufgenommenen, zugehörigen H_2 -TPD-Spektren (rechts; 2 K/s). In der Mitte ist die ursprünglich präparierte H_2O -Bedeckung in BL angegeben (Messung mit dem Feulner-Cup-QMS; Datensätze zur besseren Darstellung vertikal verschoben).

⁴Ein weiteres Desorptionsmaximum bei höheren Temperaturen, welches mehrere Autoren in sehr verschiedenem Ausmaß beobachtet haben [Sch87, Hel95b, Hof97, Lil01], wurde in der vorliegenden Arbeit nie beobachtet, solange mit peinlichster Genauigkeit auf eine hohe Isotopen-Reinheit des D_2O und einen geringen UHV-Hintergrunddruck geachtet wurde. Dies lässt vermuten, dass dieses weitere Maximum möglicherweise einer Verunreinigung des D_2O mit H_2O (wie schon in [Hel95b] vorgeschlagen) oder der Wasserstoff-Koadsorption aus dem UHV-Restgas auf dem Probenkristall zuzuschreiben ist (wobei dann jeweils die stärker an die Oberfläche gebundene H_2O - oder H-Spezies das D_2O -Molekül stabilisieren könnte [Hel95b]).

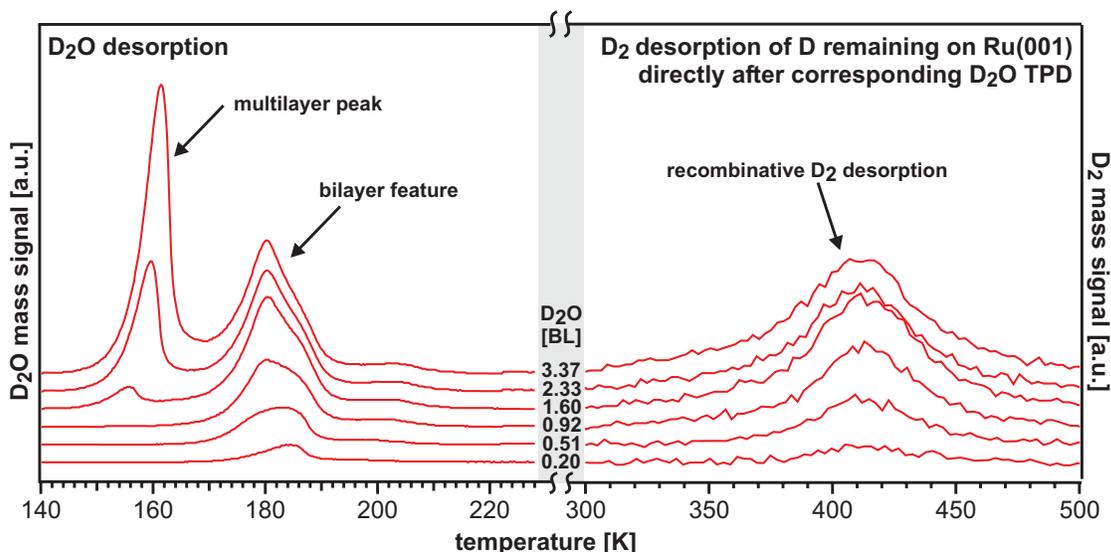


Abbildung 6.5: Bedeckungsabhängige TPD-Spektren für D_2O zusammen mit den zugehörigen D_2 -TPD-Spektren (alle Parameter sind ansonsten identisch zu denen in Abb. 6.4).

riums zu beobachten (s. Abb. 6.5 rechts). Wie im Falle von H_2 steigt die absolute Menge an nachgewiesenem D_2 dabei nur bis zu einer ursprünglichen D_2O -Bedeckung von 1 BL.

Zur genaueren Analyse sind in Abb. 6.6 die Wasserstoffausbeuten (H_2 oder D_2) als Funktion der ursprünglichen Wasserbedeckung aufgetragen. Die Menge des auf der Oberfläche nach der vollständigen Wasserdesorption zurückbleibenden Wasserstoffs nimmt mit der ursprünglichen Wasserbedeckung bis zu 1 BL ungefähr linear zu und bleibt dann für beide Isotope für höhere ursprüngliche Bedeckungen konstant. Die Sättigungsmenge für H_2 auf der Oberfläche nach dem Wasser-TPD beträgt $\sim 14\%$ der Sättigungsbedeckung für $H/Ru(001)$, wie aus Abb. 6.6 rechts hervorgeht — in guter Übereinstimmung mit den früher publizierten 18% [Hel95b]. Dies bedeutet, dass mindestens $\sim 10\%$ des H_2O (Sättigungsbedeckung der Bilage: $\theta=2/3$ bezogen auf die Ru-Atome) nach einem TPD der Wasser-Bilage zersetzt sind. Für D_2 hingegen beträgt die maximale anteilige Bedeckung, die nach Wasserdesorption auf der Oberfläche zurückbleibt, lediglich $\sim 0.6\%$.

Die Beobachtung des ungefähr linearen Anstiegs der zurückbleibenden Wasserstoffmenge mit der ursprünglichen Wasserbedeckung bis zu 1 BL ist kaum mit einem Bild der Dissoziation nur an Oberflächendefekten (Stufen, Fehlstellen, etc.) kompatibel, da ein solcher Prozess bei deutlich geringeren Bedeckungen sättigen müsste, z.B. wegen Dekorierung der Stufen durch Dissoziationsprodukte. Dieses Argument wird durch das folgende Experiment unterstützt: Wenn die $Ru(001)$ -Oberfläche bei 230 K D_2O ausgesetzt wird (also oberhalb der Desorptionstemperatur von D_2O) beträgt die Verweildauer der auf die Oberfläche auftreffenden Moleküle $\sim 25 \text{ ms}^5$. Während dieser Zeit wird das hochmobile Molekül über einen großen Oberflächenbereich diffun-

⁵Die Bilage zeigt näherungsweise Desorptionsverhalten erster Ordnung. Somit ergibt sich nach Gl. (6.2) aus dem D_2O -Desorptionsmaximum bei 185 K $E_a \sim 50 \text{ kJ/mol} \sim 0.52 \text{ eV}$ (mit $\nu = 1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$). Mit diesen Werten ergibt Gl. (6.1) eine Desorptionsrate der Größenordnung $\sim 40 \text{ s}^{-1}$. Daraus folgt als Kehrwert eine Verweildauer von $\sim 25 \text{ ms}$.

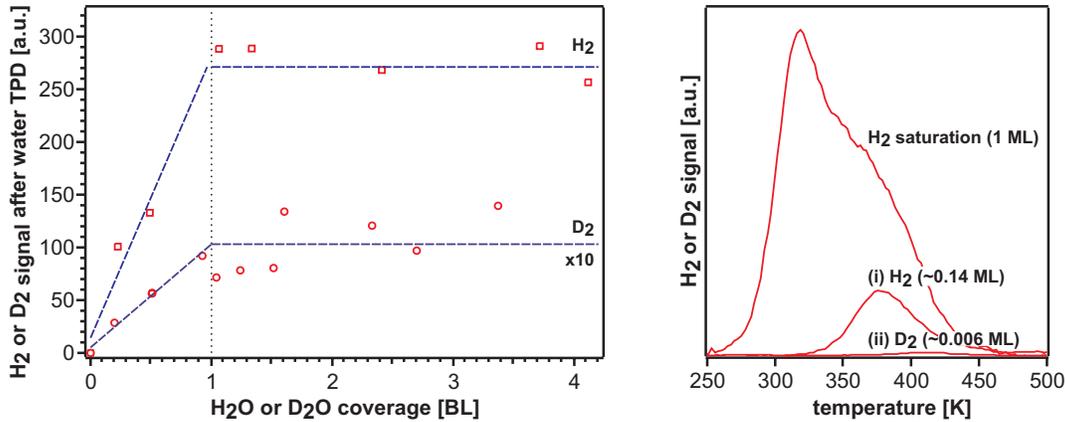


Abbildung 6.6: Abhängigkeit der Menge des nach einem TPD zurückbleibenden Wasserstoff von der ursprünglichen Wasserbedeckung. Links: Analyse der Wasserstoff-Mengen in H₂- und D₂-TPD-Spektren (wovon die meisten in Abb. 6.4 und 6.5 gezeigt sind) als Funktion der ursprünglichen Wasser-Bedeckung. Für beide Isotope kann ein eindeutiger Trend mit Sättigung bei 1 BL ausgemacht werden. Die Linien dienen nur der Führung des Auges; man beachte den Faktor $\times 10$ für die D₂-Daten. Rechts: Vergleich der TPD-Spektren einer gesättigten (1 \times 1)-H/Ru(001)-Struktur (Bedeckung: 1 ML) mit TPD-Spektren von H₂ und D₂ nach Desorption von mehr als einer Bilage H₂O bzw. D₂O (die gezeigten Datensätze sind diejenigen der höchsten Bedeckung in Abb. 6.4 und 6.5). Die Datensätze wurden für die Nachweis-Sensitivität des QMS für H₂ und D₂ korrigiert.

dieren und könnte bei einem Fehlstellen-Mechanismus vielfach dissoziieren. Trotzdem ergibt die D₂O-Exposition des Einkristalls bei 230 K nur $<0.1\%$ der D-Sättigungsbedeckung im Vergleich mit den $\sim 0.6\%$ nach einem D₂O-TPD, für welches dieselbe D₂O-Menge dosiert wurde (äquivalent zu ~ 4 BL). Dieser kleine Bruchteil an desorbiertem D₂ hat viel wahrscheinlicher D₂-Verunreinigungen — wesentlich weniger als 1% würden genügen — im D₂O-Gas aufgrund von Dissoziation im Dosiersystem zur Ursache. Im Vergleich dazu resultiert die Desorption der äquivalenten, bei niedrigen Temperaturen adsorbierten Menge H₂O in einer relativen H-Bedeckung von $\sim 14\%$. Somit kann die Dissoziation einzelner Wasser-Monomere an Fehlstellen des Ru(001) als Ursache der beobachteten Ausmaße an Wasser-Dissoziation ausgeschlossen werden. Vielmehr scheint ein auf den kollektiven Eigenschaften der Wasserstoff-verbrückten Moleküle basierender Mechanismus zugrunde zu liegen.

Betrachtet man die kollektiven Adsorptionsgeometrien, würde man ausgehend von der identischen lokalen Struktur der beiden Wasser-Isotope [Hel95b, Hel95c] erwarten, dass H₂ und D₂ in ähnlichem Maße nach einem Wasser-TPD des entsprechenden Isotops auf der Oberfläche nachgewiesen werden können. Nach den o.g. Ausführungen muss nun die stark unterschiedliche absolute Menge des auf der Oberfläche zurückbleibenden H im Vergleich zu D mit den stark unterschiedlichen Überstrukturen für die beiden Isotope zusammenhängen: Während das D₂O langreichweitig epitaktisch aufwächst, bildet H₂O temperaturabhängige, streifenförmige Überstrukturen (s. Abschnitt 3.4.1). Im Licht der von DFT-Rechnungen vorgeschlagenen, möglichen Teildissoziation der ersten Wasser-Bilage (s. Abschnitt 3.4.2) scheint zunächst folgendes Szenario möglich: Da beide Isotope lokal die gleiche halb-dissoziierte Geometrie ausbilden sollten, könnten die unterschiedlichen Ausbeuten an zurückbleibendem Wasserstoff auf der Oberfläche nach dem Wasser-TPD nicht durch einen Isotopeneffekt in der Dissoziation, sondern vielmehr durch einen Isotopeneffekt in der Rekombination der halb-dissoziierten Schicht

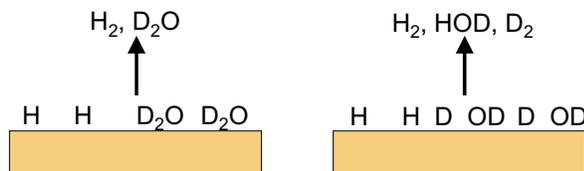
während des Wasser-TPD (z.B. $\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) verursacht werden. Aufgrund der unterhalb der Bilagen-Bedeckung höchstwahrscheinlich für beide Wasser-Isotope vom Rand von Inselbereichen ausgehenden Desorption (die im LEED beobachteten "Streifen" im Falle von H_2O und große, epitaktische Inseln im Falle von D_2O [Hel95b]) sollte ein Wettbewerb zweier möglicher Reaktionskanäle vorliegen: Der nahe an einem Insel-Rand in der halb-dissoziierten Struktur eingelagerte atomare Wasserstoff kann entweder mit einem Hydroxyl rekombinieren und somit in einem Wassermolekül desorbieren oder er kann die halb-dissoziierte Struktur verlassen und auf einen bereits freien Teil der Ru(001)-Oberfläche diffundieren⁶. In jedem Moment der Desorption unterhalb 1 BL impliziert dann die für H_2O beobachtete Streifen-Struktur, dass ein vergleichsweise großer Anteil der Struktur im Bereich von Inselrändern liegt, weshalb das eingelagerte H aus diesen Randbereichen leicht auf das bereits freie Ru(001) hinausdiffundieren könnte und damit die rekombinative Wasserdesorption weniger wahrscheinlich wird. Für D_2O hingegen stellt die vom Rand großer intakter Inseln ausgehende Desorption sicher, dass die Randbereiche jederzeit anteilmäßig sehr viel kleiner sind als im Falle der H_2O -Streifen und dadurch die rekombinative Wasserdesorption dominiert.

Ein solches Szenario impliziert jedoch, dass die halb-dissoziierte Struktur eine relativ hohe Wasserstoff-Mobilität besitzen müsste, also bei Koadsorption von <1 BL D_2O mit atomaren H (bzw. umgekehrt: H_2O mit D) eine nennenswerte Protonendurchmischung und dementsprechend Desorption von HOD-Wasser auftreten müsste. Solch ein Isotopendurchmischung-Experiment ("isotope scrambling"; im Weiteren auch "Titration" genannt) ist eine im Prinzip sehr bewährte und in ihrer Aussage bei positivem Befund schlüssige Methode zur Identifikation des Vorhandenseins einer (Teil-)Dissoziation, und wird deshalb im Folgenden genauestens untersucht.

6.1.3 Isotopendurchmischung in der Wasseradsorptionsstruktur

Bei einer Bedeckung von z.B. ~ 0.6 BL Wasser liegt dieses in Form von Inseln der jeweiligen Struktur (Streifen für H_2O , große Inseln für D_2O , s.o.) vor, wobei aber dann mit $\sim 40\%$ auch weite Bereiche der Ru(001)-Oberfläche frei bleiben. Adsorbiert man auf diesen das komplementäre Wasserstoff-Isotop, also D im Falle von H_2O bzw. H für D_2O , müsste sich, wenn das oben im Rahmen einer halb-dissoziierten Adsorptionsstruktur diskutierte Szenario zutrifft, eine deutliche Isotopendurchmischung im Desorptionsprozess einstellen, d.h. z.B. bei dosiertem D_2O müssten so aufgrund der rekombinativen Desorption auch nennenswerte Mengen HOD-Wasser in der Desorption von der Oberfläche nachgewiesen werden können (s. Abb. 6.7). Dies wäre ein direkter Beweis für das Vorliegen einer (Teil-)Dissoziation in der Wasseradsorptionsstruktur.

Abbildung 6.7: Prinzip der Experimente zur Isotopendurchmischung. Nur wenn das D_2O auf der Oberfläche dissoziiert in OD+D vorliegt ist mit einer thermischen Desorption von HOD aus dem Koadsorbatsystem zu rechnen.



⁶Dies müsste laut DFT energetisch sehr vorteilhaft sein, weil die halb-dissoziierte Struktur energetisch deutlich günstiger wird (um 0.2 eV/Molekül (!); vgl. Abschnitt 3.4.2), wenn man den atomaren Wasserstoff "aus ihr entfernt" und auf einen freien Teil der Ru(001)-Oberfläche bringt [Fei02] (was natürlich nur für Bedeckungen unterhalb einer kompletten Bilage möglich ist).

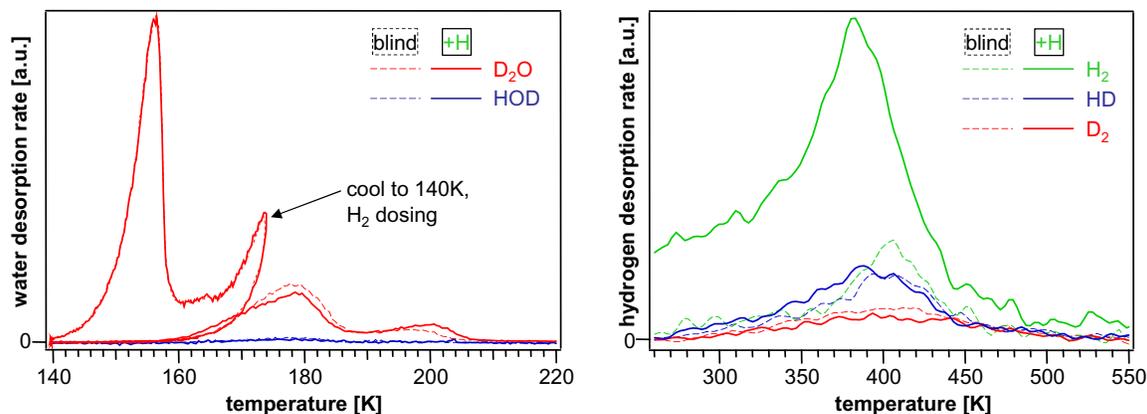


Abbildung 6.8: Titrationsversuch von D_2O mit koadsorbiertem H. Links: D_2O -TPD. Man sieht deutlich, wie bei ~ 170 K der Heizvorgang bei einer Restbedeckung von ~ 0.6 BL zunächst unterbrochen und zur Sättigung der Oberfläche mit H_2 auf 140 K abgekühlt wird. Das weitere, nach der Sättigung der Oberfläche mit H aufgenommene TPD zeigt praktisch keine Veränderung gegenüber dem analog durchgeführten Blind-Experiment, für welches kein H_2 angeboten wurde (gestrichelt). Rechts: Das anschließende Wasserstoff-TPD zeigt deutlich, dass das dosierte H auch wirklich auf der Oberfläche adsorbierte.

Abb. 6.8 zeigt TPD-Spektren der Titration von D_2O mit koadsorbiertem H. Um sicherzugehen, dass keine sonstigen Effekte eine Rolle spielen, wurde das Experiment zweimal unter gleichen Ausgangsbedingungen durchgeführt, wobei einmal aber kein H dosiert wurde (Blind-Experiment). Wie deutlich zu erkennen ist, sind die Ergebnisse von Titrations- und Blind-Experiment in Bezug auf die Ausbeute an desorbierendem HOD identisch: Sie liegt praktisch bei Null. Somit ist Rahmen des Auflösungsvermögens und der Messgenauigkeit (beides liegt in der Größenordnung von einigen Prozent) keinerlei Protonen-Austausch zwischen koadsorbiertem D_2O und atomarem H zu beobachten. Dies widerspricht jedoch dem im vorhergegangenen

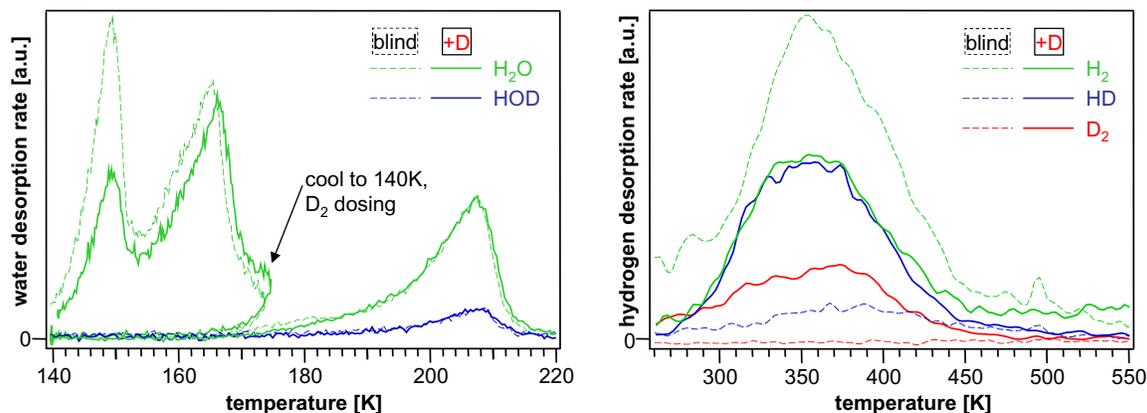


Abbildung 6.9: Titrationsversuch von H_2O mit koadsorbiertem D (Vorgehen analog zu Abb. 6.8, s. dort). Wiederum wird kein HOD beobachtet. Im Wasserstoff-TPD zeigt sich im Falle der Sättigung mit D klar dass dieses auch koadsorbiert wurde; bei der Wasserstoffdesorption kommt es dabei zu relativ starker HD-Desorption, da H_2O nennenswert während des TPD dissoziiert (vgl. Abb. 6.4).

Abschnitt diskutieren Szenario: Würde die Erklärung des Isotopeneffekts, also der stark unterschiedlichen Mengen zurückbleibenden Wasserstoffs nach der Desorption von H_2O oder D_2O , im unterschiedlichen Rekombinationsverhalten einer Teil-dissoziierten Struktur liegen, impliziert dies, dass der in die halb-dissoziierte Struktur inkorporierte Wasserstoff diese verlassen kann. Umgekehrt müsste somit das Titrations-Experiment einen deutlichen Isotopen-Austausch zeigen.

In Abb. 6.9 ist ein analoges Titrations-Experiment für H_2O mit koadsorbiertem D dargestellt. Auch in diesem Fall lässt sich — genau wie für D_2O koadsorbiert mit H — keinerlei Durchmischung der Protonen zwischen dem koadsorbiertem Wasser und Wasserstoff feststellen.

Zusammenfassend lassen die umfassenden, besonders sensitiven TPD-Messungen also starke Zweifel an der vorgeschlagen halb-dissoziierten Wasseradsorptions-Struktur aufkommen, da mit dieser keine durchweg konsistente Erklärung aller TPD-Datensätze möglich zu sein scheint.

Welches Szenario ist nun aber mit allen TPD-Datensätzen durchweg konsistent? Wie in Abschnitt 3.4.2 diskutiert, ergeben von Feibelmans Arbeit inspirierte DFT-Rechnungen, dass ein Wassermolekül, welches in eine adsorbierte, intakte Wasser-Bilage inkorporiert ist, eine Dissoziations-Barriere von nur 0.5 eV besitzt, während für dasselbe Molekül als isolierter Monomer auf Ru(001) 0.8 eV gefunden werden⁷ [Mic03]. Diese Absenkung der Barriere in der kollektiven, Wasserstoff-verbrückten Adsorptionsstruktur führt dazu, dass im Temperaturbereich von $\gtrsim 200$ K durchaus eine gewisse Dissoziation auf den TPD-Zeitskalen erfolgen kann: Eine Abschätzung ergibt sich aus einem Arrhenius-Ausdruck (vgl. Gl. (6.1)), nachdem die Reaktionsrate proportional zu $\nu \cdot \exp(-E_a/(k_B T))$ ist, wobei der Frequenzfaktor ν i.Allg. bei einer Kinetik erster Ordnung in der Größenordnung 10^{13} s^{-1} liegt. Daraus ergibt sich für eine Barriere von 0.8 eV bei 150 K eine Rate von $\sim 1 \cdot 10^{-14} \text{ s}^{-1}$ bzw. bei 200 K $\sim 5 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$. Für die Barriere von 0.5 eV hingegen ist diese Rate bei 150 K $\sim 1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, bei 200 K dann allerdings $\sim 2 \text{ s}^{-1}$. Nur der letzte Wert liegt in einer Größenordnung, die eine nennenswerte Reaktion auf der Minuten-Zeitskala der Experimente erlauben würde. Bei 200 K ist das D_2O jedoch bereits desorbiert und nur H_2O befindet sich noch auf der Oberfläche. Somit wäre die größere Menge des nach einem Wasser-TPD zurückbleibenden H (im Vergleich zu D) auf der Oberfläche auf den Stabilisierungseffekt der Streifenstruktur von H_2O und damit den Verbleib des H_2O -Wassers auf der Oberfläche bei höheren Temperaturen zurückzuführen.

Letztendlich scheinen also in diesem Adsorptionssystem energetisch äußerst delikate Zusammenhänge zwischen molekularer Adsorption, der Bilagen-Struktur und den jeweiligen Dissoziations-Barrieren vorzuherrschen. Um weitere, von den eher indirekten TPD-Ergebnissen unabhängige Indizien für eine molekular intakte Adsorptionsstruktur von Wasser auf Ru(001) zu erhalten, werden im Folgenden ausführliche schwingungsspektroskopische Untersuchungen an $\text{D}_2\text{O}/\text{Ru}(001)$ vorgestellt.

⁷Dies ist konsistent mit dem experimentellen Ergebnis in Abschnitt 6.1.2, nachdem der Oberfläche bei 230 K angebotene Wassermoleküle praktisch nicht dissoziieren.

6.2 Bedeckungsabhängige SFG-Schwingungsspektroskopie

Schwingungsspektroskopie mittels Summenfrequenzerzeugung (SFG — ”sum frequency generation” [She84, Boy92]) wurde in der Vergangenheit bereits überaus erfolgreich an vielerlei Grenzflächen angewandt [Buc01], auch zur Analyse der Grenzflächen von Wasser [Ric02] und Eis [Wei02] unter verschiedenen Umgebungsbedingungen. Abb. 6.10 links zeigt zunächst eine genauere schematische Darstellung der simultanen SFG- und TPD-Messung. Wie in Abschnitt 3.2.2 erwähnt, ist kristallines Eis i.Allg. inversionssymmetrisch, d.h. es liefert entsprechend der Diskussion in Abschnitt 2.4 (ebenso wie der $Ru(001)$ -Kristall) keinen Volumenbeitrag zum SFG-Signal. Die Inversionssymmetrie ist jedoch an beiden Grenzflächen, der UHV/Eis- und der Eis/ $Ru(001)$ -Grenzfläche, gebrochen. Aufgrund dessen⁸ finden sich im detektierten SFG-Signal Beiträge beider Grenzflächen. Dies ist in Abb. 6.10 rechts gut zu erkennen: Das SFG-Spektrum von ~ 3 BL $D_2O/Ru(001)$ zeigt die Resonanz der freien OD-Streckschwingung auf einem Untergrund, welcher proportional zur IR-Intensität ist. Dabei stammt das SFG-Signal der freien OD-Streckschwingung von der UHV/Eis-Grenzfläche, denn nur dort können freie OD-Spezies existieren, während der zur IR-Intensität proportionale Untergrund von der Eis/ $Ru(001)$ -Grenzfläche stammt⁹. Die Proportionalität zwischen Untergrund des SFG-Spektrums von $D_2O/Ru(001)$ und IR-Spektrum folgt direkt aus Abschnitt 2.4.3. Der nichtresonante Beitrag der Substratelektronen an der Metalloberfläche führt zu einem SFG-Spektrum, das proportional der eingestrahlten spektralen IR-Intensität ist, da Gl. (2.33) ohne Schwingungsresonanzen ($A_q=0 \forall q$)

$$I_{SFG} \propto |A_{NR}(\theta)|^2 I_{IR} \quad (6.3)$$

ergibt. Somit beinhalten die gemessenen SFG-Spektren von $D_2O/Ru(001)$ also immer auch einen Untergrund proportional zu $I_{IR}(\omega_{SFG})$, wobei die Abhängigkeit durch die bedeckungsabhängige Amplitude $A_{NR}(\theta)$ in Gl. (6.3) gegeben ist. Aufgrund des in Abb. 2.16 dargestellten

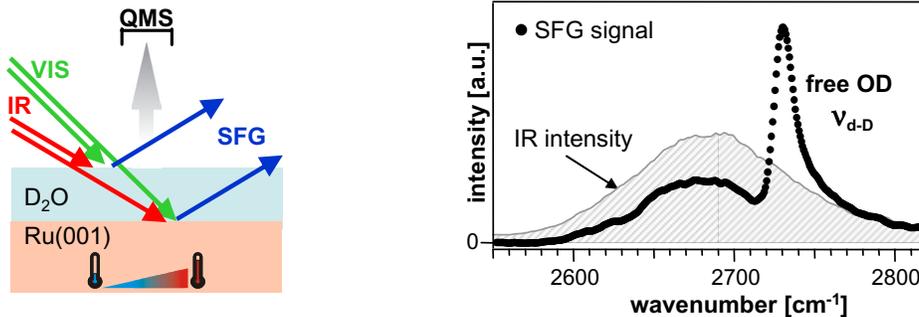


Abbildung 6.10: Links: Schema der simultanen SFG- und TPD-Messung an $D_2O/Ru(001)$, wobei zwei Grenzflächen die Inversionssymmetrie brechen und deshalb Beiträge zum SFG-Signal liefern. Rechts: Vergleich der Rohdaten des SFG-Signals von ~ 3 BL $D_2O/Ru(001)$ mit dem IR-Spektrum ($\hat{=}$ SFG-Signal des reinen $Ru(001)$); der Datensatz ist identisch zu dem in Abb. 2.15 dargestellten.

⁸Weiterhin ist die Absorption von IR-, VIS- und SFG-Strahl in den nm-dünnen Eisschichten vernachlässigbar.

⁹Im Spektralbereich der Wasserstoff-verbrückten $OD \cdots O$ -Schwingung ist im Unterschied zur Schwingungsresonanz der freien OD-Spezies jedoch sowohl ein Beitrag der nicht inversionssymmetrischen Wassermoleküle an der UHV/Eis- als auch der Eis/ $Ru(001)$ -Grenzfläche zum SFG-Signal zu erwarten.

Interferenzeinflusses auf die Linienform einer Schwingungsresonanz (mathematisch gegeben durch die Phase ϕ_q in Gl. (2.33)) ist für eine Analyse der Schwingungsresonanzen in den SFG-Spektren von $D_2O/Ru(001)$ eine genaue Kenntnis von $A_{NR}(\theta)$ nötig.

6.2.1 Nichtresonanter Hintergrund

Zur Bestimmung der funktionalen Abhängigkeit $A_{NR}(\theta)$ wurde zunächst eine Messung des SFG-Signals von $D_2O/Ru(001)$ als Funktion der Temperatur (und damit der Bedeckung; s. Abschnitt 6.2.2) auf der hochfrequenten ("blauen") Seite der freien OD-Streckschwingung ν_{d-D} durchgeführt, da für das D_2O -Adsorbat keine Schwingungsresonanzen mit höherer Frequenz als ν_{d-D} vorliegen [Wat01]. Somit spiegeln Amplituden-Änderungen im SFG-Signal mit der D_2O -Bedeckung θ für Frequenzen $\nu > \nu_{d-D}$ die reine Bedeckungsabhängigkeit $A_{NR}(\theta)$ nach Gl. (6.3) wider (s. Abb. 6.11).

Man erkennt deutlich, dass $A_{NR}(\theta)$ für zunehmende D_2O -Bedeckung zunächst ansteigt, für ~ 0.68 BL einen Maximalwert besitzt¹⁰ ($A_{NR}(\theta \sim 0.68 \text{ BL}) \approx 1.25$, angegeben relativ zu $A_{NR}(\theta=0)$), um dann abzufallen und für $\gtrsim 4$ BL den Minimalwert $A_{NR}(\theta \gtrsim 4 \text{ BL}) \approx 0.75$ zu erreichen. Im Unterschied dazu wurden für die wenigen Systeme, in denen bisher die Abhängigkeit $A_{NR}(\theta)$ untersucht wurde, immer monotone Änderungen des nichtresonanten Beitrags zum

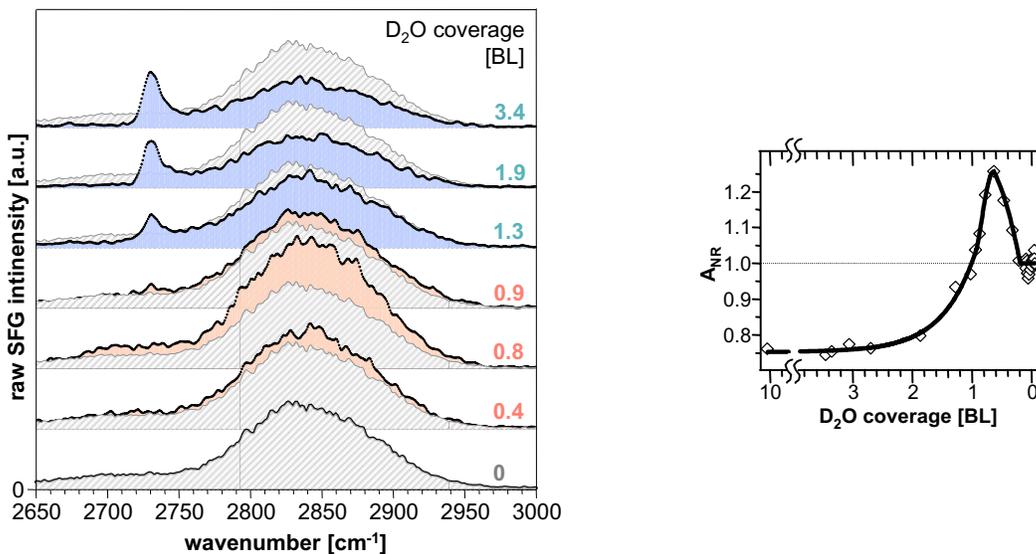


Abbildung 6.11: Änderung der Amplitude des nichtresonanten Hintergrundes A_{NR} mit der Adsorbat-Bedeckung θ . Links: Gemessene SFG-Spektren auf der Hochfrequenzseite der freien OD-Schwingung als Funktion der D_2O -Bedeckung, jeweils verglichen mit der IR-Intensität ($\hat{=}$ SFG-Spektrum der reinen $Ru(001)$ -Oberfläche; schraffiert). Rechts: $A_{NR}(\theta)$, wie es aus dem links ausschnittsweise gezeigten Datensatz erhalten wurde, normiert auf $A_{NR}(\theta=0)=1$; die durchgezogene Linie ist eine empirische Anpassung an die Datenpunkte.

¹⁰Dabei zeigt sich eine Korrelation des Verhaltens der Austrittsarbeit mit der Amplitude des nichtresonanten Beitrags der Substratelektronen A_{NR} : Im Bereich des maximalen A_{NR} setzt gerade ein signifikanter Abfall der Austrittsarbeit mit fallender Bedeckung ein. Dies zeigt die enge Verknüpfung zwischen oberflächennahen, elektronischen Zuständen und nichtresonantem Beitrag zum SFG-Signal.

SFG-Signal gefunden — verursacht durch die mit der Adsorbat-Chemisorption einhergehende Modifikation der elektronischen Struktur an der Metalloberfläche (s. [Pet95] und Ref. darin).

6.2.2 SFG-Daten als Funktion der Temperatur

Das in Abschnitt 4.4.4 geschilderte Vorgehen zur Bestimmung der Bedeckungsabhängigkeit der D_2O -Schwingungsresonanzen auf $Ru(001)$ durch eine Messung über der Temperatur wird in Abb. 6.12 exemplarisch dargestellt, ausgehend von einer ursprünglichen Bedeckung mit ~ 2 BL D_2O bei 140 K. Gezeigt sind die normierten D_2O -induzierten SFG-Spektren $I_{SFG|D_2O}$ (s.u.) im

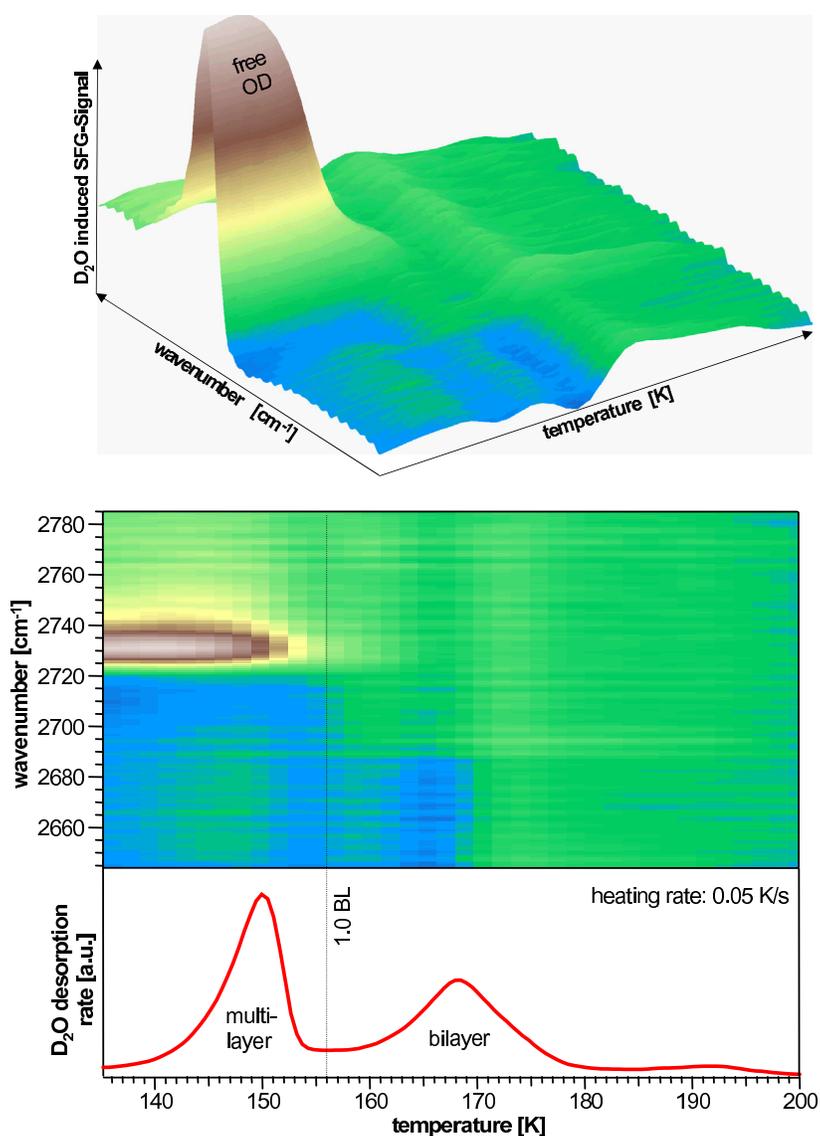


Abbildung 6.12: SFG- und TPD-Spektren während einer Temperaturrampe: 3D- und Falschfarbendarstellung der SFG-Spektren $I_{SFG|D_2O}$ (oben, s. Text) und zugehöriges D_2O -TPD-Spektrum (unten).

Frequenzbereich um die freie OD–Strettschwingung zusammen mit der simultan gemessenen D₂O–Desorptionsrate als Funktion der Temperatur. Unter der Festsetzung der Fläche des Bilagen–Desorptionsmaximum im TPD als $\theta=1$ BL können dann die SFG–Spektren über der Temperatur in SFG–Spektren als Funktion der Bedeckung θ umgerechnet werden (s. Abb. 6.13), wobei sich aus dieser Umrechnung ein Fehler in der absoluten Bedeckung von $\lesssim 10\%$ ergibt (aufgrund der fehlerbehafteten Festsetzung der Bilagen–Fläche im TPD–Spektrum).

Die dargestellten ”normierten, D₂O–induzierten SFG–Spektren” $I_{\text{SFG}|\text{D}_2\text{O}}$ erhält man aus dem für eine Bedeckung gemessenen Rohdatensatz I_{SFG} , indem man zunächst den nichtresonanten Beitrag der Substratelektronen zum SFG–Signal, der für die jeweilige Bedeckung θ entsprechend mit $A_{\text{NR}}(\theta)$ skaliert ist, abzieht und dann durch die eingestrahlte spektrale IR–Intensität teilt:

$$\begin{aligned}
 I_{\text{SFG}|\text{D}_2\text{O}} &\propto \frac{I_{\text{SFG}} - |A_{\text{NR}}(\theta)|^2 \cdot I_{\text{IR}}}{I_{\text{IR}}} \\
 &\stackrel{(2.33)}{=} \frac{\left| |A_{\text{NR}}(\theta)| + \sum_q \frac{|A_q(\theta)| e^{i\phi_q}}{\omega_{\text{IR}} - \omega_q + i\Gamma_q} \right|^2 I_{\text{IR}} - |A_{\text{NR}}(\theta)|^2 \cdot I_{\text{IR}}}{I_{\text{IR}}} \\
 &= \left| |A_{\text{NR}}(\theta)| + \sum_q \frac{|A_q(\theta)| e^{i\phi_q}}{\omega_{\text{IR}} - \omega_q + i\Gamma_q} \right|^2 - |A_{\text{NR}}(\theta)|^2.
 \end{aligned} \tag{6.4}$$

Man erkennt, dass $I_{\text{SFG}|\text{D}_2\text{O}} \equiv 0$ für ein SFG–Spektrum ohne D₂O–Schwingungsresonanzen ($\rightarrow A_q=0 \forall q$); darüber hinaus ist $I_{\text{SFG}|\text{D}_2\text{O}}$ immer unabhängig von der eingestrahlten spektralen IR–Intensität, also auf I_{IR} normiert. Im Folgenden werden in der Regel diese normierten, D₂O–induzierten SFG–Spektren $I_{\text{SFG}|\text{D}_2\text{O}}$ dargestellt, da nur so eine Übersichtsdarstellung der SFG–Spektren bei variierender Bedeckung möglich ist¹¹.

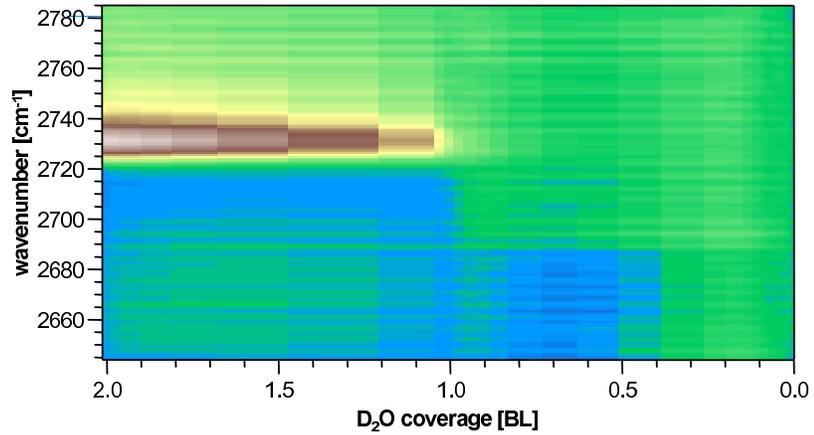


Abbildung 6.13: Falschfarbendarstellung der SFG–Spektren aus Abb. 6.12 als Funktion der Bedeckung bei identischer Farbkodierung.

¹¹Aus Gl. (6.4) wird auch klar, dass bei vorhandenen D₂O–Schwingungsresonanzen nach wie vor Beiträge von $A_{\text{NR}}(\theta)$ in Mischtermen des Absolutquadrates vorhanden sind, was zu einer Modifikation der Linienformen der Resonanzen ähnlich Abb. 2.16 führt. Werden also im Folgenden derartige Spektren gezeigt, so kann man aus $I_{\text{SFG}|\text{D}_2\text{O}}$ trotz allem nicht auf die genaue Resonanzposition und Breite schließen, hierfür ist nach wie vor eine genaue Analyse der SFG–Rohdaten mit Gl. (2.33) erforderlich. Die normierten, D₂O–induzierten SFG–Spektren $I_{\text{SFG}|\text{D}_2\text{O}}$ ermöglichen lediglich eine Übersichtsdarstellung der SFG–Spektren bei variierender Bedeckung, welche ansonsten von der Abhängigkeit $A_{\text{NR}}(\theta)$ und dem IR–Spektrum I_{IR} dominiert würde.

Aus den Daten in Abb. 6.12 und 6.13 wird bereits eindeutig ein zentrales Ergebnis der SFG-Messungen an $D_2O/Ru(001)$ ersichtlich: Die freie OD-Streckschwingung ($\nu_{d-D} \sim 2729 \text{ cm}^{-1}$) wird für mehrere Bilagen D_2O eindeutig beobachtet und verschwindet dann bei der Bedeckung $\theta=1 \text{ BL}$ völlig, was in der Darstellung der Daten über der Bedeckung besonders deutlich zutage tritt. Vergleicht man dies mit den potentiellen Strukturvorschlägen für 1 BL $D_2O/Ru(001)$ nach Abb. 3.18, so wird klar, dass nach diesen Daten bereits die "H-up"-Struktur (mit der für eine Bilage maximal möglichen Anzahl freier OD-Spezies) ausgeschlossen werden kann. Dabei wird auch der große Vorteil der Ermittlung der Bedeckungsabhängigkeit der SFG-Spektren durch eine simultane Messung des SFG- und TPD-Spektrums klar: Während die absolute Bedeckung — genau wie es auch bei der Präparation und Messung einzelner, dann über ein TPD bestimmter Bedeckungen der Fall wäre — relativ stark fehlerbehaftet ist, werden relative Bedeckungsänderungen und damit einhergehende Änderungen im SFG-Spektrum durch die simultane Messung von SFG und TPD sehr genau aufgelöst.

6.2.3 Analyse der Bedeckungsabhängigkeit

Ein spektraler Überblick über die Schwingungsresonanzen des Wasserstoff-verbrückten OD- \cdots O-Schwingungsbereichs und der freien OD-Resonanz für 2.0 BL $D_2O/Ru(001)$ ist in

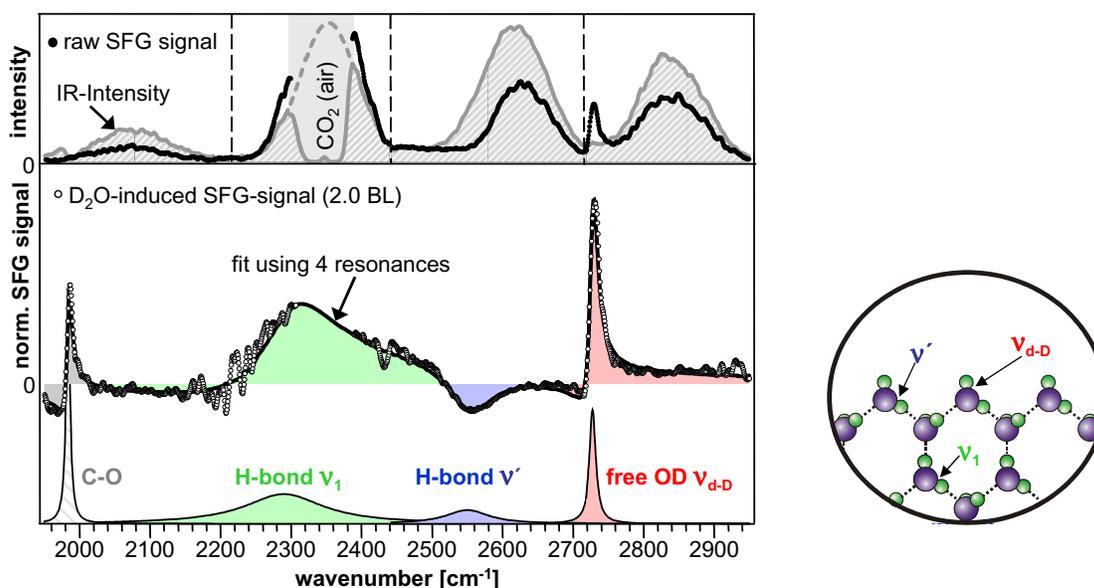


Abbildung 6.14: SFG-Überblickspektrum für 2.0 BL $D_2O/Ru(001)$. Oben: SFG-Rohdaten und eingestrahelte IR-Intensität für vier benachbarte Frequenzfenster. Da der Strahlengang außerhalb der UHV-Kammer durch Luft geht, absorbiert um 2349 cm^{-1} die asymmetrische CO_2 -Streckschwingung die IR-Intensität (vgl. auch Abb. 4.23). Unten: Normierte D_2O -induzierte SFG-Intensität $I_{SFG|D_2O}$. Die angepasste Kurve beschreibt die Daten unter Verwendung von vier Lorentz-förmigen Resonanzen sehr gut (die reelle Amplitude der auf A_q^2 normierten Lorentz-Kurven ist darunter dargestellt). Die unterschiedlichen Linienformen haben ihren Ursprung in den verschiedenen relativen Phasen ϕ_q . Die CO-Streckschwingung wird wegen der extremen Sensitivität auf kleinste CO-Verunreinigungen [Hes02a] zusammen mit dem nichtresonanten Hintergrund auf dem reinen $Ru(001)$ gemessen; auf der wasserbedeckten Oberfläche wird keine CO-Resonanz beobachtet. Rechts: Illustration des wahrscheinlichen jeweiligen Ursprungs für die drei verschiedenen OD-Resonanzen (s. Text).

Abb. 6.14 dargestellt. Um ein SFG-Spektrum für einen solch breiten Frequenzbereich zu erhalten, müssen mehrere Messungen mit IR-Pulsen in verschiedenen, benachbarten Frequenzfenstern erfolgen. Die Analyse der SFG-Rohdaten erfolgt dann durch eine Anpassung von Gl. (2.33), wobei die in Abschnitt 6.2.1 ermittelte, frequenzunabhängige Amplitude des nicht-resonanten Hintergrundes $A_{NR}(\theta)$ der jeweiligen Bedeckung eingeht, um so die vorhandenen Schwingungsresonanzen und deren Parameter zu ermitteln. In der Mitte von Abb. 6.14 ist die normierte, D_2O -induzierte SFG-Intensität $I_{SFG|D_2O}$ zusammen mit dem Ergebnis der Resonanzanpassung dargestellt. Dies geschieht nur, um die sehr gute Übereinstimmung zwischen gemessenem und modelliertem SFG-Signal zu demonstrieren, das eigentliche Ergebnis der Rohdatenanalyse sind die vier Lorentz-förmigen Resonanzen, deren auf A_q^2 normierte Realteile (vgl. Abschnitt 2.4) darunter dargestellt sind.

Die Bedeckungsabhängigkeit der SFG-Rohdaten im interessanten Spektral-Bereich¹² findet sich in Abb. 6.15. Dargestellt sind die SFG-Rohdaten zusammen mit der Anpassung nach Gl. (2.33). Wie deutlich erkennbar ist, können die Datensätze für sämtliche Bedeckungen gut durch die Anpassung der Amplitude A_q und Breite Γ_q (HWHM) von drei Lorentz-förmigen Schwingungsresonanzen mit den Positionen $\omega_q=2290, 2550$ und ~ 2729 cm^{-1} und Phasen $\phi_q=0.45, -1.75$ und 0.6 beschrieben werden. Im Rahmen der Messgenauigkeit sind die Positionen und Phasen praktisch konstant über alle Bedeckungen. Die gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Beschreibung durch die drei Lorentz-Resonanzen zeigt auch Abb. 6.16, wo die

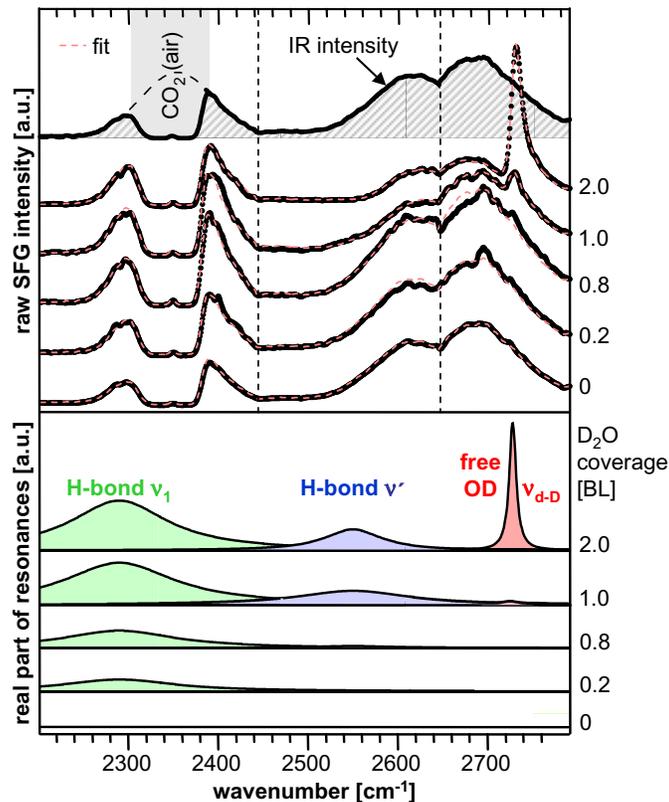


Abbildung 6.15: Bedeckungsabhängigkeit und Analyse der SFG-Rohdaten.

Oben: Eingestrahlte IR-Intensität und SFG-Rohdaten zusammen mit der angepassten Beschreibung (gestrichelt) durch drei Lorentz-förmige Resonanzen für verschiedene, ausgewählte Bedeckungen.

Unten: Explizite Darstellung der zu der jeweiligen Bedeckung gehörenden, mit der Anpassungsanalyse gewonnenen Lorentz-Profile für die drei Schwingungsresonanzen.

¹²Es wurden SFG-Daten in dem gesamten von Abb. 6.14 abgedeckten Bereich für alle Bedeckungen von >3 bis 0 BL D_2O aufgenommen, D_2O -Resonanzen traten jedoch nur im Bereich $\sim 2200-2750$ cm^{-1} auf.

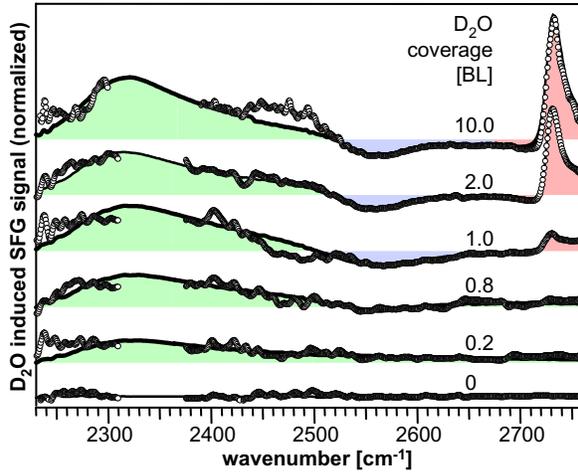


Abbildung 6.16: Normierte, D_2O -induzierte SFG-Intensitäten $I_{SFG|D_2O}$ (Punkte) und deren theoretische Beschreibung über drei Lorentz-Resonanzen (schwarze Kurve) als Funktion der D_2O -Bedeckung.

Die größeren Abweichungen zwischen Experiment und Modell rühren von der I_{IR} -Normierung nach Gl. (6.4) her, da z.B. um $\sim 2450\text{ cm}^{-1}$ kaum IR-Intensität vorhanden war (vgl. Abb. 6.15 ganz oben) und die Division durch die sehr kleinen Intensitäten dann leicht große Abweichungen hervorrufen kann.

normierten, D_2O -induzierten SFG-Intensitäten $I_{SFG|D_2O}$ für die verschiedenen Bedeckungen zusammen mit ihrer Beschreibung durch die in Abb. 6.15 vorgestellten Anpassungen aufgetragen sind.

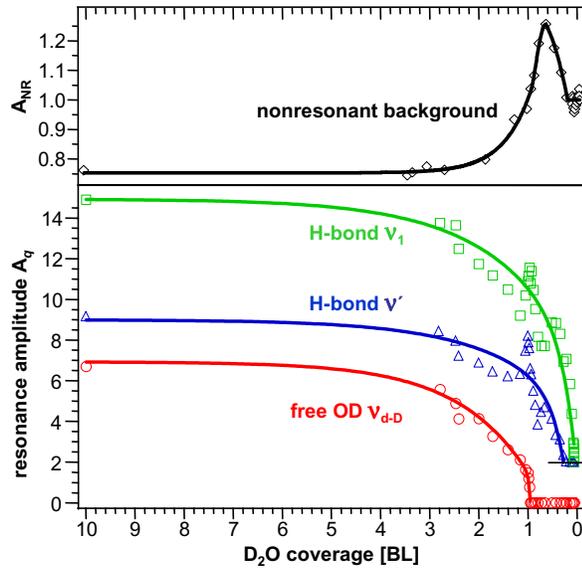
Die drei beobachteten D_2O -Resonanzen können den Schwingungsmoden der D_2O -Moleküle in den Eisschichten wie folgt zugeordnet werden (vgl. auch Abb. 6.14 rechts): Am leichtesten fällt die Identifikation der $\nu_{d-D}=2729\text{ cm}^{-1}$ -Mode mit den bereits erwähnten, ungestörten, an der UHV/Eis-Grenzfläche ins Vakuum ragenden D-Atomen ("dangling-D", auch als freie O-D-Schwingungen bezeichnet; [Eng96, Del97]). Im Spektralbereich der Wasserstoffverbrückten OD \cdots O-Schwingungen ($\sim 2200\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$; [Wat01]) wird die starke Resonanz um $\nu_1(D_2O)=2290\text{ cm}^{-1}$ den O-D-Streckschwingungen des D_2O im Wasserstoffverbrückten Eisgitter zugeschrieben [Wha77, Buc99, Woj02]. Die Zuordnung der schwächeren Wasserstoffverbrückten Resonanz um $\nu'=2550\text{ cm}^{-1}$ ist dagegen weniger eindeutig. Sie stammt mit großer Wahrscheinlichkeit von D_2O -Molekülen an oder nahe der Oberfläche, welchen die ideale tetraedrische Koordination von Wassermolekülen im Volumen fehlt¹³, und die deshalb andere Wasserstoff-Brücken ausbilden (z.B. wurde die Resonanz in der Literatur mit Wassermolekülen an der Oberfläche, wie "dangling-D"- [Men02a] oder "dangling-O"-Spezies [Del97] in Verbindung gebracht).

Wie in Abschnitt 2.4 diskutiert, sind die Amplituden A_q der Schwingungsresonanzen proportional zur Anzahl der zum SFG-Signal der jeweiligen Resonanz beitragenden Moleküle (vgl. Gl. (2.29) und (2.31)). Abb. 6.17 zeigt deshalb die Bedeckungsabhängigkeit der Amplituden der drei gefundenen Schwingungsresonanzen, wie sie sich aus den in Abb. 6.15 dargestellten Anpassungen von Gl. (2.33) an die SFG-Rohdaten ergeben. Zunächst wird deutlich (wie bereits in Abb. 6.13), dass mit steigender Bedeckung bis zu $\theta=1\text{ BL}$ keine freie OD-Spezies vorliegt ($A_{\nu_{d-D}}(\theta\leq 1)=0$), diese dann aber für Bedeckung $>1\text{ BL}$ zunehmend auftritt und schließlich $A_{\nu_{d-D}}$ für $\gtrsim 4\text{ BL}$ einen Sättigungswert erreicht. Anders hingegen verhalten sich die beiden

¹³Über die gute Übereinstimmung mit theoretischen Untersuchungen ([Men02a]; s. auch Tab. 6.1) hinaus wird dieses Argument unterstützt von der Tatsache, dass vor allem in den rein Grenzflächen-sensitiven SFG-Untersuchungen immer eine starke $\sim 2550\text{ cm}^{-1}$ Resonanz auftritt [Mir98, Kub02] und auch die beobachtete Amplitudenänderung bei Absorption von H_2O auf D_2O (s. Abschnitt 6.4.2) auf eine Oberflächen-Spezies deutet. Jedoch ausgehend von Studien an dickem "Volumen"-Eis scheinen auch andere Zuordnungen dieser Mode zu Kombinationen anderer Moden [Wha77] oder dem zweiten Oberton der Biegeschwingung [Buc99] möglich.

Abbildung 6.17: Oben: Bedeckungsabhängigkeit der Amplitude des nichtresonanten Beitrags $A_{NR}(\theta)$ (bereits in Abb. 6.11 dargestellt).

Unten: Bedeckungsabhängigkeit der Amplituden A_q der drei D_2O -Schwingungsresonanzen, wie sie sich aus den in Abb. 6.15 gezeigten Anpassungen ergeben. Die durchgezogenen Linien sollen lediglich das Auge führen; $A_{\nu_1, \nu'}$ sind zur besseren Übersicht vertikal um 2 Einheiten verschoben. (Die Modulationen der A_q -Datenpunkte im Bereich um ~ 1 BL ergeben sich zumindest teilweise aus Korrelationseffekten zwischen den Parametern bei der Anpassung an die Daten: Da in diesem Bereich starke Änderungen in der Amplitude $A_{NR}(\theta)$ vorliegen, führen schon leichte Abweichungen dieses Input-Parameters zu Schwankungen in den anderen Amplituden A_q .)



Amplituden der Wasserstoff-verbrückten Schwingungsmoden ν_1 und ν' als Funktion der Bedeckung, wobei A_{ν_1} und $A_{\nu'}$ aber näherungsweise einer ähnlichen Bedeckungsabhängigkeit folgen und bei ~ 4 BL ebenfalls einen Sättigungswert erreichen (s. Abb. 6.17).

Abb. 6.18 zeigt die übrigen mit der Bedeckung variierenden Resonanzparameter, die sich durch die in Abb. 6.15 dargestellten Anpassungen von Gl. (2.33) an die SFG-Rohdaten ergeben. Die Variation in der Position der freien OD-Schwingung mit sinkender Bedeckung fällt mit wenigen Wellenzahlen sehr gering aus, demgegenüber sinkt die Breite $\Gamma_{\nu_{d-D}}$ von 4 BL bis zum Verschwinden der Resonanz bei 1 BL um $\sim 50\%$. Eine überaus starke Änderung in der Resonanzbreite zeigt sich auch für ν_1 mit einer Verbreiterung um $>30 \text{ cm}^{-1}$ zwischen ~ 4 und 1 BL, während die Breite der ν' -Resonanz gleichzeitig um nur $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ abnimmt.

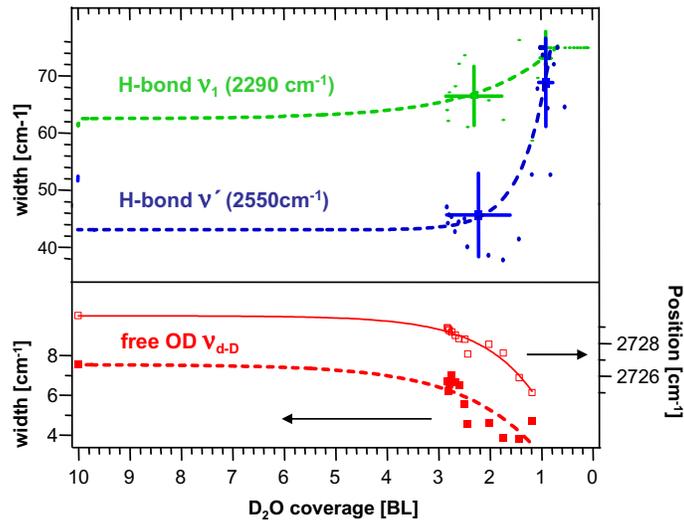


Abbildung 6.18: Bedeckungsabhängigkeit der Schwingungsresonanzbreiten für ν_1 , ν' und ν_{d-D} sowie der Position von ν_{d-D} (ν_1 und ν' liegen für alle Bedeckungen im Rahmen der Messgenauigkeit konstant bei 2290 bzw. 2550 cm^{-1}), wie sie den Anpassungen in Abb. 6.15 zugrunde liegen.

6.3 Diskussion und Interpretation der Daten im Hinblick auf die Struktur der Grenzflächen von $D_2O/Ru(001)$

Aus der Bedeckungsabhängigkeit der Amplitude A_q für alle drei Resonanzen (Abb. 6.17) ergibt sich zunächst eindeutig das maximal 4 BL D_2O einen gewissen nicht-zentrosymmetrischen Charakter (also eine effektive Protonenordnung oder Polarisierung) aufweisen, da, wie in Abschnitt 2.4 diskutiert, weitere Lagen genau dann nicht mehr zum SFG-Signal beitragen, wenn sie (wie Eis I_h oder I_c im Volumen) zentrosymmetrisch sind. Wichtig dabei ist, dass zur Erklärung dieser Beobachtung nur eine gewisse Protonenordnung über 4 BL D_2O -Eis erforderlich ist und nicht eine totale, wie sie z.B. in Eis XI vermutet wird (s. Abschnitt 3.2.2). Hingegen wurde für H_2O und D_2O auf $Pt(111)$ aus SFG-Experimenten eine sich über ~ 30 BL erstreckende, effektive Protonenordnung¹⁴ abgeleitet [Su 98, Kub02], was zu einer kontroversen Debatte über die Interpretation dieser Resultate als substratinduzierte absolute oder lediglich geringgradige Protonenordnung führte [Ied98, Whi99, Cow99]¹⁵.

Protonenordnung an den Grenzflächen Folgt man zunächst Überlegungen anhand der Eisregeln (s. Abschnitt 3.2.2), die praktisch keine Defekte in der Wasserstoff-Brückenstruktur in reinem Eis erlauben [Pet99], so sollte jede der in Abb. 3.18 diskutierten, möglichen Grenzflächenstrukturen beim Aufwachsen weiterer Lagen zu einer total protonengeordneten Struktur führen, welche weit in das aufgewachsene Volumen propagiert; praktisch also ein substratinduziertes Wachstum¹⁶ von Eis XI, wie es Abb. 6.19 schematisch darstellt. Damit einhergehen würde jedoch, neben einem SFG-Signal, dessen Amplitude mit der Anzahl protonengeordneter Schichten kontinuierlich wächst, eine zunehmende Gesamtpolarität des Eises sowie eine stetige Modifikation der Austrittsarbeit für die Substratelektronen. All dies wird jedoch nicht oder nur ansatzweise für einige wenige Bilagen beobachtet (s. z.B.

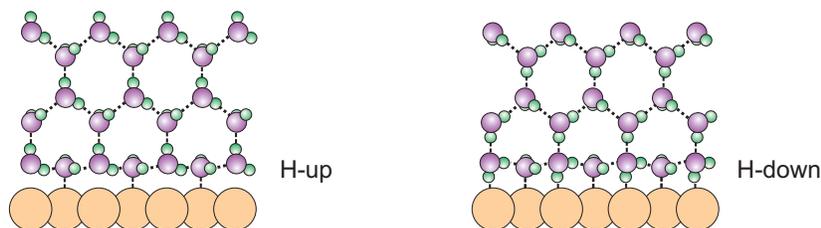


Abbildung 6.19: (Falsche) Modellvorstellung des substratinduzierten Wachstums von protonengeordnetem Eis. Links: Ausgehend von einer ersten "H-up" (oder genauso auch von einer klassischen, vertikal nichtkomprimierten) Bilage müsste sich nach mehreren BL Wachstum unter Einhaltung der Eisregeln eine UHV/Eis-Grenzfläche mit einem freien OD an jedem zweiten Molekül ergeben. Rechts: Ausgehend von einer "H-down" (oder halb-dissoziierten) Bilage müsste analog eine UHV/Eis-Grenzfläche ohne jegliche freie OD-Spezies entstehen.

¹⁴Anstatt von einer Protonenordnung wird teilweise auch von Ferro- oder Pyro-Elektrizität [Su 98] bzw. Polarisation des Eis [Whi99] gesprochen.

¹⁵Dabei scheint eine postulierte Protonenordnung von absolut nur $\sim 1\%$ [Ied98] durchaus plausibel.

¹⁶Umgekehrt betrachtet würde auch jede perfekt protonengeordnete UHV/Eis-Grenzfläche, wie sie in Abb. 6.19 dargestellt ist, aufgrund der Eisregeln eine langreichweitige Propagation perfekter Protonenordnung in das Volumen verlangen.

[Hel95b, Su 98, Ied98, Pet99, Whi99, Cow99, Kub02] oder eben die Sättigung von $A_q \forall q$ bereits bei ~ 4 BL in Abb. 6.17). Aus diesen Betrachtungen ergibt sich nur ein möglicher Schluss: Für die Wassermoleküle innerhalb einiger Bilagen von Eis–Grenzflächen gelten die Eisregeln nicht bzw. sind zum Teil verletzt [Cow99].

Abb. 6.20 zeigt Ergebnisse theoretischer Modellierungen, welche die postulierte Verletzung der Eisregeln in der Nähe von Grenzflächen für zwei Spezialfälle bestätigen. Sowohl Moleküldynamik–Modellierungen des "surface–pre–melting"–Effekts [Das95, Wet00, Wei01] knapp unterhalb des Gefrierpunktes an der Oberfläche eines Volumen–Eiskristalls (bei 265 K [Fur97], Abb. 6.20 links), als auch Modellierungen dünner Eisschichten auf Metalloberflächen (≤ 4 BL, Abb. 6.20 rechts) zeigen deutlich, wie die geordneten Wasserstoff–verbrückten Strukturen im Volumen bzw. an der Metalloberfläche innerhalb einiger weniger Bilagen "zerfallen" und sich jeweils eine relativ ungeordnete Eis–Oberfläche einstellt. Qualitativ lässt sich dies zumindest teilweise mit einer Minimierung der elektrostatischen Gesamtenergie begründen — anders formuliert: Viele freie OD–Spezies (wie in Abb. 6.19 links) sind energetisch äußerst ungünstig, die relativ ungeordneten Grenzflächen von Abb. 6.20 hingegen ergeben sich aus einer Maximierung der (Teil–)Absättigung durch Wasserstoff–Brückenbindungen. Dies wird durch weitere Modellrechnungen für Eis–Nanokristalle und entsprechende Experimente, welche einen Übergangsbereich zwischen kristallinem Kern und einer relativ ungeordneten Oberfläche von 2–3 BL ergeben, bestätigt [Del97, Dev97, Dev00].

In diesem Rahmen können nun auch die SFG–Ergebnisse eingeordnet werden: Die Sättigung der Amplituden $A_q \forall q$ bei ≥ 4 BL für $D_2O/Ru(001)$ impliziert, dass die nicht zentrosymmetrischen Bereiche an den beiden Grenzflächen des D_2O zusammen nur ~ 4 BL dick sind¹⁷, da das beobachtete SFG–Signal ja beiden Grenzflächen, UHV/ D_2O und $D_2O/Ru(001)$, entstammt. Hierzu kompatibel sind auch die Ergebnisse von Austrittsarbemessungen an $D_2O/Ru(001)$:

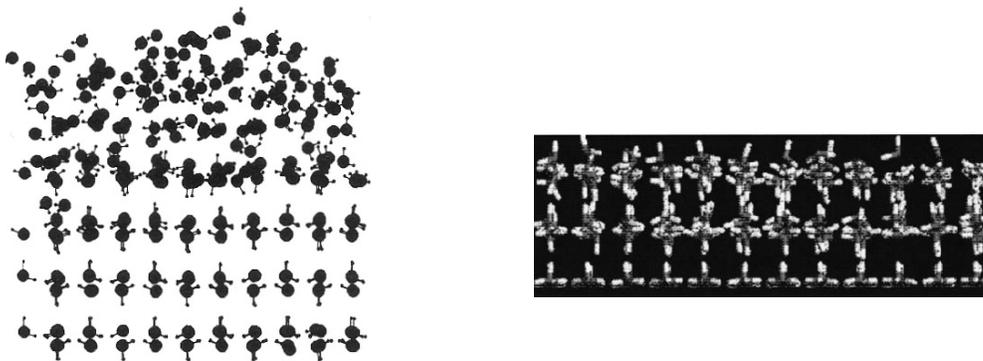


Abbildung 6.20: Theoretische Modellierungen der Grenzflächenstruktur von Eis. Links: (001)–Oberfläche eines Eis–Volumenkristalls bei 265 K; die Abb. wurde [Fur97] entnommen und leicht modifiziert. Rechts: Dünne Eisschicht (3 BL) auf einer Metalloberfläche (das Metall wurde nicht modelliert, sondern lediglich die Atompotionen der unteren Bilage auf diejenigen der "H–up" Bilage auf Ru(001) nach [Hel95b] fixiert; die Abb. wurde [Wit99] entnommen und leicht modifiziert).

¹⁷Im gleichen Dickenbereich liegt im Übrigen die für ≤ 5 BL beobachtete Desorptionsordnung von $n=0.2$ für H_2O von Ru(001), während diese für dickere Filme genau die erwartete nullte Ordnung ist [Liv99]. Diese Korrelation scheint sehr plausibel, da beide Effekte der Wechselwirkung der ersten Wasser–Bilagen mit dem Rutheniumsubstrat zugeschrieben werden [Liv99].

Diese zeigen eine geringe weitere Abnahme der Austrittsarbeit von $\lesssim 0.1$ eV über die bereits für 1 BL beobachteten ~ 1.3 eV mit der nächsten, auf die erste Bilage aufwachsenden Lage [Den03a, Gah03b], was sich als Manifestation der o.g., noch vorhandenen geringgradigen Protonenordnung für einige weitere Lagen deuten lässt (dabei wurden die neueren, hochqualitativen Austrittsarbeitsdaten aus Zwei-Photonen-Photoemissionsmessungen gewonnen, die in derselben Weise wie die SFG-Daten während einer langsamen Desorptionsrampe von einigen Bilagen $D_2O/Ru(001)$ ermittelt wurde [Gah03b]). Für Wasser auf $Pt(111)$ umfassen die in gewissem Maß protonengeordneten Regionen in der Summe ~ 30 BL, wobei die gegenüber $D_2O/Ru(001)$ größere Gitterfehlانpassung zwischen Metall und Eis (s. Tab. 3.3 und auch Abb. 3.13) anscheinend zu einer gewissen Protonenordnung (wahrscheinlich hervorgerufen durch die "Verzerrung" des Eisgitters) über ~ 26 Bilagen mehr als für $D_2O/Ru(001)$ führt, da die UHV/Eis-Grenzfläche ja für beide Systeme identisch ist.

Struktur der $D_2O/Ru(001)$ -Bilage Für die Struktur der ersten Bilage D_2O auf $Ru(001)$ (deren kontroverse Diskussion in Abschnitt 3.4 vorgestellt wurde) ergeben sich aus den SFG-Ergebnissen folgende direkte Implikationen:

- Das Verschwinden der freien OD-Spezies für eine Bedeckung ≤ 1 BL schließt jegliche Struktur mit ins Vakuum ragenden, nicht Wasserstoff-verbrückten D-Atomen aus, wie die in Abb. 3.18 gezeigten "Eis-ähnliche"- und "H-up"-Struktur. Dies scheint zunächst die DFT-Ergebnisse einer halb-dissoziierten Struktur zu bestätigen ([Fei02]; Abb. 3.17) und wurde von Feibelman in einer zweiten Publikation zu den Schwingungsfrequenzen der halb-dissoziierten Bilage auch entsprechend interpretiert [Fei03b].
- Die über die freien OD-Schwingungen hinausgehenden SFG-Daten für Wasserstoff-verbrückte Schwingungen werden über den gesamten untersuchten Bedeckungsbereich von 0.2–10 BL sehr gut von zwei Resonanzen bei 2290 und 2550 cm^{-1} beschrieben, wobei lediglich deren Amplituden und Resonanzbreiten bedeckungsabhängig sind (s. Abb. 6.17 und 6.18). Dies impliziert natürlich auch, dass das Schwingungsspektrum im Wasserstoff-verbrückten Bereich einer "dicken" Schicht aus mehreren Bilagen D_2O auf $Ru(001)$ die-

Tabelle 6.1: Schwingungsmoden von D_2O auf $Ru(001)$ und Vergleich mit Wasser/ $Pt(111)$

| Referenz | $\nu(OD)$ | $\nu_1(D_2O)$ | ν' | $\nu_{DOD\dots Me}$ | ν_{d-D} |
|---|-----------|---------------|-------------|--------------------------|-------------------|
| diese Arbeit, 0.2-10 BL $D_2O/Ru(001)$ | - | 2290 | 2550 | - | 2729 ^a |
| [Kub02] SFG an 140 BL $D_2O/Pt(111)$ ^b | - | 2300 | 2540 | - | - ^d |
| [Fei03b] DFT, halb-dissoziierte BL ^c | 2000 | - | 2590 | - | - |
| Intakte "H-up" BL | - | 2260 | ~ 2450 | - | 2706 |
| [Men02a] DFT ^d , Intakte "H-up" BL | - | ~ 2320 | ~ 2580 | - | ~ 2790 |
| Intakte "H-down" BL | - | ~ 2290 | ~ 2530 | ~ 2600 ^e | - |

^aTritt nur für >1 BL auf.

^bAbb. 4b in [Kub02]; die freie OD-Resonanz liegt unterhalb des Detektionslimits.

^cBerechnete Dipol-aktive Moden in der $3 \times 3 \sqrt{3}$ Einheitszelle von Abb. 3.17.

^dBerechnet für $H_2O/Pt(111)$ mit $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Einheitszelle; die Werte wurden auf D_2O unter Verwendung eines Isotopenfaktors von 1.35 umgerechnet (s. Abschnitt 3.2.1).

^eOH \cdots Pt-Schwingung der HOH \cdots Pt gebundenen Moleküle (Abb. 2 und Tab. II in [Men02a]).

selben charakteristischen Resonanzen wie das der ersten Bilage zeigt. Darüber hinaus stimmen die gemessenen Moden auch sehr gut mit den Ergebnissen anderer SFG–Untersuchungen von D_2O überein, z.B. für dicke Lagen (140 BL) $D_2O/Pt(111)$ [Kub02] (s. Tab. 6.1) oder $D_2O/Mica$ [Mir98].

Betrachtet man zunächst alleine die experimentellen Daten der 2290 cm^{-1} –Resonanz, so zeigt sich, dass die bei $\theta=1$ BL beobachtete FWHM von $\sim 150\text{ cm}^{-1}$ gut mit der typischerweise in SFG–Experimenten an intaktem, kristallinem Eis gefundenen übereinstimmt [Kub02, Wei02], sich also kein Hinweis auf qualitativ andere OD \cdots O–Wasserstoff–Brücken ergibt. Hingegen verlangen Feibelmans errechnete Schwingungsfrequenzen im Wasserstoff–Brückenbereich signifikante Unterschiede (Tab. 6.1; Abb. 7 in [Fei03b]): Für die halb–dissoziierte Bilage mit der in Abb. 3.17 gezeigten $3\times 3\sqrt{3}$ –Einheitszelle wird eine Wasserstoff–verbrückte Schwingungsmode bei $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ vorhergesagt, während die ν_1 –Mode komplett verschwunden sein sollte, dafür aber eine weitere Mode bei $\sim 2580\text{ cm}^{-1}$ erwartet wird. Dies steht in mehrfachem Widerspruch zu den experimentellen Daten:

- (i) Für keine Bedeckung wird eine Resonanz um $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ beobachtet, und
- (ii) auch für die Bilage zeigt sich dieselbe Resonanz bei 2290 cm^{-1} , wie sie für die UHV/Eis–Grenzfläche mit intakten Wassermolekülen charakteristisch ist¹⁸.

Die SFG–Daten der Bilage von D_2O auf $Ru(001)$ sind also eindeutig *nicht* mit der vorgeschlagenen halb–dissoziierten Geometrie kompatibel, wie schon allein auf Basis der thermischen Desorptionmessungen in Abschnitt 6.1 vermutet.

Was ist also die wirkliche Struktur der ersten Bilage von D_2O auf $Ru(001)$? Eine starke Randbedingung sind die LEED–Strukturdaten (s. Abschnitt 3.4.1), welche die O–Atompositionen mit einer $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ –Symmetrie vorgeben, dabei allerdings weitgehend insensitive zu den Wasserstoffatompositionen sind [Hel95b, Pui03]. Um die oben diskutierten SFG–Ergebnisse zu erfüllen, müssen die D–Atome in dem den LEED–Daten entsprechenden O–Gitter so angeordnet werden, dass Wasserstoff–Brückenbindungen zwischen intakten Wassermolekülen vorliegen,

¹⁸In der halb–dissoziierten Bilage besitzen die beiden verschiedenen Spezies D_2O und OD verschieden lange OD \cdots O–Wasserstoff–Brücken und verursachen so die beiden genannten Frequenzen von $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ und $\sim 2580\text{ cm}^{-1}$. Für die OD–Spezies liegen dabei deutlich längere ($\sim 2.9\text{ \AA}$) und für die D_2O –Spezies deutlich kürzere ($\sim 2.6\text{ \AA}$) OD \cdots O–Wasserstoff–Brücken vor als in einer rein molekularen $D_2O/Ru(001)$ –Schicht [Fei03b]. Je nach Wahl der Einheitszelle ändert sich die Länge und Verteilung der vorhandenen OD \cdots O–Wasserstoff–Brücken etwas und die beiden für die zwei verschiedenen Wasserstoff–verbrückten Spezies D_2O und OD charakteristischen O–O–Abstandsverteilungen lassen sich so "verschmieren", d.h. sie streuen um einen Schwerpunkt und nehmen nicht δ –funktionsartig jeweils nur einen diskreten Wert an wie in [Fei03b] (dies ist bereits im Vergleich der $3\times 3\sqrt{3}$ – und $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ –Einheitszelle in Tab. 6.1 erkennbar). Prinzipiell erhalten bleibt dabei jedoch, dass in einer halb–dissoziierten Struktur die zwei verschiedenen Spezies zwei verschieden lange OD \cdots O–Wasserstoff–Brücken und damit zwei verschiedene Schwingungsresonanzen aufweisen. Rechnet man die aus den SFG–Daten erhaltenen FWHM der ν_1 –Mode von $\sim 150\text{ cm}^{-1}$ über die Korrelation zwischen OD \cdots O–Frequenz und O–O–Abstand (s. Abb. 3.8) in eine Längenverteilung der OD \cdots O–Wasserstoff–Brücke um, so ergibt sich eine FWHM von nur $\sim 0.1\text{ \AA}$ der Verteilung der O–O–Abstände. Dieser Wert ist viel zu klein, um mit Feibelmans OD– und D_2O –Spezies in der halb–dissoziierten Schicht, welche eine Variation im O–O–Abstand von $\sim 0.3\text{--}0.4\text{ \AA}$ besitzt [Fei03a], kompatibel zu sein — unabhängig davon wie sehr man die diskrete Abstandsverteilung kleiner Einheitszellen "verschmiert". Die 2290 cm^{-1} –Resonanz entstammt also eindeutig intakten D_2O –Molekülen im Wasserstoff–verbrückten Eisgitter.

bei gleichzeitiger Erfüllung des Nichtauftretens von freien OD-Spezies. Die einzig verbleibende Möglichkeit hierfür ist eine "H-down"-artige Struktur (s. Abb. 3.18), in der jedes zweite Wassermolekül eine OD \cdots Ru-Bindung eingeht, die aber nicht notwendigerweise senkrecht zur Oberflächennormalen verlaufen muss. Eine "H-down"-Struktur sollte hingegen laut der DFT-Rechnungen die Oberfläche überhaupt nicht benetzen, sondern 3D-Cluster bilden [Fei02]¹⁹. Dabei sei darauf hingewiesen, dass die Einheitszelle inklusive der H-Atome höchstwahrscheinlich nicht die $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Symmetrie der O-Atome nach LEED aufweist (wie sie auch Abb. 3.18 zeigt), da dies noch zusätzlich eine laterale Protonenordnung implizieren würde. Höchstwahrscheinlich liegt im realen System eine wesentlich größere Einheitszelle vor — stark unterschiedliche Einheitszellen könnten eventuell einer der kritischen Punkt für die Diskrepanz zwischen DFT-Vorhersagen und den experimentellen Ergebnissen sein.

Für eine "H-down"-Struktur liegen explizit keine modellierten Schwingungsfrequenzen auf Ru(001) vor, allerdings sollten die Schwingungsfrequenzen der Wasserstoff-Brücken zwischen den Wassermolekülen sehr ähnlich zu denen der ebenfalls aus intakten Wassermolekülen aufgebauten "H-up"-Struktur auf Ru(001) [Fei03b] bzw. den "H-up"- und "H-down"-Bilagen auf Pt(111) [Men02a] sein (s. Tab. 6.1): Im Wasserstoff-verbrückten Bereich sagen alle Modellierungen eine $\nu_1(D_2O)$ -Schwingungsfrequenz um $\sim 2300\text{ cm}^{-1}$ voraus, in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen von 2290 cm^{-1} .

Allerdings ist noch zu klären, weshalb in den SFG-Messungen dann keine explizite OD \cdots Ru-Schwingung als direkter Beweis einer "H-down"-Struktur nachgewiesen wird. Die mögliche Ursache hierfür ergibt sich aus dem Vergleich mit Wasser auf Pt(111): Erst vor kurzem wurde eine "H-down"- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Struktur für $H_2O/Pt(111)$ aus der Analyse von Röntgenbeugungsexperimenten in Verbindung mit DFT-Rechnungen für 1 BL $H_2O/Pt(111)$ vorgeschlagen²⁰ [Oga02] und die Schwingungseigenschaften von sowohl der "H-down"- und auch einer möglichen "H-up"-Struktur modelliert [Men02a]. Rechnet man diese Ergebnisse auf D_2O um, so zeigt sich zunächst eine recht gute Übereinstimmung mit den für $D_2O/Ru(001)$ beobachteten Schwingungsresonanzen (s. Tab. 6.1), lediglich eine separate OD \cdots Metall-Mode fehlt für $D_2O/Ru(001)$. Allerdings ergeben die DFT-Rechnungen eine nur schwache OH \cdots Metall-Resonanz [Men02a], und außerdem ist von einer eventuell sehr breiten Resonanz, welche dann frequenzmäßig teilweise unter der für $D_2O/Ru(001)$ beobachteten $\nu'\sim 2550\text{ cm}^{-1}$ -Mode liegt, auszugehen. Die starke Änderung der Resonanzbreite der 2550 cm^{-1} -Schwingung beim Übergang von 1 BL zu ~ 2 BL von $\sim 50\%$ (Abb. 6.18) könnte ein Indiz dafür sein, dass die große Breite der Resonanz von $\sim 75\text{ cm}^{-1}$ bei 1 BL (teilweise) auf eine schwache, spektral breite OD \cdots Ru-Mode zurückzuführen ist, wobei dieses SFG-Signal in dickeren Schichten >1 BL dann von der schärferen Resonanz der UHV/Eis-Grenzfläche überlagert wird.

¹⁹Was aber auch die DFT-Vorhersage für z.B. Wasser auf Kupfer ist, wobei jedoch STM-Bilder klar zeigen, dass sich eine benetzende Lagen-Schichtstruktur ausbildet [Gah03b, Gah03a]. Dies alleine scheint in einem gewissen Rahmen bereits auf eine systematische Diskrepanz zwischen DFT-Ergebnissen und realem System hinzudeuten.

²⁰Diese Struktur hat allerdings nicht die experimentell für Wasser/Pt(111) beobachtete Einheitszelle [Gle97, Haq02, Fei03a], was auf die hier angestellten vergleichenden Betrachtungen allerdings keinen Einfluss hat.

6.4 Untersuchungen der molekularen Dynamik in nm–Eisfilmen durch Charakterisierung der freien OD–Schwingung

Die besondere Oberflächen–Sensitivität der Breitband–SFG–Methode erlaubt, die freie O–D–Schwingung als lokale Probe für die Charakteristika der UHV/Eis–Grenzfläche einzusetzen und so z.B. Änderungen in der Kristallisationsstruktur (Abschnitt 6.4.1) oder Diffusionskinetik des Eises (Abschnitt 6.4.2) direkt während des jeweiligen Prozesses zu verfolgen, was bisher nur über die indirekte Analyse von Desorptionsdaten möglich war (s. [Bro96b, Smi99, Ste99] und Ref. darin). Die Amplitude und Resonanzbreite der freien OD–Streckschwingung sind dabei die wesentlichen Indikatoren für den Zustand des Eises.

Die Untersuchungen wurden wie in Abschnitt 4.4.4 beschrieben durchgeführt, lediglich die Heizrate wurde mit 0.83 K/s (5 K/min) gegenüber den ansonsten meist verwendeten 0.05 K/s (3 K/min) leicht erhöht, um die Messzeit und damit die Verschmutzung des Adsorbates durch UHV–Restgas–Bestandteile für die lang andauernden Temperaturrampen über 20–200 K etwas zu verringern; alle sonstigen experimentellen Parameter blieben unverändert. Die typische Dicke der untersuchten Eisfilme liegt bei $\sim 4\text{--}5$ BL entsprechend 1.5–2 nm (s. Tab. 3.1).

6.4.1 Temperaturabhängigkeit der ASW–Morphologie

Wie in Abschnitt 3.2.2 diskutiert, ergibt die Adsorption von Wasser bei Temperaturen <140 K amorphes Eis, so genanntes ASW ("amorphous solid water"). Die genaue Struktur dieser amorphen Phase hängt dabei sehr stark von z.B. der Depositionstemperatur und Wachstumsrate ab, d.h. es gibt nicht genau eine ASW–Struktur, sondern die Phase umschreibt unendlich viele verschiedene amorphe Strukturen [Pet99, Kim01a, Kim01b], wobei die möglichen Umwandlungsprozesse innerhalb der ASW–Phase bis auf wenige makroskopische Eigenschaften, indirekt ermittelt über Desorptionmessungen relativer dicker Filme [Bro96b, Smi00], bisher kaum charakterisiert sind.

Abb. 6.21 zeigt eine Übersichtsdarstellung für die Entwicklung des SFG–Spektrums im Bereich um die freie OD–Streckschwingung als Funktion der Temperatur für 3.7 BL bei ~ 20 K dosiertem D_2O –ASW. Einzelne Spektren daraus sind für einige ausgewählte Temperaturen in Abb. 6.22 dargestellt. Auf den ersten Blick sind die SFG–Spektren der freien OD–Resonanz bei 2729 cm^{-1} einschließlich der (im untersuchten Frequenzfenster nur teilweise sichtbaren) Resonanz bei $\sim 2550\text{ cm}^{-1}$ für ASW sehr ähnlich denen, die in Abschnitt 6.2 für kristallines Eis gleicher Dicke diskutiert werden: Resonanzpositionen und -phasen sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch zu den in Tab. 6.1 gegebenen Werten. Auf den zweiten Blick erkennt man in den SFG–Einzelspektren in Abb. 6.22 eine Temperaturabhängigkeit der Resonanzamplituden und -breiten, welche für die freie OD–Resonanz in Abb. 6.23 genauer analysiert ist.

Im Rahmen der Messgenauigkeit nimmt die Resonanzbreite praktisch linear mit steigender Temperatur von ~ 8 auf knapp 7 cm^{-1} ab. Damit einhergehend vergrößert sich der Wert der Amplitude A_{OD} von ~ 5 auf knapp 7. Beide Werte erreichen einen Sättigungswert²¹ bei ~ 130 K. Über $\gtrsim 140$ K setzt die Desorption der D_2O –Multilag ein, wobei die freie OD–Schwingung dann wie bereits erläutert mit Erreichen einer Bedeckung von nur noch einer Bilage vollständig verschwindet.

²¹Die Sättigungswerte sind identisch zu denen für kristallines Eis der entsprechenden Dicke (s. Abb. 6.17 und 6.18).

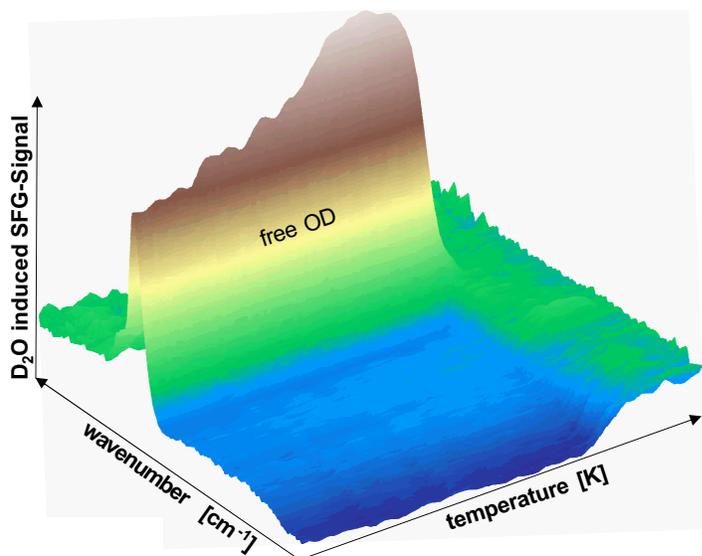


Abbildung 6.21: 3D-Übersichtsdarstellung der SFG-Spektren von ASW im Bereich um die freie OD-Streckschwingung aufgenommen als Funktion der Temperatur während einer konstanten Heizrampe von 20–200 K mit 5 K/min. Das zugehörige TPD ist in Abb. 6.23 gezeigt.

Wie lässt sich diese Entwicklung der Resonanzamplitude und –breite zwischen 20 K und dem Einsetzen der Desorption bei ≈ 140 K verstehen? Zunächst lässt sich die leichte Abnahme der Resonanzbreite so verstehen, dass die molekulare Rekonfiguration mit steigender Temperatur eine zunehmend "idealere" Koordination der ASW-Wassermoleküle ergibt, sich also die chemischen Umgebungen für die Moleküle, die ein ungebundenes OD besitzen, zunehmend angleichen, was in der beobachteten Reduktion der Resonanzbreite resultiert. Die kontinuierliche Zunahme der SFG-Amplitude kann dabei nur so interpretiert werden, dass das unter den experimentellen Bedingungen aufgewachsene ASW nicht sonderlich porös ist und schon beim

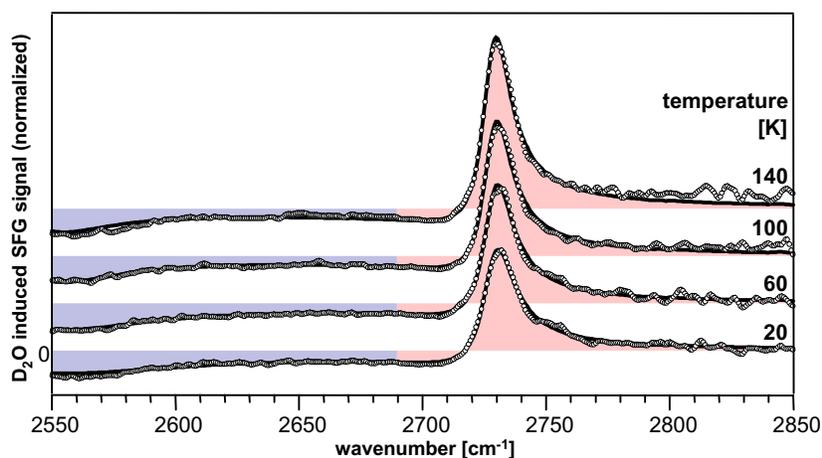


Abbildung 6.22: SFG-Spektren von ASW für einige repräsentative Temperaturen (die Daten entsprechen vertikalen Schnitten durch den in Abb. 6.21 dargestellten 3D-Datensatz). Man erkennt deutlich, dass außer einem Anwachsen der Amplituden bei gleichzeitiger Verkleinerung der Resonanzbreiten (was in ähnlichem Maße für beide Resonanzen erfolgt) keine Änderungen in den SFG-Spektren auftreten. Die SFG-Datensätze werden dabei durchweg sehr gut durch die Anpassung nach Gl. (2.33) mit den Resonanzwerten aus Tab. 6.1 beschrieben.

Aufwachsen relativ homogene 4 BL bildet²², sodass freie OD–Spezies praktisch ausschließlich an der Eis–Oberfläche vorkommen, da sonst ein Signaleinbruch die Zerstörung eventueller Poren widerspiegeln müsste (wie in der IR–Spektroskopie von hochporösen ASW beobachtet [Row91b, Zon97]). Einhergehend mit der Ausbildung einer besseren Koordination ist dann auch eine Zunahme der senkrechten Ausrichtung der freien OD–Spezies zu erwarten, was aufgrund der Oberflächen–Auswahlregel (s. Abschnitt 2.4) zu einer größeren SFG–Amplitude führt.

Aus dem in Abb. 6.23 gezeigten Verhalten der Amplitude wird deutlich, dass die molekulare Umordnung des ASW ein über praktisch die gesamte Temperaturrampe kontinuierlicher Prozess ist, wobei die nichtlineare Zunahme der Amplitude dem entspricht, was man für einen thermisch aktivierten Reorientierungsprozess erwarten würde. Durch den Vergleich der Resonanzamplitude und -breite aus Abb. 6.23 mit 6.18 wird ersichtlich²³, dass die Reorientierung der Moleküle in der ASW–Phase ausreicht, um für die ~ 4 BL D_2O durch das Heizen auf 140 K eine mit SFG–Spektroskopie nicht von kristallinem Eis unterscheidbare Struktur zu schaffen.

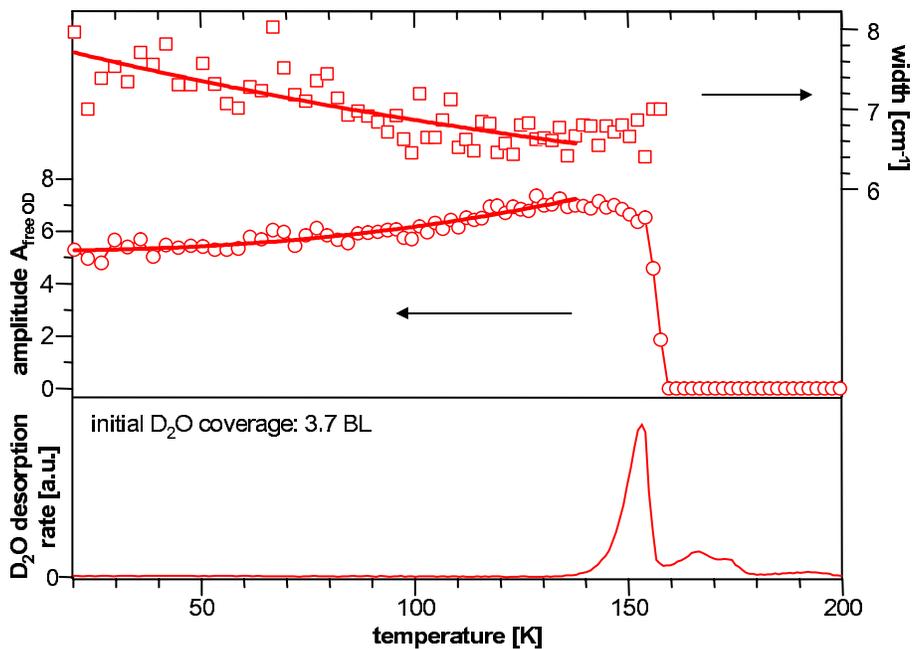


Abbildung 6.23: Analyse der freien OD–Strettschwingung von ASW und thermisches Desorptionsspektrum als Funktion der Temperatur, gewonnen aus Anpassung von Gl. (2.33) an die Rohdaten in Abb. 6.21. Die Amplitude der freien OD–Resonanz folgt einem exponentiellen Verhalten mit der Temperatur bis ~ 130 K, und ist nach Abschluss der Desorption der Wassermoleküle in den D_2O –Multilagern bei ~ 158 K verschwunden.

²²Dieser Schluss wird durch Messungen der Porosität über die TPD–Analyse der aufgenommenen N_2 –Menge in Abhängigkeit von den Wachstumsbedingungen des ASW bestätigt: Bei langsamem ($\lesssim 0.1$ BL/s) Wachstum von ASW–Filmen mit einer Dicke von typischerweise einigen zehn BL auf einem ~ 20 K Pt(111)–Substrat ergab sich, dass senkrecht zur Oberfläche dosiertes ASW nur eine vergleichsweise geringe Porosität aufweist [Ste99, Kim01a], was auch mit einem Modell für ballistische Adsorption simuliert werden konnte [Kim01b]. Diese Simulationen ergeben eine nur geringfügig kleinere Dichte für derart präpariertes ASW im Vergleich zu einer perfekten Eis–Struktur für die ersten Bilagen (Abb. 7 in [Kim01b]).

²³Die SFG–Spektroskopie ist ja, wie Abb. 6.18 zeigt, gerade auf zusammen ~ 4 BL an den beiden Grenzflächen sensitiv, also in dem hier vorgestellten Fall auf die gesamte Schichtdicke.

Für die in Abb. 6.21 und 6.22 noch teilweise detektierte ν' -Mode bei 2550 cm^{-1} ist ein sehr ähnliches Verhalten wie für die freie OD-Resonanz ersichtlich: Ein kontinuierliches Ansteigen der Resonanzamplitude bei leicht abnehmender Resonanzbreite.

6.4.2 Isotopendurchmischung in ~ 5 BL Amorphous Solid Water (ASW)

Um Einblick in die Diffusion in Eisfilmen auf der molekularen Skala zu bekommen, wurde ein "Sandwich-System" eines ASW- D_2O -Films von ~ 0.9 BL H_2O auf ~ 4.5 BL D_2O auf $Ru(001)$ bei ~ 20 K präpariert (s. Illustration in Abb. 6.26) und wiederum der Bereich um die freie OD-Schwingung als Funktion der Temperatur unter absolut identischen Bedingungen zu den im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Messungen SFG-spektroskopiert. Abb. 6.24 zeigt zunächst abermals die über der Temperaturrampe erhaltenen SFG-Rohdaten. Man erkennt das stark andersartige Verhalten gegenüber der identischen Messung an ~ 4 BL reinem D_2O -ASW in Abb. 6.21 auf den ersten Blick: Für Temperaturen unterhalb des Glasübergangs um $T_g \sim 110$ K zeigt sich praktisch keine Änderung im SFG-Spektrum, d.h. es findet keinerlei Diffusion statt²⁴. Erst für $T \gtrsim 110$ K ändern sich die Amplituden sowohl der freien OD-Resonanz als auch der noch teilweise detektierten ν' -Resonanz bei 2550 cm^{-1} drastisch. Die Tatsache, dass sich die Amplituden der ν' - und ν_{d-D} -Resonanz sehr ähnlich verhalten (wobei letztere ja ausschließlich an der Oberfläche lokalisiert ist), bestärkt das Argument, dass auch die ν' -Mode weitgehend von einer Oberflächenspezies ausgeht ("dangling-O"; s. Abschnitt 6.2.3).

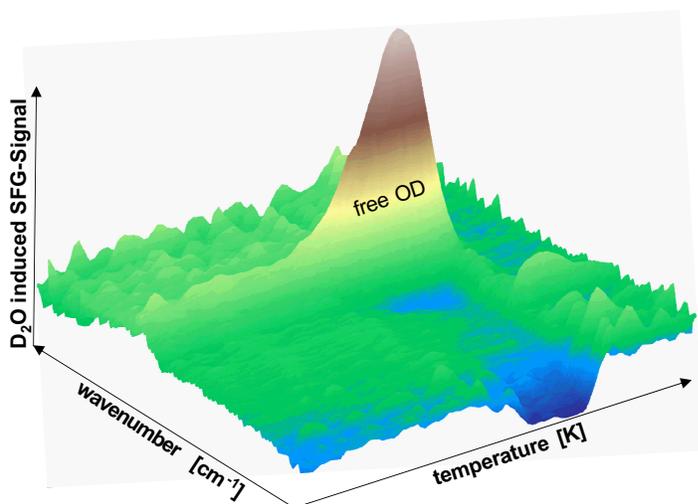


Abbildung 6.24: 3D-Übersichtsdarstellung der SFG-Spektren im Bereich um die freie OD-Streckschwingung des bei ~ 20 K dosierten ASW- $H_2O/D_2O/Ru(001)$ -"Sandwich"-Systems als Funktion der Temperatur. Das zugehörige TPD ist in Abb. 6.26 gezeigt; Heizrate: 5 K/min .

Dies wird in Abb. 6.25 noch deutlicher, welche die SFG-Spektren zusammen mit einer Anpassung nach Gl. (2.33) für einige ausgewählte Temperaturen darstellt. Die Resonanzamplitude und -breite als Funktion der Temperatur ist in Abb. 6.26 für die freie OD-Streckschwingung genauer analysiert. Zunächst ist erkennbar, dass die freie OD-Streckschwingung für das bei niedrigen Temperaturen unter den 0.9 BL "begrabene" D_2O ungefähr nur ein Viertel der für die reine UHV/ D_2O -Eis-Grenzfläche erwarteten Amplitude besitzt und zudem noch eine äußerst große Resonanzbreite von $\sim 20\text{ cm}^{-1}$ aufweist. Mit steigender Temperatur ändert sich die Amplitude

²⁴Womit sich auch bestätigt, dass die Temperaturabhängigkeit der freien OD-Resonanz im vorangegangenen Abschnitt ihre Ursache nicht in diffusiven Prozessen hat.

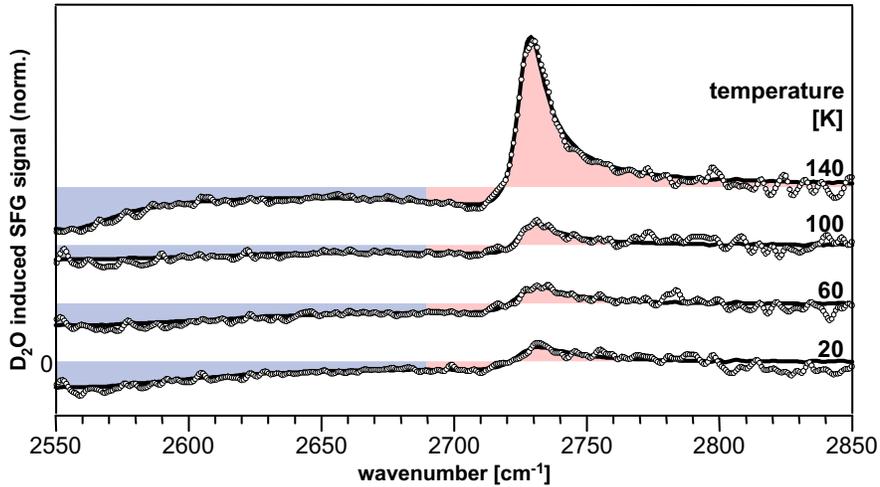


Abbildung 6.25: SFG–Spektren des ASW–H₂O/D₂O/Ru(001)–"Sandwich"–Systems bei einigen repräsentativen Temperaturen (die Daten entsprechen vertikalen Schnitten durch den in Abb. 6.21 dargestellten 3D–Datensatz). Zusammen mit Abb. 6.24 wird deutlich, dass sich bis $T \sim 110$ K kaum erkennbare Änderungen im SFG–Spektrum einstellen, dann aber für $T > T_g \sim 110$ K die Amplituden sowohl der freien OD–Streckschwingung als auch der ν' –Resonanz bei 2550 cm^{-1} stark ansteigen. Die SFG–Datensätze werden dabei durchweg sehr gut durch die Anpassung nach Gl. (2.33) mit den Resonanzwerten aus Tab. 6.1 beschrieben.

zunächst nicht, lediglich die Resonanzbreite nimmt immer mehr ab, bevor dann bei ~ 110 K eine starke Amplitudenzunahme der freien OD–Resonanz einsetzt. Die Resonanzamplitude und -breite für die freie OD–Spezies sättigt schließlich bei ~ 140 K, wobei die Amplitude $\sim 80\%$ derjenigen von >4 BL reinem D₂O–Eis entspricht. Mit der Desorption der D₂O–Multilagen verschwindet dann die freie OD–Schwingung wie bereits erläutert.

Bemerkenswert sind die während der Messung auf den verschiedenen Wasser–Isotopenmassen gemessenen TPD–Spektren: Nach dem Fragmentationsmuster von Wassermolekülen wird durch die Ionisation im verwendeten Massenspektrometer $\sim 25\text{--}28\%$ des Wassers dissoziiert (s. Abschnitt 4.4.1) und dann als Fragment (OH im Falle von H₂O und OD im Falle von D₂O) nachgewiesen. Darüber hinaus ist bekannt, dass die Protonendurchmischung diffusionslimitiert ist, d.h. nur für die diffusiv durchmischenden Bilagen liegt auch eine statistische Verteilung von H₂O, HOD und D₂O–Molekülen vor [Smi97c, Smi00]. Somit kann bei gleichzeitiger Desorption von H₂O, HOD (aufgrund der Protonendurchmischung) und D₂O vom $m=17$ amu–Signal, welches lediglich von OH–Fragmenten aus H₂O und HOD stammt, auf den maximalen Anteil von H₂O am $m=18$ amu–Signal zurückgerechnet werden (gestrichelte Linie in Abb. 6.26); diese Betrachtung vernachlässigt den Beitrag von Fragmenten des durch Protonendurchmischung entstehenden HOD und ist somit eine obere Schranke für den H₂O–Anteil. Diese obere Schranke erlaubt aber den Schluss, dass sich das $m=18$ amu–Signal für das Bilagen–Desorptionsmaximum um ~ 165 K im Rahmen der Messgenauigkeit vollständig auf Fragmentation des D₂O ($m=20$ amu) zurückführen lässt, da die Fläche zwischen der durchgezogenen und gestrichelten Kurve für $m=18$ amu wiederum in der Größenordnung der Fragmentation von ungefähr einem Viertel des $m=20$ amu–TPD–Signals liegt. Somit ergibt sich aus dem TPD *keine* Durchmischung der untersten D₂O–Bilage mit H₂O–Molekülen, während sich alle darüber liegenden Lagen vollständig statistisch mit den beiden Wasser–Isotopen

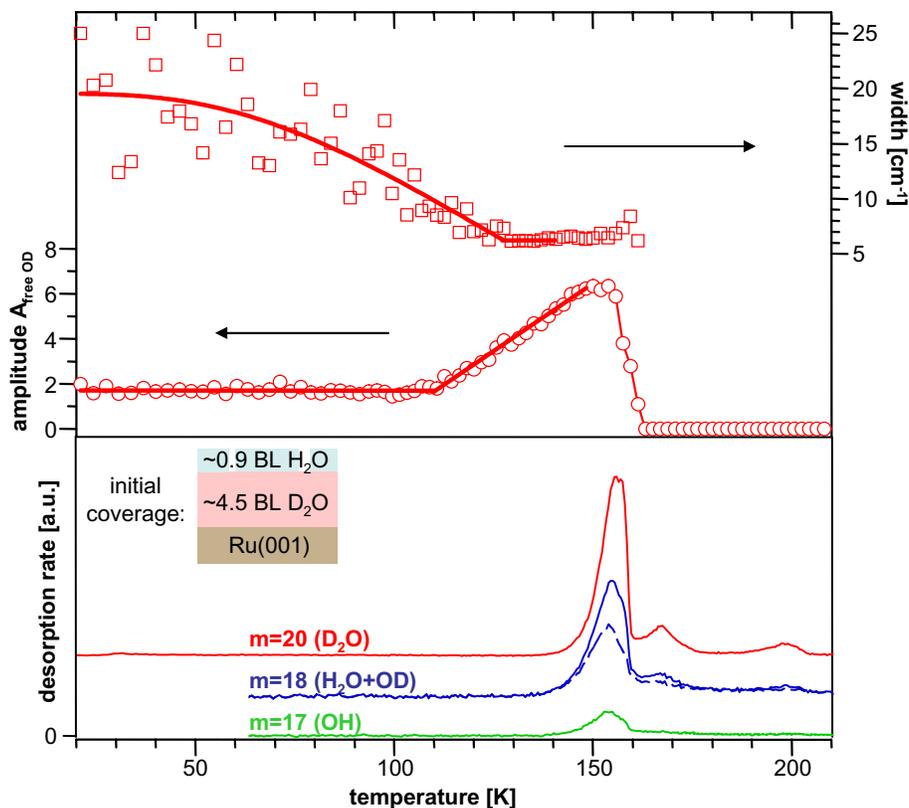


Abbildung 6.26: Analyse der freien OD-Streckschwingung des ASW- $H_2O/D_2O/Ru(001)$ -”Sandwich“-Systems und thermisches Desorptionsspektrum als Funktion der Temperatur, gewonnen aus Anpassung von Gl. (2.33) an die Rohdaten in Abb. 6.21. Die Amplitude der freien OD-Streckschwingung wächst zunächst stetig mit der Temperatur, sättigt dann bei ~ 130 K und ist nach Abschluss der Multilagen-Desorption der Wassermoleküle bei ~ 158 K verschwunden. Die simultan für die Massen $m=17$, 18 und 20 amu aufgenommenen TPD-Spektren zeigen den Durchmischungsgrad für die jeweilige Bedeckung (gestrichelte Kurve: Aus dem $m=17$ amu nach dem Fragmentations-Muster von $\sim 26\%$ errechneter Beitrag von H_2O zum $m=18$ amu-Signal; s. Text).

durchmischen. Die vollständige Durchmischung von dann 3.4 BL D_2O mit 0.9 BL H_2O ergibt ein Verhältnis $D_2O:H_2O \approx 80:20$, womit der o.g. Sättigungswert der freien OD-Amplitude mit $\sim 80\%$ desjenigen einer gleich dicken, reinen D_2O -Struktur sehr gut in Einklang steht.

6.4.3 Diffusivität der Nanometer-Eisfilme

Was für Implikationen lassen nun sich für die Struktur und Diffusivität von ASW als Funktion der Temperatur aus den präsentierten Datensätzen ableiten? Zunächst bestätigen die Daten in Abb. 6.26, dass für $T < T_g \sim 110$ K keinerlei Diffusion stattfindet [Smi00], auch nicht auf molekularen Distanzen — das SFG-Signal der freien OD-Streckschwingung bleibt über die Zeit zwischen Präparation und Erreichen von $T \sim 110$ K während der Heizrampe über ~ 20 – 30 Min. konstant, unterdrückt durch einen ”Überzug” mit H_2O . Die ~ 0.9 BL H_2O bilden aufgrund der tiefen Adsorptionstemperatur sicherlich keine ideale Bilagen-Struktur aus, d.h. der Anteil mit H_2O überzogenem D_2O ist aufgrund von 3D-Cluster-Bildung $< 90\%$, womit die verbleibende

freie OD–Amplitude von $\sim 20\%$ des Wertes einer gleich dicken, reinen D_2O –Struktur plausibel wird. Während der Heizrampe zeigt sich bei tiefen Temperaturen eine Abnahme der Resonanzbreite, d.h. es findet eine gewisse molekulare Reorientierung statt, wodurch sich die chemischen Umgebungen der Moleküle angleichen.

Das Anwachsen der freien OD–Amplitude bei $T > T_g \sim 110$ K ist auf die diffusive Durchmischung der 0.9 BL mit 3.4 BL des D_2O zurückzuführen. Nach Gl. (2.29) ist die SFG–Amplitude direkt proportional zur Anzahl der Moleküle, also $A_{\nu_{d-D}}$ ein direktes Maß für den Anteil der D_2O –Moleküle an der UHV/Eis–Grenzschicht, da die freie OD–Schwingung nur an der Eis–Oberfläche lokalisiert sein kann. Aus der beobachteten Amplitude $A_{\nu_{d-D}}(T)$ kann mit einer einfachen Modellierung direkt auf die Diffusivität $D(T)$ im Eis zurückgerechnet werden, sehr viel direkter als dies durch die Analyse der TPD–Durchmischungs–Ausbeuten in z.B. [Smi99, Smi00] möglich ist. Hierzu wird die eindimensionale Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} c(x, t) = D(T) \cdot \frac{\partial^2}{(\partial x)^2} c(x, t) \quad (6.5)$$

mit einer Konzentration $c(x, t)$ und der Diffusionskonstanten (Diffusivität) D herangezogen. Bei thermischer Aktivierung der Diffusion sollte die Diffusivität durch einen Arrhenius–Ausdruck

$$D(T) = D_0 \cdot e^{-E_a/(RT)} \quad (6.6)$$

gegeben sein, mit D_0 und der Aktivierungsenergie E_a als zu bestimmende Parameter. Setzt man Gl. (6.6) in Gl. (6.5) ein und löst diese numerisch für die benutzte Heizrate, so ergibt sich für die beiden Parameter $D_0 = (1.61 \pm 1) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ und $E_a = 13 \pm 1 \text{ kJ/mol}$ die in Abb. 6.27 gezeigte, sehr gute Beschreibung der experimentellen Daten (die Fehler sind so angegeben, dass Werte an den Fehlergrenzen bereits wesentlich schlechtere Beschreibungen der experimentellen Daten liefern).

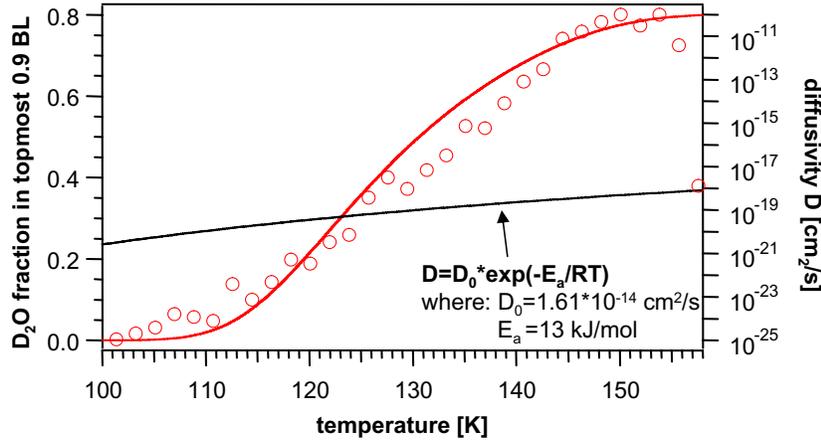


Abbildung 6.27: Modellierung der Diffusivität $D(T)$ in 4.4 BL ASW auf Ru(001) mit einem Arrhenius–Ansatz. Linke Achse: Die Punkte sind die experimentellen Daten aus Abb. 6.26, die durchgezogene Kurve die für Gl. (6.6) mit $D_0 = 1.61 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ und $E_a = 13 \text{ kJ/mol}$ erzielte Modellierung für den statistischen D_2O –Anteil in den obersten 0.9 BL; dabei ist die Diffusivität $D(T)$ explizit auf der rechten Achse aufgetragen.

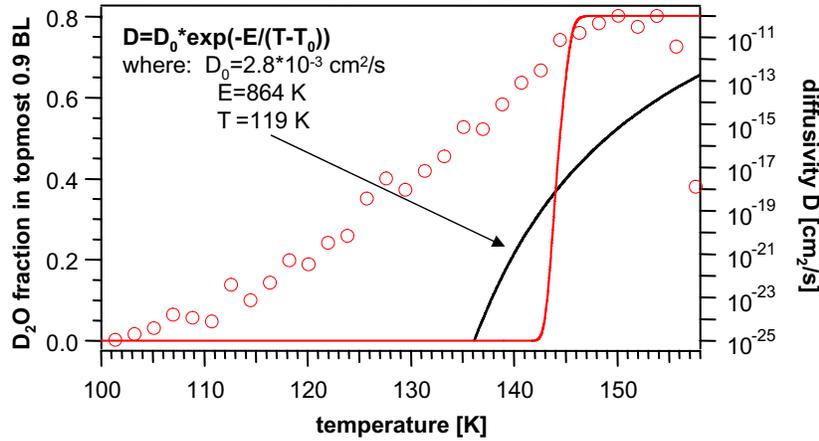


Abbildung 6.28: Modellierung der Diffusivität $D(T)$ von 4.4 BL ASW auf $Ru(001)$ mit einem VFT-Ansatz (s. auch Abb. 6.27). Linke Achse: Die durchgezogene Kurve ist die für Gl. (6.7) mit $D_0=2.8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, $E_a=864 \text{ K}$ und $T_0=119 \text{ K}$ [Smi00] erzielte Modellierung für den statistischen D_2O -Anteil in den obersten 0.9 BL; dabei ist die Diffusivität $D(T)$ explizit auf der rechten Achse aufgetragen.

Häufig gelingt die funktionale Beschreibung der Diffusivität in der Nähe eines Glaspunktes besser mit der empirischen Vogel-Fulcher-Tamann(VFT)-Gleichung [Dor92, Smi00]

$$D(T) = D_0 \cdot e^{-E/(T-T_0)}, \quad (6.7)$$

der die thermodynamische Theorie mit einem "echten Glaspunkt" T_0 zugrunde liegt [Dor92]. Zieht man jedoch für die Beschreibung der Diffusion in Gl. (6.7) diejenigen Parameter heran, die nach [Smi00] (teilweise) stark unterkühltes, flüssiges Wasser von 150–500 K beschreiben, so ergibt sich eine äußerst schlechte Übereinstimmung mit den Daten (s. Abb. 6.28). Grund hierfür ist die viel zu steile Temperaturabhängigkeit im VFT-Modell (vgl. die Diffusivitäten in Abb. 6.28 und 6.27), was im Modell dann zu einer Vorhersage vollständiger diffusiver Durchmischung innerhalb eines Bereichs von wenigen Kelvin führt.

Vergleicht man die aus den SFG-Daten für die ~ 5 BL Wasser auf $Ru(001)$ ermittelte Diffusivität mit der Literatur (s. Abb. 6.29), so zeigt sich, dass das beobachtete $D(T)$ auch stark von der Extrapolation nach der VFT-Beschreibung in diesem Bereich abweicht. Das gemessene $D(T)$ könnte aber durchaus zu einer Extrapolation der bisherigen Daten für kristallines Eis im Volumen passen.

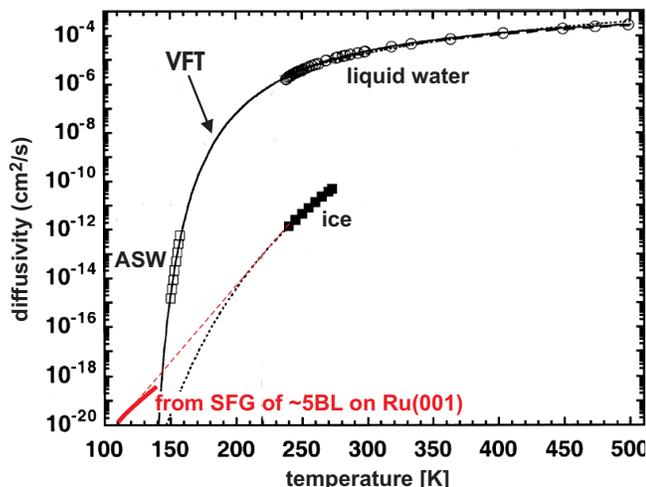
Welche Schlussfolgerungen lassen sich nun daraus ziehen? Vor allem ist die Diffusivität in ~ 5 BL ASW-Eis auf $Ru(001)$ deutlich abweichend von der in einigen 10–100 BL, wie sie in [Smi99, Smi00] untersucht wurde. Diese ersten Bilagen auf dem Ru -Substrat scheinen von der Diffusivität her vielmehr kristallinem Eis zu ähneln, d.h. auch, dass man eigentlich nicht von einem wirklichen Glaspunkt T_g sprechen kann. Das signifikant von ASW im Volumen abweichende Verhalten ist höchstwahrscheinlich auf den Substrateinfluss zurückzuführen²⁵, wobei

²⁵Wobei die hier vorgestellten Messungen lediglich die ersten mit der SFG-Methode an der freien OD-Resonanz ermittelten Resultate darstellen. Eine noch überzeugendere Basis für die gegebenen Argumente müsste sich aus SFG-Messungen der Diffusion in Abhängigkeit der Eisfilmdicke ergeben, die für mehrere 10–100 BL [Smi99, Smi00] reproduzieren sollten.

dies für die untersuchten ~ 5 BL sehr plausibel erscheint, da auch andere Untersuchungen für Filmdicken in diesem Bereich deutliche substratinduzierte Abweichungen vom Bulk–Verhalten beobachten, z.B. in dieser Arbeit der Nachweis einer gewissen Protonenordnung in den ersten $\lesssim 4$ BL (s. Abschnitt 6.3) oder die Abweichung der Desorption von einem Verhalten 0ter Ordnung für die ersten ≤ 5 BL in [Liv99].

Abbildung 6.29: Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Diffusivitätsmodelle.

Die ASW–Datenpunkte wurden über die Isotopendurchmischung im TPD ermittelt [Smi99, Smi00] (s. dort auch für die Referenzen der "liquid"- und "ice"-Datenpunkte). Die eingezeichnete VFT–Kurve ist dieselbe wie in Abb. 6.28, welche bei der Interpretation der ASW–Phase als stark unterkühlte flüssige Phase herangezogen wurde [Smi00]. Weiterhin zeigt sich der Unterschied in der Diffusivität von ~ 6 Größenordnungen zwischen ASW und der Extrapolation für kristallines Eis bei 150 K deutlich. Die aus den SFG–Daten gewonnenen Diffusivitäten (s. Abb. 6.27) könnten zur Extrapolation für kristallines Eis passen (gestrichelt); die Abb. wurde [Smi00] entnommen und modifiziert.



Letzten Endes bestätigen die Diffusivitätsmessungen den Substrateinfluss auf die ersten Lagen von Wasser auf der Ru(001)–Oberfläche: Zum einen offenbart sich der besondere Charakter und die höhere Bindungsenergie für die erste Wasser–Bilage auf Ru(001), da mit den darüber liegenden Schichten kein Austausch stattfindet, zum anderen zeigt sich ein darüber hinausgehender Substrateinfluss, der dem adsorbierten Wasser für zumindest ~ 4 weitere Bilagen eine deutlich vom Volumen abweichende Diffusivität aufprägt. Die hier vorgestellten Messungen sind lediglich erste zusätzliche Datensätze für ASW–Filme (oder allgemeiner nm–Wasserfilme) und stellen eine Basis für weitere Untersuchungen sowie entsprechende theoretische Modellierungen dar.

6.5 Zusammenfassung

Die in den vorangegangenen Unterkapiteln erläuterten experimentellen Daten für die ersten Wasserlagen auf $Ru(001)$ zeigen klar, dass die aus den DFT-Studien vorgeschlagene halb-dissoziierte Struktur der ersten Bilage D_2O auf $Ru(001)$ verworfen werden muss. Darüber hinaus ergeben sich aus den durchgeführten Untersuchungen vielfältige, sehr detaillierte Erkenntnisse über die Eigenschaften der Wasseradsorptionsstruktur.

Im Einzelnen resultiert aus den bedeckungsabhängigen SFG-Daten für $D_2O/Ru(001)$ in Abschnitt 6.2 ein Bild, nachdem Wasser (D_2O) auf $Ru(001)$

- (i) in der ersten Bilage keine freien, ins UHV ragenden OD-Spezies besitzt,
- (ii) aus intakten Wassermolekülen besteht, die für alle Schichtdicken sehr ähnliche Wasserstoff-Brückenbindungen an den Grenzflächen ausbilden, somit
- (iii) die überwiegende Struktur der ersten Bilage (im Rahmen der aus den LEED-Untersuchungen gut bekannten O-Atompositionen) nur eine "H-down"-ähnliche Struktur (höchstwahrscheinlich mit einer relativ großen Einheitszelle) sein kann, sowie
- (iv) das Substrat und die UHV/Eis-Grenzfläche zusammen einen gewissen Grad von Protonenordnung über in der Summe maximal $\lesssim 4$ Bilagen induzieren.

Diese alleine aus den SFG-Daten abgeleiteten Implikationen stimmen mit den Implikationen der TPD-Experimente aus Abschnitt 6.1 überein, welche ebenfalls keinen Hinweis auf eine halb-dissoziierte Bilagen-Adsorptionsstruktur ergeben, da

- (i) sich zum einen keinerlei Isotopendurchmischung in Koadsorbatsystemen der Wasser-Bilagenstruktur mit atomarem Wasserstoff (z.B. H_2O mit D oder D_2O mit H) findet, und zum anderen
- (ii) die unterschiedlichen Mengen von auf der Oberfläche zurückbleibendem H bzw. D nach der thermischen Desorption von H_2O bzw. D_2O auf die unterschiedlichen TPD-Spektren der beiden Isotope im Zusammenspiel mit einer Absenkung der Wasser-Dissoziationsbarriere in der Wasserstoff-verbrückten Bilagenstruktur zurückgeführt werden kann.

Alle diese Schlussfolgerungen sind auch, wie in Abschnitt 6.3 diskutiert, mit den vorliegenden Daten zur Austrittsarbeit kompatibel. Darüber hinaus gibt auch die Bedeckungsabhängigkeit der in Zwei-Photonen-Photoemissionsdaten aufgelösten elektronischen Zustände keinerlei Hinweise auf eine besondere (z.B. halb-dissoziierte) Bilagen-Struktur. Eine genauere Interpretation der Zwei-Photonen-Photoemissionsdaten sollte weitere Informationen über die Struktur und Vorgänge wie die Kristallisierung dünner Eisschichten auf $Ru(001)$ liefern können [Gah03b].

Weiterhin zeigen die Untersuchungen in Abschnitt 6.4, dass sich die freie OD-Streckschwingung prinzipiell als Charakteristikum z.B. zur Untersuchung der Kristallisierungs- und Diffusionsvorgänge in sehr dünnen Eisschichten eignet. Aus den Experimenten ergibt sich insbesondere, dass die Diffusivität in den ersten Eisschichten auf $Ru(001)$ für ASW praktisch nicht unterscheidbar von der für die kristalline Phase erwarteten ist — was im Widerspruch

zu dem VFT-Diffusivitäts-Modell für ASW und flüssiges Wasser steht. Auch hierbei scheint der Substrateinfluss entscheidend zu sein.

In diesem Kontext sollten viele weitere interessante Experimente möglich sein, insbesondere auch zeitaufgelöste, welche durch gezielte Infrarot-Voranregung einzelner Schwingungen (erreichbar durch Anregung von Eis-Isotopengemischen, sodass z.B. nur OD \cdots O-Wasserstoff-Brücken angeregt werden, nicht aber OH \cdots O) die transiente Schwingungs-Relaxationsdynamik oder auch die Wasser-Desorptionsdynamik anhand der transienten Änderungen der freien OD-Streckschwingungen analysieren.

