

# UHV-FTIRS-Untersuchungen an einkristallinen Oxidoberflächen

---

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Universitätsbereich

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Maria Buchholz

aus

Linz am Rhein

Dekan: Prof. Dr. Peter Roesky

Referent: Prof. Dr. Christof Wöll

Korreferent: Prof. Dr. Olaf Deutschmann

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.2013



Der Hauptteil des experimentellen Teils der vorliegenden Arbeit wurde am Institut für Funktionelle Grenzflächen, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), von August 2012 bis Juli 2013 durchgeführt. Die Messungen für ein Kapitel des experimentellen Teils wurden im Januar und September 2011 an der Ruhr-Universität Bochum in der Gruppe von Dr. Yuemin Wang durchgeführt.

Ich versichere hiermit, dass ich diese Arbeit selbstständig angefertigt habe und keine anderen, als die angegebenen Quellen und Hinweise benutzt, sowie die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht und die Satzung des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der gültigen Fassung beachtet habe.

Karlsruhe, 06.11.2013

Maria Buchholz



„God made the bulk,  
the surface was invented by the devil.“

*Wolfgang Pauli (Nobelpreis Physik, 1945)*



## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	3
2	Ultrahochvakuum-Apparatur THEO .....	5
3	Grundlagen der verwendeten Methoden.....	11
3.1	Infrarotspektroskopie.....	11
3.1.1	Infrarot-Reflektions-Absorptionsspektroskopie (IRRAS).....	16
3.1.2	IRRAS an Oxiden.....	24
3.2	Photoelektronenspektroskopie.....	27
3.3	LEED.....	31
4	Theoretische Grundlagen.....	35
4.1	Oxidoberflächen.....	35
4.1.1	Das Lewis-Säure/Lewis-Base Konzept an Oxidoberflächen.....	40
4.2	Titandioxid .....	43
4.2.1	Rutil (110) .....	44
4.3	Zinkoxid ( $10\bar{1}0$ ).....	48
4.4	Kohlenstoffmonoxid auf Oxidoberflächen .....	53
4.5	Säuren auf Oxidoberflächen.....	56
5	Experimenteller Teil .....	58
5.1	Kalibration von THEO.....	58
5.2	Reflektivitätsberechnungen .....	64
5.3	Charakterisierung der Substrate.....	70
5.3.1	Rutil r-TiO <sub>2</sub> (110).....	70
5.3.2	Zinkoxid ZnO ( $10\bar{1}0$ ).....	74
5.4	Benzoessäure und Terephthalsäure auf r-TiO <sub>2</sub> (110) .....	77
5.4.1	Adsorption von Benzoessäure auf Rutil TiO <sub>2</sub> (110) .....	82
5.4.1.1	Hydroxylschwingungen der BA-Lage auf r-TiO <sub>2</sub> (110).....	86
5.4.2	Adsorption von Terephthalsäure auf Rutil TiO <sub>2</sub> (110) .....	87
5.4.2.1	Hydroxylschwingungen der TPA-Lage auf r-TiO <sub>2</sub> (110) .....	94
5.4.3	Vergleich der TPA-Messungen in Bochum und mit THEO .....	96

5.5	Kohlenstoffdioxid auf ZnO ( $10\bar{1}0$ ) .....	100
5.6	Kohlenstoffmonoxid auf ZnO ( $10\bar{1}0$ ) .....	112
5.7	Ameisensäure auf ZnO ( $10\bar{1}0$ ) .....	119
6	Zusammenfassung.....	129
7	Abkürzungsverzeichnis .....	132
8	Literaturverzeichnis.....	136
9	Danksagung .....	147
10	Lebenslauf.....	149

## 1 Einleitung

Nahezu jedes Metall bildet an seiner Oberfläche ein Oxid<sup>[1, 2]</sup>. Auf Grund ihrer elektrischen, optischen und katalytischen Eigenschaften sind Oxide als Bestandteile in vielen Produkten der Industrie weit verbreitet<sup>[3]</sup>. In den Reaktionen der heterogenen Katalyse spielt die Adsorption der Reaktanden auf der Oberfläche eine entscheidende Rolle. Gerade Titandioxid TiO<sub>2</sub> und Zinkoxid ZnO werden in verschiedenen katalytischen und photochemischen Prozessen genutzt, hier seien im Speziellen die Methanolsynthese<sup>[4]</sup> und die Grätzelzelle<sup>[5, 6]</sup> genannt. Bis in die 60er Jahre wurde Zinkoxid sogar als alleiniger Katalysator für die Umsetzung von Synthesegas (CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) zu Methanol verwendet. In Solarzellen wird Lichtenergie in elektrische Energie umgewandelt. Bei der Grätzelzelle werden aber im Unterschied zur herkömmlichen Solarzelle nicht anorganische Halbleiter für die Lichtabsorption verwendet, sondern organische Farbstoffmoleküle. In dieser Farbstoffsolarzelle bildet ein Oxid mit einer geringen Bandlücke (TiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO) zusammen mit dem Farbstoffmolekül die Photoanode. Die Volumeneigenschaften der meisten Oxide sind heute schon vergleichsweise gut untersucht. Zu der Struktur und chemischen Aktivität der entsprechenden Oxidoberflächen, insbesondere auch den Einfluss von Oberflächendefekten sind noch viele Fragen offen<sup>[7]</sup>. Gerade Katalysatoren, die sich oft aus Mikro- oder Nanopartikeln zusammensetzen und so eine größere Oberfläche besitzen, sind mit oberflächenwissenschaftlichen Standardmethoden nur schwer zu charakterisieren.

Im Rahmen des sogenannten oberflächenwissenschaftlichen Ansatzes (*surface science approach*<sup>[8]</sup>) werden Modellsysteme eingesetzt, um die Charakterisierung der komplexen Systeme zu vereinfachen. Als Modellsysteme für jene Katalysatorsysteme werden Einkristalle verwendet, die auf Grund der perfekt periodischen Anordnung ihrer Atome besser für die Experimente geeignet sind. Die Untersuchung dieser Systeme im Ultrahochvakuum (UHV) ermöglicht es, die fundamentalen Wechselwirkungen von Gasen u. ä. mit der Oberfläche zu studieren. Der Druck im Ultrahochvakuum ist kleiner als 10<sup>-9</sup> mbar, somit wird ein Großteil der Oberflächenkontaminationen, die durch Adsorption aus der Gasphase entstehen, vermieden. Die Anwendung dieses oberflächenwissenschaftlichen Ansatzes auf einkristalline metallische Modellsysteme für katalytische Prozesse hat wesentliche Beiträge zum Verständnis der an metallischen Grenzflächen ablaufenden Reaktionen geleistet. Auch die Vergabe des Nobelpreises an Ertl 2007 zeigt, dass diese

Modellsysteme für die Aufklärung der Abläufe und Reaktionen an Katalysatoroberflächen von großer Bedeutung sind<sup>[9]</sup>.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme wurden mittels Infrarot-Reflektions-Absorptionsspektroskopie (IRRAS) im Ultrahochvakuum charakterisiert. Erst die technische Entwicklung der letzten 10 Jahre im Bereich der IRRA-Spektroskopie ermöglichte es diese Spektroskopievariante auf Oxidoberflächen anzuwenden. Vorher hatten die geringen Reflektivitäten oxidischer Oberflächen einen Einsatz dieser Methode, welche für die Aufklärung chemischer Elementarprozesse an Oberflächen essentiell ist, unmöglich gemacht. Insbesondere durch die direkte Integration eines IR-Spektrometers in eine UHV-Anlage konnten auf diesem Gebiet Fortschritte erzielt werden (Kapitel 3.1.2)<sup>[10, 11]</sup>. Bis zu diesem Zeitpunkt konnten schwingungsspektroskopische Messungen im UHV nur mit der hochauflösenden Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS) durchgeführt werden. Nachteil dieser Methode ist jedoch, dass auf Grund ihrer vergleichsweise schlechten Auflösung nicht zwischen allen möglichen Spezies auf der Oberfläche unterschieden werden kann.

Die Infrarotspektroskopie wird genutzt, um Substanzen auf Grund der typischen Schwingungen ihrer funktionellen Gruppen zu unterscheiden. Mit IRRAS ist es zudem möglich, die verschiedenen Adsorptionsgeometrien der zu untersuchenden Moleküle auf der Oberfläche zu bestimmen. Durch die Verschiebungen der charakteristischen Schwingungsbanden kann z.B. zwischen einer einzähnigen, zweizähnigen oder einer verbrückenden Bindung des Adsorbats zum Adsorptionsplatz unterschieden werden<sup>[12]</sup> (siehe Kapitel 5.4 und 5.7). Mit der in dieser Arbeit genutzten UHV-IR/XPS-Anlage „THEO“ können auch azimut- und polarisationsabhängige Messungen durchgeführt werden. Damit ist es möglich auch die Orientierung der adsorbierten Moleküle auf der Oberfläche zu bestimmen, z.B. ob es sich um ein flach liegendes, senkrecht stehendes oder ein verkipptes Molekül auf der Oberfläche handelt (siehe Kapitel 5.5).

Diese Dissertationsarbeit soll dazu beitragen, die Prozesse, die an der oxidischen Grenzfläche ablaufen, mit Hilfe der IRRA-Spektroskopie, besser zu verstehen und aufzuklären. Dies sind im Speziellen als Modellsystem für die Methanolsynthese die Adsorption von Kohlenstoffmonoxid bzw. Kohlenstoffdioxid auf ZnO (10 $\bar{1}$ 0) und als Modellsystem für die Farbstoffsolarzelle die Adsorption von Benzoesäure und Terephthalsäure auf r-TiO<sub>2</sub> (110) und Ameisensäure auf ZnO (10 $\bar{1}$ 0).

## 2 Ultrahochvakuum-Apparatur THEO

Bei THEO, hergestellt von der Firma PREVAC (Rogów, Polen), handelt es sich um eine Weiterentwicklung der UHV-IR-Kammer der Ruhr-Universität Bochum<sup>[10]</sup>. Diese neue Anlage kombiniert mehrere oberflächensensitive Methoden in einer Apparatur. Die große Herausforderung war, ein herkömmliches Spektrometer (Bruker Vertex 80v) mit einer UHV-Kammer zu verbinden und dabei so wenig wie möglich Strahlintensität zu verlieren. Der Ansatz, ein intaktes komplettes Spektrometer direkt mit der UHV-Kammer zu verbinden ist neu, zuvor wurden meist eine externe Quelle und ein externer Detektor verwendet<sup>[13, 14]</sup>. Beim Aufbau der neuen Kammer in Karlsruhe konnte von den Bochumer Erfahrungen profitiert werden. Im Vergleich zur Bochumer Kammer besitzt THEO an der IR-Kammer einen Kryostaten, um die Probe mit flüssigem Helium zu kühlen. Bisher waren durch die Kühlung mit flüssigem Stickstoff nur Messungen bis 100K möglich, nun können mit flüssigem Helium IRRAS-Messungen bis zu 50 K durchgeführt werden. Die Erweiterung des Spektrometers um einen Polarisator ermöglicht es mit s- oder p-polarisiertem Licht zu messen. Dadurch können im Speziellen metalloxidische Oberflächen besser untersucht werden, da bei diesen die Oberflächenauswahlregel, im Gegensatz zu Metallen, nicht gilt (siehe Kapitel 3.1.1).

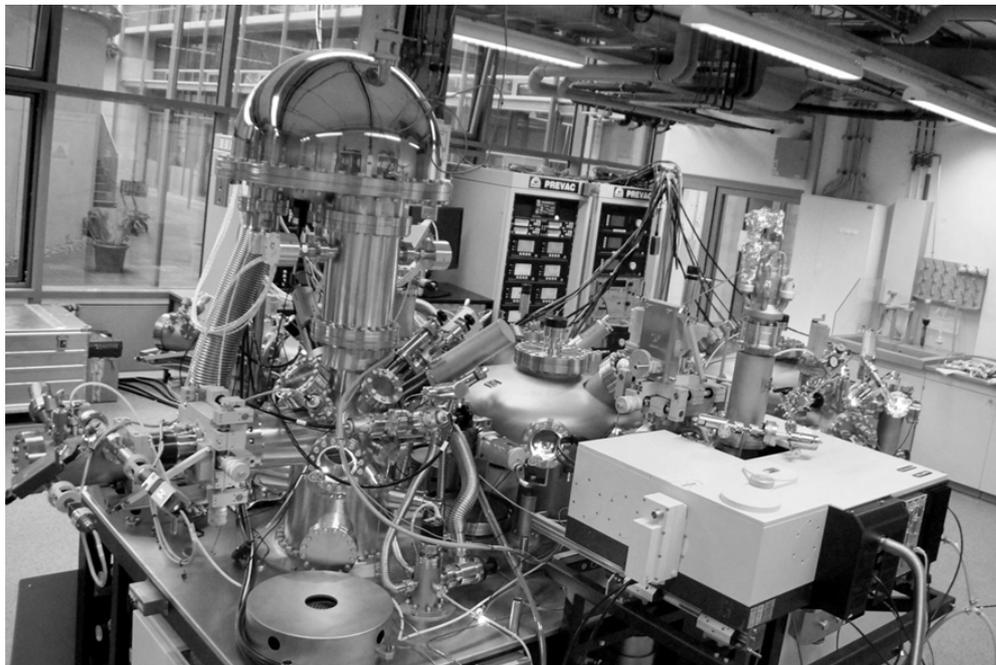


Abbildung 1: UHV- Apparatur THEO in Labor 056 im Institut für Funktionelle Grenzflächen

Die Ultrahochvakuum-Apparatur THEO (Abbildung 1 und Abbildung 2) besteht aus zwei großen UFO-förmigen Verteilerkammern, die über eine Reorientierungskammer miteinander verbunden sind. An der ersten Verteilerkammer sind vier weitere Kammern adaptiert: eine Schleuse, die ihrerseits bis zu sechs Proben aufnehmen kann, eine Präparationskammer, die Analysenkammer, sowie das Herzstück der Anlage: die Infrarotkammer. Mit der zweiten Verteilerkammer sind eine Präparationskammer, ein Proben-Magazin und eine Schleuse verbunden. Ein großer Vorteil ist, dass man an dieser Schleuse auch einen Vakuumbügel anflanschen und so Proben unter Vakuumbedingungen von THEO z.B. zur NEXAFS-Anlage in BESSY II (Berlin) ( $10^{-6}$ - $10^{-7}$  mbar) transportieren kann.

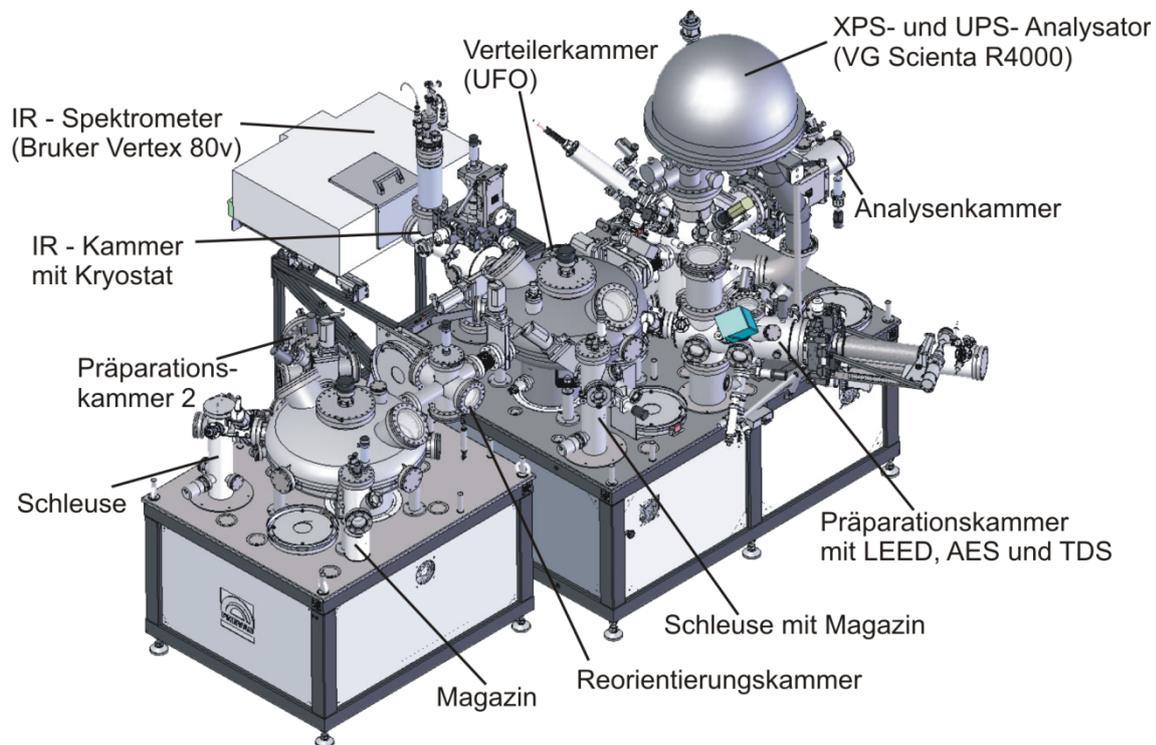


Abbildung 2: Technische Zeichnung der UHV-Apparatur THEO

Um sowohl Pulver als auch einkristalline Proben mit THEO untersuchen zu können, gibt es verschiedene Probenhalter, die zudem das Kühlen und Heizen der Probe ermöglichen. Probenträger mit Widerstandsheizung, Hochtemperaturprobenhalter, Probenhalter ohne Heizung und Probenhalter mit Elektronenstoßheizung (*electron beam* (EB)) werden verwendet. Bei letzterem handelt es sich um die Probenhalter, die im Rahmen dieser Arbeit für die Messungen mit Einkristallen verwendet wurden. Die

Probenhalter bestehen hauptsächlich aus Molybdän und Tantal, also Metallen, die auch bei hohen Temperaturen eine hohe Stabilität besitzen. Sie haben den Vorteil, dass man sie schneller heizen kann, da bei Einkristallen meist hohe Temperaturen zum Reinigen benötigt werden (siehe Kapitel 5.3). Abbildung 3 zeigt einen EB-Probenhalter mit einem Rutil-Einkristall; der Kristall wurde mit Tantal-Klammern auf der Heizplatte des Probenhalters befestigt. Die Temperatur wird mit einem Thermoelement Typ K gemessen, bestehend aus einer Nickel-Chrom/Nickel-Aluminium (Chromel/Alumel<sup>i</sup>) Kombination, mit der Temperaturen von 20 K bis 1300 K optimal gemessen werden können. Das punktgeschweißte Thermoelement wurde auf der Probe unter einer Tantalklammer befestigt (Abbildung 3).

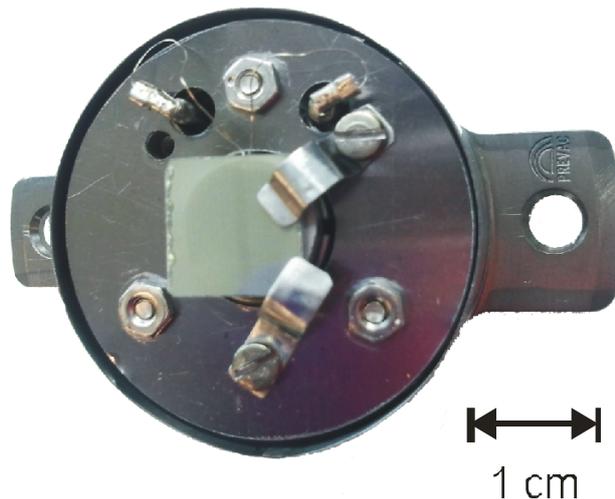


Abbildung 3: EB- Probenhalter mit Rutil-Einkristall

Nachdem der Einkristall auf dem Probenhalter befestigt ist und alle Kontakte überprüft sind, kann die Probe in THEO eingeschleust werden. Dazu wird eine der beiden Schleusenkammern (auch *load-lock* (LL) genannt) belüftet und die Probe eingesetzt. Das Belüften dieser Schleusenkammern ist innerhalb von 15 Minuten und das Abpumpen auf  $10^{-7}$  mbar innerhalb von 7 Minuten möglich. Hier kann auch ein

---

<sup>i</sup> Chromel: Legierung aus 90% Nickel und 10% Chrom.

Alumel: Legierung aus 95 % Nickel, 2 % Magnesium, 2 % Aluminium und 1 % Silizium.

Vakuumkoffer angebaut werden, der es ermöglicht, empfindliche Proben von einer Handschuhbox (*Glovebox*) in die Kammer zu transferieren, oder auch Proben von THEO zur NEXAFS-Kammer in BESSY II zu transportieren. In den Verteilerkammern befinden sich Manipulatoren, die aus einem Schwenkarm bestehen, den man durch Rotation eines Knaufs zu der gewünschten Kammer bewegen kann. Die Probenhalter besitzen, wie auch auf Abbildung 3 zu sehen, eine Verlängerung der runden Plattform mit einem Loch in der Mitte. Der Manipulator kann mit seinem Greifarm (Abbildung 4) die Probe fassen und in eine andere Kammer transferieren.

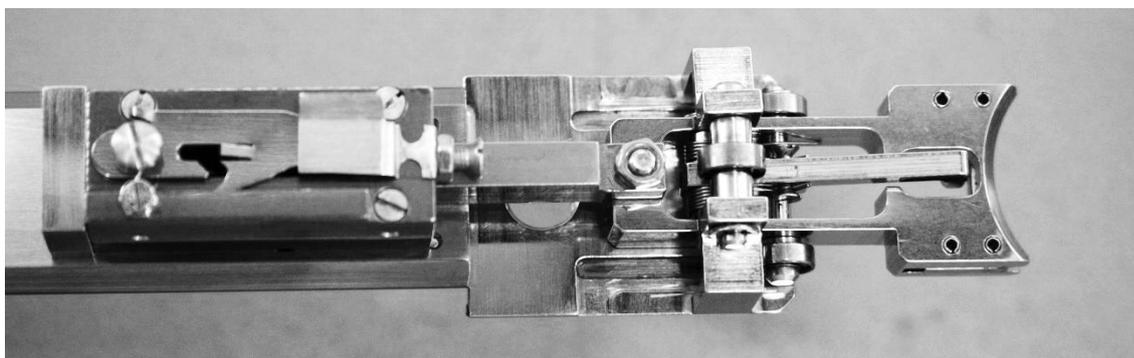


Abbildung 4: Greifarm des Manipulators

In der Präparationskammer an der Verteilerkammer 2 kann die Probe geheizt, gekühlt und gesputtert werden. Es können sowohl Gase, organische Moleküle als auch Metalle aufgedampft werden. Außerdem gibt es einen Quarzmikrowaage-Probenhalter, mit dem die Bedampfungsrates bestimmt werden kann. In der Präparationskammer an der Verteilerkammer 1 besteht zusätzlich die Möglichkeit, die Probe mittels niederenergetischer Elektronenbeugung (*Low Energy Electron Diffraction* (LEED)) und Augerelektronenspektroskopie (AES) mit MCP<sup>i</sup>-LEED/AES System (Modell BDL800IR-MCP) der Firma OCI zu untersuchen. Mit LEED und AES kann die Reinheit der Probe direkt bestimmt werden. Mit einem Quadrupolmassenspektrometer (RGA 200) der Firma SRS kann eine direkte Lecksuche durchgeführt werden. Auch die Desorption eines Adsorbats kann hiermit beobachtet werden (Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)).

---

<sup>i</sup> Engl. *Microchannelplates* (Mikrokanalplatten)

Auffälligste Komponente an der Analysenkammer ist der hemisphärische Halbkugelanalysator R4000 der Firma VGScienta, welcher für die unterschiedlichen Photoelektronenspektroskopie-Methoden (Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS) und Augerelektronenspektroskopie (AES)) verwendet wird. Eine Magnesium/Aluminium-Anode fungiert dabei als Röntgenquelle. Durch den Beschuss mit niederenergetischen Elektronen (*Floodgun*) kann eine elektrostatische Aufladung der Proben vermindert oder vermieden werden, sodass auch schlecht oder nicht-leitende Proben, wie z. B. Polymere mit XPS untersucht werden können. Als Lichtquelle für die Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie wird hier HeI oder HeII-Strahlung verwendet.

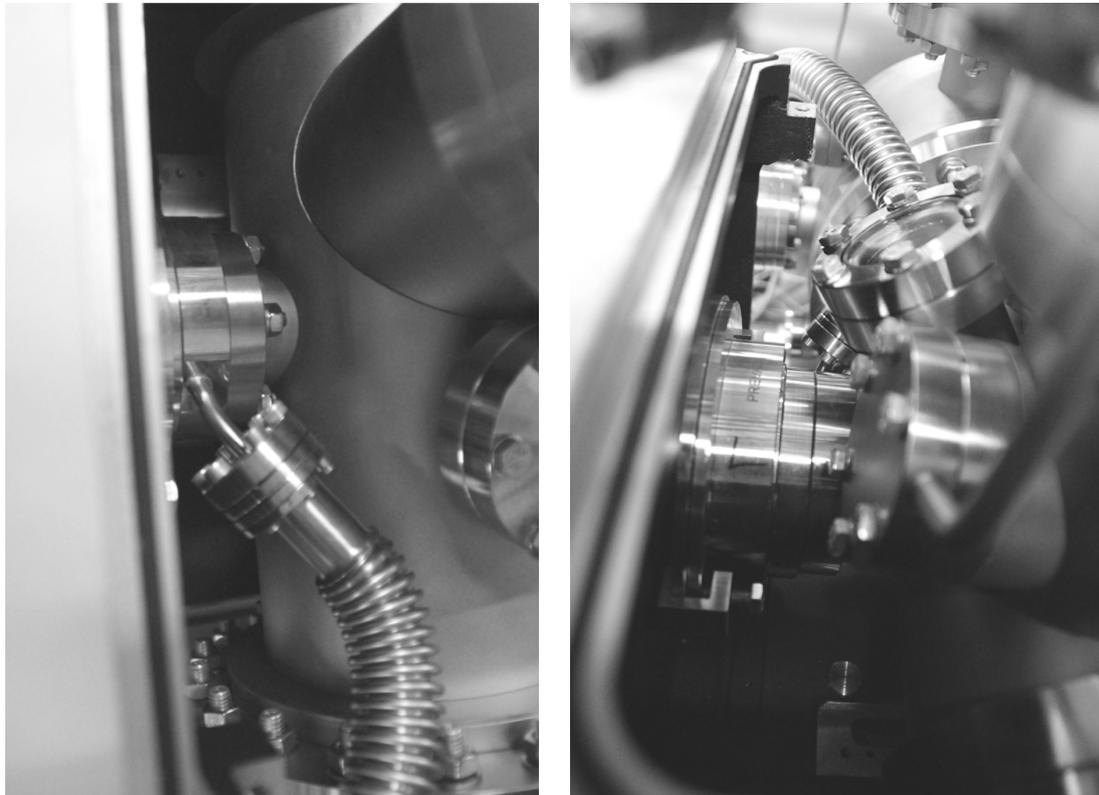


Abbildung 5: Kopplung des Spektrometers an die UHV-Kammer.

Das Herzstück der UHV- Apparatur ist die IR-Kammer. Als eine der ersten UHV-IR-Anlagen ist hier nicht eine externe Lichtquelle und ein externer Detektor gewählt worden. Vielmehr ist die UHV-Kammer in ein gewöhnliches Spektrometer integriert worden. Die UHV-Kammer ist direkt durch differentiell gepumpte KBr-Fensterflansche an das Bruker Spektrometer Vertex 80v gekoppelt (Abbildung 5). Die

Probe befindet sich also im UHV, der Strahlengang des Spektrometers im Vakuum bei 1.7 mbar. Das Vakuum der differentiell gepumpten Fenster liegt im  $10^{-6}$  mbar-Bereich. Die Proben können in Reflektion und in Transmission gemessen werden. Um in Transmission messen zu können, wird der Probenhalter mit einem Loch für den Strahl, um  $90^\circ$  gedreht, sodass der Strahl nach dem Durchgang durch die Probe auf den Detektor treffen kann. Die Proben können geheizt, aber über den Kryostaten auch mit flüssigem Stickstoff bis zu 95 K bzw. mit flüssigem Helium bis auf 50 K gekühlt werden. Über eine Dosierungsleitung können Gase oder leicht flüchtige Flüssigkeiten oder Feststoffe in-situ auf die Probe gedampft werden. Die Position der Probe wird über einen 4-Achsen-Manipulator festgelegt. Das Spektrometer ist, neben der internen Mittelinfrarot-Quelle (MIR), einem Globar, auch mit einer externen Lichtquelle, einem high-power Globar, ausgestattet. Wichtiger Bestandteil ist der Polarisator, mit dem nur mit s- bzw. nur mit p-polarisiertem Licht gemessen werden kann, und so eine Orientierungsbestimmung der Moleküle auf der Oberfläche erst möglich wird. *Step Scan*- und *Rapid Scan*-Messungen können ebenfalls in Reflektion und Transmission durchgeführt werden, die bei der Aufklärung von kinetischen Abläufen helfen können. Als Detektoren werden Quantendetektoren verwendet. Im Regelfall werden MCT-Detektoren (MCT = *mercury-cadmium-telluride*) verwendet. Um OH-Schwingungen besser zu detektieren wird ein InSb-Detektor (*Indium-Antimonit*) verwendet, da dieser im interessanten Wellenzahlbereich sensibler ist. Zu näheren Informationen zur Infrarotspektroskopie wird auf Kapitel 3.1 verwiesen.

## 3 Grundlagen der verwendeten Methoden

### 3.1 Infrarotspektroskopie

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Infrarotspektroskopie im Allgemeinen und der Infrarot-Reflektions-Absorptionsspektroskopie im Besonderen erörtert und erklärt<sup>[15-26]</sup>.

Im Jahr 1800 analysierte der Astronom Friedrich Wilhelm Herschel<sup>[22, 27]</sup> das Spektrum des Sonnenlichts. Dazu benutzte er ein Glasprisma, welches das Licht in seine verschiedenen Farben aufspaltete und ließ das spektral zerlegte Licht auf ein Thermometer fallen, wobei er die Position des Thermometers kontinuierlich änderte, und die Änderung der Temperatur als Funktion der Farbe des bestrahlenden Lichts festhielt. Beim Verschieben des Thermometers in den Bereich jenseits des sichtbaren roten Lichtes stellte er fest, dass die Temperatur einen Maximalwert annahm. Er schlussfolgerte, dass es dort eine Strahlung geben muss, die unsichtbar für das menschliche Auge ist. Diese Strahlung nannte er „Infrarot“-Strahlung (von lat. infra = unter, unterhalb).

Die ersten Experimente zur IR-Spektroskopie stammten ebenfalls von ihm. So stellte er zwischen Prisma und Thermometer einen mit Wasser gefüllten Container. Er beobachtete, dass die Temperatur niedriger war als bei den Versuchen ohne Wasser. Außerdem beeinflusste die Rotation des Prismas die gemessenen Temperaturen. Dies war der Beginn der IR-Spektroskopie.

Gewöhnlich werden Schwingungen immer in der abgeleiteten SI-Einheit der Frequenz  $\nu$  betrachtet; in der IR-Spektroskopie aber verwendet man die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$ , die proportional zur Frequenz ist, da diese im Infraroten einen besseren Vergleich auf Grund kleinerer Zahlen bietet. Die Wellenzahl ist definiert als

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (\text{in cm}^{-1}) \quad (1)$$

mit  $\lambda$  - Wellenlänge,  $\nu$  - Frequenz,  $c$  - Lichtgeschwindigkeit.

Der Wellenzahlbereich des Infraroten liegt zwischen 12800 und 10  $\text{cm}^{-1}$  (Abbildung 6). Bei der Infrarot (IR)-Spektroskopie erhält man im Frequenzbereich des Ferninfraroten (FIR,  $\tilde{\nu} = 10\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ ) Rotationsspektren, Gitterschwingungen und Phononenabsorption (auch THz-Spektroskopie genannt). Im mittleren Infraroten

(MIR,  $\tilde{\nu} = 400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ) erhält man Rotations-Schwingungsspektren. Im Nahinfraroten (NIR,  $\tilde{\nu} = 4000\text{-}10\ 000\text{ cm}^{-1}$ ) werden Oberschwingungen oder Kombinationsschwingungen beobachtet. In dieser Arbeit wurde ausschließlich im mittelinfraroten Bereich gearbeitet.

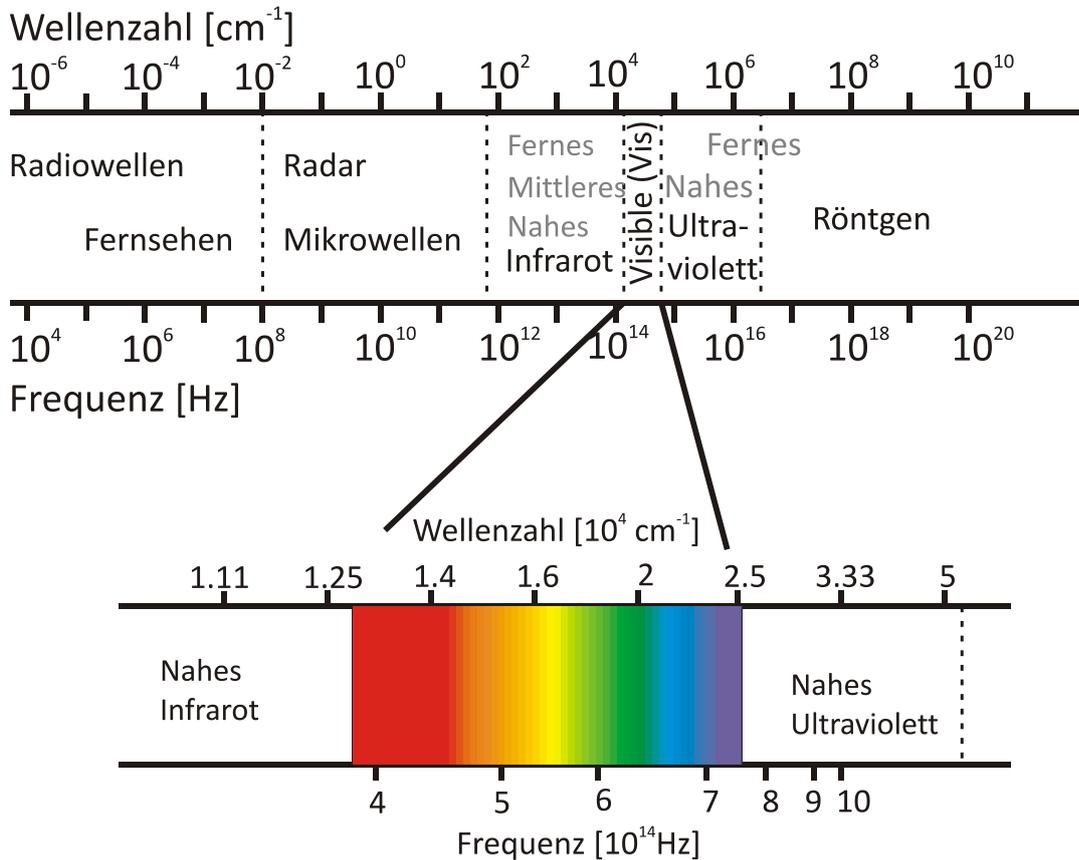


Abbildung 6: Elektromagnetisches Spektrum

Bei Molekülen, die aus Atomen mit unterschiedlichen Elektronegativitäten bestehen, treten polare Bindungen auf, bei denen die Bindungselektronen in Richtung des elektronegativeren Atoms verschoben sind. Das Molekül besitzt ein permanentes Dipolmoment, wenn positiver und negativer Ladungsschwerpunkt nicht zusammenfallen. Abbildung 7 zeigt das Dipolmoment von Wasser. In einem elektrischen Feld kann sich der Dipol in Feldrichtung ausrichten. Durch Wechselwirkung der Moleküle mit elektromagnetischer Strahlung können die Gruppen der Moleküle zu Schwingungen angeregt werden, wenn die eingestrahelte Lichtenergie der dazu notwendigen Schwingungsenergie entspricht. Die von dem Molekül absorbierte Lichtenergie ist dann charakteristisch für die Schwingung einer bestimmten Molekülgruppe.

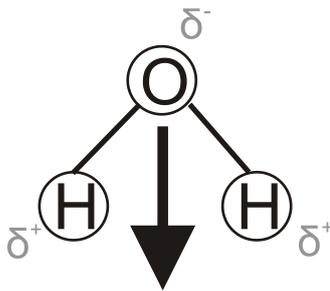


Abbildung 7: Dipolmoment von Wasser.

Für die Schwingungsanregung im IR gilt folgende Auswahlregel: Schwingungen sind dann IR-aktiv, wenn sich das dynamische Dipolmoment während der Schwingung ändert. Ändert sich während der Schwingung die Polarisierbarkeit des Moleküls, ist die Schwingung Raman-aktiv. Für die IR-Aktivität muss also ein Übergangsdipolmoment (TDM, *Transition Dipole Moment*) vorhanden sein, welches sich aus der Differenz der dynamischen Dipolmomente des Grund- und des angeregten Zustands ergibt.

Die Wechselwirkungen zwischen dem einfallenden Strahl und dem TDM haben dann ein Maximum, wenn die Frequenz der Schwingung und die anregende Strahlung identisch sind und die Richtung des TDM und der anregenden Strahlung gleich sind.

Die Schwingungen des Moleküls können anhand eines harmonischen Oszillators erklärt werden. Beim harmonischen Oszillator handelt es sich um ein schwingendes System, das dem Hookschen Gesetz folgt:

$$F = -kx \quad (2)$$

F - Rückstellkraft, k - Kraftkonstante und x - Auslenkung.

Das Potential V hat eine Parabel- Form und folgt der Gleichung

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \quad (3)$$

Mit einer quantenmechanischen Betrachtung können die Energieeigenwerte des harmonischen Oszillators berechnet und die Schwingungsniveaus in die Parabel eingezeichnet werden (Abbildung 8).

$$E_v = h\nu_0\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (4)$$

$$\text{mit } \nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (5)$$

$h$  – Plancksches Wirkungsquantum,  $\nu_0$  – Eigenfrequenz,  $v$  – Schwingungsquantenzahl,  $k$ - Kraftkonstante und  $\mu$  - reduzierte Masse.

Man erkennt, dass die Abstände der Energieniveaus äquidistant sind. Aus der Gleichung ist ebenfalls die Nullpunktenergie von  $E_0 = \frac{1}{2} h\nu_0$  zu erhalten. Dabei handelt es sich um die Energie, die das System auch besitzt, wenn es im klassischen Sinn nicht schwingen sollte.

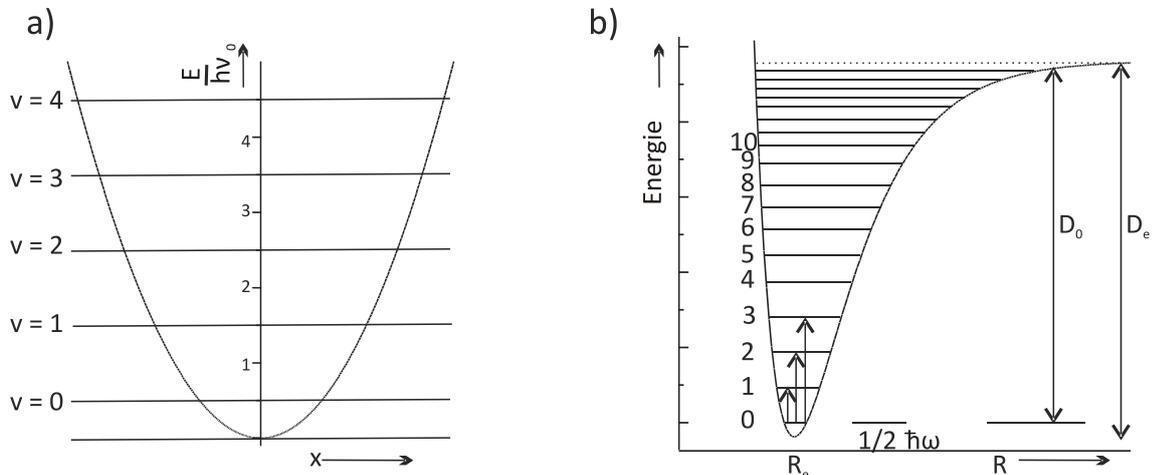


Abbildung 8: Harmonischer Oszillator (links) und anharmonischer Oszillator (rechts) mit Schwingungsniveaus

Das Modell des harmonischen Oszillators beschreibt Molekülschwingungen nur näherungsweise und für kleine Schwingungsniveaus  $v$ , die Dissoziation wird damit nicht beschrieben. Daher wird das Modell des anharmonischen Oszillators zur genaueren Beschreibung von Molekülschwingungen genutzt. Der anharmonische Oszillator wird mit dem Morse-Potential beschrieben, für das gilt:

$$V(x) = D(1 - e^{-\beta x})^2 \quad (6)$$

$$\text{mit } \beta = \pi\nu_0\left(\frac{2\mu}{D}\right)^{1/2} \quad (7)$$

$D$  - Dissoziationsenergie,  $\nu_0$  - Eigenfrequenz und  $\mu$  - reduzierte Masse.

Beim Morsepotential nimmt im Gegensatz zum harmonischen Oszillator der Abstand der Energiestufen mit zunehmender Energie ab (Abbildung 8b,

Gleichung 8). Die Bindungsenergie  $D_e$  ist größer als die tatsächlich benötigte Energie  $D_0$ , da die Nullpunktsenergie ( $v = 0$ ) größer als Null ist.

Für den anharmonischen Oszillator erhält man für die Energieeigenwerte:

$$E_v = h\nu_0(v + 1) - h\nu_0\chi_e(v + \frac{1}{2}) \quad (8)$$

$\chi_e$  - Anharmonizitätskonstante

Für den harmonischen Oszillator gilt die Auswahlregel  $\Delta v = \pm 1$  und für den anharmonischen Oszillator  $\Delta v = \pm 1, \pm 2 \dots$

Es sind also außer dem Grundton auch die Obertöne definiert. Mit steigendem  $v$  haben diese eine niedrigere Intensität im Spektrum.

### *Schwingungen*

Die Wellenzahl einer Schwingung wird mit

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} \quad (9)$$

mit  $k$  – Kraftkonstante,  $m_x$  = Masse des Atoms X,  $c$  - Lichtgeschwindigkeit

berechnet.

Je größer die Kraftkonstante ist, d. h. die Bindungsstärke, desto größer wird auch die Wellenzahl (größere Energie). Also je stärker eine Bindung ist, desto mehr Schwingungen vollführt sie in der gleichen Zeit und die Wellenzahl ist daher größer. Je größer die schwingende Masse, desto kleiner ist die Wellenzahl (niedrigere Energie). Durch die große Trägheit der Masse ist die Auslenkung der Schwingung geringer und resultiert in einer kleineren Wellenzahl.

Bei Schwingungen für Moleküle mit mehr als zwei Atomen, lässt sich die Anzahl der Normalschwingungen für nicht-lineare Moleküle über  $n=3N-6$ , wobei N der Anzahl der Atome entspricht, und für lineare Moleküle über  $n=3N-5$  berechnen.

Was sind Normalschwingungen?

- Normalschwingungen tauschen untereinander keine Energie aus. Sie sind orthogonal zueinander. Folglich können Normalschwingungen unabhängig voneinander angeregt werden.

- Sie umfassen im Allgemeinen alle Atome eines Moleküls, im Speziellen können allerdings auch einzelne Atome in Ruhe bleiben.
- Der Schwerpunkt des Moleküls ist konstant.
- Sie sind unterteilbar auf Grund ihrer Bewegungsrichtung (siehe Abbildung 9) in:
  - Streck- oder Valenzschwingungen: Schwingungen entlang der Bindungskordinaten
  - Deformationsschwingungen: Bindungswinkel der benachbarten Atome ändern sich
    - in plane (ip): in der Ebene des Bindungswinkels
    - out of plane (oop): orthogonal zu der Ebene des Bindungswinkels
  - Torsionsschwingungen: Bindungswinkel (vierer) benachbarter Atome tordieren in der mittleren Bindung

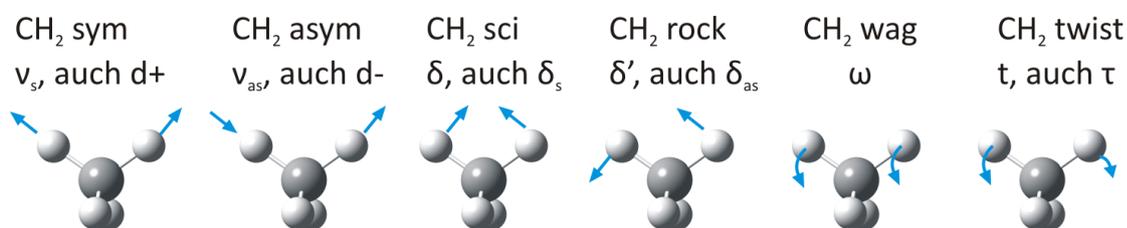


Abbildung 9: Schwingungen der Methylengruppe: Symmetrische und asymmetrische Streckschwingung, Scherschwingung (scissoring, ip<sub>sym</sub> Deformationsschwingung), Pendelschwingung (rocking, ip<sub>asym</sub> Deformationsschwingung), Nickschwingung (wagging, op<sub>sym</sub> Deformationsschwingung) und Torsionsschwingung (twisting, op<sub>asym</sub> Deformationsschwingung)

### 3.1.1 Infrarot-Reflektions-Absorptionsspektroskopie (IRRAS)

Die Hauptmethode in dieser Arbeit ist die Infrarot-Reflektion-Absorptionsspektroskopie. Diese Methode wurde Ende der 60er Jahre für die Spektroskopie an Metalloberflächen entwickelt und aus verschiedenen Gründen hauptsächlich für Metalle verwendet<sup>[28, 29]</sup>. Bei dieser Art der Infrarotspektroskopie trifft der anregende Strahl meistens im streifenden Einfall auf die Probe, die idealerweise auf

hochreflektierenden Substraten präpariert wurde. So werden spezifische Informationen über die chemische Zusammensetzung und die Struktur von dünnen Oberflächenlagen und adsorbierten Molekülen bestimmt<sup>[15-17, 30]</sup>. Unter streifendem Einfall versteht man einen Einfallswinkel des Lichts von  $75^{\circ}$ - $85^{\circ}$  zur Oberflächennormalen. Da die Wechselwirkungsfläche zwischen Strahl und adsorbierten Oberflächenmaterialien dadurch größer ist, handelt es sich um eine sehr oberflächensensitive Methode. Für Metalle gilt die sogenannte Metall-Oberflächenauswahlregel<sup>[29, 31]</sup>, die besagt, dass Schwingungen der Adsorbate mit einem Übergangsdipolmoment parallel zur Oberfläche im Spektrum nicht sichtbar sind. Der einfallende Strahl besteht aus p- und s-polarisiertem Licht. Das elektrische Feld des s-polarisierten Lichts ist senkrecht zur Einfallsebene orientiert (Abbildung 10). Das p-polarisierte Licht unterteilt sich in zwei Komponenten, die tangentiale ( $p_{t,x}$ ), deren elektrisches Feld senkrecht zur Einfallsebene orientiert ist, und die normale Komponente ( $p_{n,z}$ ), deren elektrisches Feld parallel zur Einfallsebene orientiert ist. Wenn das Übergangsdipolmoment also parallel zur Oberfläche orientiert ist, kommt es zu einer Wechselwirkung mit dem s-polarisierten Licht. Bei s-polarisiertem Licht gibt es keine große Veränderung der Phase, sie beträgt nahezu  $180^{\circ}$  bei allen Einfallswinkeln, d. h. der einfallende und reflektierende Strahl heben sich an der Oberfläche auf und ergeben fast Null. Darin resultiert also ein nur sehr kleines elektrisches Feld und Schwingungen mit TDM parallel zur Oberfläche sind im Spektrum nicht sichtbar. Theoretisch wäre auch eine Wechselwirkung des TDM mit der tangentialen Komponente des p-polarisierten Lichts möglich. Das elektrische Feld dieser Komponente wird durch die Oberflächendipole bzw. die Spiegelpolarisation im Metall aber ausgeglichen und so kann es bei Metallen keinen Beitrag zur Absorbanz beitragen. Im Gegensatz dazu existiert bei der normalen Komponente des p-polarisierten Lichts eine starke Phasenverschiebung von  $0^{\circ}$  bis  $180^{\circ}$ , bei streifendem Einfall ist das elektrische Feld senkrecht zur Oberfläche orientiert. Die maximale Sensitivität wird vor allem bei streifendem Einfall erhalten, da hier die Reflektivitätsdifferenz des p-polarisierten Lichts ihr Maximum hat (Abbildung 15). Somit ist eine direkte Auswertung der Spektren und die quantitative Auswertung der Orientierung der adsorbierten Moleküle möglich.

Tabelle 1 zeigt den Vergleich zwischen EELS und IRRAS. Beide Methoden haben den gleichen nutzbaren Spektralbereich, jedoch unterscheiden sie sich erheblich in der Auflösung. Während man mit IRRAS eine Auflösung von  $1\text{ cm}^{-1}$  erhält, erreicht man mit EELS nur eine energetische Auflösung von  $30\text{ cm}^{-1}$  <sup>[16]</sup>. Auch die Halbwertsbreite der EELS-Signale ist mit  $100\text{ cm}^{-1}$  um ein Vielfaches größer als die

der IRRAS Messungen. Der Vorteil der IRRAS besteht darin, dass die Messungen sehr oberflächensensitiv sind und sich daher besonders für dünne Schichten, wie SAMs (selbstanordnende Monolagen) eignen. Die Messungen können in-situ erfolgen, auch Substrat-Absorptionen (wie bei Nicht-Metallen) verhindern Messungen nicht. Das Substrat muss eine glatte Oberfläche aufweisen, um Streuung zu vermeiden. Durch die starke Abhängigkeit von experimentellen Parametern, wie z.B. von Temperatur, Polarisation und Azimut, werden detaillierte Strukturinformationen erhalten, die in Kombination mit anderen oberflächenspezifischen Methoden zu einem vollständigem Verständnis der Adsorption auf Oberfläche führen können.

Tabelle 1: Vergleich der schwingungsspektroskopischen Methoden<sup>[16]</sup>

Spektroskopie	Spektrale Reichweite [cm <sup>-1</sup> ]	Auflösung [cm <sup>-1</sup> ]	Sensitivität (CO Monolage)	Metalloberflächen	Druckbereich
IRRAS	5000-100	≤1	1/1000	Einkristalle, Filme, Katalysatoren	UHV bis 1 atm
EELS	5000-100	30	1/1000	Einkristalle, Filme,	<10 <sup>-6</sup> mbar

Abbildung 10 zeigt die Strahlgeometrie und die Polarisation des IR-Strahls an der Grenzfläche. Die Einfallsebene wird durch den einfallenden, den reflektierten und den transmittierten Strahl definiert. In Transmissionsgeometrie gilt das Lambert-Beer-Gesetz<sup>[32-34]</sup>. In der hier vorliegenden Reflektionsgeometrie gilt allerdings das Snell-Gesetz<sup>i</sup>. Der aus Medium 1 mit dem Brechungsindex  $n_1$  kommende Strahl wird an der Grenzfläche mit dem gleichen Winkel reflektiert wie die transmittierte Komponente in Medium 2 von der Grenzfläche weggebrochen wird:

$$\theta_I = \theta_R \text{ und } \frac{n_1}{n_2} = \frac{\sin\theta_I}{\sin\theta_T} \quad (10)$$

$$\text{mit } \theta_I < \theta_{\text{krit}} = \sin^{-1}\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$$

<sup>i</sup> Das Snell – Gesetz wurde 1618 von dem Holländer Willebrord van Roijen Snell und fast gleichzeitig von René Descartes beschrieben.

An der Grenzfläche wird die Amplitude des einfallenden Strahls  $E_i$  in zwei Komponenten gespalten, in die transmittierte  $E_T$  und die reflektierte  $E_R$ . Der Einfallswinkel, bei dem der reflektierte und der transmittierte Strahl senkrecht zueinander sind ( $\Theta_R + \Theta_T = 90^\circ$ ) wird als Brewsterwinkel  $\Theta_B^{[35]}$  bezeichnet. Am Brewster- oder Polarisationswinkel ist das reflektierte Licht vollständig senkrecht polarisiert (Abbildung 10). Das Brewster-Gesetz lautet wie folgt:

$$\Theta_B = \tan^{-1} \left( \frac{n_1}{n_2} \right) \quad (11)$$

und beschreibt den Einfallswinkel, bei dem der zur Einfallsebene parallel orientierte Strahl nicht reflektiert wird (p-polarisiert). Für die IRRA-Spektroskopie mit polarisiertem Licht bedeutet dies, dass ein Einfallswinkel gewählt werden muss, der nicht dem Brewsterwinkel entspricht, um mit beiden Polarisierungen messen zu können.

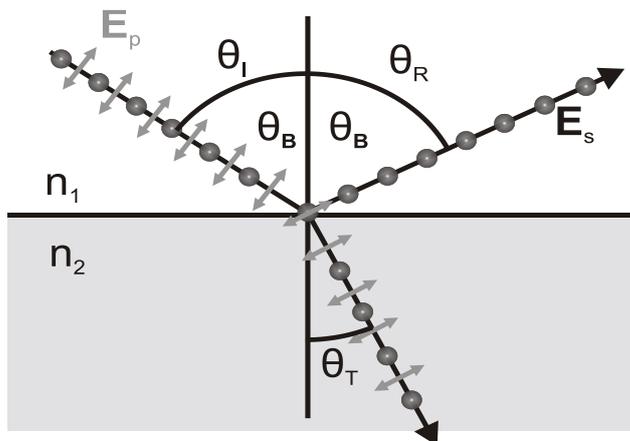


Abbildung 10: Strahlgeometrie und Polarisation des IR-Strahls an der Grenzfläche

### *Aufbau eines FTIR-Spektrometers am Beispiel des verwendeten Bruker Vertex 80v*

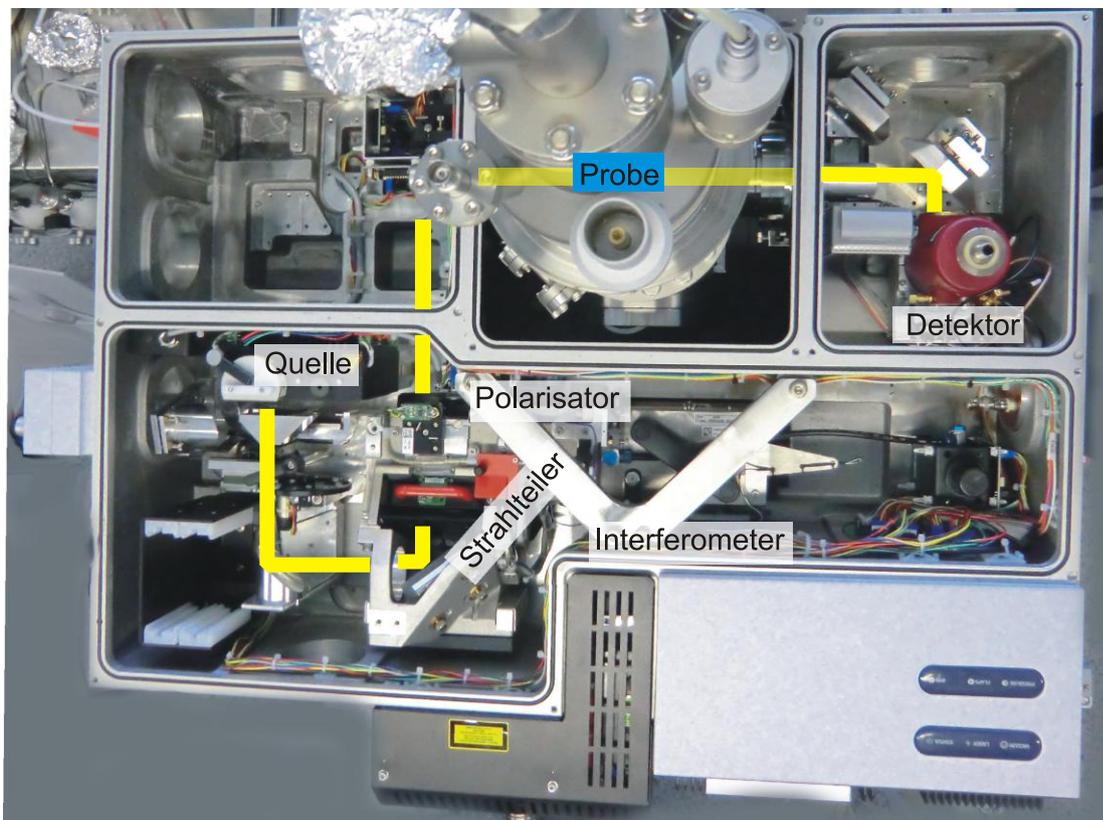


Abbildung 11: Strahlengang des Fourier- Transform- Infrarot-Spektrometers Vertex 80v von Bruker Optics.

Die Untersuchungen können mit einem kommerziell erhältlichen Fourier-Transform-IR-Instrument (FT-IR) in Transmissions- und Reflektionsmodus durchgeführt werden. Die FT-Technik zeichnet sich dadurch aus, dass das gemessene Gesamtsignal durch die Fouriertransformation<sup>[36]</sup> in seine Frequenzbestandteile zerlegt und das gemessene zeitabhängige Signal in das gewünschte frequenzabhängige Signal transformiert wird. Die Fourier-Transform-Technologie hat gegenüber den vorherigen Techniken wie dem Gitterspektrometer erhebliche Vorteile: Zum einen die Wellenzahlgenauigkeit durch die Abstimmung des Interferogramms mit dem der Laserreferenz<sup>[37]</sup> (Connes Vorteil) und zum anderen haben die FTIR-Spektrometer, auch durch die eingesetzten runden Aperturen, einen höheren Durchsatz der Strahlung als die Gitterspektrometer, die einen Spalt benötigen<sup>[38-40]</sup> (Jacquinot Vorteil). Außerdem werden bei FTIR alle Wellenlängen gleichzeitig gemessen<sup>[41, 42]</sup> ( Fellgett Vorteil), wodurch sich das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert.

Für die Experimente dieser Arbeit wurde eine Mittelinfrarotquelle verwendet. Jede Quelle für diesen spektralen Bereich muss auch an Luft funktionieren, dieser Faktor limitiert die Temperatur. Anforderungen an eine Mittelinfrarotquelle sind eine hohe Lebensdauer und Stabilität, die Möglichkeit der Sättigung des Detektors oder Verstärkers und die Möglichkeit der Überladung des analog-digital Konverters.

In unserem Vertex 80v befinden sich zwei Lichtquellen, eine interne und eine externe. Die Lichtquellen sind Globare, also durch elektrischen Strom geheiztes Siliziumcarbid und erreichen so Temperaturen von 1300 K bis 1500 K, bei einem positiven Widerstandskoeffizienten.

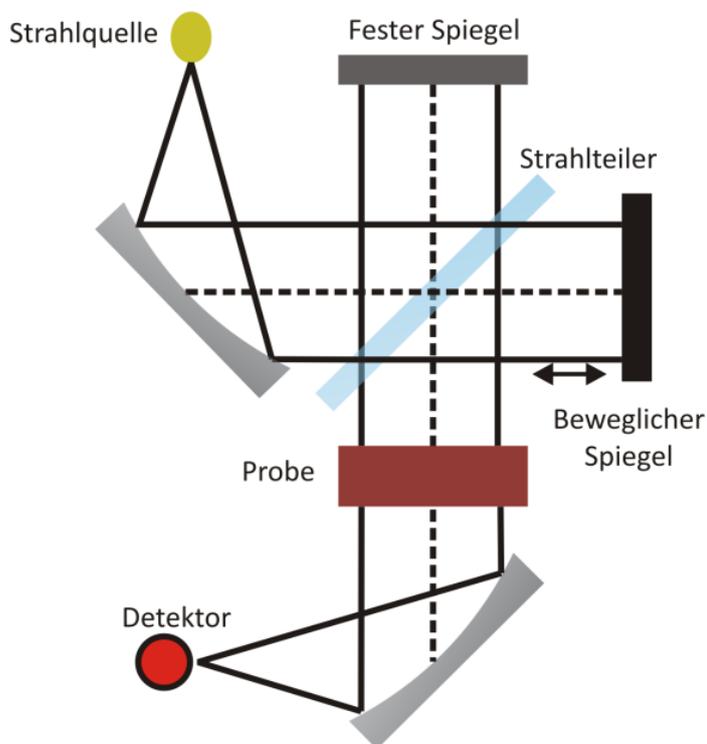


Abbildung 12: Schematischer Aufbau eines Michelson-Interferometers.

Das Herzstück des Spektrometers ist das Interferometer. Die oben genannten Vorteile der FTIR-Technik beruhen auf der Verwendung eines Interferometers. Wie in vielen anderen Spektrometern handelt es sich auch hier um ein Zwei-Strahl-Interferometer, welches ursprünglich von Albert Abraham Michelson<sup>[43]</sup> 1891 entwickelt wurde. Es setzt sich aus einem halbdurchlässigen Spiegel oder auch Strahlteiler genannt, einem festen Spiegel sowie einem beweglichen Spiegel zusammen. Der halbdurchlässige Spiegel reflektiert idealerweise die Hälfte des auftreffenden Strahls, während die andere Hälfte durchgelassen wird. Somit wird

der von der Strahlungsquelle ankommende Lichtstrahl in zwei Teile getrennt, von denen einer auf den festen und einer auf den beweglichen Spiegel trifft. Nach der Reflektion der beiden Teilstrahlen an den Spiegeln, vereinen sie sich wieder am Strahlteiler und interferieren je nach Position des beweglichen Spiegels konstruktiv oder destruktiv miteinander. Nach der Vereinigung der Teilstrahlen passiert der überlagerte Strahl die Probe und trifft den Detektor. Durch die Bewegung des Spiegels wird der Gangunterschied der Teillichtstrahlen verändert und somit auch die resultierende Intensität.

Hauptsächlich unterteilt man die Detektoren im Mittelinfrarotbereich in zwei Klassen: die thermischen und die Quantendetektoren (auch Fotodetektoren oder Halbleiterdetektoren genannt). Bei den thermischen Detektoren wird der Temperaturunterschied des absorbierenden Materials gemessen. Dies führt zu einer elektromotiven Kraft oder zu einer Veränderung des Widerstands des Leiters oder Halbleiters. Im Mittelinfraroten werden meist pyroelektrische Detektoren (z.B. DTGS-Detektor; DTGS = deuteriertes Triglycinsulfat) verwendet. Diese bestehen aus ferroelektrischen Kristallen mit einer polaren Achse. Daher besitzen diese Materialien ein elektrisches Dipolmoment und so eine permanente Polarisation. Durch die Bestrahlung im IR-Bereich erwärmt sich das Material und die Kristallgitterabstände verändern sich, so auch die Dipolmomente und die Polarisation. Dadurch entstehen Ladungen auf der Oberfläche, die als elektrisches Signal abgegriffen werden können. Dieses elektrische Signal ist proportional zur Änderung der Strahlungsleistung bzw. zur Änderung der Temperatur. Pyroelektrische Detektoren bieten eine ideale Kombination aus Schnelligkeit, Sensitivität, geringen Kosten und Linearität. Außerdem können sie bei Raumtemperatur betrieben werden. Die Detektivität ( $D^*$ ) erlaubt das Vergleichen der Detektoren und ist definiert als

$$D^* \left[ \text{cmHz}^{\frac{1}{2}}\text{W}^{-1} \right] = \frac{\sqrt{\text{aktive Detektoroberfläche}}}{NEP} \quad (12)$$

dabei ist NEP-Rausch-äquivalente Leistung (*Noise Equivalent Power*) und gibt die minimale Strahlungsleistung an, die noch auf dem Detektor nachgewiesen werden kann, um ein Signal-Rausch-Verhältnis von 1 zu erhalten.

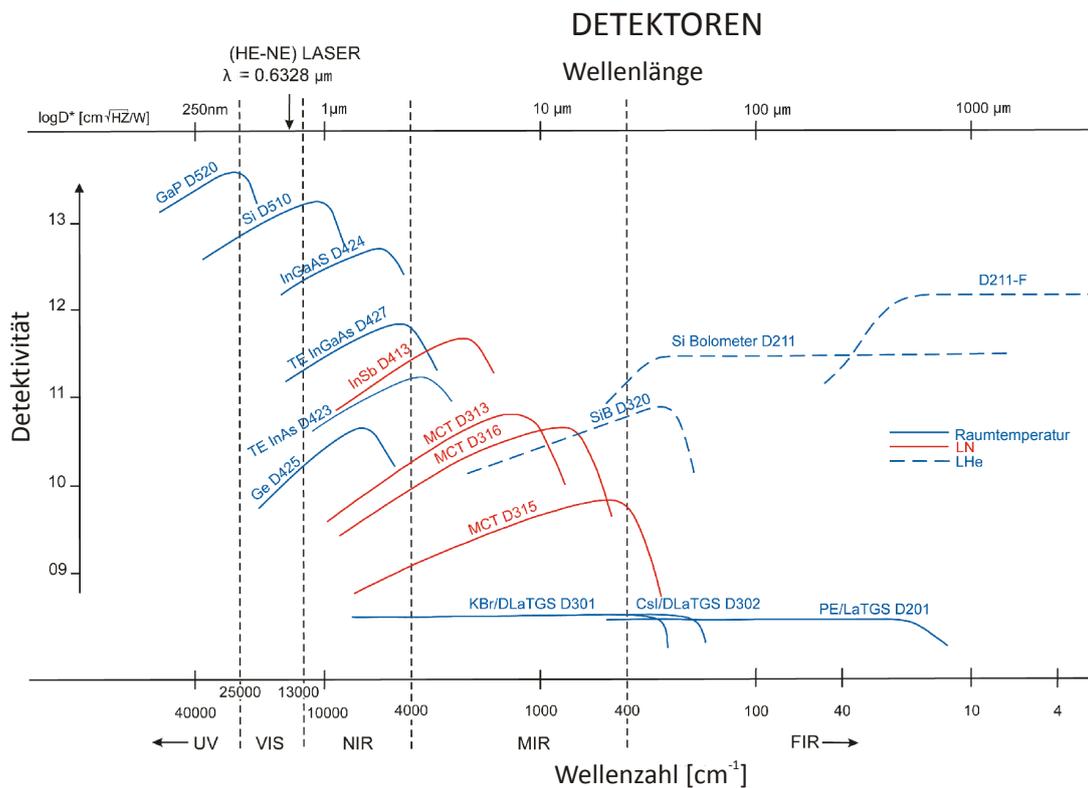


Abbildung 13: Detektivität verschiedener Detektoren im IR-Bereich (entnommen aus [44]).

Bei den Halbleiterdetektoren erfolgt die Detektion durch die Wechselwirkung der Strahlung mit dem Detektormaterial, wodurch Elektronen in einen höheren energetischen Zustand angeregt werden. Die Energie jedes Photons ist direkt proportional zu seiner Wellenzahl. Wenn also die Energie der Photonen größer als die Bandlücke des Halbleitermaterials ist, werden Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband (Elektronen-Loch-Zustand) emittiert und ein Strom fließt, der dann detektiert werden kann. Im Bereich von UV/Vis und dem Nah-IR ist es auch möglich Elektronen ins Vakuumniveau, auf Grund der höheren Energie der Photonen, anzuregen. Die Anregung in einen höheren Zustand passiert, wenn die Wellenlänge kleiner als der kritische Wert  $\lambda_{\text{max}}$  ist, bei Erreichen von  $\lambda_{\text{max}}$  sinkt die Antwort abrupt. Da die Anzahl der Photonen mit der gegebenen Energie ansteigt, steigt auch die Sensitivität der Quantendetektoren mit der Wellenlänge (Abbildung 13). Der Detektor muss gekühlt werden, um ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten, da die Elektronenbeweglichkeit mit der Temperatur abnimmt. Der MCT-Detektor ist in der Detektivität dann 1-2 Größenordnungen besser als ein DTGS-Detektor (Abbildung 13). Je nach Größe der Bandlücke wird beim MCT-Detektor Schmal-, Mittel- und Breitbanddetektor unterschieden. Im Rahmen der

vorliegenden Arbeit wurden MCT D313 (Schmalband), MCT D316 (Mittelband) und InSb D413 Detektoren verwendet (Abbildung 13).

### 3.1.2 IRRAS an Oxiden

Eine besondere Herausforderung besteht in der Infrarot-Reflektion-Absorptions-Spektroskopie an Oxidoberflächen. Kattner und Hoffmann<sup>[15]</sup> beschreiben, dass die Reflektivität von Oxiden im Vergleich zu Metallen um zwei Größenordnungen kleiner ist. Demnach ist eine hohe Sensitivität des Detektors gefragt, um die entsprechenden Schwingungen von adsorbierten Molekülen detektieren zu können. Abbildung 14 verdeutlicht den Unterschied der Reflektivitäten von Gold, einem Metall, und Titandioxid, einem Dielektrikum. Bei der gleichen Größenskala ist für ein Oxid die Reflektivität um zwei Größenordnungen kleiner. Die zuvor erwähnte Oberflächenauswahlregel gilt bei Dielektrika nicht. So werden Adsorbate auf dielektrischen Oberflächen sowohl mit p-polarisiertem als auch mit s-polarisiertem Licht angeregt. Der Reflektivitätswechsel ( $R_0 - R_F$ ) ist hier nicht immer positiv, sondern kann auch negativ sein und führt so zu negativen Banden im Reflektionsspektrum.  $R_0$  ist hier die Reflektivität des reinen Substrats bzw. der Referenz und  $R_F$  die Reflektivität des mit einem Film bedeckten Substrats am Absorptionsmaximum. Abbildung 14 zeigt, dass mit s-polarisiertem Licht negative Banden bei jedem Einfallswinkel vorkommen können. Die Reflektivität des s-polarisierten Licht ist in Anwesenheit eines Adsorbats im Vergleich zum reinen Substrat (Referenz) größer. Das elektrische Feld an der Oberfläche bei s-polarisiertem Licht, welches aus der Addition der elektrischen Feldvektoren des einfallenden und reflektierten Lichts entsteht, ist mit steigender Substratreflektivität auf Grund des Phasenwechsels bei  $180^\circ$  abgeschwächt. Wegen der gegenseitigen Aufhebung der E-Feld-Vektoren des einfallenden und reflektierten Lichts an einer totalreflektierenden Metalloberfläche ist das elektrische Feld an der Oberfläche Null. Bei dielektrischen Substraten hingegen steigt die Reflektivität des s-polarisierten Lichts mit dem Einfallswinkel und Brechungsindex des Substrates, die Bandenintensitäten nehmen gleichzeitig ab.

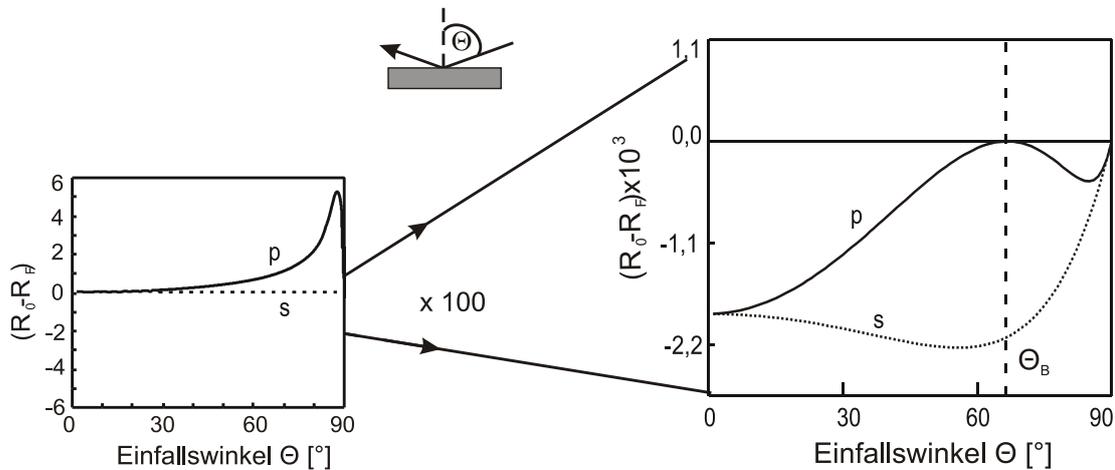


Abbildung 14: Reflektivitätskurven von Gold im Vergleich zu Titandioxid (nach [15]).

Mit p-polarisiertem Licht wechselt das Vorzeichen von  $(R_0 - R_F)$ , d.h. es können sowohl negative als auch positive Banden im Spektrum auftreten, dies ist abhängig vom Substrat und dem Einfallswinkel (siehe Kapitel 3.1.2). Am Brewsterwinkel kommt es bei isotropen Filmen zu einer Inversion der Banden. Absorptionsbanden, die für Einfallswinkel  $\Theta < \Theta_B$  positiv sind, sind für  $\Theta > \Theta_B$  negativ und umgekehrt, auf Grund des Phasenwechsels der reflektierten p-polarisierten Strahlung von  $0^\circ$  ( $\Theta < \Theta_B$ ) zu  $180^\circ$  ( $\Theta > \Theta_B$ ).

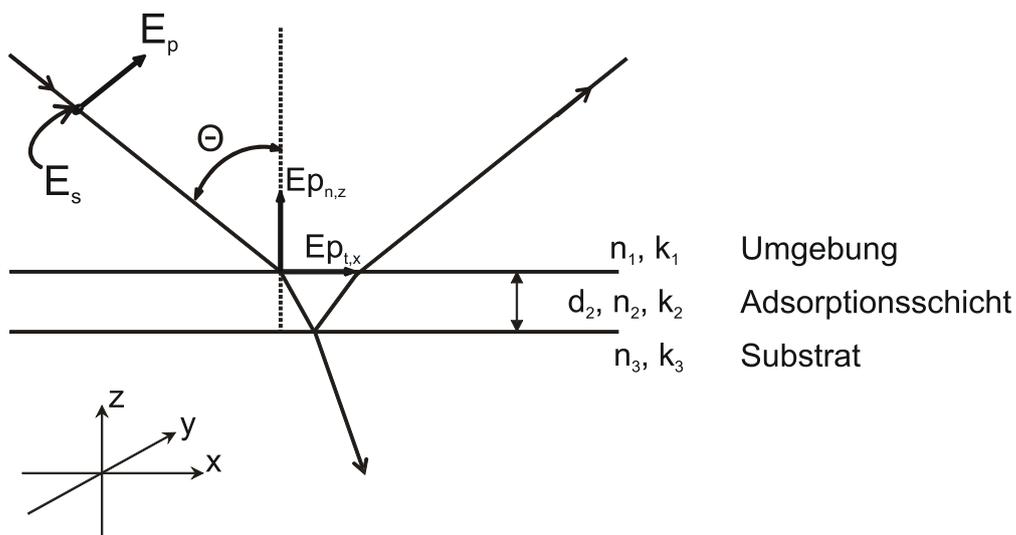


Abbildung 15: Strahlgeometrie des einfallenden Strahls mit s-polarisiertem Licht ( $E_y$ ) und p-polarisiertem Licht (normale Komponente  $E_z$  und tangentielle  $E_x$ ) mit Parametern für die Reflektivitätsberechnung ( $n$  - Brechungsindex,  $k$  - optische Konstante,  $d$  - Dicke).

In den meisten Berechnungen und Publikationen wurden nur das s- und p-polarisierte Licht betrachtet, die Zusammensetzung des p-polarisiertem Licht aus einer tangentialen  $p_{t,x}$  und einer normalen Komponente  $p_{n,z}$  wurde allerdings vernachlässigt. Abbildung 15 veranschaulicht die genauere Betrachtung des polarisierten Lichtes im Vergleich zu Abbildung 10. Dies zeigt, dass durch die tangentiale Komponente eine Veränderung der Spektren mit dem Azimut zu erwarten ist. Es wurde bereits erwähnt, dass im Spektrum von Nichtmetallen mit p-polarisiertem Licht sowohl positive als auch negative Banden vorhanden sind, was am Vorzeichen der Reflektivität ( $\Delta R$ ) liegt, also unterschiedlichen Reflektivitäten von Referenz und Probe. Diese Unterschiede hängen mit den beiden Komponenten des p-polarisierten Lichts zusammen. Abhängig vom Brechungsindex, der optischen Konstante des Substrats und des Adsorbats sowie der Filmdicke können mit den Gleichungen von Hansen<sup>[45, 46]</sup> und Mielczarski<sup>[47]</sup> die Reflektivitäten berechnet werden. Anhand dieser Gleichungen konnten die Reflektivitäten der untersuchten Systeme berechnet werden, in Kapitel 5.2 sind die dafür notwendigen Gleichungen und Theorien genauer erläutert.

## 3.2 Photoelektronenspektroskopie

Durch die Photoelektronenspektroskopie (PES)<sup>[30, 48-51]</sup> erhält man zusätzliche Informationen über das zu untersuchende System, wie

- die Elemente, die auf der Oberfläche vorhanden sind,
- den Oxidationszustand der Elemente,
- die quantitative Zusammensetzung, auch in Abhängigkeit des Oxidationszustand,
- die räumliche Verteilung der Materialien,
- Bestimmung der Dicke von dünnen Filmen.

Voraussetzungen für die Spektroskopie mit Elektronen sind, dass die Elektronen auf eine beliebige Energie gebracht werden können, leicht zu erzeugen und zu vernichten sind. Die Elektronenspektroskopie verlangt ein Ultrahochvakuum (UHV) von  $< 10^{-9}$  mbar. Man unterscheidet zwischen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und der Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS). Dabei werden bei XPS mit monochromatischem Licht im Röntgenbereich ( $> 100$  eV) Elektronen aus den Rumpforbitalen angeregt. Als Strahlungsquelle für UPS wird monochromatisches Licht im fernen UV-Bereich (10-100 eV) genutzt, dafür werden He-oder Ne-Gasentladungslampen verwendet. Die HeI-Strahlung hat eine Energie von 21,21 eV, die HeII-Strahlung 40,81 eV. Mit dieser geringeren Photonenenergie im Vergleich zu XPS, werden Elektronen aus den Valenzorbitalen angeregt. Daher erhält man mit UPS eine genauere Information über das Valenzband. Aber da das Signal zu Rausch-Verhältnis eine Größenordnung schlechter als bei XPS ist, sind die Signale breiter und schwerer zuzuordnen. Außerdem können mit UPS die Fermienergie, also die Energie des höchsten besetzten Zustands, und die Austrittsarbeit berechnet werden. Die Austrittsarbeit  $\Phi$  bezeichnet die Energieschwelle, die benötigt wird, um ein Elektron aus dem Inneren des Festkörpers über die Oberfläche nach außen zu befördern.

Die Augerelektronenspektroskopie basiert auf der Anregung von Auger-Elektronen<sup>[52]</sup>, sowohl durch Photonen als auch durch Elektronen (die Energie der Primärelektronen liegt zwischen 3 und 30 keV). Beide Arten sind in THEO vertreten, erstere in der Analysenkammer und letztere in der Präparationskammer 1. Diese Methoden können auch mit einer durchstimmbaren Synchrotronstrahlung, wie z.B. der Anlage in BESSY II, durchgeführt werden.

Die Photoelektronenspektroskopie<sup>[53]</sup> basiert auf dem Prinzip des photoelektrischen Effekts, der von Heinrich Hertz 1886 entdeckt und von Albert Einstein erklärt wurde<sup>[54, 55]</sup>. Dabei löst die Photonenenergie aus der Kathode Elektronen. Ist deren kinetische Energie  $E_{kin}$  größer als die an die Kathode angelegte Spannung erreichen die Elektronen die Anode. Dabei ist nicht die Intensität des Strahls entscheidend, sondern die Frequenz, durch die die kinetische Energie der emittierten Elektronen bestimmt wird.

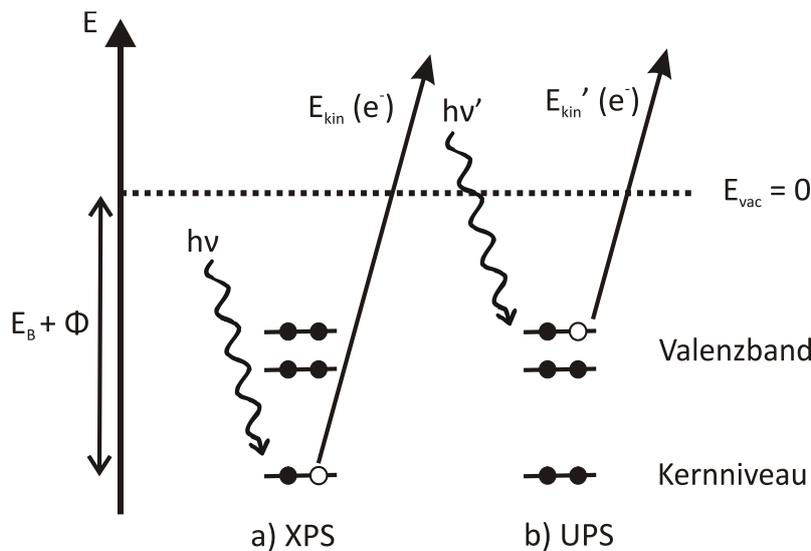


Abbildung 16: Schematischer Vergleich von a) Röntgenphotoelektronenspektroskopie und b) Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie.

Für die Photoelektronenspektroskopie gilt:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi \quad (13)$$

mit  $h$  - Plancksches Wirkungsquantum,  $\nu$  - Frequenz,  $E_B$  - Elektronenbindungsenergie,  $\Phi$  - Austrittsarbeit.

Abbildung 16 zeigt die Unterschiede zwischen Röntgen- und Ultraviolett-Photoemission und Abbildung 17 die Unterschiede zwischen Röntgenfluoreszenz und Augerelektronenemission. Bei XPS wird ein Elektron durch ein Photon aus dem Rumpfniveau des Atoms emittiert, bei UPS aus einem Valenzniveau. Die entstandene Lücke kann durch Elektronen aus höheren Niveaus aufgefüllt werden. Dies geschieht entweder strahlungslos, dann handelt es sich um die Augerelektronenspektroskopie, oder es geschieht unter Abgabe der Energie in Form eines Photons, so handelt es sich um die Röntgenfluoreszenz (XRF). AES und XRF

sind konkurrierende Prozesse. Erstere ist sensitiv für Elemente mit kleinen Ordnungszahlen und letztere für Elemente mit großen Ordnungszahlen. In THEO stehen sowohl eine Al K $\alpha$ - als auch eine Mg K $\alpha$ -Lichtquelle zur Verfügung. Variiert man die Energie der eingestrahlten Photonen, so verschiebt sich das XP-Signal, das Auger-Signal bleibt allerdings bei gleicher kinetischer Energie, da es unabhängig von der eingestrahlten Photonenergie ist.

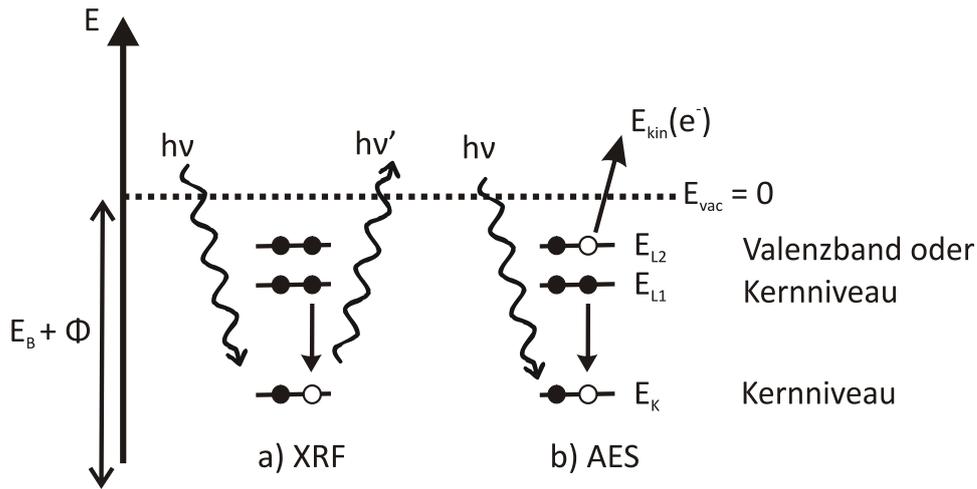


Abbildung 17: Schematischer Vergleich von a) Röntgenfluoreszenzspektroskopie und b) Augerelektronenspektroskopie.

Die Prozesse von XPS, UPS und AES werden unterschiedlich bezeichnet. Dabei richtet sich die Nomenklatur nach den Orbitalen, also der Hauptquantenzahl  $n$ , der Nebenquantenzahl  $l$  und der Spinquantenzahl  $j$ . Somit können die Photoelektronen anhand der gemessenen kinetischen Energie genau einem Element und dem entsprechenden Orbital zugeordnet werden. Wird das Photoelektron z. B. aus einem p-Orbital in der L-Schale entfernt, erhält man im XP-Spektrum also zwei Signale, die als  $2p_{1/2}$  und  $2p_{3/2}$  bezeichnet werden. Beim Auger-Prozess<sup>[26, 56]</sup> handelt es sich um einen Drei-Elektronen-Prozess (Abbildung 17). Für z.B. den KLL-Prozess gilt:

$$E_{kin} = E_K - E_{L1} - E_{L2} \quad (14)$$

Zuerst findet die Ionisation des Atoms statt und dann die Relaxation eines Elektrons aus einem höher liegenden Orbital, um das entstandene Loch zu füllen. Anschließend findet die Emission des Augerelektrons statt.  $E_K$  ist hier die Bindungsenergie im neutralen Atom,  $E_{L1}$  und  $E_{L2}$  sind die Bindungsenergien der Elektronen im  $L_1$ - bzw.  $L_2$ -Orbital.

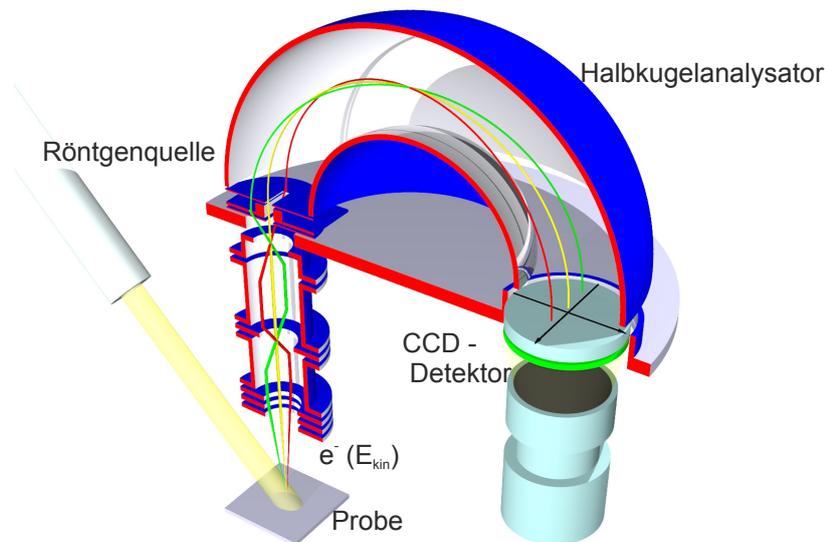


Abbildung 18: Schematischer Aufbau eines Photoelektronenspektroskopie-Experiments nach [57, 58].

Abbildung 18 zeigt den Aufbau eines Photoelektronenspektroskopie-Experiments. Aus der Röntgenquelle treffen die Photonen auf die Probe. Die herausgeschlagenen Photoelektronen gelangen zu einem Halbkugelanalysator. Die geladenen Teilchen werden in einem radialen elektrischen Feld so beschleunigt oder verzögert, dass sie mit der gewünschten kinetischen Energie die Austrittsblende erreichen.

Die unterschiedlichen Intensitäten eines Signals sind abhängig von der Anregungswahrscheinlichkeit, durch die chemische Umgebung des Atoms werden Signale zu höheren oder niedrigeren Energien verschoben (chemische Verschiebung). Im Spektrum sind Schwingungsfinestrukturen zu erkennen und außerdem Mehrelektronenprozesse, wie Satellitensignale. Diese Effekte beruhen entweder auf dem Anfangszustand des angeregten Atoms, wie z. B. die chemische Verschiebung, oder auf den Endzustand des Atoms, wie z. B. die Satellitensignale. Die Satellitensignale entstehen durch plötzliche Ionisation, das Elektron wurde so schnell emittiert, dass das System in angeregtem ionischen Zustand verbleibt.

### 3.3 LEED

Die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)<sup>[49, 50, 59-61]</sup> an der Oberfläche der Probe wird mit Elektronen einer Energie  $E_{kin}$  von 20-500 eV durchgeführt. Sie liegen mit ihrer de Broglie-Wellenlänge<sup>[62]</sup> ( $\lambda = 0,05-0,3$  nm) im Bereich des atomaren Abstands. Die de Broglie-Wellenlänge berechnet sich wie folgt:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m_e \cdot E_{kin}}} \quad (15)$$

mit  $h$  - Plancksches Wirkungsquantum,  $p$  - Impuls,  $m_e$  - Masse des Elektrons.

Aus dem LEED-Bild erhält man Informationen über die zweidimensionale Gitterstruktur der Oberflächenatome und der adsorbierten Teilchen. Durch den Reflexdurchmesser und die Divergenz der gebeugten Strahlen kann die Größe der kohärenten Domänen bestimmt werden. Je präziser der abgebildete Reflex, desto reiner die Oberfläche. Die Energieabhängigkeit der Primärelektronen der LEED-Reflexe kann Aufschluss über die Abstände senkrecht zur Oberfläche geben, Phänomene wie eine Relaxation können erkennbar sein. Der Rauigkeitsfaktor der Oberfläche, wie z. B. eventuelle Stufen, kann durch die Feinverteilung der Intensität der Reflexe festgelegt werden. Temperaturabhängige Messungen erlauben auch Aussagen über die Schwingungseigenschaften der Oberflächenatome.

Da es sich hier um eine Beugungsmethode handelt, findet die Abbildung im reziproken Raum statt. Dies hat den Vorteil einer korrekten statistischen Mittelung und der exakten Bestimmung der Lagekoordinaten, allerdings ist die Interpretation meist schwerer als die einer mikroskopischen Abbildung. Der einfallende Elektronenstrahl wird an der Oberfläche gemäß Interferenz-Bedingung<sup>[63]</sup> gebeugt:

$$2d \sin(\alpha) = n\lambda \quad (16)$$

mit  $d$  - Abstand der Gitterlinien im Realraum,  $\alpha$  - Winkel zwischen Beugungsreflex und der Oberflächennormalen,  $n$  - Beugungsordnung,  $\lambda$  - Wellenlänge des Primärelektronenstrahls.

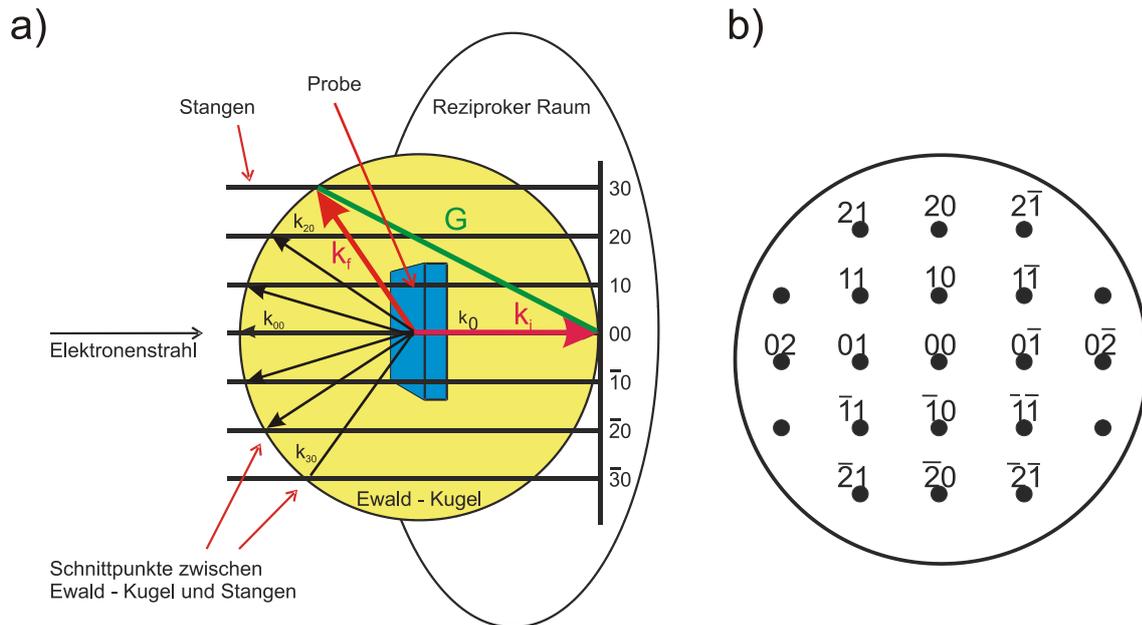


Abbildung 19: a) Ewald-Kugel - Konstruktion für die Reflexe eines LEED-Bildes und b) Indizierung eines LEED-Bildes.

Dabei entspricht die Oberfläche einem zweidimensionalen Beugungsgitter. Mit der Ewald<sup>[64]</sup> – Konstruktion (Abbildung 19) können die Reflexe geometrisch ermittelt werden. Ein Reflex entsteht durch den Schnittpunkt der Stangen mit der Ewald-Kugel. Die Streuung ist elastisch. Der Streuvektor  $k$  ist ein reziproker Gittervektor. Durch die de Broglie-Beziehung kann die Elektronenwelle einem Wellenvektor zugeordnet werden.

$$|k_f| = |k_i| = k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_e} \quad (17)$$

Mit der Konstruktion einen neuen Wellenvektors  $\vec{G}$

$$\vec{k} = \vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{G} \quad (18)$$

mit  $\vec{G} = \frac{1}{d}$ ,  $d$  = Netzebenenabstand

kann die Bragg-Gleichung (16) in eine Vektorform gebracht werden:

$$\vec{G} = 2 \sin(\alpha) |\vec{k}_i| = 2 \sin(\alpha) \frac{2\pi}{\lambda_e} \quad (19)$$

Eine größere Energie des Elektronenstrahls führt zu einer Verkleinerung der Wellenlänge  $\lambda$  und dies zu einer Vergrößerung des Radius der Ewald-Kugel. Die

Winkel zwischen den gebeugten Strahlen werden kleiner und die Reflexe liegen näher zusammen. Alle Reflexe wandern auf den 00-Reflex zu (Abbildung 19b). Bei einer Energie von  $E \approx 20$  eV erhält man nur den 00-Reflex und eine eventuelle Überstruktur, bei einer Energie von  $E \approx 500$  eV kann man sogar Reflexe bis zur 6. Ordnung beobachten.

Durch Ersetzen der Wellenlänge  $\lambda$  in Gleichung (16) kann bei einer bekannten Entfernung  $l$  zwischen der Probe und dem Schirm mit dem Abstand  $r$  des (00)-Reflexes zu einem weiteren Reflex die Gitterkonstante bestimmt werden.

$$\sin \alpha = \frac{n}{d[nm]} \sqrt{\frac{1,5 \text{ eV}}{E_{kin}}} = \frac{r}{l} \quad (20)$$

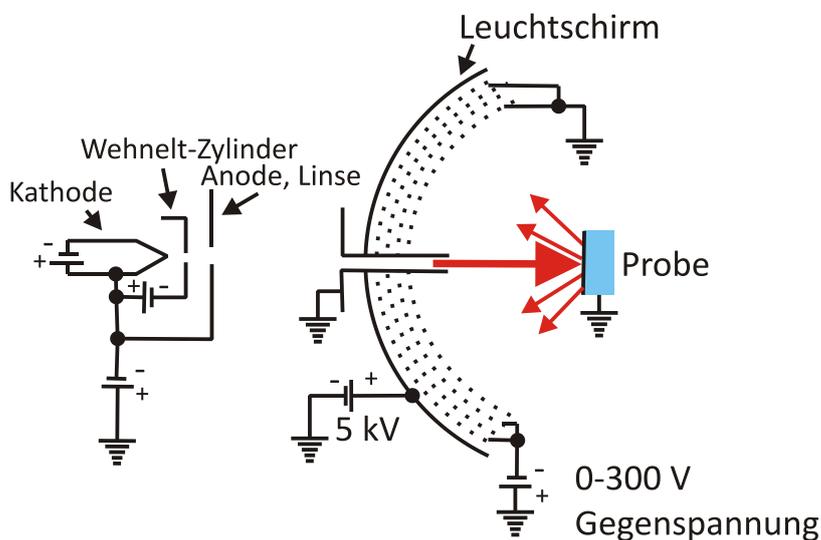


Abbildung 20: Schematischer Aufbau des LEED-Experiments (nach [65]).

Aus einer Elektronenkanone werden die Elektronen durch Anode, Linsen und Netze auf die Probe gestrahlt. Das Netz dient dabei zur Nachbeschleunigung der Elektronen. An der Probe werden die Elektronen elastisch und inelastisch gestreut, die elastisch gestreuten Elektronen erzeugen auf dem Fluoreszenzschirm Leuchtpunkte, die z. B. mit einer Digitalkamera fotografiert werden können (siehe Abbildung 20).

In der THEO-Apparatur ist kein herkömmliches LEED verbaut, sondern ein Microchannelplate-LEED System. MCP-LEED<sup>[59, 66, 67]</sup> hat einen entscheidenden Vorteil: Hier kann nämlich nicht nur mit primären Strahlströmen im  $\mu\text{A}$ -Bereich, sondern auch im  $\text{pA}$ - Bereich gearbeitet werden. Das heißt die Aufladung der Oxide

ist so gut wie vermieden und auch eine Beschädigung des Substrats ist auszuschließen. Im Falle eines MCP-LEEDs werden die gebeugten Elektronen durch die Kanalplatten um einen Faktor bis zu  $10^4$  pro Kanalplatte verstärkt, bevor sie auf dem phosphoreszierenden Schirm sichtbar werden. Abbildung 21 zeigt schematisch die Unterschiede zwischen einem herkömmlichen und einem MCP-LEED, dabei wird Gleichung (20) zu:

$$\tan \alpha = \frac{n}{d[\text{nm}]} \sqrt{\frac{1,5 \text{ eV}}{E_{kin}}} = \frac{r}{l} \quad (21)$$

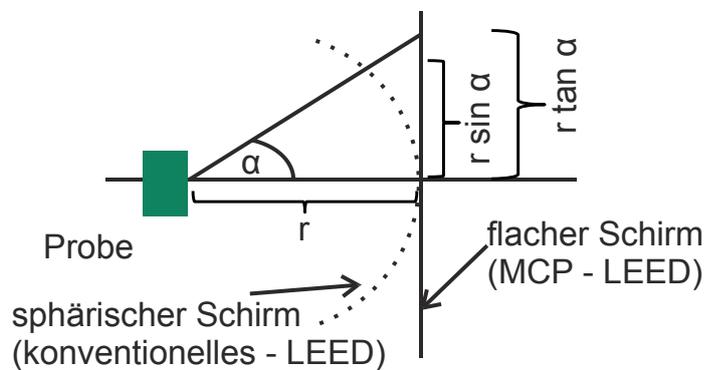


Abbildung 21: Unterschiede zwischen einem konventionellen und einem MCP-LEED schematisch dargestellt.

Durch die leicht veränderte Geometrie sind die LEED- Bilder eines MCP-LEEDs leicht verzerrt. Um eine Übereinstimmung mit den LEED-Simulationen der Software leedpat<sup>[68]</sup> zu erzielen, wird eine Verzerrung von 1.4 angenommen.

## 4 Theoretische Grundlagen

### 4.1 Oxidoberflächen

Metalloxide spielen in vielen Bereichen eine große Rolle, da fast alle Metalle ein Oxid auf der Oberfläche bilden<sup>[1, 2]</sup>. Die Oxidation von Metallen ist von großer wirtschaftlicher Wichtigkeit auf Grund der chemischen Inertheit, der guten Temperaturstabilität, des hohen elektrischen Widerstands und der mechanischen Härte<sup>[3]</sup>, daher werden intensive Untersuchungen an Oxiden durchgeführt. Die ungewöhnlichen Kristallstrukturen, die komplexen optischen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften, die Phasenübergänge, sowie das Auftreten von Metall-Isolator-Übergängen stehen unter anderem im Fokus der *aktuellen* wissenschaftlichen Forschung. Während jedoch die Eigenschaften der meisten Volumenkristalle heute schon verhältnismäßig gut verstanden sind, befindet sich das Verständnis der Oxidoberflächen und ihrer Eigenschaften noch in einem frühen Stadium<sup>[7]</sup>.

In den Bereichen der heterogenen Katalyse finden die entscheidenden Prozesse an Grenzflächen statt<sup>[55]</sup>, die in den Oberflächenwissenschaften (insbesondere der Oberflächenchemie und -physik) häufig mit dem Ansatz der „Modellkatalyse“ untersucht werden<sup>[53]</sup>. Zwischen der „Realkatalyse“ und modellkatalytischen Studien gibt es jedoch in der Regel mehr oder minder große Diskrepanzen, die im vergangenen Jahrzehnt durch die Begriffe „Materiallücke“ (*materials gap*) „Drucklücke“ (*pressure gap*) und die „Komplexitätslücke“ (*complexity gap*) geprägt wurden<sup>[69]</sup>.

Für die Aufklärung der katalytischen Prozesse werden im modellkatalytischen Ansatz oftmals Einkristalle anstatt geträgerter Multimaterialsysteme verwendet. Diese vereinfachen zum einen die meist komplexen Katalysatorsysteme (reduzieren die Materiallücke auf „behandelbare“ Probleme) und erlauben zum anderen die Anwendung einer Vielzahl oberflächensensitiver Methoden, welche sich nicht zur Charakterisierung von Realkatalysatoren eignen, aber tiefergehende Aufklärungen der chemischen und physikalischen Vorgänge designter Modellproblemstellungen ermöglichen<sup>[70]</sup>. Die Drucklücke kann durch neue Messmethoden, die in Gasatmosphäre funktionieren, wie IRRAS, DRIFTS<sup>[71]</sup>, HP-STM<sup>[72]</sup> oder NAP-XPS<sup>[73]</sup> überwunden werden. Der Nobelpreis an Gerhard Ertl im Jahr 2007 für die

Aufklärung des Mechanismus der Ammoniaksynthese verdeutlicht die anhaltende Tragweite der modellkatalytischen Grundlagenforschung in diesem Bereich in den letzten Jahrzehnten<sup>[9]</sup>.

Eine große Anzahl verschiedener Materialien werden in der Modellkatalyse untersucht: Metalle, bi- und multimetallische Oberflächen- und Volumenlegierungen, Halbleiter und Oxide. Oxidische Festkörper zeichnen sich gegenüber Metallen in der Regel durch einen besonders hohen Komplexitätsgrad aus, besonders wenn Sie reduzierbar sind und sich daher in Halbleiter oder Photokatalysatoren verwandeln lassen<sup>[1, 2, 74]</sup>. Ein Material derselben Stöchiometrie kann nicht nur in unterschiedlichen Volumenmodifikationen vorliegen wie zum Beispiel im System Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ , Rutil, Anatas oder Brookit), sondern darüber hinaus eine große Anzahl von Oberflächenkonfigurationen und -terminierungen entwickeln, die aus einer identischen Volumenkristallstruktur entstehen können. Je nach Schnitt durch den Volumenkristall ordnen sich die Atome z. B. durch Rekonstruktionen oder Relaxationen neu, um die freie Enthalpie zu minimieren<sup>[3]</sup>. Bei der Rekonstruktion ändert sich die geometrische Struktur der Oberflächenatome (Überstrukturen) im Gegensatz zum Volumen, bei einer Relaxation ist der Lagenabstand zwischen den oberen Lagen nicht der derselbe wie im Volumen<sup>[50]</sup>. Je offener die Atomdichte einer Fläche ist, desto größer fällt im Allgemeinen die Relaxation aus<sup>[50]</sup>. Es existieren daher Sauerstoff-terminierte, Metall-terminierte und gemischt-terminierte Oxidoberflächen.

Reduzierbare oxidische Materialien wie  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sind aus katalytischer Sicht besonders interessant, da sie eine Reihe von Defekten bilden können, die die physikochemischen Eigenschaften des Materials grundlegend verändern können. Dadurch können aus katalytisch-unwirksamen Materialien aktive Photokatalysatoren, Kokatalystoren (z.B.  $\text{CeO}_2$  in der thermischen Biomassekatalyse<sup>[75]</sup> oder Trägermaterialien mit starkem Einfluß auf den eigentlichen Katalysator („Strong metal-support interaction“, SMSI; z.B. Gold-Nanopartikel auf  $\text{TiO}_2$  werden<sup>[76, 77]</sup>).

Alle auftretenden Defekte verändern die lokale elektronische Struktur des Oxids und damit auch die optischen, chemischen und physikalischen Eigenschaften. Es können neue Bandzustände in der Bandlücke entstehen und bestehende Bänder ihre energetische Lage verändern, während zugleich die Besetzungsdichten variiert werden und neue Akzeptor- oder Donorzustände gebildet werden können<sup>[7, 78]</sup>. Bei den strukturellen Defekten handelt es sich um nicht-stöchiometrische Phasen,

niedrig-kordinierte Atome, wie z. B. Punktdefekte, interstitielle Atome, Gitterleerstellen, Scherebenen, Stufenkanten und Stufenecken. Alle Punktdefekte sowohl Fehlstellen als auch Zwischengitteratome sind Farbzentren (F-Zentren). Bei Sauerstoffleerstellen handelt es sich um einen nicht-stöchiometrischen Defekt, bei dem ein Elektron nahe einer Anionenleerstelle lokalisiert ist und eine optische Absorption stattfindet, also das Oxid eine Farbe bekommt<sup>[79]</sup>.

Ein perfekter Idealkristall gibt jedoch nur am absoluten Nullpunkt: Realkristalle haben immer Defekte<sup>[80, 81]</sup>. Durch das Auftreten von Defekten wird die Entropie, also das Bestreben nach Unordnung, erhöht. Die Wahrscheinlichkeit für hohe Defektkonzentrationen ist bei hohen Entropien und Temperaturen größer. Die am häufigsten vorkommenden Defekte sind eindimensionale Punktdefekte, die durch Gitterleerstellen, interstitielle Atome, Verunreinigungen oder Dotierungen entstehen, wie zum Beispiel die Frenkel- und Schottky-Fehlstellen (Abbildung 22). Bei Frenkel-Fehlstellen verlassen Atome, i. d. R. kleinere Kationen, ihre ursprünglichen Gitterplätze und wandern auf weniger stabile Zwischengitterplätze. Bei sogenannten „anti-Frenkel-Fehlstellen“ wandern hingegen die Anionen auf Zwischengitterplätze. Schottky-Fehlstellen entstehen aus einer Anionenleerstelle und einer Kationenleerstelle. Bei Verbindungen des Typs  $MX_2$  kommt es auf Grund der Erhaltung der Elektroneutralität bei nicht reduzierender Defektbildung zu einer Kationenfehlstelle und zwei Anionenleerstellen<sup>[80]</sup>.

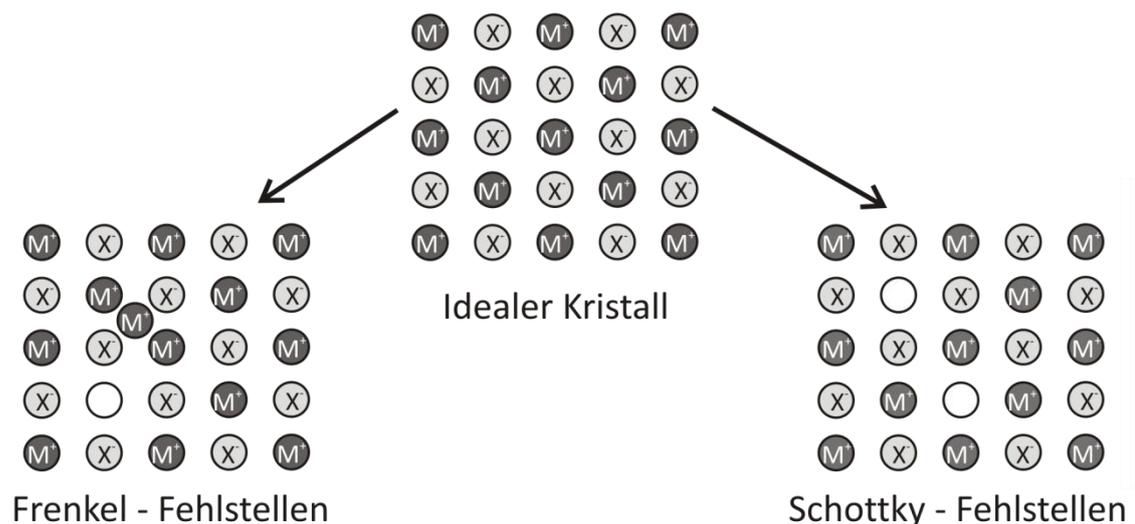


Abbildung 22: Schematische Darstellung der Frenkel- und Schottky-Fehlstellen.

Gerade bei Oxiden mit kleinen Bandlücken (i.e. schwächeren Metall-Sauerstoff-Bindungen) kommen recht häufig nicht-stöchiometrische Phasen wie  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  mit  $0 < x < 0.1$  vor. Hier stimmen die Zahl der Atome in der Elementarzelle und Anzahl der äquivalenten Gitterplätze nicht überein und somit existiert ein Mangel oder ein Überschuss einer Atomsorte<sup>[80]</sup>. Durch eine veränderte Ionenladung wird formal die Abweichung der idealen Zusammensetzung kompensiert. Diese veränderten Ionenladungen sind meist nicht oder nur schwach lokalisiert und so bedeutet ein Kationenüberschuss die Anwesenheit von zusätzlichen Elektronen (n-Leitung/n-Typ) und ein Anionenüberschuss das Auftreten von zusätzlichen Lochzuständen (p-Leitung)<sup>[80]</sup>.

Besetzte Zwischengitterplätze oder Gitterleerstellen führen zwangsweise zu Verschiebungen der benachbarten Gitteratome, also zu Verzerrung des Gitters. Bei Metallen bewegen sich die Atome in Richtung einer Leerstelle, bei ionischen Verbindungen bewegen sie sich von ihr weg<sup>[79, 82]</sup>. Eine Versetzung entlang einer Ebene im Kristall, die viele Anionenleerstellen besitzt, führt zur Bildung einer Scherstruktur, zu denen auch die Magnéli-Phasen gehören<sup>[79]</sup>. Dabei ändert sich die lokale Koordination und die Anionenleerstellen werden vernichtet, wodurch der Kristall seine periodisch-homogene Struktur und Zusammensetzung verliert. Je weiter die Reduktion fortgeschritten ist, desto größer ist die Anzahl der Scherebenen und die der Defektelektronen im Leitungsband. Daher ändern sich die Farbe und auch die magnetischen und elektrischen Eigenschaften solch stark reduzierter Oxide qualitativ.

In dieser Arbeit werden Untersuchungen an Titandioxid- und Zinkoxid-Einkristallen beschrieben. Sowohl Titandioxid, als auch Zinkoxid werden auf Grund ihrer Bandlücke (3 – 3.4 eV, näheres siehe Kapitel 4.2 und 4.3) in der organischen Grätzelzelle<sup>[5, 6, 83]</sup> oder der organischen Farbstoffszelle verwendet. Diese Solarzelle würde nach ihrem Entwickler Michael Grätzel benannt. Sie ist außerdem unter dem Namen Farbstoffsensibilisierungszelle<sup>[84]</sup> (DSSC, DSC=*dye-sensitized-solar cell*) bekannt.

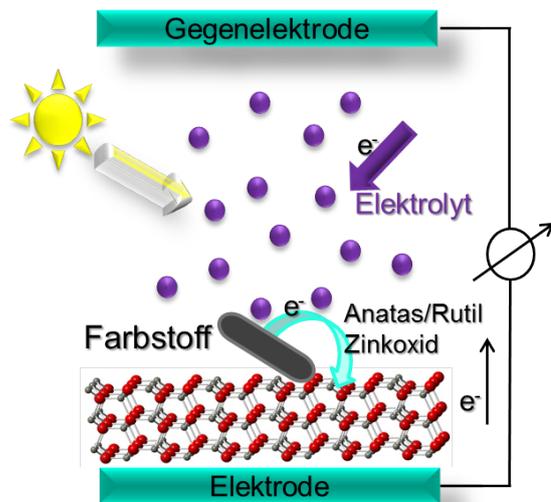


Abbildung 23: Schema einer Farbstoffsolarzelle.

Im Gegensatz zu anderen Solarzellen werden hier die Lichtabsorption, der Elektronentransport und der Lochtransport von unterschiedlichen Materialien durchgeführt (Abbildung 23). Ein nanokristalliner Halbleiter mit großer Bandlücke, wie z.B.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  und  $\text{ZnO}$ <sup>[85]</sup>, ist als Film auf einem elektrisch leitfähigen Fluor-dotierten  $\text{SnO}_2$  (FTO) Substrat<sup>[84, 86]</sup>, welches wiederum auf einem Glasträger aufgebracht wurde, aufgebracht. Auf Grund ihrer Bandlücke adsorbieren die Halbleiter im UV-Bereich, das Farbstoffmolekül, bzw. der Photosensibilisator, welches auf dem Oxid adsorbiert ist, hingegen im sichtbaren Bereich. Das Oxid und das Farbstoffmolekül bilden gemeinsam die Photoanode. Bei einem Photosensibilisator handelt es sich um ein Molekül, welches beim Prozess nicht verbraucht wird und bei dem durch die Absorption eines Photons eine photochemische Veränderung eintritt. Da das niedrigste unbesetzte Molekülorbital LUMO (LUMO = *lowest unoccupied molecular orbital*) des Farbstoffes energetisch höher als das Leitungsband des Halbleiters liegt, wird das Photoelektron, welches durch das Einstrahlen von Licht im Farbstoff angeregt wird, schnell zum Leitungsband des Halbleiters transportiert. Von dort wird das Elektron zum FTO und zur Gegenelektrode (photo-inerte Kathode, platinierteres Glassubstrat) geleitet. Dort wird  $\text{I}^{3-}$  des Redoxpaares ( $\text{I}^-/\text{I}^{3-}$ ) zu  $\text{I}^-$  reduziert. Die  $\text{I}^-$ -Ionen wandern in der Lösung, z. B. Acetonitril, und reduzieren den Photosensibilisator wieder zurück. So schließt sich der Kreislauf, der beliebig oft wiederholt werden kann.

#### 4.1.1 Das Lewis-Säure/Lewis-Base Konzept an Oxidoberflächen

Ein wichtiges Konzept in der Chemie ist das Lewis-Säure/Lewis-Base-Konzept<sup>[87]</sup>. Es wird auf zahlreiche Reaktionen in der klassischen Chemie in der homogenen Phase angewendet, aber auch die Reaktionen an Oxidoberflächen können mit diesem Konzept anschaulich erklärt werden.

Eine Lewis-Säure ist ein Molekül, das in einer Reaktion als Elektronenpaar-Akzeptor agiert und dabei seine Elektronenanzahl erhöht, während eine Lewis-Base Elektronen abgibt<sup>[87]</sup>. Die Definition hängt immer vom Reaktionspartner ab, so können viele Moleküle sowohl als Lewis-Säure als auch als Lewis-Base reagieren. Heutzutage wird die Definition der Rolle auch durch eine Betrachtung der Molekülorbitale vorgenommen: Liegt z.B. das höchste besetzte Molekülorbital HOMO (*highest occupied molecular orbital*) einer Spezies S energetisch höher als das niedrigste unbesetzte Molekülorbital LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) eines Moleküls B, dann bezeichnet man B als Lewis-Base und S als Lewis-Säure<sup>[88]</sup>. Die Basizität ist umso größer, wenn das Molekül ein einfach besetztes Molekülorbital SOMO (*single occupied molecular orbital*) besitzt<sup>[88]</sup>.

Drei grundsätzliche Regeln gelten für das Lewis'sche Säure-Base Konzept bei der Anwendung auf oxidische Festkörperoberflächen<sup>[88]</sup>:

- a) Bei einer Koadsorption einer Lewis-Säure A und einer Lewis-Base B auf einer oxidischen Oberfläche, die weder Lewis-Säure noch Lewis-Base ist, existieren sehr starke attraktive Kräfte zwischen der Säure und der Base. Die Anwesenheit einer Säure auf der Oberfläche erhöht die Bindungsenergie der Base zur Oberfläche im Vergleich zu Oberfläche ohne Säure. Dies gilt auch für die dissoziative Adsorption eines Moleküls AB in A und B, dessen Energie größer ist, wenn Adsorptionsplätze von A und B Lewis-Base und Lewis-Säure Charakter haben.
- b) Wenn eine Oberfläche Plätze mit Lewis-Säurecharakter besitzt, und auf Grund dessen besondere chemische Eigenschaften hat, können diese durch die Adsorption einer Lewis-Base neutralisiert werden.
- c) Wenn eine oxidische Oberfläche durch eine Lewis-Säure modifiziert wurde, dann adsorbiert ein Molekül mit Lewis-Säure Eigenschaft schwächer auf dieser. Dies gilt analog für Basen.

Metiu et al.<sup>[88]</sup> zeigen an verschiedenen Beispielen die Richtigkeit der oben genannten Regeln. Wird z. B. eine Rutil TiO<sub>2</sub>(110)-Oberfläche durch eine Lewis-

Base, wie Wasserstoff, vor der Adsorption einer Lewis-Säure, wie z. B. Gold, modifiziert, so erhöht sich die Bindungsenergie des Goldes zur Oberfläche im Vergleich zur Oberfläche ohne Lewis-Base<sup>[76, 77, 89]</sup> (Regel b).

Anhand von Orbitalenergien kann man zwischen stärkeren und schwächeren Lewis-Säuren (Lewis-Basen) unterscheiden. Wenn das LUMO von A energetisch niedriger als das LUMO von B ist, weist man Spezies A einen stärkeren Lewis-Säure Charakter zu<sup>[88]</sup>. Bei einer Base wird Spezies A im Allgemeinen als stärker basisch betrachtet, wenn das HOMO von A eine höhere Energie als das HOMO von B zeigt.

Wie bereits eingehend erwähnt, hat das SOMO einen erheblichen Einfluss auf die Säurestärke. Vergleicht man z. B. Au und O<sub>2</sub>, so hat der Sauerstoff zwei ungepaarte Elektronen in zwei unterschiedlichen SOMOs, während Gold nur ein Elektron hat, daher ist O<sub>2</sub> eine stärkere Säure als Gold<sup>[88]</sup>. Der Unterschied in der Säurestärke zeigt sich auch in der Adsorption auf der Oberfläche. Fügt man statt einer Hydroxylgruppe zwei Hydroxylgruppen in die Einheitszelle der TiO<sub>2</sub>(110)-Oberfläche, so wird die Basizität der Oberfläche erhöht. Bei der Adsorption von Gold führt dies allerdings zu keiner Veränderung der Bindungsenergie im Vergleich zu der Oberfläche mit nur einer Hydroxylgruppe, da Gold eine schwache Säure ist<sup>[77]</sup>. Bei der Adsorption von Sauerstoff hingegen, ändert sich die Bindungsenergie von 0.93 eV (bei nur einer Hydroxylgruppe) zu 1.94 eV (bei zwei Hydroxylgruppen), d. h. die Bindungsenergie einer starken Säure wird durch das Erhöhen der Basizität der Oberfläche erhöht<sup>[77]</sup>.

Im Gegensatz zu Oxiden wie MgO, bilden besonders die verhältnismäßig leicht reduzierbaren Oxide wie CeO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub>, Sauerstofffehlstellen aus<sup>[7, 90]</sup>, was ihre physikochemischen Eigenschaften verändert. Sauerstofffehlstellen gelten als Lewis-Basen, da sie zwei ungepaarte Elektronen zurücklassen. Dieser Effekt spielt eine große Rolle für die Reaktivität der Oberfläche, weil sie als Nukleationsstellen und Adsorptionsplätze bevorzugt für Lewis-Säure-Adsorbate dienen können. Daher spielt im Rahmen des Lewis-Säure/Base Konzeptes auch der Charakter, d.h. die Reduzierbarkeit des Oxides eine große Rolle. Wenn eine Lewis-Säure auf einem Oxid adsorbiert ist, wird auch die Bildungsenergie einer Sauerstofffehlstelle durch die Säure-Base-Wechselwirkungen erniedrigt. Sie stabilisiert förmlich den Punktdefekt. Umgekehrt betrachtet erhöht die Anwesenheit der Sauerstofffehlstelle die Bindungsenergie einer Lewis-Säure zum Substrat. Ähnlich wie bei Zwischengitteratomen und anderen Punktdefekten werden dabei die benachbarten Atome des Gitters sowohl durch geometrische Relaxationseffekte sowie durch die

elektronischen Effekte der gebrochenen Bindungen an den jetzt ungesättigten Metallzentren um die Fehlstelle herum (Transfer von Ladungsdichte/Defekt-elektronendichte und Veränderung der lokalen Bandstruktur) beeinflusst<sup>[91, 92]</sup>. Auch das lässt sich wieder im Rahmen des Lewis-Säure/Base Konzepts ausdrücken. Zum Beispiel zeigt sich bei der Adsorption von p-Akzeptormolekülen wie CO<sup>[8]</sup> oder Formaldehyd<sup>[91]</sup> auf thermisch reduziertem TiO<sub>2</sub>(110) im Ultrahochvakuum, dass diese Moleküle nicht an der Fehlstelle selbst binden, sondern auf einem benachbarten Ti-Ion adsorbieren. Dieser Einfluss der beiden Punktdefekte ist nicht vollständig lokalisiert, da auch Sauerstofffehlstellen oder Zwischengitteratome in der zweiten Lage noch einen starken stabilisierenden Effekt auf die Adsorptionsplätze an der Oberfläche haben können<sup>[8, 91]</sup>.

Bei reduzierbaren Oxiden, wie TiO<sub>2</sub>, wird im Zusammenhang mit Sauerstofffehlstellen, Zwischengitteratomen und Hydroxylgruppen, auch immer von reduzierten Kationenzentren und Oxidationsstufen zwischen Ti<sup>4+</sup> und bis zu Ti<sup>0</sup> berichtet<sup>[93, 94]</sup>. Insbesondere haben Besenbacher und Mitarbeiter in einer kombinierten STM- und Synchrotron-XPS-Studie auf thermisch-leicht anreduzierten TiO<sub>2</sub>(110) Einkristallen zeigen können, dass die Kernniveaushiftungen der Ti3d Zustände von Gitterkationen in Defektnähe formell Ti<sup>3+</sup> ähnlichen Ladungszuständen entsprechen.<sup>[92]</sup> Dabei wurde festgestellt, dass sowohl O-Fehlstellen wie auch Zwischengitteratome die gleichen Verschiebungen zeigen und daher im XPS nicht zu separieren sind, wohl aber anhand von Defektzuständen im Valenzbandbereich. Die Zwischengitteratome dominieren die Oberflächenchemie reduzierbarer Adsorbate wie zum Beispiel O<sub>2</sub> oder Aldehyde<sup>[92]</sup>. Berechnungen haben gezeigt, dass die beiden ungepaarten Elektronen, die bei einer Sauerstofffehlstelle entstehen, zwei Titanatome zu Ti<sup>3+</sup> reduzieren<sup>[88]</sup>. Die Reduktion dieser Kationen führt zu einer Verschiebung der Sauerstoffatome von ihrer normalen Position und ein Polaron\* wird gebildet<sup>[88]</sup>.

---

\* Ein Polaron ist ein Quasiteilchen, welches sich in einem Kristallgitter auf Grund der lokalen Polarisation durch geladene Teilchen bildet.

## 4.2 Titandioxid

Titandioxid  $\text{TiO}_2$  ist wie  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{ZnO}$  ein Oxid mit zahlreichen Anwendungsbereichen im Alltag<sup>[7]</sup>. So wird es auf Grund seines hohen Brechungsindex als weißes Pigment in Wandfarben, Autolacken oder auch in Polymeren verwendet. Der Gassensor für Sauerstoff in Automotoren, der die Luft/Benzin-Mischung kontrolliert, enthält  $\text{TiO}_2$ <sup>[95]</sup>. Da es nicht toxisch ist, kann es ohne Bedenken nahezu überall verwendet werden, z.B. als Lebensmittelzusatzstoff E171<sup>[96]</sup>, in Medikamenten und auch in kosmetischen Produkten<sup>[97]</sup>. Titandioxid wird oft als dünner Film aufgebracht und als Beschichtung verwendet. Es dient auf Grund seiner photokatalytischen Eigenschaften in antireflektierenden Beschichtungen, als dielektrischer Spiegel für Laser oder in metallischen Spiegeln für erhöhte Reflektion<sup>[98]</sup>. Titandioxid wird auch in Pflastersteinen oder Beton als Film genutzt, um schädliche Umweltgifte, wie z.B. Stickoxide, photokatalytisch zu harmloseren Bestandteilen zu zersetzen<sup>[99]</sup>. Ein häufig angewandtes Titandioxidpulver in der Photokatalyse ist P25 von Degussa, welches zu 85% aus Anatas und zu 15% aus Rutil besteht.

$\text{TiO}_2$  hat abhängig von seiner Modifikation eine Bandlücke von 3.0-3.4 eV und ist daher eine der Hauptverbindungen, die in der Photokatalyse verwendet werden<sup>[100]</sup>. Zum einen gibt es die Grätzelzelle, die im vorherigen Kapitel erklärt wurde und zum anderen entdeckten Fujishima und Honda<sup>[101, 102]</sup> im Jahre 1972 die Wasserspaltung an einer  $\text{TiO}_2$ -Elektrode zu Wasserstoff und Sauerstoff. Dies ist heutzutage von großem Interesse, da nach umweltschonenden Ersatzstoffen als flüssige oder gasförmige Energieträger insbesondere für nicht-stationäre Anwendungen wie im Kraftfahrzeug- oder Luftfahrtbereich gesucht wird.

Titandioxid <sup>[79, 81, 82, 103]</sup> existiert in drei Modifikationen: Rutil, Anatas und Brookit. Das thermodynamisch stabile Rutil ist die häufigste Form des  $\text{TiO}_2$  und verliert bei Erhitzen auf  $1843^\circ\text{C}$  seine weiße Farbe unter Abgabe von Sauerstoff. Die ebenso weißen Modifikationen Anatas und Brookit verwandeln sich in Rutil, bevor sie schmelzen. Rutil und Anatas besitzen eine tetragonale Kristallstruktur, Brookit hingegen eine rhomboedrische. In der Anwendung werden nur Rutil und Anatas verwendet. In dieser Arbeit wurde nur eine Rutiloberfläche untersucht, auf eine eingehende Erläuterung der anderen Modifikationen wird daher verzichtet.

### 4.2.1 Rutil (110)

Rutil kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $P4_2/mnm$  (in der Schönflies-Notation:  $D_{4h}^{14}$ ) mit den Gitterkonstanten  $a = b = 4.584 \text{ \AA}$  und  $c = 2.953 \text{ \AA}$ <sup>[7, 104]</sup>. Jedes Titan-Atom ist oktaedrisch von sechs Sauerstoff-Atomen umgeben. Die Oktaeder sind entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Richtung eckenverknüpft, dabei ist die lange Achse der Oktaeder alternierend um  $90^\circ$  gedreht gestapelt (Abbildung 24). Die Sauerstoff-Atome sind dreifach koordiniert.

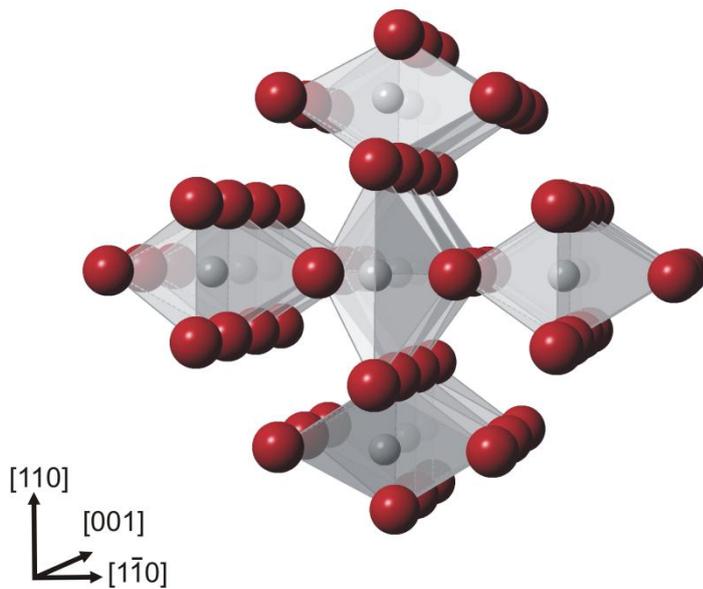


Abbildung 24: Volumenkristallstruktur des Rutils (rot - Sauerstoff, grau - Titan).

Li et al. zeigten, dass die thermisch-induzierte Volumen-Reduktion zu einer starken Veränderung der Farbe des Kristalls führt, so verändert sich die Farbe von transparent über blau Tönungen bis hin zu dunkelblau oder sogar schwarz<sup>[105]</sup>. So weisen letztere durch dieses n-Typ-Doping auch eine höhere Leitfähigkeit auf. Defekte spielen gerade bei Rutil eine große Rolle, da sie relativ leicht durch Erhitzen auf höhere Temperaturen entstehen können. Sie können auch durch Beschuss mit Elektronen, Edelgasen, UV-Licht oder Reduktion mit Wasserstoff erzeugt werden<sup>[7]</sup>. Da Rutil in vielen Prozessen, in denen er verwendet wird, auch erhitzt wird, muss generell davon ausgegangen werden, dass sich prozessabhängige Defektdichten ausbilden, die an der Oberfläche oder im Volumen einen Einfluss auf die Reaktivität haben können. Diese reduzierten  $\text{TiO}_{2-x}$ -Kristalle können formalzweifach geladene Sauerstofffehlstellen, Ti-Zwischengitteratome und auch planare Defekte wie Scherebenen enthalten. Das Sauerstoffdefizit wird durch weitere

Verknüpfungen der  $\text{MO}_6$ -Oktaeder über Kanten und Flächen in der Scherebene ausgeglichen<sup>[7]</sup>.

Die Rutil (110)-Oberfläche ist die thermodynamisch stabilste Rutiloberfläche mit der niedrigsten Oberflächenenergie (Abbildung 25). Entlang der [001] Richtung gibt es Reihen von fünffach und sechsfach koordinierten Titankationen. Zwischen den dreifach koordinierten Sauerstoffatome ( $\text{O}_{3c}$ ), wie im Volumen, liegen die Titanatome beider Sorten. Bei dieser Oberfläche gibt es sogenannte Brückensauerstoffatome, die nur zweifach koordiniert sind. Hier entstehen z. B. durch Heizen schnell Punktdefekte wie Sauerstofffehlstellen ( $\text{V}_\text{O}$ ). Die unreduzierte Rutil (110)-Oberfläche weist keine Rekonstruktion auf und führt zu einem (1 x 1)-LEED-Bild (Kapitel 5.3.1).

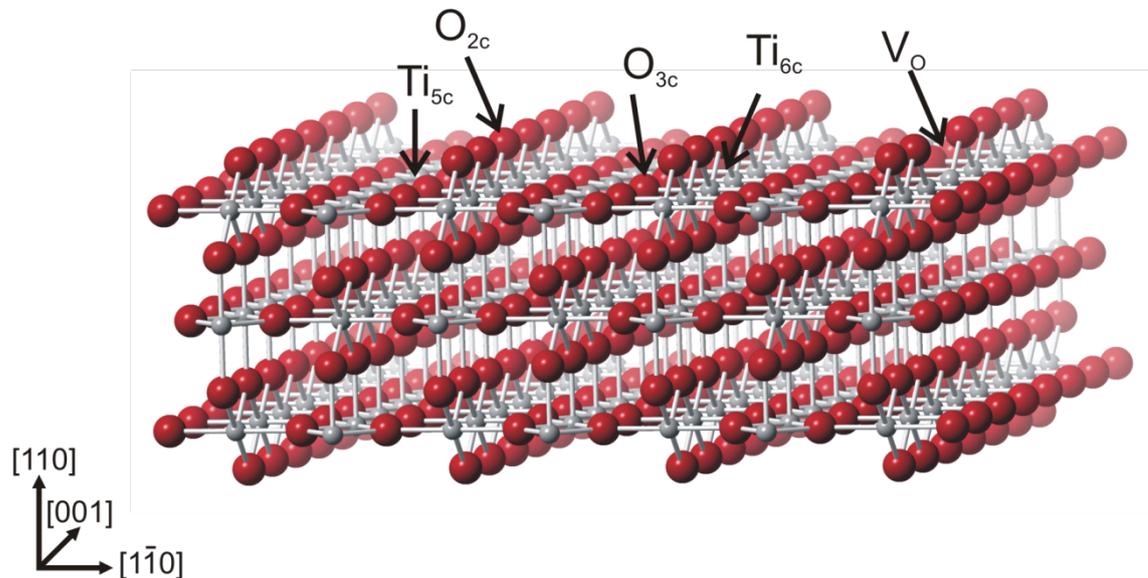


Abbildung 25: Strukturmodell eines Rutil (110)-Einkristalls (rot – Sauerstoff, grau – Titan) mit einer Sauerstofffehlstelle. Relaxationen wurden nicht berücksichtigt.

Wie an allen Oberflächen treten auch bei  $\text{TiO}_2$  Relaxationen senkrecht zur Oberfläche auf. Die Brückensauerstoffatome verschieben sich in Richtung Volumen und die sechsfach koordinierten Titanatome  $\text{Ti}_{6c}$  entgegengesetzt. Die fünffach koordinierten Titanatome  $\text{Ti}_{5c}$  bewegen sich nach unten, während sich die benachbarten dreifach koordinierten Sauerstoffatome nach oben bewegen, diese bewegen sich auch noch zusätzlich in der Ebene in Richtung der  $\text{Ti}_{5c}$ . Die Bindungslänge der Brückensauerstoffatome zu den sechsfach koordinierten Titanatomen beträgt  $1.71 \pm 0.07 \text{ \AA}$  anstatt  $1.95 \text{ \AA}$  wie im Volumenkristall<sup>[7]</sup>.

Die Interpretation der STM-Aufnahmen von Oxiden ist durch starke Veränderung in der lokalen elektronischen Struktur nicht trivial, insbesondere da ein Sauerstoffatom leicht an der Tunnelspitze adsorbieren kann und so die Spitzenzustände verändert werden, was zu quantitativen und sogar qualitativen Kontraständerungen führen kann<sup>[106]</sup>. Bei reduziertem Titandioxid wird meist mit positiver Biasspannung in unbesetzte Zustände getunnelt. STM-Aufnahmen der Oberfläche der  $r\text{-TiO}_2$  (110) zeigen helle und dunkle Reihen entlang der [001]-Richtung<sup>[79]</sup>. Der Abstand der Reihen beträgt  $6.3 \pm 0.25 \text{ \AA}$  und entspricht so der Länge der Einheitszelle entlang  $[1\bar{1}0]$  von  $6.5 \text{ \AA}$ . Mittlerweile ist man sich auf Grund von theoretischen Berechnungen und Adsorptionsexperimenten einig, dass die hell abgebildeten Reihen den Titanatom-Reihen entsprechen<sup>[7, 79, 107]</sup>. Es sind Stufenkanten parallel zu den [001]- und  $[1\bar{1}1]$ -Richtungen zu beobachten. Mit einer Stufenhöhe von  $3.2 \text{ \AA}$  stimmen sie gut mit der Rutil-Struktur überein<sup>[79]</sup>.

Die Brückensauerstofffehlstellen  $V_O$  des Rutils sind auch mit dem STM zu beobachten<sup>[7]</sup>. Die Sauerstofffehlstellen in den Brückensauerstoff-Reihen sind im STM als helle Hervorhebungen zu beobachten, da dann wieder das darunter liegende Titan abgebildet wird<sup>[108]</sup>. Die Größe dieser hellen Stellen entspricht einem einzelnen Atom. Durch die Dosierung von Sauerstoff verschwinden sie fast alle, da die Fehlstelle wieder mit Sauerstoff gefüllt wird<sup>[92]</sup>. Teilweise sind auch hellere Stellen auf den hervorgehobenen Brückensauerstoffreihen im STM zu beobachten, die der Adsorption von Wasserstoff an solchen terminalen Brückensauerstoffatomen entsprechen<sup>[79]</sup>. Diese können durch die gezielte Adsorption von Wasserstoff verglichen und identifiziert, oder durch die Bestrahlung mit Elektronen entfernt werden<sup>[7, 90, 109]</sup>. Punktdefekte sind nicht nur mit mikroskopischen Methoden, sondern auch mit spektroskopischen Methoden zu beweisen<sup>[7, 110]</sup>. So erkennt man im XP-Spektrum bei einer reduzierten Oberfläche eine Schulter am Ti  $2p_{3/2}$ -Signal in Richtung niedrigerer Bindungsenergie. Durch starkes Sputtern wird Sauerstoff von der Oberfläche entfernt und die Ti  $2p$ -Signale sind nur noch schwer aufzulösen bzw. es existieren mehrere Oxidationszustände<sup>[111]</sup>.  $Ti^{3+}$ - bis  $Ti^0$ -Zustände sind als Schultern des  $Ti^{4+}$ -Signals im XP-Spektrum zu sehen<sup>[7, 111]</sup>.

Im Valenzbandspektrum (z.B. UPS) sind Defektzustände in der Regel bei  $0.8 \text{ eV}$  zu erkennen<sup>[7]</sup>.

Beim Entstehen von Sauerstofffehlstellen, werden durch das Entfernen des neutralen Sauerstoffatoms zwei Elektronen zurückgelassen, die vorher das O  $2p$ -Niveau im Valenzband besetzt haben. Da diese Zustände nicht mehr vorhanden

sind, wandern die Elektronen in das Leitungsband, deren niedrigste Zustände die Ti 3d-Zustände sind. Formal erhalten also die benachbarten  $Ti_{5c}$  und  $Ti_{6c}$  je ein Elektron<sup>[7]</sup>. Allerdings zeigen Experimente von Wendt et al., dass auch Ti-Zwischengitteratome die Ursache für diesen Ti 3d-Zustand um 0.8 eV sein könnten<sup>[92]</sup>. Wie bereits im vorherigen Kapitel erwähnt, ist die reduzierte Oberfläche ein n-Typ-Halbleiter.

### 4.3 Zinkoxid (10 $\bar{1}0$ )

Zinkoxid<sup>[112-114]</sup> ist ein weißes Pulver, welches häufig als weißes Farbpigment in der Malerei verwendet wird. In der Medizin wird es zur Wundbehandlung oder als Sonnenschutzmittel verwendet. Zinkoxid hat eine Bandlücke von 3.37 eV<sup>[115]</sup>, welche somit im Bereich des UV-Lichts liegt. Auf Grund dieser guten halbleitenden und optischen Eigenschaften wird es auch in Solarzellen verwendet. Wie auch Titanoxid, wird Zinkoxid in der Farbstoffzelle<sup>[85]</sup> (siehe Kapitel 4.1 zur genaueren Erläuterung der Farbstoffsolarzelle), aber auch als transparentes leitendes Oxid (TCO=*transparent conducting oxide*) in der Frontelektrode in dünnen Filmsolarzellen verwendet<sup>[116]</sup>. ZnO-Nanostrukturen besitzen eine hohe Sensitivität für ihre chemische Umgebung und werden daher oft als Sensoren verwendet. Oxidierende Moleküle wie N<sub>2</sub>O adsorbieren an Sauerstofffehlstellen und Elektronen werden aus dem Leitungsband gezogen, wodurch die Leitfähigkeit verringert wird. Bei reduzierenden Molekülen wie H<sub>2</sub> wird eine erhöhte Leitfähigkeit beobachtet. Zinkoxidpartikel, die mit Pd oder Pt beschichtet sind, können sogar kleinste H<sub>2</sub>-Konzentrationen bis zu 10 ppm in Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur detektieren<sup>[117]</sup>. Auch Photostrom-Gassensoren aus Ruthenium-sensibilisierten ZnO Nanopartikeln können Moleküle durch die Veränderung des Photostroms detektieren, indem z.B. ein CO-Adsorbat die Anzahl der Elektronen erhöht und ein höherer Photostrom gemessen wird. Sauerstoff hingegen agiert als Elektronenakzeptor und reduziert den Photostrom<sup>[118]</sup>. In Kombination mit anderen Halbleitern wie z.B. GaAs wird Zinkoxid darüber hinaus auch in sogenannten LEDs (lichtemittierenden Dioden) verwendet<sup>[119]</sup>.

Nicht nur in der Photokatalyse, sondern auch in der heterogenen Katalyse ist Zinkoxid oft in Katalysatorsystemen enthalten, wie z. B. bei der Synthese von Methanol im Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator<sup>[4]</sup>. Jährlich werden mehr als 90 Milliarden Liter Methanol weltweit produziert<sup>[120]</sup>, hauptsächlich aus Synthesegas („Syngas“: CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>). Ein besseres Verständnis dieses katalytischen Reaktionsmechanismus und seine systematische Verbesserung sind daher von großem wirtschaftlichem Interesse.

In den meisten Prozessen und Untersuchungen werden Zinkoxidpartikel verwendet. Wie die meisten binären II-VI-Zusammensetzungen kristallisiert Zinkoxid entweder in der kubischen Zinkblende- oder im hexagonalen Wurtzit-Typ (Abbildung 26). Im Fall der Zinkblende bildet der Sauerstoff eine kubisch-dichteste

Packung, wobei Zinkkationen die Hälfte der Tetraederlücken besetzen. Beim Wurtzit-Typ ist es ähnlich, nur dass hier die Sauerstoffionen eine hexagonal-dichteste Packung bilden. Dabei ist jedes Anion, sowie auch jedes Kation tetraedrisch von vier Kationen bzw. Anionen umgeben. Unter normalen Bedingungen ist der Wurtzit-Typ die thermodynamisch stabilere Form, daher wird im Folgenden nur noch auf diesen Typ eingegangen. Bei Zinkoxid handelt es sich um einen Halbleiter, der sowohl ionisch als auch kovalent sein kann, wie die tetraedrische Koordination mit typischem kovalenten  $sp^3$ -Bindungscharakter zeigt. Der ionische Anteil, der durch den großen Elektronegativitätsunterschied zwischen Sauerstoff (EN = 3.5) und Zink (EN = 0.91) entsteht, vergrößert die Bandlücke im Vergleich zu quasi rein-kovalenten Halbleitern, wie z.B. GaAs mit nur 1.4 eV.

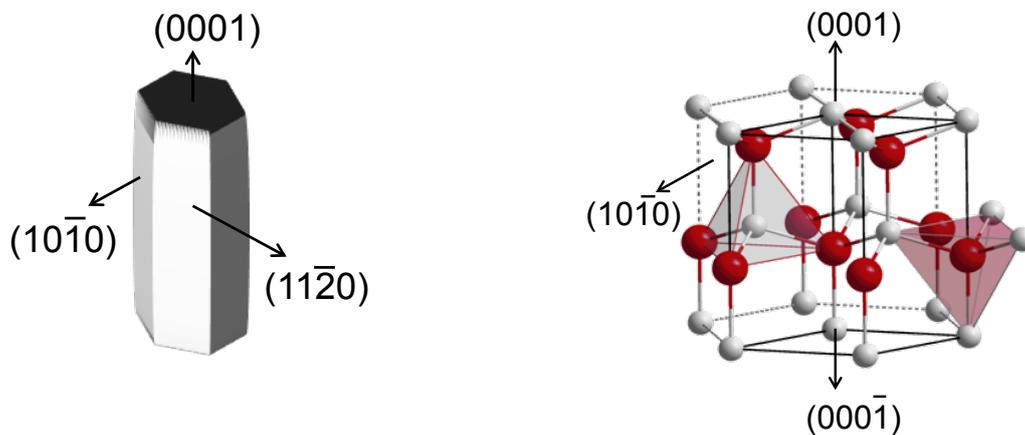


Abbildung 26: Modell eines Zinkoxidpartikels und Modell der Kristallstruktur des Zinkoxids im hexagonalen Wurtzit-Typ (rot – Sauerstoff, hellgrau – Zink).

Die Wurtzit-Struktur hat eine hexagonale Einheitszelle mit den Gitterparametern  $a$  und  $c$ , deren ideales Verhältnis  $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$  ist. Sie gehört zur Raumgruppe  $P6_3mc$  in der Hermann-Mauguin-Notation (in der Schönflies-Notation:  $C_{6v}^4$ ). Die Orientierung der Achsen wird in einem hexagonalen System mit vier Millerschen Indizes  $hkil$  beschrieben, wobei  $i = -(h+k)$  ist, bezeichnet. Die  $c$ -Achse entspricht dabei der  $[0001]$ -Richtung und senkrecht dazu liegt die Fläche  $(0001)$ . Die Bindungspolaritäten im ZnO führen zu einem polaren Charakter entlang der  $[0001]$ -Achse. Die damit verbundenen elektrostatischen Kräfte führen zu Abweichungen von der idealen Wurtzit-Struktur, d.h. Zinkoxid kristallisiert in einer verzerrten Wurtzit-Struktur. Die Tetraeder sind leicht verzerrt, die Bindungen in Richtung der  $c$ -Achse haben einen Winkel von  $\alpha = 109.46^\circ$ <sup>[121]</sup> zu anderen Bindungen. Der ideale Tetraederwinkel beträgt  $109.47^\circ$ . Das  $c/a$ -Verhältnis verändert sich zu 1.602 und

weicht damit 2% vom idealen Wert ab. Die Abwechslung von  $\text{Zn}^{2+}$ - und  $\text{O}^{2-}$ -Ionen in den Ebenen senkrecht zur  $c$ -Achse beinhalten zwei unterschiedliche gegensätzliche Polaritäten: Die Zn-terminierte (0001) und die O-terminierte ( $000\bar{1}$ )-Oberfläche. Oberflächen, die hingegen die gleiche Anzahl von Zink- und Sauerstoffionen an der Oberfläche zeigen, sind unpolar, wie die gemischt-terminierten Oberflächen ( $1\bar{2}10$ ) und ( $10\bar{1}0$ ).

Zinkoxid besitzt eine sehr hohe thermischen Stabilität, da die kohäsive Energie pro Bindung 7.52 eV beträgt<sup>[122]</sup> und die Schmelztemperatur von Zinkoxid 2242 K.

In der hexagonalen Kugelpackung der Zinkoxid-Anionen (Stapelfolge ABA...) ist nur die Hälfte der Tetraederlücken durch Kationen besetzt und die Oktaederlücken sind leer, d. h. sowohl für intrinsische als auch für extrinsische Defekte ist Platz vorhanden. Daher sind auch im Zinkoxid eine Reihe von Defekten möglich: z.B. Zink-Interstitials, Sauerstofffehlstellen (Donordefekte) oder Akzeptordefekte wie Zinkfehlstellen. Die Entstehung von Punktdefekten ist sowohl von der Temperatur als auch vom partiellen Druck des Zinks wie des Sauerstoffs abhängig<sup>[117]</sup>. Zink-Zwischengitteratome können auch durch Elektronenstrahlung bei niedrigen Temperaturen beobachtet werden. Diese führen zu sogenannten *shallow donor* Zuständen, d. h. Zuständen, die ein Elektron abgeben können, welches eine Energie hat, die der Energie des Wasserstoff 1s Elektrons entspricht, aber eine andere (effektive) Masse besitzt. Jedoch sind diese bei Raumtemperatur nicht stabil<sup>[123]</sup>. Sauerstofffehlstellen hingegen konnten auch bei Raumtemperatur beobachtet werden<sup>[123]</sup>. So wird die grüne Lumineszenz des ZnO bei 510 nm Sauerstofffehlstellen zugeordnet, auch Zn-Fehlstellen konnten beobachtet werden<sup>[123]</sup>.

Da die gemischt-terminierte Zinkoxid ( $10\bar{1}0$ ) Oberfläche die Seiten der hexagonalen Stäbchen in den ZnO-Partikeln bildet, ist sie eine dominierende Oberfläche bei den Partikeln (Abbildung 26). Außerdem ist die ZnO ( $10\bar{1}0$ )-Oberfläche die energetisch günstigste<sup>[124]</sup>, sodass sie sich gut als Modellsystem eignet. Hier handelt es sich nicht um eine polare Oberfläche (siehe Kapitel 4.3). Daher sind die Verzerrungen verhältnismäßig gering und die Bindungsabstände ähneln denen in der Volumenstruktur. An dieser Oberfläche sind die Zinkkationen dreifach-koordiniert, wohingegen sie im darunterliegenden Volumen eine Koordinationszahl von vier annehmen (Abbildung 27). Die Sauerstoffanionen sind im Volumen vierfach verknüpft, in der 1. Lage allerdings nur dreifach-koordiniert. LEED, Heliumatomstreuung und auch DFT-Berechnungen zeigten nur relativ kleine

Abweichungen von der Volumenstruktur auf Grund der Oberflächen-relaxation<sup>[125-127]</sup>. Die Oberflächeneinheitszelle hat die Gitterparameter  $c = 5.21 \text{ \AA}$  und  $a = 3.25 \text{ \AA}$ <sup>[128]</sup>. Elastische LEED-Untersuchungen der Oberflächen zeigen eine Relaxation der Sauerstoffatome  $\Delta d_{\perp}(\text{O}) = -0.1 \pm 0.05 \text{ \AA}$  und der Zinkatome  $\Delta d_{\perp}(\text{Zn}) = -0.3 \pm 0.1 \text{ \AA}$  der ersten Lage<sup>[128]</sup>.

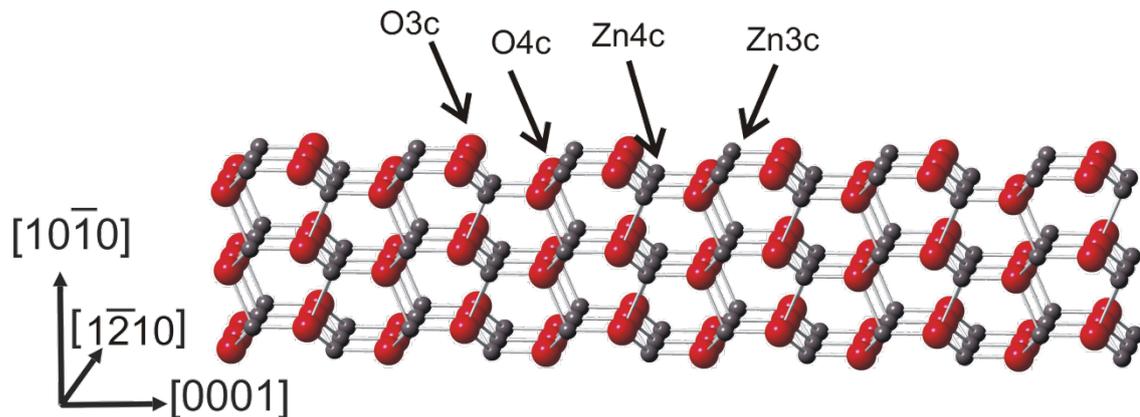


Abbildung 27: Modell der ZnO ( $10\bar{1}0$ )- Oberfläche von der Seite und von oben (rot – Sauerstoff, hellgrau – Zink).

STM-Aufnahmen zeigen eine sehr gestufte Oberfläche mit Terrassen, die entlang der  $[0001]$ -Richtung orientiert sind. Die Stufen haben eine Höhe von  $2.8 \text{ \AA}$  und stimmen daher gut mit dem Volumenwert von  $2.81 \text{ \AA}$  überein<sup>[116, 125, 129]</sup>. Die Defektdichte ist im Vergleich zu Rutil  $\text{TiO}_2$  ( $110$ ) sehr gering. Yin et al.<sup>[129]</sup> beobachteten nur vereinzelte Defekte, bei denen es sich um fehlende Sauerstoffatome oder ZnO-Paare handelte. Nach dem Dosieren von Wasserstoff stieg die Anzahl der Defekte an und neben Sauerstoffdefekten entstanden auch Zinkfehlstellen<sup>[129]</sup>. STM-Aufnahmen bei  $600 \text{ K}$  zeigten keinen Unterschied zu den Aufnahmen bei Raumtemperatur. Dies ist ein wichtiges Ergebnis, da die meisten Adsorbate unterhalb von  $600 \text{ K}$  schon desorbieren und oftmals diskutiert wird, ob gerade bei solchen reaktiven Substraten und hohen Temperaturen keine Restgase aus dem UHV auf der Oberfläche adsorbieren können<sup>[129]</sup>.

Göpel et al. untersuchten Defekte der ZnO ( $10\bar{1}0$ ) mit UPS und konnten eine Reduzierung des O  $2p$ -Signals beobachten<sup>[130]</sup>. Zwischen  $\text{CO}_2$  und Sauerstofffehlstellen konnten sie jedoch eine starke Wechselwirkung feststellen, die zu einem Anstieg der Desorptionstemperatur von  $360 \text{ K}$  auf  $510 \text{ K}$  führte. Die Adsorption von CO kann zur Bildung von  $\text{CO}_2$  und einer Sauerstofffehlstelle auf der Oberfläche

führen, durch die die Oberflächenleitfähigkeit erhöht wird<sup>[130, 131]</sup>. Die Berechnungen von Wander et al. zeigen, dass eine Sauerstofffehlstelle in der ersten Lage der gemischt-terminierten Oberfläche stabiler ist, aber die Bildung von Defekten in der 2. Lage nicht ausgeschlossen werden kann<sup>[130, 131]</sup>.

#### 4.4 Kohlenstoffmonoxid auf Oxidoberflächen

In vielen heterogen-katalytischen Reaktionen ist die Adsorption der Reaktanden wie z.B. von Kohlenstoffmonoxid entscheidend. Wichtige Beispiele dafür sind die Abgaskatalyse, wo mittels Ceroxid-Katalysatoren CO zu CO<sub>2</sub> umgewandelt wird, oder die Methanolsynthese, in der Synthesegas (CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) bis in die 60er Jahre nur durch Zinkoxid (heute: Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator) zu Methanol transformiert wurde.

Kohlenmonoxid eignet sich auch als sehr einfaches Sondenmolekül, um Defekte oder bestimmte Adsorptionsplätze zu untersuchen. Um diese Banden experimentell den entsprechenden Oberflächenadsorptionsplätzen einer bestimmten chemischen Umgebung zuordnen zu können, benötigt es detaillierte IR-Untersuchungen an vereinfachten Systemen wie oxidischen Einkristallen, an denen mit entsprechenden Experimenten eindeutige Ergebnisse zu erzielen sind. In der Literatur findet man viele IR-Messungen zur Adsorption von CO auf polykristallinen Materialien und Oxidpartikeln<sup>[132-136]</sup>, deren Interpretation leider oft sehr empirisch oder gar spekulativ ist, besonders in den früheren Zeiten der Oberflächenforschung, wo z.B. Banden aus Verbindungen in der Komplexchemie als Referenz benutzt wurden.

In diesem Kapitel wird auf Gemeinsamkeiten und Trends in der IR-Spektroskopie von Kohlenstoffmonoxid auf Oxiden eingegangen. Zu den speziellen Systemen, die dazu untersucht wurden, sei auf Kapitel 4 verwiesen.

In den letzten Jahren wurde CO auf r-TiO<sub>2</sub> (110) IR-spektroskopisch von zwei Gruppen untersucht. Xu et al. zeigten, dass IRRAS mit CO als Sondenmolekül sehr für die Detektion von Fehlstellen geeignet ist<sup>[8]</sup>. Kimmel et al. wiederholten diese CO-Messungen, allerdings bei tieferen Temperaturen und in Abhängigkeit des Azimuts und der Polarisation des einfallenden Lichtes<sup>[137]</sup> und konnten so zusätzliche Information über die Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche gewinnen. Demnach liegt bei einer Bedeckung von  $\leq 1.5$  ML CO sowohl senkrecht auf den Ti-Atomen als auch flach auf den Brückensauerstoffen der Oberfläche vor<sup>[137]</sup>.

Die Streckschwingung von gasförmigen Kohlenstoffmonoxid liegt bei  $\nu(\text{CO}) = 2143 \text{ cm}^{-1}$ . Je nach Adsorbens wird die Streckschwingungsfrequenz unterschiedlich durch die Adsorption beeinflusst. Die Frequenz der

Streckschwingung auf Metallen ist meist rotverschoben und die Bindung wird durch das Blyholder Modell erklärt. Dies geht von einer  $\sigma$ -Hinbindung, zwischen den gefüllten CO- $\sigma$ -Orbitalen, die am Kohlenstoffatom lokalisiert sind, und den ungefüllten d-Orbitalen des Metalls und einer dativen  $\pi$ -Rückbindung aus. Bei der Rückbindung von Adsorbens zu Adsorbat handelt es auch um eine Wechselwirkung der gefüllten Metall-d-Orbitale mit dem leeren CO  $\pi^*$ -Orbital, wodurch die Stärke der C $\equiv$ O-Dreifachbindung geschwächt wird<sup>[136, 138]</sup>.

Da Kohlenstoffmonoxid eine schwache Lewis-Base ist, wird es dazu verwendet, Lewis-saure Adsorptionsplätze der Oxide zu untersuchen. Die Streckschwingung ist abhängig von der Elektrophilie der Oberflächen-Lewis-Säuren-Plätze<sup>[139]</sup>: Je elektrophiler, desto größer ist die Blauverschiebung im Vergleich zur Gasphase. Diese Verschiebung resultiert aus einer Kombination von verschiedenen Effekten<sup>[140, 141]</sup>:

- 1) Der Wechselwirkung zwischen dem Dipolmoment des CO und dem nicht einheitlichen elektrischen Feld der ionischen Oberfläche (Stark-Effekt)<sup>[140]</sup>,
- 2) der Abstoßung, die durch die CO-Streckschwingung in Anwesenheit einer Oberfläche, zu welcher das CO gebunden ist, zustande kommt (Wand-Effekt, „*wall effect*“)<sup>[140]</sup>. Das CO-Molekül schwingt ohne seinen Massenschwerpunkt von der Oberfläche zu bewegen, das freie Elektronenpaar des Kohlenstoffatoms nähert sich dabei der Oberfläche und die Pauli-Abstoßung wird erhöht<sup>[140]</sup>.
- 3) Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen (abhängig von der Bedeckung)<sup>[142-147]</sup>.

Im Gegensatz zum Blyholder-Modell für Metalle ist bei Metalloxiden keine oder nur eine sehr schwache Rückbindung zum CO  $\pi^*$ -Orbital vorhanden. Auch die  $\sigma$ -Bindung kann in Frage gestellt werden, da der Bindungszustand auch mit der aufgelisteten elektrostatischen Wechselwirkung (1) erklärt werden kann<sup>[140]</sup>. Der Abstoßungseffekt (2) ist stark abhängig vom Abstand des CO zur Oberfläche und hat einen umso größeren Einfluss auf die Verschiebung der Streckschwingungsfrequenz, je stärker das CO an das Metallkation gebunden ist und je kürzer der Abstand zur Oberfläche ist<sup>[140]</sup>.

Die Frequenz der CO-Streckschwingung hängt auch stark von der Ladungszahl und der Koordination des Metallkations ab, also der Fähigkeit, Elektronendichte zu

erhöhen oder zu reduzieren. Bei Erhöhung der Elektronendichte ( $\sigma$ -Komponente der Bindung) wird die Wellenzahl größer, im entgegengesetzten Fall ( $\pi$ -Komponente einer Bindung) wird sie kleiner<sup>[141]</sup>. Als Faustregel wird pro Ladungseinheit eine Verschiebung von  $100\text{ cm}^{-1}$  in IR-Pulverspektren gefunden<sup>[141]</sup>. Bei z. B. negativer Ladung wird die Elektronendichte erhöht und so die  $\pi$ -Komponente verstärkt und eine Rotverschiebung beobachtet, bei positiver Ladung verhält es sich genau umgekehrt<sup>[141]</sup>. Das Auftreten einer  $\pi$ -Rückbindung ist abhängig von der Füllung des d-Orbitals des Metalls, eine  $d^n$ -Füllung führt im Gegensatz zu  $d^0$  zu einem größeren  $\pi$ -Anteil<sup>[140]</sup>.

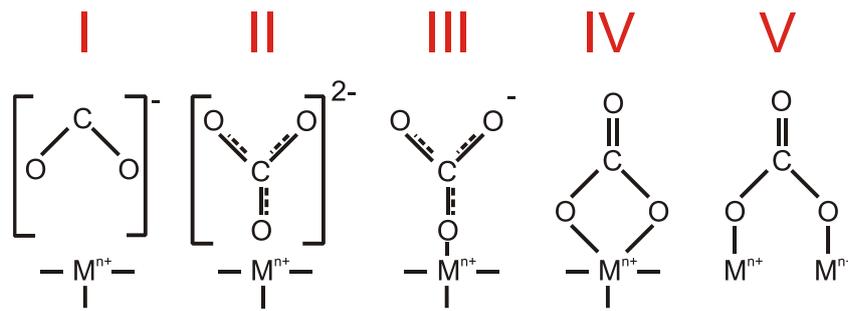
In den IR-spektroskopischen Untersuchungen konnten auch generelle Trends gefunden werden. So verschiebt sich die C-O-Streckschwingung mit steigender Bedeckung zu kleineren Wellenzahlen<sup>[139, 148, 149]</sup>, auf Grund der lateralen Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen. Bei der Anwesenheit von Hydroxylgruppen findet ebenfalls eine Rotverschiebung statt<sup>[133]</sup>. Mit steigender Bedeckung ist auch eine kleinere Halbwertsbreite des Signals zu beobachten. Grund dafür ist die Umwandlung der Mode eines einzelnen Moleküls zu einer kollektiven Mode, wenn das Adsorbat eine periodisch-geordnete Überstruktur einnimmt<sup>[142]</sup>.

Unterschiedliche Adsorptionsplätze können durch die Verschiebungen der CO-Streckschwingung detektiert werden. Mehrzählige Bindungen zu zwei oder mehr Oberflächenatomen tragen zu einem größeren Überlapp der  $2\pi^*$ -Orbitale bei und führen zu einer stärkeren Rückbindung, welche die Bindung schwächen. Eine schwächere Bindung hat eine geringere Frequenz<sup>[150]</sup>. Je mehr Bindungen des COs zur Oberfläche existieren, umso weiter ist die CO-Bande rotverschoben.

Oft wird bei FTIR-Messungen von statischen und dynamischen Wechselwirkungen gesprochen<sup>[142-147]</sup>. Unter statischen Wechselwirkungen versteht man eine chemische Verschiebung und unter dynamischen Wechselwirkungen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Beide Effekte sind mit Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen verbunden und verändern sich mit der Bedeckung. Auf Oxiden führen die dynamischen Wechselwirkungen zu einer Blauverschiebung und die statischen zu einer Rotverschiebung. Die totale Verschiebung eines Signals besteht aus der Summe der dynamischen und statischen Wechselwirkungen<sup>[142-146]</sup>.

## 4.5 Säuren auf Oxidoberflächen

In dieser Arbeit wurden sowohl die Adsorption der Terephthalsäure und der Benzoesäure auf  $r\text{-TiO}_2$  (110), als auch die der Ameisensäure auf  $\text{ZnO}$  ( $10\bar{1}0$ ) untersucht. Diese Systeme dienen als Modellsystem für die Grätzelzelle (siehe Kapitel 4.1), in der große Farbstoffmoleküle verwendet werden, die meist über ihre endständigen Säuregruppen an das Substrat binden. Hierbei dissoziieren diese meist und das Wasserstoffatom wird abgespalten. Die möglichen Carboxylat-Carbonat-Komponenten für diese Adsorption sind in Abbildung 28 gezeigt. Die charakteristische Absorbanzbanden dieser Komponenten liegen im Fingerprint-Bereich zwischen  $1000$  und  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Die Eingrenzung des Schwingungsbereichs für diese Schwingungen stammt aus IR-Messungen an Oxidpartikeln, also keinen einkristallinen Materialien<sup>[151]</sup>.



Bezeichnung	Typ	Schwingungsbereich
Carboxylat $\text{CO}_2^-$	I	$1560\text{-}1630\text{ v}_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ $1350\text{-}1420\text{ v}_s(\text{COO}^-)$
Nicht koordiniertes Carbonat	II	$1450\text{-}1420\text{ v}_{\text{as}}(\text{CO}_3^{2-})$ $1090\text{-}1020\text{ v}_s(\text{CO}_3^{2-})$
Monodentat Carbonat	III	$1530\text{-}1470\text{ v}_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ $1300\text{-}1370\text{ v}_s(\text{COO}^-)$ $1080\text{-}1040\text{ v}(\text{C-O})$
Chelat Carbonat	IV	$1530\text{-}1620\text{ v}(\text{C=O})$ $1270\text{-}1250\text{ v}_{\text{as}}(\text{COO})$ $1030\text{-}1020\text{ v}_s(\text{COO})$
Bidentat Carbonat	V	$1620\text{-}1670\text{ v}(\text{C=O})$ $1220\text{-}1270\text{ v}_{\text{as}}(\text{COO})$ $980\text{-}1020\text{ v}_s(\text{COO})$

Abbildung 28: Schematische Zeichnung möglicher Carboxylat- und Carbonat-Konfigurationen an der Oberfläche und Tabelle der charakteristischen Schwingungen dieser Spezies, die an Oxidpartikeln gefunden wurden, nach <sup>[141]</sup>.

Abbildung 28 zeigt mögliche Adsorptionsgeometrien einer CO<sub>2</sub>-Gruppe auf Oxidpartikeln<sup>[141]</sup>. Komplex I entspricht einer deprotonierten Carboxylgruppe, im Unterschied zu den Carbonatstrukturen (III-V) ist hier keine Schwingung um 1000 cm<sup>-1</sup> zu beobachten (Abbildung 28). Bei einer Formiat-Spezies wäre neben der asymmetrischen und symmetrischen Carboxylatschwingung noch ein Signal für die CH-Streckschwingung vorhanden. Die Carbonat-Konfigurationen können als freies Ion (II), als Monodentat (III), als Chelat (IV) oder als Bidentat (V) auftreten. Die Symmetrie der Einheiten erniedrigt sich dabei von II nach V. Für das freie Carbonation wird die entscheidende Schwingung zwischen 1420 und 1450 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Die zu erwartenden Banden für die Carbonate sind Abbildung 28 zu entnehmen. Die verschieden zähnigen Carbonatspezies lassen sich durch die Wellenzahldifferenz der asymmetrischen und symmetrischen Carboxylatschwingung unterscheiden. Bei einem Monodentat entspricht diese Wellenzahldifferenz ca. 100 cm<sup>-1</sup>, 300 cm<sup>-1</sup> bei einem Chelat und 400 cm<sup>-1</sup> bei einem Bidentat<sup>[151]</sup>. In Abhängigkeit vom Ionenpotential des koordinierten Metallkations verändern sich diese Werte. Zwischen der Wellenzahlaufspaltung und dem Ionenpotential des Metallkations herrscht ein linearer Zusammenhang<sup>[151]</sup>. Auch durch die thermodynamische Stabilität der Spezies lässt sich zwischen Monodentat und Bidentat unterscheiden. So sollte ein Monodentat weniger stabil als ein Bidentat sein und ein Polydentat somit die höchste Desorptionstemperatur besitzen<sup>[134]</sup>. Diese Trends für die Aufspaltung der Carboxylatschwingung gelten hauptsächlich für die Adsorption von CO<sub>2</sub><sup>[151-153]</sup>. Bei Komplexen, die Carbonsäuren enthalten<sup>[153, 154]</sup> und der direkten Adsorption einer Säure auf einem Metalloxid<sup>[12]</sup> wurde allerdings ein anderer Trend gefunden, demnach ist die Wellenzahlaufspaltung:

Chelat (IV) << Bidentat (V) ≈ ion. Carboxylat (I) << Monodentat (III)

Die Aufspaltung eines Chelats ist also ungefähr 200 cm<sup>-1</sup>, die eines Bidentats  $\Delta = 220-280$  cm<sup>-1</sup> und für ein Monodentat ist  $\Delta > 300$  cm<sup>-1</sup> <sup>[154]</sup>.

## 5 Experimenteller Teil

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse, die mit der UHV-IR/XPS Apparatur THEO des IFG und der UHV-IR-Anlage der Ruhr-Universität Bochum (Gruppe Dr. Yuemin Wang) (nur Kap. 5.4) vorgestellt. Zuerst wird die durch die Inbetriebnahme von THEO notwendige Kalibration des Spektrometers (Kap. 5.1) erläutert. Anschließend werden in Kapitel 5.2 die Reflektivitätsberechnungen, die zusammen mit Dr. Peter G. Weidler erstellt wurden, beschrieben. Die Charakterisierung der einzelnen Substrate wird in Kapitel 5.4 erörtert. Anschließend werden die Ergebnisse der Untersuchungen der Adsorption von Terephthal- und Benzoesäure auf  $r\text{-TiO}_2$  (110) (Kap. 5.4) und von Kohlenstoffdioxid auf ZnO ( $10\bar{1}0$ ) (Kap. 5.5) vorgestellt. Die Adsorption von Kohlenstoffmonoxid und Ameisensäure auf ZnO ( $10\bar{1}0$ ) werden in Kapitel 5.6 und 5.7 erörtert.

### 5.1 Kalibration von THEO

In diesem Kapitel ist die Inbetriebnahme der IR-Kammer von THEO näher beschrieben. Ein Augerelektronenspektrum des MCP-LEED/AES der Präparationskammer 1 ist außerdem gezeigt, da dieses ausschließlich zur Untersuchung der Reinheit der Proben verwendet wird. Auf weitere IRRA-, XP-Spektren oder LEED-Aufnahmen ist hier mit dem Hinweis auf Kapitel 5.3 verzichtet worden.

Im Mai 2012 wurde THEO am IFG installiert. Zuvor hatten wir die Möglichkeit die Anlage in Polen zu begutachten und zu testen. Die ersten IRRAS-Messungen wurden im August 2012 durchgeführt. Zunächst aber mussten die einzelnen Komponenten getestet, justiert und kalibriert werden.

Da im Vergleich zur UHV-IR-Anlage in Bochum das Vertex 80v von THEO einen Polarisator enthält musste bestimmt werden bei welchem Winkel des Polarisators s- bzw. p-polarisiertes Licht vorliegt. Dafür wurde eine IRRAS-Messung an  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SiCl}_3$  auf Silizium (Octadekylsilan auf einem Siliziumwafer) durchgeführt. Diese Messung wurde nur mit dem Vertex 80v ohne die Adaption an die UHV-Kammer durchgeführt. Abbildung 29 zeigt den Bereich der CH-Schwingungen der erhaltenen Spektren. Der Winkel wurde in  $5^\circ$ -Schritten verändert. Die asymmetrische  $\text{CH}_2$ -Streckschwingung bei  $2917\text{ cm}^{-1}$ , wie auch die symmetrische

CH<sub>2</sub>-Streckschwingung bei 2851 cm<sup>-1</sup> sind abhängig vom Polarisationswinkel sowohl als positive Banden als auch als schwach negative Banden im Spektrum zu erkennen. Die Wellenzahlen der Banden stimmen mit den Ergebnissen aus der Literatur überein (2919 cm<sup>-1</sup> und 2850 cm<sup>-1</sup><sup>[15]</sup>).

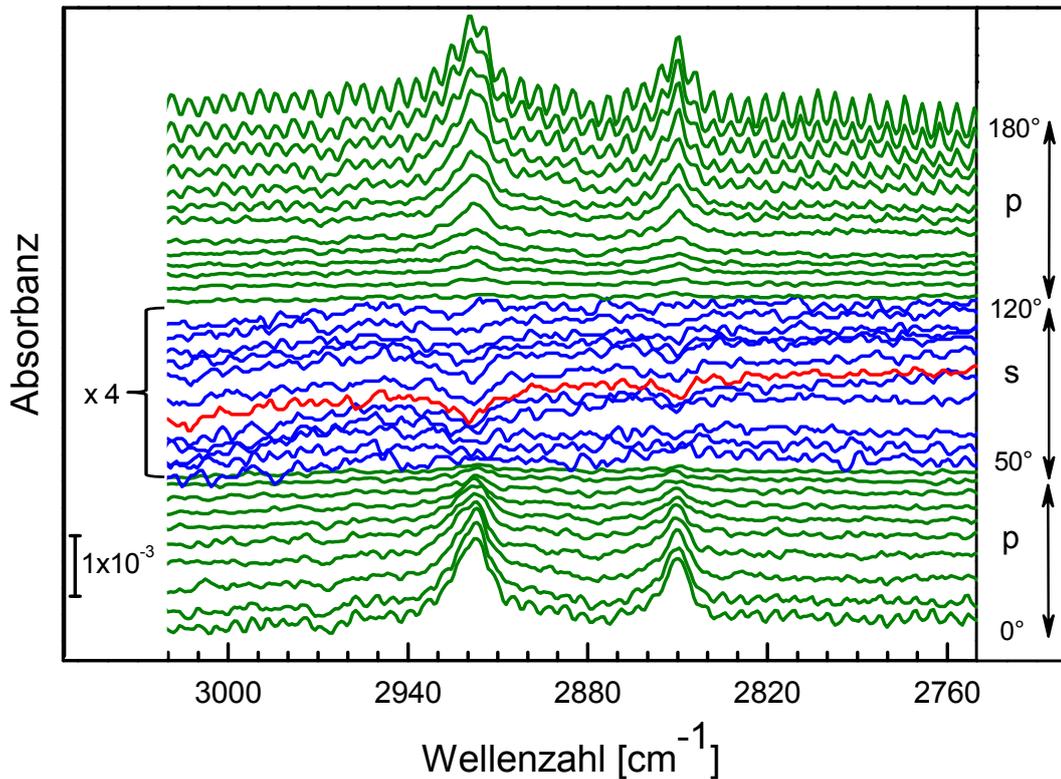


Abbildung 29: IRRA-Spektren eines C18-SAM auf einem Siliziumwafer bei unterschiedlichen Winkeln des Polarisators. Die Spektren mit s-polarisiertem Licht sind mit dem Faktor 4 multipliziert worden. Das rote Spektrum symbolisiert eine der s-polarisierten Spektren.

Es ist bekannt, dass die CH<sub>2</sub>-Schwingungen des C18-SAM auf Silizium bei p-polarisiertem Licht und bei s-polarisiertem Licht positive bzw. negative Banden verursachen<sup>[15]</sup>. So konnte zugeordnet werden bei welchem Winkel des Polarisators hauptsächlich p- bzw. s-polarisiertes Licht vorhanden ist. Die positiven Banden sind nur bei einem Winkel von 0-50° und von 120-180°, die negativen Banden von 50-120° zu beobachten, dementsprechend ist von 0 bis 50° und von 120 bis 180° p-polarisiertes und von 50 bis 120° s-polarisiertes Licht vorhanden. Da der Anteil des p-polarisierten Licht bei einem Einfallswinkel von 80° größer als der des s-polarisierten Lichts ist, sind die Banden bei p-polarisiertem Licht intensiver. Bei dieser Messung konnte die Höhe der Probe nicht variiert werden und es sind

teilweise Zickzacklinien im Spektrum vorhanden, die von Interferenzen mit dem IR-transparenten Substrat stammen. Diese sind bei p-polarisiertem Licht deutlicher als bei s-polarisiertem Licht zu sehen, wie auch Abbildung 31 zeigt.

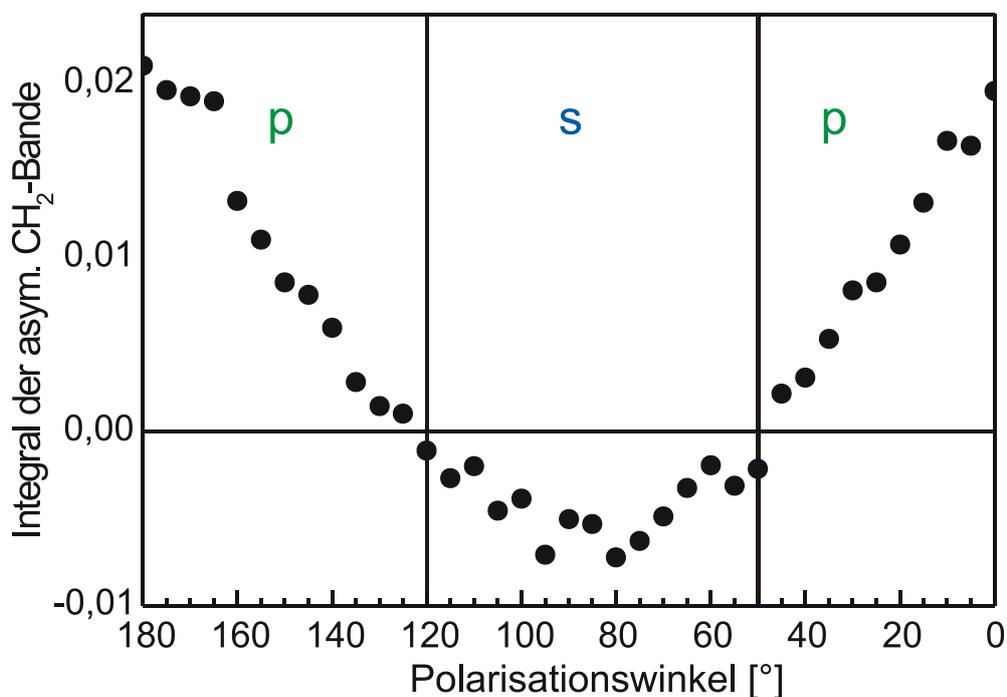


Abbildung 30: Auftragung des Integrals der asymmetrischen CH<sub>2</sub> - Bande des C18-SAM auf Silizium (Abbildung 29) gegen den Polarisationswinkel.

Die Auftragung des Integrals der asymmetrischen CH<sub>2</sub>-Bande des C18-SAM auf Silizium gegen den Polarisationswinkel zeigt deutlich den Unterschied zwischen p- und s-polarisiertem Licht (Abbildung 30). Für die Berechnung der Integrale wurden die Originaldaten verwendet. Der Graph hat eine Parabelform und entspricht einem Teil des Graphen aus Abbildung 31. Da die asymmetrische CH<sub>2</sub>-Bande mit s-polarisiertem Licht in einem negativen Signal resultiert, sollte auch das Integral der Bande dann negativ sein. Bei Polarisationswinkeln von 50 bis 120° ist dies der Fall. Für die positive Bande mit p-polarisiertem Licht sollte auch das Integral positiv sein, dies stimmt für Polarisationswinkel von 0-50° und von 120-180°. Dieses Ergebnis stimmt mit den Erkenntnissen aus den Spektren aus Abbildung 29 überein.

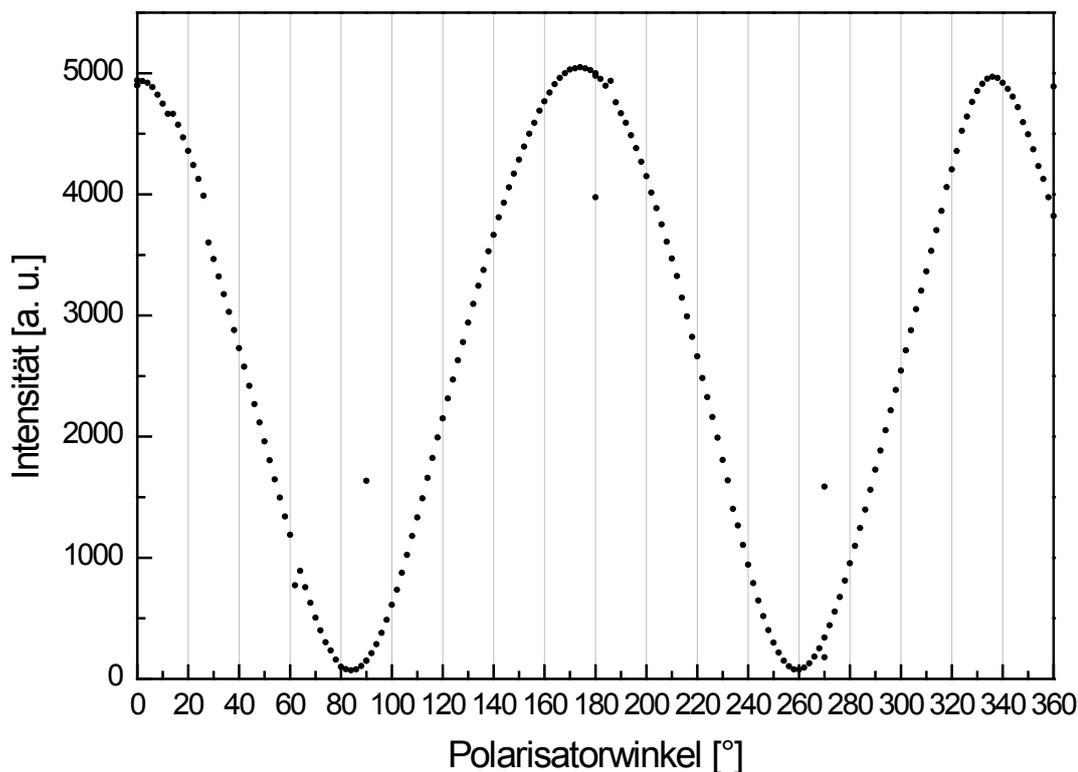


Abbildung 31: Absolute Intensität in Abhängigkeit des Winkels der Polarisationssebene.

Abbildung 31 zeigt die absolute Intensität, in Transmission gemessen, auf einem DTGS-Detektor in Abhängigkeit vom Winkel der Polarisationssebene. Für diese Messung wurden zwei Polarisatoren verwendet. Der Winkel des einen Polarisators war konstant, wogegen der Winkel der Polarisationssebene des zweiten Polarisators in 2°-Schritten verändert wurde. So konnte durch die Maxima und Minima der Intensität die korrekte Winkeleinstellung für p- und s-polarisiertes Licht bestimmt werden. Das Maximum liegt für p-polarisiertes Licht bei 174° und das Minimum für s-polarisiertes Licht ist bei 84° vorhanden. Der Winkel der Polarisationssebene wurde entsprechend dieser Optimierung für die Messungen mit s- bzw. p-polarisiertem Licht eingestellt. Der Vergleich mit Abbildung 30 zeigt, dass die Intensität am Detektor proportional zum Integral der Intensität des asymmetrischen CH<sub>2</sub>-Bande ist.

Für eine IRRAS-Messung muss zunächst die optimale Messposition bestimmt werden. Um die optimale Messposition für eine IRRAS-Messung zu bestimmen, wurde eine SAM-Probe auf die gleiche Größe wie ein Einkristall zugeschnitten. Die Testprobe wurde auf den gleichen Probenhalter und an der derselben Position befestigt wie die eigentliche Probe (Abbildung 32a). Bei diesen Messungen wurde

der Polarisator nicht verwendet. Als Apertur wurde eine runde Apertur mit einem Durchmesser von 0.25 mm verwendet. Zunächst wurde mit Hilfe der Strahlintensität, die noch auf den Detektor trifft, die optimale Höhe für die Messung bestimmt. Anschließend wurde die Position in der xy-Ebene variiert. Abbildung 32 zeigt die Ergebnisse, die durch Variation der x-Position erhalten wurden. Die Intensität der CH<sub>3</sub>-Banden nimmt mit zunehmender x-Position in den Einkanälen zu (Abbildung 32b). Die Bandenlage stimmt mit den Ergebnissen aus der Literatur überein<sup>[21]</sup>. Auch die alleinige Betrachtung der absoluten Intensität, die auf den Detektor trifft, zeigt den gleichen Trend (Abbildung 32c). Mit dem Integral der symmetrischen CH<sub>3</sub>-Streckschwingung bei 2878 cm<sup>-1</sup> kann die beste Messposition

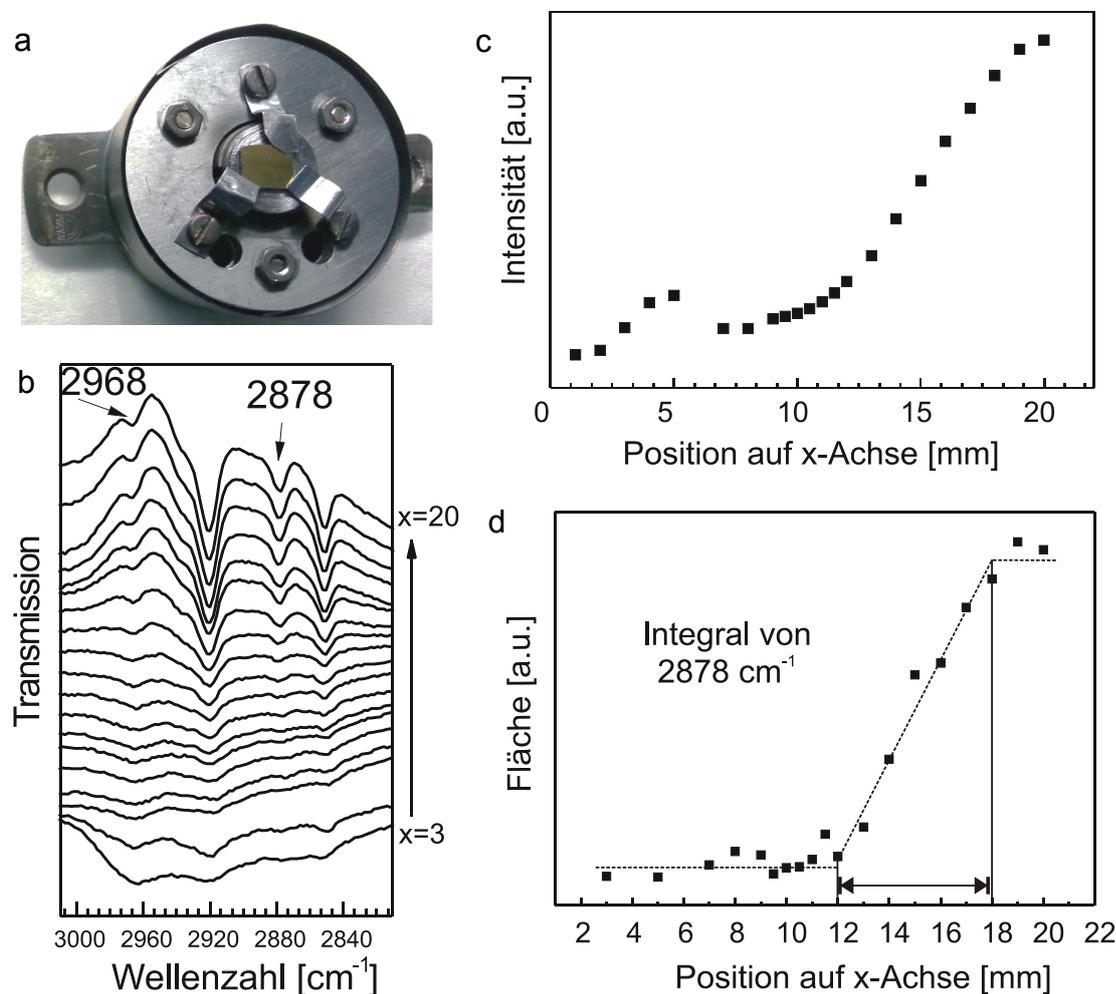


Abbildung 32: Justierung der Probenposition a) am Beispiel eines Oktadekanthiol-SAMs (C18-SAM) auf einem Au-Wafer. b) Einkanäle des SAMs an unterschiedlichen Positionen entlang der x-Achse. c) Absolute Intensität des Strahls, die am Detektor ankommt, in Abhängigkeit von der x-Position der Probe. d) Integral der symmetrischen CH<sub>3</sub>-Bande bei 2878 cm<sup>-1</sup> in Abhängigkeit von der x-Position der Probe.

bestimmt werden (Abbildung 32d). Die optimale Messposition für diese Probenaufbringung auf einem EB-Probenhalter und einer Apertur von 0.25 mm ist zwischen 12 und 18 mm in x-Richtung des Manipulators. Wie bereits in Kapitel 3.1.1 erwähnt, vergrößert sich durch den streifenden Einfall die Querschnittsfläche auf der Oberfläche, bei einer Apertur von 0.25 mm beträgt diese 6 mm. Auch hier ist der proportionale Zusammenhang zwischen dem Integral der Intensität der Bande und Intensität des Strahls am Detektor vorhanden.

Ein Vorteil dieser UHV-IR/XPS-Anlage ist auch, dass die Sauberkeit der Probe schon in der Präparationskammer 1 überprüft werden kann. Mit dem MCP-LEED/AES-System können neben LEED-Aufnahmen auch direkt Augerelektronenspektren aufgenommen werden. Abbildung 33 zeigt das Augerelektronenspektrum von Rutil  $\text{TiO}_2$  (110) vor der Präparation und nach drei Sputter-Heiz-Zyklen des Kristalls. Deutlich sind sowohl der KLL-Übergang des Sauerstoffs, als auch der LMM-Übergang des Titans zu sehen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Intensität des KLL-Übergangs des Kohlenstoffs mit der Präparation des Kristalls durch Sputtern und Heizen abnimmt.

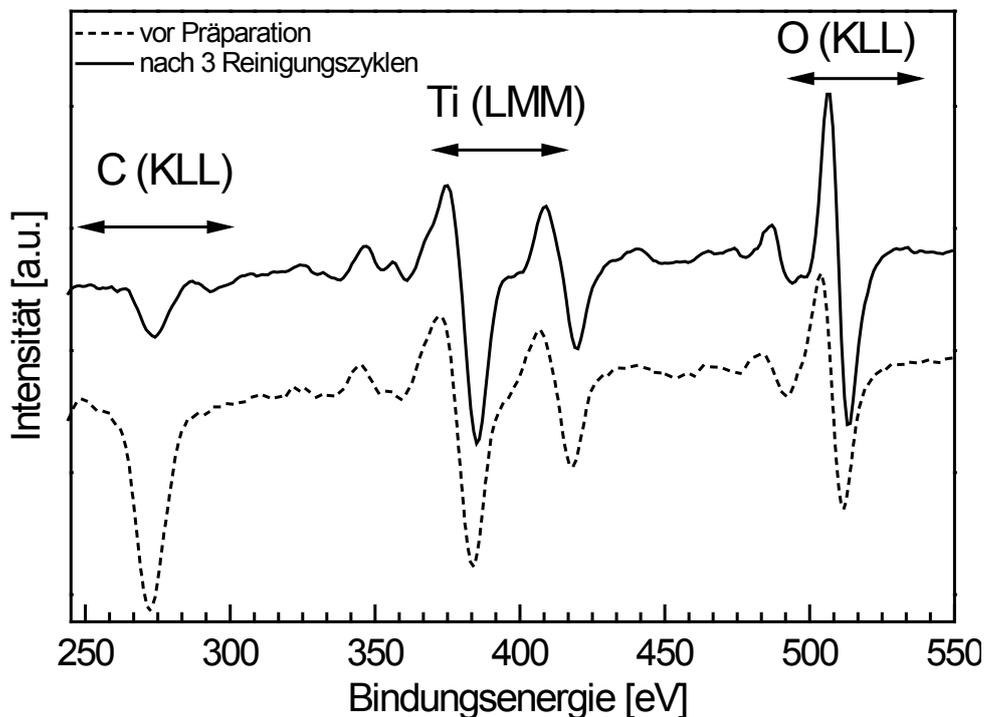


Abbildung 33: Augerelektronenspektrum von r- $\text{TiO}_2$  (110) vor und nach drei Sputter-Heiz-Zyklen.

## 5.2 Reflektivitätsberechnungen

Für IRRAS an metalloxidischen Oberflächen ist es hilfreich zu wissen, wie die Reflektivität sich in Abhängigkeit zum Einfallswinkel verhält. Da ein Spektrum dieser Oberflächen wesentlich komplexer ist, d. h. neben den positiven auch negative Banden mit p-polarisiertem Licht vorhanden sind, ist es von entscheidender Bedeutung zu wissen, warum diese Banden unterschiedliche Vorzeichen haben. Hinzu kommt, dass p-polarisiertes Licht aus zwei Komponenten, der tangentialen und der normalen Komponente besteht (siehe auch Kapitel 3.1.2). Dies wurde in den meisten vorherigen Berechnungen nicht berücksichtigt<sup>[155]</sup>. Hier haben wir mit Hilfe der bekannten Gleichungen aus der Literatur eine Formel für die Reflektivitätsberechnung entwickelt<sup>[156]</sup>. Die Reflektivität ist nicht nur von den optischen Konstanten des Systems, sondern auch von der Wellenzahl und der Orientierung des Moleküls auf der Oberfläche abhängig.

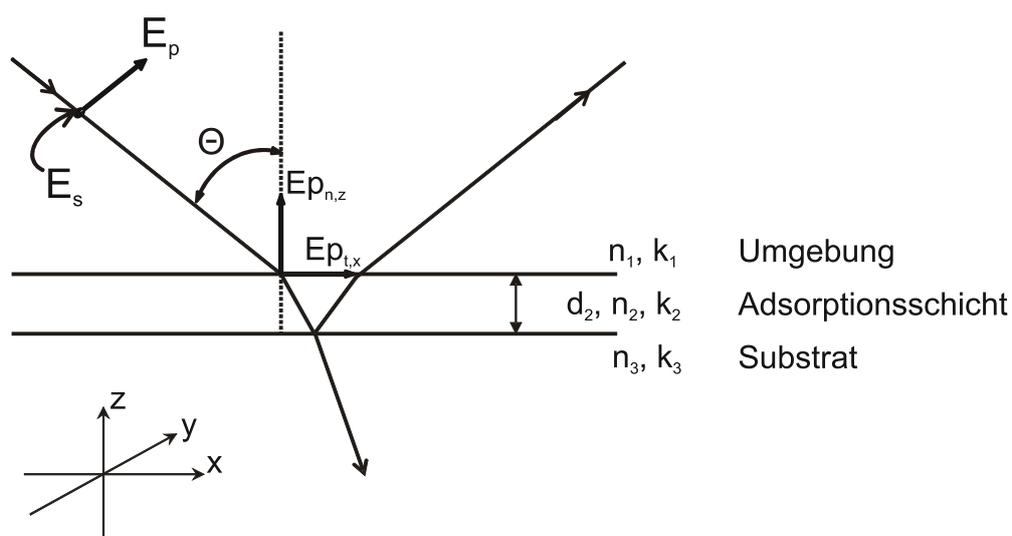


Abbildung 34: Strahlgeometrie des einfallenden Strahls mit s-polarisiertem Licht ( $E_y$ ) und p-polarisiertem Licht (normale Komponente  $E_z$  und tangentiale  $E_x$ ) mit Parametern für die Reflektivitätsberechnung ( $n$  - Brechungsindex,  $k$  - optische Konstante,  $d$  - Dicke).

Hansen<sup>[45, 46]</sup> berücksichtigte bei seinen Reflektivitäts- und Absorptionsberechnungen nur das s- und p-polarisierte Licht, Mielczarski et al.<sup>[47]</sup> hingegen betrachteten schon beide Komponenten des p-polarisierten Lichts. Zunächst wird die Absorbanz  $A$  der einzelnen Strahlteile berechnet (Gleichungen 22-24). Die Bezeichnung  $x, y, z$  richtet sich nach der Orientierung der E-Felder, wobei die Einfallsebene von  $x$  und  $z$  aufgespannt wird (siehe Abbildung 34).

$$\Delta A_y(\Theta) = \frac{-16\pi}{\ln(10)} \cdot \left( \frac{\cos(\Theta)}{(n_3)^2 - 1} \right) \cdot \frac{n_2 \cdot k_2 \cdot d_2}{\lambda} \quad (22)$$

$$\Delta A_x(\Theta) = \frac{-16\pi}{\ln(10)} \cdot \left( \frac{\cos(\Theta)}{\left( \frac{(\xi_3(\Theta))^2}{(n_3)^4} \right) - (\cos(\Theta))^2} \right) \cdot \left[ \frac{-(\xi_3(\Theta))^2}{(n_3)^4} \right] \quad (23)$$

$$\Delta A_z(\Theta) = \frac{-16\pi}{\ln(10)} \cdot \left( \frac{\cos(\Theta)}{\left( \frac{(\xi_3(\Theta))^2}{(n_3)^4} \right) - (\cos(\Theta))^2} \right) \cdot \left[ \frac{-(\sin(\Theta))^2}{((n_2)^2 + (k_2)^2)^2} \right] \quad (24)$$

mit  $\xi_j(\Theta) = \sqrt{[(\hat{n}_j)^2 \cdot n_1 \cdot (\sin(\Theta))]^2}$  und  $\hat{n}_j = n_j + i \cdot k_j$ ;  $\lambda$  = Wellenlänge der zu erwartenden Schwingung,  $n$  – Brechungsindex,  $k$  – Extinktionskoeffizient,  $d_2$  = Dicke der Adsorbatlage mit  $j$  – Substrat (3), Adsorptionsschicht (2) oder Vakuum (1).

Die Absorbanz wird in Abhängigkeit vom Einfallswinkel  $\Theta$  berechnet. Ein Winkel von  $0^\circ$  entspricht dann dem senkrechten Einfall des Lichts, also der Oberflächennormalen. In den Gleichungen wird der Einfallswinkel in rad angegeben. In diesem Dreiphasensystem von Substrat (3), Adsorptionsschicht (2) und Luft bzw. Vakuum (1) (Abbildung 15) müssen auch die optischen Konstanten wie der Brechungsindex  $n$ , der Extinktionskoeffizienten  $k$  und die Dicke  $d$  der Adsorptionslage berücksichtigt werden. Diese Werte sind tabelliert und können in der Literatur gefunden werden.

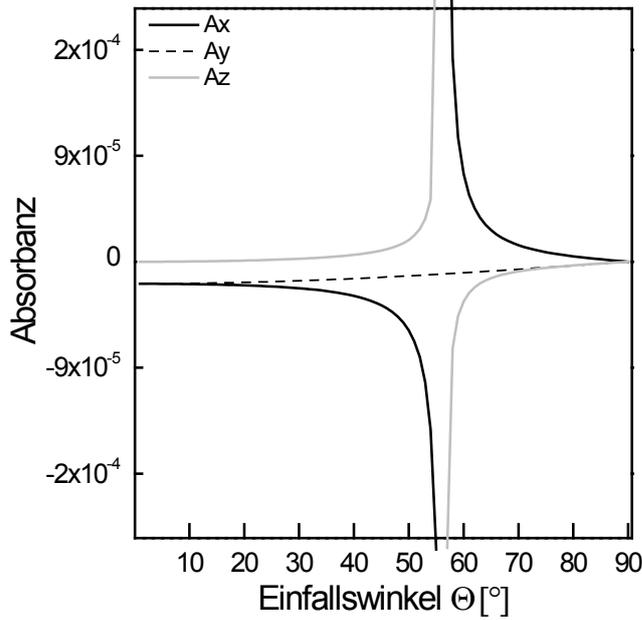


Abbildung 35: Ergebnis der Absorbanzberechnung für Benzoessäure auf Rutil (110) mit  $n_3=2.4^{[155]}$ ,  $k_3=0$ ,  $n_2=1.5397^{[157]}$ ,  $k_2=0.0083$ ,  $d_2=0.575\text{nm}$ ,  $n_1=1$ ,  $k_1=0$  für die Wellenzahl  $1425\text{ cm}^{-1}$ .

In Abbildung 35 ist die berechnete Absorbanz mit den obigen Formeln gegen den Einfallswinkel aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Absorbanz des s-polarisierten Lichts  $A_y$  immer negativ ist. Die Absorbanz der normalen und tangentialen Komponente des s-polarisierten Lichts zeigen einen hyperbolischen, entgegengesetzten Verlauf.

Die Reflektivitäten beziehen sich immer auf die Differenz der Reflektivitäten der Adsorptionsschicht und des Substrats:

$$\Delta R_i(\Theta) = R_{0,i}(\Theta) - R_i(\Theta) \quad (25)$$

Mit  $i = x, y, z$  sind alle Komponenten des Lichts einbezogen, also das s-polarisierte ( $y$ ), das p<sub>t</sub>-polarisierte ( $x$ ) und das p<sub>n</sub>-polarisierte Licht ( $z$ ).

$$R_{0,y}(\Theta) = \left( \left| \frac{\xi_3(\Theta) - \xi_1(\Theta)}{\xi_3(\Theta) + \xi_1(\Theta)} \right| \right)^2 \quad (26)$$

$$R_{0,x}(\Theta) = R_{0,z}(\Theta) = \left( \left| \frac{\frac{\xi_3(\Theta)}{(n_3)^2} - \frac{\xi_1(\Theta)}{(n_1)^2}}{\frac{\xi_3(\Theta)}{(n_3)^2} + \frac{\xi_1(\Theta)}{(n_1)^2}} \right| \right)^2 \quad (27)$$

$$R_i(\Theta) = \frac{R_{0,i}(\Theta)}{10^{\Delta A_i(\Theta)}} \quad (28)$$

Abbildung 36a zeigt den Verlauf der unterschiedlichen Reflektivitätsdifferenzen für eine Schwingung bei  $1425\text{ cm}^{-1}$  in Abhängigkeit vom Einfallswinkel des Lichts für Benzoesäure auf r-TiO<sub>2</sub> (110) (siehe auch Kapitel 5.4). Demnach ist bei einem Einfallswinkel von  $80^\circ$ , wie er bei meinen Messungen vorhanden ist, die Reflektivität des s-polarisierten Lichtes immer negativ. Die Reflektivität des tangentialen Teils des p-polarisierten Lichts ( $\Delta R_x$ ) ist bei  $80^\circ$  positiv, d. h. es sollte für eine Schwingung, die mit dieser Komponente wechselwirkt, eine positive Bande im Spektrum mit p-polarisiertem Licht zu beobachten sein. Für die normale Komponente des p-polarisierten Lichts ist  $\Delta R_z$  dann negativ. Der Brewsterwinkel, also der Winkel, an dem nur senkrecht polarisiertes Licht vorhanden ist (Abbildung 36c) und die Reflektivität des p-polarisierten Lichts daher Null ist, liegt bei  $\Theta_B = 67^\circ$ .

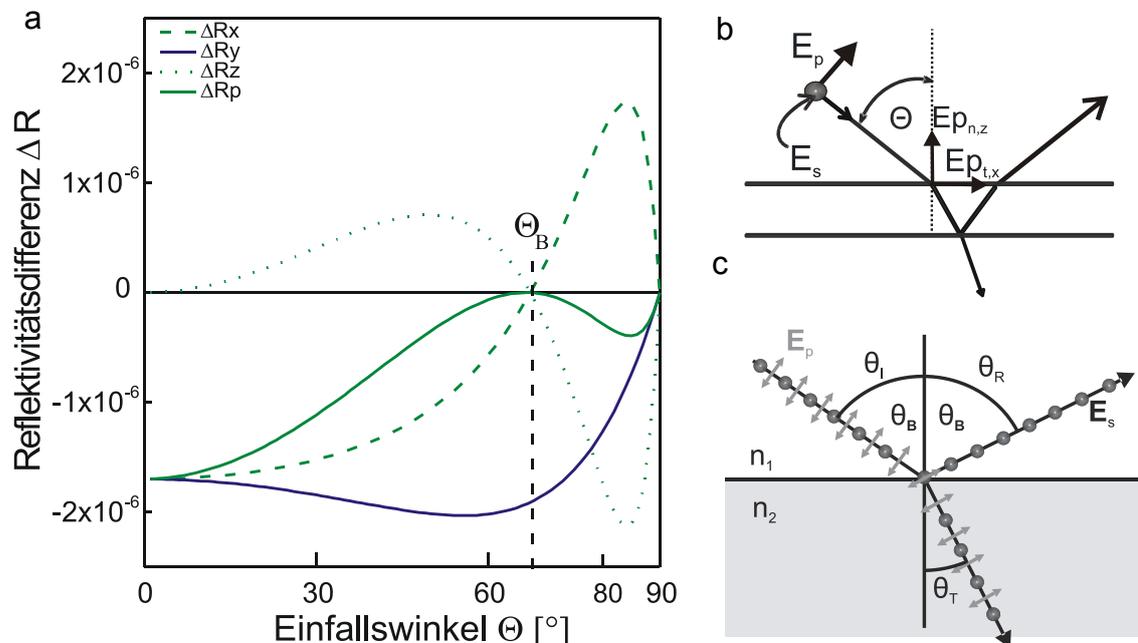


Abbildung 36: a) Berechnete Reflektivitätsdifferenzen zwischen der reinen ( $R_0$ ) und des mit BA bedeckten r-TiO<sub>2</sub> (110) Substrates als Funktion des Einfallswinkels für p-polarisiertes (Rx- und Rz- Komponente (schwarz, grün), deren Summe ( $R_p$  = blau) und s-polarisiertes ( $R_s$  = rot) Licht bei  $1425\text{ cm}^{-1}$ . Folgende optische Konstanten wurden verwendet:  $n_3=2.4^{[155]}$ ,  $k_3=0$ ,  $n_2= 1.5397^{[157]}$ ,  $k_2=0.0083$ ,  $d_2=0.575\text{nm}$ ,  $n_1=1$ ,  $k_1=0$ . b) Skizze zum Einfall des Lichts. c) Schematische Darstellung zum Brewsterwinkel.

Die Reflektivitäten der tangentialen und normalen Komponente des p-polarisierten Lichts sind also bei allen Einfallswinkeln entgegengesetzt. Im Normalfall ist der Brechungsindex des Substrates  $n_3$  größer als der der Adsorbatlage  $n_2$ , würde man aber  $n_2 > n_3$  wählen, wären im Vergleich zu Abbildung 36a die Graphen deutlich gestaucht, trotzdem gibt es keine Veränderung in den Vorzeichen.

Von großem Interesse ist es auch, die Reflektivität von Systemen zu berechnen, bei denen die Moleküle nicht nahezu senkrecht auf der Oberfläche adsorbieren, sondern auch gekippt auf der Oberfläche stehen.

Dazu muss zunächst, die Dicke der Adsorptionsschicht  $d$  verändert werden, da sich diese durch die Neigung verändert. Im Fall von senkrechter Adsorptionsgeometrie entspricht die Dicke der Adsorptionsschicht der Länge der Moleküle, bei gekippten Molekülen muss daher die Dicke wie folgt berechnet werden (siehe auch Abbildung 37):

$$d(\alpha) = L \cdot \cos(\alpha) \quad (29)$$

mit  $L$  - Länge der Moleküle und  $\alpha$  - Verkipfungswinkel.

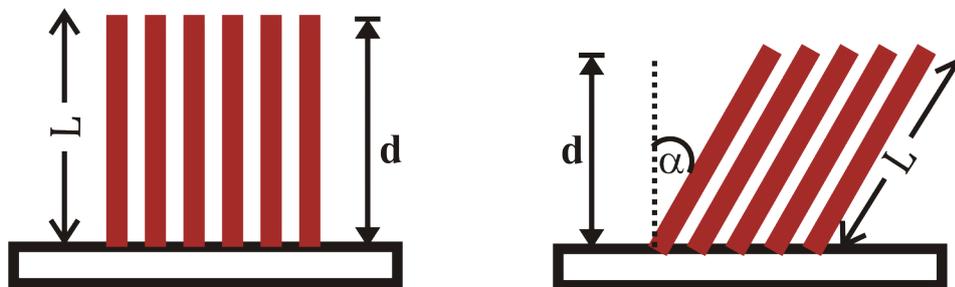


Abbildung 37: Skizze zur Berechnung der Dicke der Adsorbatschicht für den Fall einer senkrechten Adsorptionsgeometrie (links) und einer verkippten (rechts).

Auch der Extinktionskoeffizient  $k$  muss mit dem Faktor  $\cos(\alpha)$  multipliziert werden. Dabei muss dieser Winkel in rad angegeben werden. Es werden die gleichen Formeln für Absorbanz und Reflektivität verwendet, statt  $d_2$  und  $k_2$  werden nun die Dicke  $d(\alpha)$  und der Extinktionskoeffizient  $k(\alpha)$  verwendet. Da sowohl die Dicke der Schicht als auch der Extinktionskoeffizient kleiner werden, werden die absoluten Werte der Reflektivitäten größer, die Form und die Vorzeichen bleiben aber wie in Abbildung 36.

Auch in anderen Arbeiten wurden Reflektivitätsrechnungen für dielektrische Substrate mit Adsorbatschichten durchgeführt. Die Rechnungen von Xu et al.<sup>[155]</sup> konnten den Vorzeichenwechsel im IR-Spektrum einer NO-Spezies auf  $r$ -TiO<sub>2</sub> (110) erklären. Hier wechselte das Vorzeichen der Banden auf Grund der Brechungsindexänderung des Substrates. Der Brechungsindex der oxidierten Titandioxidoberfläche ist größer als der der reduzierten Oberfläche, wodurch sich vor allem die Reflektivität des p-polarisierten Lichts verändert.

Kimmel et al.<sup>[11]</sup> verwendeten für die Berechnung von simulierten Spektren von Wasser auf r-TiO<sub>2</sub> (110) die d-Parameter-Theorie<sup>[158-160]</sup>. Der d-Parameter gibt die Abweichung der parallelen bzw. senkrechten Komponente des elektrischen Flussdichtevektors vom Wert für eine scharfe Metall-Vakuum-Grenzfläche an. Jedoch wurde auch bei diesen Reflektivitätsberechnungen für ein dielektrisches Substrat nicht zwischen der Reflektivität der normalen und tangentialen Komponente des p-polarisierten Lichts unterschieden.

Mit den berechneten Reflektivitäten wie in Abbildung 36 können die Vorzeichen der möglichen Banden in einem polarisierten IR-Spektrum vorhergesagt werden. Es ist zusätzlich möglich, zwischen Banden, die von der tangentialen oder senkrechten Komponente des p-polarisierten Licht angeregt sind zu unterscheiden.

## 5.3 Charakterisierung der Substrate

Bevor die Adsorption der verschiedenen Moleküle auf den Substraten mit der Infrarot-Reflektions-Absorptionsspektroskopie untersucht werden kann, müssen die Substrate sauber sein. Die Substrate wurden in Sputter-Heiz-Zyklen gereinigt und mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie, der Beugung niederenergetischer Elektronen und der Augerelektronenspektroskopie charakterisiert.

Alle Röntgenphotoelektronenspektren wurden mit  $AlK\alpha$ -Strahlung (1486.6 eV) unter einem Photoelektronenemissionswinkel von  $90^\circ$  gemessen. Die Übersichtsspektren wurden mit einer Passenergie von 200 eV und einer Schrittweite von 1 eV aufgenommen. Die Detailspektren wurden einer Passenergie von 100 eV und einer Schrittweite von 0.05 eV gemessen.

Die XP-Spektren wurden mit der CasaXPS-Software ausgewertet. Dabei wurde die Bindungsenergieskala auf ein C1s-Signal bei 285.00 eV kalibriert. Zum Fitten der Spektren wurde ein Shirley-Untergrund und eine Mischung von Gauss- und Lorentzprofil (Pseudo-Voigt-Profil) verwendet.

Mit der Software LEEDpat<sup>[68]</sup> wurden die LEED-Bilder simuliert. Dabei wurden die Gitterparameter aus der Literatur verwendet. Da es sich um ein MCP-LEED handelt und daher eine Verzerrung im LEED-Bild vorhanden ist, wurde auch in der Simulation eine Verzerrung von 1.4 eingerechnet (siehe auch Kapitel 3.3).

### 5.3.1 Rutil r-TiO<sub>2</sub> (110)

In diesem Kapitel wird die Standardpräparation für den Rutil (110)-Einkristall in THEO beschrieben, Abweichungen zu dieser werden speziell erwähnt. Der runde und transparente Rutil-Einkristall, der für diese Messungen verwendet wurde, stammt von der Firma Mateck in Jülich und hat einen Durchmesser von 10 mm. Der Kristall wurde mit einem Tantalring auf einem Probenhalter mit Widerstandsheizung befestigt. Das Thermoelement befindet sich auf der Platte des Probenhalters.

Der Kristall wurde mit Sputter- und Heizzyklen à jeweils 10 Minuten gereinigt. Die optimalen Parameter wurden durch sukzessive XPS-Messungen ermittelt. Der Kristall wurde bei 1 kV, 6 mA und bei einem Ar-Druck von  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar in der

Kammer zehn Minuten gesputtert. Wenn im XP-Spektrum Titan der Oxidationsstufe +4 oder +3 vorlag, wurde die Probe in Sauerstoffatmosphäre ( $1 \cdot 10^{-7}$  mbar) auf 800 K für 10 Minuten oder direkt für 10 Minuten auf max. 933 K geheizt. Der Kristall glühte bei dieser Temperatur leicht.

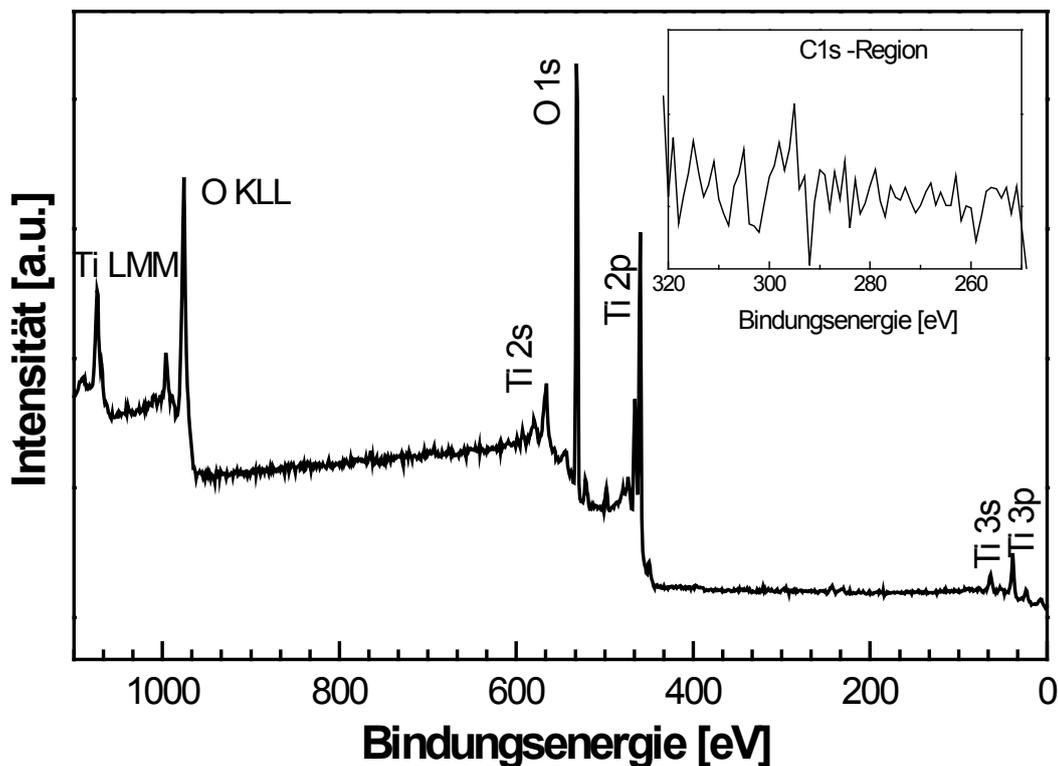


Abbildung 38: XP-Übersichtsspektrum des Rutil (110)-Einkristalls.

Das erhaltene XP-Übersichtsspektrums eines sauberen Rutil (110)-Einkristalls ist in Abbildung 38 zu sehen. Im ganzen Spektrum sind die Signale des Titans und des Sauerstoffs klar zu erkennen. Außerdem können auch die Signale von Molybdän und Tantal des Probenhalters beobachtet werden, wenn die Messposition nicht optimal gewählt wurde. Im Übersichtsspektrum erkennt man die Ti 2s-, Ti 2p-, Ti 3s- und Ti 3p-Signale, sowie das O 1s-Signal. Hier sind auch die Augerübergänge Ti LMM und O KLL sichtbar. Erste Aussagen über den Oxidationszustand des Titans können aus der Vergrößerung des Ti 2p-Bereichs geschlossen werden, aber erst das Detailspektrum kann eine definitive Aussage darüber machen. Im Detailspektrum (Abbildung 39) sind nur zwei Peaks im Titan-Bereich bei 465.1 eV und 459.4 eV gemessen worden. Diese Peaks entsprechen dem Ti 2p<sub>1/2</sub> und dem Ti 2p<sub>3/2</sub>-Signal für

Titan mit der Oxidationsstufe +IV. Das Sauerstoffsignal liegt bei 530.5 eV. Damit stimmen die Signal sehr gut mit dem Literaturwert überein<sup>[7]</sup>.

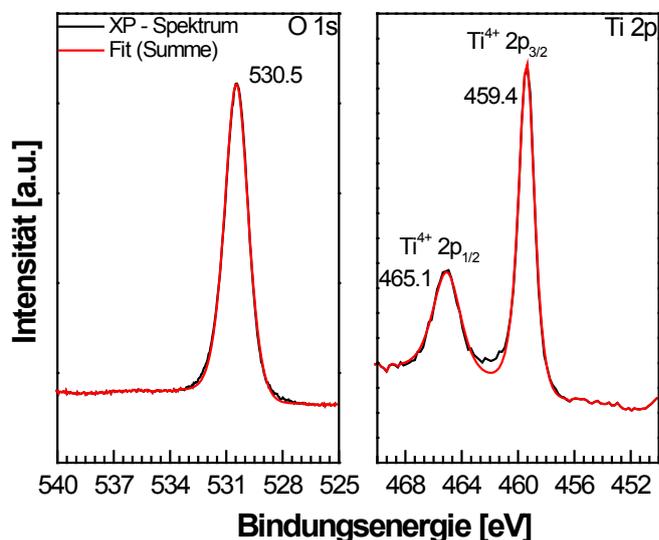


Abbildung 39: O 1s- und Ti 2p-XPSpektren der Rutil (110)-Oberfläche.

Bei einer leicht reduzierten und somit defektreicheren Oberfläche sollten auch die Ti<sup>3+</sup>-Signale im Spektrum vorhanden sein<sup>[7]</sup>. In diesem XP-Spektrum sind die Ti<sup>3+</sup>-Signale als Schultern bei niedrigeren Bindungsenergien (463.2 eV und 457.4 eV) vorhanden (Abbildung 40). Mit XPS und auch mit UPS kann sehr gut zwischen der oxidierten und reduzierten Oberfläche unterschieden werden. Im UP-Spektrum sollte im reduzierten Fall ein Signal um 0.8 eV zu sehen sein.

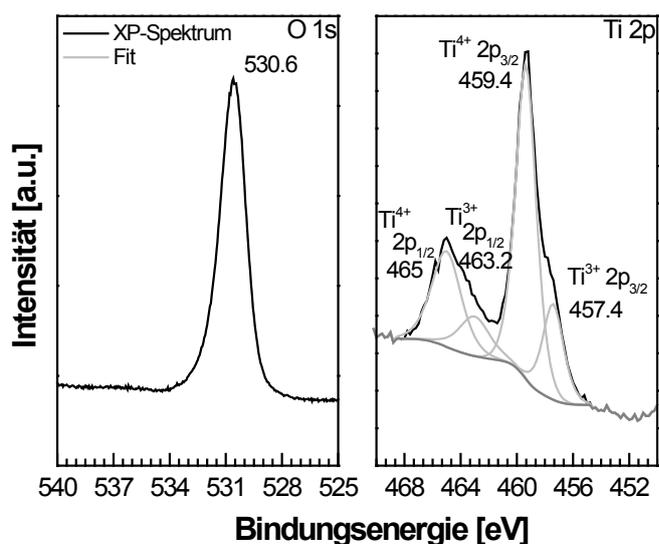


Abbildung 40: Röntgenphotoelektronenspektrum einer leicht reduzierten TiO<sub>2</sub> (110)-Oberfläche

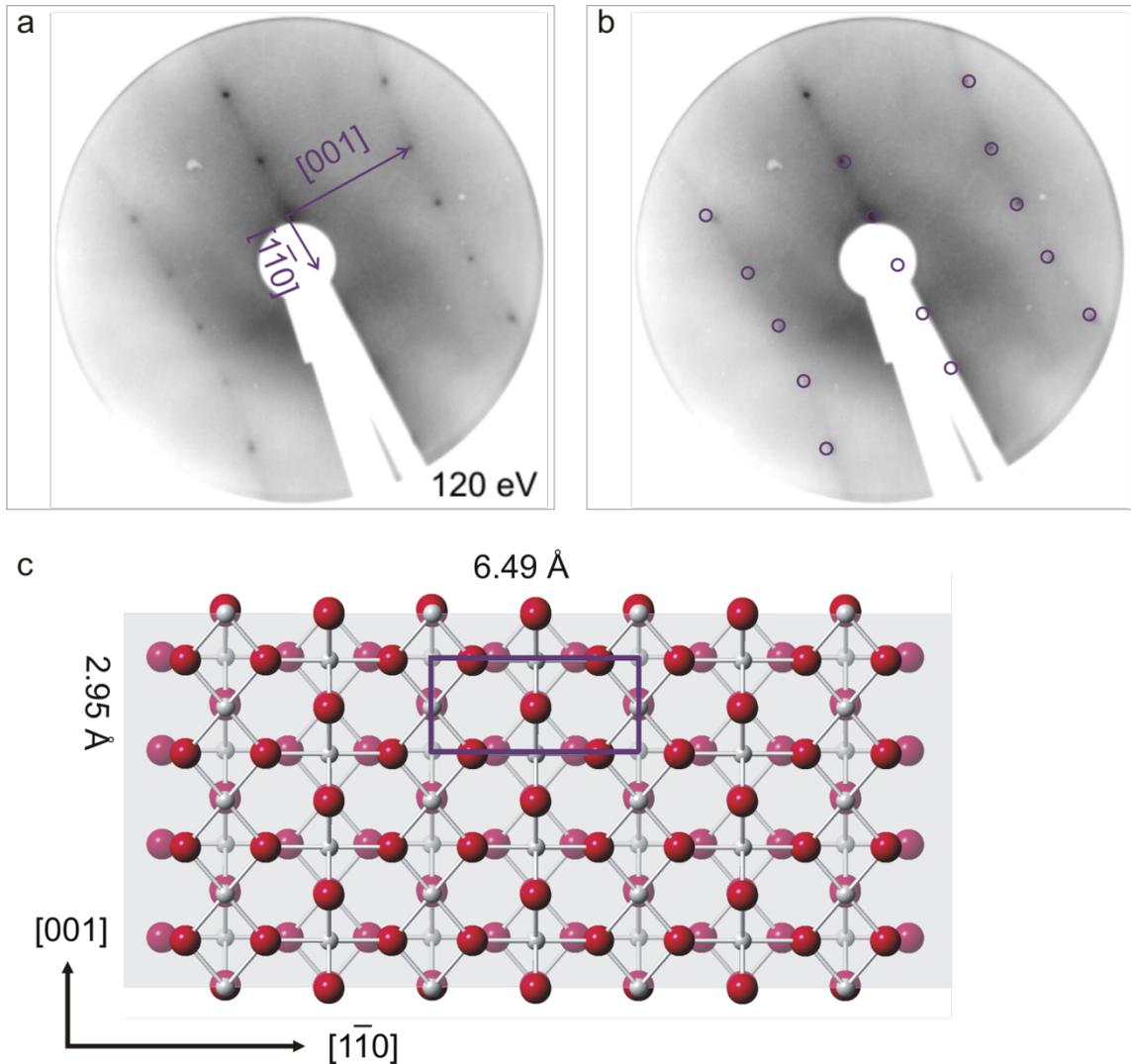


Abbildung 41: a) LEED-Aufnahme des r-TiO<sub>2</sub> (110) bei einer Energie von 120 eV; b) Überlagerung der Simulation eines LEED-Bildes der pm-Gittergruppe mit den Gitterkonstanten  $a = 2.95 \text{ \AA}$  und  $c = 6.49 \text{ \AA}$ <sup>[79]</sup>. c) Aufsicht auf die r-TiO<sub>2</sub> (110)-Oberfläche (rot - Sauerstoff, grau - Titan). Die hellgraue Fläche symbolisiert die (110)-Ebene. Die Oberflächeneinheitszelle ist violett eingezeichnet.

Die LEED-Aufnahme in Abbildung 41 bei 120 eV zeigt eine zweizählige Symmetrie. In Abbildung 41b ist eine gute Übereinstimmung des simulierten und gemessenen LEED-Bildes zu sehen. Abbildung 41c zeigt das Strukturmodell von Rutil (110) von oben mit eingezeichneter Einheitszelle. Bei der Simulation mit LEEDpat<sup>[68]</sup> wurden die bekannten Gitterparameter<sup>[79]</sup> und die pm-Gittergruppe verwendet. Die längere Seite der Einheitszelle verläuft entlang  $[1\bar{1}0]$ , im LEED-Bild handelt es sich um die

Achse mit den kürzeren Abständen zwischen den Reflexen (Abbildung 41a). Im LEED ist keine Rekonstruktion der Oberfläche zu erkennen<sup>[161, 162]</sup>.

### 5.3.2 Zinkoxid ZnO ( $10\bar{1}0$ )

In den Experimenten an Zinkoxid ZnO ( $10\bar{1}0$ ) wurden zwei Einkristalle der Firma Crystech der gleichen Charge verwendet. Die Kristalle waren quadratisch ( $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ) und hatten eine Dicke von 1 mm. Durch mehrere Ausheizprozeduren der IR- Kammer veränderte sich durch die neue Adaption des Spektrometers an die Kammer die Messposition geringfügig. Der zweite Kristall musste daher in der Dicke auf 0.5 mm reduziert werden.

Die Kristalle wurden auf einem Probenhalter mit Elektronenstoßheizung mit Tantalclammern befestigt, das Thermoelement Typ K wurde unter einer Klammer auf der Probe befestigt (Abbildung 42). Vor allen Messungen wurde der Kristall entweder mit LEED oder XPS auf seine Reinheit untersucht.



Abbildung 42: Zinkoxid ( $10\bar{1}0$ )-Einkristall auf einem Probenhalter mit Elektronenstoßheizung. Der Kristall ist mit Tantalclammern, das Thermoelement auf dem Kristall unter einer Klammer befestigt.

Die Kristalle wurden durch mehrere Sputter-Heiz-Zyklen gereinigt. Anschließend war nur noch ein Zyklus (Sputtern:  $3 \times 10^{-6}$  mbar, 1.0 kV, 6 mA, Heizen: 800 K), bzw. nur ein Hochheizen auf 800 K notwendig, um einen sauberen Kristall zu erhalten. Bei 800 K glüht das Zinkoxid sehr stark.

Die LEED-Messungen ermöglichen die Bestimmung des Azimuts bei den IRRAS-Messungen. Abbildung 43 zeigt beispielweise eine LEED-Aufnahme bei 69 eV des

ZnO ( $10\bar{1}0$ ) und die Übereinstimmung des experimentellen LEED-Bilds mit der Simulation der Software leedpat<sup>[68]</sup>. Für die Simulation wurde die 2D- Gittergruppe  $pm$  und die Gitterkonstanten von Duke et al.<sup>[128]</sup> übernommen ( $c = 5.2 \text{ \AA}$  und  $a = 3.25 \text{ \AA}$ ). Es sind keine Rekonstruktionen im LEED-Bild zu erkennen.

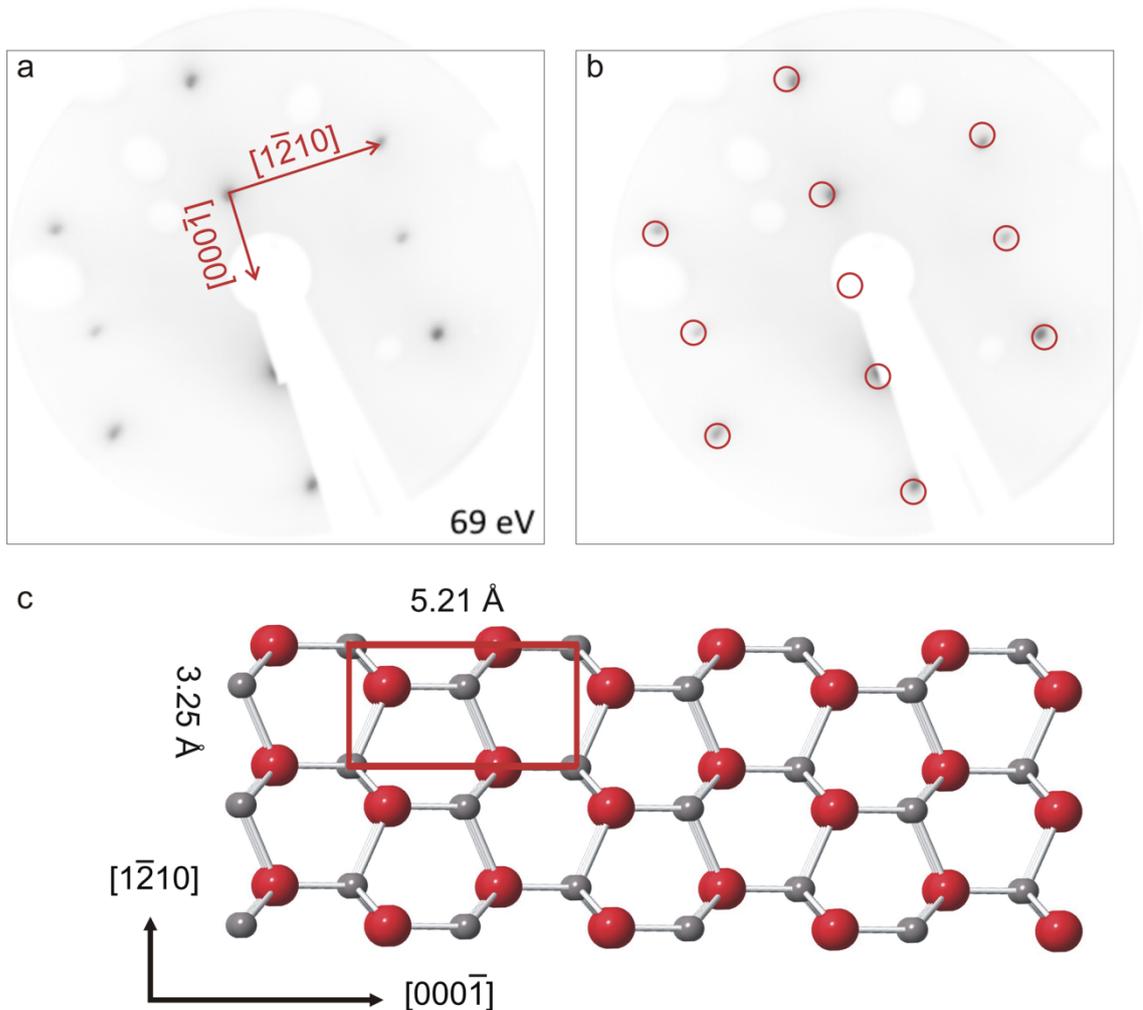


Abbildung 43: a) LEED-Aufnahme des ZnO ( $10\bar{1}0$ ) bei einer Energie von 69 eV; b) Überlagerung der Simulation eines LEED-Bilds der  $pm$ -Gittergruppe mit den Gitterkonstanten  $a = 3.25 \text{ \AA}$  und  $c = 5.21 \text{ \AA}$ <sup>[111]</sup>. c) Aufsicht auf die ZnO ( $10\bar{1}0$ )-Oberfläche (rot – Sauerstoff, grau – Zink). Die Oberflächeneinheit zelle ist rot eingezeichnet.

Das XP- Übersichtsspektrum in Abbildung 44 zeigt auch die O KLL- und Zn LMM-Auger-Übergänge deutlich. Es sind keine Verunreinigungen oder Dotierungen mit anderen Metallen zu erkennen.

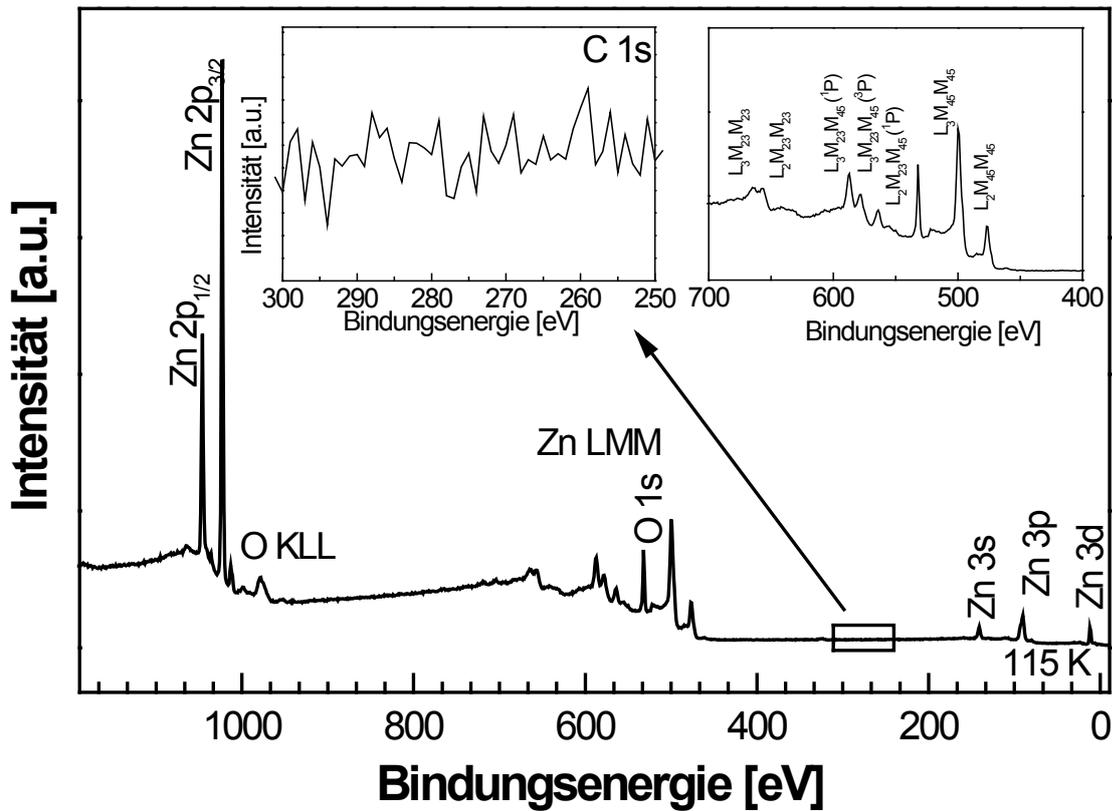


Abbildung 44: Röntgenphotoelektronenspektrum des reinen Zinkoxid ZnO (10 $\bar{1}$ 0) mit Al K $\alpha$ -Strahlung.

Die Positionen des Zn 2p<sub>3/2</sub>-Signals liegen bei 1021.8 eV und das O 1s-Signal bei 530.5 eV und stimmen somit gut mit den Ergebnissen von Gil Girol überein (Zn 2p<sub>3/2</sub> = 1021.8 eV und O 1s = 530.7 eV) [163].

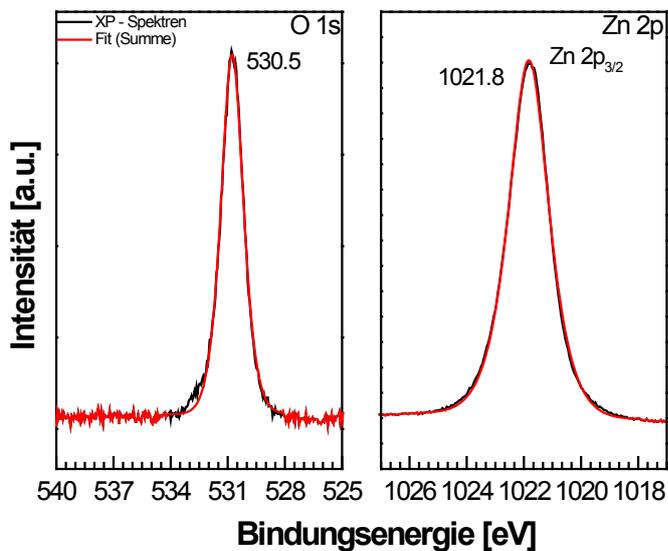


Abbildung 45: Röntgenphotoelektronenspektren des Zn 2p<sub>3/2</sub>- und des O 1s-Bereichs des reinen ZnO (10 $\bar{1}$ 0)-Einkristalls.

## 5.4 Benzoessäure und Terephthalsäure auf r-TiO<sub>2</sub> (110)

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Adsorption der Terephthalsäure (TPA) und Benzoessäure (BA) auf r-TiO<sub>2</sub> (110) der Messzeiten im Januar und im September 2011 an der UHV-IR-Anlage der Ruhr-Universität Bochum in der Gruppe von Dr. Yuemin Wang, sowie der Messungen der TPA auf r-TiO<sub>2</sub>(110) im Juni 2013 an THEO vorgestellt.

Terephthalsäure ist das einfache Grundgerüst des Photosensibilisators und die Rutil (110)-Oberfläche die thermodynamisch stabilste Oberfläche, daher eignet sich dieses System als Modellsystem. In Kapitel 4.1 wurde die Farbstoffsolarzelle bereits näher erläutert. Das Farbstoffmolekül der Grätzelzelle (siehe Abbildung 46) bestehend aus einem zentralen Metallkation wie z. B. Ruthenium, ist von mehreren Säureliganden umgeben.

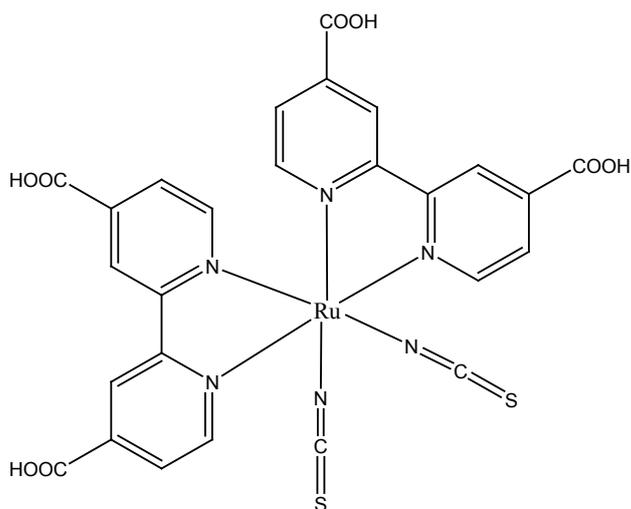


Abbildung 46: Häufig verwendetes Farbstoffmolekül N3 (cis-Di(thiocyanato)-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarbonsäure)-Ruthenium (II)), das über die endständigen Säureenden an die TiO<sub>2</sub>-Partikel gebunden ist.

Guo et al. <sup>[164, 165]</sup> verwendeten Rastertunnelmikroskopie (STM), winkelabhängige elektronenstimulierte Desorption von Ionen (ESDIAD) und LEED in ihrer Untersuchung der Adsorption von Benzoessäure (BA) auf r-TiO<sub>2</sub> (110). Sie fanden heraus, dass BA auf r-TiO<sub>2</sub> (110) aufrecht adsorbiert (Abbildung 50). Die Moleküle bilden Dimere entlang der [1 $\bar{1}$ 0] Richtung und sind über die Carboxylatgruppen zweizählig an die Ti<sub>5c</sub> Atome gebunden. Weitere Untersuchungen von Schnadt et al. <sup>[166, 167]</sup> mit Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS), XPS und STM bestätigten

diese Ergebnisse. Mit XAS kann die Orientierung durch Intensitätsveränderung der  $\pi^*$ - und  $\sigma^*$ -Resonanzen in Abhängigkeit vom Einfallswinkel des Lichts bestimmt werden. Die Messungen ergaben, dass die Dimere entlang  $[\bar{1}10]$ -Richtung und die Dimerreihen entlang der  $[001]$ -Richtung orientiert sind. Zwischen den Nachbarmolekülen existieren Ring-Wechselwirkungen<sup>[166]</sup>. Die STM-Aufnahmen zeigten ebenfalls, dass die Benzoessäure über deprotonierte Carboxylgruppen an die  $Ti_{5c}$ -Substratome bindet. Es handelt sich also um eine dissoziative Adsorption. Zwei Oberflächen-Einheitszellen können je ein Molekül aufnehmen. Auch die Bildung von Trimeren wurde mittels STM beobachtet<sup>[166]</sup>. Das Molekül steht aufrecht mit einem Winkel von  $80^\circ$  zur Oberfläche<sup>[168]</sup>. Schnadt et al. schlagen zwei verschiedene Möglichkeiten vor die Position der dissoziierten Protonen zu erklären. Entweder adsorbieren die Protonen auf den Brücken-O-Atomen oder es findet die Desorption von Wasser statt, welches sich aus den molekularen Protonen und Oberflächen-Sauerstoffatomen bildet. Bei letzterem müsste man einen Anstieg der Defektstellen-Intensität beobachten, dies wurde allerdings nicht beobachtet und stimmt so mit theoretischen Resultaten überein. Zwischen den strukturell geordneten Molekülen in der Monolage herrschen verschiedene Wechselwirkungen wie die kovalente Bindung zum Substrat und van der Waals oder Coulomb-Wechselwirkungen<sup>[166, 167]</sup>.

In einer Studie mit Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS), STM und Rasterkraftmikroskopie (AFM) zur Adsorption von Terephthalsäure auf einer  $r\text{-TiO}_2$  (110)-Oberfläche<sup>[169-171]</sup> wurden zwei verschiedene Adsorbatspezies beobachtet. Bei einer Bedeckung, die kleiner als 0.07 ML ist, haben die TPA-Moleküle eine flache Adsorptionsgeometrie. Bei höheren Bedeckungen wird eine aufrechte Ausrichtung mit einem Neigungswinkel von ca.  $70^\circ$  zwischen der molekularen Achse und der Oberflächenebene beobachtet. Grundsätzlich existieren für das flach liegende Molekül zwei verschiedene Konfigurationsmöglichkeiten. In Analogie zur Bindung von BA an die Oberfläche ist auch hier die deprotonierte Carbonsäure über beide O-Atome an die  $Ti_{5c}$ -Kationen des Substrats gebunden. Die Wasserstoffatome der Säuregruppe sind an die Sauerstoffatome des Substrats gebunden. Die Berechnungen von Zasada et al. bestätigen dies<sup>[172]</sup>. Aus sterischen Gründen kann es allerdings auch möglich sein, dass für die flach liegenden Spezies beide Carbonsäuren noch intakt sind, d. h. vollständig protoniert sind. Watkins et al.<sup>[173]</sup> kommen zu dem Schluss, dass für diese flache Adsorptionsgeometrie beide Carbonsäuren noch protoniert sind, d. h. die Hydroxylgruppen sind noch vorhanden. Entsprechend den Ergebnissen der DFT- und Hartree-Fock-

Rechnungen<sup>[172, 173]</sup> kann auch eine dritte Situation realisiert werden, nämlich eine Mischung aus beiden vorherigen Konfigurationen, eine intakte Carboxylsäuregruppe an einem Ende des Moleküls und eine Carboxylatgruppe an dem anderen Ende.

Mit den hier durchgeführten IRRAS-Messungen soll experimentell geklärt werden, welche der möglichen Konfigurationen der flach-liegenden Spezies tatsächlich vorliegen und ob bei der Monolage die Terephthalsäure protoniert oder deprotoniert vorliegt. Dabei helfen vorhandene oder nicht vorhandene Carboxylat- und Hydroxylschwingungen in den IR-Spektren. Mit den vorher angewandten Methoden wie NEXAFS, STM und AFM konnten diese Informationen nicht erhalten werden. Die Benzoessäure dient als Vergleich, da sich die Struktur des Moleküls bis auf die in para-Stellung vorhandene Säuregruppe nicht unterscheidet.

Der r-TiO<sub>2</sub> (110)-Einkristall wurde durch Sputter-Heiz-Zyklen (in Bochum: Sputtern bei 2.5 kV, 10 mA, 5·10<sup>-5</sup> mbar Ar, 10 min und Heizen bei 750 K, 1 min; in Karlsruhe: 1 kV, 6 mA, 1·10<sup>-6</sup> mbar Ar, 10 min und Heizen bei 800 K, 10 min, falls notwendig auch in Sauerstoffatmosphäre) gereinigt. Die Terephthalsäure wurde in der Präparationskammer über einen Knudsenzell-Verdampfer auf den sauberen Kristall aufgedampft. Die Verdampfer Temperatur betrug dabei 140 °C. Die Benzoessäure wurde in Bochum über ein Glasreservoir direkt in die IR-Kammer geleitet. Die Dosierung wird in Langmuir (L) angegeben (1 L = 1.33·10<sup>-6</sup> mbar·s). In Karlsruhe wurde der Kristall zusätzlich mit LEED und XPS überprüft, siehe Kapitel 5.3.1. Das IR-Referenzspektrum wurde vor der Dosierung der Säure aufgenommen. Die IRRAS-Messungen wurden bei streifendem Einfall von 80° mit 2048 Scans, einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup> und einer Slit-Apertur von 0.7 mm x 4.4 mm durchgeführt.

Um die Spektren besser interpretieren zu können, wurden im Rahmen einer Kooperation quantenchemische Verfahren eingesetzt. Mit der Software Gaussian 09, Rev A.02<sup>[174]</sup> wurden die IR-Spektren mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT) unter Verwendung des Hybridfunktionals B3LYP und dem Basissatz 6-311 G simuliert.

DFT-Rechnungen der Säuren auf der Rutil (110)-Oberfläche wurden in Kooperation von Dr. Karin Fink vom Institut für Nanotechnologie des KIT mit der Software VASP<sup>[175, 176]</sup> durchgeführt. Es wurde die gleiche TiO<sub>2</sub> (110) Oberfläche wie in Ref.<sup>[8]</sup> verwendet, d.h. eine 6 x 2 Oberflächeneinheit zelle. Entlang der z-Richtung wurden vier Ti Lagen und die dazugehörigen Sauerstofflagen berücksichtigt. Die totale Ausdehnung in z-Richtung beträgt 25 Å, welches einer Vakuumlage von 12 Å entspricht. Diese Dicke der Vakuumlage wurde gewählt, um Wechselwirkungen der

adsorbierten Moleküle mit der nächsten Schicht zu vermeiden. Es wurden das Gradienten-korrigierte PBE Funktional<sup>[177]</sup> in Verbindung mit der PAW (*projector augmented wave*) Methode von Blöchl<sup>[176, 178]</sup> und ebenen Wellen bis zu einer Energie von 400 eV verwendet. Ausgehend von der Volumenstruktur wurden die Positionen der Ionen der obersten zwei O-Ti-O Lagen optimiert. Die deprotonierte Carbonsäure wurde als Bidentat auf die Oberfläche gebracht und die Struktur wiederum optimiert. Die Schwingungsfrequenzen wurden numerisch unter Berücksichtigung der Bewegung aller Atome des organischen Moleküls sowie der beiden Ti Adsorptionsstellen berechnet.

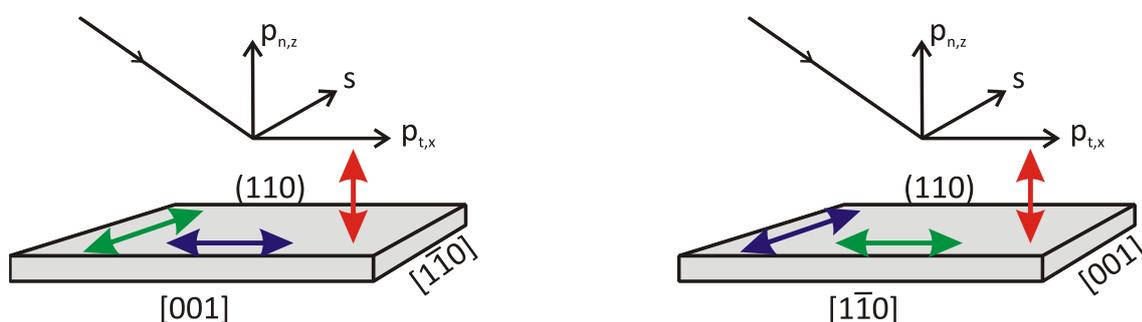


Abbildung 47: Skizze, die die Orientierung des s- und p-polarisierten Lichts bei unterschiedlichem Azimut verdeutlicht. Die farbigen Pfeile symbolisieren Übergangsdipolmomente, die parallel zu  $[001]$  (lila), parallel zu  $[1\bar{1}0]$  (grün) oder senkrecht zur Oberfläche (rot) orientiert sind.

Abbildung 47 zeigt die Orientierung des s-,  $p_{n,z}$  und  $p_{t,x}$ -polarisierten Lichts, wenn der Strahl entlang  $[001]$  bzw.  $[1\bar{1}0]$  einfällt. Die jeweiligen Richtungen, d. h. entlang welcher Achse das s- bzw. p-polarisierte Licht orientiert ist, sind in Tabelle 2 und Tabelle 3 gezeigt. So ist das s-polarisierte Licht entlang der  $[1\bar{1}0]$ -,  $p_{t,x}$  entlang der  $[001]$ -Richtung und das  $p_{n,z}$ -polarisierte Licht ist senkrecht zur Oberfläche orientiert.

Tabelle 2: Orientierung des s- und p-polarisierten Lichts, wenn der Strahl entlang [001] einfällt, sowie die Wechselwirkung eines orientierten Übergangsdipolmoments mit den polarisierten Anteilen des Strahls.

	Orientierung des $\vec{E}$ -Feldes	Ww mit TDM    [1 $\bar{1}$ 0]	Ww mit TDM 	Ww mit TDM $\perp$ OF
<b>s-pol</b>	[1 $\bar{1}$ 0]	X	-	-
<b>p<sub>n,z</sub>-pol</b>	$\perp$ [001], $\perp$ [1 $\bar{1}$ 0]	-	-	X
<b>p<sub>t,x</sub>-pol</b>	[001]	-	X	-

Der rote Pfeil verdeutlicht die Orientierung des Übergangsdipolmoments, welches senkrecht zur Oberfläche, also senkrecht zu [001] und [1 $\bar{1}$ 0] orientiert ist. Der grüne bzw. lila Pfeil symbolisiert ein TDM, das parallel zu [1 $\bar{1}$ 0] bzw. [001] orientiert ist. Tabelle 2 und Tabelle 3 geben außerdem Auskunft, mit welchem polarisierten Licht eine Wechselwirkung, also ein Signal im Spektrum zu erwarten ist. Alle Schwingungen mit einem TDM senkrecht zu Oberfläche (rot in der Abbildung) wechselwirken mit p<sub>n,z</sub>-polarisiertem Licht und sind daher bei beiden Azimuts im Spektrum vorhanden.

Tabelle 3: Orientierung des s- und p-polarisierten Lichts, wenn der Strahl entlang [1 $\bar{1}$ 0] einfällt, sowie die Wechselwirkung eines orientierten Übergangsdipolmoments mit den polarisierten Anteilen des Strahls.

	Orientierung des $\vec{E}$ -Feldes	Ww mit TDM    [1 $\bar{1}$ 0]	Ww mit TDM    [001]	Ww mit TDM $\perp$ OF
<b>s-pol</b>	[001]	-	X	-
<b>p<sub>n,z</sub>-pol</b>	$\perp$ [001], $\perp$ [1 $\bar{1}$ 0]	-	-	X
<b>p<sub>t,x</sub>-pol</b>	[1 $\bar{1}$ 0]	X	-	-

Zunächst werden die Daten aus den Messzeiten in Bochum vorgestellt und dann ein Vergleich mit den Messungen mit THEO durchgeführt. Leider ist zu den Messungen in Bochum der Azimut des einfallenden Strahls nicht bekannt und es konnte nur mit gemischt-polarisiertem Licht gemessen werden, da kein Polarisator vorhanden

war. Der Vergleich der Daten aus Bochum und Karlsruhe hilft, den Azimut zuzuordnen und eine Abschätzung über die Zusammensetzung des gemischt-polarisierten Lichts zu machen.

#### 5.4.1 Adsorption von Benzoesäure auf Rutil $\text{TiO}_2$ (110)

Bei Raumtemperatur wurden 0.09 L bis 2.88 L der Benzoesäure auf das Rutil (110) - Substrat in der Präparationskammer dosiert, anschließend wurde die Probe umgehend in die IR-Kammer transferiert und an der gleichen Position wie die Referenz das Spektrum aufgenommen.

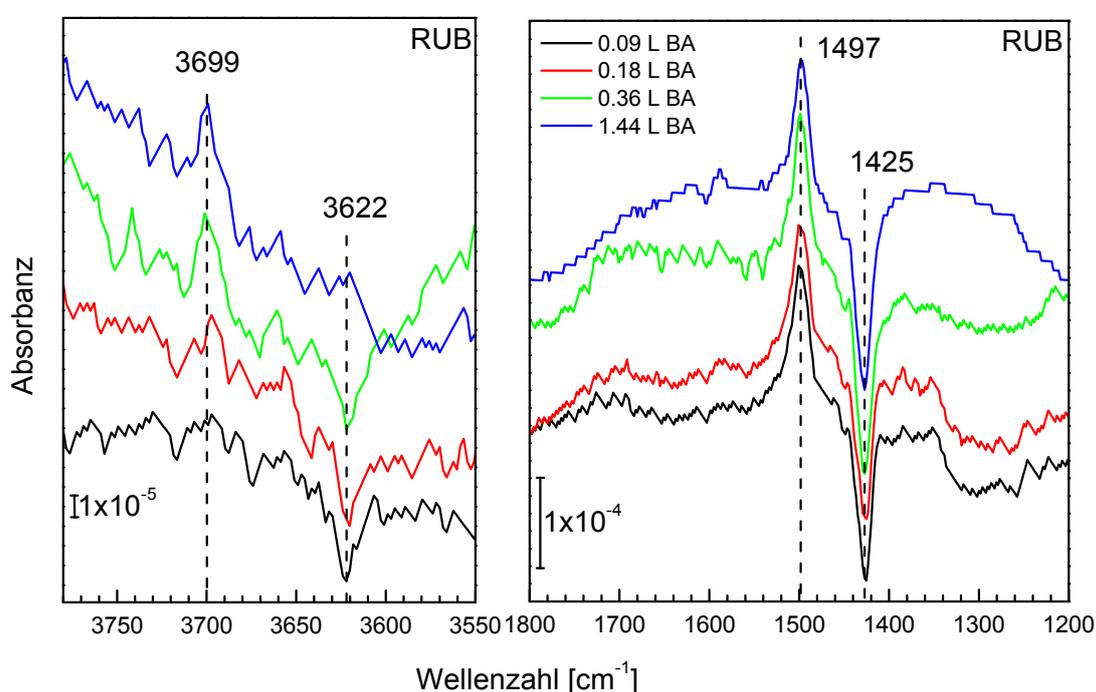


Abbildung 48: IRRA Spektren von Benzoesäure auf  $r\text{-TiO}_2$  (110) bei einer Dosierung von 0.09 L bis 1.44 L bei Raumtemperatur.

Nur vier Banden sind im IR-Spektrum (Abbildung 48) vorhanden. Ein negatives Signal bei  $1425\text{ cm}^{-1}$ , ein positives Signal bei  $1497\text{ cm}^{-1}$ , sowie zwei Signale im OH-Streckschwingungsbereich bei  $3622\text{ cm}^{-1}$  und  $3699\text{ cm}^{-1}$ . Da der einfallende Strahl gemischt-polarisiert ist, sind sowohl positive als auch negative Signale im Spektrum vorhanden. Die Banden bei  $3699$  und  $1497\text{ cm}^{-1}$  sind positiv und jene bei  $3622$  und  $1425\text{ cm}^{-1}$  sind negativ. Die Intensität des Peaks bei  $3699\text{ cm}^{-1}$  nimmt mit steigender Dosierung zu, während die von  $3622\text{ cm}^{-1}$  abnimmt, bzw. bei 1.44 L nicht mehr vorhanden ist. Die Intensität der Schwingungen im Fingerprintbereich verändert sich nicht.

Bei tiefen Temperaturen von 120 K (Kühlung mit flüssigem Stickstoff) wird bei der gleichen Dosierung ein Spektrum mit deutlich mehr Schwingungen erhalten (Abbildung 49a). Die stärkste Bande bei 1701 cm<sup>-1</sup> ist negativ, sowie auch die Banden bei 1585, 1495, 1454, 1327 und 1302 cm<sup>-1</sup>. Die Schwingungen bei 1601, 1425 und 1312 cm<sup>-1</sup> sind hingegen positiv. Zum Vergleich sind in Abbildung 49 auch die Monolage bei Raumtemperatur, das ATR-Spektrum der Benzoessäure, die Simulation der freien Benzoessäure und des einfach negativ geladenen Benzoats gezeigt.

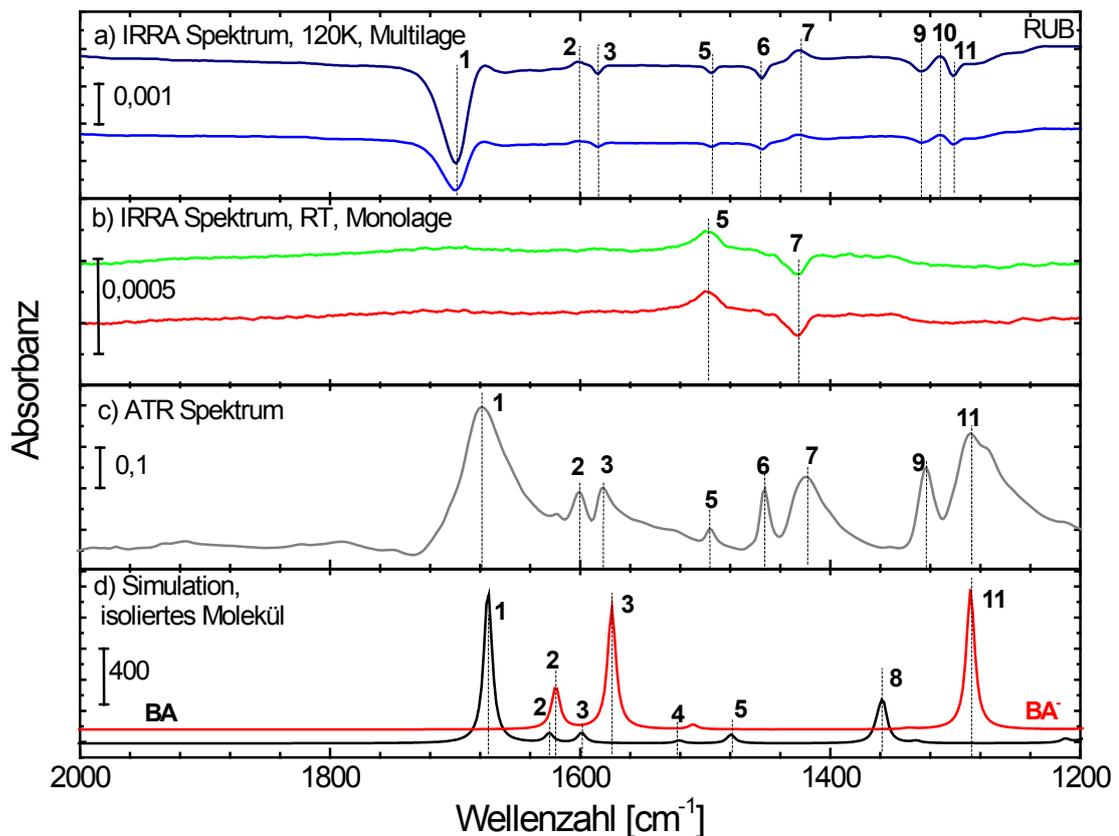


Abbildung 49: a) IRRA Spektrum einer Dosierung von 0.36 L (blau) und 0.72 L Benzoessäure (lila) bei 120 K auf r-TiO<sub>2</sub> (110), b) IRRA Spektrum von 0.09 L (rot) und 0.18 L Benzoessäure (grün) bei Raumtemperatur auf r-TiO<sub>2</sub> (110), c) ATR-Spektrum der Benzoessäure und d) berechnete Schwingungen der freien Benzoessäure (schwarz) und des Benzoats (rot).

Da die Spektren bei tiefen Temperaturen komplexer als jene bei Raumtemperatur sind und selbst bei hohen Dosierungen bei RT kein anderes Spektrum erhalten wird, wird die Adsorption der Benzoessäure bei RT einer Monolage zugeordnet. Zwischen 1.44 L und 2.88 L ist kein Unterschied in den Spektren zu erkennen. Eine Multilage wird bei Raumtemperatur nicht erhalten. Bei 120 K wird nur die Multilage erhalten.

Anhand der Simulation und Literaturspektren können die Schwingungen zugeordnet werden.

Die beiden stärksten Banden im IR-Spektrum des Natriumbenzoats<sup>[179]</sup> sind zum Vergleich die asymmetrische Carboxylatschwingung bei  $1553\text{ cm}^{-1}$  und die symmetrische bei  $1410\text{ cm}^{-1}$ . Für BA auf Cu (110) wird die  $\nu_{\text{sym}}$  (OCO) bei  $1400\text{ cm}^{-1}$  gemessen<sup>[180]</sup>, die asymmetrische ist auf Grund der Oberflächenauswahlregel für Metalle nicht messbar. Die Zuordnung der Banden berücksichtigt auch die theoretischen Ergebnisse von Dr. Karin Fink (Tabelle 4). In den Berechnungen wurden für die asymmetrische Carboxylatschwingung zwei Signale gefunden, bei  $1452$  und  $1409\text{ cm}^{-1}$ , die symmetrische liegt bei  $1383\text{ cm}^{-1}$ . Da in der Literatur<sup>[164]</sup> für die Monolage nur von einer aufrecht bzw. mit einem Verkippungswinkel von  $10^\circ$  zur Oberflächennormalen stehenden Molekül berichtet wird, zeigt Abbildung 50 das entsprechende mögliche Adsorptionsmodell.

In diesem Fall ist das Übergangsdipolmoment für die asymmetrische Carboxylatschwingung parallel zur Oberfläche und kann der Bande bei  $1497\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden. Bei der Bande bei  $1425\text{ cm}^{-1}$  handelt es sich um die symmetrische Carboxylatschwingung, deren TDM senkrecht zur Oberfläche orientiert ist (siehe zur Orientierung der TDMs auch Abbildung 55). Entscheidend ist hier aber die Aufspaltung zwischen den Carboxylatschwingungen, in der Theorie beträgt diese  $\Delta = 69\text{ cm}^{-1}$  und im Experiment  $\Delta = 74\text{ cm}^{-1}$ . Die Werte liegen also sehr nah beieinander und bestätigen die Zuordnung. In Kapitel 4.5 wurden die Tendenzen für die Aufspaltung einer Carboxylatschwingung beschrieben, im Vergleich zu diesen ist hier die Aufspaltung sehr gering. Diese Verkleinerung kann an dem größeren Substituenten, also dem Benzolring liegen. Die Schwingungen werden einem Bidentat zugeordnet, wie auch in der Literatur berichtet. Ein Monodentat kann ausgeschlossen werden, da keine Carbonylschwingung zwischen  $1600\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$  vorhanden ist, auch in der Literatur wurde nur von einer dissoziativen Adsorption berichtet<sup>[166]</sup>.

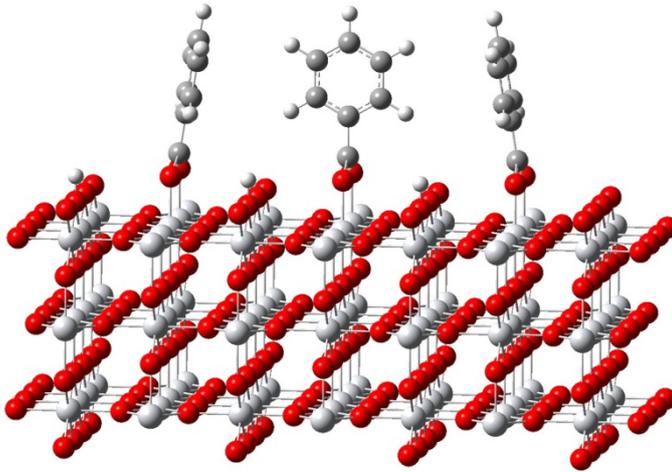


Abbildung 50: Adsorptionsmodell für Benzoessäure auf r-TiO<sub>2</sub> (110) nach <sup>[168]</sup>.

Mit Hilfe der IR-Daten der reinen Säure<sup>[179, 181-184]</sup> und der Simulationen können auch die restlichen Signale der Multilage zugeordnet werden (Tabelle 4).

Tabelle 4: Zuordnungen der Schwingungen für Benzoessäure auf r-TiO<sub>2</sub> (110) bzw. Simulation der Schwingung der Benzoessäure

Nummer	Simulation BA [cm <sup>-1</sup> ]	Simulation BA <sup>-</sup> [cm <sup>-1</sup> ]	DFT [cm <sup>-1</sup> ]	ATR [cm <sup>-1</sup> ]	Multilage [cm <sup>-1</sup> ]	Monolage [cm <sup>-1</sup> ]	Zuordnung
1	1674	1620		1674	1701		$\nu(\text{C}=\text{O})$ , $\nu(\text{C}=\text{C})$
2	1626			1601	1601		$\nu(\text{C}=\text{C})$
3	1598			1581	1585		$\nu(\text{C}=\text{C})$
4		1575	1452/ 1409	1497	1495	1499	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)$ , $\nu(\text{C}=\text{C})$
5	1521	1509					$\nu(\text{C}=\text{C})$
6	1479			1452	1454		$\nu(\text{C}=\text{C})$ , $\beta(\text{COH})$
7			1383	1419	1425	1425	$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2^-)$
8	1359						$\delta(\text{COH})$ , $\nu(\text{C}=\text{C})$
9				1322	1327		$\beta(\text{CCH})$ , $\beta(\text{COH})$
10		1288		1288	1302		$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2^-)$ , $\nu(\text{C}=\text{C})$

5.4.1.1 *Hydroxylschwingungen der BA-Lage auf r-TiO<sub>2</sub> (110)*

Die Hydroxylschwingungen im Spektrum könnten sowohl von der intakten Benzoesäure als auch von einem abgespaltenen Proton der Säure stammen, welches sich an einen Sauerstoff der Oberfläche bindet (Abbildung 48). Laut den DFT-Berechnungen erhält man für ein Proton, welches an ein zweifach koordiniertes Sauerstoffatom der Rutil-Oberfläche koordiniert ist, eine Schwingung bei  $\nu(\text{OH}_{\text{OF}}\text{O}_{2\text{c}}) = 3795 \text{ cm}^{-1}$  und für an das dreifach koordinierte Sauerstoffatom  $\nu(\text{OH}_{\text{OF}}\text{O}_{3\text{c}}) = 3614 \text{ cm}^{-1}$ . Dabei ist die Bildungsenergie des Hydroxyls, bei dem ein Proton an das zweifach koordinierte Sauerstoffatom gebunden ist, um 2.5 eV stabiler als das Hydroxyl, bei dem ein Wasserstoffatom an das dreifach koordinierte Sauerstoffatom gebunden ist.

Die Banden in der OH-Region können mit Hilfe eines Vergleichs mit der Literatur Oberflächenhydroxyl-Schwingungen zugeordnet werden. Die Bande bei  $3699 \text{ cm}^{-1}$  kann der  $\nu(\text{OH}_{\text{OF}}\text{O}_{2\text{c}})$  Schwingung und das Signal bei  $3622 \text{ cm}^{-1}$  der  $\nu(\text{OH}_{\text{OF}}\text{O}_{3\text{c}})$  Streckschwingung zugeordnet werden (Abbildung 48). Diese Interpretation wird auch von den HREELS-Ergebnissen von H<sub>2</sub>O auf r-TiO<sub>2</sub> (110) gestützt, wo die  $\nu(\text{OH}_{\text{OF}}\text{O}_{2\text{c}})$  bei  $3678 \text{ cm}^{-1}$  [185] gemessen wurde.

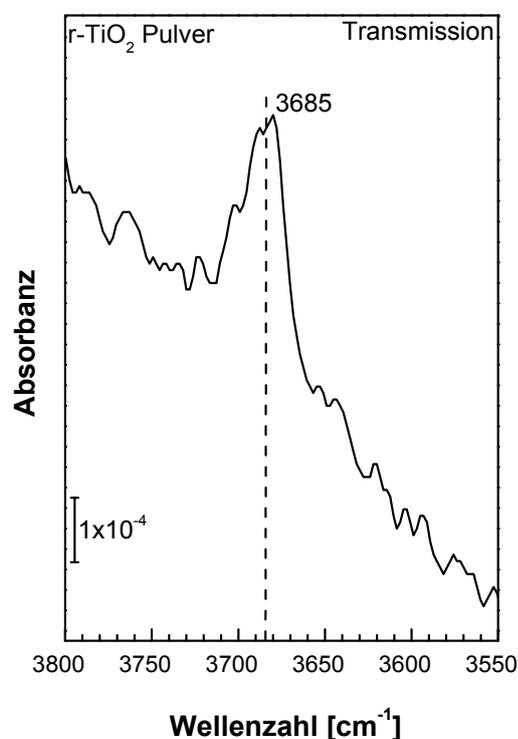


Abbildung 51: Transmissionsspektrum der Adsorption von atomarem Wasserstoff auf Rutilpulver bei Raumtemperatur.

Das mit THEO gemessene Transmissionsspektrum der Adsorption von atomarem Wasserstoff bei Raumtemperatur zeigt eine Bande bei 3685 cm<sup>-1</sup>. Diese Bandenlage entspricht einer Hydroxylgruppe am Brückensauerstoffatom, also einem adsorbierten Wasserstoffatom am Brückensauerstoffatom. Sowohl mit den oben genannten Literaturspektren als auch mit den DFT-Rechnungen stimmt diese Interpretation überein.

Es gelang sowohl mit der UHV-IR-Anlage in Bochum als auch mit THEO Hydroxylschwingungen an einer Oxidoberfläche, deren Intensität sehr gering ist, zu detektieren.

#### 5.4.2 Adsorption von Terephthalsäure auf Rutil TiO<sub>2</sub> (110)

Dieser Abschnitt befasst sich mit der IR-spektroskopischen Untersuchung der Adsorption von Terephthalsäure auf der Rutil (110)-Oberfläche. Abbildung 52 zeigt die IRRA-Spektren der Terephthalsäure auf der r-TiO<sub>2</sub> (110)-Oberfläche mit verschiedenen Dosierungen bei Raumtemperatur. Basierend auf den Ergebnissen und der Interpretation der Benzoessäurespektren können hier Monolage und Multilage direkt zugeordnet werden. In der Abbildung ist der Übergang von der Submonolage zur Multilage zu erkennen. Bei sehr geringen Dosierungen von 0.02-0.05 L TPA sind im Spektrum nur eine schwache negative Bande bei 1412 cm<sup>-1</sup> und eine schwach positive bei 3701 cm<sup>-1</sup> vorhanden. Ab einer Dosierung von 0.19 L TPA sind Banden bei 1421, 1497, 3527, 3581, 3622 und 3701 cm<sup>-1</sup> vorhanden.

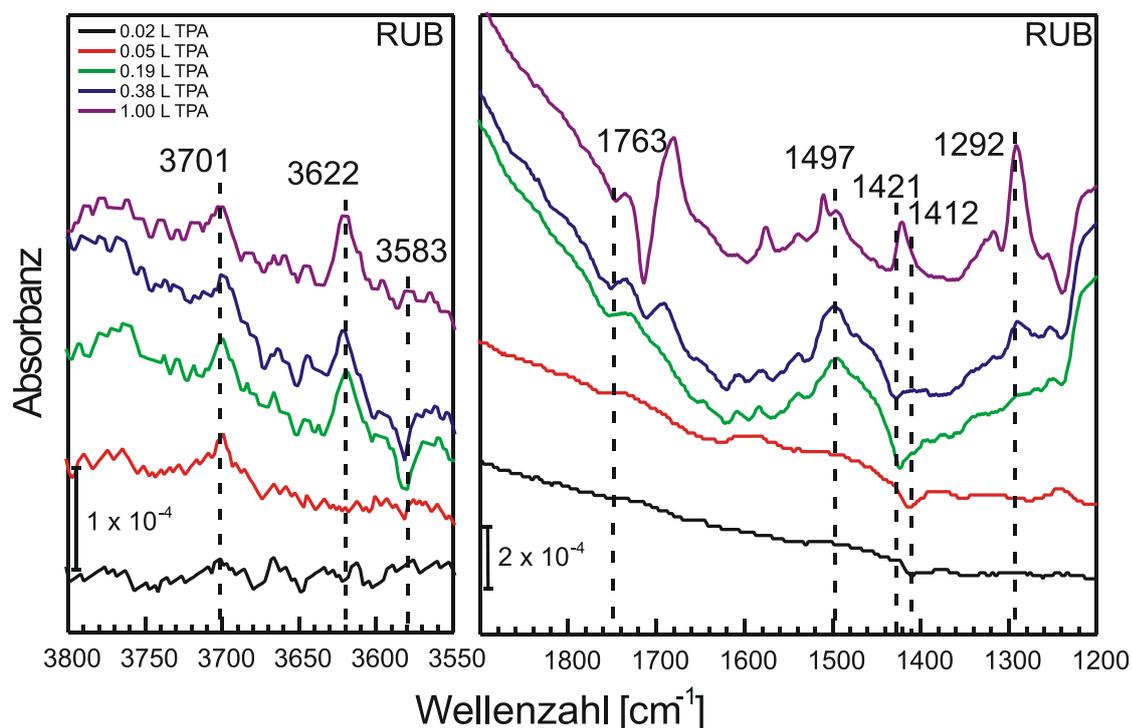


Abbildung 52: IRRA-Spektrum der TPA auf  $r\text{-TiO}_2$  (110). Die Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen.

Ein Übergang von Monolage zu Multilage ist in Abbildung 53 zu sehen. Ab einer Dosierung von 0.72 L sind die ersten Peaks der Multilage zu erkennen. Die Banden der Multilagen bei 1680, 1576, 1510, 1421, 1317, 1288, 1259, 1136 und  $1020\text{ cm}^{-1}$  sind positiv, die Banden bei 1713 und  $1114\text{ cm}^{-1}$  sind negativ.

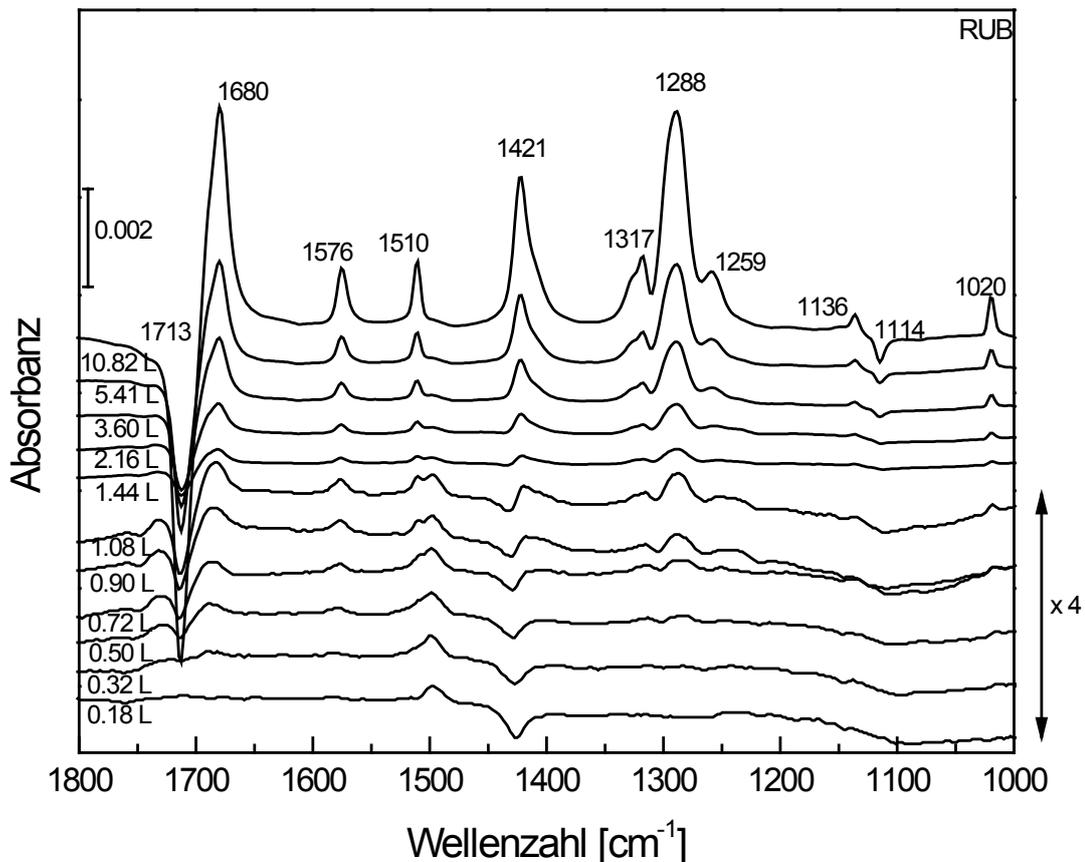


Abbildung 53: IRRA-Spektrum der TPA auf r-TiO<sub>2</sub> (110). Die Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Spektren von 0.18 L bis 1.08 L wurden mit dem Faktor 4 multipliziert.

Aus NEXAFS-Messungen<sup>[169]</sup> und theoretischen Berechnungen ist bekannt, dass das TPA-Molekül bei der Submonolage flach auf der Oberfläche liegt<sup>[172, 173]</sup>. Abbildung 54 zeigt die favorisierten Geometrien, die durch DFT-Berechnungen erhalten wurden<sup>[172, 173]</sup>. Wie eingangs bereits beschrieben, liegt bei der einen Form das Molekül komplett protoniert und bei der anderen teilweise deprotoniert vor. Hier ist ein Proton an das Brückensauerstoffatom gebunden. Sowohl für die BA- als auch für die TPA-Monolage, wurden die Carboxylatschwingungen als stärkste Schwingungen im Spektrum erwartet. Der Vergleich zeigt, dass die asymmetrische Carboxylatschwingung bei 1497 cm<sup>-1</sup> und die symmetrische Carboxylatschwingung bei 1421 cm<sup>-1</sup> für beide Systeme nahezu bei der gleichen Wellenzahl liegen und so die Zuordnung der Banden bestätigen. Für die Submonolage wird nur ein Signal bei 1412 cm<sup>-1</sup> gemessen, welches dann der symmetrischen Carboxylatschwingung zuzuordnen ist. Eine Hydroxylschwingung wurde für die Submonolage nicht beobachtet. Da jedoch bereits das Signal der Carboxylatschwingung eine sehr

geringe Intensität hat und die Intensität der Hydroxylschwingungen vergleichsmäßig um die Hälfte geringer als die der Carboxylatschwingung ist, kann nicht ausgeschlossen werden, dass ein Proton an ein Brückensauerstoffatom gebunden ist. Allerdings würde man bei einer intakten Säure wie in Abbildung 54a als stärkste Bande die Carbonylschwingung der Säuregruppe erwarten<sup>[186]</sup>, da im typischen Bereich dieser ( $1600-1800\text{ cm}^{-1}$ ) aber keine Bande zu beobachten ist, kann diese Geometrie ausgeschlossen werden.

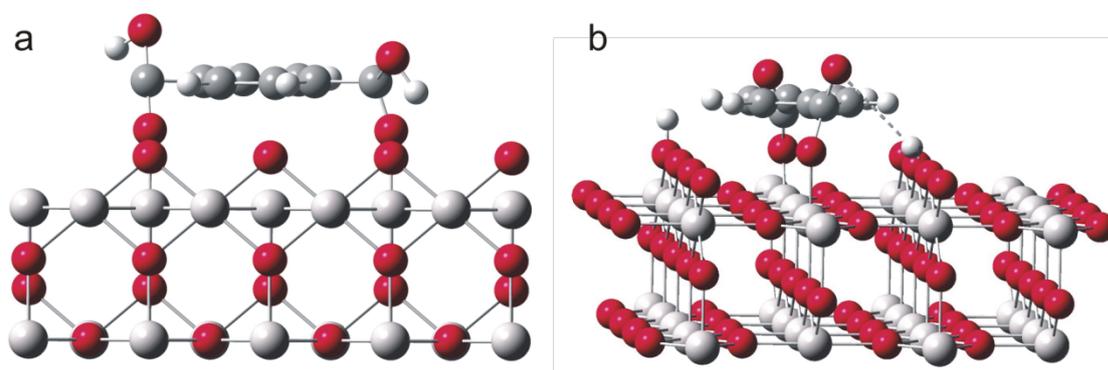


Abbildung 54: Geometrie der TPA auf der  $r\text{-TiO}_2$  (110)-Oberfläche für das flach liegende Molekül (Submonolage), die mit DFT-Berechnungen von a) Watkins et al. <sup>[173]</sup> und b) Zasada et al. <sup>[172]</sup> erhalten wurde. Farbcode: Sauerstoff (TPA) = grün, Kohlenstoff = grau, Wasserstoff = weiß, Sauerstoff ( $\text{TiO}_2$ ) = rot, Titan = hellgrau.

Bei einer höheren TPA-Dosierung wird die Monolage erhalten und die symmetrische Carboxylatschwingung verschiebt sich zu  $1427\text{ cm}^{-1}$ . Die asymmetrische Carboxylatschwingung  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  ist bei  $1497\text{ cm}^{-1}$  vorhanden, zusätzlich taucht eine Bande bei  $1780\text{ cm}^{-1}$  auf. Bei höheren Wellenzahlen ist auch ein Signal bei  $3583$  ( $3581$ )  $\text{cm}^{-1}$  und  $3695$  ( $3701$ )  $\text{cm}^{-1}$  sichtbar (Abbildung 52, Abbildung 56 und Abbildung 58).

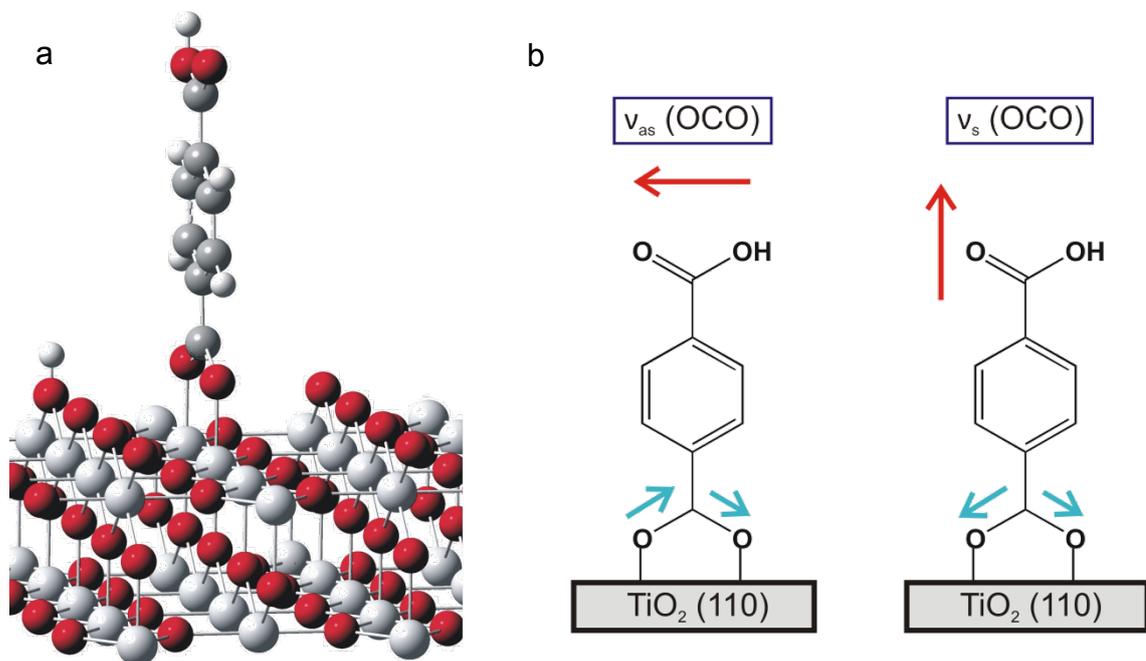


Abbildung 55: Strukturmodell des aufrecht stehenden TPA Moleküls (Monolage), b) Skizze der asymmetrischen und symmetrischen Carboxylatschwingungen. Die blauen Pfeile symbolisieren die Streckrichtung der Schwingung und der rote Pfeil das Übergangsdipolmoment.

Eine der Hauptfragestellungen war, ob das stehende Molekül der Monolage protoniert oder deprotoniert vorliegt. Der Vergleich der BA- mit der TPA-Monolage zeigt, dass die Carboxylatschwingungen in Lage und Vorzeichen übereinstimmen. Zusätzlich ist aber auch ein Signal bei 1780 cm<sup>-1</sup> im TPA-Spektrum vorhanden, welches der Carbonyl-Streckschwingung der oberen Säuregruppe des TPA-Moleküls zuzuordnen ist. Laut den DFT-Berechnungen von Dr. Karin Fink liegt die Carbonylschwingung bei  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1749 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{asym}}(\text{OCO}) = 1446 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_{\text{sym}} = 1361 \text{ cm}^{-1}$ . Die Aufspaltung zwischen asymmetrischer und symmetrischer Carboxylatschwingung beträgt hier  $\Delta = 85 \text{ cm}^{-1}$  und im Experiment ist  $\Delta = 72 \text{ cm}^{-1}$ , d. h. es ist keine große Abweichung vorhanden.

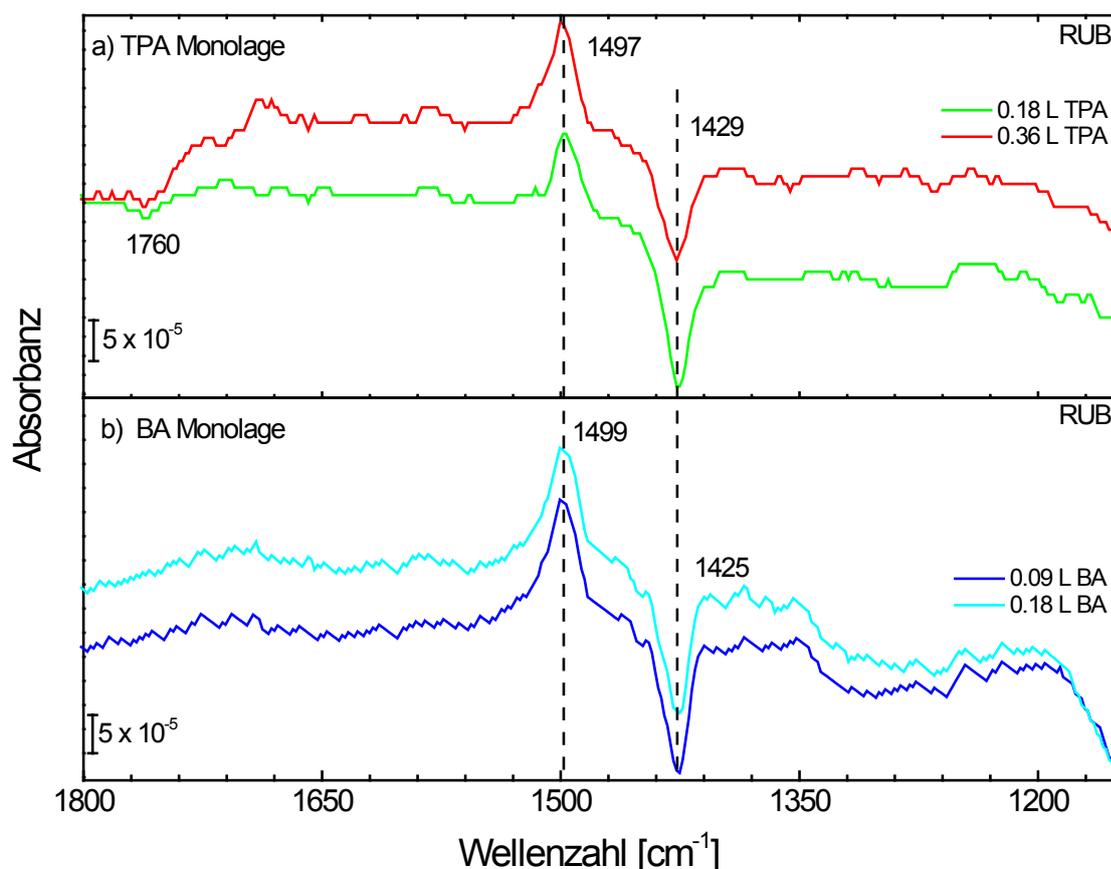


Abbildung 56: IRRA-Spektrum der TPA und BA auf  $r\text{-TiO}_2(110)$ . Die Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen.

Abbildung 57 zeigt den direkten Vergleich zwischen Multilage, Monolage, dem ATR-Spektrum des Pulvers und der Simulation des freien Moleküls. Die Zuordnungen der einzelnen Banden sind in Tabelle 5 gegeben basierend auf Literatur<sup>[186, 187]</sup> und Simulation. Die aromatischen Schwingungen wurden mit der Wilson-Notation<sup>[188]</sup> bezeichnet. Durch sukzessives Hochheizen der Multilage konnte der Übergang zwischen Multi- und Monolage gemessen werden. Bis 333 K ist noch die Multilage vorhanden, bei 423 K ist TPA komplett desorbiert.

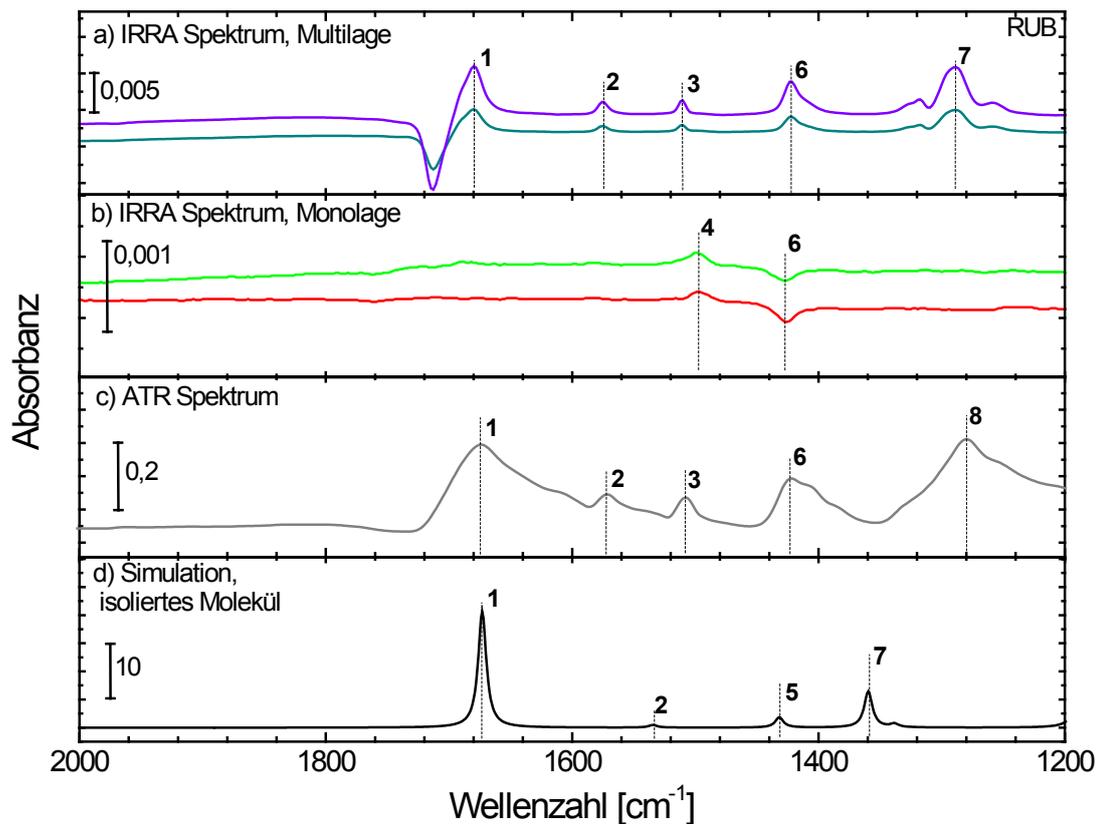


Abbildung 57: Vergleich des a) IRRA Spektrums der Multilage, b) IRRA-Spektrums der Monolage c) ATR-Spektrums der Terephthalsäure (Pulver) und d) Simulation der isolierten protonierten Terephthalsäure.

Die Reflektivitätsberechnungen zur Benzoe- und Terephthalsäure sind bereits in Kapitel 5.2 beschrieben wurden. Da das Übergangsdipolmoment der symmetrischen Carboxylatschwingung senkrecht zur Oberfläche orientiert ist, sollte es mit  $p_{n,z}$ -polarisiertem Licht wechselwirken. Dies sollte in einem negativen Signal resultieren, wie es auch das Experiment beweist. Die asymmetrische Carboxylatschwingung ist parallel zur Oberfläche orientiert und wechselwirkt je nach Einfall des Lichts entweder mit s-polarisiertem Licht (negativer Peak) oder mit  $p_{t,x}$ -polarisiertem Licht (positiver Peak). Im Spektrum ist ein positiver Peak zu sehen, welches für eine Wechselwirkung mit  $p_{t,x}$ -polarisiertem Licht spricht und vermuten lässt, dass das Licht entlang der [001]-Richtung des Kristalls einfällt.

Tabelle 5: Zuordnung der TPA-Schwingungen auf Rutil (110)

Nummer	Simulation [cm <sup>-1</sup> ]	ATR [cm <sup>-1</sup> ]	Multilage [cm <sup>-1</sup> ]	Monolage [cm <sup>-1</sup> ]	Submonolage [cm <sup>-1</sup> ]	Zuordnung
				3695	3695	$\nu$ (OH <sub>surface</sub> O <sub>2c</sub> )
				3622		$\nu$ (OH <sub>surface</sub> O <sub>3c</sub> )
				3583		$\nu$ (OH <sub>acid</sub> )
				1763		$\nu$ (C=O)
1	1673	1674	1680			$\nu$ (C=O), $\delta$ (COH)
2	1535	1574	1576			$\beta$ (CCH), $\nu$ (C=C) 18a <sup>[188]</sup>
3		1510	1510			$\beta$ (CCH), $\nu$ (C=C)
4				1499		$\nu_{as}$ (CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )
5	1431					15 <sup>[188]</sup>
6		1421	1421	1427	1412	$\nu_s$ (CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )
7	1359					$\delta$ (COH), 9b <sup>[188]</sup>
8		1281	1288			$\delta$ (COH), $\nu$ (C-O)

#### 5.4.2.1 *Hydroxylschwingungen der TPA-Lage auf r-TiO<sub>2</sub> (110)*

Im OH-Bereich der Spektren ist, wie auch bei Benzoesäure auf r-TiO<sub>2</sub> (110) eine Schwingung bei 3622 cm<sup>-1</sup> zu sehen, die der 2. OH-Spezies auf der Oberfläche entspricht. Bei dieser Spezies handelt es sich um ein Proton, das an ein dreifach-koordiniertes Sauerstoffatom gebunden ist (Abbildung 52). Diese Bande ist nur bei Mono- und Multilage vorhanden, denn dieser Adsorptionsplatz ist bei der Submonolage durch das flach liegende TPA-Molekül besetzt (Abbildung 54). Die Bande bei 3695 cm<sup>-1</sup> gehört zu einer Oberflächen-OH-Gruppe, bei der das Proton an einen Brückensauerstoff koordiniert ist.

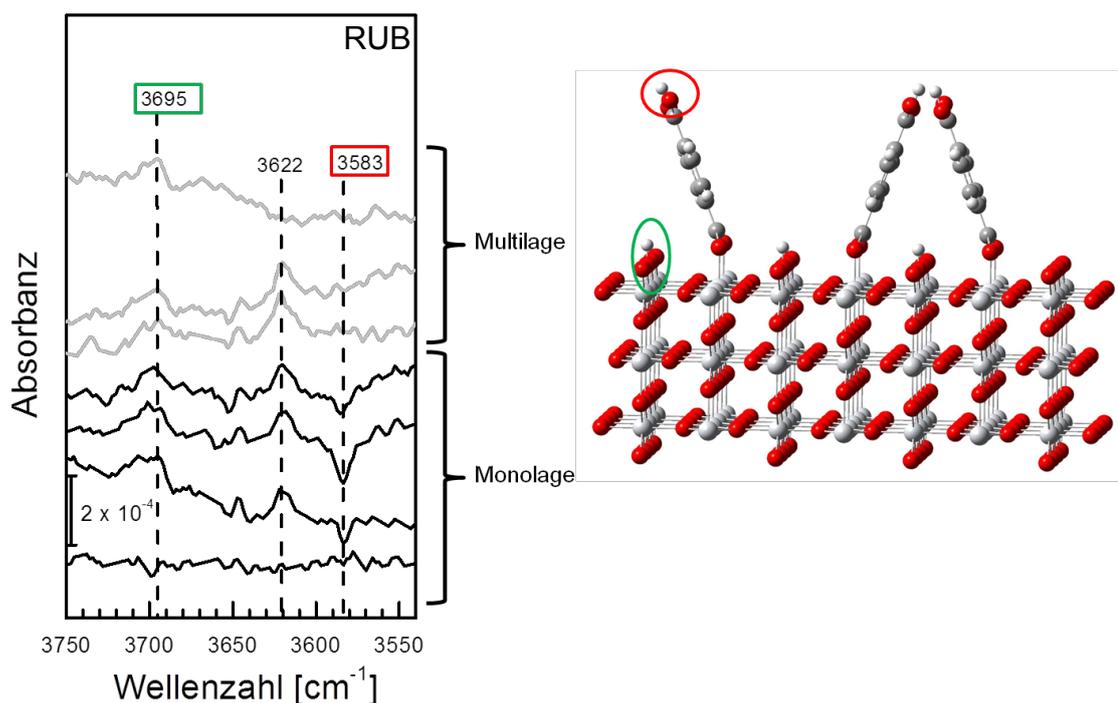


Abbildung 58: IRRA-Spektrum des Hydroxylschwingungsbereichs von TPA auf r-TiO<sub>2</sub> (110) mit Strukturmodell für Mono- /Multilage und Zuordnung der OH-Schwingungen. Die gezeigten Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen.

Zusätzlich ist eine Bande bei 3583 cm<sup>-1</sup> im Spektrum vorhanden, die sowohl im Spektrum der Benzoessäure, der Submonolage und auch der Multilage der Terephthalsäure nicht vorhanden ist (Abbildung 58). Bei den DFT-Berechnungen liegt die OH-Streckschwingung der Säuregruppe bei 3657 cm<sup>-1</sup>. Dementsprechend kann die Schwingung bei 3583 cm<sup>-1</sup>, der Hydroxylschwingung der endständigen Säuregruppe zugeordnet werden, da diese nur in der TPA-Monolage vorkommt. In der Multilage ist dieser Peak nicht mehr vorhanden. Man kann davon ausgehen, dass die Verknüpfung der Moleküle in der Multilage über die Säuregruppe stattfindet, höchstwahrscheinlich über Wasserstoffbrückenbindungen. Auch die IRRAS-Messungen von TPA auf Cu (110) zeigen eine Bande bei 3581 cm<sup>-1</sup>, die einer OH-Gruppe zugeordnet wird, die senkrecht zur Oberfläche steht und nicht über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft ist<sup>[189]</sup>. Da sowohl die Carbonyl- als auch die Oberflächen-OH-Schwingung für die Monolage gemessen worden sind, liegt TPA in der Monolage als protoniertes Molekül vor.

Viele Signale in der OH-Region zeigen eine mit steigender TPA-Dosierung zunehmende Blauverschiebung, so verschiebt sich das Signal bei 3699 cm<sup>-1</sup> für 0.05 L zu 3703 cm<sup>-1</sup> für 1 L TPA und das Signal bei 3620 cm<sup>-1</sup> verschiebt sich zu 3622 cm<sup>-1</sup>.

Diese Blauverschiebung ist durch die wachsende Wechselwirkung zwischen den Molekülen zu erklären<sup>[190]</sup>.

### 5.4.3 Vergleich der TPA-Messungen in Bochum und mit THEO

Die Multilage TPA auf r-TiO<sub>2</sub> (110) wurde auch mit THEO gemessen, diese Messungen sollen helfen Aussagen über den Azimut zu treffen, der für die Messungen in Bochum verwendet, aber nicht bestimmt wurde. Außerdem kann auch der Anteil des s- und p-polarisierten Lichts im gemischt-polarisierten Licht ohne Polarisator abgeschätzt werden.

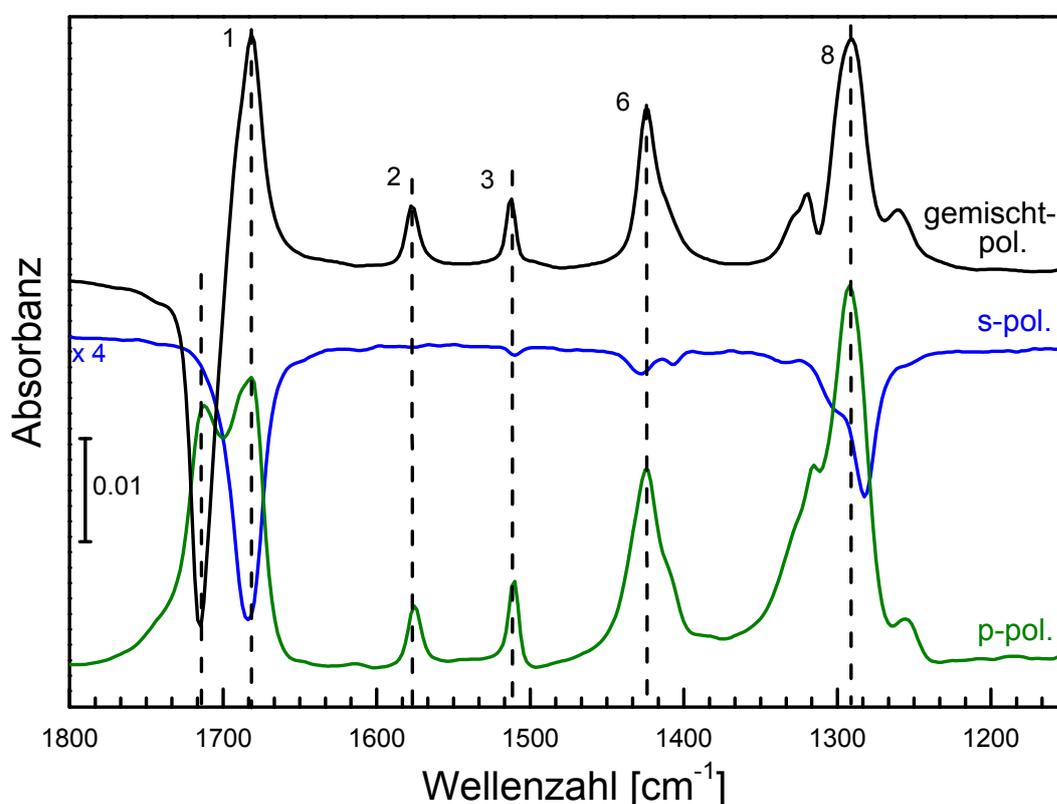


Abbildung 59: Vergleich der IRRA Spektren mit gemischt-polarisierten (Bochum) und s- und p-polarisiertem Licht (Karlsruhe) entlang der [001]-Richtung mit der Zuordnung der Banden gemäß Tabelle 5.

Bei den Messungen in Karlsruhe fiel das Licht entlang der [001]-Richtung ein. Der Vergleich der IRRA Spektren von Bochum, also mit gemischt-polarisiertem Licht und denen von Karlsruhe mit s- oder p-polarisiertem Licht in Abbildung 59 zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen 1200 und 1600 cm<sup>-1</sup>. Alle Banden, sowie die

Intensitätsverhältnisse, der Multilage wurden auch in der Wiederholungsmessung in Karlsruhe erhalten. Ein Großteil der Signale wird durch das p-polarisierte Licht angeregt, welches in positiven Banden im gemischt-polarisierten Spektrum resultiert. Im Spektrum mit p-polarisiertem Licht ist keine negative Bande vorhanden, d. h. es gibt keine Schwingung, die von der normalen Komponente des p-polarisierten Licht angeregt wird. Auch im Spektrum mit s-polarisiertem Licht findet man einen Großteil der Schwingungen wieder. Da die Schwingungen bei 1421, und 1288cm<sup>-1</sup> auch vom s-polarisiertem Licht angeregt werden, ist die Intensität dieser Signale mit gemischt-polarisiertem Licht im Vergleich zum Spektrum mit nur p-polarisiertem Licht geringer. Um die Signal im Spektrum mit s-polarisiertem Licht im Vergleich zu den anderen überhaupt deutlich zu sehen, musste das Spektrum mit 4 multipliziert werden.

Eine größere Diskrepanz zwischen den Spektren findet man im Carbonyl-Streckschwingungsbereich um 1700 cm<sup>-1</sup>. Mit gemischt-polarisiertem Licht gibt es eine negative Bande bei 1713 cm<sup>-1</sup> und eine positive Bande bei 1680 cm<sup>-1</sup>. Die Bande bei 1713 cm<sup>-1</sup> taucht auch als Spitze eines Doppelpeaks mit p-polarisiertem Licht auf, allerdings als positives Signal. Mit s-polarisiertem Licht ist dieses Signal nicht vorhanden. Das Signal bei 1680 cm<sup>-1</sup> ist als negative Bande das intensivste Signal mit s-polarisiertem Licht. Als zweitintensivstes Signal taucht diese Bande als Spitze des Doppelpeaks mit p-polarisiertem Licht auf. Da das Signal bei 1680 cm<sup>-1</sup> mit gemischt-polarisiertem Licht positiv und sowohl bei s-als auch bei p-polarisiertem Licht eine der stärksten Banden im Spektrum ist, kann man davon ausgehen, dass der p-Anteil im gemischt-polarisiertem Licht ohne Polarisator höher ist als der s-Anteil. Da die Vorzeichen dieser Banden mit s- und p-polarisiertem Licht nicht mit denen mit gemischt-polarisiertem Licht übereinstimmen kann schlussgefolgert werden, dass die Spektren in Bochum nicht entlang der [001]-Richtung gemessen wurden.

Abbildung 60 zeigt das Multilagen-Spektrum gemessen mit s- und p-polarisiertem Licht entlang des anderen Azimuts [1 $\bar{1}$ 0]. Im Unterschied zum Spektrum entlang [001] sind hier die Schultern des Signals bei 1296 und die Aufspaltung des Peaks bei 1708 cm<sup>-1</sup> nicht zu sehen. Dies liegt höchstwahrscheinlich an einer unterschiedlichen Bedeckung. Bei diesem Spektrum handelt es sich noch um einen Übergang von der Mono- zur Multilage.

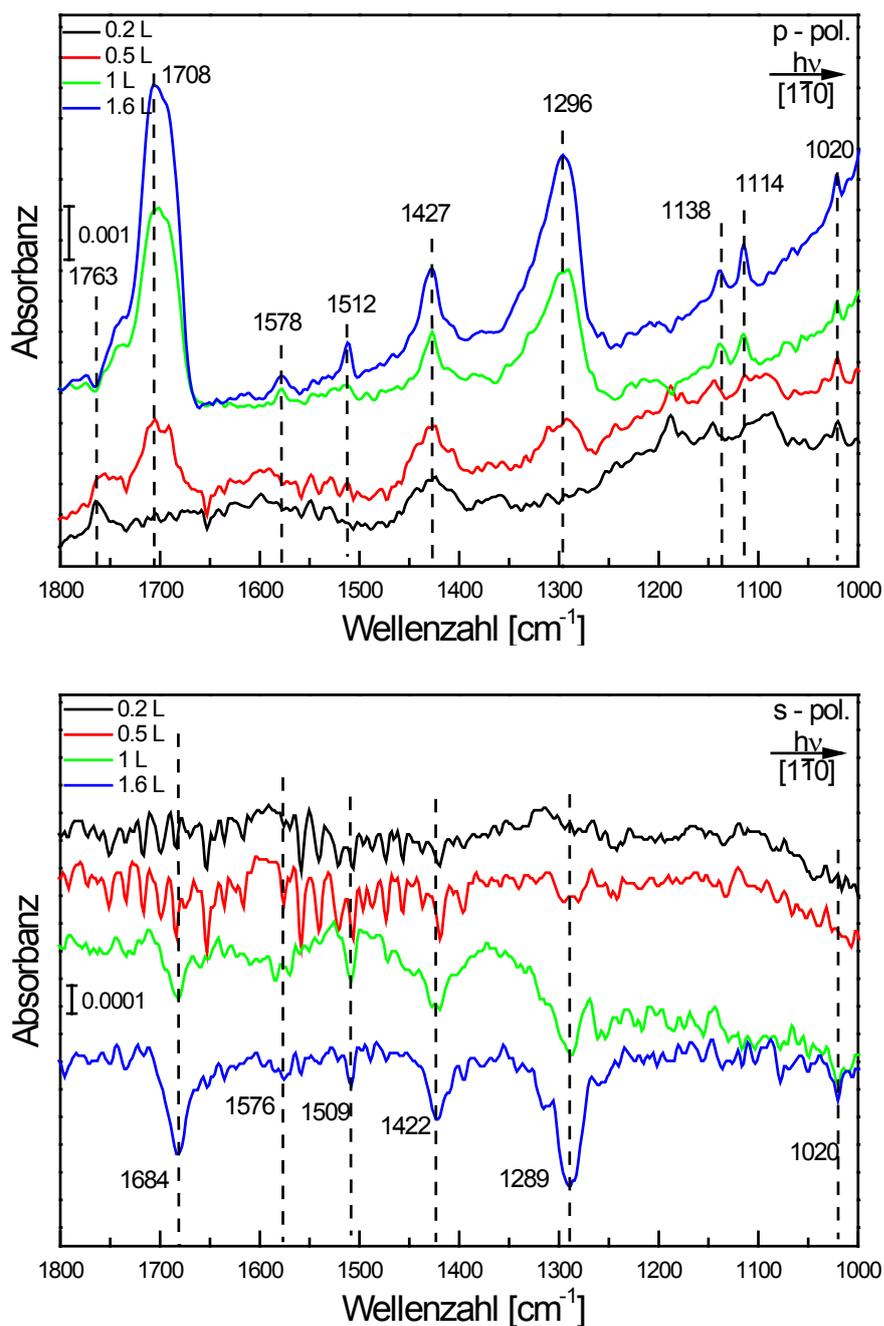


Abbildung 60: IRRA-Spektren von TPA auf  $r\text{-TiO}_2$  (110) bei Raumtemperatur entlang des  $[1\bar{1}0]$ -Azimuts mit p-polarisiertem (oben) und s-polarisiertem Licht (unten) gemessen bei verschiedenen Dosierungen. Auf Grund eines Detektorfehlers musste das Spektrometer kurzzeitig belüftet werden, welches die  $\text{H}_2\text{O}$ -Rotationsbanden im Spektrum erklärt.

Bei 0.2 L TPA sind mit p-polarisiertem Licht zwei Signale im Spektrum bei 1427 und 1763  $\text{cm}^{-1}$  zu sehen, also die symmetrische Carboxylat- und die Carbonyl-Schwingung. Die  $\nu$  (OH) der Säure ist bei 3583  $\text{cm}^{-1}$  ebenfalls vorhanden. Allerdings

ist kein Signal bei 1497 cm<sup>-1</sup> für die asymmetrische Carboxylatschwingung wie bei den vorherigen Messungen vorhanden. Aus der Literatur ist bekannt, dass das aufrecht stehende TPA-Molekül entlang der Brückensauerstoffatome orientiert ist, also entlang der [001]-Richtung (Abbildung 55). Demnach ist das Übergangsdipolmoment der asymmetrischen Carboxylatschwingung parallel zur [001]-Richtung. Im Spektrum ist diese Schwingung mit p-polarisiertem Licht nur zu sehen, wenn das Licht entlang [001] entfällt, bei Einfall entlang [1 $\bar{1}$ 0] gibt es eine Wechselwirkung mit s-polarisiertem Licht. Das TDM der symmetrischen Carboxylatschwingung hingegen ist senkrecht zur Oberfläche orientiert und wechselwirkt mit p<sub>n,z</sub>-polarisiertem Licht unabhängig vom Azimut. Der Lichteinfall in den Spektren in Abbildung 60 ist entlang [1 $\bar{1}$ 0], d. h. die asymmetrische Carboxylatschwingung sollte nur mit dem s-polarisiertem Licht wechselwirken. In Abbildung 60 ist keine Wechselwirkung mit p-polarisiertem Licht in diesem Bereich zu sehen, die Wasserbanden im Spektrum mit s-polarisiertem Licht überlagern leider eine mögliche Bande. Die Wasserbanden stammen nicht aus der UHV-Kammer sondern aus dem Strahlengang, da das Spektrometer auf Grund eines Detektorproblems kurzzeitig belüftet werden musste.

Zusammenfassend adsorbieren Benzoessäure und Terephthalsäure bei Raumtemperatur als Monolage. Es sind die Banden der asymmetrischen und symmetrischen Carboxylatschwingung um 1497 und 1425 cm<sup>-1</sup>, sowie der Oberflächen-Hydroxyle um 3622 und 3701 cm<sup>-1</sup> im Spektrum vorhanden. Im TPA-Spektrum ist zusätzlich ein Signal bei 1763 cm<sup>-1</sup> für die Carbonylschwingung der endständigen Säuregruppe der Terephthalsäure. Der Vergleich der Messungen aus Bochum ohne Polarisator mit denen aus Karlsruhe bestätigt die Zuordnungen der Banden. Die Banden bei 3583 cm<sup>-1</sup> und 1763 cm<sup>-1</sup> zeigen, dass TPA in der Monolage protoniert vorliegt, da sowohl die OH-Schwingung als auch die Carbonylschwingung der Säure vorhanden sind.

## 5.5 Kohlenstoffdioxid auf ZnO (10 $\bar{1}$ 0)

Die Adsorption von Kohlenstoffdioxid auf Zinkoxid (10 $\bar{1}$ 0) wurde mit Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS), hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS), Heliumatomstreuung (HAS), der Beugung niederenergetischer Elektronen an Oberflächen (LEED) und Berechnungen mit der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) bereits in den Gruppen Wöll und Meyer untersucht<sup>[116, 127, 191, 192]</sup>. Mit HREELS ist hier auch eine schwingungsspektroskopische Methode verwendet worden, jedoch wie bereits in Kapitel 1 und 3.1 erwähnt, erhalten wir mit IRRAS an den Oxidoberflächen nicht nur eine bessere Auflösung, sondern auch weitergehende Informationen wie z. B. die Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche.

Erste NEXAFS-Messungen<sup>[192]</sup> belegten die Bildung einer Oberflächen-Carbonat-Spezies auf der Zinkoxid (10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche. CO<sub>2</sub> sollte demnach eine zweizählige Adsorptionsgeometrie besitzen bei der ein C-Atom an ein Oberflächen-O-Atom, ein O-Atom zum Nachbarsauerstoff gebunden ist und das zweite Sauerstoffatom von der Oberfläche weg zeigt.

Spätere Untersuchungen mit HREELS<sup>[185, 191]</sup> führten zu einer Berichtigung des Modells, es handelt sich nicht um ein zweizähliges Carbonat, sondern um ein Tridentat, dabei sind die Sauerstoffe des Carbonats kovalent an die Zinkatome der Oberfläche und das Kohlenstoffatom an ein Sauerstoffatom der Oberfläche gebunden (Abbildung 61). Mit HAS<sup>[127]</sup>, TDS und LEED-Studien konnte ein Phasendiagramm der CO<sub>2</sub>-Adsorption auf ZnO (10 $\bar{1}$ 0) ermittelt werden. Drei verschiedene Phasen existieren, die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Phase. Die  $\alpha$ -Phase besteht aus einer (2x1) CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Überstruktur. Sie ist die temperaturstabilste und umfasst den Bereich von 0 bis 0.5 ML und 95 K bis 325 K. Die  $\beta$ -Phase ist die (1x1) CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Phase und von 0.5 bis 1 ML und 95 K bis 200 K vorhanden. In der  $\gamma$ -Phase existieren sowohl CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> als auch lineares physisorbiertes CO<sub>2</sub> ab einer Bedeckung von 1 ML und von 95 K bis 125 K. In HREEL-Spektren sind Banden bei 1340 cm<sup>-1</sup> und 1615 cm<sup>-1</sup> bei 95 K und Dosierungen von 0.5 bis 2 L zu sehen, die der symmetrischen und asymmetrischen Carboxylatschwingung zuzuordnen sind. In Abhängigkeit von der Dosierung sind diese Schwingungen von 1312 cm<sup>-1</sup> nach 1340 cm<sup>-1</sup> und von 1609 cm<sup>-1</sup> nach 1617 cm<sup>-1</sup> blau verschoben. Bei 95 K und erst ab einer Dosierung von 1 L CO<sub>2</sub> taucht ein Signal bei 2355 cm<sup>-1</sup> auf, welches schwach gebundenem, physisorbiertem und linearem CO<sub>2</sub> zugeordnet werden kann, hier handelt es sich

bereits um die  $\gamma$ -Phase. Die HAS-, sowie die LEED-Untersuchungen zeigen dass das Tridentat entlang der [0001]-Richtung orientiert ist. Die (2x1)-Phase ist auch im LEED durch zusätzliche Reflexe zu beobachten.

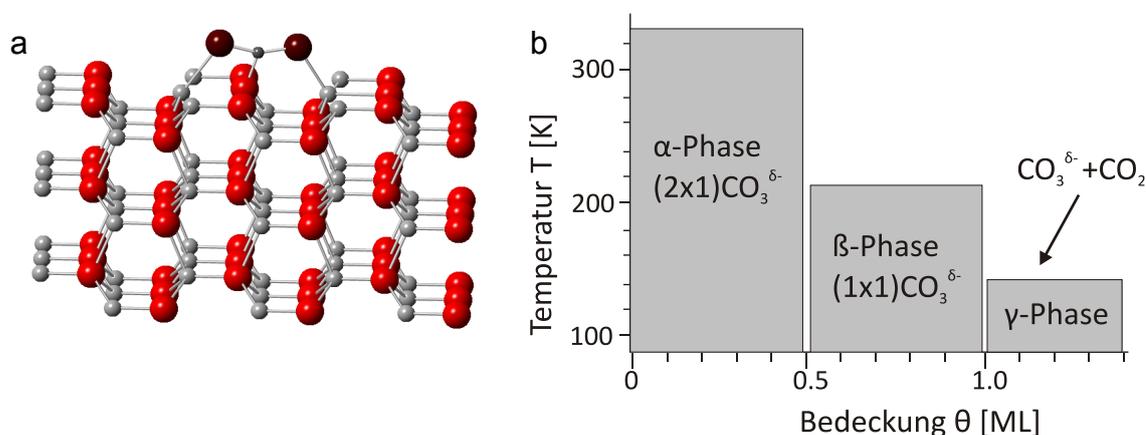


Abbildung 61: a) Tridentatspezies der CO<sub>2</sub> Adsorption auf ZnO (10 $\bar{1}0$ ); b) Phasendiagramm der CO<sub>2</sub>-Adsorption auf ZnO (10 $\bar{1}0$ ) nach [127].

Ausführliche DFT-Berechnungen<sup>[127]</sup> zeigten, dass es nur eine stabile Form auf der Oberfläche gibt und zwar nicht das Bidentat-Carbonat<sup>[192]</sup>, sondern das eher ungewöhnliche Tridentat-Carbonat. Die Zn-O-Bindungslängen des Substrats sind durch die Adsorption des Tridentats nur wenig größer als im Volumen, so ist die Zn-O Bindungslänge des Zn-O-Dimers unterhalb des Carbonats von 1.98 Å auf 2.15 Å verlängert<sup>[191]</sup>. Die Zn- und O-Atome der Oberfläche relaxieren. Die Energie, die für die Relaxation benötigt wird, wird teilweise durch die Energie, die bei der Bildung der zwei zusätzlichen Zn-O-Bindungen frei wird kompensiert. Die stabilste Form ist die (2x1)-Struktur, dabei ist jede zweite Oberflächeneinheit mit einem CO<sub>2</sub>-Molekül besetzt. Die Bindungsenergie beträgt 0.70 eV pro CO<sub>2</sub>-Molekül. Die Bindungsenergie pro CO<sub>2</sub>-Molekül ist in der (1x1)-Struktur ( $\alpha$ -Phase) mit 0.47 eV deutlich geringer. Die berechneten Carboxylat-Schwingungen liegen für 0.5 ML bei 1291 cm<sup>-1</sup> und 1562 cm<sup>-1</sup> und für 1 ML bei 1299 cm<sup>-1</sup> und 1624 cm<sup>-1</sup>.

Um komplexe Pulverspektren richtig zu interpretieren sind Einkristallmessungen für die Bandenzuordnung unerlässlich, EELS gibt da bereits gute Hinweise, jedoch ist die Übereinstimmung mit IR-Messungen am Einkristall weit besser. Noei et al.<sup>[134]</sup> untersuchten die Adsorption von CO<sub>2</sub> auf ZnO-Partikeln, auf unbehandelten sowie nach der Präadsorption von Wasser. Bei einem Kammerdruck von 1x10<sup>-4</sup> mbar CO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur konnten starke Banden bei 1592 cm<sup>-1</sup>, 1334 cm<sup>-1</sup>, 1000 cm<sup>-1</sup> und 850 cm<sup>-1</sup>, sowie schwache Banden bei 1643 cm<sup>-1</sup>, 1543 cm<sup>-1</sup>, 1292 cm<sup>-1</sup>, 973 cm<sup>-1</sup> und

871  $\text{cm}^{-1}$  in den Transmissionsspektren beobachtet werden. Die Banden wurden mit Hilfe der HREELS-Messungen aus der Literatur den verschiedenen Oberflächen zugeordnet. Da die ZnO  $(10\bar{1}0)$  jene Oberfläche ist, die bei den Partikeln am häufigsten vorkommt und am stabilsten ist (siehe Kapitel 4.3), sind auch die meisten Banden der ZnO  $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche zuzuordnen. Die stärksten Banden im Spektrum, 1592  $\text{cm}^{-1}$  und 1334  $\text{cm}^{-1}$ , sind die asymmetrische und symmetrische Carboxylat-Streckschwingung auf ZnO  $(10\bar{1}0)$ . Auch bei den Banden bei 1000  $\text{cm}^{-1}$  und 850  $\text{cm}^{-1}$  handelt es sich um das Tridentat auf der gemischt-terminierten Oberfläche, d.h. um die  $\nu$  (C-O) und die  $\pi$  ( $\text{CO}_3$ ) Schwingung. Die Signale bei 1643  $\text{cm}^{-1}$ , 1292  $\text{cm}^{-1}$ , 973  $\text{cm}^{-1}$  und 871  $\text{cm}^{-1}$  sind der  $\text{CO}_2$ -Adsorption auf der O-terminierten ZnO  $(000\bar{1})$ -Oberfläche zuzuordnen, es handelt sich um  $\nu$  (C=O),  $\nu_{\text{as}}$  (OCO),  $\nu_{\text{s}}$  (OCO) und  $\pi$  ( $\text{CO}_3$ ) Moden. Wird die Oberfläche zuvor hydroxyliert, so ist eine Rotverschiebung der Banden zu beobachten.

Die Untersuchung der Adsorption von Kohlenstoffdioxid auf ZnO  $(10\bar{1}0)$ <sup>[193]</sup> soll dazu beitragen, die Methanolsynthese aus Synthesegas, in der ein Cu/ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator verwendet wird, besser zu verstehen. Aus den vorherigen Messungen, insbesondere der HREELS-Messungen von Hengshan Qiu<sup>[185, 191]</sup> der Wöll-Gruppe, ist schon eine genauere Information über die Adsorption vorhanden, jedoch kann durch die Halbwertsbreite der Signale von ca. 100  $\text{cm}^{-1}$  nicht zwischen möglichen verschiedenen Spezies unterschieden werden. Durch die Verwendung von s- und p-polarisiertem Licht kann zusätzlich die Orientierung des Carbonats auf der Oberfläche bestimmt werden.

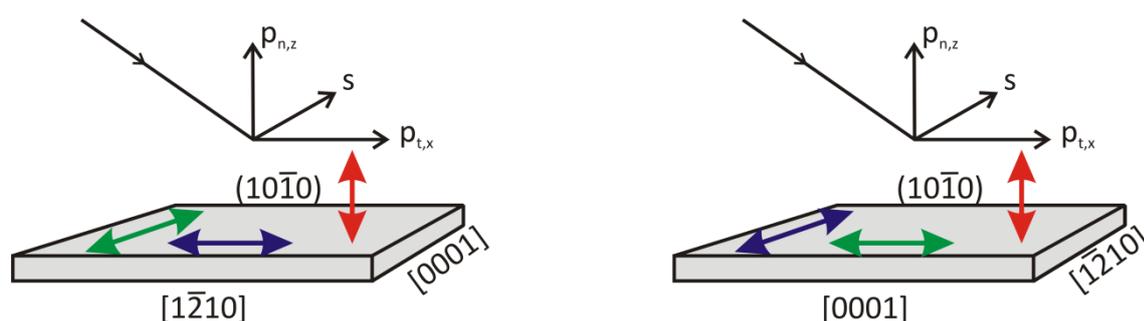


Abbildung 62: Skizze der Orientierung des s- und p-polarisierten Lichts bei unterschiedlichen Azimuten. Die farbigen Pfeile symbolisieren Übergangsdipolmomente, die parallel zu  $[1\bar{2}10]$  (lila), parallel zu  $[0001]$  (grün) oder senkrecht zur Oberfläche (rot) orientiert sind. Tabelle 8 und 9 zeigen die möglichen Wechselwirkungen mit den polarisierten Anteilen des Lichts.

Abbildung 62 zeigt die Orientierung des s- und p-polarisierten Lichts bei Einfall des Lichts entlang unterschiedlicher Azimute. Bei streifenden Einfall entlang  $[1\bar{2}10]$  ist das E-Feld des s-polarisierten Lichts parallel zu  $[0001]$  und das des  $p_{t,x}$ -polarisierte Lichts entlang  $[1\bar{2}10]$  orientiert. Fällt der Strahl entlang  $[0001]$  ein, dann ist das  $p_{t,x}$ -polarisierte Licht entlang  $[0001]$  und das s-polarisierte Licht entlang  $[1\bar{2}10]$  orientiert. Unabhängig vom Azimut, ist das  $p_{n,z}$ -polarisierte Licht in beiden Fällen senkrecht zur Oberfläche orientiert.

Tabelle 6: Orientierung des s- und p-polarisierten Lichts, wenn der Strahl entlang  $[1\bar{2}10]$  einfällt, sowie die Wechselwirkung (Ww) eines orientierten Übergangsdipolmoments (TDM) mit den polarisierten Anteilen des Strahls.

	Orientierung des $\vec{E}$ -Feldes	Ww mit TDM    $[0001]$	Ww mit TDM    $[1\bar{2}10]$	Ww mit TDM $\perp$ OF
<b>s-pol</b>	$[0001]$	X	-	-
<b><math>p_{n,z}</math>-pol</b>	$\perp [0001],$ $\perp [1\bar{2}10]$	-	-	X
<b><math>p_{t,x}</math>-pol</b>	$[1\bar{2}10]$	-	X	-

Im ersten Fall, d. h., wenn der Strahl entlang  $[1\bar{2}10]$  einfällt, wird eine Schwingung mit einem TDM parallel zu  $[0001]$  durch das s-polarisierte Licht und eine Schwingung mit einem TDM parallel zu  $[1\bar{2}10]$  durch das  $p_{t,x}$ -polarisiertes Licht angeregt (Tabelle 6).

Tabelle 7: Orientierung des s- und p-polarisierten Lichts, wenn der Strahl entlang  $[0001]$  einfällt, sowie die Wechselwirkung eines orientierten Übergangsdipolmoments mit den polarisierten Anteilen des Strahls.

	Orientierung des $\vec{E}$ -Feldes	Ww mit TDM    $[0001]$	Ww mit TDM    $[1\bar{2}10]$	Ww mit TDM $\perp$ OF
<b>s-pol</b>	$[1\bar{2}10]$	-	X	-
<b><math>p_{n,z}</math>-pol</b>	$\perp [0001],$ $\perp [1\bar{2}10]$	-	-	X
<b><math>p_{t,x}</math>-pol</b>	$[0001]$	X	-	-

Im zweiten Fall, d. h., wenn der Strahl entlang  $[0001]$  einfällt, koppelt das TDM, das parallel zu  $[0001]$  mit  $p_{t,x}$ -polarisiertem Licht und das TDM, das parallel zu  $[1\bar{2}10]$  orientiert ist mit s-polarisiertem Licht.

Der Kristall wurde wie in Kapitel 5.3.2 beschrieben gereinigt und die Reinheit mit LEED und XPS überprüft, bevor die IRRAS-Messungen durchgeführt wurden. Für die im Folgenden gezeigten Spektren wurden 2048 Scans mit einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  mit einer  $0.7 \times 4.4\text{ mm}$  Slit-Apertur gemessen. Als Detektor wurde dabei ein Schmalband MCT-Detektor verwendet. Kohlenstoffdioxid (99,995%) der Firma *air liquide* wurde in-situ in die IR-Kammer dosiert bei einer Temperatur von 110 K des Substrats.

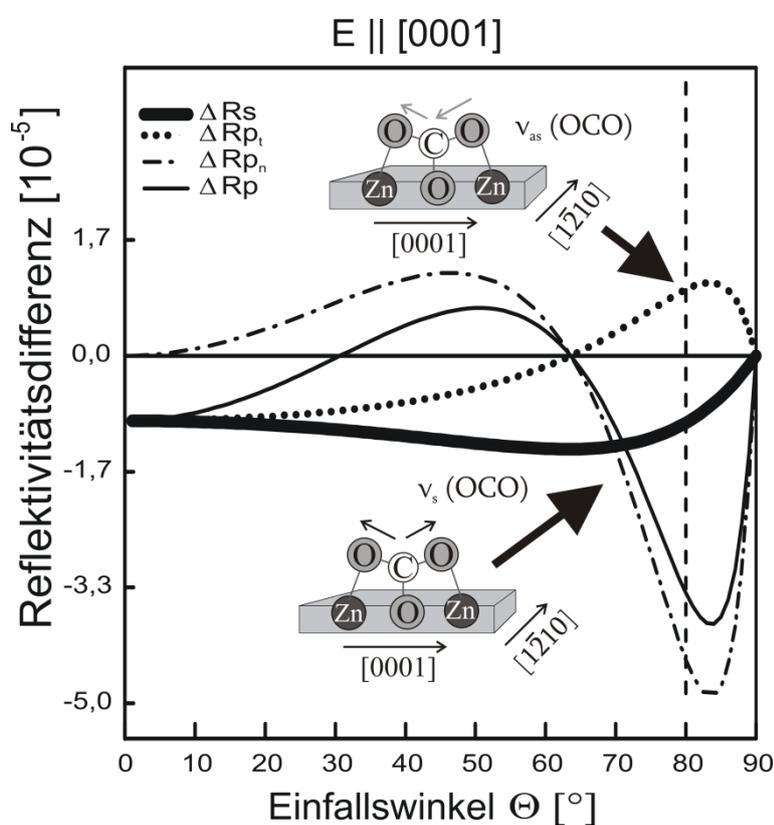


Abbildung 63: Berechnete Reflektivitätsdifferenz zwischen der reinen Oberfläche ( $R_0$ ) und der mit  $\text{CO}_2$ -bedeckten  $\text{ZnO}$  ( $10\bar{1}0$ ) Oberfläche als Funktion des Einfallswinkels  $\Theta$  für p-polarisiertes Licht (x- und z-Komponente (gestrichelte Linien) und Summe (schwarze Linie) und s-polarisiertes (dicke schwarze Linie) Licht bei  $1617\text{ cm}^{-1}$ [191]. Folgende optische Konstanten wurden genutzt:  $n_3$  (Substrat) =  $2.013$ [157],  $k_3 = 0$ ,  $n_2$  ( $\text{CO}_2$ ) =  $1.0310$ [157],  $k_2 = 0.0001$ [194],  $d_2 = 0.139\text{ nm}$ [191],  $n_1 = 1$ ,  $k_1 = 0$ . Die Skizze zeigen die asymmetrische und symmetrische Carboxylatschwingung, wenn das Licht entlang  $[0001]$  einfällt.

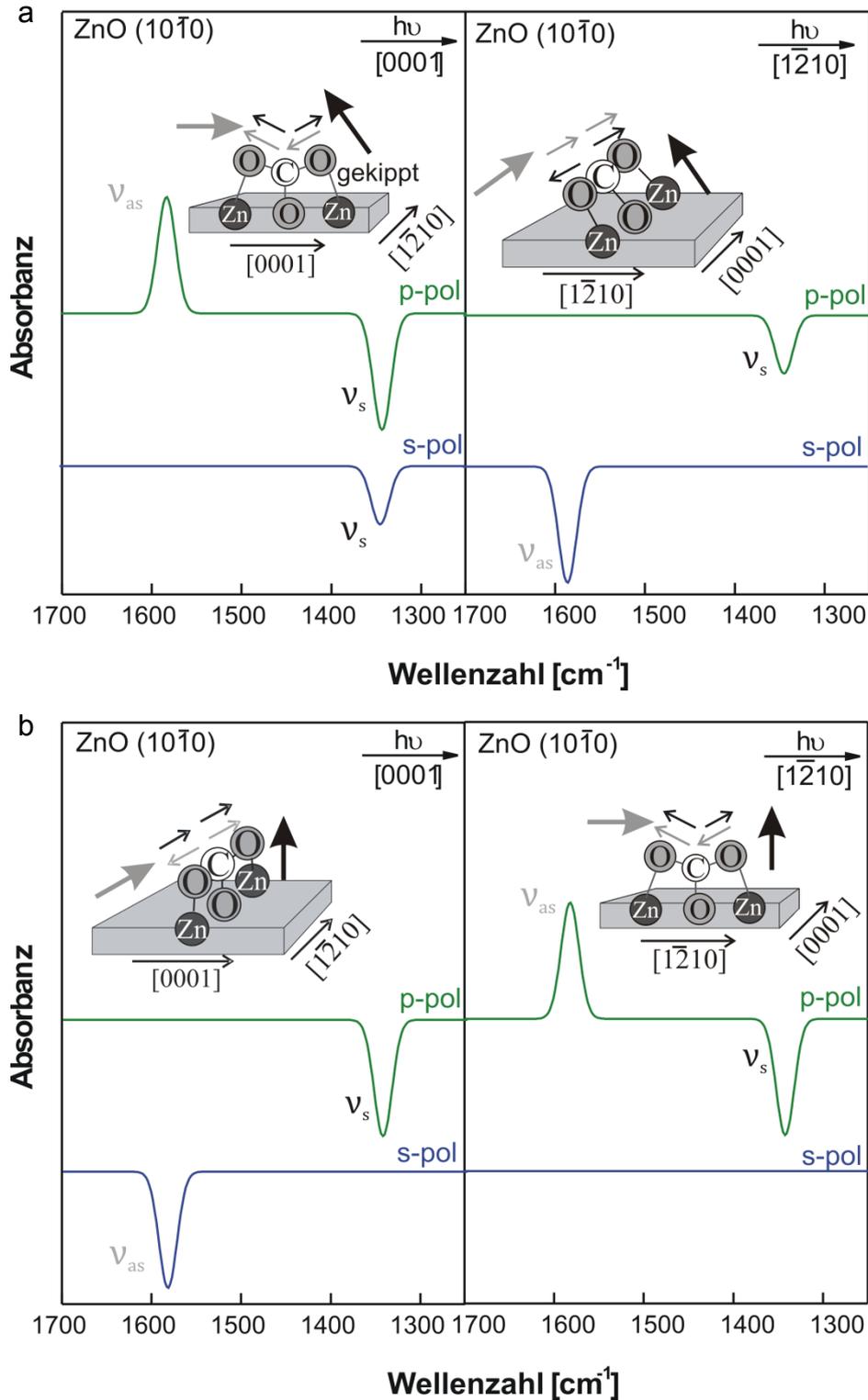


Abbildung 64: Simulation der zu erwartenden Spektren auf Grund der Geometrie des Tridenats auf der Oberfläche und den Reflektivitätsberechnungen für eine a) gekippte Spezies und b) eine Spezies, die entlang der [1 $\bar{2}$ 10]-Richtung orientiert ist, wenn das Licht entlang der [0001]-Richtung einfällt (links) und wenn das Licht entlang der [1 $\bar{2}$ 10]-Richtung einfällt (rechts). Die dicken grauen bzw. schwarzen Pfeile geben die Orientierung des TDM der jeweiligen Schwingung wider.

Mit Hilfe der Gleichungen aus Kapitel 5.2 und der optischen Konstanten kann auch für dieses System die Reflektivität berechnet werden. Abbildung 63 zeigt die berechneten Reflektivitätskurven für das s-polarisierte, das  $p_{t,x}$ - und das  $p_{n,z}$ -polarisierte Licht, sowie die Summe der p-polarisierten Anteile in Abhängigkeit vom Einfallswinkel. Für einen Winkel von  $80^\circ$  ist der Wert der Reflektivität des  $p_{n,z}$ -polarisierten Lichts stärker negativ als für das  $p_{t,x}$  polarisierte Licht positiv, so dass auch die Summe des p-polarisierten Lichts negativ ist. Das Vorzeichen der Reflektivität des s-polarisierten Lichts ist immer negativ.

Mit den Überlegungen zu den Wechselwirkungen verschieden orientierter TDMs und den Reflektivitätskurven, können Banden im Spektrum qualitativ vorhergesagt werden. Wie NEXAFS- und HAS-Messungen, sowie DFT-Berechnungen zeigten, soll das Tridentat entlang der  $[0001]$ -Richtung orientiert sein<sup>[127]</sup> (Abbildung 61). Würde man annehmen, dass das Tridentat auch entlang der  $[0001]$ -Richtung orientiert und um  $45^\circ$  in Richtung  $[1\bar{2}10]$  geneigt sei oder dass das Tridentat entlang der  $[1\bar{2}10]$ -Richtung orientiert sei, erhält man die in Abbildung 64 gezeigten vorhergesagten Carboxylatschwingungen.

Wenn der einfallende Strahl entlang der  $[0001]$ -Richtung orientiert ist, sollte im Spektrum mit p-polarisiertem Licht bei der ersten Spezies (um  $45^\circ$  gekipptes Tridentat entlang  $[0001]$ ) eine positive Bande für die asymmetrische und eine negative Bande für die symmetrische Carboxylatschwingung zu sehen sein. Da das Molekül gekippt ist, sollte die  $\nu_s$  (OCO), deren TDM nun um einen Winkel von  $45^\circ$  zur Oberflächennormalen geneigt ist, auch mit dem s-polarisiertem Licht wechselwirken. Wenn man das Substrat um  $90^\circ$  dreht und so der Strahl entlang  $[1\bar{2}10]$  einfällt, wechselwirken sowohl das  $p_{n,z}$ - als auch das  $p_{t,x}$ -polarisierte Licht mit dem Übergangsdipolmoment der symmetrischen Carboxylatschwingung, so dass es insgesamt zu einem negativen Signal mit geringerer Intensität kommt (Abbildung 64a).

Für das Tridentat, das entlang der  $[1\bar{2}10]$ -Richtung orientiert ist, sollte, wenn das Licht entlang  $[0001]$  einfällt, mit p-polarisiertem Licht eine negative Bande für die symmetrische und mit s-polarisiertem Licht eine negative Bande für die asymmetrische Carboxylatschwingung erhalten werden (Abbildung 64b). Wenn das Licht entlang der  $[1\bar{2}10]$ -Richtung einfällt, wird mit p-polarisiertem Licht eine positive Bande für die  $\nu_{as}$  (OCO) und eine negative Bande für die  $\nu_s$  (OCO) erwartet. Es sollte keine Wechselwirkung mit s-polarisiertem Licht geben.

Für das Tridentat, welches laut vorheriger Studien, entlang der [0001]-Richtung orientiert ist, sollte das Übergangsdipolmoment der symmetrischen Carboxylatschwingung, welches senkrecht zur Oberfläche orientiert ist, mit dem p<sub>n,z</sub>-polarisierten Licht wechselwirken. Dies sollte dann in einem negativen Signal resultieren, wenn der Strahl entlang [0001] oder entlang [1 $\bar{2}$ 10] einfällt (Abbildung 65). Das TDM der asymmetrischen Carboxylatschwingung hingegen ist parallel zur [0001]-Richtung orientiert, d. h. diese Bande ist sehr stark vom Azimut abhängig. Wenn der Strahl entlang [0001] einfällt, resultiert dies in einer Bande mit p<sub>t,x</sub>-polarisiertem Licht, bei einfallendem Strahl entlang [1 $\bar{2}$ 10] ist eine Wechselwirkung mit dem s-polarisiertem Licht vorhanden (Abbildung 65).

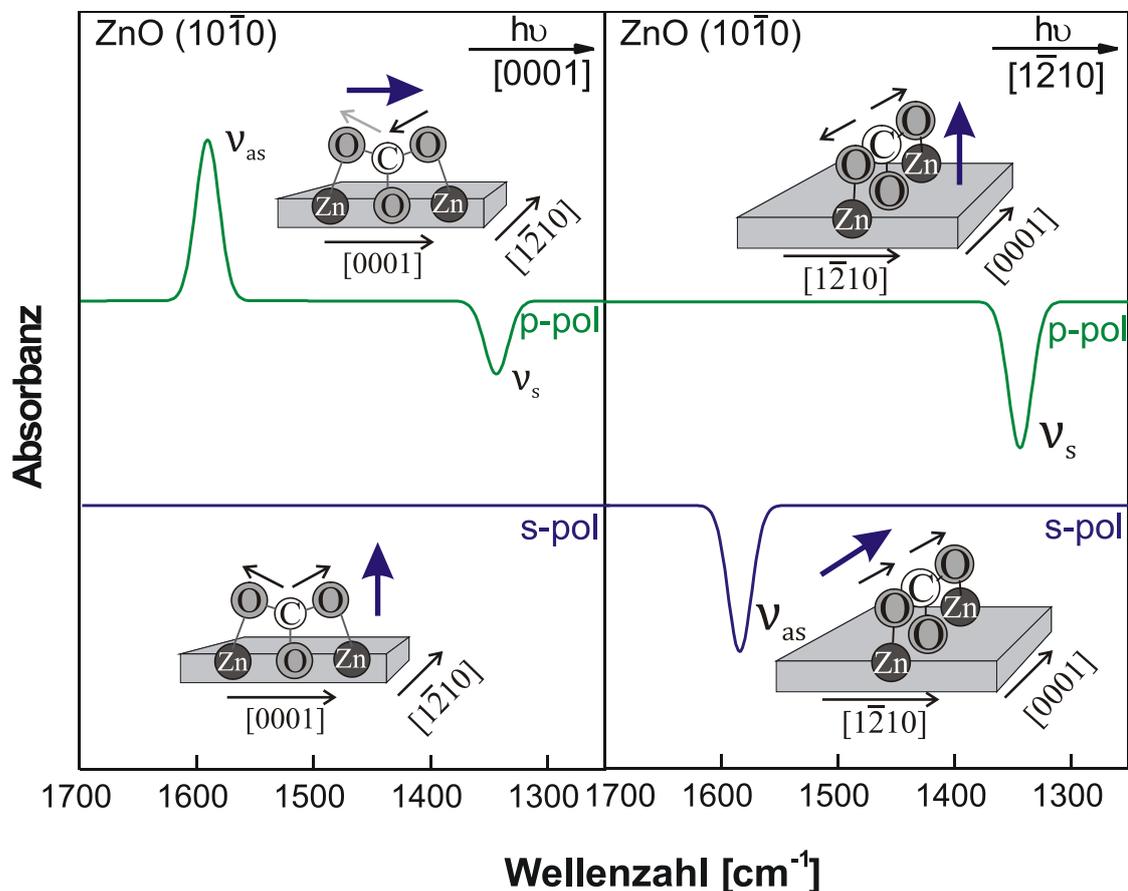


Abbildung 65: Vorhersage der zu erwartenden Spektren auf Grund der Geometrie des Tridentats auf der Oberfläche und den Reflektivitätsberechnungen für das Tridentat entlang der [0001]-Richtung, bei einfallendem Strahl entlang der [0001]- und der [1 $\bar{2}$ 10]-Richtung.

Abbildung 66 zeigt die gemessenen IRRA-Spektren des Systems mit einer Dosierung von 1.5 L CO<sub>2</sub>. Bei einfallendem Strahl entlang [0001] ist ein positiver Peak bei 1591

und ein negativer Peak bei  $1344\text{ cm}^{-1}$  mit p-polarisiertem Licht vorhanden. Mit s-polarisiertem Licht ist kein Signal zu beobachten. Wenn der Strahl entlang  $[\bar{1}210]$  einfällt, ist ein negatives Signal bei  $1340\text{ cm}^{-1}$  mit p-polarisiertem und ein negatives Signal bei  $1584\text{ cm}^{-1}$  mit s-polarisiertem Licht vorhanden.

Die zuvor gemachten Überlegungen über die Vorzeichen der Banden und die Wechselwirkungen mit den entsprechend polarisierten Anteilen des Lichts für die verschieden orientierten Tridentat-Spezies (Abbildung 64 und Abbildung 65), können nun mit dem experimentell erhaltenen Spektrum verglichen werden (Abbildung 66). Dabei kann eine Orientierung des Tridentats entlang der  $[\bar{1}210]$ -Richtung ausgeschlossen werden, da das vorhergesagte Spektrum nicht mit dem Experiment übereinstimmt. Für die um  $45^\circ$  gekippte und die normale Tridentat-Spezies, orientiert entlang der  $[0001]$ -Richtung, liegt der wesentliche Unterschied im Spektrum mit einfallendem Strahl entlang der  $[0001]$ -Richtung. Dort sollte die  $\nu_s(\text{OCO})$  auch mit s-polarisiertem Licht auftauchen. Das Experiment aber weist für diesen Azimut keine Bande mit s-polarisiertem Licht auf.

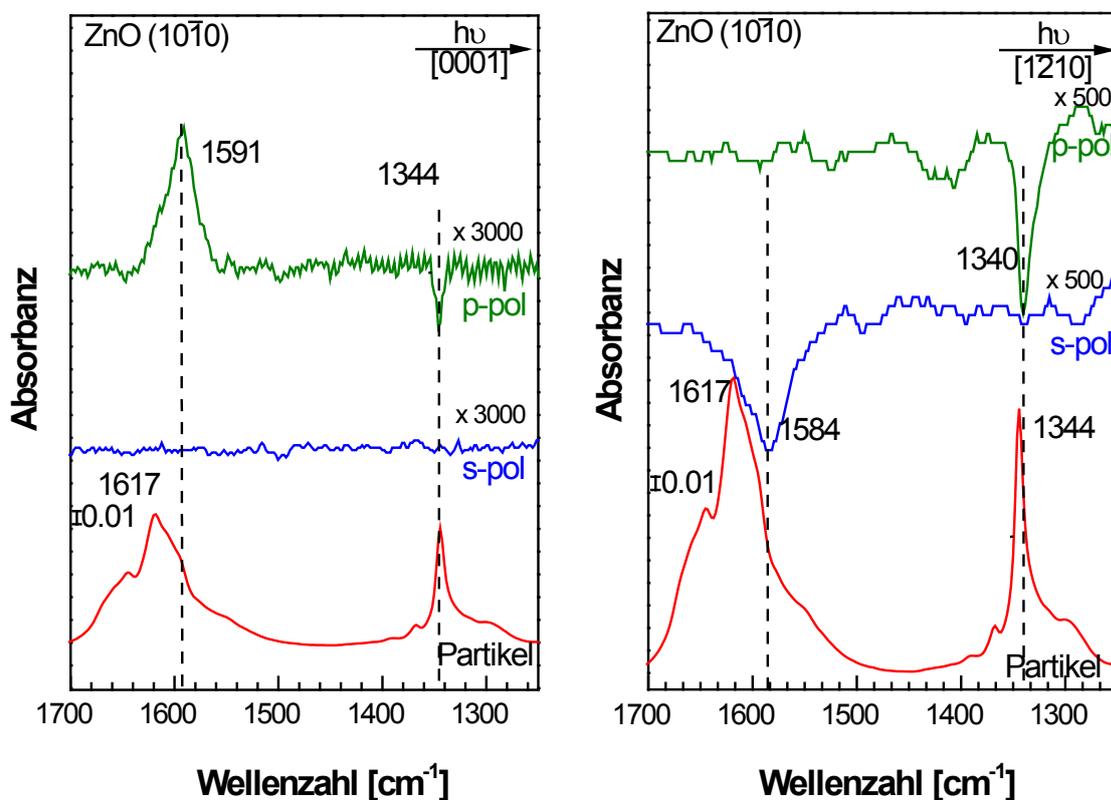


Abbildung 66: IRRA-Spektren der Adsorption von  $1.5\text{ L CO}_2$  auf  $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$  mit einfallendem Strahl entlang  $[0001]$  (links) und entlang  $[\bar{1}210]$  (rechts) mit s- und p-polarisiertem Licht (blau bzw. grün). Direkter Vergleich mit Pulverspektrum von  $\text{CO}_2$  auf  $\text{ZnO}$ -Partikeln<sup>[134]</sup>(rot).

Die Vorhersage für die Tridentatspezies entlang der [0001]-Richtung stimmt mit dem Experiment vollkommen überein. So ist, wenn der Strahl entlang [0001] einfällt, eine positive Bande, durch die Wechselwirkung des Übergangsdipolmoments der asymmetrischen Carboxylatschwingung mit  $p_{t,x}$ -polarisiertem Licht, sowie eine negative Bande, durch die Kopplung des TDM der symmetrischen Carboxylatschwingung mit dem  $p_{n,z}$ -polarisierten Licht, vorhanden. Da letztere vom Azimut unabhängig ist, ist die negative Bande des symmetrischen Carboxylatschwingung bei beiden Messungen, also entlang [0001] und [1 $\bar{2}$ 10]-Richtung, vorhanden. Die asymmetrische Carboxylatschwingung ist, wenn das Licht entlang [1 $\bar{2}$ 10] einfällt, als negative Bande mit s-polarisiertem Licht zu sehen.

Die schmale Bande für die symmetrische Carboxylatschwingung um 1340  $\text{cm}^{-1}$  stimmt mit derjenigen, die auch im Pulverspektrum<sup>[134]</sup> zu sehen ist, überein. Dementsprechend ist die Bande um 1584  $\text{cm}^{-1}$  der asymmetrischen Carboxylatschwingung zuzuordnen, im Vergleich zum Pulverspektrum ist diese Bande um 26 bzw. 33  $\text{cm}^{-1}$  rotverschoben<sup>[134]</sup> (Abbildung 66). Jedoch ist das Signal im Pulverspektrum sehr breit, d. h. es entspricht nicht nur der asymmetrischen Carboxylatschwingung auf der ZnO (10 $\bar{1}$ 0)-, sondern auch Spezies auf anderen ZnO-Oberflächen. Die Intensität der Einkristall-Banden ist hier um drei bis vier Größeneinheiten geringer als die der Partikelspektren, dies liegt hauptsächlich an den unterschiedlichen Messmethoden, also Transmission und Reflektion. Die Aufspaltung der beiden Carboxylatbanden beträgt:  $\Delta = 247$  bzw. 244  $\text{cm}^{-1}$  und liegt somit im Bereich eines Bidentats (siehe Kapitel 4.5). Hier, nur auf Basis der IR-Daten, zwischen einem Bidentat und einem Tridentat zu entscheiden wäre nicht möglich. Auf Grund der vorherigen Messungen und Rechnungen ist aber bekannt, dass es sich um ein Tridentat handelt.

Tabelle 8: Vergleich der gemessenen und berechneten Banden für die asymmetrische und symmetrische Carboxylatschwingung dieser Arbeit mit vorherigen Arbeiten.

Schwingungsbande	HREELS	FTIR (ZnO Partikel)	DFT	IRRAS
$\nu_{\text{as}}$ (OCO)	1615 <sup>[191]</sup>	1617 <sup>[134]</sup>	1624 (1x1) <sup>[127]</sup>	1591 <sup>f</sup> /1584 <sup>g</sup>
	1621 <sup>[185]a</sup>		1562	
	1598 <sup>[185]b</sup>		(2x1) [127]	
	1588 <sup>[195]c</sup>			
$\nu_{\text{s}}$ (OCO)	1340 <sup>[191]</sup>	1343 <sup>d</sup> /	1299 (1x1) [127]	1344 <sup>f</sup> /1340 <sup>g</sup>
	1338 <sup>[185]a</sup>	1334 <sup>[134]e</sup>		
	1314 <sup>[185]b</sup>		1291	
	1335 <sup>[195]</sup>		(2x1) [127]	

<sup>a</sup> < 200K, <sup>b</sup> > 200 K, <sup>c</sup> nach CO Adsorption, <sup>d</sup> bei 100 K, <sup>f</sup> entlang [0001], <sup>g</sup> entlang  $[\bar{1}\bar{2}10]$

In der Tabelle 8 sind die mit HREELS oder für ZnO-Partikel gemessenen und mit DFT berechneten Banden aus Ref. <sup>[127]</sup> der asymmetrischen und symmetrischen Carboxylatschwingung mit meinen gemessenen IRRAS-Daten verglichen. Im Vergleich zu den vorherigen Daten ist die asymmetrische Carboxylatbande bei meinen Messungen rotverschoben. Zum einen kann dies daran liegen, dass für HREELS die Auflösung schlechter ist und es daher zu solchen Unterschieden in der Wellenzahl kommen kann. Zum anderen ist im Vergleich zu den IR-Daten an ZnO-Partikeln das Signal rotverschoben, dies liegt vor allem daran, dass bei Partikeln neben den verschiedenen Oberflächen auch noch mehr Defekte vorhanden sind, wodurch die Banden auch breiter werden (Abbildung 66). Die DFT-Berechnungen wurden jeweils für die (1 x 1)- und die (2 x 1)-Phase durchgeführt<sup>[127]</sup>. Die Banden für die (1 x 1)-Phase sind dabei bei höheren Wellenzahlen, als die der (2 x 1). Höchstwahrscheinlich resultiert diese Blauverschiebung aus intermolekularen Wechselwirkungen. Tabelle 8 zeigt auch, dass nach der Adsorption von Kohlenmonoxid auf der Oberfläche, die Carboxylatbanden rotverschoben sind, wie es auch mit IRRAS gemessen wurde (Kapitel 5.6).

Mit LEED kann zwischen diesen beiden Phasen unterschieden werden. In der  $(2 \times 1)$ -Phase ist die Einheitszelle entlang  $[1\bar{2}10]$ -Richtung doppelt so groß, das heißt in der reziproken LEED-Aufnahme sollte die Länge der Einheitszelle in dieser Richtung halbiert sein. Im Vergleich zum reinem Substrat (Abbildung 67a) ist in der  $[1\bar{2}10]$ -Richtung des LEED-Bildes nach der  $\text{CO}_2$ -Adsorption (Abbildung 67b) zwischen den Reflexen des Substrats ein zusätzlicher Reflex enthalten, dies entspricht einer  $(2 \times 1)$ -Überstruktur. Dies zeigt auch die Übereinstimmung mit der LEEDpat-Simulation (Abbildung 67b).

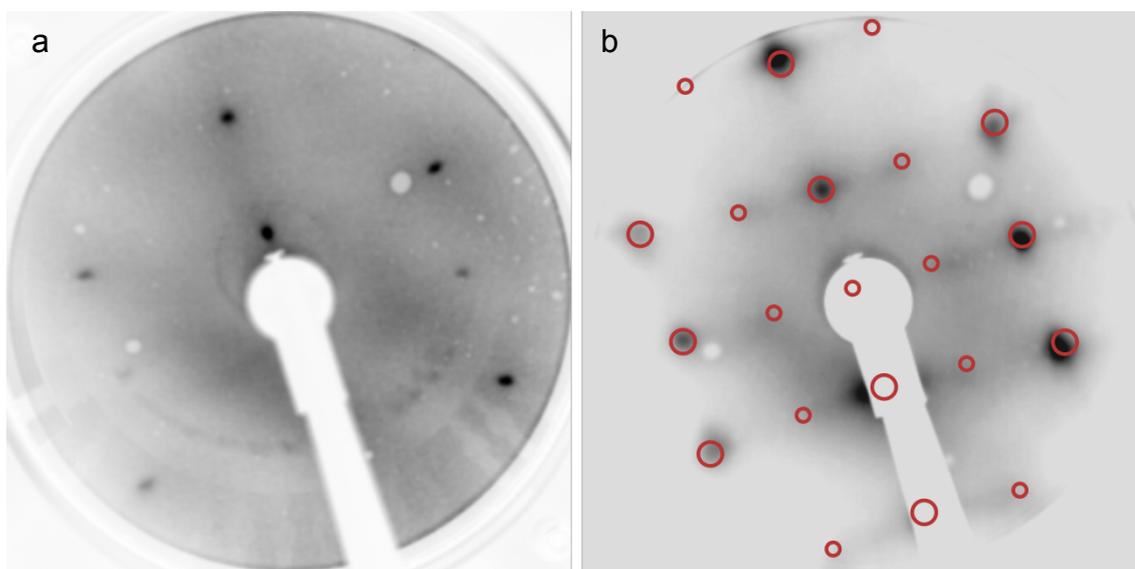


Abbildung 67: a) LEED-Aufnahme des sauberen ZnO ( $10\bar{1}0$ ) bei 69 eV; b) LEED-Aufnahme nach einer Dosierung von 5 L  $\text{CO}_2$  bei 115 K auf ZnO ( $10\bar{1}0$ ) bei 69 eV mit der Simulation einer  $2 \times 1$ -Überstruktur.

Es konnte mit den IRRAS-Messungen von  $\text{CO}_2$  auf ZnO ( $10\bar{1}0$ ) gezeigt werden, dass eine Vorhersage des Vorzeichen der Bande anhand von Reflektivitätsberechnungen möglich ist. Messungen mit polarisiertem Licht und entlang beider Azimuts geben eine detaillierte Auskunft über die Orientierung des Moleküls auf der Oberfläche. Das Vorzeichen, die Bandenlage und das azimutabhängige Auftreten der Carboxylatbanden im Spektrum bestätigen die Aussagen der Literatur, dass  $\text{CO}_2$  auf ZnO ( $10\bar{1}0$ ) als Tridentat, orientiert entlang  $[0001]$ , ohne signifikante Verkippung vorliegt.

## 5.6 Kohlenstoffmonoxid auf ZnO (10 $\bar{1}$ 0)

Die Synthese von Methanol aus Syngas (CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) spielt in der Industrie eine große Rolle. Bis 1960 wurde ZnO als alleiniger Katalysator für diese Reaktion verwendet, heute ist es neben Kupfer und Aluminiumoxid immer noch Bestandteil des Katalysators. Die Untersuchung am Modellsystem Kohlenmonoxid (CO) auf ZnO (10 $\bar{1}$ 0) hat daher schon früher Interesse in der Oberflächenchemie gefunden. D'Amico et al.<sup>[196, 197]</sup> untersuchten die Adsorption CO auf ZnO (10 $\bar{1}$ 0) mit UPS und HREELS. He (II)-UPS zeigte, dass CO mit dem Kohlenstoffatom an ein vorher dreifach-koordiniertes Zinkkation bindet<sup>[196, 198]</sup>. Winkelaufgelöste und polarisierte Messungen zeigten, dass CO verkippt in Richtung des koordinativ ungesättigten Sauerstoffions mit einem Winkel von 30° zur Oberflächennormalen orientiert ist<sup>[196, 198]</sup>. Anderson et al. berechneten die elektronische Struktur der CO-Adsorbatlage auf den verschiedenen Zinkoxidoberflächen<sup>[199]</sup>. Die gemessenen Banden mit der Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie zeigen, dass das Zn 3d Band bei 8.5 -12 eV, das Zn 4s- und Zn 4p-Level zwischen 6 und 8.5 eV, sowie dass das O 2p-Niveau bei 3-6 eV liegt<sup>[130, 198]</sup>. Die Rechnungen zeigten, dass die drei 5 $\sigma$ -Molekülorbitale des CO mit den gefüllten Zn 3d und den Zn 4p und O 2p-Zuständen wechselwirken<sup>[199]</sup>.

Mit HREELS wurde bei 2202 cm<sup>-1</sup> die CO-Streckschwingung auf ZnO (10 $\bar{1}$ 0) gemessen, diese liegt im Bereich der vorher gemessenen Streckschwingung auf ZnO-Partikeln (2192-2212 cm<sup>-1</sup>)<sup>[197]</sup>. Im Vergleich zur Gasphase ist das Signal blau verschoben, einen geringen Anteil daran hat die CO-Bindungsstärke, die hier größer als bei Metallen ist<sup>[197]</sup>.

IR-Messungen der Adsorption von CO auf ZnO-Partikeln zeigten bei 77 K eine C-O-Streckschwingung bei 2168 cm<sup>-1</sup> mit einer Schulter bei 2184 cm<sup>-1</sup> und ein Signal bei 2178 cm<sup>-1</sup><sup>[146]</sup>. Die Bande bei 2168 cm<sup>-1</sup> konnte der C-O-Streckschwingung einer Zn<sup>2+</sup>-CO-Einheit zugeordnet werden<sup>[190]</sup>. Die letzteren beiden Peaks werden den CO Molekülen an Ecken und Kanten zugeordnet (ähnlich wie bei Anatas)<sup>[146]</sup>. Auf Grund der Blauverschiebung im Vergleich zur Gasphase wird von einer Bindung ausgegangen, die mehr auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruht. Bei diesen handelt es sich zum einen um den Stark-Effekt und zum anderen um die 5 $\sigma$ -Hinbindung vom CO zu den Zink-Kationen<sup>[116, 133, 146, 190, 195]</sup>.

2007 wurde die CO-Adsorption, sowie die Ko-Adsorption von CO und CO<sub>2</sub> auf ZnO (10 $\bar{1}$ 0) mit HREELS, TDS und DFT untersucht<sup>[195]</sup>. Das Ergebnis der thermischen Desorptionsspektroskopie zeigt nur ein Maximum bei 118 K, d. h. CO ist nur schwach an die Zn-Kationen mit einer Bindungsenergie von 30.5 kJmol<sup>-1</sup> (DFT: 31 kJmol<sup>-1</sup>) gebunden. Die CO-Streckschwingung auf der reinen Oberfläche wurde bei 2192 cm<sup>-1</sup> gemessen, bei einer Präadsorption CO<sub>2</sub> ist das Signal zu 2200 cm<sup>-1</sup> verschoben. Diese Blauverschiebung zeigt, dass es eine verstärkte Wechselwirkung zwischen CO und der CO<sub>2</sub>-modifizierten ZnO-Oberfläche existiert. Dies lässt vermuten, dass sich die Lewis-Acidität durch die CO<sub>2</sub>-Adsorption vergrößert hat. Dann übertragen die schwach antibindenden 5 $\sigma$ -Orbitale mehr Elektronen auf das Metall, die C-O-Bindung wird gestärkt und eine Blauverschiebung taucht auf<sup>[195]</sup>.

UHV-FTIR-Messungen von Noei et al. zeigten bei 110 K nur ein Absorbanzmaximum bei 2187 cm<sup>-1</sup>, mit steigender Temperatur nimmt die Intensität der Bande ab, bis sie schließlich bei 140 K vollständig verschwunden ist<sup>[133]</sup>. Bei der Adsorption des Isotops <sup>13</sup>CO auf den ZnO-Partikeln, erhielt man eine Schwingung bei 2138 cm<sup>-1</sup>, dies stimmt mit der berechneten Isotopenverschiebung überein.

Nach dieser Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Literatur, werden nun meine IRRAS-Ergebnisse der Adsorption von Kohlenstoffmonoxid (CO) auf ZnO (10 $\bar{1}$ 0) vorgestellt.

Die Reinigung und Charakterisierung des ZnO-Kristalls erfolgte durch Tempern in Sauerstoffatmosphäre (10<sup>-6</sup> mbar) bei 660 K in der Präparationskammer 2. Anschließend wurde die Ordnung des Kristalls mit LEED überprüft. Die Adsorption von CO erfolgt nur bei sehr tiefen Temperaturen, daher wurde Kohlenstoffmonoxid direkt in die IR-Kammer bei Substrattemperaturen von 107 K bis 115 K dosiert. Die Messungen wurden an zwei Einkristallen derselben Charge der Firma *Crystech* aus Berlin durchgeführt.

Als Referenz für die IRRAS Messungen wurde der saubere Kristall vor der Dosierung des Gases verwendet. Sowohl Referenz- als auch Probenspektrum wurden bei der gleichen Temperatur aufgenommen, um Temperatureffekte zu vermeiden. Die Spektren wurden nach der Dosierung aufgenommen, sobald der Kammerdruck stabil war (10<sup>-10</sup> mbar-Bereich). Die Spektren wurden mit 1024 Scans und einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup> mit einer Slit-Apertur (0.7 x 4.4 mm) aufgenommen.

Abbildung 68 zeigt die IR-Spektren der CO-Adsorption auf ZnO ( $10\bar{1}0$ ) bei 46 K bzw. 57 K für eine Dosis von 0.5 L bis 1 L in beiden Azimutrichtungen. Das Substrat wurde sukzessiv in einem 10 K-Intervall erhitzt. Die Spektren wurden bei der Starttemperatur aufgenommen. Bis 80 K ist bei einfallendem Licht entlang  $[1\bar{2}10]$  ein negatives Signal bei  $2170\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Bei 90 K ist dieses um  $7\text{ cm}^{-1}$  zu  $2177\text{ cm}^{-1}$  blau verschoben, bei 98 K sogar um weitere  $6\text{ cm}^{-1}$  zu  $2183\text{ cm}^{-1}$ . Diese Verschiebung in Abhängigkeit von der Temperatur ist bei den Messungen entlang des  $[0001]$ -Azimuts nicht zu beobachten. Hier ist die Bande immer bei  $2170\text{ cm}^{-1}$  vorhanden, jedoch hat das Signal bei 90 K eine größere Halbwertsbreite.

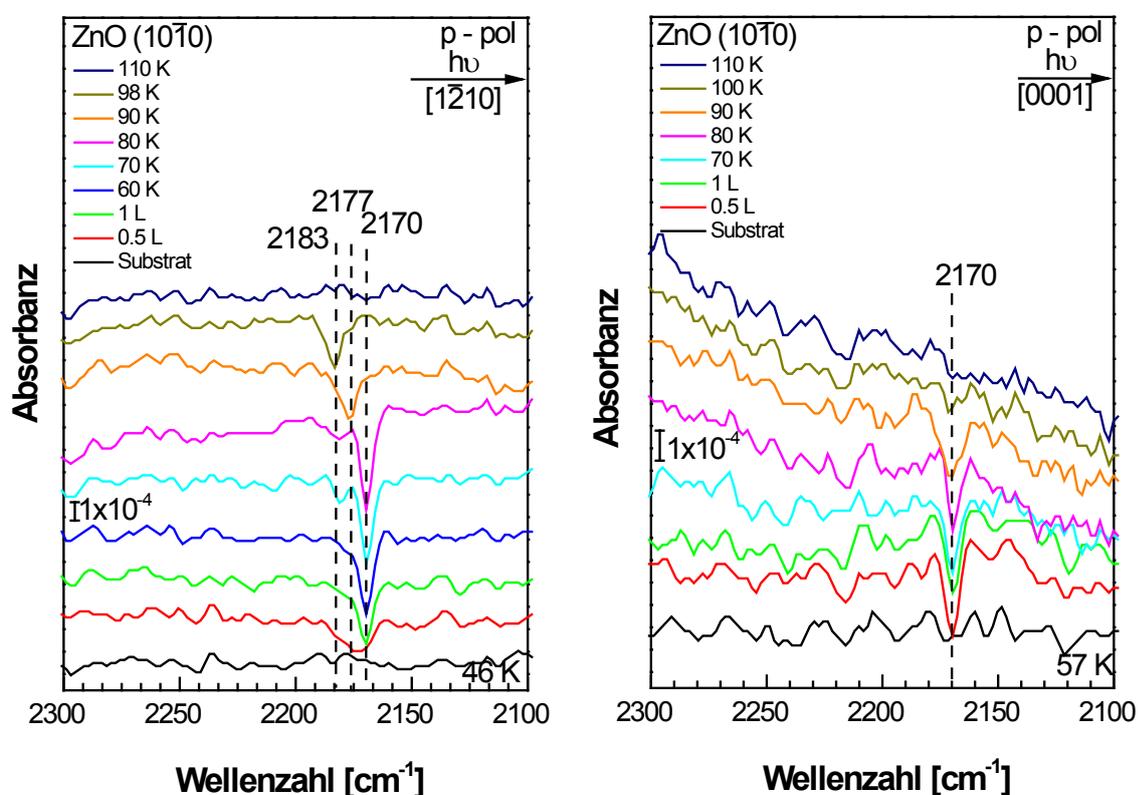


Abbildung 68: IRRA Spektren der Adsorption von 0.5 L bis 1 L Kohlenmonoxid auf ZnO ( $10\bar{1}0$ ) und sukzessiven Hochheizen im 10 K-Intervall auf 110 K, gemessen entlang der  $[1\bar{2}10]$ -Richtung bei 57 K und entlang der  $[0001]$ - bei 46 K mit p-polarisiertem Licht.

In den Infrarotspektren mit einer Dosierung von 0.5 L bis 10 L ist, bei einfallendem Strahl entlang  $[0001]$ , mit p-polarisiertem Licht ein negatives Signal bei  $2184\text{ cm}^{-1}$  und mit s-polarisiertem Licht kein Signal vorhanden (Abbildung 69). Bei einfallendem Strahl entlang  $[1\bar{2}10]$  ist mit p-polarisiertem Licht ein negatives Signal bei  $2175\text{ cm}^{-1}$  und kein Signal mit s-polarisiertem Licht zu beobachten (Abbildung 70). Im Spektrum sind keine weiteren Signale vorhanden.

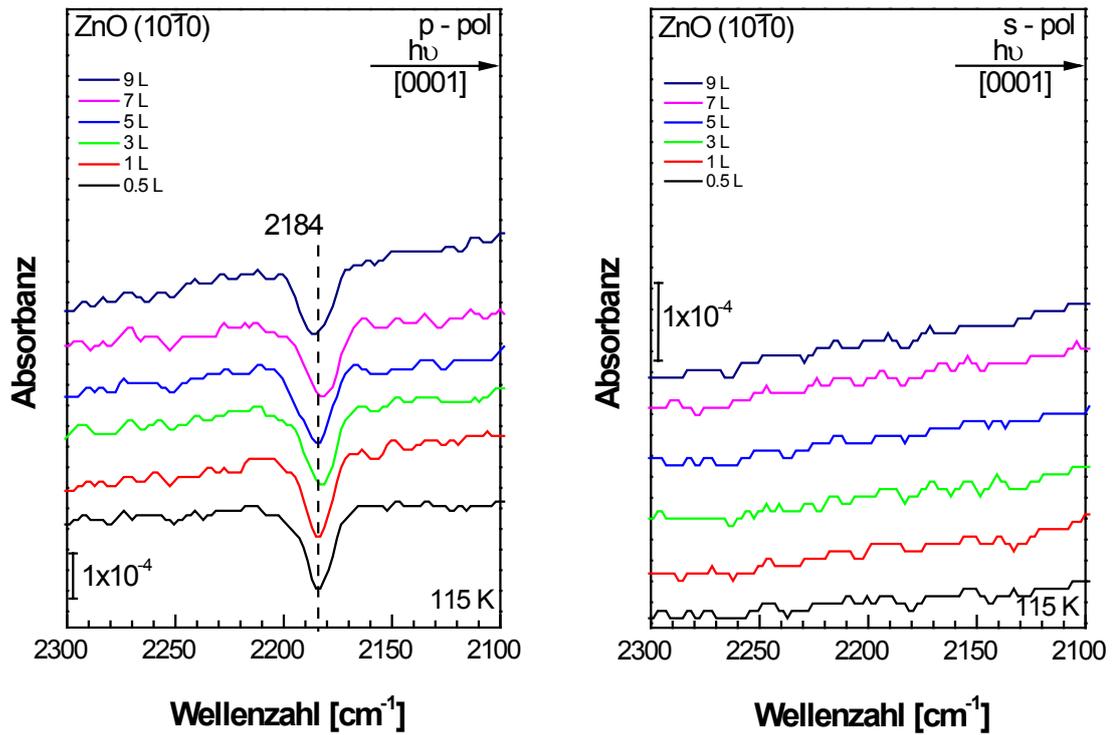


Abbildung 69: IRRA Spektren der Adsorption von 0.5 L bis 10 L Kohlenmonoxid auf ZnO (10 $\bar{1}$ 0) bei 115 K, gemessen entlang [0001] mit p- und s-polarisiertem Licht.

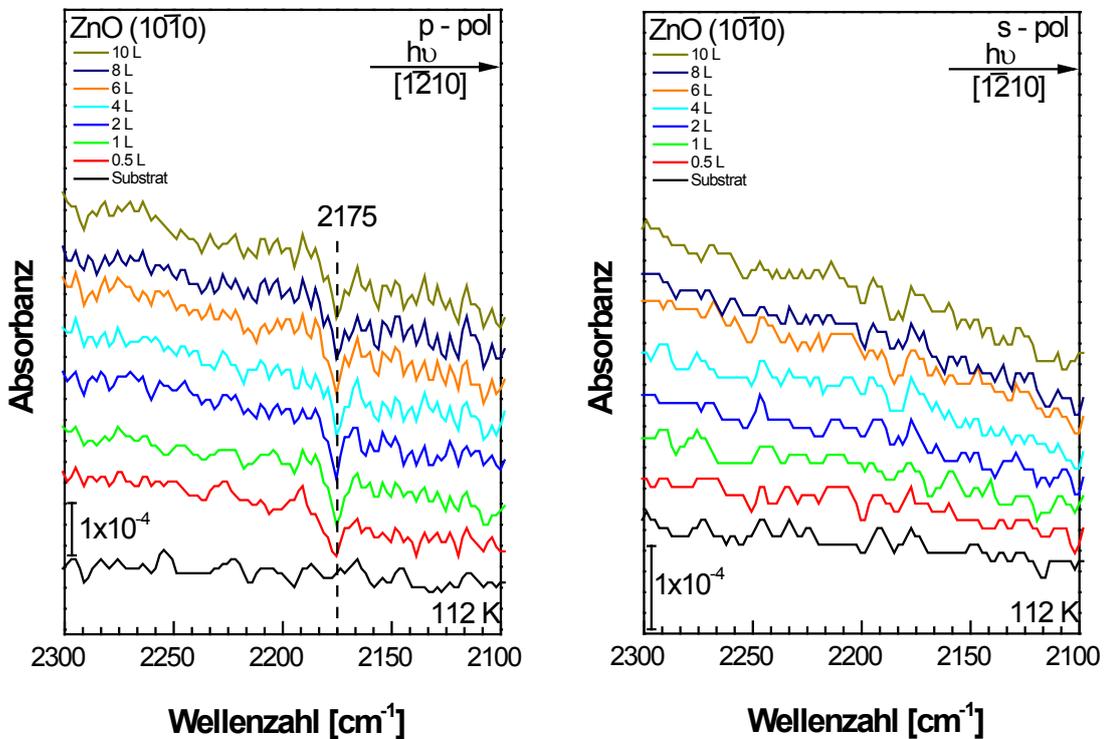


Abbildung 70: IRRA Spektren der Adsorption von 0.5 L bis 10 L Kohlenmonoxid auf ZnO (10 $\bar{1}$ 0) bei 115 K, gemessen entlang [1 $\bar{2}$ 10] mit p- und s-polarisiertem Licht.

In allen Spektren ist immer nur ein Signal beobachtet worden, welches der Carbonylstreckschwingung zugeordnet wird. Im Vergleich zu den HREELS-Messungen<sup>[195]</sup> mit einer Bande bei  $2192\text{ cm}^{-1}$  und den IR-Pulvermessungen<sup>[133]</sup> mit einer Bande bei  $2187\text{ cm}^{-1}$  ist die Bande hier rotverschoben. Dies zeigt, dass der Vergleich zwischen Pulvermessungen und Einkristallmessungen sinnvoller ist, wenn sie mit der gleichen Methode gemessen wurden, da hier die gemessenen Werte sehr nahe beieinander liegen. Das Signal ist im Vergleich zur CO-Gasphase ( $2143\text{ cm}^{-1}$ ) hypsochrom (blau verschoben), auf Grund des Stark-Effekts und des Elektronenübertrags aus dem  $5\sigma$ -Orbital des COs auf die Zinkkationen der Oberfläche<sup>[136, 141]</sup>.

Bei der in Abbildung 68 auftauchenden Blauverschiebung des Signals bei einfallendem Strahl entlang  $[\bar{1}\bar{2}10]$  scheint es sich, um einen Bedeckungseffekt zu handeln, da davon auszugehen ist, dass die Moleküle bei diesen Temperaturen bereits teilweise desorbieren. Die Verschiebung entsteht durch zunehmende dynamische Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der CO-Moleküle untereinander auf der Oberfläche<sup>[142-147]</sup> und wurde auch bei den Pulvermessungen von Scarano et al. beobachtet<sup>[146, 190]</sup>. In den Spektren entlang des anderen Azimuts ist hingegen keine Verschiebung des Signals zu beobachten. Hier ist allerdings die Halbwertsbreite der Bande bei 90 K verbreitert, welches von der Umwandlung der kollektiven Bande zur Mode eines einzelnen Moleküls herrührt<sup>[142]</sup>. Bei 110 K scheint CO hier von der Oberfläche desorbiert zu sein. Jedoch ist im Spektrum mit einfallendem Strahl entlang  $[0001]$  bereits bei 100 K nur noch ein sehr schwaches Signal vorhanden. Dies lässt vermuten, dass die Temperaturanzeige der beiden Messungen wahrscheinlich nicht übereinstimmen. Aus Erfahrung schätzt man den Fehler in der Temperaturmessung auf bis zu 10 K. Dies wird durch den Vergleich mit den Messungen aus Abbildung 69 und Abbildung 70 bestätigt, da in den ersten Messungen bei einer Temperatur von 110 K kein CO-Signal mehr vorhanden war, in diesen Messungen aber die Adsorption von CO auf der Oberfläche bei 112 bzw. 115 K gemessen wurde.

D'Amico et al. stellten eine Verkippung des senkrecht stehenden CO-Moleküls um  $30^\circ$  zur Oberflächennormalen fest<sup>[196, 198]</sup>. Abbildung 71 zeigt das entsprechende Strukturmodell aus beiden Blickrichtungen. So sollte, wenn der Strahl entlang  $[\bar{1}\bar{2}10]$  einfällt, die CO-Schwingung sowohl mit  $p_{n,z^-}$  als auch mit s-polarisiertem Licht wechselwirken. Wenn der Kristall um  $90^\circ$  gedreht wird und der Strahl entlang  $[0001]$  einfällt, sollte eine Bande, die mit  $p_{n,z^-}$  und  $p_{t,x^-}$ -polarisiertem Licht

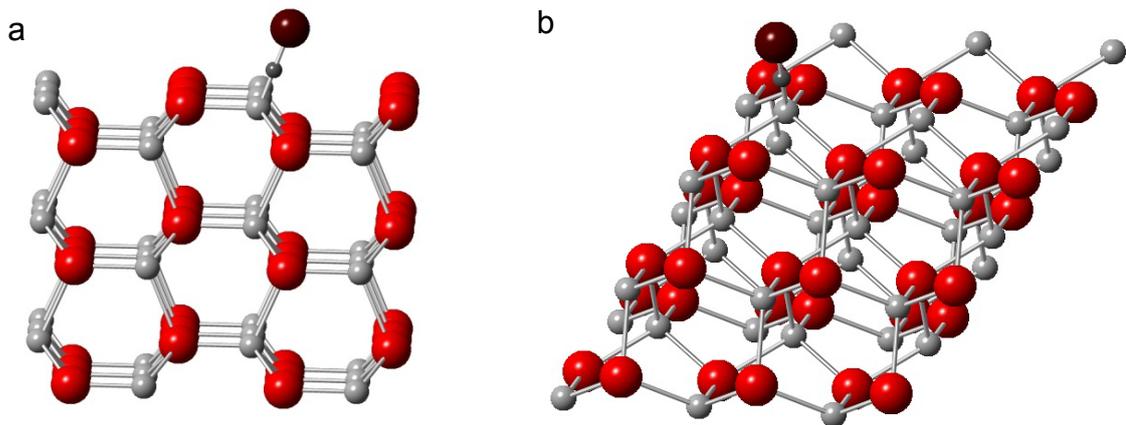


Abbildung 71: Strukturmodell der CO-Adsorption auf ZnO ( $10\bar{1}0$ ); a) Blick entlang der  $[0001]$ -Richtung und b) Blick entlang der  $[1\bar{2}10]$ -Richtung (rot, dunkelrot - Sauerstoff, hellgrau - Zink, dunkelgrau - Kohlenstoff).

wechselwirkt im Spektrum zu sehen sein.

Die Spektren, die bei ca. 115 K gemessen wurden, geben keine eindeutigen Hinweise darauf, ob eine Verkippung des COs auf der Oberfläche vorliegen könnte (Abbildung 69 und Abbildung 70). Die Spektren in Abbildung 69 zeigen nur eine breite negative Bande mit p-polarisiertem Licht bei einfallendem Strahl entlang  $[0001]$ -Richtung. Im Vergleich zu der negative Bande in den Spektren in Abbildung 70 mit p-polarisiertem Licht, hat die Bande eine größere Halbwertsbreite. Diese Verbreiterung des Peaks könnte durch die Überlagerung der Wechselwirkungen des TDM des CO-Moleküls mit den beiden Komponenten des p-polarisierten Lichtes zu Stande kommen. Wie auch aus der Auftragung der Reflektivitätsberechnungen für z. B.  $\text{CO}_2$  auf ZnO ( $10\bar{1}0$ ) zu entnehmen (Abbildung 63), ist die Reflektivität des normalen Anteils größer, weshalb das Signal hier auch negativ ist. Da beim anderen Azimut die Wechselwirkung nur mit einer Komponente des p-polarisierten Lichtes stattfinden würde, nämlich des  $p_{n,z}$ -polarisierten Lichtes, sollte diese Bande schärfer sein, wie auch im Spektrum beobachtet. Die Überlagerung der Wechselwirkungen der tangentialen und normalen Komponente des p-polarisierten Lichtes mit dem TDM der CO-Schwingung könnten die höhere Wellenzahl der Bande bei einfallendem Strahl entlang  $[0001]$ -Richtung erklären (Abbildung 69). In den Spektren mit s-polarisiertem Licht mit einfallendem Strahl entlang der  $[1\bar{2}10]$ -Richtung sollte bei einem um  $60^\circ$  gekippten Molekül auf der Oberfläche allerdings auch eine Bande zu sehen sein. Im Vergleich zur Bande mit p-polarisiertem Licht wird für diese Bande mit s-polarisiertem Licht eine geringere Intensität erwartet.

Das S/N-Verhältnis ist zu schlecht, um im Spektrum eine Bande zu sehen, hier würde eine längere Messzeit zu einem besseren S/N-Verhältnis führen. Da jedoch keine Bande mit s-polarisiertem Licht beobachtet werden konnte, kann die Verkippung des CO auf der Oberfläche hier nicht bestätigt werden.

Auffallend ist jedoch der Unterschied von  $9\text{ cm}^{-1}$  zwischen den gemessenen Spektren entlang der unterschiedlichen Azimute. Hier scheint es sich, wie auch bei den Spektren in Abbildung 68, um einen Bedeckungseffekt zu handeln. Die Dosierung in diesen Messungen wurde in Langmuir gemessen, d. h. dem Produkt aus Druck und Dosierungszeit. Es konnte keine exakt gleiche Dosierung reproduziert werden, denn auch hier spielt der Einfluss der Temperatur eine wichtige Rolle, da die beiden Spektren entlang der unterschiedlichen Azimute nicht am gleichen Tag gemessen werden konnten.

Ob es sich um dynamische Verkippung handelt ist an Hand der Spektren nicht zu bestimmen. Diese ist auf Grund der erhaltenen IRRAS-Daten weder komplett auszuschließen noch zu bestätigen. Hier sind DFT-Rechnungen unerlässlich, die helfen können zu bestimmen, ob es sich um eine normale oder eine dynamische Verkippung handelt. Außerdem können damit die vorhergesagten Einflüsse der polarisierten Komponenten des Lichts, die an Hand des Modells gemacht worden sind, geprüft werden. Da kein weiteres Signal im Spektrum zu sehen ist kann man davon ausgehen, dass es nur einen favorisierten Adsorptionsplatz bei einer Temperatur auf der Oberfläche gibt. Es konnten keine unterschiedlichen Orientierungen des CO in Abhängigkeit von der Bedeckung gefunden werden, wie z.B. für CO auf r-TiO<sub>2</sub> (110), wo eine flach- und eine senkrechtstehende Spezies in Abhängigkeit von der Bedeckung existiert<sup>[137]</sup>.

Die IRRAS-Messungen der CO-Adsorption auf der gemischt-terminierten Zinkoxid-Oberfläche zeigen eine negative Bande bei 2184 bzw. 2175  $\text{cm}^{-1}$  entlang [0001]- bzw. [ $\bar{1}\bar{2}10$ ]-Richtung, die einer nahezu aufrecht stehenden CO-Spezies zugeordnet werden kann. Die Blauverschiebung im Vergleich zum CO-Gas (2143  $\text{cm}^{-1}$ ) stimmt mit der Literatur überein, d.h., dass CO über das Kohlenstoffatom an ein Zinkatom der Oberfläche gebunden ist (Abbildung 71). Da kein weiteres Signal im Spektrum zu beobachten ist, sind sowohl Reaktionen mit der Oberfläche bis zu Dosierungen von 10 L, zu Carbonaten o. ä. als auch die Adsorption an Defektstellen auszuschließen. Um zwischen einer Verkippung des Moleküls und einem Bedeckungseffekt zu unterscheiden, sind weitere Messungen mit einer größeren Anzahl der Scans sowie der Vergleich mit DFT-Rechnungen notwendig.

## 5.7 Ameisensäure auf ZnO (10 $\bar{1}0$ )

Als einfachste organische Säure ist die Ameisensäure prädestiniert als Modellsystem für Säuren auf Oberflächen. Das System Ameisensäure (HCOOH) auf ZnO (10 $\bar{1}0$ ) dient hier als Modellsystem für die in Kapitel 4.1 erwähnte Grätzelzelle. Das dort verwendete Farbstoffmolekül beinhaltet als Verknüpfungseinheit eine Carboxylgruppe wie sie auch in der Ameisensäure enthalten ist.

Davis et al. untersuchten mit NEXAFS die Adsorption der Ameisensäure auf der gemischt-terminierten Zinkoxidoberfläche<sup>[192]</sup>. Die Ameisensäure ist deprotoniert und adsorbiert als Formiat aufrecht, mit einer gewissen Verkipfung. Formiat adsorbiert als Chelatspezies entlang der [0001]-Richtung<sup>[192]</sup>. Die HREELS-Messungen von Crook et al. zeigten bei einer Dosierung von 100 L bei 300 K Schwingungen bei 1040, 1363, 1573 und 2895 cm<sup>-1</sup>, die den  $\pi$  (CH),  $\nu_{\text{sym}}$  (OCO),  $\nu_{\text{asym}}$  (OCO) und  $\nu$  (CH)-Moden zugeordnet wurden<sup>[200]</sup>. Ähnliche Schwingungen wurden mit DCOOD, der zweifach deuterierten Ameisensäure, erhalten, nämlich bei 1330, 1580 und 2154 cm<sup>-1</sup>, die der  $\nu_{\text{sym}}$  (OCO),  $\nu_{\text{asym}}$  (OCO) und  $\nu$  (CD)-Schwingung entsprechen<sup>[200]</sup>. Auf Grund der Lage der Carboxylatschwingungen konnte von einem Bidentat ausgegangen werden. Die Konfiguration, die die Thornton-Gruppe als Bidentat bezeichnet, entspricht bei meiner Definition einer Chelat-Konfiguration, da beide Sauerstoffatome an das gleiche Zn-Kation gebunden sind<sup>[192, 200]</sup> (siehe Abbildung 74, Struktur II).

Nakatsujii et al. berechneten mit *ab initio* Methoden (Hartree-Fock) die Adsorptionsgeometrie der Ameisensäure auf der gemischt-terminierten Zinkoxidoberfläche<sup>[201]</sup>. Sowohl die Bidentat-, als auch die Monodentat-Konfiguration sind favorisiert. Die Chelat-Konfiguration erwies sich als instabil. Je nach Orientierung der Wasserstoffatome der Ameisensäure spricht man von der cis-Ameisensäure (beide Protonen liegen auf der gleichen Seite) oder der trans-Ameisensäure (die Protonen liegen auf gegenüberliegenden Seiten). Dieser Fall ist nur für das Monodentat wichtig, wo die trans-Konfiguration bevorzugt wird, da das Proton dann dem Sauerstoffatom der Oberfläche zugewandt ist. Laut den Rechnungen liegt das Formiat leicht verkippt zur Oberfläche vor, welches die Wechselwirkung zwischen dem Molekül und der Oberfläche erhöht<sup>[201]</sup>.

Mit periodischen Hartree-Fock-Berechnungen erhielten Persson et al. ein leicht verkipptes, zweizähniges Formiat, welches 6 kcal/mol stabiler als das Quasibidentat

ist, als stabilste Konfiguration<sup>[202]</sup>. Das Quasibidentat ist über den Carbonylsauerstoff an ein Zinkatom der Oberfläche und über das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe an das benachbarte Sauerstoffatom des Substrats entlang der [0001]-Richtung gebunden (Abbildung 74, Struktur V). Neuere Rechnungen der Gruppe zeigten, dass die Adsorption spontan dissoziativ abläuft und eine starke Bindung zwischen dem Adsorbat und der Oberfläche vorhanden ist. Sowohl das Bidentat als auch das Monodentat sind stabil<sup>[203]</sup>.

IR-Messungen an ZnO-Nanopartikeln zur Adsorption von Ameisensäure zeigten bei 1589  $\text{cm}^{-1}$  die asymmetrische und bei 1350  $\text{cm}^{-1}$  die symmetrische Carboxylatschwingung<sup>[204]</sup>. Lenz et al. kommen zur Schlussfolgerung, durch den Vergleich mit ihren DFT-Berechnungen, dass es sich um eine Bidentat-Spezies handelt<sup>[204]</sup>.

UHV-FTIR-Messungen von H. Noei an ZnO-Partikeln zeigten bei Raumtemperatur mehrere asymmetrische und symmetrische Carboxylatschwingungen bei 1621, 1580, 1383, 1369 und 1264  $\text{cm}^{-1}$ , die den verschiedenen Oberflächen zugeordnet wurden<sup>[205]</sup>. Die Banden bei 1580 und 1383  $\text{cm}^{-1}$  wurden der ZnO (10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche zugeordnet. Bei 3448  $\text{cm}^{-1}$  ist die OH-Streckschwingung an Defektstellen der ZnO-Oberflächen zu beobachten. Die Formiat-Spezies auf der gemischt-terminierten Oberfläche sind am stabilsten (bis 590 K), ab 560 K sind nur noch die Banden dieser Oberfläche im Spektrum vorhanden. Auf Grund der Wellenzahldifferenz zwischen der asymmetrischen und symmetrischen Carboxylatschwingung von 197  $\text{cm}^{-1}$  kann von einem Bidentat ausgegangen werden<sup>[205]</sup>. Zusätzlich wurden die  $\nu$  (CH) bei 2890  $\text{cm}^{-1}$  und die  $\pi$  (OCO)-Schwingung bei 1080  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet<sup>[205]</sup>.

Auf Grund dieser, zum Teil, widersprüchlichen Aussagen sind die UHV-IR-Messungen der Ameisensäure auf der gemischt-terminierten Oberfläche unerlässlich.

Dieses Projekt wurde in Kooperation mit Qiang Li und Dr. Karin Fink vom Institut für Nanotechnologie des KIT durchgeführt. Ihre DFT Cluster Rechnungen mit der Software Turbomole V6.4.2012<sup>[206, 207]</sup> und dem verwendeten Funktional BP86<sup>[208, 209]</sup> mit dem Basissatz def2-SVP<sup>[210]</sup> dienen als Vergleich. Der Cluster besteht aus einem inneren Teil, dem Quantencluster, einer Zwischenlage (ECP) und ist in einem Punktladungsfeld eingebettet, das die langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen der ZnO-Oberfläche wiedergibt.

Die Präparation des Zinkoxideinkristalls wurde wie in Kapitel 5.3.2 beschrieben durchgeführt. Die Ordnung des Kristalls wurde vor den IRRAS-Messungen mit LEED und die Reinheit mit XPS überprüft. Die Spektren wurden mit 2048 Scans und einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Eine Slit-Apertur mit den Maßen  $0.7 \times 4.4\text{ mm}$  wurde verwendet. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Als Referenzspektrum dient ein Spektrum, das unter den gleichen Bedingungen, vor der Dosierung der Ameisensäure aufgenommen wurde. Die Dosierung fand entweder in der IR-Kammer direkt oder in der Präparationskammer 1 statt. Die flüssige Ameisensäure (99.9%, *Merck*) wurde über ein Glasreservoir dosiert.

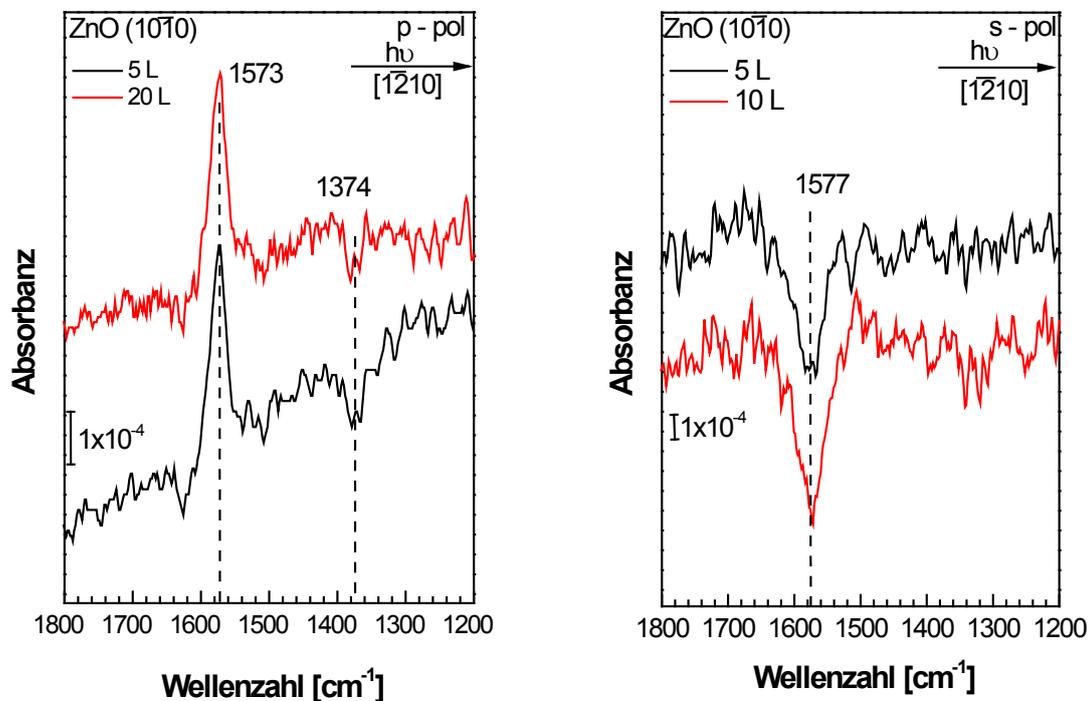


Abbildung 72: IRRAS-Spektren der Ameisensäure auf ZnO ( $10\bar{1}0$ ) mit einfallenden Strahl entlang  $[1\bar{2}10]$ .

Die IRRAS-Spektren für die Adsorption der Ameisensäure auf ZnO ( $10\bar{1}0$ ) sind in Abbildung 72 und Abbildung 73 gezeigt. Wenn der Strahl entlang der  $[1\bar{2}10]$ -Richtung einfällt sind ein positives Signal bei  $1573\text{ cm}^{-1}$  und ein negatives Signal bei  $1374\text{ cm}^{-1}$  mit p-polarisiertem Licht zu beobachten. Mit s-polarisiertem Licht ist nur ein negatives Signal bei  $1577\text{ cm}^{-1}$  vorhanden. Die Signale, die vom p-polarisierten Licht angeregt werden, sind deutlich intensiver als jene, die vom s-polarisierten Licht angeregt werden.

Bei Änderung des Azimuts, d.h. wenn der Strahl entlang der  $[0001]$ -Richtung einfällt, sind ebenfalls zwei Signale mit p-polarisiertem Licht zu sehen (Abbildung 73). Ein positives bei  $1589$  und ein negatives bei  $1373$   $\text{cm}^{-1}$ . Mit s-polarisiertem Licht ist nur ein negatives Signal bei  $1570$   $\text{cm}^{-1}$  vorhanden. Das Signal mit s-polarisiertem Licht ist entlang der  $[\bar{1}210]$ -Richtung deutlich intensiver als entlang der  $[0001]$ -Richtung. Wohingegen die Halbwertsbreite des Signals in den s-polarisierten Spektren entlang  $[0001]$  geringer ist als entlang  $[\bar{1}210]$ . Lediglich das Signal bei  $1373$   $\text{cm}^{-1}$  im p-polarisiertem Spektrum ist entlang der  $[0001]$ - intensiver als entlang der  $[\bar{1}210]$ -Richtung.

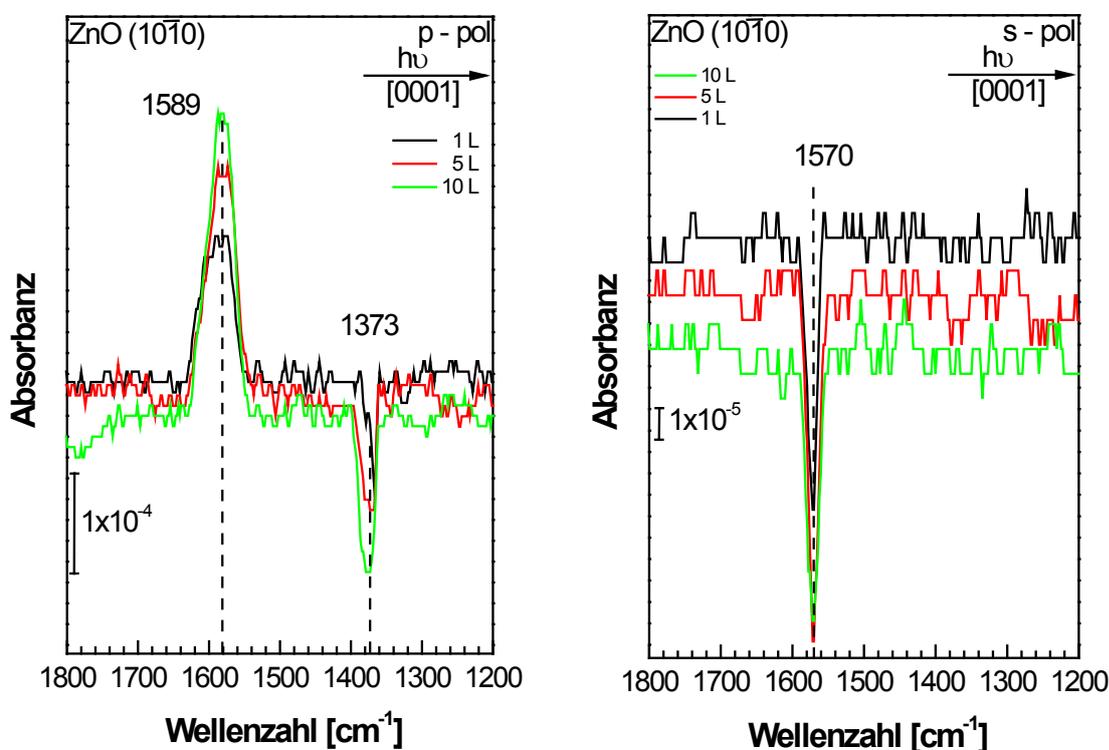


Abbildung 73: IRRA-Spektren der Ameisensäure auf ZnO ( $10\bar{1}0$ ) bei einfallendem Strahl entlang  $[0001]$  mit p- und s-polarisiertem Licht.

Mit Hilfe der Zuordnungen aus den vorherigen Kapiteln, zur Terephthalsäure auf Rutil (110) und der Adsorption von  $\text{CO}_2$  auf ZnO ( $10\bar{1}0$ ) können die Schwingungen bereits zugeordnet werden. So handelt es sich bei der Bande um  $1570$   $\text{cm}^{-1}$  um die asymmetrische Carboxylatschwingung und bei der Bande um  $1373$   $\text{cm}^{-1}$  um die symmetrische Carboxylatschwingung. Diese Zuordnung stimmt sowohl mit den HREELS-Messungen von Crook et al., sowie mit den UHV-FTIR-Messungen von Noei überein<sup>[200, 205]</sup>.

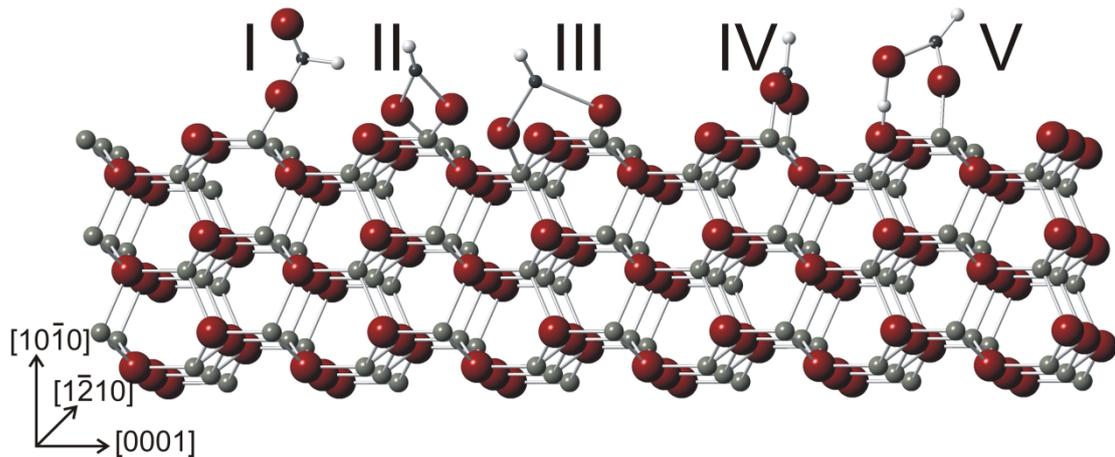


Abbildung 74: Strukturmodell möglicher Adsorptionsgeometrien der Ameisensäure auf ZnO ( $10\bar{1}0$ )-Oberfläche.

Um das Auftreten der unterschiedlichen Vorzeichen und der Abhängigkeit vom Azimut zu erklären, werden zunächst die möglichen Adsorptionsgeometrien diskutiert (Abbildung 74). Bei Geometrie I handelt es sich um das Monodentat, das über ein Sauerstoff-Atom an ein Zink-Atom des Substrats gebunden ist. Das Formiat könnte auch als Chelat mit beiden Sauerstoffatomen an ein Zinkatom gebunden sein (II). Diese Struktur könnte sowohl entlang der  $[1\bar{2}10]$ -, als auch der  $[0001]$ -Richtung orientiert oder auch flexibel sein. Zwei mögliche Bidentatstrukturen könnten in Anlehnung an die Adsorptionsstruktur der Ameisensäure auf  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> (101) existieren<sup>[193]</sup>. Zum einen überbrückend über einen Sauerstoff bzw. eine Sauerstofffehlstelle entlang der  $[0001]$ - (Struktur III) oder zum anderen entlang der  $[1\bar{2}10]$ -Richtung, gebunden an zwei benachbarte Zn-Atome (Struktur IV). Bei Struktur V handelt es sich um das Quasi-Bidentat, welches schon von Persson et al. favorisiert wurde<sup>[203]</sup>. Hier ist die Ameisensäure über den Carbonylsauerstoff an ein Zinkatom der Oberfläche und über den Wasserstoff der Hydroxylgruppe an ein Sauerstoffatom des Substrats gebunden.

Für Struktur I müsste man im Spektrum eine Carbonylschwingung im Bereich von 1600 bis 1800  $\text{cm}^{-1}$  beobachten. Abbildung 72 und Abbildung 73 zeigen, dass bei beiden Azimuten eine solche Bande nicht auftaucht. Die Struktur I kann also ausgeschlossen werden. Auch in den DFT-Berechnungen von Q. Li ist das Monodentat mit einer Bildungsenergie von 13.3 kcal/mol (Struktur I) bzw. 14.9 kcal/mol, wenn das Monodentat in die entgegengesetzte Richtung orientiert ist, nicht die favorisierte Geometrie. Auf Grund der Bindungsabstände und der DFT-

Berechnungen kann Struktur III ebenfalls ausgeschlossen werden. In der Theorie gibt es für das Bidentat IV zwei mögliche Konfigurationen, in der das Bidentat in einem Winkel von ca.  $80^\circ$  zur Oberfläche steht und dabei dem dissoziierten Wasserstoffatom, welches an einen Oberflächensauerstoff gebunden ist, zu- oder abgeneigt ist (Abbildung 75). Bidentat-a ist mit einer Bildungsenergie von 0 kcal/mol dem Bidentat-b mit einer Bildungsenergie von 0.69 kcal/mol bevorzugt. Für die Carboxylatschwingungen wird eine Aufspaltung  $\Delta = 301 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $293 \text{ cm}^{-1}$  für Bidentat-a und b in den Cluster-Rechnungen erhalten. Die Unterschiede in der Aufspaltung können an den unterschiedlichen Wechselwirkungen wie den Wasserstoffbrückenbindungen im Bidentat-a liegen. Die DFT-Berechnungen erhalten für das Bidentat-a die  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO}) = 1616 \text{ cm}^{-1}$  und für die  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO}) = 1315 \text{ cm}^{-1}$ ; für das Bidentat-b liegt die  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  bei  $1628 \text{ cm}^{-1}$  und die  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$  bei  $1335 \text{ cm}^{-1}$ .

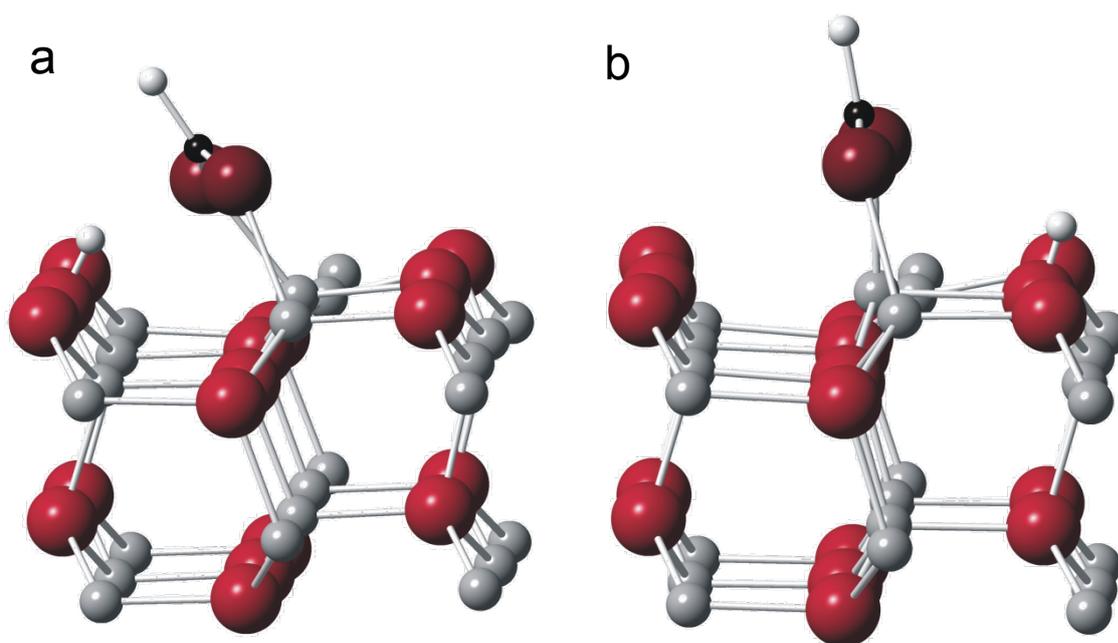


Abbildung 75: Berechnete Adsorptionsgeometrien für das Bidentat auf der gemischt-terminierten Zinkoxid-Oberfläche: a) Bidentat-a und b) Bidentat-b.

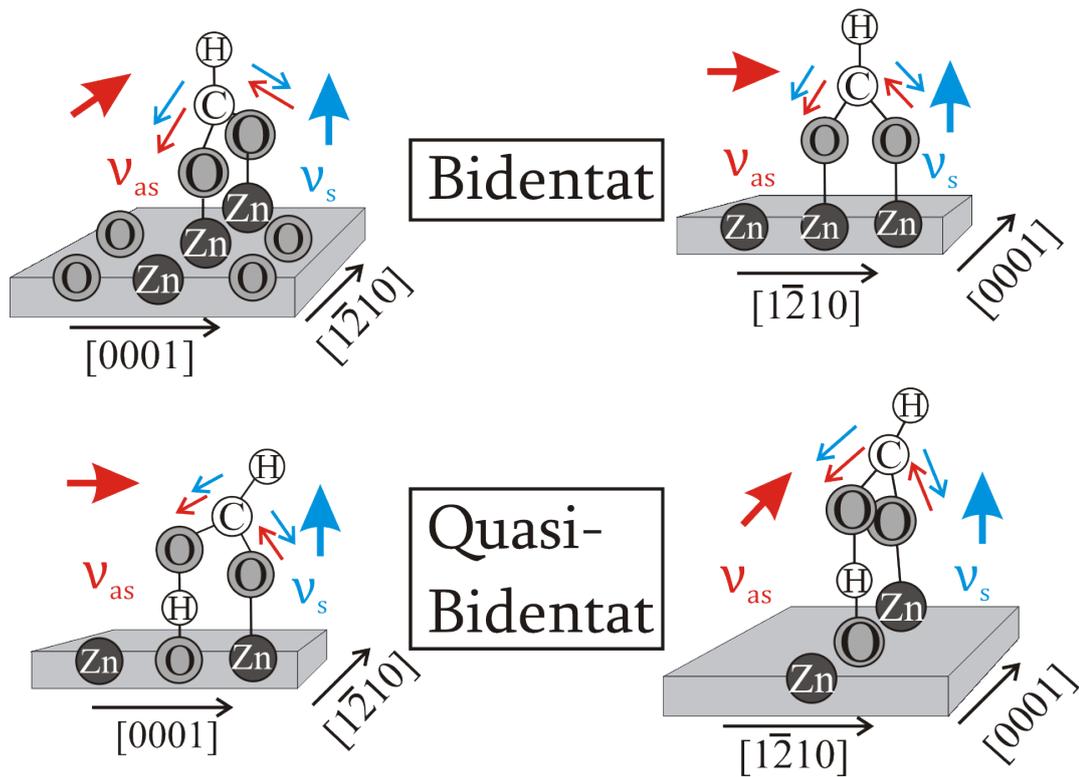


Abbildung 76: Skizze der möglichen Adsorptionsgeometrien, dem Quasibidentat und dem Bidentat. Die roten Pfeile symbolisieren die Schwingungsrichtung der asymmetrischen Carboxylatschwingung, der dicke rote Pfeil zeigt die Richtung des Übergangsdipolmoments. Die blauen Pfeile symbolisieren die Schwingungsrichtung der symmetrischen Carboxylatschwingung, der dicke blaue Pfeil zeigt die Richtung des Übergangsdipolmoments.

Würde man ein Bidentat wie in Abbildung 75 erwarten, so sollte man, wenn der Strahl entlang der [0001]-Richtung einfällt, die asymmetrische Carboxylatschwingung mit s-polarisiertem Licht und die symmetrische mit  $p_{n,z}$ -polarisiertem Licht beobachten können. In den Spektren aus Abbildung 73 ist aber auch eine positive Bande mit  $p_{t,x}$ -polarisiertem Licht zu sehen. Auf Grund der Bandenlage handelt es sich dabei um eine asymmetrische Carboxylatschwingung. Dies lässt vermuten, dass auf der Oberfläche nicht nur eine Adsorptionsgeometrie vorhanden ist. Da hier eine Wechselwirkung der asymmetrischen Carboxylatschwingung mit dem  $p_{t,x}$ -polarisiertem Licht stattfindet, muss dieses Übergangsdipolmoment der anderen Spezies senkrecht zu dem der  $v_{as}$  des Bidentats orientiert sein. Dies trifft auf Struktur V, das Quasi-Bidentat, zu. Abbildung 76 verdeutlicht die symmetrische und asymmetrische Carboxylatschwingung des Bidentats, welches entlang  $[1\bar{2}10]$  orientiert ist, und des Quasi-Bidentats, welches entlang [0001] orientiert ist, bei einfallendem Strahl entlang [0001] und  $[1\bar{2}10]$ .

Für das Bidentat sollte also bei einfallendem Strahl entlang [0001] die asymmetrische Carboxylatschwingung mit s-polarisiertem Licht und die symmetrische mit  $p_{n,z}$ -polarisiertem Licht wechselwirken. Da das Quasibidentat entlang der [0001]-Richtung orientiert ist, ist wechselwirkt die asymmetrischen Carboxylatschwingung mit  $p_{t,x}$ -polarisiertem Licht und die symmetrische Carboxylatschwingung mit  $p_{n,z}$ -polarisiertem Licht. Der Vergleich mit den Spektren in Abbildung 73 zeigt, dass genau diese Banden vorhanden sind.

Bei einfallendem Strahl entlang der  $[1\bar{2}10]$ -Richtung würde die asymmetrische Carboxylatschwingung des Bidentats mit  $p_{t,x}$ -polarisiertem und die symmetrische Carboxylatschwingung mit  $p_{n,z}$ -polarisiertem Licht wechselwirken. Die asymmetrische Carboxylatschwingung des Quasibidentats hingegen würde mit s-polarisiertem Licht und die symmetrische Carboxylatschwingung mit  $p_{n,z}$ -polarisiertem Licht wechselwirken. In den Spektren mit p- und s-polarisiertem Licht sind drei Banden entlang dieses Azimuts zu beobachten.

Auch in DFT-Rechnungen ist das Quasibidentat mit einer Bildungsenergie von 1.69 kcal/mol favorisiert. Die  $\nu_{as}$  (OCO) sollte bei 1598  $\text{cm}^{-1}$  und die  $\nu_s$  (OCO) bei 1318  $\text{cm}^{-1}$  laut der DFT-Rechnungen im Spektrum zu sehen sein. Die Aufspaltung beträgt also  $\Delta = 280 \text{ cm}^{-1}$ . Der experimentelle Wert aus meinen IRRAS-Messungen liegt bei  $\Delta = 203 \text{ cm}^{-1}$  bzw. 197  $\text{cm}^{-1}$ , d. h. die Aufspaltung ist deutlich kleiner als die berechneten, liegt aber trotzdem noch im Bereich eines typischen zweizähligen Adsorbats (Kapitel 4.5). In den Berechnungen ist die Aufspaltung des Quasibidentats größer als die des Bidentats, welches nicht den in Kapitel 3.5 beschriebenen Trends entspricht. Hier tragen die Wechselwirkungen mit dem Proton auf der Oberfläche zur Veränderung der Aufspaltung bei.

Bei den Banden um 1573 und 1374  $\text{cm}^{-1}$  mit p-polarisiertem Licht entlang  $[1\bar{2}10]$ , sowie der Bande um 1570  $\text{cm}^{-1}$  mit s-polarisiertem Licht und um 1373  $\text{cm}^{-1}$  mit p-polarisiertem Licht, wenn der Strahl entlang [0001] einfällt, handelt es sich dann um die Signale einer Spezies entlang der  $[1\bar{2}10]$ -Richtung. Es ist kaum ein Unterschied in der Wellenzahl der symmetrischen Carboxylatschwingung vorhanden, da hier das Übergangsdipolmoment senkrecht zur Oberfläche orientiert ist. Auch die IRRAS-Messungen von  $\text{CO}_2$  auf ZnO ( $10\bar{1}0$ ) (Kapitel 5.5) zeigten, dass das Signal der symmetrischen Carboxylatschwingung sowohl auf dem Einkristall als auch auf Pulver schärfer als das Signal der asymmetrischen Carboxylatschwingung ist. Die Aufspaltung entspricht  $\Delta = 200 \text{ cm}^{-1}$ . Deshalb kann es sich um ein Bidentat (Struktur IV in Abbildung 74) handeln, das entlang  $[1\bar{2}10]$  orientiert ist (Tabelle 9).

Tabelle 9: Zuordnung der Carboxylatschwingungen in Abhängigkeit von der Einfallrichtung des Strahls, der Polarisation des Lichts und der Orientierung der Adsorbatspezies.

	asymmetrische Carboxylat- schwingung [cm <sup>-1</sup> ]		symmetrische Carboxylat- schwingung [cm <sup>-1</sup> ]	
	$p_{t,x}$	s	$p_{n,z}$	
<b>Bidentat</b> entlang [1 $\bar{2}10$ ]	1573		1374	Strahl entlang [1 $\bar{2}10$ ]
		1570	1373	Strahl entlang [0001]
<b>Quasi-Bidentat</b> entlang [0001]		1577	1374	Strahl entlang [1 $\bar{2}10$ ]
	1589		1373	Strahl entlang [0001]

Die Schwingungen um 1577 cm<sup>-1</sup> mit s-polarisiertem Licht und 1374 cm<sup>-1</sup> mit p-polarisiertem Licht, wenn das Licht entlang [1 $\bar{2}10$ ] einfällt und die Banden bei 1589 und 1373 cm<sup>-1</sup> mit p-polarisiertem Licht, wenn der Strahl entlang der [0001]-Richtung einfällt, können dann einer Spezies zugeordnet werden, die entlang der [0001]-Richtung mit der Hauptachse orientiert ist. Die Aufspaltung entspricht hier 203 bzw. 216 cm<sup>-1</sup> und ist damit mit der anderen Spezies vergleichbar. Dies könnte einem Quasi-Bidentat entlang der [0001]-Richtung entsprechen (Struktur V).

Geht man davon aus, dass nur diese zwei unterschiedliche Formiat-Spezies auf der Oberfläche vorhanden sind, so kann man schlussfolgern, dass auf Grund der Intensität der Banden mehr Formiat-Spezies entlang der [1 $\bar{2}10$ ]-Richtung als in [0001]-Richtung orientiert sind.

Auch die Vorzeichen der Banden mit p-polarisiertem Licht lassen sich mit dem Reflektivitätsdiagramm aus Abbildung 63 erklären. So ist die Bande der symmetrischen Carboxylatschwingung negativ, da ihr TDM senkrecht zur Oberfläche wie das  $p_{n,z}$ -polarisierte Licht orientiert ist. Die Bande der asymmetrischen Carboxylatschwingung ist hingegen mit p-polarisiertem Licht positiv, da hier das parallel TDM mit dem  $p_{t,x}$ -polarisiertem Licht wechselwirkt, oder negativ mit s-polarisiertem Licht entlang des anderen Azimuts.

Im Vergleich zu den FTIR-Messungen an den ZnO-Partikeln, wo Banden bei 1580 und 1383  $\text{cm}^{-1}$  der ZnO (10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche zugeordnet, sind diese Schwingungen auf dem Einkristall rotverschoben. Einen ähnlichen Trend konnte man auch bei der CO<sub>2</sub>-Adsorption auf ZnO (10 $\bar{1}$ 0) (Kapitel 5.5) beobachten. Im ZnO-Pulver ist eine Mischung der verschiedenen ZnO-Oberflächen vorhanden, die Banden könnten also nicht nur von der (10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche, sondern auch von lewissaureren Oberflächen stammen.

Ameisensäure adsorbiert auf der gemischt-terminierten Zinkoxid-Oberfläche als Formiat, da keine freie OH-Schwingung der Säure im Spektrum beobachtet wurde. Es konnten die asymmetrische und symmetrische Carboxylatschwingung mit einer Aufspaltung um 200  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet werden, welche so einer Bidentat- oder Quasi-Bidentat-Spezies zuzuordnen sind. Auch die DFT-Berechnungen belegen, dass die Bidentat-Struktur und das Quasi-Bidentat die stabilsten Geometrien auf der Oberfläche sind. Möglich wäre auch eine Chelat-Struktur entlang beider Azimute (Struktur II, Abbildung 74). Bis zum jetzigen Zeitpunkt konnte diese Struktur allerdings noch nicht in den Rechnungen stabilisiert werden. Da die Rechnungen noch anhalten, ist eine Chelat-Spezies noch nicht auszuschließen. Es konnten leider keine Oberflächenhydroxylschwingungen beobachtet werden, da diese erfahrungsgemäß eine um 1-2 Größenordnungen geringere Intensität als die Carboxylatschwingungen besitzen und unter diesen Bedingungen nicht detektierbar sind.

## 6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Doktorarbeit wurde die Adsorption verschiedener Adsorbate auf Titandioxid- und Zinkoxid-Einkristallobereflächen mit Infrarot-Reflektions-Absorptionsspektroskopie (IRRAS) im Ultrahochvakuum untersucht. Dabei konnten sowohl generelle Trends für die bevorzugten Adsorptionsplätze der Adsorbate bestimmt werden, als auch mit Hilfe von Reflektionsberechnungen das Vorzeichen von Schwingungsbanden vorhergesagt werden.

Mit dieser Arbeit wurden die ersten IRRAS-Studien an Zinkoxideinkristallen vorgestellt, bei denen in Abhängigkeit von Polarisation und Azimut gemessen wurde.

Durch Reflektivitätsberechnungen und der Annahme von unterschiedlichen Adsorptionsgeometrien des Tridentatcarbonats, welches laut Literatur bei der Adsorption von CO<sub>2</sub> auf der gemischt-terminierten Zinkoxidoberfläche entsteht, konnten azimut- und polarisationsabhängige Vorhersagen für die experimentell zu erwartenden IRRA Spektren gemacht werden. Die Bandenlage der asymmetrischen und symmetrischen Carboxylatschwingungen stimmt mit der von vergleichbaren Experimenten überein, also einem Tridentat. Durch den Vergleich der Berechnungen mit dem Experiment, bei dem das Anregungslicht entlang [0001] und  $[1\bar{2}10]$ -Richtung streifend einfiel und sowohl p- als auch s-polarisiertes Licht verwendet wurde, konnten ein Tridentat, das entlang der  $[1\bar{2}10]$ -Richtung orientiert ist und ein um 45° gekipptes Tridentat entlang [0001] ausgeschlossen werden. Das Vorzeichen der Banden, sowie deren Auftreten in Abhängigkeit von der Polarisation des Lichts und des Azimuts bestätigten, dass das Tridentat entlang der [0001]-Richtung orientiert vorliegt.

Mit den IRRAS-Messungen der CO-Adsorption auf ZnO ( $10\bar{1}0$ ) konnte gezeigt werden, dass Kohlenstoffmonoxid höchstwahrscheinlich verkippt in [0001]-Richtung auf der Oberfläche adsorbiert. Die CO-Streckschwingung ist in Abhängigkeit vom Azimut entweder nur mit p-polarisiertem Licht oder mit s- und p-polarisiertem Licht zu beobachten. Durch die Neigung des Kohlenstoffmonoxids auf der Oberfläche wechselwirkt das Übergangsdipolmoment mit  $p_{n,z}$ - und  $p_{t,x}$ -polarisiertem Licht (Strahl entlang [0001]), sowie mit  $p_{n,z}$ - und s-polarisiertem Licht, wenn der Strahl entlang der  $[1\bar{2}10]$ -Richtung einfällt. Wie auch bei anderen

Übergangsmetalloxiden ist die negative Bande der CO-Streckschwingung blau verschoben, welches im Wesentlichen auf dem Stark-Effekt beruht.

Am Beispiel der Systems Ameisensäure/ZnO ( $10\bar{1}0$ ) konnte gezeigt werden, dass ein auf den ersten Blick simples Modellsystem wesentlich komplexer sein kann als erwartet. Die IRRAS-Untersuchungen der auf ZnO ( $10\bar{1}0$ ) adsorbierten Ameisensäure zeigten, dass nicht nur eine Orientierung der Säure auf der Oberfläche vorliegt. Laut DFT-Rechnungen sind sowohl das Bidentat, als auch das Quasibidentat stabil. Das Auftreten der Carboxylatschwingungen in Abhängigkeit von Polarisation und Azimut erlaubten es, die auftretenden Banden einem Bidentat, das entlang der  $[1\bar{2}10]$ -Richtung und einem Quasibidentat, das entlang der  $[0001]$ -Richtung orientiert ist zuzuordnen.

Die IRRAS-Untersuchungen der Adsorption der Terephthalsäure auf Rutil  $\text{TiO}_2$  (110) zeigten, dass die Säure einfach protoniert als Bidentat auf der Oberfläche adsorbiert. Die der Oberfläche abgewandte Säuregruppe liegt dabei immer noch protoniert vor, die untere Säuregruppe ist als Carboxylat an die Oberfläche gebunden. Erstere Säuregruppe kann dann in der Multilage zur Verknüpfung der Säuremoleküle dienen. Die Messungen der Benzoesäure auf r- $\text{TiO}_2$  (110) unterstützten diese Ergebnisse, da auch diese senkrecht über eine Carboxylatgruppe als Bidentat an die Oberfläche gebunden ist.

Mit der neuen UHV-IR/XPS-Anlage THEO gelang es sogar Proben einer Größe von  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  IR-spektroskopisch zu untersuchen. Dafür wurde die Probenposition optimiert und der Strahl sehr genau fokussiert. Metalloxidische Einkristalloberflächen wurden bereits mit HREELS untersucht, jedoch ist es auf Grund der schlechteren Auflösung nicht möglich zwischen mehreren Spezies eindeutig zu unterscheiden. Die bessere Auflösung der IRRAS-Messungen sowie die Verwendung von polarisiertem Licht, können unterschiedliche Spezies und auch deren Orientierung auf der Oberfläche bestimmen. Mit dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass UHV-IRRAS eine wichtige Ergänzung zu den bereits routinemäßig verwendeten Methoden, wie etwa STM und XPS, zur Untersuchung von Molekülen auf Oxidoberflächen ist.

Nachdem die Adsorptionsgeometrie der hier untersuchten Säuren auf r- $\text{TiO}_2$  (110) und ZnO ( $10\bar{1}0$ ) aufgeklärt ist, könnten weitere IRRAS- und PES-Untersuchungen mit der Verwendung von UV-Strahlung Aufschluss über den Einfluss dieser auf die

Reaktion an der Grenzfläche zwischen Farbstoffmolekül und Oxidoberfläche im Hinblick auf die Grätzelzelle geben.

Durch Interpretation der Spektren der CO- sowie CO<sub>2</sub>-Adsorption auf ZnO (10 $\bar{1}$ 0) ist der Grundstein gelegt, um die direkte Adsorption von Synthesegas im UHV mit der Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie zu untersuchen. Durch den Einfluss des reduzierenden Wasserstoffs könnten hier noch spannende Veränderungen zu beobachten sein. In Zukunft könnte z. B. die Koadsorption von Lewis-Säuren- oder Basen in katalytischen Prozessen gezielt eingesetzt werden, um diese zu optimieren. Der Vergleich der CO- und CO<sub>2</sub>-Adsorption auf Zinkoxidoberflächen könnte beispielsweise zum Design von leistungsstärkeren Katalysatoren für die Methanolsynthese beitragen.

## 7 Abkürzungsverzeichnis

(alphabetisch sortiert)

AES	Augerelektronenspektroskopie
AFM	Rasterkraftmikroskop(ie) ( <i>atomic force microscopy</i> )
a-TiO <sub>2</sub>	Anatas-Titandioxid
BA	Benzoessäure
BESSY II	Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m.b.H.
CCD	Matrix lichtempfindlicher Fotodioden ( <i>charge-coupled device</i> )
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DRIFTS	diffuse Reflektions-Fouriertransformations-infrarotspektroskopie ( <i>reflectance infrared fourier transform spectroscopy</i> )
DSSC,DSC	Farbstoffsolarzelle ( <i>dye sensitized solar cell</i> )
DTGS	deutერიertes Triglycinsulfat
EB	Elektronenstoß ( <i>electron beam</i> )
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie ( <i>electron energy loss spectroscopy</i> )
ELEED	Elastisches LEED
FIR	Ferninfrarot

## Abkürzungsverzeichnis

---

FT	Fourier-Transform
FTIRS	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
FTO	elektrisch leitfähiges Fluor-dotiertes SnO <sub>2</sub>
HAS	Helium-Atom Streuung
HCOOH	Ameisensäure (Methansäure)
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital ( <i>highest occupied molecular orbital</i> )
HP-STM	Hochdruck-STM ( <i>high pressure STM</i> )
HREELS	Hochauflösendes Elektronenenergieverlustspektroskopie ( <i>high resolution electron energy loss spectroscopy</i> )
InSb	Indium-Antimonit
ip	in der Ebene ( <i>in plane</i> )
IR	Infrarot
IRRAS	Infrarotreflektionsabsorptionsspektroskopie
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LEED	Beugung niederenergetische Elektronen ( <i>low energy electron diffraction</i> )
LL	Schleuse ( <i>load lock</i> )
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital ( <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> )
MCP	Mikrokanalplatten ( <i>micro channel plates</i> )
MCT	<i>mercury-cadmium-telluride</i>
MIR	Mittelinfrarot

## Abkürzungsverzeichnis

---

NAP-XPS	XPS bei fast Raumdruck ( <i>Near-Ambient Pressure XPS</i> )
NEXAFS	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie
NIR	Nahinfrarot
OH	Hydroxyl
oop	aus der Ebene ( <i>out of plane</i> )
PES	Photoelektronenspektroskopie
RAIRS	Reflektionsabsorptionsspektroskopie
r-TiO <sub>2</sub>	Rutil-Titandioxid
SAM	selbstanordnende Monolagen
SI	Internationale Einheitensystem (von franz. <i>Système international d'unités</i> )
SMSI	Starke Metall-Träger Wechselwirkung ( <i>Strong metal support interaction</i> )
SOMO	Halb besetztes Molekülorbital ( <i>semi occupied molecular orbital</i> )
STM	Rastertunnelmikroskop(ie) ( <i>scanning tunneling microscopy</i> )
TCO	transparentes leitendes Oxid ( <i>transparent conducting oxide</i> )
TDM	Übergangsdipolmoment ( <i>transition dipole moment</i> )
TDS	Thermische Desorptionsspektroskopie
TPA	Terephthalsäure
UHV	Ultrahochvakuum

## Abkürzungsverzeichnis

---

UPS	UV-Photoelektronenspektroskopie
UV	Ultraviolett
Vis	Sichtbares Licht ( <i>visible</i> )
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie ( <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> )
XRF	Röntgenfluoreszenz ( <i>X-ray fluorescence</i> )
ZnO	Zinkoxid
$\nu_{as}$	asymmetrische Streckschwingung
$\nu_s$	symmetrische Streckschwingung

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] H. J. Freund, H. Kuhlenbeck, V. Staemmler, *Oxide surfaces*, Reports on Progress in Physics **1996**, 59, (3), 283-347.
- [2] U. Diebold, S. C. Li, M. Schmid, *Oxide Surface Science*, Annual Review of Physical Chemistry, Vol 61 **2010**, 61, 129-148.
- [3] N. Nilius, *Properties of oxide thin films and their adsorption behavior studied by scanning tunneling microscopy and conductance spectroscopy*, Surface Science Reports **2009**, 64, (12), 595-659.
- [4] J. B. Hansen, P. E. Højlund Nielsen, *Methanol Synthesis*, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**.
- [5] M. Grätzel, *Photoelectrochemical cells*, Nature **2001**, 414, (6861), 338-344.
- [6] M. Grätzel, *Dye-sensitized solar cells*, J Photoch Photobio C **2003**, 4, (2), 145-153.
- [7] U. Diebold, *The surface science of titanium dioxide*, Surface Science Reports **2003**, 48, (5-8), 53-229.
- [8] M. C. Xu, H. Noei, K. Fink, M. Muhler, Y. M. Wang, C. Wöll, *The Surface Science Approach for Understanding Reactions on Oxide Powders: The Importance of IR Spectroscopy*, Angew Chem Int Edit **2012**, 51, (19), 4731-4734.
- [9] G. Ertl, *Reactions at Surfaces: From Atoms to Complexity (Nobel Lecture)*, Angewandte Chemie International Edition **2008**, 47, (19), 3524-3535.
- [10] Y. Wang, A. Glenz, M. Muhler, C. Wöll, *A new dual-purpose ultrahigh vacuum infrared spectroscopy apparatus optimized for grazing-incidence reflection as well as for transmission geometries*, Review of Scientific Instruments **2009**, 80, (11), 113108-113106.
- [11] G. A. Kimmel, M. Baer, N. G. Petrik, J. VandeVondele, R. Rousseau, C. J. Mundy, *Polarization- and Azimuth-Resolved Infrared Spectroscopy of Water on TiO<sub>2</sub>(110): Anisotropy and the Hydrogen-Bonding Network*, The Journal of Physical Chemistry Letters **2012**, 3, (6), 778-784.
- [12] M. C. Xu, H. Noei, M. Buchholz, M. Muhler, C. Wöll, Y. M. Wang, *Dissociation of formic acid on anatase TiO<sub>2</sub>(101) probed by vibrational spectroscopy*, Catalysis Today **2012**, 182, (1), 12-15.
- [13] G. Rupprechter, *A surface science approach to ambient pressure catalytic reactions*, Catalysis Today **2007**, 126, (1-2), 3-17.
- [14] L. R. Fiegand, *Ultrahigh Vacuum Studies of the Reaction Mechanisms of Ozone with Saturated and Unsaturated Self-Assembled Monolayers*, Dissertation, Virginia Polytechnic Institute (Blacksburg, Virginia, USA), **2008**.
- [15] J. Kattner, H. Hoffmann, *External reflection spectroscopy of thin films on dielectric substrates*, in *Handbook of vibrational spectroscopy Vol. 1* (Eds.: J. M. Chalmers, P. R. Griffiths), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, **2002**.
- [16] F. M. Hoffmann, *Infrared reflection-absorption spectroscopy of adsorbed molecules*, Surface Science Reports **1983**, 3, (2-3), 107-192.
- [17] W. G. Golden, *Fourier transform infrared reflection-absorption spectroscopy*, in *Fourier transform infrared spectroscopy: Applications to chemical systems, Vol. 4* (Eds.: J. R. Ferraro, L. J. Basile), Academic Press, Orlando, FL, USA, **1984**, p. 315.
- [18] M. E. Pemble, P. Gardner, *Vibrational Spectroscopy from Surfaces*, in *Surface Analysis – The Principal Techniques*, John Wiley & Sons, Ltd, **2009**, pp. 333-390.
- [19] H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie : eine Einführung*, 4., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl. ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [20] R. Arnold, [www.ir-spektroskopie.de](http://www.ir-spektroskopie.de), **1999**, eingesehen am 08.06.2012.

- [21] R. Arnold, *Struktur und Ordnung selbstordnender Monolagen aliphatischer und aromatischer Thiole auf Goldoberflächen*, Dissertation, Ruhr - Universität (Bochum), **2001**.
- [22] L. Bergmann, H. Niedrig, C. Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik Bd3 Optik*, 10. ed., Walter de Gruyter, Berlin, **2004**.
- [23] P. R. Griffiths, J. A. de Haseth, *Introduction to Vibrational Spectroscopy*, in *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, John Wiley & Sons, Inc., **2006**, pp. 1-18.
- [24] P. R. Griffiths, J. A. de Haseth, *Two-Beam Interferometers*, in *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, John Wiley & Sons, Inc., **2006**, pp. 97-142.
- [25] P. R. Griffiths, J. A. de Haseth, *Other Components of FT-IR Spectrometers*, in *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, John Wiley & Sons, Inc., **2006**, pp. 143-160.
- [26] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **1996**.
- [27] W. Herschel, *Experiments on the Refrangibility of the Invisible Rays of the Sun.*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London **1800**, 90, 284-292.
- [28] S. A. Francis, A. H. Ellison, *Infrared Spectra of Monolayers on Metal Mirrors*, Journal of the Optical Society of America **1959**, 49, (2), 131-137.
- [29] R. G. Greenler, *Infrared Study of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces by Reflection Techniques*, The Journal of Chemical Physics **1966**, 44, (1), 310-315.
- [30] J. C. Vickerman, I. Gilmore, *Surface Analysis: The Principal Techniques*, Wiley, Chichester, **2011**.
- [31] R. G. Greenler, D. R. Snider, D. Witt, R. S. Sorbello, *The metal-surface selection rule for infrared spectra of molecules adsorbed on small metal particles*, Surface Science **1982**, 118, (3), 415-428.
- [32] P. Bouguer, *Essai d'optique sur la gradation de la lumière*, Claude Jombert, Paris, **1729**.
- [33] J. H. Lambert, *Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae*, Eberhard Klett, Augsburg, **1760**.
- [34] A. Beer, *Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten*, Ann. Phys. Chem **1852**, 86, (2), 78-90.
- [35] D. Brewster, *On the laws which regulate the polarisation of light by reflexion from transparent bodies*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London **1815**, 105, 125-159.
- [36] J. B. J. Fourier, *Théorie analytique de la chaleur*, Chez Firmin Didot, père et fils, **1822**.
- [37] J. Connes, P. Connes, *Near-infrared planetary spectra by Fourier spectroscopy. I. Instruments and results*, JOSA **1966**, 56, (7), 896-910.
- [38] P. Jacquinet, *New developments in interference spectroscopy*, Reports on Progress in Physics **1960**, 23, (1), 267.
- [39] P. Jacquinet, *Caractères communs aux nouvelles méthodes de spectroscopie interférentielle; facteur de mérite*, J. Phys. Radium **1958**, 19, (3), 223-229.
- [40] P. Jacquinet, *The luminosity of spectrometers with prisms, gratings, or Fabry-Perot etalons*, JOSA **1954**, 44, (10), 761-765.
- [41] P. Fellgett, *I.—les principes généraux des méthodes nouvelles en spectroscopie interférentielle-A propos de la théorie du spectromètre interférentiel multiplex*, J. Phys. Radium **1958**, 19, (3), 187-191.
- [42] P. Fellgett, *Conclusions on multiplex methods*, Le Journal de Physique Colloques **1967**, 28, (C2), 165-171.
- [43] A. A. Michelson, *XXXVIII. On the application of interference-methods to spectroscopic measurements.—I*, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science **1891**, 31, (191), 338-346.
- [44] Bruker Optics, *FTIR- Tutorial, Opus 6.0*, **2009**.

- [45] W. N. Hansen, *Electric Fields Produced by the Propagation of Plane Coherent Electromagnetic Radiation in a Stratified Medium*, J. Opt. Soc. Am. **1968**, 58, (3), 380-388.
- [46] W. N. Hansen, *Reflection spectroscopy of adsorbed layers*, Symposia of the Faraday Society **1970**, 4, 27-35.
- [47] J. Mielczarski, R. Yoon, *Fourier transform infrared external reflection study of molecular orientation in spontaneously adsorbed layers on low-absorption substrates*, The Journal of Physical Chemistry **1989**, 93, (5), 2034-2038.
- [48] J. F. Watts, J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, Wiley, **2003**.
- [49] J. M. Hollas, *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, **1995**.
- [50] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Vieweg+Teubner Verlag, Stuttgart, **1994**.
- [51] K. Siegbahn, *ESCA Applied to free molecules*, North Holland, Amsterdam, **1969**.
- [52] P. Auger, *Sur l'effet photoélectrique composé*, Journal de Physique et le Radium **1925**, 6, (6).
- [53] F. H. Ribeiro, G. A. Somorjai, G. Wedler, B. C. Gates, C. T. Campbell, C. Xu, D. W. Goodman, A. Zecchina, D. Scarano, S. Bordiga, A. Cimino, F. S. Stone, Y. Iwasawa, M. A. Barteau, J. M. Vohs, J. P. Vigneron, *Model Systems*, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2008**, pp. 771-908.
- [54] H. Hertz, *Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung*, Annalen der Physik **1887**, 267, (8), 983-1000.
- [55] A. Einstein, *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*, Annalen der Physik **1905**, 322, (6), 132-148.
- [56] G. Ertl, J. Küppers, *Low energy electrons and surface chemistry*, 2. Auflage ed., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1985**.
- [57] M. Kreier, *Schnitt durch ein Elektronenspektrometer*, scienta3.pov, <http://people.physik.hu-berlin.de/~kreier/de/diplom.html>, Berlin, **2008**.
- [58] [http://en.wikipedia.org/wiki/Photoemission\\_spectroscopy](http://en.wikipedia.org/wiki/Photoemission_spectroscopy), eingesehen am 20.06.2013.
- [59] G. Held, *Low-Energy Electron Diffraction (LEED)*, in *Surface and Thin Film Analysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2011**, pp. 93-109.
- [60] K. Wandelt, M. Sokolowski, H. Baltruschat, P. Vöhringer, U. Kubitscheck, *Moderne Methoden der Physikalischen Chemie*, Vorlesung **WS 07/08**.
- [61] C. Davisson, L. H. Germer, *Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel*, Physical Review **1927**, 30, (6), 705-740.
- [62] L. Broglie, *The Nobel Prize in Physics 1929*, nobelprize.org, **1929**.
- [63] W. L. Bragg, in *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Vol. 17*, **1913**, pp. 43-57.
- [64] P. P. Ewald, *Zur Theorie der Interferenzen der Röntgenstrahlen in Kristallen*, Physik Z. **1913**, 14, 465-472.
- [65] [http://wwwex.physik.uni-ulm.de/lehre/physikalischeelektronik/phys\\_elektr/node285.html](http://wwwex.physik.uni-ulm.de/lehre/physikalischeelektronik/phys_elektr/node285.html), eingesehen am 20.06.2013.
- [66] F. Sojka, M. Meissner, C. Zwick, R. Forker, T. Fritz, *Determination and correction of distortions and systematic errors in low-energy electron diffraction*, Review of Scientific Instruments **2013**, 84, (1), 015111.
- [67] M. Kazempoor, *Strukturuntersuchung organischer Moleküle auf Au(111) - Oberflächen*, Dissertation, Technische Hochschule (Aachen), **2009**.
- [68] K. Hermann, M. A. Van Hove, *Leedpat 3.0*, <http://www.fhi-berlin.mpg.de/KHsoftware/LEEDpat/>, **2013**.

- [69] H. J. Freund, H. Kuhlenbeck, J. Libuda, G. Rupprechter, M. Bäumer, H. Hamann, *Bridging the pressure and materials gaps between catalysis and surface science: clean and modified oxide surfaces*, Topics in Catalysis **2001**, 15, (2-4), 201-209.
- [70] H. Knözinger, *Surface science - Catalysis on oxide surfaces*, Science **2000**, 287, (5457), 1407-1409.
- [71] J. Ryczkowski, *IR spectroscopy in catalysis*, Catalysis Today **2001**, 68, (4), 263-381.
- [72] M. T. Green, *Application of Badger's rule to heme and non-heme iron-oxygen bonds: An examination of ferryl protonation states*, Journal of the American Chemical Society **2006**, 128, (6), 1902-1906.
- [73] M. Salmeron, R. Schlögl, *Ambient pressure photoelectron spectroscopy: A new tool for surface science and nanotechnology*, Surface Science Reports **2008**, 63, (4), 169-199.
- [74] P. A. Cox, *Transition metal oxides*, Clarendon Press, Oxford, **1992**.
- [75] G. W. Huber, A. Corma, *Synergies between Bio- and Oil Refineries for the Production of Fuels from Biomass*, Angewandte Chemie International Edition **2007**, 46, (38), 7184-7201.
- [76] S. Chrétien, H. Metiu, *Density functional study of the interaction between small Au clusters, Au<sub>n</sub> (n = 1-7) and the rutile TiO<sub>2</sub> surface. I. Adsorption on the stoichiometric surface*, The Journal of Chemical Physics **2007**, 127, (8), 084704-084709.
- [77] S. Chrétien, H. Metiu, *Enhanced adsorption energy of Au<sub>1</sub> and O<sub>2</sub> on the stoichiometric TiO<sub>2</sub>(110) surface by coadsorption with other molecules*, The Journal of Chemical Physics **2008**, 128, (4), 044714-044713.
- [78] M. V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, J. Sauer, *Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges*, Surface Science Reports **2007**, 62, (6), 219-270.
- [79] U. Diebold, J. Lehman, T. Mahmoud, M. Kuhn, G. Leonardelli, W. Hebenstreit, M. Schmid, P. Varga, *Intrinsic defects on a TiO<sub>2</sub>(110)(1x1) surface and their reaction with oxygen: a scanning tunneling microscopy study*, Surface Science **1998**, 411, (1-2), 137-153.
- [80] C. Janiak, H. J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie, 4. Auflage*, De Gruyter, Berlin, **2012**.
- [81] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Anorganische Chemie*, 102. Auflage ed., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [82] E. Riedel, R. Alsfasser, C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne anorganische Chemie*, 3. Auflage ed., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [83] B. O'Regan, M. Grätzel, *A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Films*, Nature **1991**, 353, (6346), 737-740.
- [84] D. Wöhrle, O. R. Hild, *Organic Solar Cells*, Chemie in Unserer Zeit **2010**, 44, (3), 174-189.
- [85] J. A. Anta, E. Guillén, R. Tena-Zaera, *ZnO-Based Dye Sensitized Solar Cells*, The Journal of Physical Chemistry C **2012**, dx.doi.org/10.1021/jp3010025.
- [86] B. E. Hardin, H. J. Snaith, M. D. McGehee, *The renaissance of dye-sensitized solar cells*, Nature Photonics **2012**, 6, (3), 162-169.
- [87] G. N. Lewis, *Acids and bases*, Journal of the Franklin Institute **1938**, 226, (3), 293-313.
- [88] H. Metiu, S. Chrétien, Z. Hu, B. Li, X. Sun, *Chemistry of Lewis Acid-Base Pairs on Oxide Surfaces*, The Journal of Physical Chemistry C **2012**, 116, (19), 10439-10450.
- [89] L.-M. Liu, P. Crawford, P. Hu, *The interaction between adsorbed OH and O<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> surfaces*, Progress in Surface Science **2009**, 84, (5-6), 155-176.
- [90] C. Lun Pang, R. Lindsay, G. Thornton, *Chemical reactions on rutile TiO<sub>2</sub>(110)*, Chemical Society Reviews **2008**, 37, (10), 2328-2353.

- [91] J. Haubrich, E. Kaxiras, C. M. Friend, *The Role of Surface and Subsurface Point Defects for Chemical Model Studies on TiO<sub>2</sub>: A First-Principles Theoretical Study of Formaldehyde Bonding on Rutile TiO<sub>2</sub>(110)*, Chemistry – A European Journal **2011**, 17, (16), 4496-4506.
- [92] S. Wendt, P. T. Sprunger, E. Lira, G. K. H. Madsen, Z. S. Li, J. O. Hansen, J. Matthiesen, A. Blekinge-Rasmussen, E. Laegsgaard, B. Hammer, F. Besenbacher, *The role of interstitial sites in the Ti3d defect state in the band gap of Titania*, Science **2008**, 320, (5884), 1755.
- [93] S. Chrétien, H. Metiu, *Electronic Structure of Partially Reduced Rutile TiO<sub>2</sub>(110) Surface: Where Are the Unpaired Electrons Located?*, The Journal of Physical Chemistry C **2011**, 115, (11), 4696-4705.
- [94] N. A. Deskins, R. Rousseau, M. Dupuis, *Defining the Role of Excess Electrons in the Surface Chemistry of TiO<sub>2</sub>*, The Journal of Physical Chemistry C **2010**, 114, (13), 5891-5897.
- [95] U. Kirner, K. D. Schierbaum, W. Göpel, B. Leibold, N. Nicoloso, W. Weppner, D. Fischer, W. F. Chu, *Low and high temperature TiO<sub>2</sub> oxygen sensors*, Sensors and Actuators B: Chemical **1990**, 1, (1-6), 103-107.
- [96] L. G. Phillips, D. M. Barbano, *The Influence of Fat Substitutes Based on Protein and Titanium Dioxide on the Sensory Properties of Lowfat Milks*, Journal of Dairy Science **1997**, 80, (11), 2726-2731.
- [97] J. Hewitt, *Cosmet. Toiletries* **1999**, 114.
- [98] H. Selhofer, *Titanium oxides for optical-interference coatings*, Vacuum Thin Film **1999**, 2, 15-19.
- [99] www.surface-contacts.com, eingesehen am 18.10.2012.
- [100] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, *Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*, Chemical Reviews **1995**, 95, (3), 735-758.
- [101] A. Fujishima, K. Honda, *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*, Nature **1972**, 238, (5358), 37-38.
- [102] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena*, Surface Science Reports **2008**, 63, (12), 515-582.
- [103] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 5. Auflage ed., B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, **2008**.
- [104] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, *Rutile - Normal Probability Plot Analysis and Accurate Measurement of Crystal Structure*, Journal of Chemical Physics **1971**, 55, (7), 3206-3211.
- [105] M. Li, W. Hebenstreit, U. Diebold, A. M. Tyryshkin, M. K. Bowman, G. G. Dunham, M. A. Henderson, *The Influence of the Bulk Reduction State on the Surface Structure and Morphology of Rutile TiO<sub>2</sub>(110) Single Crystals*, The Journal of Physical Chemistry B **2000**, 104, (20), 4944-4950.
- [106] G. H. Enevoldsen, H. P. Pinto, A. S. Foster, M. C. R. Jensen, A. Kühnle, M. Reichling, W. A. Hofer, J. V. Lauritsen, F. Besenbacher, *Detailed scanning probe microscopy tip models determined from simultaneous atom-resolved AFM and STM studies of the TiO<sub>2</sub>(110) surface*, Physical Review B **2008**, 78, (4).
- [107] H. Onishi, Y. Iwasawa, *Stm-Imaging of Formate Intermediates Adsorbed on a TiO<sub>2</sub>(110) Surface*, Chemical Physics Letters **1994**, 226, (1-2), 111-114.
- [108] T. Minato, Y. Sainoo, Y. Kim, H. S. Kato, K. Aika, M. Kawai, J. Zhao, H. Petek, T. Huang, W. He, B. Wang, Z. Wang, Y. Zhao, J. L. Yang, J. G. Hou, *The electronic structure of oxygen atom vacancy and hydroxyl impurity defects on titanium dioxide (110) surface*, Journal of Chemical Physics **2009**, 130, (12).
- [109] Z. Zhang, Y. Du, N. G. Petrik, G. A. Kimmel, I. Lyubinetsky, Z. Dohnalek, *Water as a Catalyst: Imaging Reactions of O<sub>2</sub> with Partially and Fully Hydroxylated TiO<sub>2</sub>(110) Surfaces*, Journal of Physical Chemistry C **2009**, 113, (5), 1908-1916.

- [110] W. Göpel, J. A. Anderson, D. Frankel, M. Jaehnig, K. Phillips, J. A. Schäfer, G. Rocker, *Surface defects of TiO<sub>2</sub>(110): A combined XPS, XAES AND ELS study*, Surface Science **1984**, 139, (2-3), 333-346.
- [111] J. T. Mayer, U. Diebold, T. E. Madey, E. Garfunkel, *Titanium and reduced titania overlayers on titanium dioxide(110)*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **1995**, 73, (1), 1-11.
- [112] C. F. Klingshirn, *Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications*, Springer, Heidelberg, **2010**.
- [113] H. Morkoc, Ü. Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*, Wiley, **2008**.
- [114] C. Jagadish, S. J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films And Nanostructures: Processing, Properties And Applications*, Elsevier Science & Technology Books, **2006**.
- [115] Y. R. Ryu, S. Zhu, J. D. Budai, H. R. Chandrasekhar, P. F. Miceli, H. W. White, *Optical and structural properties of ZnO films deposited on GaAs by pulsed laser deposition*, Journal of Applied Physics **2000**, 88, (1), 201-204.
- [116] C. Wöll, *The chemistry and physics of zinc oxide surfaces*, Progress in Surface Science **2007**, 82, (2-3), 55-120.
- [117] L. Schmidt-Mende, J. L. MacManus-Driscoll, *ZnO-nanostructures, defects, and devices*, Materials Today **2007**, 10, (5), 40-48.
- [118] M. Yang, D. Wang, L. Peng, Q. Zhao, Y. Lin, X. Wei, *Surface photocurrent gas sensor with properties dependent on Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>-sensitized ZnO nanoparticles*, Sensors and Actuators B: Chemical **2006**, 117, (1), 80-85.
- [119] G. T. Du, W. F. Liu, J. M. Bian, L. Z. Hu, H. W. Liang, X. S. Wang, A. M. Liu, T. P. Yang, *Room temperature defect related electroluminescence from ZnO homojunctions grown by ultrasonic spray pyrolysis*, Applied Physics Letters **2006**, 89, (5), 052113-052113.
- [120] <http://www.methanol.org/Methanol-Basics/The-Methanol-Industry.aspx>, **2011**, eingesehen am 20.06.2013.
- [121] U. Rössler, D. Strauch, in *Landolt-Börnstein III/41B Revised and updated edition of Vols. III/17 and 22* (Ed.: U. Rössler), Springer, Heidelberg, **1999**.
- [122] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoc, *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, Journal of Applied Physics **2005**, 98, (4).
- [123] M. D. McCluskey, S. J. Jokela, *Defects in ZnO*, Journal of Applied Physics **2009**, 106, (7).
- [124] A. Wander, N. M. Harrison, *An ab initio study of ZnO(10-10)*, Surface Science **2000**, 457, (1-2), L342-L346.
- [125] O. Dulub, L. A. Boatner, U. Diebold, *STM study of the geometric and electronic structure of ZnO(0001)-Zn, (000-1)-O, (10-10), and (11-20) surfaces*, Surface Science **2002**, 519, (3), 201-217.
- [126] F. Traeger, *Helium Atom Scattering from Oxide Surfaces*, ChemPhysChem **2006**, 7, (5), 1006-1013.
- [127] K. Kotsis, D. Stodt, V. Staemmler, R. Kovacik, B. Meyer, F. Traeger, D. Langenberg, T. Strunskus, M. Kunat, C. Wöll, *CO<sub>2</sub> Adlayers on the Mixed Terminated ZnO(10-10) Surface Studied by He Atom Scattering, Photoelectron Spectroscopy and Ab Initio Electronic Structure Calculations*, Zeitschrift für Physikalische Chemie **2008**, 222, (5-6), 891-915.
- [128] C. B. Duke, A. R. Lubinsky, S. C. Chang, B. W. Lee, P. Mark, *Low-energy-electron-diffraction analysis of the atomic geometry of ZnO (10-10)*, Physical Review B **1977**, 15, (10), 4865-4873.

- [129] X. L. Yin, A. Birkner, K. Hanel, T. Löber, U. Köhler, C. Wöll, *Adsorption of atomic hydrogen on ZnO(10-10): STM study*, Physical Chemistry Chemical Physics **2006**, *8*, (13), 1477-1481.
- [130] W. Göpel, R. S. Bauer, G. Hansson, *Ultraviolet Photoemission-Studies of Chemisorption and Point-Defect Formation on ZnO Non-Polar Surfaces*, Surface Science **1980**, *99*, (1), 138-156.
- [131] A. Wander, N. M. Harrison, *The structure of higher defective ZnO (1 0 -1 0)*, Surface Science **2003**, *529*, (3), L281-L284.
- [132] L. Mino, G. Spoto, S. Bordiga, A. Zecchina, *Rutile Surface Properties Beyond the Single Crystal Approach: New Insights from the Experimental Investigation of Different Polycrystalline Samples and Periodic DFT Calculations*, The Journal of Physical Chemistry C **2013**, *117*, (21), 11186-11196.
- [133] H. Noei, C. Wöll, M. Muhler, Y. M. Wang, *The interaction of carbon monoxide with clean and surface-modified zinc oxide nanoparticles: A UHV-FTIRS study*, Appl Catal a-Gen **2011**, *391*, (1-2), 31-35.
- [134] H. Noei, C. Wöll, M. Muhler, Y. Wang, *Activation of Carbon Dioxide on ZnO Nanoparticles Studied by Vibrational Spectroscopy*, The Journal of Physical Chemistry C **2011**, *115*, (4), 908-914.
- [135] H. Noei, H. Qiu, Y. Wang, M. Muhler, C. Wöll, *Hydrogen Loading of Oxide Powder Particles: A Transmission IR Study for the Case of Zinc Oxide*, ChemPhysChem **2010**, *11*, (17), 3604-3607.
- [136] L. H. Little, *Infrared spectra of adsorbed species*, Academic Press, London, New York, **1966**.
- [137] N. G. Petrik, G. A. Kimmel, *Adsorption Geometry of CO versus Coverage on TiO<sub>2</sub>(110) from s- and p-Polarized Infrared Spectroscopy*, The Journal of Physical Chemistry Letters **2012**, *3*, (23), 3425-3430.
- [138] G. Blyholder, *Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide*, The Journal of Physical Chemistry **1964**, *68*, (10), 2772-2777.
- [139] L. Mino, A. M. Ferrari, V. Lacivita, G. Spoto, S. Bordiga, A. Zecchina, *CO Adsorption on Anatase Nanocrystals: A Combined Experimental and Periodic DFT Study*, The Journal of Physical Chemistry C **2011**, *115*, (15), 7694-7700.
- [140] G. Pacchioni, G. Cogliandro, P. S. Bagus, *Characterization of oxide surfaces by infrared spectroscopy of adsorbed carbon monoxide: a theoretical investigation of the frequency shift of CO on MgO and NiO*, Surface Science **1991**, *255*, (3), 344-354.
- [141] A. A. Davydov, *Infrared spectroscopy of adsorbed species on the surface of transition metal oxides*, Wiley, Chichester, **1984**.
- [142] G. Spoto, E. Gribov, A. Damin, G. Ricchiardi, A. Zecchina, *The IR spectra of Mg<sub>5c</sub><sup>2+</sup>(CO) complexes on the (001) surfaces of polycrystalline and single crystal MgO*, Surface Science **2003**, *540*, (2-3), L605-L610.
- [143] L. Mino, G. Spoto, S. Bordiga, A. Zecchina, *Particles Morphology and Surface Properties As Investigated by HRTEM, FTIR, and Periodic DFT Calculations: From Pyrogenic TiO<sub>2</sub> (P25) to Nanoanatase*, The Journal of Physical Chemistry C **2012**, *116*, (32), 17008-17018.
- [144] K. Hadjiivanov, J. Lamotte, J.-C. Lavalley, *FTIR Study of Low-Temperature CO Adsorption on Pure and Ammonia-Precovered TiO<sub>2</sub> (Anatase)*, Langmuir **1997**, *13*, (13), 3374-3381.
- [145] R. Disselkamp, H.-C. Chang, G. E. Ewing, *Infrared spectroscopy of CO on NaCl(100) IV. Bandshape analysis*, Surface Science **1990**, *240*, (1-3), 193-210.
- [146] D. Scarano, G. Spoto, S. Bordiga, A. Zecchina, C. Lamberti, *Lateral Interactions in CO Adlayers on Prismatic ZnO Faces - a FTIR and HRTEM Study*, Surface Science **1992**, *276*, (1-3), 281-298.

- [147] A. Zecchina, D. Scarano, S. Bordiga, G. Ricchiardi, G. Spoto, F. Geobaldo, *IR studies of CO and NO adsorbed on well characterized oxide single microcrystals*, Catalysis Today **1996**, 27, (3-4), 403-435.
- [148] G. Spoto, C. Morterra, L. Marchese, L. Orto, A. Zecchina, *The morphology of TiO<sub>2</sub> microcrystals and their adsorptive properties towards CO: a HRTEM and FTIR study*, Vacuum **1990**, 41, (1-3), 37-39.
- [149] C. Deiana, M. Minella, G. Tabacchi, V. Maurino, E. Fois, G. Martra, *Shape-controlled TiO<sub>2</sub> nanoparticles and TiO<sub>2</sub> P25 interacting with CO and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> molecular probes: a synergic approach for surface structure recognition and physico-chemical understanding*, Physical Chemistry Chemical Physics **2013**, 15, (1), 307-315.
- [150] H. Ibach, *Physics of surfaces and interfaces*, Springer, **2006**.
- [151] G. Busca, V. Lorenzelli, *Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces*, Materials Chemistry **1982**, 7, (1), 89-126.
- [152] H. J. Freund, M. W. Roberts, *Surface chemistry of carbon dioxide*, Surface Science Reports **1996**, 25, (8), 225-273.
- [153] G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Relationships between the Carbon-Oxygen Stretching Frequencies of Carboxylate Complexes and the Type of Carboxylate Coordination*, Coordin Chem Rev **1980**, 33, (3), 227-250.
- [154] K. Nakamoto, *Applications in Coordination Chemistry*, in *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., **2008**, pp. 1-273.
- [155] M. C. Xu, Y. K. Gao, Y. M. Wang, C. Wöll, *Monitoring electronic structure changes of TiO<sub>2</sub>(110) via sign reversal of adsorbate vibrational bands*, Physical Chemistry Chemical Physics **2010**, 12, (15), 3649-3652.
- [156] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*, Elsevier Science Limited, **1980**.
- [157] R. C. Weast, *CRC handbook of chemistry and physics*, 62nd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, **1981-1982**.
- [158] W. Chen, W. L. Schaich, *The Optical Effects of an Adsorbate Layer - D-Parameter Description of Simple-Models*, Surface Science **1989**, 218, (2-3), 580-602.
- [159] P. J. Feibelman, *Interpretation of differential reflectance studies of metal surfaces*, Physical Review B **1981**, 23, (6), 2629-2634.
- [160] P. Apell, *A Simple Derivation of the Surface Contribution to the Reflectivity of a Metal, and Its Use in the Van der Waals Interaction*, Physica Scripta **1981**, 24, (4), 795-806.
- [161] Y. W. Chung, W. J. Lo, G. A. Somorjai, *Low energy electron diffraction and electron spectroscopy studies of the clean (110) and (100) titanium dioxide (rutile) crystal surfaces*, Surface Science **1977**, 64, (2), 588-602.
- [162] R. H. Tait, R. V. Kasowski, *Ultraviolet photoemission and low-energy-electron diffraction studies of TiO<sub>2</sub> (rutile) (001) and (110) surfaces*, Physical Review B **1979**, 20, (12), 5178-5191.
- [163] S. Gil Girol, *Adsorption von Maleinsäureanhydrid auf Zinkoxid*, Ruhr-Universität Bochum (Bochum), **2004**.
- [164] Q. Guo, I. Cocks, E. M. Williams, *The adsorption of benzoic acid on a TiO<sub>2</sub>(110) surface studied using STM, ESDIAD and LEED*, Surface Science **1997**, 393, (1-3), 1-11.
- [165] Q. Guo, E. M. Williams, *The effect of adsorbate-adsorbate interaction on the structure of chemisorbed overlayers on TiO<sub>2</sub>(110)*, Surface Science **1999**, 433-435, 322-326.

- [166] J. Schnadt, J. Schiessling, J. N. O'Shea, S. M. Gray, L. Patthey, M. K. J. Johansson, M. Shi, J. Krempaský, J. Åhlund, P. G. Karlsson, P. Persson, N. Mårtensson, P. A. Brühwiler, *Structural study of adsorption of isonicotinic acid and related molecules on rutile TiO<sub>2</sub>(1 1 0) I: XAS and STM*, Surface Science **2003**, 540, (1), 39-54.
- [167] J. Schnadt, J. N. O'Shea, L. Patthey, J. Schiessling, J. Krempaský, M. Shi, N. Mårtensson, P. A. Brühwiler, *Structural study of adsorption of isonicotinic acid and related molecules on rutile TiO<sub>2</sub>(1 1 0) II: XPS*, Surface Science **2003**, 544, (1), 74-86.
- [168] S. Reiss, *Spektroskopische Untersuchungen verschiedener molekularer Adsorbate auf der Titandioxid(110)-Oberfläche*, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (Bochum), **2001**.
- [169] P. Rahe, M. Nimmrich, A. Nefedov, M. Naboka, C. Wöll, A. Kühnle, *Transition of Molecule Orientation during Adsorption of Terephthalic Acid on Rutile TiO<sub>2</sub>(110)*, Journal of Physical Chemistry C **2009**, 113, (40), 17471-17478.
- [170] A. Tekiel, J. S. Prauzner-Bechcicki, S. Godlewski, J. Budzioch, M. Szymonski, *Self-Assembly of Terephthalic Acid on Rutile TiO<sub>2</sub>(110): Toward Chemically Functionalized Metal Oxide Surfaces*, The Journal of Physical Chemistry C **2008**, 112, (33), 12606-12609.
- [171] J. S. Prauzner-Bechcicki, S. Godlewski, A. Tekiel, P. Cyganik, J. Budzioch, M. Szymonski, *High-Resolution STM Studies of Terephthalic Acid Molecules on Rutile TiO<sub>2</sub>(110)-(1 x 1) Surfaces*, Journal of Physical Chemistry C **2009**, 113, (21), 9309-9315.
- [172] F. Zasada, W. Piskorz, S. Godlewski, J. S. Prauzner-Bechcicki, A. Tekiel, J. Budzioch, P. Cyganik, M. Szymonski, Z. Sojka, *Chemical Functionalization of the TiO<sub>2</sub>(110)-(1x1) Surface by Deposition of Terephthalic Acid Molecules. A Density Functional Theory and Scanning Tunneling Microscopy Study*, Journal of Physical Chemistry C **2011**, 4134-4144.
- [173] M. Watkins, T. Trevethan, M. L. Sushko, A. L. Shluger, *Designing Molecular Architecture to Control Diffusion and Adsorption on Insulating Surfaces*, The Journal of Physical Chemistry C **2008**, 112, (11), 4226-4231.
- [174] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [175] G. Kresse, J. Furthmüller, *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*, Physical Review B **1996**, 54, (16), 11169-11186.
- [176] G. Kresse, D. Joubert, *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*, Physical Review B **1999**, 59, (3), 1758-1775.
- [177] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple (vol 77, pg 3865, 1996)*, Physical Review Letters **1997**, 78, (7), 1396-1396.
- [178] P. E. Blöchl, *Projector Augmented-Wave Method*, Physical Review B **1994**, 50, (24), 17953-17979.

- [179] E. Spinner, *Vibration-Spectral Studies of Carboxylate Ions. Part II. Substituted Benzoate Ions*, Journal of the Chemical Society B-Physical Organic **1967**, (9), 874-879.
- [180] B. G. Frederick, M. R. Ashton, N. V. Richardson, T. S. Jones, *Orientation and Bonding of Benzoic-Acid, Phthalic-Anhydride and Pyromellitic Dianhydride on Cu(110)*, Surface Science **1993**, 292, (1-2), 33-46.
- [181] I. D. Reva, S. G. Stepanian, *An Infrared Study on Matrix-Isolated Benzoic-Acid*, Journal of Molecular Structure **1995**, 349, 337-340.
- [182] G. M. Florio, T. S. Zwier, E. M. Myshakin, K. D. Jordan, E. L. Sibert, *Theoretical modeling of the OH stretch infrared spectrum of carboxylic acid dimers based on first-principles anharmonic couplings*, Journal of Chemical Physics **2003**, 118, (4), 1735-1746.
- [183] J. M. Bakker, L. Mac Aleese, G. von Helden, G. Meijer, *The infrared absorption spectrum of the gas phase neutral benzoic acid monomer and dimer*, The Journal of Chemical Physics **2003**, 119, (21), 11180-11185.
- [184] M. Boczar, K. Szczeponek, M. J. Wójcik, C. Paluszkiwicz, *Theoretical modeling of infrared spectra of benzoic acid and its deuterated derivative*, Journal of Molecular Structure **2004**, 700, (1-3), 39-48.
- [185] H. Qiu, *Interaction of adsorbates with clean and metal-covered oxide surfaces: Vibrational spectroscopic studies*, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (Bochum), **2009**.
- [186] C. A. Tellez, E. Hollauer, M. A. Mondragon, V. M. Castano, *Fourier transform infrared and Raman spectra, vibrational assignment and ab initio calculations of terephthalic acid and related compounds*, Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy **2001**, 57, (5), 993-1007.
- [187] M. W. Lee, M. S. Kim, K. Kim, *Infrared and Raman spectroscopic study of terephthalic acid adsorbed on silver surfaces*, Journal of Molecular Structure **1997**, 415, (1-2), 93-100.
- [188] E. B. Wilson, *The Normal Modes and Frequencies of Vibration of the Regular Plane Hexagon Model of the Benzene Molecule*, Physical Review **1934**, 45, (10), 706.
- [189] D. S. Martin, R. J. Cole, S. Haq, *Creating a functionalized surface: The adsorption of terephthalic acid onto Cu(110)*, Physical Review B **2002**, 66, (15).
- [190] D. Scarano, S. Bertarione, G. Spoto, A. Zecchina, C. Otero Areán, *FTIR spectroscopy of hydrogen, carbon monoxide, and methane adsorbed and co-adsorbed on zinc oxide*, Thin Solid Films **2001**, 400, (1-2), 50-55.
- [191] Y. Wang, R. Kováčik, B. Meyer, K. Kotsis, D. Stodt, V. Staemmler, H. Qiu, F. Traeger, D. Langenberg, M. Muhler, C. Wöll, *CO<sub>2</sub> Activation by ZnO through the Formation of an Unusual Tridentate Surface Carbonate*, Angewandte Chemie International Edition **2007**, 46, (29), 5624-5627.
- [192] R. Davis, J. F. Walsh, C. A. Muryn, G. Thornton, V. R. Dhanak, K. C. Prince, *The Orientation of Formate and Carbonate on ZnO (10-10)*, Surface Science **1993**, 298, (1), L196-L202.
- [193] M. Buchholz, P. Weidler, F. Bebensee, A. Nefedov, C. Wöll, *Carbon dioxide on ZnO (10-10) - Tridentate carbonate orientation probed by UHV - Infrared - Reflection-Absorption in preparation* **2013**.
- [194] G. B. Hansen, *The infrared absorption spectrum of carbon dioxide ice from 1.8 to 333  $\mu\text{m}$* , J Geophys Res-Planet **1997**, 102, (E9), 21569-21587.
- [195] Y. Wang, X. Xia, A. Urban, H. Qiu, J. Strunk, B. Meyer, M. Muhler, C. Wöll, *Tuning the Reactivity of Oxide Surfaces by Charge-Accepting Adsorbates*, Angewandte Chemie International Edition **2007**, 46, (38), 7315-7318.

- 
- [196] K. L. D'Amico, M. R. McClellan, M. J. Sayers, R. R. Gay, F. R. McFeely, E. I. Solomon, *Ultraviolet photoemission studies of the bonding of CO to the ZnO (10-10) surface and its interaction with atomic hydrogen*, Journal of Vacuum Science and Technology **1980**, *17*, (5), 1080-1084.
- [197] K. L. D'Amico, F. R. McFeely, E. I. Solomon, *High resolution electron energy loss vibrational studies of carbon monoxide coordination to the (10-10) surface of zinc oxide*, Journal of the American Chemical Society **1983**, *105*, (21), 6380-6383.
- [198] R. R. Gay, M. H. Nodine, V. E. Henrich, H. J. Zeiger, E. I. Solomon, *Photoelectron Study of the Interaction of CO with ZnO*, Journal of the American Chemical Society **1980**, *102*, (22), 6752-6761.
- [199] A. B. Anderson, J. A. Nichols, *Relaxation in zinc oxide (10-10), (0001), and (000-1) surfaces and the adsorption of carbon monoxide*, Journal of the American Chemical Society **1986**, *108*, (7), 1385-1388.
- [200] S. Crook, H. Dhariwal, G. Thornton, *HREELS study of the interaction of formic acid with ZnO(10-10) and ZnO(000-1)-O*, Surface Science **1997**, *382*, (1-3), 19-25.
- [201] H. Nakatsuji, M. Yoshimoto, Y. Umemura, S. Takagi, M. Hada, *Theoretical study of the chemisorption and surface reaction of HCOOH on a ZnO(10-10) surface*, Journal of Physical Chemistry **1996**, *100*, (2), 694-700.
- [202] P. Persson, L. Ojamae, *Periodic Hartree-Fock study of the adsorption of formic acid on ZnO(10-10)*, Chemical Physics Letters **2000**, *321*, (3-4), 302-308.
- [203] P. Persson, S. Lunell, L. Ojamae, *Quantum chemical prediction of the adsorption conformations and dynamics at HCOOH-covered ZnO(10-10) surfaces*, Int J Quantum Chem **2002**, *89*, (3), 172-180.
- [204] A. Lenz, L. Selegard, F. Soderlind, A. Larsson, P. O. Holtz, K. Uvdal, L. Ojamae, P. O. Kall, *ZnO Nanoparticles Functionalized with Organic Acids: An Experimental and Quantum-Chemical Study*, Journal of Physical Chemistry C **2009**, *113*, (40), 17332-17341.
- [205] H. Noei, *Vibrational spectroscopic Studies on Adsorption and Reactions over ZnO - based Catalysts*, Dissertation, Ruhr - Universität Bochum (Bochum), **2010**.
- [206] R. Ahlrichs, M. Bar, M. Haser, H. Horn, C. Kolmel, *Electronic-Structure Calculations on Workstation Computers - the Program System Turbomole*, Chemical Physics Letters **1989**, *162*, (3), 165-169.
- [207] TURBOMOLE V6.4 2012, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, TURBOMOLE GmbH, 1989-2007, since 2007, available from [www.turbomole.com](http://www.turbomole.com), .
- [208] A. D. Becke, *Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic-Behavior*, Phys Rev A **1988**, *38*, (6), 3098-3100.
- [209] J. P. Perdew, *Density-Functional Approximation for the Correlation-Energy of the Inhomogeneous Electron-Gas*, Physical Review B **1986**, *33*, (12), 8822-8824.
- [210] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *Fully Optimized Contracted Gaussian-Basis Sets for Atoms Li to Kr*, Journal of Chemical Physics **1992**, *97*, (4), 2571-2577.

## 9 Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Christof Wöll für das Angebot mit einer neuen UHV-Anlage zu arbeiten bedanken. Gerade aus den Kinderkrankheiten der Anlage konnte ich viel lernen. Vielen Dank für das Vertrauen, dass Sie mir entgegengebracht haben. Bei Prof. Dr. Olaf Deutschmann bedanke ich mich für die Übernahme des Korreferats.

Ich bedanke mich bei meinen Kooperationspartnern Dr. Karin Fink und Qiang Li vom INT und bei Dr. Peter Weidler für die sehr gute Zusammenarbeit.

Dr. Alexei Nefedov war nicht nur bei allen Schraubereien eine große Hilfe. „Die goldenen Hände!“ Danke, ich habe viel von Dir gelernt.

Bei Stefan Heißler bedanke ich mich für seine stetige Hilfsbereitschaft bei all den kleinen und großen (IR-)Problemen. Die Diskussionen mit Dir haben mich immer einen Schritt nach vorn gebracht. Vielen Dank!

Vielen Dank an Dr. Yuemin Wang und Prof. Dr. Martin Muhler für die Bereitstellung und die Unterstützung während der Messzeiten in Bochum. Besonderer Dank gilt Dr. Mingchun Xu und Dr. Heshmat Noei, mit denen ich zusammen gemessen habe und die mir viel beigebracht haben. Danke auch an Dr. Lanying Jin und Dr. Federico Gallino, die auch neben der Messzeit für mich da waren.

Ich bedanke mich beim restlichen THEO-Team (Dr. Hikmet Sezen, Dr. Carsten Natzeck, Dr. Fabian Bebensee und Chengwu Yang) für die hilfreiche Zusammenarbeit bei Tag- und Nachtmessungen. Dr. Hikmet Sezen danke ich für geduldige Hilfe bei der Auswertung der XPS- und UPS-Studien.

Danke, Dr. Hartmut Gliemann und Dr. Peter Weidler, für die Betreuung einer einsamen THEO-Doktorandin.

Für die finanzielle Unterstützung während meiner Promotion bedanke ich mich bei der Helmholtz Research School „Energy-related catalysis“.

Ein dickes Dankeschön an Mike Füssler, der mir noch manche Messungen am gleichen Tag ermöglichen konnte.

## Danksagung

---

Vielen Dank an Astrid Biedermann und Steffi Sellheim-Ret für die Hilfe in administrativen Dingen.

Danke an die kritikfreudigen Leser meiner Dissertationsarbeit (Stefan Heissler, Dr. Xia Stammer, Dr. Jan Haubrich, Dr. Fabian Bebensee, Dr. Peter Weidler, Peter Lindemann, Dr. Hartmut Gliemann, Dr. Jacqueline Henning). Ein besonderer Dank gilt meiner Schwester, die sich durch diese, für sie fachfremde, Arbeit gelesen hat.

Vielen Dank an die vielen Admins, die doch öfters wegen plötzlicher Accountlöschung, Abrauchen des Computers und sonstigen Softwareproblemen vorbeikommen mussten.

In den drei Jahren am IFG habe ich mehrere Bauabschnitte des IFGs erlebt und auch vier Umzüge in ein neues Büro. Meinen Bürokollegen sei gedankt, dass sie mein Chaos geduldet haben (Dr. Jinxuan Liu, Zhengbang Wang, Zhigang Gu).

Als Rheinländerin in diesem fremden Land Baden hat man doch mit vielen anderen Gepflogenheiten zu kämpfen. Daher gilt ein großes Danke der Mädels-Clique (Dr. Tatjana Ladnorg, Anne Lebbardt, Dr. Maria Girrbaach, Dr. Isabel Thomé) und Dr. Carlos Azucena. Ohne Euch wäre die Zeit am IFG und in Karlsruhe nicht so schön gewesen. Danke für Eure Unterstützung, auch in einer schwierigen Zeit. Ich hoffe wir werden auch in Zukunft nicht den Kontakt verlieren.

Ich danke dem Cookies-Beauftragten (ja, Dr. Lars Heinke, ich nenne dich nicht namentlich), den Kaffeeträgern, den Eis-Liebhabern, den Gummibärchen-Versorgern, der Mittags-Crew (Peter Krolla-Sidenstein) und dem Dönerstag, dass ich nicht bei THEO verschollen bin.

Ich bedanke mich bei den Mitgliedern meines Graduiertenkollegs Helmholtz Research School „Energy-related catalysis“ für die schönen Stunden in den Summer- und Winterschools und in unseren inoffiziellen Runden. Ein besonderes Danke gilt Monica Fuchs, Ruaa Ahmad, Melanie Hellinger und Claudia Diehm.

Ich bedanke mich bei meiner Familie und meinen Freunden für die ständige Unterstützung und den Glauben an mich.

Letztendlich möchte ich mich auch bei ehemaligen Mitgliedern der COOG-Gruppe (Olexandra Zybaylo, Hasan Arslan) und neuen Kollegen (Sophia Schmitt, Dr. Manuel Tsotsalas, Jianxi Liu, Wei Guo) für eine angenehme Zeit am IFG bedanken.