

3 Grundlagen der Adsorptionssysteme

Dieses Kapitel führt in den aktuellen Forschungsstand zu den im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Adsorptionssystemen ein. Im Falle von Wasserstoff auf Ru(001) existiert eine relativ detaillierte, gesicherte Vorstellung der Adsorbateigenschaften, welche in Abschnitt 3.1 zusammen mit den Effekten der Adsorbat–Adsorbat–Wechselwirkung vorgestellt wird.

Hingegen ist für das System Wasser auf Ru(001) — bzw. allgemeiner für Wasser auf Metalloberflächen — noch keine Vorstellung etabliert, die alle vorliegenden experimentellen Ergebnisse durchgängig erklären kann. Aus diesem Grund werden in Abschnitt 3.2 zunächst einige allgemeine Erkenntnisse über Eis im Volumen vorgestellt, bevor dann Abschnitt 3.3 in die Vorstellung der Struktur von Eis auf Oberflächen einführt. Schließlich stellt dann Abschnitt 3.4 detailliert die kontroverse Diskussion der möglichen Adsorptionsstrukturen anhand des Prototyp-Systems Wasser auf Ru(001) vor.

3.1 Wasserstoff auf Ru(001)

Wasserstoff ist das einfachste Molekül überhaupt, bestehend aus jeweils zwei Protonen und Elektronen (für H₂; das D₂-Isotop besitzt zusätzlich 2 Neutronen). Das freie Wasserstoffmolekül besitzt eine Bindungsenergie von 4.48 eV für H₂¹, bei einem H–H-Bindungsabstand von nur 0.74 Å [Chr88]. Auf den Oberflächen der Übergangsmetalle chemisorbiert Wasserstoff typischerweise dissoziativ [Chr88], wobei meist keine Barriere im Adsorptionsprozess vorhanden ist, wie auch auf Ru(001) ([Shi80, Feu85]; s. Abb. 3.1). Auf der leeren Ru(001)-Oberfläche beträgt die Bindungsenergie für Wasserstoff ca. (4.48+1.24)/2=2.86 eV je Atom, die Adsorptionswärme bzw. Aktivierungsenergie für die rekombinative Wasserstoffdesorption ist dabei ~0.62 eV/Atom ([Feu85]; vgl. Lennard–Jones–Modell in Abb. 3.1).

Im Adsorptionsprozess von molekularem Wasserstoff auf Ru(001) legt sowohl die Abhängigkeit des Haftkoeffizienten als auch die Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Bedeckung zunächst eine Interpretation der Daten durch zwei verschiedene Spezies bzw. Bindungsplätze auf der Ru(001)-Oberfläche nahe [Feu85]: Der Haftkoeffizient sinkt ab einer Bedeckung $\theta \sim 0.5$ ML mit zunehmender Bedeckung stark ab, während die Austrittsarbeitsänderung in diesem Bedeckungsbereich sogar ihr Vorzeichen umkehrt. Jedoch zeigen LEED-Studien ("Low-Energy Electron Diffraction"; s.u.), dass diese Effekte *nicht* auf verschiedene Adsorptionsspezies zurückzuführen sind, sondern es sich vielmehr um eine Konsequenz der Adsorbat–Adsorbat–Wechselwirkung und ihrer Bedeckungsabhängigkeit handelt [Lin87b]. Eine volle Wasserstoff-

¹Für das D₂-Molekül beträgt die Bindungsenergie 4.55 eV. Der Unterschied in den Bindungsenergien zwischen den beiden Isotopen ist dabei auf die verschiedenen Nullpunktenergien zurückzuführen: Das schwere D₂-Molekül "sitzt" aufgrund der doppelten Masse um ~0.07 eV tiefer im Wasserstoffmolekülpotential. Dieser Unterschied der Moleküle ist im Weiteren aber nicht relevant, da die verschiedenen Nullpunktenergien (wie thermische Desorptionmessungen zeigen) keine nennenswerten Effekte in der Wasserstoffdesorption von Ru(001) verursachen (s. auch die Diskussion in Abschnitt 5.1.1).

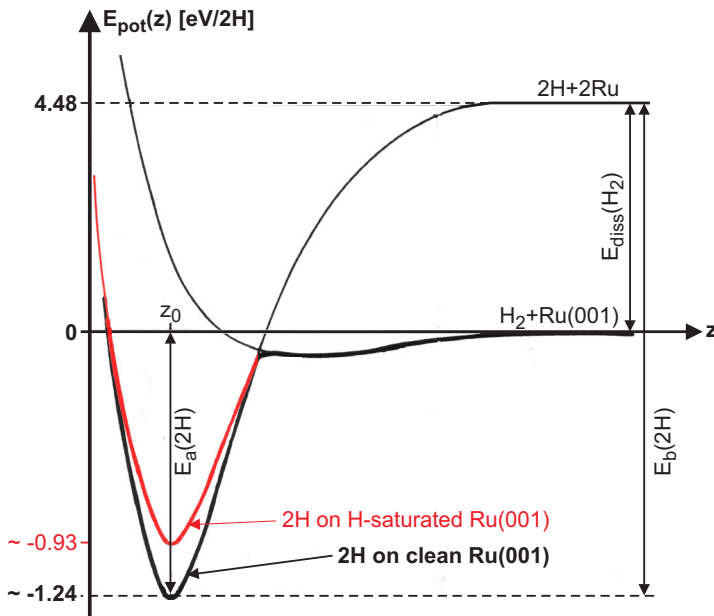


Abbildung 3.1: Lennard-Jones-Modell der Wasserstoffadsorption auf Ru(001) (mit Aktivierungsenergie der Desorption E_a , Dissoziationsenergie E_{diss} und Bindungsenergie E_b ; nach [Chr88]).

Gezeigt sind die beiden Potentiale für die $\text{H}_2/\text{Ru}(001)$ -Physisorption sowie die $2\times\text{H}/\text{Ru}(001)$ -Chemisorption als Funktion des Abstandes z senkrecht zur Oberfläche. Deren Superposition (dick gezeichnete Kurven) zeigt die spontane Dissoziation von H_2 auf Ru(001) auf der reinen (schwarz) bzw. auf der bereits fast vollständig mit H-Atomen bedeckten Oberfläche (rot); dabei wird die Abnahme der Bindungsenergie aufgrund der H-H-Wechselwirkung deutlich. Die angegebenen Energien gelten jeweils für 2 H-Atome bzw. H_2 .

Sättigungsbedeckung entspricht einer absoluten Bedeckung $\theta=1$ ML (Monolage), also 1 H-Atom pro Ru-Atom [Sun89]. Diese maximale Bedeckung² wird durch Dosierung von ~ 45 L (Langmuir; $1\text{ L}=1.33\cdot 10^{-6}$ mbar s) bei ~ 170 K erreicht [Feu85].

Aufgrund des kleinen Streuquerschnitts der Wasserstoffatome für Elektronen in den zu Strukturuntersuchungen an Adsorbaten prädestinierten LEED-Studien gestaltete sich eine genauere Charakterisierung der Adsorptionsstruktur zunächst schwierig. Erst nach einer Vielzahl von Arbeiten kristallisierte sich zunehmend heraus, dass die H-Atome, wie in Abb. 3.2 für die Sättigungsbedeckung gezeigt, bei allen Bedeckungen die dreifach koordinierten fcc-Lochplätze besetzen³ [Hof85, Lin87a, Lin87b, Sok91]. Theoretische Studien zeigen nur eine geringe energetische Präferenz von ~ 0.05 eV pro Atom für die fcc- gegenüber den hcp-Lochplätzen, weshalb einzelne Domänen mit H-Atomen in hcp-Lochplätzen nicht vollständig ausgeschlossen werden können [Cho87, Cho89, Fei94, Pul02]. Adsorbierter Wasserstoff auf Ru(001) verhält sich bei 170 K immer wie ein statistisches Gas auf den fcc-Bindungsplätzen ("lattice gas"), wie

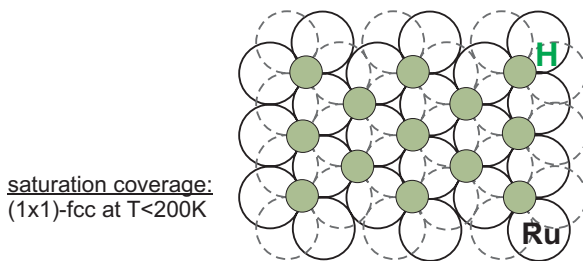


Abbildung 3.2: Adsorptionsstruktur der Wasserstoff-Sättigungsbedeckung auf Ru(001), wie sie bei Sättigung der Oberfläche mit molekularem Wasserstoff bei 170 K erhalten wird: (1x1)-fcc. Die durchgezogenen Ru-Atome sind in der obersten Schicht, die gestrichelten eine Schicht darunter.

²Nur durch Angebot von atomarem Wasserstoff sind Bedeckungen über eine Monolage hinaus möglich [Wei96].

³Bei der Adsorptionsplatzbestimmung für H/Ru(001) gab es eine kontroverse Diskussion über die mögliche Existenz von "subsurface"-Wasserstoff [Yat85a, Feu86, Ped87, Feu87, Cho87, Ped88]. Nach heutigem Kenntnisstand kann dieser unter den Bedingungen der vorliegenden Arbeit ausgeschlossen werden [Lin87a, Ped88].

LEED–Untersuchungen [Lin87b] und die zugehörigen Monte–Carlo–Studien zeigen [San93]. Es bilden sich also über alle Bedeckungen hinweg keinerlei geordnete Adsorbatstrukturen oder Inseln aus⁴. Genauere Informationen über das Verhalten der Bindungsenergien bzw. die Bedeutung von Adsorbat–Adsorbat–Wechselwirkungen in der Wasserstoffbedeckung der Ru(001)–Oberfläche lassen sich aus thermischen Desorptionsspektren des Wasserstoffs, wie sie Abb. 3.3 zeigt, erhalten. Auf den ersten Blick wird deutlich, dass in Übereinstimmung mit den früheren Literaturdaten [Shi80, Feu85] scheinbar zwei verschiedenartige Desorptionsspezies auftreten: Mit zunehmender Anfangsbedeckung zunächst das erste Maximum bei ~ 375 K sowie für größere Bedeckungen ($\theta \geq 0.5$ ML) dann eine Verschiebung hin zu einem zweiten Desorptionsmaximum bei ~ 320 K (jeweils bezogen auf die Feulner–Cup–QMS Daten in Abb. 3.3 rechts). Prinzipiell scheint dieses Verhalten mit einem Desorptionsprozess zweiter Ordnung in Einklang zu stehen, die genaue Analyse solcher und weitergehender Desorptionsdaten zeigt jedoch, dass der Desorptionsprozess nicht von fester Ordnung ist, d.h. die Desorptionsordnung als Funktion der Bedeckung variiert [Feu85].

Eine sorgfältige Auswertung umfangreicher thermischer Desorptionsdaten [Feu85] zeigt eine Bedeckungsabhängigkeit der Aktivierungsenergie der thermischen Wasserstoffdesorption von Ru(001), welche bei niedrigen Bedeckungen ($\theta_{\text{rel}}=0$) zunächst ~ 0.62 eV/Atom beträgt und mit zunehmender Bedeckung ungefähr linear bis auf ~ 0.47 eV ($\theta_{\text{rel}}=1$) pro H–Atom absinkt (dies ist in Abb. 3.1 als rote Potentialkurve illustriert). Der präexponentielle Faktor k_0 liegt dabei bei formaler Annahme eines Desorptionsprozesses erster Ordnung im Bereich von $k_0=1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ [Feu85]. Wie oben bereits erwähnt, sind die TPD–Daten *nicht* als zwei verschiedene, ineinander übergehende Adsorptionszustände von chemisorbiertem Wasserstoff zu deuten, sondern die Bedeckungsabhängigkeit ist alleine einer lateralen Adsorbatwechselwirkung, vermittelt über die

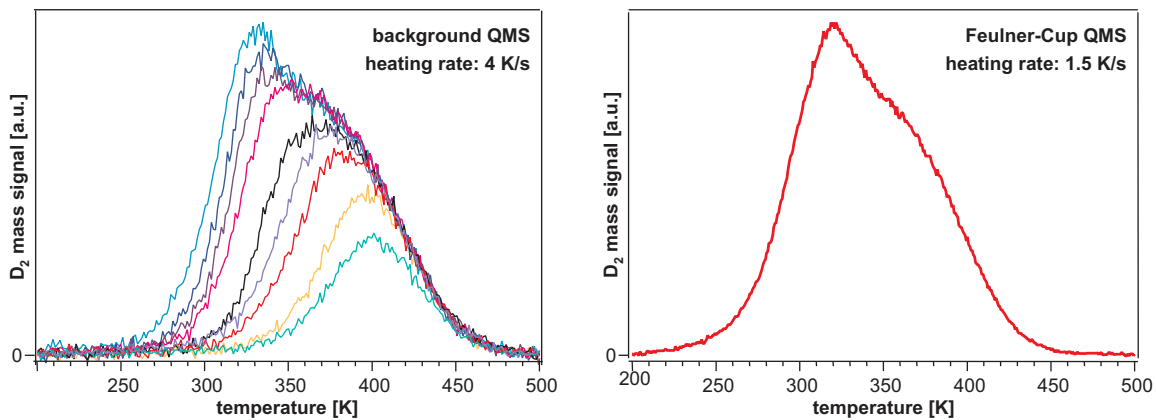


Abbildung 3.3: Rohdaten der thermischen Desorptionsspektren von Wasserstoff auf Ru(001). Links: Bedeckungsserie aufgenommen mit dem Hintergrund–Druck–QMS. Rechts: Zum Vergleich das TPD–Spektrum der Wasserstoff–gesättigten Oberfläche (Bedeckung $\theta=1$ ML), aufgenommen mit dem Feulner–Cup–QMS, wobei man das trotz geringerer Heizrate wesentlich bessere Signal/Rausch–Verhältnis klar erkennt (s. auch Abschnitt 4.1.3). Alle Daten wurden für die Adsorption von molekularem D₂ bei 170 K erhalten und sind für das H–Isotop identisch (s. Abschnitt 5.1.1; auf eine genaue TPD–Analyse wird verzichtet, s. dafür [Feu85]).

⁴Lediglich bei Temperaturen deutlich unter 100 K sind bei bestimmten Bedeckungen andere wohlgeordnete Adsorptionsstrukturen nachweisbar [Lin87b, Sok91, Hel92]. Dies spielt jedoch im Weiteren keine Rolle, da sämtliche Untersuchungen der vorliegenden Arbeit bei einer Proben temperatur von 170 K vorgenommen werden.

Bindungsverhältnisse zwischen Wasserstoff und Rutheniumsubstrat, zuzuschreiben ([Lin87b]; s. Abschnitt 3.1.1 bzw. vgl. auch Abb. 3.3 und Abb. 5.4).

Zur Betrachtung der H₂-Bildung von einer Oberfläche wird i.Allg. von einer abstrakten Reaktionskoordinate ausgegangen, da die einzelnen Elementarschritte zunächst nicht auflösbar sind. Vergleicht man aber den H-H-Abstand im H₂-Molekül von 0.74 Å mit der Ru-Gitterkonstante von 2.71 Å (s. Tab. 3.1), so ist im Hinblick auf die mikroskopische Reaktionskoordinate klar, dass zunächst eine Translation eines oder beider Wasserstoffmoleküle nötig ist, um sie von ihren fcc-Bindungsplätzen in ein Regime der direkten Orbitalwechselwirkung zu bringen. Es ist naheliegend, dass diese Translation über die starke Anregung der frustrierten Translation von H parallel zur Oberfläche geschieht, für welche mittels EELS ("Electron Energy Loss Spectroscopy") bei Wasserstoffsättigungsbedeckung zwei Moden bei 725 cm⁻¹ und 821 cm⁻¹ entsprechend Periodendauern von 46 fs bzw. 41 fs gefunden wurden [Shi94]. Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen zeigen, dass diese Translation höchstwahrscheinlich entlang der Brückenplätze ("Gräben") zwischen zwei Ru-Substratatomten verläuft [Sei03]. Zur genaueren Analyse des Verlaufs der Reaktionskoordinate sind aber zusätzliche theoretische Untersuchungen nötig.

3.1.1 Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen auf Metalloberflächen

Sowohl die Stabilität von Adsorbaten auf Oberflächen als auch deren Reaktivität wird von Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen beeinflusst — wofür die Bedeckungsabhängigkeit der thermischen Desorptionsparameter der H₂-Rekombination aus dem vorhergehenden Abschnitt ein direktes Beispiel ist. Dementsprechend wurden große Anstrengungen unternommen, die Rolle der Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen in der heterogenen Katalyse aufzuklären, insbesondere im Hinblick auf ihre Bedeutung zur Beschleunigung ("Promotion") bzw. Verlangsamung ("Poisoning") von Reaktionsschritten [Chr91, Kin93, Ein96]. Die meisten der durchgeführten Studien konzentrieren sich dabei auf die Untersuchung von Dissoziationsreaktionen in Abhängigkeit eines Reaktions-beschleunigenden/-verlangsamenden Koadsorbats.

Ein typisches Beispiel für die Promotion einer Dissoziationsreaktion ist der in Abb. 3.4 gezeigte Effekt der Kalium-Präadsorption auf die N₂-Dissoziationsbarriere der Fe(100)-Oberfläche⁵ [Ert79]. Die höhere Reaktivität der K/Fe(100)-Oberfläche wird dabei qualitativ einer lokalen Änderung der elektronischen Zustände im Eisensubstrat aufgrund der Akkumulation negativer Ladung um ein adsorbiertes Kaliumatom zugeschrieben. Ähnlich Reaktions-beschleunigende bzw. -vergiftende Effekte wurden für etliche einfache Dissoziationsreaktionen bei Präadsorption von stark elektropositiven oder elektronegativen atomaren Adsorbaten (Alkali- bzw. O-, S-, Cl-Atome) auf Metalloberflächen gefunden [Kin93], wobei die H₂-Dissoziation aufgrund ihrer Einfachheit zum Prototyp-System für derartige Studien wurde (s. [Bir98] und Ref. darin).

Allgemein können die auftretenden Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen folgenden qualitativ unterschiedlichen Regimen zugeordnet werden [Kin93, Ein96, Bir98, Ham00]:

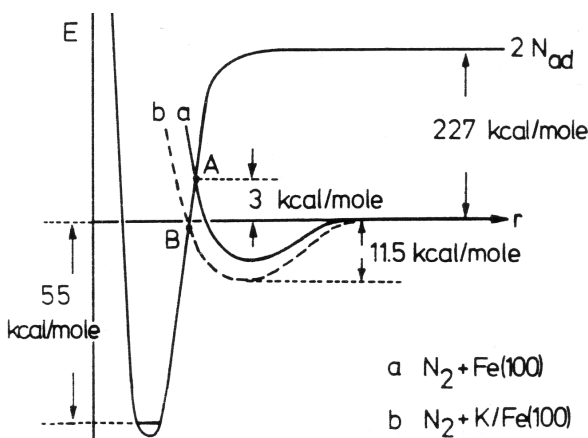
Direkte Wechselwirkungen treten bei einem Überlapp der Wellenfunktionen zwischen zwei direkt benachbarten Adsorbatatomen auf. Diese spielen jedoch nur für "große" Atome oder Moleküle eine Rolle, und können z.B. für die Wechselwirkungen zwischen H-Atomen in einer Adsorbatschicht auf Metalloberflächen vernachlässigt werden (da z.B. der H-H-Bindungsabstand im H₂-Molekül mit 0.74 Å deutlich unter der typischen Gitterkonstante

⁵Die N₂-Dissoziation an einer Katalysator-Oberfläche ist ein wichtiger Schritt in der Ammoniak-Synthese.

Abbildung 3.4: Modell der Reaktionsbeschleunigung ("Promotion") der N_2 -Dissoziation durch K auf Fe(100) anhand von Lennard-Jones-Potentialkurven.

Auf der reinen Fe(100)-Oberfläche (durchgezogene Kurve) physisorbiert das N_2 -Molekül nur schwach, der Kreuzungspunkt A zwischen molekularer und atomarer Potentialenergiefläche liegt relativ hoch. Durch K-Präadsorption wird die molekulare Physisorption stärker (gestrichelte Kurve), der Kreuzungspunkt B liegt entsprechend tiefer und die Aktivierungsenergie für die N_2 -Dissoziation verschwindet praktisch.

Die Abb. wurde aus [Ert79] reproduziert und leicht modifiziert.



von Metallen im Bereich von $\sim 2.5 \text{ \AA}$ liegt, was impliziert, dass der direkte Überlapp der H-Wellenfunktionen zweier Atome in benachbarten (1x1)-Bindungsplätzen einer Adsorbatschicht extrem klein ist; s. Abb. 3.5.)

Indirekte Wechselwirkungen zwischen den Adsorbaten drängen sich insbesondere wegen der beobachteten, meist relativ großen Reichweiten zur Erklärung der Promotions- bzw. Vergiftungseffekte auf (so vergiftet z.B. ein Kalium-Atom auf Pt(111) die H_2 -Dissoziation auf einer Fläche von bis zu 430 \AA^2 [Bro91]). Vonseiten der Theorie wurden verschiedene mögliche Modelle der Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen vermittelt über das Substrat vorgeschlagen, im Einzelnen sind dies [Bir98, Ham00]:

- **Elektrostatische Effekte:** Die Adsorption z.B. eines Promotors auf einer Metalloberfläche kann u.U. einen relativ großen elektrischen Dipol verursachen, mit dessen statischem elektrischen Feld das dissoziierende Molekül wechselwirkt (Dipol-Dipol-Kopplung). Dieser Effekt wurde u.a. für die Erklärung der N_2 -Dissoziationsrate in Abhängigkeit der Na-, Cs- bzw. S-Vorbedeckung einer Ru(001)-Oberfläche herangezogen [Bro98a, Bro98b].
- **Lokale Bandstrukturänderungen:** DFT-Rechnungen zeigen, dass atomare Adsorbate insbesondere die lokale Zustandsdichte einer Übergangsmetalloberfläche am Fermi-Niveau relativ stark und langreichweitig ändern können [Fei85, Fei89]. Allerdings scheint z.B. für die H_2 -Dissoziation die energetische Lage der d-Bänder



Abbildung 3.5: Qualitatives Bild der indirekten Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung. Die Wellenfunktionen der Elektronen im Potential zweier freier H-Atome besitzen keinen *direkten* Überlapp (links), bei gleichem Abstand auf einer Metalloberfläche kommt es dagegen zu einem indirekten, substratvermittelten Überlapp der Wellenfunktionen (nach [Gri67]).

relativ zu E_F von größerer Bedeutung zu sein [Ham95, Wil97].

- Änderungen der Besetzung von Oberflächenzuständen: Experimentelle Untersuchungen zeigen, dass die Lage elektronischer Oberflächenzustände mit der Barriere für Dissoziationsreaktionen zusammenhängen kann. Da atomare Adsorbate die delokalisierten Oberflächenzustände verschieben bzw. (de-)populieren können, ergibt sich so ein möglicher langreichweitiger Promotions-/Vergiftungsmechanismus [Ber95].
- Elastische Wechselwirkungen: Jede Adsorption führt zu (meist sehr kleinen) lokalen Verformungen der Oberfläche, was einen gewissen Einfluss auf Bindungen in der näheren Umgebung haben kann, aber relativ kurzreichweitig ist [Ham00].

Theoretische Studien zu den Promotions- oder Vergiftungseffekten für Dissoziationsreaktionen konzentrieren sich in der Regel auf sehr geringe Bedeckungen, d.h. in relativ kleinen Einheitszellen wird die Auswirkung eines Präadsorbates auf die Dissoziation eines einzelnen Moleküls bei sonst leerer Oberfläche betrachtet [Bir98, Ham00]. Dabei zeigen sich insbesondere die elektrostatischen Effekte und lokalen Bandstrukturänderungen als die relevantesten Wechselwirkungsmechanismen. Bei hohen Bedeckungen werden derartige Untersuchungen neben der größeren Komplexität dadurch erschwert, dass praktisch alle der o.g. Wechselwirkungsmechanismen mehr oder weniger eine Rolle spielen [Ham00].

Adsorbat–Adsorbat–Wechselwirkung in einer homogenen (Wasserstoff–)Adsorbatschicht

Für die Adsorbat–Adsorbat–Wechselwirkungen zwischen gleichen Atomen (also z.B. innerhalb einer homogenen Adsorbatschicht) gelten prinzipiell die gleichen Mechanismen wie zwischen den im vorigen Abschnitt zur Untersuchung von Promotions-/Vergiftungseffekten betrachteten, möglichst stark wechselwirkenden unterschiedlichen Atomen. Auf Übergangsmetalloberflächen beobachtet man häufig ein Verhalten wie für H/Ru(001) nach den TPD–Spektren in Abb. 3.3: Zunehmende Bedeckung geht einher mit einer immer schwächer werdenden Adsorbat–Substrat–Bindung. In vielen Fällen lässt sich dies auf ein qualitativ einfaches Bild zurückführen, wobei zunächst die Adsorption eines Adsorbatatoms die d–Zustände der umgebenden Substratatomenergie absenkt. Damit werden auch die bindenden und antibindenden Zustände des Adsorbat–Substrat–Komplexes abgesenkt, was dann zu einer größeren Besetzung des antibindenden Zustandes und damit schwächeren Adsorbat–Substrat–Bindung führt⁶ ([Ham95, Wil97, Ham00]; vgl. Abb. 2.5).

Die Adsorbat–Adsorbat–Wechselwirkungen in der Wasserstoff–Adsorbatschicht auf Ru(001) sind also aller Wahrscheinlichkeit nach in Änderungen der elektronischen Struktur des Substrates (Verschiebung der d–Zustände, s.o.) mit zunehmender Wasserstoff–Bedeckung begründet und führen letztlich über die somit bedeckungsabhängige Bindungsenergie zur Struktur des thermischen Desorptionsspektrums (s. Abb. 3.3). Dass hierbei gerade im Adsorbatsystem H/Ru(001) bedeckungsabhängig große Veränderungen stattfinden, zeigen insbesondere die schon erwähnten Messungen zur Austrittsenergieänderung: Bis zu einer Bedeckung von ~ 0.5 ML nimmt die Austrittsenergie mit zunehmender H–Bedeckung zu, darüber hinaus

⁶Derartige Adsorbat–Adsorbat–Wechselwirkungen können in bestimmten Systemen sogar von gleicher Größenordnung sein wie die Unterschiede in Adsorbat–Substrat–Bindungen aufgrund intrinsischer Inhomogenitäten der Oberfläche (also verschiedene Bindungsplätze z.B. auf Terrassen und an Stufen; [Ham97]).

sinkt diese dann mit weiter steigender Bedeckung ab [Feu85]. Da die Austrittsarbeitsänderung letztlich Änderungen der Ladungsverteilung an der Oberfläche reflektiert, bedeutet dies, dass bei höheren Bedeckungen adsorbierende H-Atome aufgrund der Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen deutlich andersartige Bindungen ausbilden als die zunächst auf einer praktisch leeren Ru(001)-Oberfläche adsorbierenden — der Bindungsplatz ist dabei jeweils identisch (s. Abb. 3.2), deshalb muss sich die elektronische Struktur signifikant ändern. Einen direkten experimentellen Hinweis auf derartige Effekte in den elektronischen Zuständen liefern Photoemissionsmessungen in Abhängigkeit von der H-Bedeckung, die auf der Ni(111)- und Pd(111)-Oberfläche einen H-induzierten Zustand und starke Änderungen im Bereich der d-Bänder zeigen, welche eine deutliche Abhängigkeit von der absoluten H-Bedeckung besitzen [Gre86].

Bisher wurden die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen ausschließlich statisch betrachtet, d.h. bei "eingefrorenen" Atompositionen. In Kapitel 5.2 werden später Untersuchungen vorgestellt, welche starke Indizien dafür liefern, dass Änderungen in der elektronischen Struktur aufgrund von Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen nicht zwingend statisch sind, sondern lokal von der Position/Auslenkung einzelner Adsorbatatome modifiziert werden, was dann zu den dort beobachteten "dynamischen Promotionseffekten" führt.

3.2 Wasser bzw. Eis bei Normaldrücken

Wasser⁷ in seinen drei Phasen — fest als Eis, flüssig als Wasser oder gasförmig als Dampf (s. Abb. 3.6) — bildet die Grundlage für sowohl den makroskopischen Charakter unseres Planeten als auch die mikroskopischen (bio-)chemischen Vorgänge, welche den uns bekannten Lebensformen überwiegend zugrunde liegen. In makroskopischen Dimensionen wird die globale Temperatur durch das Gleichgewicht zwischen Erwärmung durch Sonneneinstrahlung und Wärmeabstrahlung unseres Planeten bestimmt, wovon kritisch die Häufigkeitsverteilung zwischen den verschiedenen Wasser-Phasen als Flüssigkeit in den Ozeanen, Wasserdampf (Wolken) in der Atmosphäre sowie als Schnee/Eis an den Polkappen oder in Gletschern abhängt und dabei wiederum zu vielschichtigen Rückkopplungseffekten auf das Temperaturgleichgewicht führt. Mikroskopisch betrachtet hingegen ist Wasser eines der einfachsten Moleküle überhaupt, jedoch ergeben sich aus den Wasserstoff-Brückenbindungen im Wassermolekül-Ensemble all seine wichtigen komplexen Eigenschaften für biologische Systeme — als Beispiel sei hier nur darauf hingewiesen, dass sämtliche Vorgänge in Zellen letztlich in wässriger Lösung ablaufen.

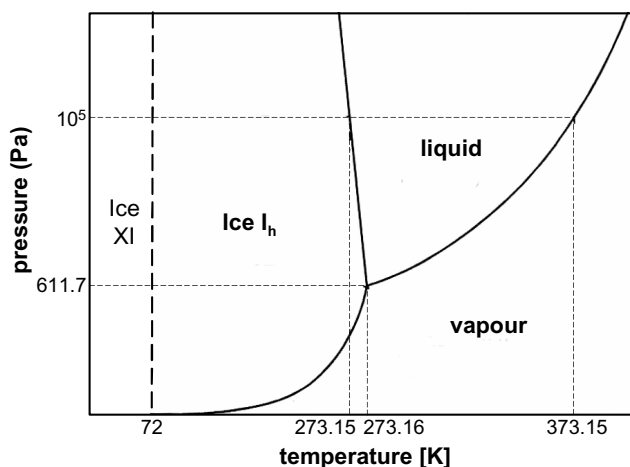


Abbildung 3.6: Phasendiagramm von Wasser bei nicht zu hohen Drücken (Skalierung nur schematisch).

Der Schmelzpunkt von Wasser unter Normalbedingungen (Atmosphärendruck $\sim 10^5$ Pa) liegt bei 273.15 K, der Tripelpunkt des Gleichgewichts der drei Phasen (zugleich Eichpunkt für die Kelvin-Temperaturskala) bei 273.16 K und 611.7 Pa. Die negative Steigung der Phasengrenze zwischen Eis und flüssigem Wasser ist eine Konsequenz der Tatsache, dass sich Wasser beim Frieren ausdehnt. Der Übergang zwischen Eis I_h und Eis XI findet in reinem Wasser nicht statt (s. Abschnitt 3.2.2).

Diese Relevanz beruht nicht alleine auf den Eigenschaften von Wasser im Volumen, insbesondere spielen bei einer Vielzahl von Prozessen vor allem die Grenzflächen des Wassers eine entscheidende Rolle. Dies reicht in unterschiedlichste wissenschaftliche Disziplinen, stellvertretend sei nur die fundamentale Bedeutung der Wasser-Oberflächen-Wechselwirkung auf makroskopischer Skala für interstellares Eis und in der Atmosphärenchemie [Pru97] oder auf mikroskopischer Ebene für die elektrochemische Doppelschicht, Korrosion und auch heterogene Katalyse genannt [Thi87, Hen02]. Seiner fundamentalen Bedeutung entsprechend ist Wasser seit jeher Gegenstand sehr intensiver experimenteller und theoretischer Untersuchungen; für eine umfassende Übersicht sei auf [Eis69, Fra82] verwiesen. Allerdings ist dabei unser Verständnis noch immer äußerst bruchstückhaft, da die scheinbar so einfache Wasserstoff-Brückenbindung im Molekül-Ensemble zu einer faszinierenden Komplexität an Phänomenen sowohl im Volumen als auch an Grenzflächen führt.

⁷Wenn von "Wasser" oder "Eis" die Rede ist, sind damit sowohl H_2O als auch D_2O gemeint, genauso steht "Wasserstoffatom", "Hydroxyl/OH-Gruppe" oder "H-Atom" immer stellvertretend für beide Wasserstoff-Isotope, solange nicht explizit Isotopie-Effekte diskutiert werden.

Eis sollte aufgrund der größeren strukturellen Ordnung im Vergleich zu flüssigem Wasser oder Dampf das deutlich einfachere zu verstehende System sein, da die Wassermoleküle in erster Näherung auf einem Kristallgitter regelmäßig angeordnet sind und somit mit einer gewissen Periodizität im Idealfall identische chemische Umgebungen besitzen. Aufgrund dieser Vereinfachung konzentriert sich eine Vielzahl der grundlegenden Forschungsanstrengungen auf die "Physik von Eis" [Pet99] und damit im Wesentlichen auf die so genannte "Eis I_h "-Phase, der relevanten Phase unter normalen Umgebungsbedingungen⁸, wie das Phasendiagramm in Abb. 3.6 zeigt. In diesem Kapitel wird aufbauend auf der Darstellung der Wasserstoff-Brückenbindung die Eis I_h -Phase mit ihren eng verwandten Phasen im Volumen sowie die daraus abgeleiteten Strukturen der beiden Grenzflächen Eis/Substrat und Eis/Vakuum diskutiert.

3.2.1 Das Wassermolekül und die Wasserstoff-Brückenbindung

Betrachtet man die insgesamt zehn Elektronen des Wassermoleküls (mit der Elektronenkonfiguration für O: $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$ und 2·H: $(1s)^1$), so lassen sich die den Bindungsverhältnissen zugrunde liegenden Molekülorbitale in einfachster Näherung aus folgender Betrachtung qualitativ verstehen: Die Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO — "linear combination of atomic orbitals") der $(2s)^2(2p)^4$ -Elektronen im O-Atom führt zunächst zu einer sp^3 -Hybridisierung der Elektronenwellenfunktionen mit tetraedrischer Symmetrie, wie in Abb. 3.7 links gezeigt. Von diesen vier sp^3 -Hybridorbitalen führen dann zwei zu σ -Bindungen mit den beiden H-Atomen H_A und H_B , während die beiden übrigen sp^3 -Hybridorbitale die so genannten "lone pairs" des Wassermoleküls bilden und mit je einem Elektronenpaar besetzt sind⁹.

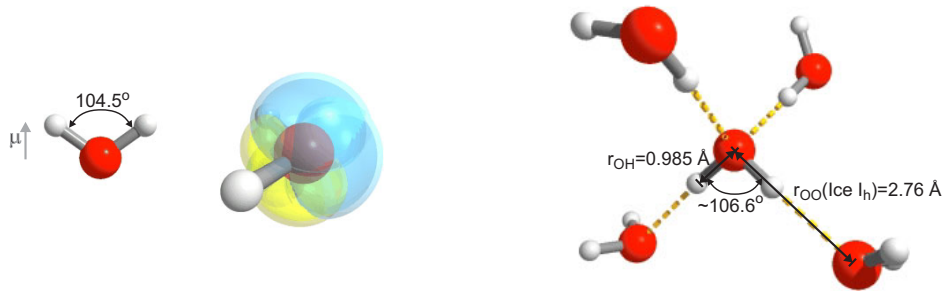


Abbildung 3.7: Links: Geometrie und Elektronenkonfiguration des isolierten Wassermoleküls mit einem Dipolmoment $\mu=1.85$ D (Debye, $1\text{ D}=1\cdot 10^{-18}$ esu cm= $3.336\cdot 10^{-30}$ C m) [Ben56, Eis69], sowie den jeweils zwei Regionen positiver Ladungsdichte (gelb; zu den H-Atomen hin) und negativer Ladungsdichte (blau; "lone pairs"). Rechts: Tetraedrische Koordination eines Wassermoleküls durch Wasserstoff-Brückenbindung in realem Eis I_h (s. Tab. 3.2). Die Abbildungen wurden [Lud01] entnommen und modifiziert.

⁸D.h. in erster Linie Drücke in der Größenordnung des Atmosphärendruckes oder darunter, denn auch innerhalb des festen, eisförmigen Zustandes offenbart sich Wasser als äußerst komplex: Es sind alleine 13 stabile kristalline Phasen von Eis bekannt, wobei sich das Gros nur bei immensen Drücken ($>2\cdot 10^6$ Pa) als immer dichter gepackte Strukturen einstellt [Pet99]; darüber hinaus existiert eine Vielzahl amorpher Strukturen. Das genaue Phasendiagramm von Eis ist noch immer Gegenstand der wissenschaftlichen Debatte [Klu02].

⁹Dieses Bild ist jedoch etwas vereinfacht: Bei genauerer Betrachtung liegt keine lehrbuchhafte sp^3 -Hybridisierung im strengen Sinne vor, sondern die bessere Beschreibung der Bindungsverhältnisse im Wassermolekül liefern Linearkombinationen der Atomorbitale höherer Ordnung; darauf soll hier jedoch nicht eingegangen werden, eine genauere Diskussion mit Verweisen auf die Originalarbeiten findet sich in [Fra82, Thi87, Hen02].

Die Wasserstoff-Brückenbindung ist eine spezielle Form der chemischen Bindung mit stark ionischem Charakter, welche auftritt, wenn ein Wasserstoffatom zwischen zwei stark elektronegativen Atomen wie Fluor, Sauerstoff oder Stickstoff liegt. Im Fall von Wasser bleibt das Wasserstoff-Atom kovalent an ein Sauerstoff-Atom gebunden und die Wassermoleküle bleiben intakt, sodass die sich ausbildende Wasserstoff-Brückenbindung meist durch $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ repräsentiert wird (s. Abb. 3.7 rechts). Die typische Bindungsstärke einer $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ Wasserstoff-Brückenbindung liegt dabei in der Größenordnung von ~ 20 kJ/mol, also ungefähr 0.2 eV pro Bindung [Fra82, Nov74], und damit zwischen der Bindungsstärke von kovalenten und Van der Waals-Bindungen. Das Molekül, das sein kovalent gebundenes H-Atom für die Wasserstoff-Brücke zur Verfügung stellt, wird allgemein "Proton Donor", das andere Molekül "Proton Akzeptor" genannt. Für Wasser übernehmen die beiden "lone pairs" am O-Atom die Proton-Akzeptor-Rolle. Da so jedes Wassermolekül mit seinen zwei H-Atomen und zwei "lone pairs" jeweils als Donor und Akzeptor für zwei Wasserstoff-Brückenbindungen agieren kann, ergibt sich aus der sp^3 -artigen Hybridisierung ein erstes Verständnis für die näherungsweise tetraedrische Koordination der O-Atome in Eis (s. Abb. 3.7 rechts).

Der Potentialverlauf einer Wasserstoff-Brückenbindung entspricht einem Doppelmuldenpotential, wie in Abb. 3.8 links für den allgemeinen Fall einer Wasserstoff-Brücke zwischen zwei Atomen A und B dargestellt [Nov74]. Die Wasserstoff-Brückenbindung zu Atom B verursacht dabei eine Verbreiterung des A-H-Potentials um dessen Minimum, sodass die Energieniveaus im Potential enger zusammenrücken. Für die Frequenz der A-H-Schwingung bedeutet dies eine deutliche Rotverschiebung. Tatsächlich ergeben die experimentellen Daten für verschieden "lange" $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Brücken (unterschiedlicher O-O-Abstand r_{OO}) eine deutliche Korrelation des Ausmaßes der Rotverschiebung mit der Stärke der Wasserstoff-Brückenbindung. Dies ist im rechten Graphen von Abb. 3.8 dargestellt, in dem die Anpassungsfunktion an experimentell gewonnene O-D \cdots O-Schwingungsfrequenzen¹⁰ als Funktion von r_{OO} im Bereich von 2.7 – 3.1 Å

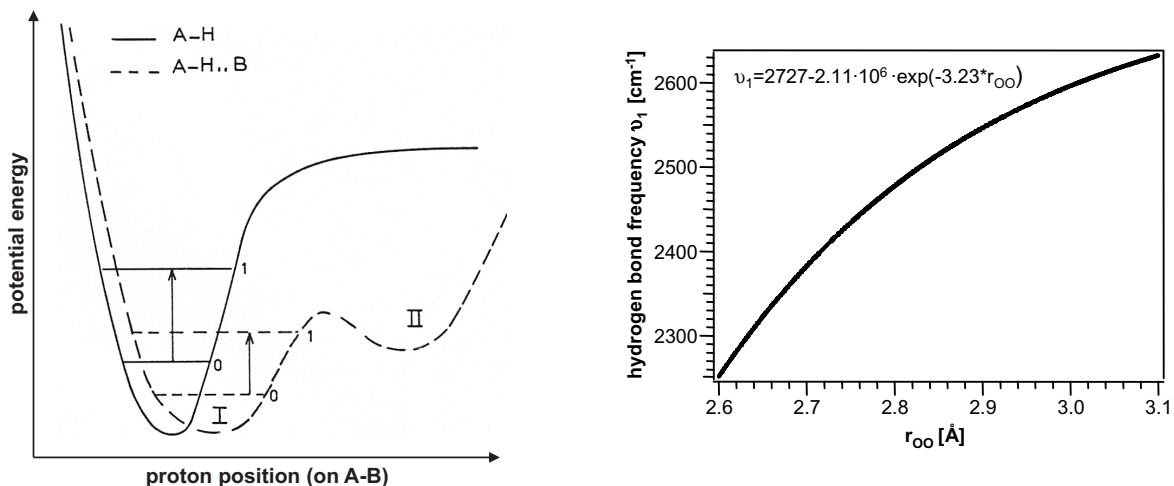


Abbildung 3.8: Links: Potentialkurve für eine freie OD-Gruppe im Vergleich zu einem $\text{O}-\text{D}\cdots\text{O}$ Wasserstoff-Brückenpotential (entnommen und modifiziert aus [Nov74]). Rechts: Korrelation zwischen der Frequenz der verbrückten OD-Schwingung und dem O-O-Abstand r_{OO} , bestimmt aus experimentellen Daten für 82 verschiedene feste Hydrate [Mik86] (der mittlere Fehler aus der Anpassung der Kurve beträgt dabei 40 cm^{-1}).

dargestellt ist [Mik86]¹¹.

Diese Arbeit beschäftigt sich aus verschiedenen, erst im Laufe dieses Kapitels dargelegten Gründen hauptsächlich mit dem D₂O-Isotop, weshalb, wie auch in Abb. 3.8, vor allem Vergleichswerte für das D₂O-Isotop gesammelt werden. Zur Umrechnung der Schwingungsfrequenzen sei aber erwähnt, dass auch eine verblüffend genaue experimentell bestimmte Korrelation zwischen den Wasserstoff-verbrückten OD/OH-Schwingungen vorliegt [Mik86]: $\nu_{OD} = 1650 + 60.7 \cdot \exp(0.000781 \cdot \nu_{OH}[\text{cm}^{-1}])$, mittlerer Fehler: 5 cm⁻¹. Dies entspricht einem (frequenzabhängigen) Isotopie-Effekt in den Schwingungsfrequenzen, der für die typischen O-O-Abstände in Wasser oder Eis einen Wert von $\nu_{OH}/\nu_{OD} \sim 1.35$ annimmt.

3.2.2 Kristallines Eis im Volumen

Die Struktur der Eis-I_h-Phase ist aus einer Vielzahl von Beugungsexperimenten wohlbekannt [Pet99] und die Basisstruktur in Abb. 3.9 dargestellt: Der Sauerstoff bildet ein hexagonales Gitter mit vier O-Atomen in der primitiven Einheitszelle. An jedes der O-Atome sind zwei H-Atome kovalent gebunden, sodass in der tetraedrischen Struktur intakte H₂O-Moleküle

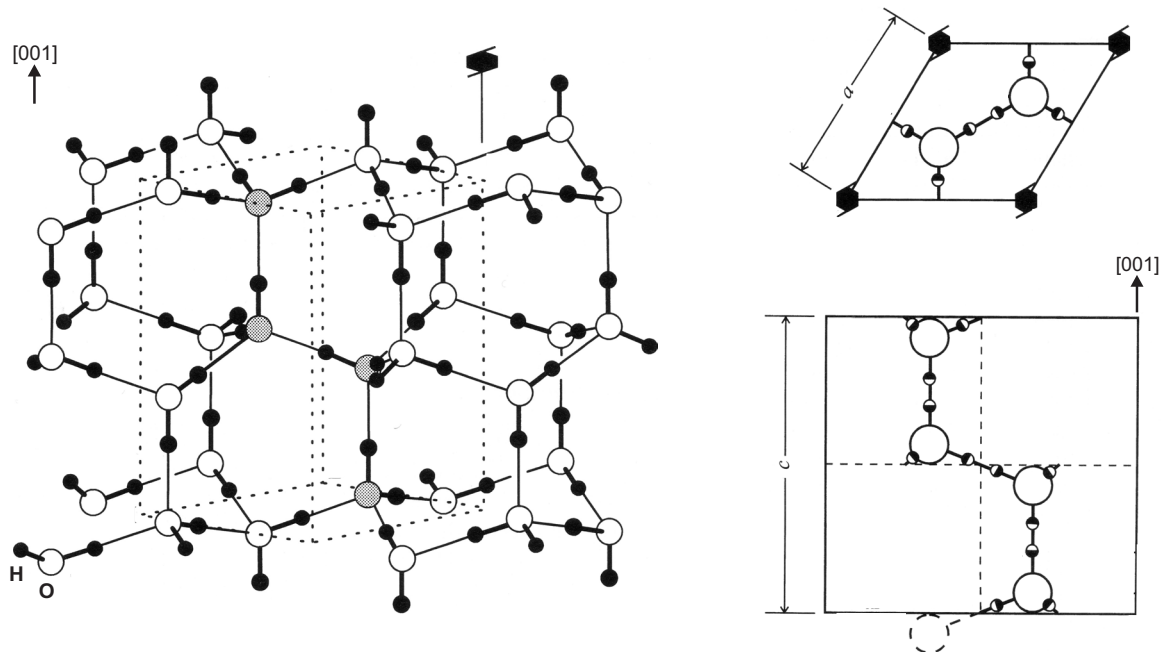


Abbildung 3.9: Kristallstruktur von Eis I_h. Links: Primitive Einheitszelle der O-Struktur (gestrichelt), wobei die O-Atome der 4-atomaren Basis dunkel gekennzeichnet sind. Rechts: Seitenansicht und Aufsicht der primitiven O-Einheitszelle; die nach den Eisregeln zulässigen Protonen-Positionen sind durch halbgefüllte Kreise markiert. Die Darstellungen wurden [Pet99] entnommen und modifiziert.

¹⁰Für verschiedene so genannte "feste Hydrate", in denen Wasser als integraler Bestandteil der (porösen) Gitterstruktur eingelagert ist (z.B. Al₂O₃·3H₂O), ergeben sich je nach "Wirts"-Gitter unterschiedliche O-O-Abstände für die Wasser-"Gast"-Moleküle, welche die Untersuchung einer derartigen Korrelation erlauben.

¹¹Ein derartiger Zusammenhang wurde auch in den Datenanalysen in [Nov74] und [Lib99] untersucht (für H₂O). Wie in [Lib99] diskutiert, stimmen alle neueren Analysen für geradlinige Wasserstoff-Brückenbindungen im Bereich 2.6–3.1 Å bis auf ~10 cm⁻¹ überein.

Tabelle 3.1: Gitterdaten (vgl. Abb. 3.9) für Eis I_h bei einigen ausgewählten Temperaturen (nach [Röt94]).

Temperatur [K]	H_2O		D_2O	
	a [Å]	c [Å]	a [Å]	c [Å]
25	4.4969	7.3211	4.4982	7.3235
145	4.5002	7.3268	4.5014	7.3303
160	4.5021	7.3296	4.5035	7.3334
265	4.5214	7.3616	4.5266	7.3688

vorliegen. Diese bilden wiederum wechselseitig Wasserstoff-Brücken mit den benachbarten O-Atomen, sodass letztlich jedes O-Atom vierfach in Tetraeder-Struktur koordiniert ist — je zweimal als Protonen-Donator sowie -Akzeptor in Wasserstoff-Brückenbindungen.

Eine essentielle Eigenschaft von Eis I_h ist, dass *keine* langreichweitige Protonenordnung und somit keine Ordnung in der Orientierung der Wassermoleküle vorliegt. Dieser Sachverhalt ist in den drei Dimensionen von Abb. 3.9 nur schwer erkennbar, wird aber im direkten Vergleich mit der protonengeordneten Struktur von Eis XI in Abb. 3.10 überaus deutlich. Die ungeordnete Verteilung der Protonen über die möglichen Plätze im hexagonalen O-Atomgitter von Eis I_h lässt sich in den so genannten "Bernal-Fowler-Pauling-Eisregeln"¹² zusammenfassen [Pet99]:

- (i) An jedes O-Atom sind zwei Wasserstoffatome kovalent gebunden, und
- (ii) auf jeder O-O-Achse befindet sich nur ein H-Atom (Wasserstoff-Brückenbindung).

Die Gitterdaten der primitiven O-Einheitszelle für Eis I_h sind in Tab. 3.1 gegeben. Ersichtlich ist eine leichte Expansion sowohl mit steigender Temperatur als auch beim Übergang vom H_2O - zum D_2O - Isotop.

Allerdings ist das bisher gezeichnete Bild von einem perfekt tetraedrischen O-Atomgitter für Eis unter Normalbedingungen stark vereinfachend. Sowohl die real Konfiguration von Eis I_h , als auch strukturell von der bisher diskutierten O-Struktur sowie von den Eisregeln abweichende, größtenteils metastabile Phasen bei niedrigen Temperaturen (<150 K) bergen zusätzliche Komplexität. Einige wichtige der sich daraus ergebenden Einzelheiten werden, soweit für diese Arbeit relevant, in den folgenden drei Abschnitten umrissen.

Abweichungen von der tetraedrischen O-Struktur in realem Eis I_h In einer perfekten Tetraeder-Struktur beträgt der O-O-O-Winkel 109.47° , was $\sim 5^\circ$ mehr als die 104.52° im freien Wassermolekül sind (s. Abb. 3.7). Allerdings beinhalten die Ergebnisse kristallographischer Studien mittels Bragg-Streuung, wie sie Tab. 3.1 aufführt, lediglich die mittleren Atompositionen und deren mittlere quadratische Abweichung. Letztere beträgt sowohl für die Positionen der O- als auch der H-Atome jeweils ~ 0.15 – 0.25 Å im Temperaturbereich zwischen ~ 100 – 250 K (vereinfachend zusammengefasst, s. [Pet99]), also bis zu $\sim 5\%$ der kurzen Seite a der Einheitszelle in Abb. 3.9. Bei genauerer Analyse zeigt sich, dass dies eine Konsequenz der Abweichungen der atomaren Struktur des Eis I_h von einer rein tetraedrischen O-Struktur

¹²Je nach Quelle werden diese auch nur Bernal-Fowler [Ber33] oder Pauling zugeschrieben, wobei letzterer für die explizite Formulierung verantwortlich zu sein scheint [Pet99]. Darüber hinaus beziehen manche Quellen (z.B. [Thi87]) auch weitere Bedingungen für die Positionen der O-Atome mit in die Eisregeln ein, die Darstellung über ein O-Atom-Gitter und Verteilungsregeln für die H-Atome erscheint mir allerdings klarer.

Tabelle 3.2: Mittelwerte für die Konfiguration des H₂O-Moleküls in Eis I_h (bei ~250 K) bzw. in freiem H₂O.

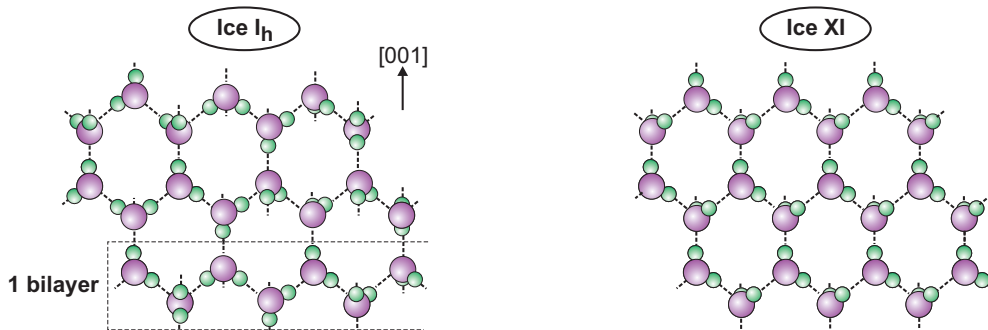
Experiment	r_{OH} [Å]	Θ_{HOH}	Referenzen
Spektroskopie an freiem H ₂ O	0.957	104.52°	[Ben56, Eis69, Fra82]
Bragg-Beugung	1.002(2)	109.47°	[Kuh86, Pet99]
Kernspinresonanz, Neutronenstreuung	0.985(7)	106.6±1.5°	[Wha76, Flo87, Pet99]

mit auf die O–O-Bindungen nach den Eisregeln verteilten H-Atomen ist. Diese Abweichungen haben ihre Ursache nicht nur in der thermischen Anregung der Atome um ihre Ruhepositionen, sondern auch in der oben diskutierten Protonen-Unordnung.

Eine alternative Betrachtungsweise zur Diskussion der wichtigen Eigenschaften der realen Struktur von Eis I_h ergibt sich aus der mittleren Konfiguration der Wassermoleküle. Diese kann prinzipiell durch nur zwei Parameter beschrieben werden: Den O–H-Abstand r_{OH} und den H–O–H-Winkel Θ_{HOH} . Tab. 3.2 vergleicht diese Parameter für das freie Wassermolekül mit den mittleren experimentellen Bragg-Beugungswerten für eine ideale tetraedrische O-Struktur und den besten tatsächlich in Kernspinresonanz- und Neutronenbeugungs-Verfahren gefundenen Werten (geringe Unterschiede zwischen H₂O und D₂O werden dabei vernachlässigt). Für die mittlere Konfiguration eines Wassermoleküls in realem Eis I_h ergeben sich mit $r_{\text{OH}}=0.985$ Å und auch $\Theta_{\text{HOH}}=106.6^\circ$ also Werte, die "zwischen" denen von freiem H₂O und der Konfiguration in einer perfekt tetraedrischen O-Struktur liegen (s. auch Abb. 3.7).

Die Abweichungen der realen Eis-Struktur von der einer idealen tetraedrischen Struktur der O-Atome spielen jedoch für die meisten physikalischen Eigenschaften keine große Rolle und sind auch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter relevant (eine explizite Diskussion dieser Sachverhalte findet sich in [Wha76, Pet99]).

Protonenordnung in Eis XI bei tiefen Temperaturen Bei tiefsten Temperaturen sollte die Protonen-ungeordnete Eis-I_h-Phase nicht die energetisch ausgezeichnete Gleichgewichtsstruktur sein, da sie eine höhere Entropie als die geordnete Eis-XI-Phase (s. Abb. 3.10) besitzt. Wenn die protonengeordnete Phase um ΔE energetisch günstiger ist als die ungeordnete und der Entropieunterschied ΔS beträgt, müsste prinzipiell gerade für die Temperatur T mit $(\Delta E - T\Delta S) = 0$ der Phasenübergang zwischen Eis I_h und Eis XI stattfinden. Diese Temperatur beträgt für H₂O 72 K bzw. D₂O 76 K ([Pet99]; s. auch Abb. 3.6). Jedoch findet dieser

**Abbildung 3.10:** Schichtstruktur von Eis I_h (links) und protonengeordnetem Eis XI (rechts).

Ordnungsübergang in reinem Eis nicht statt, da die Orientierung jedes einzelnen Moleküls von der seiner Nachbarn bestimmt wird. Eine Zunahme der Ordnung ist somit nur über Defekte bzw. Verletzung der Eisregeln möglich, deren Anzahldichte in kristallinem Eis aber vernachlässigbar ist [Pet99] und somit auf endlichen Zeitskalen keinen Ordnungsübergang erlaubt. Experimentell kann durch Einbringen von mobileren OH^- -Ionen jedoch der Übergang zu Eis XI¹³ erreicht werden [Taj84].

An dieser Stelle sei bereits darauf hingewiesen, dass die in der vorliegenden Arbeit verwendete experimentelle Methode der Summenfrequenzerzeugung nur in nicht-inversionssymmetrischen Medien nennenswerte Signalbeiträge liefert (s. Abschnitt 2.4). Anhand von Abb. 3.10 wird direkt deutlich, dass von dem im Volumen makroskopisch isotropen, zentrosymmetrischen Eis I_h also kein SFG-Signal zu erwarten ist (im Gegensatz dazu wäre in Eis XI diese Symmetrie klar gebrochen).

Metastabile Eisphasen bei tiefen Temperaturen Das in Abb. 3.6 gezeigte Phasendiagramm schließt nur die beiden stabilen I_h - und XI-Phasen von Eis ein, jedoch ist gerade ein besonderes Merkmal des Eissystems, dass darüber hinaus auch eine Vielzahl metastabiler Phasen existiert. Abb. 3.11 stellt die relevantesten mit ihrem Bezug zu den stabilen Phasen dar. Die komplexen Zusammenhänge zwischen diesen Phasen von Wasser bei niedrigen Temperaturen (und niedrigen Drücken) sind aufgrund der großen Bedeutung für Modelle von flüssigem Wasser und auch in interdisziplinären Feldern wie der Atmosphärenchemie oder dem Verständnis von interstellarem Eis in der Astrophysik von vielfältigem wissenschaftlichem Interesse (s. [Smi97c] und Ref. darin).

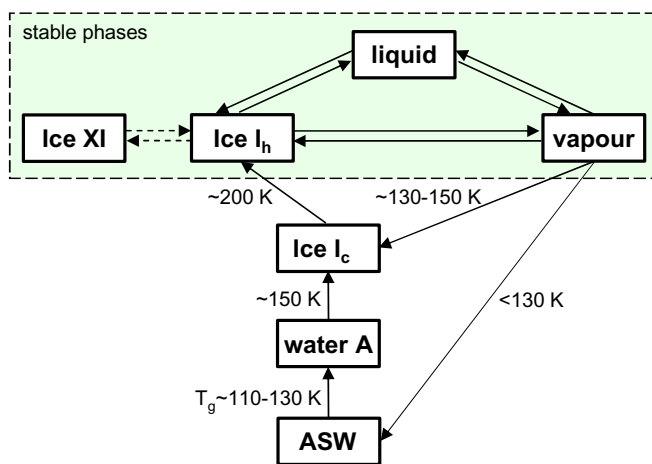


Abbildung 3.11: Vereinfachte Darstellung der stabilen und wichtigsten metastabilen Phasen im Eis-Wasser-System bei Normaldruck (nach [Pet99]). Den Zusammenhang zwischen den stabilen Phasen gibt das Phasendiagramm in Abb. 3.6. Die kubische (fcc) I_c -Phase und "amorphous solid water" (ASW) entstehen aus den stabilen Phasen durch Einfrieren von Wasserdampf auf zunehmend kälteren Substraten. Beim Erwärmen von ASW über die Glastemperatur von $T_g \sim 110\text{--}130\text{ K}$ entsteht zunächst die "Water A" ASW-Phase, welche sich dann bei einer Kristallisationstemperatur von $\sim 150\text{ K}$ zu Eis I_c umwandelt. Unter UHV-Bedingungen verdampft die I_c -Phase direkt um $\sim 160\text{--}170\text{ K}$.

"Amorphous solid water" (ASW) bildet sich aus den stabilen Phasen von Wasser nur bei Kondensation aus Wasserdampf bei Temperaturen $<130\text{ K}$ [Jen94]. Amorphes Eis besitzt keine langreichweitige Ordnung und ist strukturell eine in eine bestimmte Struktur eingefrorene Flüssigkeit [Hal89], ist somit ein Glas¹⁴. Die genaue Struktur hängt stark

¹³Allerdings gibt es auch Zweifel daran, ob die experimentell vorliegenden Daten zwingend als totale Protonenordnung für Eis XI, wie sie in Abb. 3.10 dargestellt ist, interpretiert werden müssen. Eine Diskussion dessen würde jedoch den Rahmen dieser Arbeit sprengen, deshalb sei hier auf einige Arbeiten der sehr kontrovers geführten Debatte verwiesen [Ied98, Whi99, Cow99].

von den jeweiligen Präparationsbedingungen wie Substrattemperatur und Aufwachsrate ab [Row91a, Zon97, Ste99, Kim01a, Kim01b]. Typischerweise ist ASW mikroporös und besitzt somit eine relativ geringe Dichte [Pet99, Kim01a]. Bei Erwärmung tritt zunächst innerhalb der metastabilen ASW-Phase eine molekulare Rekonfiguration auf, d.h. die Moleküle nehmen durch Reorientierung zunehmend energetisch günstigere, abgesättigtere Bindungsplätze ein [Hal89, Jen94, Fis95]. Diffusion findet dabei jedoch *nicht* statt [Smi99, Smi00], sondern setzt erst beim Erreichen der Glas-Temperatur im Bereich $T_g \sim 110\text{--}130\text{ K}$ ein, weshalb ASW für $T > T_g$ auch als "Water A" bezeichnet wird.

"**Water A**" zeigt alle Eigenschaften von flüssigem Wasser, extrapoliert auf derart niedere Temperaturen, und ist somit höchstwahrscheinlich stark unterkühltes flüssiges Wasser [Smi97c, Smi99, Smi00]. Insbesondere zeigen Isotopen-Mischexperimente, dass die Diffusivität von "Water A" um 6 Größenordnungen(!) größer ist als die von kristallinem Eis bei denselben Temperaturen [Smi99, Smi00] (s. auch Abb. 6.29).

Eis I_c unterscheidet sich von der Eis-I_h-Phase nur dadurch, dass die O-Atome in den Bilagen in der (001)-Ebene (s. Abb. 3.10) nicht in der für hexagonale Strukturen typischen ABCABC-Folge gestapelt sind, sondern vielmehr in der kubischen (fcc) ABABAB-Folge. Eis I_c bildet sich aus den stabilen Phasen durch Kondensation aus Wasserdampf bei $\sim 130\text{--}150\text{ K}$, oder aus der ASW-"Water A"-Phase beim Erwärmen über $\sim 150\text{ K}$. Wird Eis I_c über $\sim 200\text{ K}$ erwärmt, findet ein Übergang zu Eis I_h statt, die energetischen Unterschiede zwischen Eis I_c und I_h sind jedoch sehr gering [Pet99]. Bei der Untersuchung nur weniger Lagen Eis sind die beiden Phasen ohnehin ununterscheidbar, weshalb bei der Diskussion der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit häufig alleine die I_h-Phase zitiert wird.

¹⁴Ein Glas ist in einer einfachen, qualitativen Beschreibung eine Flüssigkeit, in der die einzelnen Moleküle nicht mehr die Aktivierungsenergie besitzen, um die interatomaren Potentiale zum Platzwechsel zu überwinden und deshalb quasi in "Flüssigkeitsstruktur eingefroren" sind [Dor92]; mit anderen Worten: Die Diffusion ist ausgefroren.

3.3 Wasser auf Oberflächen: Das Bilagen-Konzept

Wie bereits erwähnt, kommt der Wechselwirkung von Wasser mit Oberflächen eine für viele Gebiete der Naturwissenschaften grundlegende Bedeutung zu. Den großen Forschungsbemühungen in dieser Richtung Rechnung tragend, sind entsprechend umfangreiche Übersichts-Artikel erschienen [Thi87, Hen02], wobei sich viele Arbeiten auf die Adsorption von Wasser auf den Oberflächen von Metall-Einkristallen als Gruppe der einfachsten Prototyp-Systeme für das Verständnis der Wasser-Oberflächen-Wechselwirkung konzentrieren. Dies begründet sich in den meist gut verstandenen Eigenschaften der Metall-Einkristalle, deren präparativer Beherrschbarkeit bei entsprechender Charakterisierung und einer Struktur der hexagonalen Oberflächen welche der von Eis ähnelt (s. Abb. 3.12).

Das "historische Standardmodell" für die Bindung zwischen Wasser und Oberflächen ist in Abb. 3.12 rechts illustriert. Es beruht auf der Vorstellung, dass einzelne Wassermoleküle zunächst jeweils mit ihrem Sauerstoff-Atom über eines der beiden "lone pair"-Orbitale an die Oberfläche binden. Dies ist für die meisten wohldefinierten Oberflächen von Metallen, Halbleitern und ionischen Verbindungen, an denen Wasser nicht dissoziiert, der Fall [Thi87] und ergibt sich auch aus Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen [Mic03]. Wasserstoff-Brückenbindungen mit dem Substrat sind hingegen eher selten [Thi87]. Im Ensemble bilden Wassermoleküle an Oberflächen meist sofort Wasserstoff-verbrückte Cluster, da die Stärke der Wasserstoff-Brückenbindungen (~ 0.2 eV/Bindung; s. Abschnitt 3.2.1) meist in einer mit der Wasser-Substrat-Bindung vergleichbaren Größenordnung liegt (z.B. ~ 0.4 eV/Molekül für den H_2O -Monomer auf Ru(001) [Mic03]). Mit der Wasser-Substrat-Bindung geht meist eine signifikante Reduktion der Austrittsarbeit (typischerweise in der Größenordnung von ~ 1 eV [Hen02]) einher, wobei die Änderung der Austrittsarbeit in erster Näherung oft als Maß für die Ausrichtung der Wassermoleküle (und damit ihrer Dipolmomente) an der Oberfläche betrachtet wird [Hen02].

Die interessantesten Oberflächen zur genauen Untersuchung der Wasser-Oberflächen-

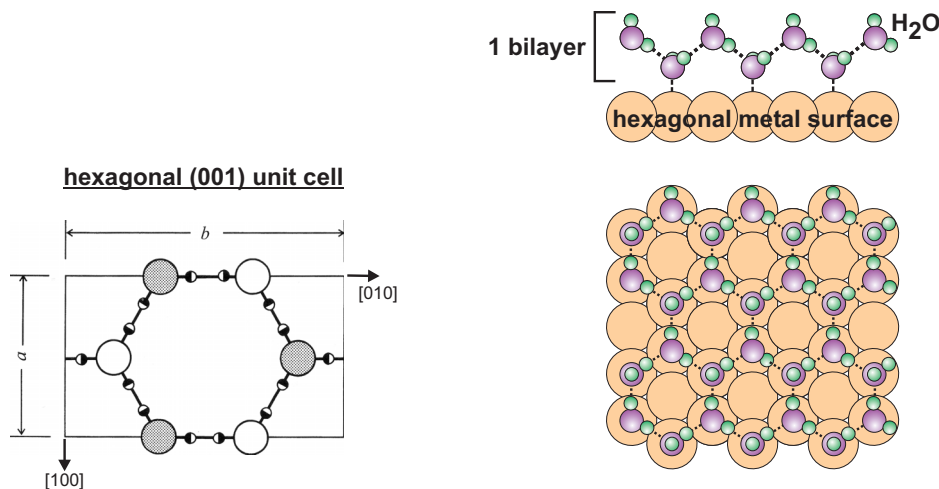


Abbildung 3.12: Links: Aufsicht auf die (001)-Ebene der Eis- I_h -Bilage (für a s. Tab. 3.1, $b=a\sqrt{3}$). Rechts: Konventionelles Modell der Adsorption einer Bilage Eis I_h auf einer hexagonalen Metalloberfläche.

Tabelle 3.3: Gitterkonstanten (Nächste-Nachbar-Abstände d) der wichtigsten hexagonalen Metalloberflächen (nach [Kit96, Web03]) und Vergleich mit $r_{\text{OO}|(001)}$ (auf die (001)-Ebene projizierter O-O-Abstand) für H_2O und D_2O Eis I_h bei 160 K (berechnet aus a nach Tab. 3.1).

Metall	Gittertyp	d [Å]		
Ni	ccp	2.4918		
Co	hcp	2.5071		
Cu	ccp	2.5561		
Rh	ccp	2.6894	T [K]	$r_{\text{OO} (001)}(\text{H}_2\text{O})$ $r_{\text{OO} (001)}(\text{D}_2\text{O})$
Ru	hcp	2.7059	25	2.5963 2.5970
Ir	ccp	2.7146	145	2.5982 2.5989
Os	hcp	2.7344	160	2.5993 2.6001
Pd	ccp	2.7511	265	2.6104 2.6134
Re	hcp	2.7610		
Pt	ccp	2.7748		
Au	ccp	2.8837		
Ag	ccp	2.8887		

Wechselwirkung sind die hexagonalen Flächen der Metall-Einkristalle, da hier Gitterabstände ähnlich derer in den Bilagen von Eis I_h vorliegen (s. Tab. 3.3). Dies sind die (001)-Flächen der hexagonal dichtgepackten (hcp — "hexagonal closed packed") Metalle wie Ruthenium oder Kobalt bzw. die (111)-Flächen der Metalle mit kubisch-flächenzentrierter (ccp — "cubic closed packed") Struktur wie Platin, Kupfer oder Gold. Abb. 3.12 zeigt links eine Aufsicht auf die (001)-Ebene von Eis I_h , wobei sich der in die (001)-Ebene projizierte O-O-Abstand zu $r_{\text{OO}|(001)} = a/\sqrt{3}$ ergibt. Tab. 3.3 gibt einen Vergleich der Gitterkonstanten der wichtigsten Einkristall-Metalloberflächen, auf denen die Wasseradsorption untersucht wurde, mit dem O-O-Abstand $r_{\text{OO}|(001)}$ der beiden Wasserisotope. Je nachdem, wie gut die Gitterparameter des kristallinen Eises und der hexagonalen Metalloberfläche aufeinander abgestimmt sind, sollte Wasser also auf den hexagonalen Metalloberflächen mehr oder weniger epitaktisch aufwachsen können. Im Idealfall sollte sich dann eine kaum gestörte Eis-Bilage direkt auf dem Metallsubstrat wie in Abb. 3.12 rechts ergeben [Doe82], die im Weiteren auch als *konventionelle Bilagenstruktur* bezeichnet wird.

Dies legt folgende vergleichende Betrachtung der Wasseradsorption zwischen den hexagonalen Metalloberflächen nahe: Eine Korrelation der höchsten Wasserdesorptionstemperatur mit der Gitterfehlpassung zwischen Eis I_h und der jeweiligen Metalloberfläche. Die höchste Desorptionstemperatur wird dabei als Maß für die Stärke der Eis-Oberflächen-Bindung angesehen, da in typischen thermischen Desorptionsspektren (TDS)¹⁵, die direkt an das Metall gebundene Bilage — aufgrund der im Vergleich zur Wasser-Wasser-Wechselwirkung meist etwas stärkeren Wasser-Metall-Wechselwirkung — erst bei höheren Temperaturen deutlich separiert von den (darüber liegenden) Multilagen desorbiert (s. z.B. Abb. 3.15). Solch eine Korrelation wurde auf Basis der damals vorliegenden Daten zuerst in [Thi87] vorgeschlagen (reproduziert in Abb. 3.13 links).

¹⁵Bei konstanter, geregelter Heizrate auch als TPD ("temperature programmed desorption") bezeichnet. Die Abkürzungen TDS und TPD stehen in dieser Arbeit im Weiteren sowohl für die Methode der "Temperature Programmed Desorption, als auch für das Messergebnis, ein TPD-Spektrum.

Danach scheint insbesondere die Ru(001)–Oberfläche eine ausgezeichnete Stellung zu besitzen: Zwar beträgt die Gitterfehlpassung zwischen Ru(001)–Oberfläche und Eis I_h bei 160 K $\sim 4.1\%$, aber die höchste Desorptionstemperatur liegt deutlich über der von Metallen mit ähnlicher Gitterkonstante. Hierauf ist u.a. zurückzuführen, dass Wasser auf Ru(001) mit um die hundert Veröffentlichungen (s. Anhang A von [Hen02]) heute das am meisten untersuchte Adsorptionssystem von Wasser auf Oberflächen ist und Prototyp–Charakter für die Aufklärung der Wasser–Oberflächen–Wechselwirkung einnimmt.

Stellt man jedoch dieselbe Korrelationsbetrachtung an und berücksichtigt dabei auch die seit [Thi87] in den letzten 16 Jahren hinzugekommenen Datensätze, so bleibt von dem ursprünglich postulierten Zusammenhang zwischen höchster Desorptionstemperatur und Gitterfehlpassung eigentlich nichts übrig (s. Abb. 3.13 rechts; dargestellt sind die gemittelten höchsten Desorptionstemperaturen sämtlicher mir bekannter vergleichbarer TDS–Daten für hexagonale Metalloberflächen aus der Literatur¹⁶). Trotz vieler möglicher und relativ großer Fehlerquellen (durchaus wahrscheinlich liegen diese in der Größenordnung ± 10 K aufgrund der verschiedenen

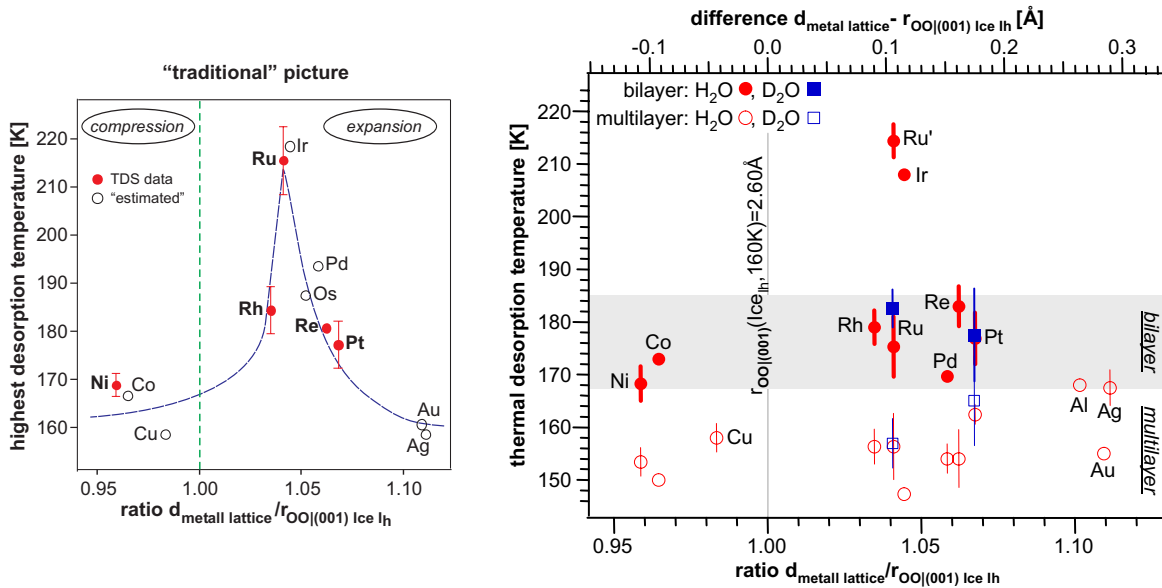


Abbildung 3.13: Korrelation zwischen höchster thermischer Desorptionstemperatur und Gitterfehlpassung für Eis I_h und Metall. Links: Originaldaten, reproduziert aus Abb. 32 in [Thi87] bei Korrektur einiger Fehldarstellungen. Rechts: Dieselbe "Korrelation" auf Basis aller heute verfügbaren Daten (der Fehler ist die Standardabweichung der Literaturwerte; s. auch Text). Eingezeichnet sind der Vollständigkeit halber sowohl Bilagen–Desorptionstemperatur als auch Multilagen–Desorptionstemperatur. Für Ru(001) und Pt(111) liegen Daten für H_2O und D_2O vor; das Wasser wurde in allen Fällen bei $T=80\text{--}140$ K dosiert.

¹⁶Im Einzelnen stammen die Werte für die verschiedenen Metalle aus: Ni [Her93, Mad82, Pac89, Bor91, Kuc94, Kuc93, Stu85, Nor97, Sch95], Co [Her93], Cu [Hin92, Gah03b, Gah03a], Rh [Kis86, Gib00, Wag87a], Ru [Doe82, Sch87, Cou90, Rom95, Hof97, Liv96, Lil01, Hel95b, Ass96, Akb97, Den03b] (aus Konsistenzgründen wurden aus der Vielzahl verfügbarer Daten für Ru nur diejenigen kleiner Heizraten (<4 K/s) berücksichtigt), Ir [Hag00, Hag03], Pd [Wol90, Wol91, Zhu91], Re [Fus87, Jup84], Pt [Fis80b, Fis80a, Cre82, Gil96, Wan97, Pan98, Su 98, Lac91, Oga94, Wag87b, Wag89, Kiz95], Au [Kay89], Ag [Kla84, Bla90], Al [Pöl99]. Den Ausgangspunkt für die Literatursuche bildete dabei das überaus nützliche Literaturstellenverzeichnis für die verschiedenen Substrate in Anhang A von [Hen02].

Heizraten der Experimente, unterschiedlicher Genauigkeiten in der Temperaturmessung, etc.) lässt sich aus Abb. 3.13 rechts ein durchaus konsistentes Bild ableiten:

- Für die Multilagen-Desorption liegen die Temperaturen auf allen Metalloberflächen im Bereich um ~ 150 – 160 K. Dies ist ein wichtiger Konsistenz-Test, da die zugrunde liegende Wasser-Wasser-Wechselwirkung in dicken Schichten substratunabhängig ist — zu den oben bereits genannten Fehlerquellen kommt für die Multilagen-Desorptionstemperatur noch hinzu, dass die Temperatur des Maximums der Desorptionsrate mit höheren Bedeckungen zu höheren Temperaturen schiebt, da Desorption nullter Ordnung vorliegt.
- Bei den publizierten Bilagen-Desorptionstemperaturen ist zunächst festzustellen, dass für einige Metalle kein mit der letzten Bilage zu assoziierendes, separates Desorptionsmaximum existiert (Cu, Al, Au und Ag), sondern das gesamte Wasseradsorbat bei der "Multilagen-Temperatur" desorbiert. Ist jedoch die Wasser-Substrat-Wechselwirkung stärker als die Wasser-Wasser-Wechselwirkung, wird ein charakteristisches Desorptionsmaximum für die letzte Bilage Wasser auf dem Substrat beobachtet, welches im Bereich um ~ 170 – 180 K liegt, wovon anscheinend nur zwei Sonderfälle abweichen:
 - Auf Ru(001) liegt eine starke Isotopen-Abhängigkeit vor. Während eine D₂O-Bilage im o.g. typischen Temperatur-Bereich desorbiert, zeigt die H₂O-Bilage zwei charakteristische Desorptionsmaxima, wovon eines (Ru' in Abb. 3.13) bei ungewöhnlich hohen Temperaturen liegt. Grund hierfür ist höchstwahrscheinlich ein struktureller Isotopie-Effekt, welcher nur bei der Gitterfehlpassung und den Bindungsverhältnissen wie sie auf Ru(001) vorliegen zum Tragen kommt (s. Abschnitt 3.4.1). Dementsprechend verhalten sich auf Pt(111) beide Isotope gleich¹⁷.
 - Ir(111): Hier ist eine Bewertung der Relevanz nur schwer möglich, da es sich um einen einzelnen, nicht direkt publizierten Datenpunkt handelt [Hag00, Hag03].

Zusammenfassend ist nach heutigem Kenntnisstand (im Widerspruch zu [Thi87]) also keine direkte Korrelation zwischen Gitterfehlpassung und der Bilagen-Desorptionstemperatur festzustellen. Dabei zeigt alleine schon die Historie der zunächst scheinbar offensichtlichen und einleuchtenden Abhängigkeit der Wasser-Bindungsenergie von der Gitterfehlpassung — welche sich aus heutiger Perspektive aber als Trugschluss herausstellt — die Komplexität des Wasser/Oberflächen-Adsorbat-Systems und lässt in vielerlei Hinsicht Zweifel daran aufkommen, wie umfassend das bisherige Verständnis derartiger Systeme wirklich ist.

¹⁷Einige wenige Arbeiten auf Pt(111) berichten (unabhängig vom Isotop) von einem schwachen weiteren Desorptionsmaximum bei höheren Temperaturen. Dies wird jedoch als nicht signifikant angesehen, da die Mehrzahl der publizierten Daten dem widerspricht und z.B. auch für D₂O/Ru(001) bekannt ist, dass schon leichte Verunreinigungen der Oberfläche durch Adsorption aus dem UHV-Restgas zu einer stärker gebundenen Spezies führen können (s. Abschnitt 6.1.2)

3.4 Wasser auf Ru(001)

Ausgehend von dem in Abschnitt 3.3 vorgestellten Modell für die Adsorption der ersten Wasser-Bilage wird in den folgenden beiden Abschnitten kurz in den aktuellen experimentellen und theoretischen Forschungsstand zur Wasser-Oberflächen-Wechselwirkung und Adsorptionsstruktur im Prototyp-System Wasser auf Ru(001) eingeführt.

3.4.1 Experimentelle Ergebnisse aus LEED-Untersuchungen

Die Strukturen adsorbierten Wassers reagieren äußerst empfindlich auf den Beschuss mit Elektronen, weshalb kaum Strukturdaten aus der sonst für derartige Fragestellungen prädestinierten Beugung langsamer Elektronen (LEED — "low energy electron diffraction") vorliegen. Nur ein besonders auf geringe Gesamtelektronenanzahl optimierter experimenteller Aufbau [Hel95a] ermöglichte die Aufnahme verlässlicher LEED-Daten des Wasser/Ru(001)-Adsorbat-Systems [Hel94b]. Die auf diesen Daten beruhenden Strukturanalysen der O-Atompositionen der ersten Bilage Wasser auf Ru(001) [Hel95b] zeigen jedoch zwei unerwartete Besonderheiten:

Vertikale Kompression Wie in Abb. 3.14 klar ersichtlich, ähnelt die erste Wasser-Bilage bei einem Unterschied in der vertikalen O-Atomposition von nur $\Delta z_{OO}=0.10 \text{ \AA}$ [Hel94b] vielmehr einer leicht ungleichmäßigen Monolage (eine neuere, ausführlichere Analyse der LEED-Daten, in der auch die H-Atompositionen berücksichtigt werden, bestätigt diesen Wert [Pui03]; s. Tab. 3.4). Für Eis I_h hingegen ergibt sich bei 160 K ungefähr der 10-fache Wert für Δz_{OO} ¹⁸. Die vorliegende Adsorbat-Bilage ist also vertikal stark komprimiert, und zwar wesentlich stärker als alleine der Dehnung des Gitterabstandes in der (001)-Ebene von $\sim 2.6 \text{ \AA}$ für Eis I_h auf die 2.71 \AA des Ru(001) (s. Tab. 3.1) zugeschrieben werden kann. Als Ursache hierfür wurden zunächst Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen und ihren Bildladungen oder der Ladungstransfer einhergehend mit der O-Ru-Bindungen vermutet [Hel94b, Hel94a, Hel95b].

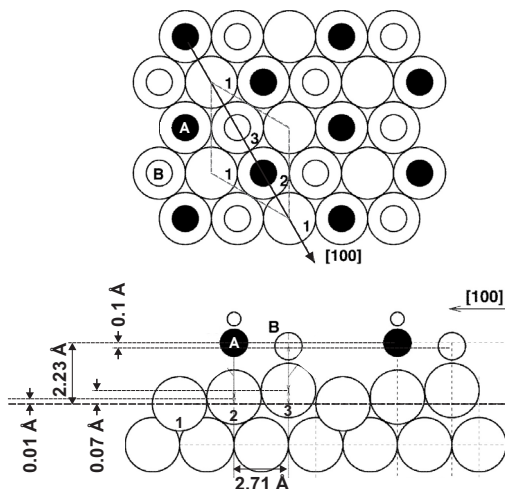


Abbildung 3.14: Beste Geometrie von Wasser auf Ru(001), bestimmt mittels Pendry- R -Faktor-Anpassungen an LEED-Daten (die Abb. wurde [Hel94b] entnommen und leicht modifiziert).

Oben: Die Bilage bildet in der Aufsicht die erwartete hexagonale, eisähnliche Struktur mit einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Einheitszelle der O-Atome (grau gestrichelt eingezeichnet). Unten: Schnitt entlang der eingezeichneten [100]-Richtung. Klar zu erkennen ist der mit $\Delta z_{OO}=0.10 \text{ \AA}$ nur sehr geringe vertikale Unterschied zwischen den beiden Sauerstoff-Atomtypen (vergleiche Tab. 3.4). Weiterhin führt die Wasseradsorption zu einer signifikanten Rekonstruktion der Ru-Atome an der Metalloberfläche, wobei es zu einer vertikalen Verteilung der Atome auf 0.07 \AA kommt.

¹⁸Aus der tetraedrischen Symmetrie in Abb 3.9 und den Daten der Einheitszelle (s. Tab. 3.1) für 160 K ergibt sich ein vertikaler Abstand von $\Delta z_{OO} = 2 \cdot \frac{1}{16} \cdot 7.33 \text{ \AA} = 0.92 \text{ \AA}$ der beiden O-Atom-Typen in einer Bilage.

Struktureller Isotopie-Effekt (Ubelohde-Effekt) Bereits ältere thermische Desorptionmessungen zeigten eine starke Isotopen-Abhängigkeit [Sch87], wie sie in Abb. 3.15 mit im Rahmen dieser Arbeit gewonnen Daten dargestellt ist. im Wesentlichen zeigen TDS der Wasser-Bilage von Ru(001) im Falle von H_2O zwei Desorptionsmaxima (wovon eines erst bei $>200\text{ K}$ auftritt), während für D_2O lediglich ein Desorptionsmaximum im für hexagonale Metalloberflächen typischen Temperaturbereich auftritt (vgl. Abb. 3.13). Die Ursache hierfür wurde erst mit den LEED-Analysen deutlich [Hel94a, Hel95b]: Während die D_2O -Bilage flächendeckend die o.g. komprimierte Bilagen-Struktur bildet, zeigt das H_2O -Isotop eine Streifenbildung (s. Abb. 3.15 oben), wobei die Geometrie innerhalb der Streifen identisch zu der des D_2O -Isotops ist [Hel95b]. Bei abnehmender Bedeckung wird für D_2O ein Schrumpfen großer intakter Inseln mit Bilagen-Struktur von den Rändern her erwartet, für H_2O dagegen bildet sich zunächst eine neue Struktur mit stark separierten Streifen [Hel95b], was zu dem im TDS beobachteten Stabilisierungseffekt der Desorption erst bei wesentlich höheren Temperaturen führt.

Dem zugrunde liegt wahrscheinlich der so genannte Ubelohde-Effekt, welcher allgemein die Änderung der Wasserstoff-Brückenbindungs-länge bei der Deuterierung (also dem Übergang von H_2O - zum D_2O -Isotop) bezeichnet, was sich qualitativ verstehen lässt: Aus der Deuterierung chemischer Verbindungen mit verschiedenen langen Wasserstoff-Brücken ist bekannt, dass die Längenänderung der Wasserstoff-Brückenbindung beim Übergang vom D- zum H-Isotop $\Delta R = r_{\text{OO}}(\text{O-D}\cdots\text{O}) - r_{\text{OO}}(\text{O-H}\cdots\text{O})$ dem in Abb. 3.16 links gezeigten Zusammenhang folgt [Gal59, Pim59]. Dies hat seine Ursache in einer starken Abhängigkeit des Potentials der Wasserstoff-Brückenbindung von r_{OO} , wie qualitativ in

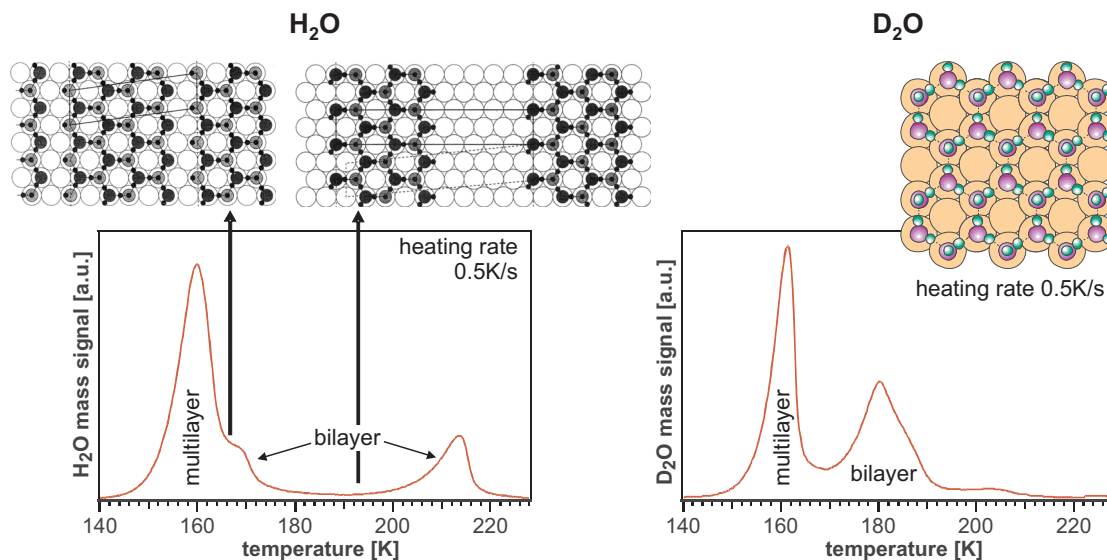


Abbildung 3.15: Struktureller Isotopeneffekt zwischen $\text{H}_2\text{O}/\text{Ru}(001)$ und $\text{D}_2\text{O}/\text{Ru}(001)$. Oben: Schematische Darstellung der Adsorptionsstrukturen der beiden Isotope bei Bilagen-Bedeckung und zusätzlich bei ca. der halben Bilagen-Bedeckung für H_2O (die Abb. für H_2O wurden [Hel95b] entnommen). Darunter: Typische TDS für $\sim 3\text{-}4\text{ BL}$ $\text{H}_2\text{O}/\text{Ru}(001)$ bzw. $\text{D}_2\text{O}/\text{Ru}(001)$, welche den Stabilisierungseffekt der Streifen für H_2O in Form des Desorptionsmaximums bei $T \sim 214\text{ K}$ zeigen (aus Abb. 6.4 und 6.5).

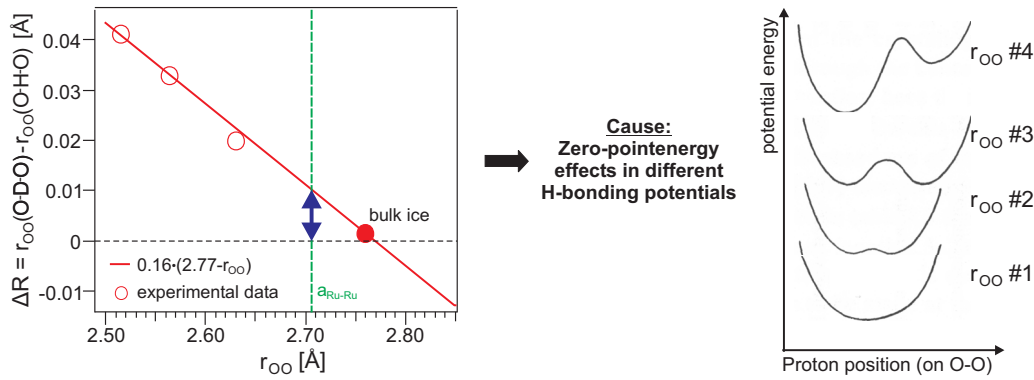


Abbildung 3.16: Qualitative Erklärung des Ubelohde-Effekts. Links: Empirischer Zusammenhang der Änderung ΔR des O-O-Abstandes r_{OO} einer Wasserstoff-Brücke bei Übergang vom D- zum H-Isotop (nach [Gal59]). Rechts: Qualitative Änderung der Potentialform für die Wasserstoff-Brückenbindung mit r_{OO} (die Potentialkurven sind [Olo76] entnommen und leicht modifiziert).

Abb. 3.16 rechts zeigt [Ham68, Olo76]. Die damit einhergehende Änderung der Anharmonizität des Wasserstoff-Brückenpotentials führt aufgrund der signifikant verschiedenen Nullpunktenergien $E = \hbar\omega/2$ der beiden Isotope zu einer Isotopen-abhängigen Änderung des Gleichgewichtsabstands¹⁹.

Für den O-O-Abstand von Eis im Volumen verschwindet dieser Effekt bemerkenswerterweise. Dem adsorbierten Wasser wird nun aber die von Eis leicht abweichende Gitterkonstante der Ru(001)-Oberfläche aufgeprägt (s. Tab. 3.3), also den H-Brückenbindungen ein anderer O-O-Abstand r_{OO} aufgezwungen. Dies ergibt beim Übergang vom D- zum H-Isotop einen anderen Gleichgewichtsabstand r_{OO} , welcher nach der empirischen Beziehung für D₂O um $0.16 \cdot (2.77 - r_{OO}) \approx 0.01 \text{ \AA}$ größer ist als der von H₂O ([Gal59]; s. Abb. 3.16 links). Dies scheint gerade ein Wert zu sein, welcher der D₂O-Bilage noch erlaubt, die durch die Ru(001)-Oberfläche aufgeprägte Streckung aufzunehmen, während für H₂O die Relaxation in Streifenform nötig wird [Hel95b].

Über die LEED- und TDS-Resultate hinaus sind auch Daten über die Änderung der Austrittsarbeit ϕ als Funktion der Wasserbedeckung verfügbar [Hel95b]. Sie zeigen für beide Isotope ein prinzipiell ähnliches Verhalten mit einer stetigen Abnahme der Austrittsarbeit bei zunehmender Wasserbedeckung und schließlich einer Sättigung mit $\Delta\phi \sim -1.3 \text{ eV}$ bei der Bilagen-Bedeckung [Hel95b]. Dies ist zusammen mit den experimentell ermittelten Strukturdaten in Tab. 3.4 am Ende dieses Kapitels noch einmal übersichtlich aufgeführt.

Letztendlich erscheint H₂O/Ru(001) aufgrund der zusätzlichen Komplexität der Streifenbildung durch den Ubelohde-Effekt eher als Spezialfall denn als besonders geeignetes Prototyp-System zum Verständnis der Wasser-Oberflächen-Wechselwirkung, was sich bereits auf den ersten Blick in der ausgezeichneten, sehr hohen Desorptionstemperatur Ru' in Abb. 3.13 erkennen lässt. D₂O auf Ru(001) hingegen scheint ein "typischeres" Wasseradsorbat-System zu sein, weshalb sich die folgenden Abschnitte zu großen Teilen nur mit diesem Isotop beschäftigen.

¹⁹Zwischenzeitlich existiert auch ein theoretisches Modell zur Beschreibung des Ubelohde-Effekts (s. [Ike98]).

3.4.2 Dichtefunktionaltheorie: Teildissoziation der Wasser–Bilage?

Seit der Veröffentlichung der im vorangegangenen Abschnitt diskutierten LEED–Ergebnisse einer vertikal stark komprimierten Bilage wurden intensive Versuche unternommen, dies ab initio im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) zu errechnen und damit ein fundamentales Verständnis der Wasser–Oberflächen–Wechselwirkung zu erhalten. Jedoch ergaben zunächst sämtliche DFT–Rechnungen eine eisähnliche, vertikal kaum komprimierte Bilagen–Struktur ([Men02b], s. Abb. 3.17 links). Erst vor kurzem gelang die theoretische Ermittlung von O–Atomposition kompatibel zu den experimentell bestimmten [Fei02], allerdings für eine unkonventionelle Struktur: Eine halb–dissoziierte Bilage, wie in Abb. 3.17 rechts gezeigt.

Im Detail ergeben Feibelmans umfassende DFT–Rechnungen zunächst für die beiden plausibelsten Adsorbat–Strukturen aus intaktem Wasser (die konventionelle ”H–up”–Bilagen–Struktur und die ”H–down”–Struktur, s. Abb. 3.18) ebenfalls, dass beide die experimentelle Vorgabe der vertikalen Komprimierung nicht erfüllen und zudem von der Gesamtenergetik her die Oberfläche überhaupt nicht benetzen, sondern dreidimensionale Cluster bilden sollten, da die Adsorptionsenergie E_{ads} pro Molekül kleiner der Sublimationsenergie²⁰ von $E_{\text{sub}} \sim 0.7 \text{ eV}$ ist [Fei02]. Erst die in Abb. 3.17 dargestellte halb–dissoziierte Struktur erscheint nach DFT energetisch plausibel, da sie, wie aus Tab. 3.4 ersichtlich,

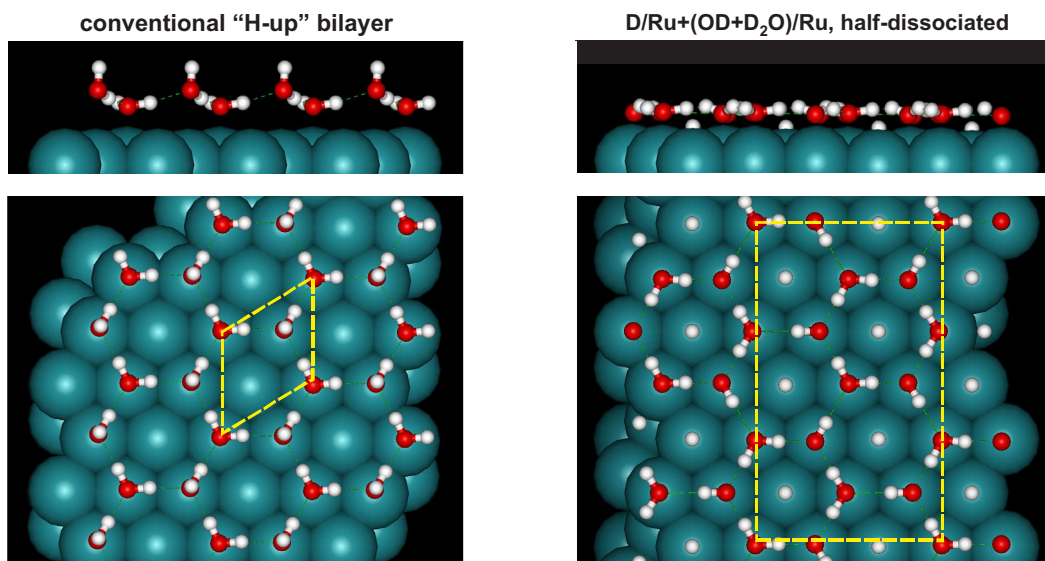


Abbildung 3.17: Darstellung der konventionellen Bilage aus intaktem Wasser (links) und der theoretisch vorhergesagten halb–dissoziierten Bilage (rechts). Beim Vergleich zweier hexagonaler Subkonfigurationen der beiden Strukturen wird deutlich, dass in der halb–dissoziierten Bilage jedes zweite Wassermolekül durch ein OD–Fragment ersetzt ist, wobei die abgespaltenen Wasserstoffatome jeweils zentral auf den noch freien Ru–Atomen gebunden sind; hell eingezeichnet sind die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ bzw. $3 \times 3\sqrt{3}$ Einheitszellen. Die Atompositionen sind die in [Fei02] errechneten (s. Tab. 3.4) und wurden dankenswerterweise von P.J. Feibelman zur Verfügung gestellt).

²⁰Die Sublimationsenergie ist per Definition diejenige Energie, welche aufzuwenden ist, um ein in der festen Phase gebundenes Wassermolekül herauszulösen und ins Unendliche zu bringen. Umgekehrt ist sie damit der Energiegewinn pro Molekül durch die Bindung im ”Festkörper”.

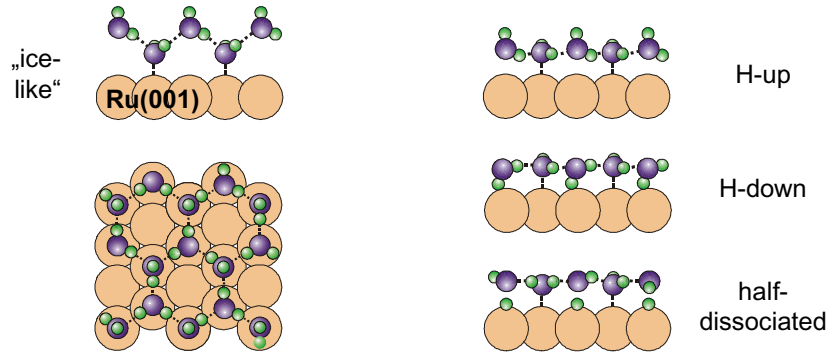


Abbildung 3.18: Schematischer Vergleich der diskutierten Bilagen-Strukturen. Links: "Konventionelle", eisähnliche Bilage. Rechts: Nach den LEED-Ergebnissen vorstellbare mögliche Konfiguration (s. Text).

- (i) zu den LEED-Daten passende O-Atomkoordinaten liefert und
 (ii) eine thermodynamisch stabile Benetzung der Oberfläche vorhersagt²¹ ($E_{\text{ads}} < E_{\text{sub}}$).

Die DFT-Rechnungen wurden dabei neben der kleinstmöglichen ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° Einheitszelle, welche direkt eine Protonenordnung impliziert, auch für die in Abb. 3.17 rechts gezeigte, realistischere Protonen-ungeordnetere $3 \times 3\sqrt{3}$ Einheitszelle²² durchgeführt. Tab. 3.4 fasst die strukturellen und energetischen Parameter der potentiellen Bilagen-Konfigurationen aus Experiment und Theorie zusammen: Ersichtlich wird in den DFT-Rechnungen auch eine energetische Präferenz für die realistischere $3 \times 3\sqrt{3}$ -Einheitszelle. Weiterhin führt eine Berücksichtigung der Nullpunktsenergien zu einer Energieabsenkung von $\sim 0.05\text{eV}$ für alle Bilagen-Strukturen gegenüber der Bildung von 3D-Eis (d.h. E_{ads} in Tab. 3.4 sinkt generell um $\sim 0.05\text{eV}$) [Fei03b].

Zusammenfassend erscheint die von Feibelman vorgeschlagene halb-dissoziierte Struktur zunächst als plausibelstes Strukturmodell für die Bilage D₂O/Ru(001). Betrachtet man jedoch einige Aspekte genauer, drängen sich noch eine Vielzahl kritischer Punkte auf:

- Es besteht eine starke Diskrepanz zwischen der sich aus der DFT ergebenden und beobachteten Austrittsenergieänderung: $\Delta\phi_{\text{DFT}} = -0.3$ gegenüber $\Delta\phi_{\text{exp}} = -1.3\text{eV}$. Dabei gilt eine gute Übereinstimmung in der Austrittsenergie für Ergebnisse aus DFT-Studien als wichtiges Kriterium für die Plausibilität der DFT-Struktur, da die Austrittsenergie (welche letztlich die Ladungsverteilungen an der Oberfläche widerspiegeln) bei Strukturübereinstimmung von Theorie und Experiment in der Regel innerhalb höchstens einiger Zehntel eV liegen [Lan94, Reu03].
- Gegenüber der Bildung von 3D-Clustern ist eine realistische halb-dissoziierte Struktur laut DFT energetisch nur minimal begünstigt ($< 0.1\text{eV/Molekül}$ [Fei02, Fei03b]).

²¹Allerdings ist die energetische Präferenz sehr gering (s. Tab. 3.4), lediglich durch die "Wegnahme" der abgespaltenen H-Atome aus der halb-dissoziierten Struktur (vgl. Abb. 3.17 rechts) und Bildung atomarer H-Inseln ergibt sich ein energetisch deutlich vorteilhafteres $E_{\text{ads}} \sim 1.0\text{eV}$ [Fei02, Mic03]. Da die Ru(001)-Oberfläche jedoch vollständig mit Wasser belegt ist, ist eine solche Separation nicht möglich (s. auch Abschnitt 6.1.3).

²²Natürlich ist auch die $3 \times 3\sqrt{3}$ -Einheitszelle nur eine Näherung, da bei konsequenter $3 \times 3\sqrt{3}$ -Struktur ebenfalls eine langreichweitige Protonenordnung existiert, die — so sie denn real existent wäre — zu zusätzlichen Beugungsmaxima im LEED-Bild führen müsste, was aber nicht beobachtet wird [Hel94b, Hel94c, Hel95b].

- Eine zu hohe Barriere auf dem Reaktionspfad zur Dissoziation (gekennzeichnet durch den Übergangszustand \ddagger , also $2\cdot\text{H}_2\text{O}_{\text{gas}} \xrightarrow{\ddagger} \text{H}_2\text{O}_{\text{ad}} + \text{OH}_{\text{ad}} + \text{H}_{\text{ad}}$ für die Reaktion zur halb-dissoziierten Bilage) kann dazu führen, dass sich selbst eine energetisch insgesamt begünstigte Struktur nie einstellt. Weitergehende DFT-Rechnungen schlagen zwar einen möglichen Mechanismus für den (Teil-)Dissoziationsprozess vor, der ausgehend von einer adsorbierten "H-up"-Bilage nur eine Barriere für die Dissoziation eines Wassermoleküls von 0.5 eV im Vergleich zur den 0.8 eV der Dissoziation eines isolierten Wasser-Monomers besitzt [Mic03], aber selbst diese 0.5 eV können bei den vorliegenden Adsorptionstemperaturen von $\lesssim 150$ K nicht überwunden werden (s. die Diskussion am Ende von Abschnitt 6.1.3).
- Da die Bilage keine Protonen für Wasserstoff-Brücken mit der nächsten Bilagen-Schicht zur Verfügung stellt, müssten weitere Bilagen unter Erfüllung der Eisregeln (die nur sehr wenige Defekte bei den vorliegenden Temperaturen erlauben [Pet99]) praktisch komplett in "H-down-Manier" aufwachsen, womit sich aufgrund der damit verbundenen Dipol-Ausrichtung die Austrittsarbeit mit jeder Lage weiter ändern müsste und dicke Schichten stark polar würden, was beides nicht beobachtet wird [Hel95b, Pet99].
- In thermischen Desorptionsspektren findet sich kein Hinweis auf zwei verschiedene Spezies (D_2O und $\text{OD} + \text{D} \rightarrow \text{D}_2\text{O}$). Unklar bleibt auch, wieso die Hälfte der Wassermoleküle bei $T \lesssim 150$ K dissoziieren, aber für die Desorption bei $T \gtrsim 165\text{-}170$ K wieder vollständig rekombinieren sollten [Men02b].

Zur zweifelsfreien Klärung der wirklichen Adsorptionsstruktur sind also weitere Untersuchungen sowohl von experimenteller als auch theoretischer Seite nötig. Von experimenteller

Tabelle 3.4: Vergleich der Strukturparameter und der Energetik verschiedener Bilagen-Konfigurationen unter Berücksichtigung neuerer Analysen der LEED-Daten [Pui03] und weiterer DFT-Rechnungen [Mic03]. Die DFT-Rechnungen wurden, wenn nicht anders angegeben, in einer $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Einheitszelle durchgeführt (s. Abb. 3.17).

	Referenz	Δz_{OO} [Å]	O-Ru [Å]	ΔRu [Å]	E_{ads} [eV/H ₂ O]	$\Delta\phi$ [eV]
	Eis I _h ^a	0.92Å	-	-	$\sim -0.7^b$	-
Exp.	[Hel94b, Hel95b]	0.10	2.08, 2.23	0.07	-	-1.3
	[Pui03] ^c	0.07	2.05, 2.20	0.14	-	-
DFT	"H-up" [Fei02]	0.72			-0.52	
	[Mic03]	0.74	2.5, 3.31	0.06	-0.58	
	"H-down" [Fei02]	0.52			-0.53	-0.7 ^d
	[Mic03]	0.51	2.45, 3.10	0.13	-0.57	
	halb-diss. [Fei02]	0.05-0.06	2.09, 2.16	0.14	-0.71 (-0.74 ^e)	-0.3
	[Mic03]	0.05	2.07, 2.17	0.14	-0.78	

^aBei 160 K (s. Tab. 3.1).

^b E_{sub} nach [Fei02] (typischer Wert um den die in verschiedenen Näherungen gefunden Werte streuen).

^cNeuere, weitergehende Analyse der Daten aus [Hel94b] unter Berücksichtigung der H-Atomkoordinaten.

^dVorläufiger Wert, nicht publiziert; private Mitteilung.

^eIn der $3 \times 3\sqrt{3}$ -Einheitszelle, vgl. Abb. 3.17.

Seite aus ist der Zugang zur Unterscheidung z.B. der in Abb. 3.18 rechts gezeigten Strukturen allerdings äußerst schwierig, da diese sich nur in der Position eines H-Atoms pro Wassermolekül unterscheiden. Somit scheiden Beugungsexperimente zur Diskriminierung aus, da der Streuquerschnitt einer Sub-Monolage Wasserstoffatome zu gering ist. Darüber hinaus ist z.B. auch die spektroskopische Unterscheidung zwischen H_2O und OH nur schwer möglich [Men02b]. Aufseiten der DFT muss dagegen deren Eignung zur Beschreibung von schwachgebundenen Adsorbatsystemen mit Wasserstoff-Brückenbindungen generell hinterfragt werden, da auch die "state-of-the-art"-DFT keine Beschreibung der Van der Waals-Wechselwirkung beinhaltet, welche bei den geringen energetischen Präferenzen im vorliegenden Adsorptionssystem durchaus den Ausschlag für die "falsche" Struktur geben könnte [Men02b].

Im Weiteren werden deshalb Experimente an Wasser auf Ru(001) vorgestellt, die auf zwei speziellen Verfahren beruhen, welche zumindest eine gewisse Sensitivität auf die wenigen Wasserstoffatome in einer einzigen Bilage besitzen. In Kapitel 6.1 wird zunächst mittels eines besonders sensitiven TPD-Verfahrens der Grad einer eventuellen Wasser-Dissoziation geklärt. Durch SFG-Spektroskopie werden dann in den Kapiteln 6.2 und 6.4 unter verschiedenen Bedingungen die vorhandenen O-D-Streckschwingungen charakterisiert, was Rückschlüsse sowohl für die Struktur der beiden Grenzflächen im UHV/Eis/Ru(001)-System als auch für die Eigenschaften der verschiedenen metastabilen Eisphasen zulässt.