

Reaktion von CaO und Ca(OH)₂ - Einkristallen mit Schwefeldioxid in der UHV-IRRAS

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M.Sc. Nils Schewe

1. Referent: Prof. Dr. Christof Wöll
 2. Referent: apl. Prof. Dr. Andreas-Neil Unterreiner
- Tag der mündlichen Prüfung: 13.12.2022

Danksagung

Ich möchte mich für die Unterstützung meiner Kollegen bei vielen Dingen herzlich bedanken, insbesondere bei:

Dr. Matthias Schwotzer für die Bereitstellung der Ca(OH)₂-Einkristalle aus eigenem Bestand und der tatkräftigen Unterstützung mit ESEM-Messungen.

PD Dr. Peter Thissen für die Einführung in VASP, die zeitweise Bereitstellung von Rechnerinfrastruktur und die Zusammenarbeit an mehreren wissenschaftlichen Publikationen.

Dr. Eric Sauter für die produktive Zusammenarbeit im THEO-Labor, die Unterstützung bei Experimenten sowie für die aktive Mitarbeit an mehreren wissenschaftlichen Publikationen.

Prof. Dr. Hicham Idriss für die großzügige Bereitstellung seiner Zeit für wissenschaftliche Diskussionen, seinen reichen Wissens- und Erfahrungsschatz sowie die Unterstützung im Labor und bei der Anfertigung von Publikationen.

Dr. Alexei Nefedov für seine Unterstützung bei technischen Fragen und seine breite praktische Erfahrung mit UHV-Systemen und allem rund um die XPS.

PD Dr. Thomas Mayerhöfer für die Einführung in wellenoptische Phänomene an Phasengrenzen und die Zusammenarbeit an einer wissenschaftlichen Publikation.

Prof. Dr. Gianfranco Pacchioni und seinen Mitarbeitern für die aktive Kommunikation und agile Kooperation am Calciumoxid-Projekt.

Prof. Dr. Christof Wöll für die Annahme als Doktorand, für die tatkräftige Unterstützung bei allen Projekten trotz seines limitierten Zeitbudgets, für die unkomplizierte Bereitstellung von Mitteln für Experimente und Auswertung, und für die großzügige wissenschaftliche Freiheit, mit der er ein auf Neugierde und Interesse basiertes Forschen ermöglicht hat.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Methoden	4
2.1 Experimentieranlage „THEO“	4
2.1.1 Aufbau	4
2.1.2 Verfügbare Geräte	4
2.1.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	6
2.1.4 Niederenergieelektronenbeugung (LEED)	8
2.1.5 Fourier-Transformations-Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (FT-IRRAS)	9
2.1.6 Expositionstechnik	10
2.1.7 Arbeiten mit SO ₂	10
2.2 Probenpräparation	12
2.3 Ablauf eines UHV-IRRAS-Experiments	13
2.4 Datenauswertung	14
2.4.1 Alternative Referenzierung: Nutzung der Gerätetransmission	21
2.4.2 MatLab-Routine und ihre Entwicklung	22
2.5 Dichtefunktionaltheorie	23
3 Theorie	24
3.1 Licht-Materie-Wechselwirkung	24
3.1.1 Grundlagen der Infrarotspektroskopie	24
3.1.2 Infrarotspektroskopie an Oberflächen	25
3.1.3 Davydov-Aufspaltung	28
3.1.4 Berreman-Effekt	29
3.1.5 Weitere Bemerkungen	30
3.2 Adsorptionsmodelle	30
3.3 Struktur der Kristalle und ihrer Oberflächen	31
3.3.1 Calciumoxid	31
3.3.2 Calciumhydroxid	32
3.3.3 Schwefeldioxid	34
4 Ergebnisse und Diskussion	35
4.1 Charakterisierung der Oberflächen	35
4.1.1 Beschaffenheit der Proben – CaO (001)	35
4.1.2 Beschaffenheit der Proben – Ca(OH) ₂ (001)	36
4.1.3 Zusätzliche Versuche zur Reinigung und Charakterisierung der CaO-Kristalle	37
4.1.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	37
4.1.5 Niederenergieelektronenbeugung (LEED)	40
4.2 Raman-Messungen an Ca(OH) ₂	41
4.3 IRRAS-Messungen an Ca(OH) ₂	43
4.3.1 OH-Schwingung des Einkristalls	44
4.3.2 OD-Schwingung des Einkristalls	47
4.3.3 SO ₂ auf Ca(OH) ₂ (001)	48
4.3.4 Ca(OH) ₂ (001) Oberflächen-OH-Schwingung unter dem Einfluss von SO ₂	60
4.3.5 Ca(OH) ₂ (001) Oberflächen-OD-Schwingung unter dem Einfluss von SO ₂	63
4.3.6 Zusatzbemerkungen zu Experimenten an Ca(OH) ₂ (001)	63

4.4	IRRAS-Messungen an CaO	64
4.4.1	CO auf CaO (001)	64
4.4.2	SO ₂ auf CaO (001)	67
4.5	DFT-Studie zur Oberfläche von CaO	76
5	Zusammenfassung	82
	Veröffentlichungen	84
	Abbildungsverzeichnis	85
	Tabellenverzeichnis	89
	Literatur	90
6	Anhang	96
6.1	Quellcode	96

Abkürzungsverzeichnis

BET	Brunauer-Emmett-Teller
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
ESEM	Rasterelektronenmikroskopie unter Umgebungsbedingungen (engl. <i>environmental scanning electron microscopy</i>)
ESR	Elektronenspinresonanz
FT	Fourier-Transformation
FIR	fernes Infrarot
IR	Infrarot
IRRAS	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
LEED	Niederenergieelektronendiffraktion (v. engl. <i>low energy electron diffraction</i>)
LN / LN ₂	Flüssigstickstoff
LO	longitudinale optische (Mode)
MCP	Multikanalplatten (v. engl. <i>multi channel plates</i>)
MCT	Quecksilber-Cadmium-Tellurid (v. engl. <i>mercury cadmium telluride</i>)
MOF	metallorganische Gerüstverbindung (v. engl. <i>metal organic framework</i>)
NIR	nahes Infrarot
NMR	Kernspinresonanz (v. engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>)
MIR	mittleres Infrarot
SC	Einkanal (v. engl. <i>single channel</i>)
TDM	Übergangsdipolmoment (v. engl. <i>transition dipole moment</i>)
TMP	Turbomolekularpumpe
TO	transversale optische (Mode)
TPD	Temperatur-programmierte Desorption
TSP	Titan-Sublimationspumpe
UHV	Ultrahochvakuum
UV-Vis	Ultraviolett-Visible (dt. sichtbar)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie

1 Einleitung

In den letzten dreißig Jahren ist der Fokus industrieller Prozesse immer mehr in Richtung Umweltfreundlichkeit gewandert. Dabei gehen ökologische häufig mit ökonomischen Überlegungen Hand in Hand - der Aufbau von Stoff- und Energiekreisläufen hilft dabei, Material- und Energieverbrauch zu schonen. Ebenso werden Emissionen klimaschädlicher oder giftiger Stoffe wie CO₂, Methan oder Schwefeldioxid (SO₂) reduziert, auf welche inzwischen hohe Abgaben bezahlt werden müssen. Das Neudesign chemischer Prozesse hin zur breiten Nutzung wiederverwendbarer Katalysatoren hilft ebenfalls dabei, Rohstoffe und Energie zu sparen. Der Fokus dieser Arbeit liegt mit der genauen Betrachtung des Einflusses von SO₂ auf Calciumoxid- und Calciumhydroxid-Einkristalloberflächen unter den hochkontrollierten Bedingungen des Ultra-hochvakuums (UHV) am Verknüpfungspunkt dieser Felder.

In der Katalyse gibt es ganz allgemein zwei Ansätze, die homogene und die inhomogene Katalyse. Bei der homogenen Katalyse, wenn es sich nicht um zum Beispiel den Zusatz von Säuren oder Basen geht, ist die Rückgewinnung des Katalysators aus der Reaktionsmischung häufig sehr aufwendig. Im Gegensatz dazu können inhomogene Katalysatoren, also zum Beispiel Feststoffe oder auf Trägermaterialien fixierte Katalysatoren in der Regel durch physikalische Prozesse wie Filtration oder Zentrifugation vom Gemisch getrennt werden.^[1,2]

Letzterer Befund treibt seit Jahrzehnten die Erforschung von Reaktionen an Oberflächen voran. Im Allerkleinsten und vor allem an heterogenen Systemen ist die Analyse oder das Beobachten von Oberflächen unter Reaktionsbedingungen (lat. *in situ*) oder sogar während Reaktionen ablaufen (lat. *operando*) jedoch messtechnisch sehr herausfordernd. Meist werden indirekte Methoden wie die Temperatur-programmierte Desorption (TPD)^[3,4] und gleichzeitige Analyse der von einer Oberfläche desorbierten Spezies eingesetzt, jedoch liefern sie nur Informationen über Anfangs- und Endzustand einer Reaktion. Über die während der Reaktion auftretenden Spezies kann häufig nur gemutmaßt werden.

Eine weitere Möglichkeit^[5] zur Beobachtung von Oberflächenreaktionen ist der Einsatz von (optischer) Spektroskopie. In den meisten Fällen ist hier die Spektroskopie im Ultraviolettsichtbaren-(UV-Vis) oder im Infrarot-(IR)-Spektrum an Pulvern praktikabel.^[6,7] Da jedoch selbst gut charakterisierte Reinsubstanzen in Pulverform noch eine Bandbreite chemisch unterschiedlicher Oberflächen besitzen, kann die Zuordnung der einzelnen Komponenten der erhaltenen Spektren zu diskreten chemischen Zuständen im besten Fall herausfordernd sein. Abhilfe schafft der Gang hin zu Einkristalloberflächen.

Neben den vielen Einsatzgebieten von Metallen zur Unterstützung von chemischen Prozessen kommen immer mehr auch oxidische Materialien zum Einsatz. Dabei reicht das Spektrum von metallorganischen Gerüstverbindungen (engl. *metal organic frameworks*, MOFs) über Silikat-gestützte Verbindungen bis hin zu „normalen“ binären Oxiden wie Cer-, Vanadium-, Titan- oder Zinkoxid.^[1,2,8-17] Auch Oxide von Metallen der Hauptgruppen finden Verwendung, wobei dort wegen der allgemein sehr geringen Anzahl zugängiger Oxidationsstufen häufig der Lewis-saure Charakter der Metallzentren oder der Lewis-basische Charakter der Sauerstoffionen für die katalytischen Eigenschaften der Oberfläche verantwortlich ist.^[2]

Die spektroskopische Beobachtung von Metalloxideinkristalloberflächen^[18] stellt sich jedoch im breiten Feld der optisch-spektroskopischen Methoden als eins der experimentell am schwierigsten umzusetzenden Unterfangen heraus. Um die Methode auf die Oberfläche des Materials zu beschränken ist der Gang von Transmissions- zu Reflexionsbedingungen nötig. Die normalerweise vergleichsweise hohe Transmissivität halbleitender oder isolierender Metalloxide geht mit einer geringen Reflektivität im infraroten Spektrum des Lichtes einher.

Ein erfolgversprechender experimenteller Aufbau zum Betreiben von Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS)^[18–21] erfordert spezielle Bedingungen wie etwa das Ultrahochvakuum (UHV),^[22] ein hohes Maß an Kontrolle über die exakte Messgeometrie und zusätzlich Raum für die gewissenhafte Vorbereitung der Einkristalloberflächen im Vorfeld der Experimente.

Besonders reizvoll ist neben der Analyse der Einkristalloberflächen von Katalysatoren auch die von Materialien, welche ganz allgemein breite Verwendung erfahren. Häufig werden Substanzen über Jahrzehnte oder sogar Jahrhunderte eingesetzt, ohne dass die Reaktionspfade oder überhaupt die chemischen Eigenschaften der Substanzen wirklich verstanden werden. Diese Arbeit widmet sich in diesem Sinne der Betrachtung der Einkristalle zweier Substanzen, welche mit zu den ältesten menschengemachten Chemikalien überhaupt zählen:

Calciumoxid und Calciumhydroxid sind zwei eng verwandte, aber chemisch sehr unterschiedliche Materialien.^[1] Beide finden intensive Verwendung im Bauwesen und in der chemischen Industrie und sind der Menschheit seit mindestens 2000 Jahren bekannt. Bereits die Römer wussten, dass das Brennen von Kalk eine ätzende Substanz liefert, welche mit Wasser und Sand oder anderen Zusätzen vermischt eine an der Luft aushärtende Mischung ergibt. Dieser einfache Mörtel war die Basis vieler Bauwerke des alten Rom^[23] und gilt als wichtiger Beitrag zur technischen Entwicklung der menschlichen Zivilisation. Da Calciumhydroxid direkt aus Calciumoxid durch die Zugabe von Wasser gewonnen wird (sog. „Löschen“^[1]), stehen die beiden Substanzen in direkter Beziehung und sind entdeckungs- und verwendungsmäßig gleich alt. Während jedoch Calciumoxid aufgrund seiner hohen Reaktivität besonders gegenüber Wasser in der Natur nicht vorkommt, kann Calciumhydroxid als Mineral mit dem Namen Portlandit sogar in Form von Einkristallen gefunden werden.

Sowohl im Bereich von Infrastruktur als auch in der chemischen Industrie spielt eine weitere Chemikalie in Kombination mit diesen beiden Calciumverbindungen eine wichtige Rolle: das Schwefeldioxid.^[1,24–26] Schwefeldioxid ist ein korrosives Gas, welches als Emission vieler Oxidationsprozesse anfällt, sei es bei der alltäglichen Verbrennung von Benzin oder besonders Diesel in Kraftfahrzeugmotoren oder beim Rösten von Erzen zur Metallgewinnung. Da SO₂ nicht nur korrosiv wirkt, sondern für viele Organismen auch toxisch ist und durch seine Folgeprodukte, nämlich Schwefeltrioxid, Schweflige Säure und Schwefelsäure, die Umwelt zum Beispiel in Form von saurem Regen stark belastet, wird seine Emission in allen Industriestaaten überwacht und stark sanktioniert.^[27] Um diese Emissionen zu vermeiden wird der Prozess der Rauchgasentschwefelung eingesetzt.^[28] Hier wird entstehendes Schwefeldioxid in großem Maßstab durch das in Kontakt bringen mit Calciumoxid- oder Calciumhydroxid-Partikeln oder Partikelsuspensionen als Calciumsulfit gebunden und anschließend durch den Zusatz von Sauerstoff aus der

Umgebungsluft zu Calciumsulfat oxidiert. Hierbei wird hochreiner künstlicher Gips (Calciumsulfathydrat) gewonnen.

Obwohl es etliche Studien des Prozesses unter technischen Bedingungen^[1,24–26,28–31] gibt, hat bis jetzt keine Betrachtung der Reaktion(en) unter kontrollierten Bedingungen stattgefunden. Ziel dieser Arbeit ist es daher, die Interaktion von Calciumoxid- und Calciumhydroxid-Einkristallen mit Schwefeldioxid unter UHV-IRRAS-Bedingungen zu beobachten und mit den daraus gewonnenen Erkenntnissen bestehende Wissenslücken über die initialen Reaktionen in diesen Systemen zu schließen.

2 Methoden

2.1 Experimentieranlage „THEO“

2.1.1 Aufbau

Die Ultrahochvakuum-(UHV)-anlage „THEO“ (Abb. 2.1)^[22,32] ist ein von der polnischen Firma Prevac speziell angefertigtes Experimentiersystem und besteht aus zwei verbundenen großen Edelstahlrondellkammern (genannt UFOs, wegen der äußerlichen Form), an welchen verschiedene Experimentierstationen montiert sind. Eine besonders detaillierte Beschreibung der Anlage, ihrer Entwicklung, ihres Aufbaus, ihrer Inbetriebnahme und Kalibrierung findet sich in der Dissertationsschrift der an all diesen Schritten maßgeblich beteiligten Frau Dr. Maria Buchholz.^[32] Diese Arbeit ist besonders als Nachschlagwerk für das Kennenlernen des Systems zu empfehlen. Von einer langatmigen Wiederholung der dort gemachten Darstellungen soll in der vorliegenden Arbeit abgesehen werden, daher folgt hier nur das Wesentliche:

Die Rondellkammern enthalten je einen Manipulatorarm, auf welchen ein Probenhalter aufgenommen werden kann. Durch Drehung des Armes können die Proben in an die Rondellkammer angrenzende Experimenterkammern transferiert werden.

Am ersten UFO (UFO1) sind eine Infrarotspektroskopiekammer (IRRAS-Kammer), eine Photoelektronenspektroskopiekammer (XPS-Kammer)^[33] eine Präparationskammer („PREP1“) mit Niederenergielektronenbeugung (LEED),^[34] Metallverdampfer, Sputterkanone und Dosiereinheit, sowie eine Schleusenkammer mit Platz für 6 Probenhalter montiert. Zwischen allen Kammern befinden sich Verschlussklappen (engl. *shutter*), welche zur Isolation der jeweiligen Arbeitsbereiche dienen.

Zwischen UFO1 und UFO2 befindet sich eine Übernahmestation mit zwei Fenstern. An der Rondellkammer UFO2 sind eine weitere Präparationskammer („PREP2“) mit Sputter-Kanone, Metallverdampfer, zwei Dosiereinheiten und einem Manipulator mit Skalpell (engl. *wobble-stick*), eine Schleusenkammer mit Aufsatz für einen speziellen Vakuumkoffer, eine Schleusenkammer mit Manipulator und Adaptiereinheit für den Transfer von Proben von OMIKRON- auf Prevac-Probenhalter, sowie ein Magazin mit 6 Plätzen für die Lagerung von Proben unter Ultrahochvakuum montiert.

2.1.2 Verfügbare Geräte

Neben den im Einzelnen besprochenen Methoden soll hier ein Überblick über die im Experimentieraufbau „THEO“ vorhandenen Geräte gegeben werden.

Für die IRRAS ist die Infrarotkammer mit einem von außen angesetzten Bruker Vertex 80v ausgestattet. Zwischen der Kammer und dem Spektrometer befinden sich differenziell gepumpte Kaliumbromid-Fenster. Die Kammer selbst enthält eine Annehmerstation, welche in drei Raumrichtungen verschoben werden kann. Der Winkel zwischen der Annehmerstation und dem

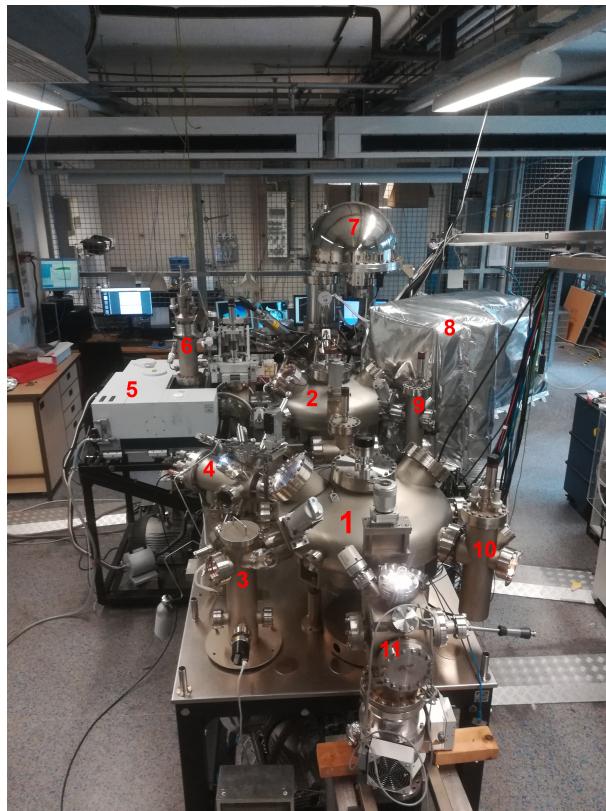


Abbildung 2.1: Überblick über die Experimentieranlage „THEO“ mit **1** UFO2, **2** UFO1, **3** Schleusenkammer 2, **4** PREP2, **5** Bruker Vertex 80v, **6** IR-Kammer mit Kryostat, **7** XPS-Kammer mit Halbkugelanalysator, **8** PREP1 mit aufgebautem Isolationszelt zum Ausheizen der Kammer, **9** Schleusenkammer 1, **10** Magazin und **11** Schleusenkammer mit Manipulator.

Infrarotstrahl kann in einer Raumrichtung verstellt werden. Dadurch können Probenhalter mit der Oberflächennormale parallel zum Strahl ausgerichtet werden. Eine bestimmte Klasse Probenhalter besitzt Durchfräslungen („Transmissionsprobenhalter“ genannt), über welchen Proben für Transmissionsmessungen unter UHV-Bedingungen montiert werden können.^[22] Die Annehmerstation ist über zwei Kupferlitzen mit dem darüberliegenden Dewar verbunden. Dieser kann über einen speziellen Flüssiggasheber mit flüssigem Stickstoff oder flüssigem Helium gekühlt werden. Die Minimaltemperatur auf dem Probenhalter, die mit diesem Aufbau erreicht werden kann, liegt bei rund 55 Kelvin. Mit dem Dewar ist zudem ein in die Kammer eingefügter Kupferschirm verbunden, welcher vor allem beim Kühlen mit Flüssighelium als Kryopumpe wirkt. Die Minimaltemperatur der Kyropumpe liegt bei rund 25 K, was das effektive Abpumpen durch Ausfrieren selbst von Verbindungen mit niedrigem Schmelzpunkt erlaubt (z.B. Kohlenmonoxid, Stickstoff, Sauerstoff).

Der Kontakt zwischen Probenhalter und Annehmerstation erfolgt über sechs pneumatisch hebbare Kupferkontakte und einen pneumatisch hebbaren Kühlkontakt, welcher aus einer in Kupfer eingepressten Saphirkugel besteht. Über die sechs Kontakte werden das Thermoelement, die Heizeinrichtung und die Erdung des Probenhalters kontaktiert.

Die XPS-Kammer enthält eine ebenso in drei Raumrichtungen verschiebbare und in einer Ach-

se drehbare Annehmerstation. Diese Annehmerstation kann durch eine Kapillare mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden, wobei Probentemperaturen von minimal 115 K realisierbar sind. Die verbaute Röntgenröhre besitzt eine Wasserkühlung und eine maximale Leistungsabgabe von 400 W bei einer maximalen Beschleunigungsspannung von 15 kV. Es sind eine Strahlungsquelle für Aluminium-K_α- und eine für Magnesium-K_α-Strahlung integriert. Der Halbkugelanalysator ist mit einem Spektrometer vom Modell R4000 VG Scienta von Omicron (Uppsala, Schweden) ausgestattet. Zusätzlich ist eine Quelle für langsame Elektronen zum Ladungsausgleich (engl. *flood gun*) verfügbar, mit welcher die Austrittsarbit an halb- und nichtleitenden Proben verringert werden kann.

In der Präparationskammer PREP1 ist ein Multikanalplatten (engl. *multi channel plate*, MCP) Niederenergieelektronendiffraktometer (LEED) der kanadischen Firma OCI Vacuum Microengineering vom Modell BDL800IR-MCP verbaut. Als bildgebende Komponente kommt eine CCD-Kamera zum Einsatz.

Das Heizen von Proben ist über das im Probenhalter integrierte Heizelement möglich. Dabei gibt es zwei unterschiedliche Modelle, eins mit Widerstandsheizung und eins mit Elektronenstoßheizung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur Probenhalter mit Widerstandsheizung genutzt. Die Heizwendel liegt unterhalb der Probenplatte zwischen zwei Keramikplättchen. Die Heizung erfolgt daher indirekt und besitzt eine hohe Latenz, die Filamente können mit bis zu 10 Ampere geheizt werden.

Die Kammern sind im Allgemeinen mit Turbomolekularpumpen (TMP) mit Scrollpumpen als Vorpumpen ausgestattet. Die Rondellkammern zum Transferieren der Proben zwischen den Kammern besitzen außerdem große Ionenpumpen. In einigen Kammern sind zudem Titan-Sublimations-pumpen (TSP) verbaut, welche außerhalb der aktiven Nutzungszeit zur Bindung von Restgas eingesetzt werden können. Sie sind vor allem zum Entfernen von reaktiven Gasen geeignet.

Der Basisdruck im UHV-System „THEO“ beträgt unter Experimentbedingungen $p < 2 \cdot 10^{-10}$ mbar. Mit zusätzlichem Einsatz der Flüssighelium-gekühlten Kryopumpe in der Infrarotkammer sind Drücke $p < 1 \cdot 10^{-11}$ mbar unter Messbedingungen erreichbar (Kryopumpe, siehe oben).

2.1.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie^[33,35] (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) ist eine oberflächensensitive Methode zur Bestimmung der relativen Elementanteile an einer Probe zusammen mit der chemischen Umgebung dieser Elemente. Für die XPS wird typischer Weise eine Röntgenquelle mit Emissionswellenlängen von 9.887 Å (1253.6 eV, Mg-K_α-Strahlung) oder 8.338 Å (1486.6 eV, Al-K_α-Strahlung) genutzt. In diesem Wellenlängenbereich lässt sich die Interaktion der Strahlung mit kernnahen Elektronen des Substrates beobachten. Diese Elektronen werden über ihre Bindungsenergie hinaus angeregt, sodass sie von der Probe emittiert werden (externer Photoeffekt^[36]). Das Röntgenphoton überträgt seine gesamte Energie an das

Elektron, wodurch die kinetische Restenergie des Elektrons nach Verlassen des Kernpotenzials der Differenz zwischen seiner Bindungsenergie und der Energie des anregenden Photons entspricht. Zusätzlich werden alle Elektronen um die zum Austritt aus dem Festkörper benötigte Austrittsarbeit (engl. *work function*) gebremst. Die Auftragung der von der Probe emittierten Elektronen entlang ihrer kinetischen Energie ergibt das Röntgenphotoelektronenspektrum der Probe. Als Detektor kommt ein halbkugelförmiger Analysator zum Einsatz, in welchem die Elektronen in einem variablen elektrischen Feld auf einen CCD-Sensor abgelenkt werden. Durch den Einsatz von (elektronischen) Schlitzen kann die Breite der Energieverteilung der detektierten Elektronen verändert werden (engl. *pass energy*). Die von der Probe emittierten Elektronen werden zunächst mittels magnetischer Linsen fokussiert.

Der wichtigste Sekundärprozess bei der XPS ist die Emission von sog. Auger-Elektronen.^[21,33,35,37] Dies sind Elektronen aus Valenzorbitalen, welche nach der Relaxation von Elektronen in ein durch Röntgenphotonen erzeugtes freies Niveau in einem kernnahen Orbital durch die freiwerdende Energie aus dem Kernpotential entfernt werden. In Summe ist der Auger-Prozess also ein Dreielektronenprozess, dem die Nomenklatur der beobachteten Auger-Linien folgt. Die Linien werden nach dem emittierenden Element und den Schalen der drei beteiligten Elektronen benannt. Die kinetische Energie von Auger-Elektronen ist wegen des zwischengeschalteten Relaxationsprozesses von der Energie der initial ionisierenden Röntgenstrahlung unabhängig. Wird die Energie der Röntgenquelle variiert, verschiebt sich im XP-Spektrum bei Auftragung gegen die kinetische Energie also nur die Lage der Röntgenphotoelektronen-Peaks, nicht aber die der Auger-Peaks.

Bei der Photoelektronenemission aus Orbitalen mit Bahndrehimpulsquantenzahlen $l > 0$, also allen außer den s-Orbitalen, tritt nach Ionisation eine energetische Aufspaltung der Spinzustände der emittierten Elektronen in zwei Zustände auf.^[33,35] So ergibt die Photoemission aus dem Calcium 2p-Orbital zum Beispiel zwei Linien im Flächenverhältnis 2:1, wobei die beobachtete Bindungsenergie der Elektronen 346.6 eV für das 2p_{3/2}- und (346.6 + 3.55) eV für das 2p_{1/2}-Signal beträgt.

In der Praxis werden XP-Spektren normalerweise (so auch in dieser Arbeit) gegen die Bindungsenergie der Elektronen aufgetragen, nicht gegen die kinetische Energie. Dies vereinfacht die Zuordnung der Linien und das Kalibrieren des Spektrums erheblich.

Wie erwähnt ist die XPS eine oberflächensensitive Methode. Die Analyseentiefe ist dabei nicht durch die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung begrenzt, sondern durch die mittlere freie Weglänge der austretenden Elektronen im jeweiligen Material. Letztere wiederum ist an die kinetische Energie der Elektronen gebunden, welche wie erwähnt von der Energie der ionisierenden Strahlung und der Bindungsenergie der Elektronen abhängt. Für die im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich genutzte Al-K α -Strahlung liegt die Analyseentiefe bei maximal rund 10 nm.^[33,35] Durch Kippen der Probe relativ zum Analysator kann die Analyseentiefe d_{Ana} sehr einfach verringert werden, sie folgt in erster Näherung (nur Betrachtung der Austrittsgeometrie, Vernachlässigung der Beugung des Wellenvektors, etc.) bei gleichbleibender mittlerer freier Weglänge dem Produkt aus der Analyseentiefe bei Austritt entlang der Oberflächennormale d_0 und dem Cosinus des Verkipungswinkels β (engl. *take-off angle*):

$$d_{\text{Ana}} = d_0 \cdot \cos(\beta) \quad (1)$$

Zum Beispiel beträgt die maximale Analysentiefe bei einem typischen Austrittswinkel für Oberflächen-messungen von $\beta = 80^\circ$ und Al-K α -Strahlung je nach Probe noch rund 1.5 nm.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten XPS-Messungen wurde wie erwähnt Al-K α -Strahlung mit einer Energie von 1486.6 eV und einer Strahlungsleistung von 300 W genutzt. Bei jeder Messung wurde ein Übersichtsspektrum (engl. *survey spectrum*) im Fenster von -10 eV bis 1350 eV Bindungsenergie mit einer Pass-Energie von 200 eV aufgenommen. Detailspektren wurden für CaO und Ca(OH)₂ für das C1s-, O1s-, Ca2p-Orbital, sowie nach Experimenten mit SO₂ auch für das S2p-Orbital mit jeweils einer Pass-Energie von 50 eV aufgenommen. Die Spektren wurden auf das Ca2p-Signal bei einer Bindungsenergie von 346.6 eV kalibriert. Für die detaillierte Auswertung der XP-Spektren wurde die Software CasaXPS^[38] genutzt. Die Basislinienform der Signale wurde mit Shirley-Linien angenähert, Photoemissionspeaks wurden mit Pseudo-Voigt-Linien mit einem Lorentz-Anteil von 30 % angepasst. Alle Messungen wurden bei einem Kammerdruck unterhalb von $1 \cdot 10^{-9}$ mbar durchgeführt.

2.1.4 Niederenergieelektronenbeugung (LEED)

Die Niederenergieelektronenbeugung ist eine oberflächensensitive Charakterisierungsmethode, die auf der Interferenz elastisch gestreuter Elektronen beruht.^[21,39] Im Bereich unterhalb von 500 eV kinetischer Energie besitzen Elektronen eine niedrige Eindringtiefe in Festkörper, was die Grundlage der Oberflächensensitivität ist. Die Elektronen werden an den obersten atomaren Schichten einer Oberfläche gebeugt, wobei der Wellencharakter der gestreuten Elektronen ausgenutzt wird. Ist die Oberfläche wohldefiniert und besitzt Periodizität über einen ausreichend großen Bereich, entsteht ein klassisches Beugungsmuster, aus welchem die Struktur der Streuzentrenverteilung (also die Oberflächenstruktur) abgeleitet werden kann. Wie bei anderen Methoden, die auf Beugung beruhen (insbesondere Einkristallröntgendiffraktion), ist die elastische Streuung an den Wechselwirkungsquerschnitt zwischen der genutzten Strahlung und den Atomen des Festkörpers gebunden. Leichte Atome, allen voran Wasserstoff, tragen deshalb nur minimal zum beobachteten Beugungsmuster bei. Um atomare Auflösung zu erreichen muss, wie bei allen strahlungsbasierten Methoden, die Wellenlänge der Strahlung im Bereich der Bindungslänge der Atome liegen. Die Wellenlänge eines Elektronenstrahls ist nach de Broglie an die Masse und die Geschwindigkeit (also die kinetische Energie) der Elektronen gebunden und liegt für 100 eV etwa bei 1.22 Å.^[5,40,41]

Das Beugungsmuster wird normalerweise auf einem klassischen Halbkugel-förmigen Photoschirm aufgenommen.^[39] Das in „THEO“ verbaute LEED ist ein sog. MCP-LEED (von engl. *multi channel plate*, dt. Multikanalplatten). Hier werden die eintreffenden Elektronenwellen über mehrere Kanalplatten amplifiziert und auf einem flachen Photoschirm visualisiert. Dies verstärkt das Signal, sorgt aber für eine Verzerrung des Musters.^[5,42]

Die Analyse von LEED-Mustern kann aufgrund einfacher geometrischer Überlegungen gemacht werden, besonders hilfreich ist das vom Fritz-Haber-Institut Berlin bereitgestellte Tool LEEDpat,^[43] welches die Zuordnung von Mustern zu Oberflächenstrukturen erlaubt. Zur Überprüfung der im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen LEED-Muster wurde dieses Tool für die qualitative Verifikation herangezogen.

Es ist auch möglich, aus LEED-Mustern durch deren Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Elektronen genauere Informationen über die Oberfläche zu erhalten. Dazu wird die Intensität der einzelnen Punkte im LEED-Muster gegen die Energie der Elektronen aufgetragen. Die Analyse der erhaltenen Kurven ist äußerst aufwendig und erfordert das iterative Annähern der Struktur. Von der Analyse der energieabhängigen Punktintensitäten der LEED-Muster wurde in dieser Arbeit abgesehen.^[5,39,42]

2.1.5 Fourier-Transformations-Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (FT-IRRAS)

In der Infrarotspektroskopie kommen seit einigen Jahrzehnten fast ausschließlich Fourier-Transformations-Spektrometer zum Einsatz.^[44,45] Die klassische Nutzung von Prismen- oder Gittermonochromatoren hat entscheidende Nachteile, vornehmlich ein schlechteres Signal/Rausch-Verhältnis (durch das Abtasten einzelner Wellenlängen anstatt aller Wellenlängen gleichzeitig), eine geringere Menge insgesamt auf der Probe verfügbaren Lichtes (wegen der Verwendung von Schlitten im optischen Pfad) und die geringere Genauigkeit der Wellenlängenkalibrierung. Anstatt die Probe also mit einer durch den Monochromator erzeugten einzelnen Wellenlänge zu bestimmen, wird das Licht einer Breitbandquelle in einem Interferometer durch gezielte Erzeugung von Interferenzen laufend moduliert. Als interne Referenz ist zusätzlich ein Laser notwendig - die Modulation der Laserfrequenz im Interferometer erzeugt (zeitlich und distanzgebunden) eine sinusförmige Intensitätsveränderung des Laserlichtes, über welche die Wellenlängenkalibrierung erfolgt. In den meisten Fällen, so auch im Bruker Vertex 80v, kommt ein sogenanntes Michelson-Interferometer zum Einsatz. Hierin wird das Licht aus der Breitbandquelle in einem Strahlteiler geteilt und in einen festen und einen beweglichen Spiegel eingekoppelt. Die Verfahrdistanz des beweglichen Spiegels gegenüber dem Strahlteiler bestimmt die maximale Auflösung (durch die Fourier-Transformation wird die Distanz (in cm) in inverse Distanz (in cm^{-1}) umgewandelt), die Verfahrgeschwindigkeit bestimmt die Messdauer pro Spektrum (in „Scans“). Ein Scan entspricht dem Abfahren der gesamten Verfahrdistanz.

Der Nachteil der FT-IR-Spektroskopie ist, dass die Rohdaten Interferogramme sind und mittels eines Computers in Spektren umgerechnet werden müssen. Da das inzwischen allerdings kein wirkliches Problem mehr darstellt und fast alle Infrarotspektrometer inzwischen FT-Geräte sind, ist der Namenszusatz mehr oder weniger obsolet geworden.^[45] In diesem Sinne wird er auch in dieser Arbeit weggelassen.

Im Bruker Vertex 80v wird als Strahlteiler ein KBr-Fenster für das mittlere Infrarot genutzt. Der verwendete Detektor ist ein Flüssigstickstoff-gekühlter (LN) Quecksilber-Cadmium-Tellurid-

(engl. *mercury cadmium telluride*, MCT) Detektor.

2.1.6 Expositionstechnik

Einer der typischen Schritte während eines gegebenen Experiments an der Experimentieranlage „THEO“ ist die Exposition der Probe gegenüber einem (reaktiven) Gas. Das Dosieren des Gases erfolgt aus einer Kapillare über ein Leckventil in eine weitere Kapillare, welche in der Kammer auf die Probe gerichtet ist. Der Abstand zwischen dem Ausgang der Dosiereinheit und der Probenoberfläche ist abhängig von der exakten Positionierung der Probe. Für die Dosierung wird der zeitliche Verlauf des Kammerdrucks beobachtet. Für die Druckmessung kommt ein Glühkathodenvakuummeter zum Einsatz, welches auf der der Kapillare gegenüberliegenden Kammerseite montiert ist. Da der Gasstrom über die Probe hinweg expandiert, ist der gemessene Druck keine direkte Abbildung des Drucks an der Probe. Die Abweichung lässt sich experimentell bestimmen, indem eine Probe schrittweise bis zum Übergang von Mono- zu Multilagenbedeckung mit einem bekannten Sensormolekül begast wird. Aus der Gesamtexposition an diesem Übergang ergibt sich dann der echte Druck an der Probe (zusammen mit der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstante der Adsorption)^[46–48] (vgl. auch Kap. 3.2).

Im Rahmen der in dieser Arbeit präsentierten Daten wird die Exposition immer als aus dem Kammerdruck und der Expositionsduer direkt berechnete Exposition angegeben. Die Einheit der Exposition ist das Langmuir L mit

$$1 \text{ L} = 1 \text{ Torr} \cdot \mu\text{s} = 1.33 \cdot 10^{-6} \text{ mbar} \cdot \text{s} \quad (2)$$

Anzumerken ist, dass mit dem in dieser Arbeit verwendeten Schwefeldioxid noch nicht genug Experimente durchgeführt wurden, um eine zuverlässige Konversion von gemessener in echte Exposition für die betrachteten Oberflächen zuzulassen, da die Haftkoeffizienten nicht bekannt sind.

2.1.7 Arbeiten mit SO₂

Schwefeldioxid^[1,49,50] SO₂ ist ein reaktives, giftiges Gas, das vor allem an Metall-Metall-Kontakten in Anwesenheit von Wasser zu Korrosionsschäden führen kann. Es bildet an Luft schnell Schweflige Säure gemäß



welche sauer reagiert. Wegen seiner reduktiven Wirkung findet SO₂ Einsatz in der Metallverarbeitung, als Ausgangsstoff für Schwefelsäure (über Oxidation zu SO₃ im Kontakt-Verfahren und anschließende Umsetzung mit Wasser), als Konservierungsstoff in Lebensmitteln oder als polar-aprotisches Lösungsmittel in der chemischen Industrie.

Beim Arbeiten mit gasförmigem SO₂ ist daher darauf zu achten, dass alle Anlagenteile die mit dem Gas in Kontakt kommen wasserfrei sind. Zudem muss das Abgas aller Pumpen gesondert abgeführt werden und darf nicht in die Raumluft gelangen.

Für die Experimentieranlage THEO wurde für das Dosieren von SO₂ die in Abbildung 2.2 gezeigte gesonderte Dosierapparatur mit eigenem Pumpstand installiert, wobei das Abgas direkt in die Abluftreinigung geleitet wurde.

Bei allen Experimenten mit SO₂ wurde das Gas nicht als reines Gas, sondern als Gasgemisch verwendet. Dabei kam ein Gemisch von SO₂ 1 % in N₂ mit Analysenzertifikat von der Firma Linde zum Einsatz.

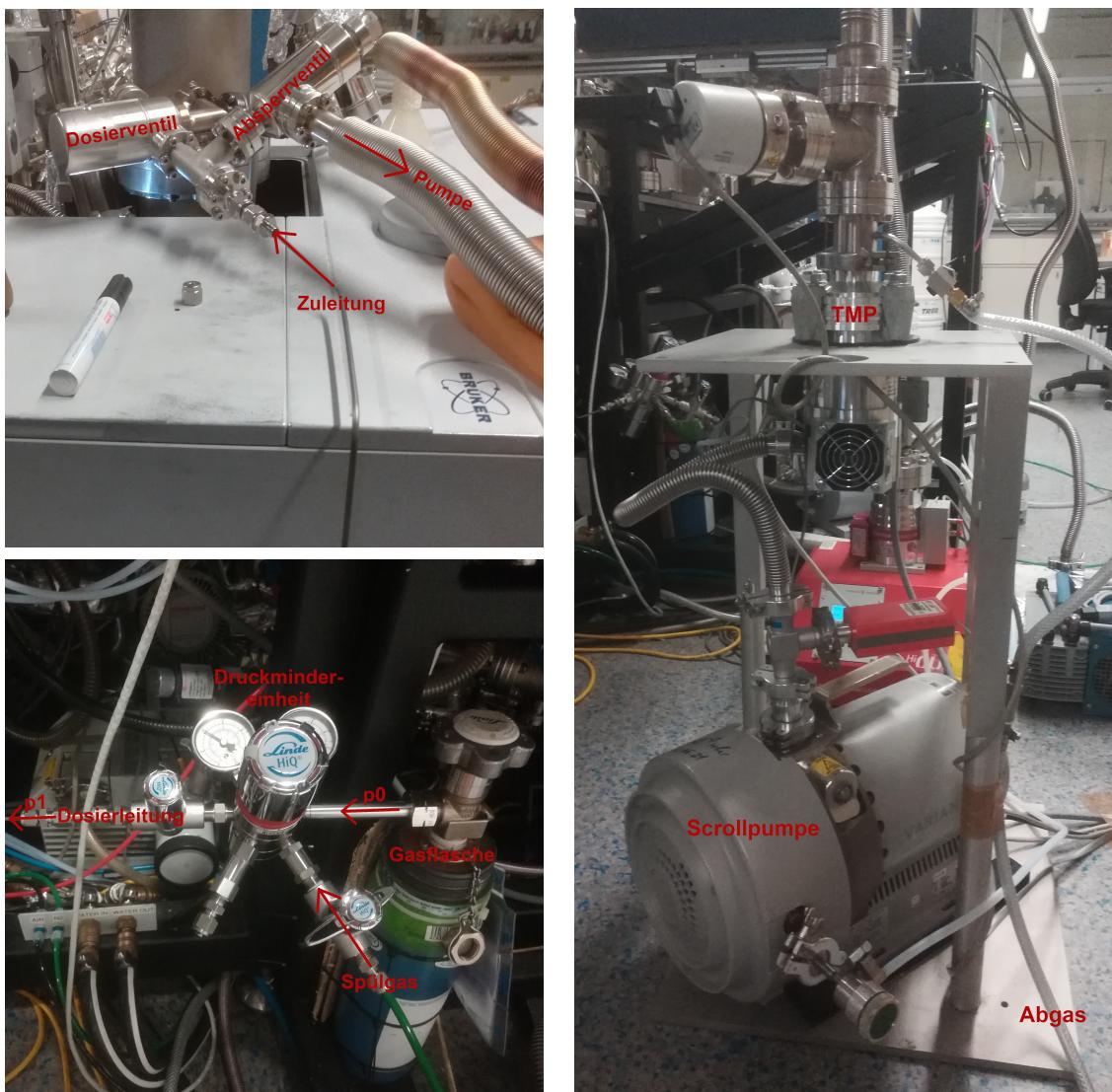


Abbildung 2.2: Fotos von der für die Experimente zusammengestellten SO₂-Dosiereinheit mit Gasflasche, Reduzierventil mit Inertgasspülung und Dosierung ins Vakuum, Dosierventil, Absperrventil und Pumpenkombination mit Turbomolekularpumpe (TMP) und Scrollpumpe, sowie Bypass-Ventil und gesondertem Abgas.

Es wurde eine doppelte Druckmindereinheit mit Inertgasspülung für das Dosieren ins Vakuum verwendet, damit bereits in der Metallkapillare zwischen Druckmindereinheit und Dosierventil unterhalb des Raumdrucks gearbeitet werden konnte. Der Arbeitsdruck p_1 betrug -0.4 bar gegen Umgebungsdruck. Dies verhinderte das Austreten von giftigem SO_2 in die Laboratmosphäre im Fall eines Lecks. Die gesamte Dosiereinheit wurde vor dem Experiment gründlich unter Vakuum ausgeheizt, um Restwasser zu entfernen. Zudem wurde die Inertgasspülung bei 0.2 bar oberhalb Umgebungsdruck als letzter Schritt der Reinigung nach dem Dosieren und Evakuieren genutzt, um alle Innenoberflächen von SO_2 zu befreien. Es bleibt zu bemerken, dass die Inertgasspülung merkbar Wasser in Kapillaren und Pumpen eintrug. Nach Inertgasspülung waren langes Auspumpen und Ausheizen des Systems nötig, um wieder experimentieren zu können. Als Pumpe kam eine durch eine Scrollpumpe vorgepumpte Turbomolekularpumpe (TMP) zum Einsatz.

2.2 Probenpräparation

Zur Probenpräparation, das bedeutet der Präparation der Einkristalloberflächen für die spektroskopischen Experimente, kamen im Wesentlichen zwei verschiedene Methodiken zum Einsatz. Die eine ist das Spalten des Kristalls, um eine frische Oberfläche zu erzeugen, welche dann ohne weitere Behandlung eingesetzt werden kann, die andere ist das wiederholte Reinigen und Überprüfen der Kristalloberfläche, bis die Qualitätsanforderungen erfüllt sind.

Die Spaltmethode ist nur einsetzbar, wenn der Kristall aufgrund seiner Kristallstruktur und seiner physikalischen Eigenschaften (Härte, Reaktivität, etc.) entlang der Kristallfläche von Interesse überhaupt spaltbar ist. So können Einkristalle meist nur entlang einer oder zwei Orientierungen zuverlässig gespalten werden, während andere Kristallflächen durch Schneiden, Polieren und schließlich Reinigen im Ultrahochvakuum freigelegt werden müssen. Zudem spielen die Dimensionen des Kristalls eine entscheidende Rolle. Kristalle die bereits relativ dünn sind (weniger als 2 mm Dicke entlang der Normale der durch Spaltung freizulegenden Fläche) neigen zum Splitten oder sind mit dem am Manipulator befestigten Skalpell nicht zu erreichen.

Im Fall des für die Experimente verwendeten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Einkristalls konnte durch die Anwendung einer aus der Arbeit zum Nobelpreis in Physik 2010 adaptierten Technik ein sauberes Spalten eines dünnen Kristalls im Ultrahochvakuum erreicht werden. Es wurde auf die am Graphit demonstrierte Methode der sog. Exfoliation zurückgegriffen. Dazu wurde auf dem Kristall das eine Ende eines langen Stückes handelsüblichen matten Klebebandes aufgeklebt, während das andere Ende am Einsatz für Probenhalter in der Schleusenkammer befestigt wurde. Nach dem Abpumpen war das Einziehen der Probe in die Rondellkammer dann mit dem Abspalten der obersten Schicht verbunden, sodass eine frische Kristalloberfläche freigelegt wurde. Eine genauere Beschreibung findet sich in Kapitel 4.1.2 und Abbildung 4.2.

Im Vorfeld wurde die Spaltbarkeit des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kristalls in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre festgestellt. Der Kristall wurde nach dem Einschleusen mittels eines Skalpells gespalten, dann auf einen Probenhalter aufgebaut und in einer speziellen Prevac-Transportbox unter

Stickstoffatmosphäre zur Experimentieranlage gebracht. Dort konnte die Transportbox auf den Adapter an der Schleusenkammer 2 (am UFO2) aufgebaut werden und ohne weiteren Kontakt mit Atmosphäre eingeschleust werden. Bei dieser Methode fällt deutlich mehr Verschnitt am Einkristall an, als wenn mit Klebeband gespalten wird. Zudem kommt es vor, dass durch das Anritzen leicht gegen den Schichtverlauf keine saubere Spaltung, sondern ein Abplatzen der oberen Schichten nach dem Spalten auftritt. Dann muss wiederum nachgespalten werden, bis die erzeugte Oberfläche glatt ist. Insgesamt ist diese Methode dem Spalten mit Klebeband deutlich unterlegen.

Für die anderen im Rahmen dieser Arbeit genutzten Einkristalle (CaO und UO_2) wurden die Oberflächen der polierten Kristalle im UHV mittels Sputterns (Beschießen mit ionisiertem Gas) und anschließendem Temperiern (auch „Annealing“) gereinigt. Das Temperiern wurde jeweils in Sauerstoffatmosphäre (Sauerstoff 5.0) bei $1 \cdot 10^{-6}$ mbar für 15 Minuten durchgeführt, die genutzten Temperaturen lagen bei 1000 K für CaO und bei 500 – 750 K für UO_2 . Gesputtert wurde mit Argon 5.0 bei ebenfalls $1 \cdot 10^{-6}$ mbar und für 5 – 30 Minuten bei Beschleunigungseinstellungen zwischen 0.75 kV / 2.00 mA und 1.5 kV / 6.00 mA. Die Anzahl benötigter Zyklen wurde mittels XPS bestimmt, wobei das Kohlenstoffsignal und die Form des Sauerstoffsignals zur Bewertung des Fortschritts genutzt wurde. Beim UO_2 -Einkristall konnte die Qualität der Oberfläche zusätzlich mittels LEED bewertet werden. An der CaO (001)-Oberfläche konnte im Rahmen dieser Arbeit kein LEED-Beugungsmuster beobachtet werden.

2.3 Ablauf eines UHV-IRRAS-Experiments

Im Folgenden wird der allgemeine experimentelle Ablauf eines UHV-IRRAS-Experiments zusammengefasst dargestellt, um einen Überblick über die Nutzung und Nutzbarkeit der Experimentieranlage zu geben.

Nach der Säuberung der Probe und gegebenenfalls einer Charakterisierung durch XP-Spektroskopie und/oder Niederenergieelektronenbeugung (LEED) wurde die Probe unter UHV-Bedingungen außerhalb der IRRAS-Kammer gelagert (s. Aufbau 2.1.1). An der Dosiereinheit für den Adsorptionsteil des geplanten Experiments wurde Dichtigkeit sichergestellt. Zusammen mit dem Ausheizen der Kapillaren und Ventile wurde auch das Leckventil zur Kammer hin mit dem Arbeitsgas gespült. Dann wurde die IRRAS-Kammer auf die Experimentiertemperatur vorgekühlt. Das stellte sicher, dass in der Kammer befindliches Restgas nur auf dem Kühlsschirm, nicht aber auf der Probe adsorbiert war. Diese Kryopumpe trug auch zur weiteren Verringerung des Gesamtdrucks in der Kammer bei. Die Probe wurde in die IRRAS-Kammer verbracht, sobald die für das Experiment vorgesehene Basistemperatur auf der Annehmerstation erreicht war. Während des Herunterkühlens der Probe wurde der Detektor des Spektrometers vorgekühlt. Nun wurde die Probe ausgerichtet. Dafür wurde die Intensität des im Detektor einfallenden Lichtes maximiert. Diese Vorgehensweise war möglich, da der Strahl ohne die Probe als zusätzlichen Spiegel im Reflexionsmodus nicht das Ausgangsfenster trifft.

Der Detektor wurde das letzte Mal 30 Minuten vor Messbeginn mit flüssigem Stickstoff aufgefüllt.

Die Detektivität des Detektors ist temperaturabhängig, der Verlauf der Detektivitätskurve gegen die Zeit besitzt ein etwa 7 Stunden langes Plateau, das nach einer halben Stunde beginnt. Besonders für Messungen bei denen hohe Sensitivitäten nötig sind, war die Nutzung dieses Plateaus unverzichtbar.

Zu Beginn des Experiments wurden Basislinienspektren aufgenommen. Diese hatten zwei Funktionen: sie dienten sowohl der Referenzierung der folgenden Spektren, um die Signatur des Kristalls und die Gerätetransmission vom Substanzsignal unterscheiden zu können, als auch der Validierung der Signalstabilität. Da es sich um FT-IR-Spektroskopie (s.o., Kap. 2.1.5 mit einem Michealson-Interferometer handelte, erfolgte der Messvorgang in einzelnen „Scans“. Dabei wurde in beiden Verfahrrichtungen des gasgelagerten Interferometers ein solcher Scan in Form eines Interferogramms aufgenommen. Für ein einzelnes Spektrum wurden (bereits während der Messung auf Geräteseite) typischer Weise 256 Scans zu einem Einkanalspektrum summiert, wobei jeder Scan vor der Summierung Fourier-transformiert wurde. Es ist ratsam, die Anzahl Scans pro Spektrum während eines Experiments konstant zu halten, da dann das Rauschniveau geräteseitig ebenfalls annähernd konstant bleibt. Zudem bleibt die Messdauer pro Spektrum konstant, was die Interpretation des zeitlichen Verlaufs von Signalen und Untergrund vereinfacht.

Darauffolgend wurde im Sinne des vorher festgelegten Experimentierprotokolls zwischen den Messungen entweder Gas dosiert, geheizt, gekühlt, bestrahlt oder Ähnliches. Dabei sollte allerdings jede neue Messung unter denselben Bedingungen wie die Basislinienspektren durchgeführt werden.

Nach Beendung der Messungen wurde die Probe noch in eine andere Kammer überführt, bevor die Kammer aufgetaut wurde. Dies hatte den Vorteil, dass die Probe nicht dem durch das Auftauen erhöhten Kammerdruck ausgesetzt wurde.

2.4 Datenauswertung

Die Auswertung von Metalloxideinkristall-UHV-IRRAS-Datensätzen erfordert im Generellen ein kleinschrittiges Vorgehen. Allgemein ist die Routine in drei Schritte zu teilen: in 1) die Validierung der Daten, 2) ihre Nachbearbeitung und erst zum Schluss 3) die Auswertung der isolierten Signale.

Im Gegensatz zu klassischer Infrarotspektroskopie, zum Beispiel in Transmission an Pulvern, liegt die erwartete Signalintensität nicht im Bereich von mehreren Prozent der Probenabsorbanz,^[18,20] sondern zwischen einem Tausendstel und einem Millionstel (Faktor $10^{-3} - 10^{-6}$) der Probenreflektivität. Vor diesem Hintergrund ist ein vorsichtiges Vorgehen umso wichtiger: bereits bei der Datenaufnahme muss sichergestellt werden, dass das beobachtete Basislinienspektrum möglichst nur von der zu untersuchenden Oberfläche stammt. Da die Probenoberflächen i.A. deutlich kleiner als die verwendeten Probenhalter sind, besteht ein Schritt der Datenvalidierung darin, einen Anteil des Probenhalters am Probenspektrum auszuschließen.

Ein nicht referenziertes UHV-IRRAS-Rohspektrum nach Fourier-Transformation, auch Einkanalspektrum (SC-Spektrum, von engl. *single channel*) genannt (Abb. 2.3), enthält immer Infor-

mationen sowohl der Probenoberfläche als auch aller Bauteile im Strahlengang. Da sich für den Erhalt der UHV-Umgebung normalerweise differenziell gepumpte Fenster im optischen Pfad des Spektrometers befinden, muss ihr Anteil am Spektrum durch Referenzierung für eine zuverlässige Interpretation der Daten vor der Auswertung eliminiert werden. Ebenso trägt die Atmosphäre im Spektrometer zum Spektrum bei.

Die Einzelschritte der Datenauswertung werden im Folgenden anhand des Datensatzes eines Experiments zur SO₂-Adsorption auf CaO (001) illustriert. Am Anfang der Validierung eines Datensatzes stand nach einem Blick auf die Rohdaten (Abb. 2.3) das Auftragen aller Spektren in einem 3D-Wasserfallplot (Abb. 2.4)). Hierfür wurde der gesamte Datensatz auf das erste Basislinienspektrum referenziert. Das Resultat (vgl. Gl. 4) war ein Absorbanzspektrum s_{Abs} , erzeugt durch die logarithmische Referenzierung des jeweiligen Einkanalspektrums s_{SC} auf das Einkanalspektrum der ersten Basislinienmessung $s_{\text{SC},\text{base1}}$:

$$s_{\text{Abs}} = -\log_{10} \left(\frac{s_{\text{SC}}}{s_{\text{SC},\text{base1}}} \right) \quad (4)$$

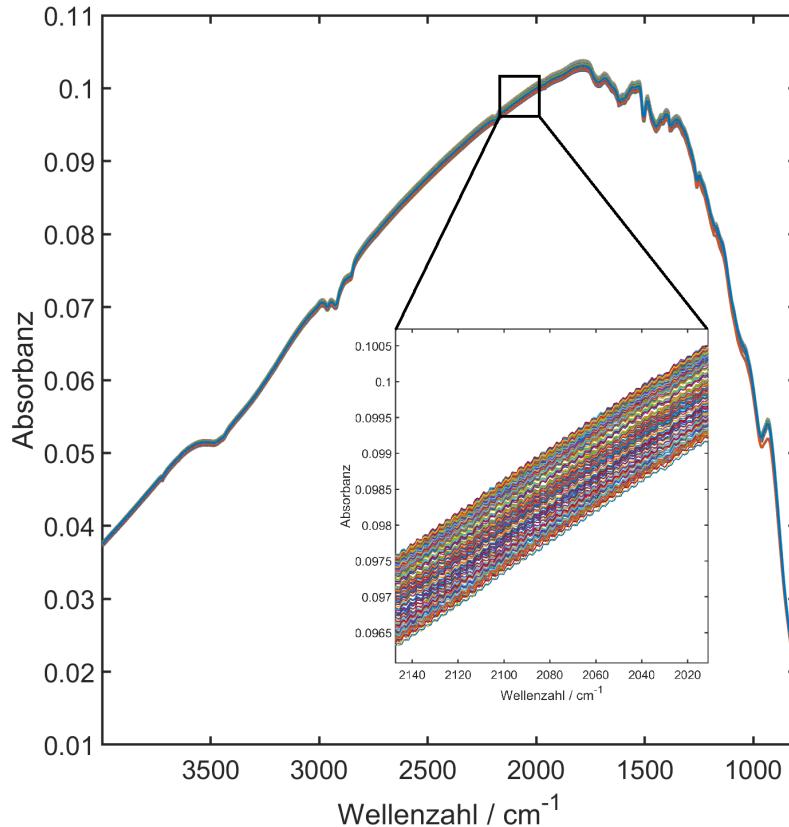


Abbildung 2.3: Rohdaten des Adsorptions-Desorptions-Experiments von SO₂ auf CaO (001) bei 114 K.

In diesem Fall bestanden alle Einkanalspektren aus 256 Scans, wovon jeweils 128 bei der Vorwärts- und der Rückwärtsbewegung des Interferometers aufgenommen wurden. In Abbildung 2.6 sind die Spektren des Experiments von vorne nach hinten dargestellt. Von den insgesamt gemessenen 183 Spektren sind die ersten 50 Basislinienspektren. Da auf das erste Basislinienspektrum referenziert wurde, sind hier nur 182 Spektren aufgetragen. Nach der Aufnahme der Basislinienspektren wurde in Blöcken von 10 Spektren gemessen, zwischen welchen die Probe gegenüber SO_2 exponiert oder geheizt wurde.

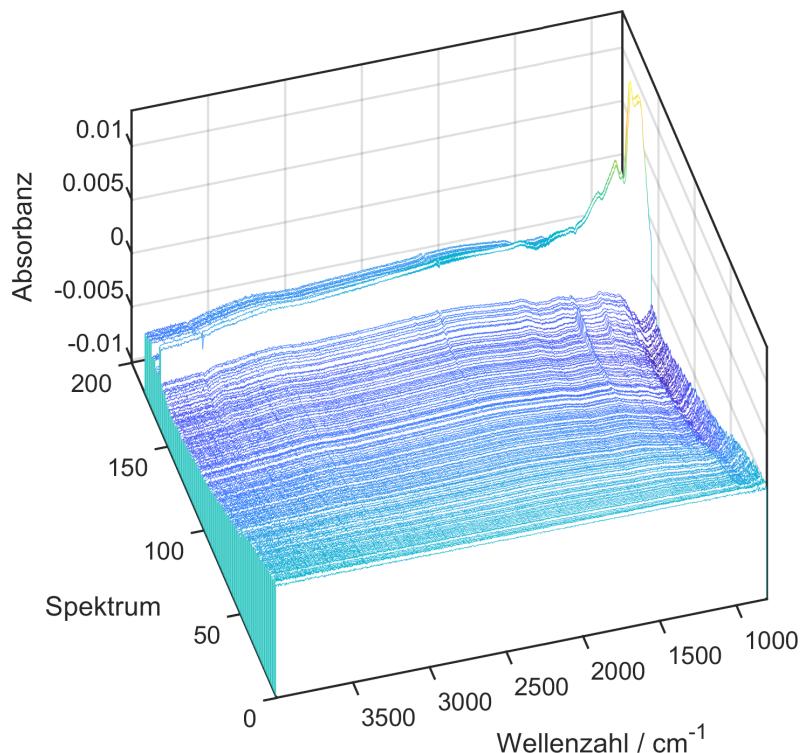


Abbildung 2.4: Aus den Rohdaten (vgl. Abb. 2.3) errechnete Absorbanz-IRRAS-Daten des Adsorptions-Desorptions-Experiments von SO_2 auf CaO (001) bei 114 K. Gezeigt sind einzelne Spektren, referenziert (gem. Gl. 4) auf das erste Basislinienspektrum.

Der Signalverlauf innerhalb der ersten 50 Spektren bietet einen guten Überblick über die begasungsunabhängige Signalevolution. Im Bereich unterhalb von 1000 cm^{-1} ist bereits hier eine Änderung zu erkennen. Es kann im weiteren Verlauf des Experiments also davon ausgegangen werden, dass die stetige Zunahme dieses Signals nicht mit der Begasung oder dem Heizen der Probe zusammenhängt. Zudem nimmt die Gesamtabsorbanz ab - dies ist auf eine wegen steigender Detektorsensitivität steigende Basislinie der Einkanalspektren zurückzuführen und ist eine direkte Folge der Detektorkühlkurve.

Im Allgemeinen sollten Signale, die durch experimentelle Prozeduren entstehen, sich in dieser Auftragung klar von den vorherigen Spektren absetzen. Das Messen in Blöcken von Spektren macht die Beurteilung dieses Absetzens einfacher: Ausreißer lassen sich so besser von echten

Signalen oder Trends unterscheiden. Ein echtes Signal ist zum Beispiel gut in den Spektren 140 – 149 erkennen: hier sticht ein Peak bei 1330 cm^{-1} deutlich heraus, seine Intensität ist konstant. Es handelt sich also um ein durch die experimentelle Prozedur erzeugtes Signal - begründet in der Begasung des Kristalls mit SO_2 (1 % in N_2) bei $1.35 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$ für 1000 Sekunden.

Im weiteren Verlauf fallen drei Spektren auf, deren Gesamtintensität weit oberhalb derer der übrigen Spektren liegt. Auf diesen Spektren scheinen zusätzlich zur hohen Basislinie auch einige Peaks zu liegen. Diese Spektren wurden nicht wie der Rest bei der Basistemperatur von rund 114 K gemessen, sondern während des Heizens bei 166 K. Hier zeigt sich der Effekt der Probentemperatur auf das gemessene Signal. Im Rahmen dieses ersten Validierungsschrittes werden diese Spektren von der weiteren Auswertung exkludiert, da sie offensichtlich nicht mit den restlichen Daten vergleichbar sind.

Nachdem die vergleichbaren Spektren im Datensatz identifiziert und Ausreißer ausgeschlossen wurden, folgt Schritt 2) der Datenauswertung, die Nachbearbeitung. Hier spielen drei Unterschritte eine Rolle: Mitteln der Spektrenblöcke (Abb. 2.5), Basislinienkorrektur und Referenzierung. Je nach Qualität des Datensatzes und Art der beobachteten Signale ist es sinnvoll, die Reihenfolge dieser Schritte zu variieren. Es besteht a) die Möglichkeit, zuerst Basislinienkorrektur an den Einkanalspektren vorzunehmen, diese dann zu mitteln und zuletzt zu referenzieren oder b) zunächst zu mitteln und zu referenzieren und nachträglich eine Basislinienkorrektur durchzuführen. In bestimmten Fällen bietet es sich zusätzlich an, die Basislinienkorrektur nur in Teilbereichen der Spektren anzuwenden, in denen sich der Basislinienverlauf leicht erkennen lässt.

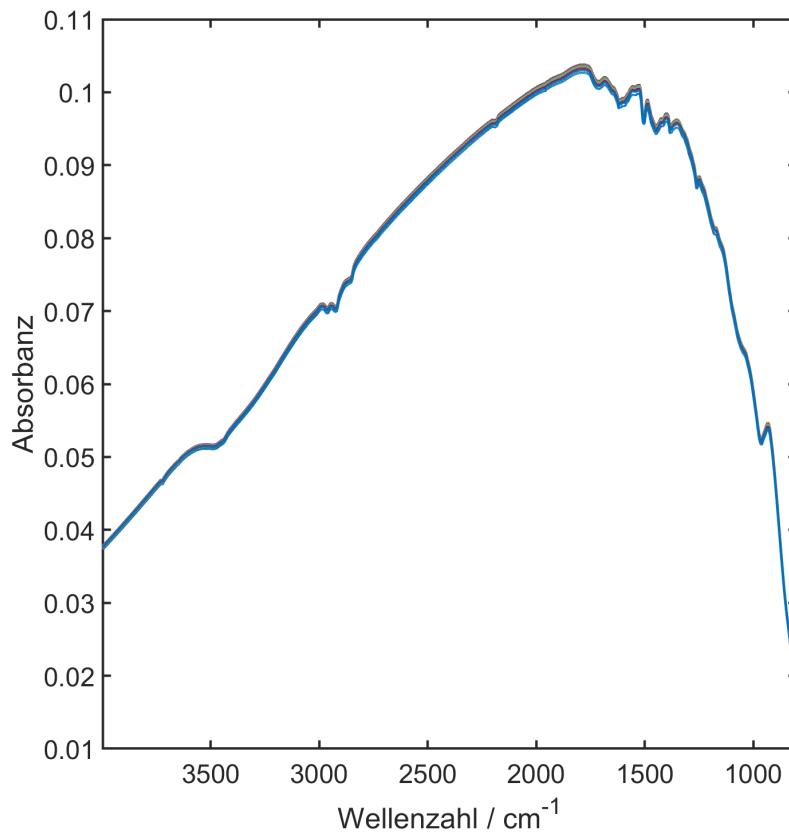


Abbildung 2.5: Die Ergebnisse des Mittelns der Rohdatenblöcke (Abb. 2.3).

Prozedur b) wird meist als operativer Standard angesehen, wenn logarithmisches Referenzieren genutzt wird (vgl. Gl. 4). Werden Spektren zuerst einer Basislinienkorrektur unterzogen, führt logarithmisches Referenzieren häufig zu Fehlern, da einige Datenpunkte zu Nullwerten korrigiert werden. Die Ergebnisse der Referenzierung der gemittelten Spektren auf das mittlere Basislinienspektrum sind in Abbildung 2.6 gezeigt.

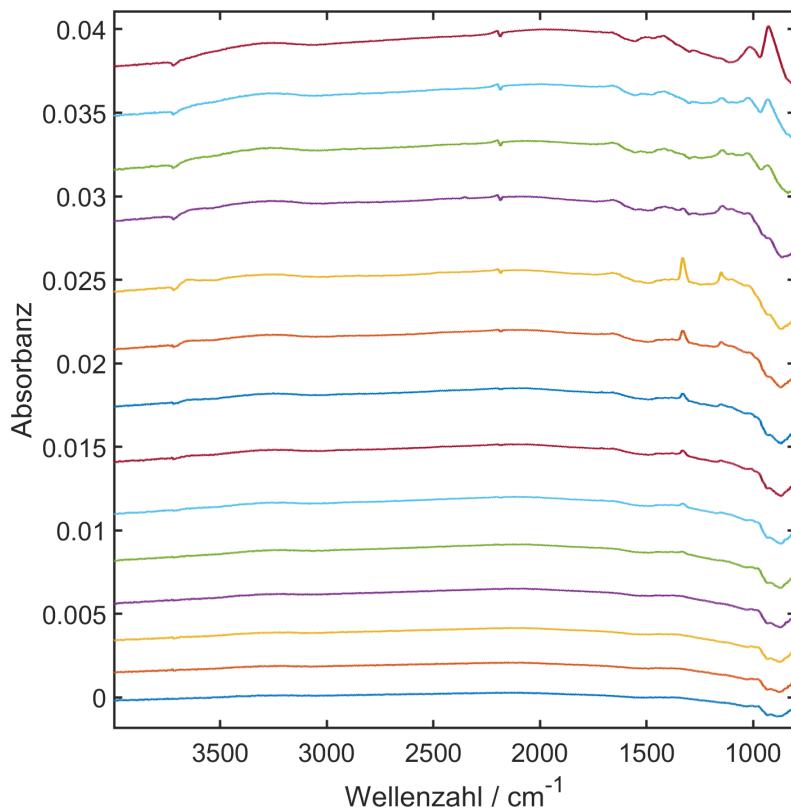


Abbildung 2.6: Die Ergebnisse der Referenzierung (gem. Gl. 4) der gemittelten Spektren (Abb. 2.5) auf das mittlere Basislinienspektrum. Die Spektren sind von unten nach oben gestapelt.

Das Mitteln dient vor allem der Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses und ist daher obligatorisch. In der Auftragung als gestapelte Linien (Abb. 2.6) lässt sich jetzt bereits eine Signalevolution erkennen. Ganz deutlich entsteht durch Exposition des Kristalls gegenüber SO₂ ein Adsorbat, welches scharfe IR-Banden bei 1330 cm⁻¹ und 1150 cm⁻¹ zeigt. Zur weiteren Verbesserung der Analysierbarkeit folgt nun die Basislinienkorrektur. Wie sich zeigen wird, ist es ratsam den Datensatz sowohl entlang des Spektrums als auch des Experimentierlaufs in Teile zu teilen: Da IRRAS-Banden in der Theorie (s. Kap. 3.1.2, 4.3.1 und 4.3.3) sowohl positiv als auch negativ sein können, ist ab diesem Punkt eine einzelne oder blockweise Weiterbehandlung der Spektren angebracht.

Um die grundsätzliche Arbeitsweise beim Legen von Basislinien zu demonstrieren, wurde hier exemplarisch nur ein Spektrum nachbehandelt. Dafür bot sich das Spektrum mit der höchsten augenscheinlichen Signalintensität an, Spektrum zehn von unten (fünftes von oben, gelbe Linie) in Abbildung 2.6. Als Basislinienmethode kam aufgrund der unsystematischen und komplexen Untergründe eine Anpassung mittels der Methode gewichteter asymmetrischer kleinsten Quadrate (pALS, engl. *parametrized asymmetric least squares*) nach Eilers^[51,52] zum Einsatz. Im späteren Analyseverlauf können breite spektrale Komponenten, welche mit schärferen Signalen zusammenfallen, auch durch (in diesem Fall dann physikalisch begründete) Lorentz- oder Voigt-Profilen angepasst werden. Für den Erfolg dieser Methode müssen allerdings die Halbwertsbreiten

der beteiligten Adsorbat- und der Untergrundsignale hinreichend verschieden sein.

Wie bereits im Validierungsteil der Datenauswertung festgestellt, besitzt der Signalkomplex unterhalb von 1000 cm^{-1} keine direkte Aussage über das System, da sich das Signal bereits in den Basislinienspektren von der experimentellen Routine unabhängig zeitlich entwickelt. Als erstes wurde daher gekürzt (Abb. 2.7 2).

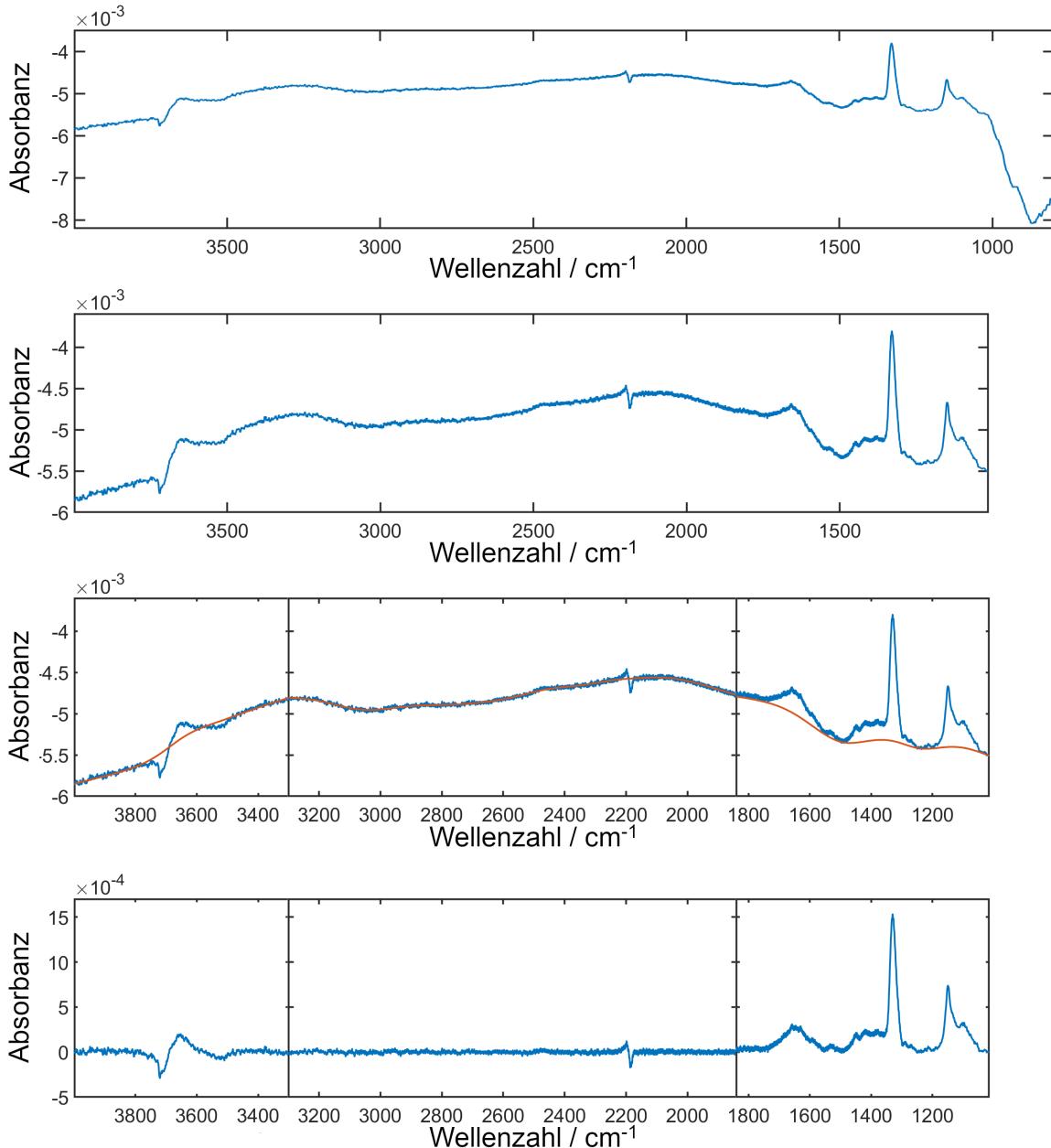


Abbildung 2.7: Schrittweise Basislinienbehandlung. Das Spektrum 1) vor der Behandlung, 2) nach Kürzen auf den relevanten Spektralbereich, 3) in Teile A, B und C geteilt und mit Basislinien (orange) angepasst und 4) nach Subtraktion der Basislinien.

Das gekürzte Spektrum ließ sich am besten in drei Teile geteilt mit Basislinien anpassen (Abb. 2.7 3 A-B-C). In den beiden ersten Teilen wurde die Basislinie mittig durch die Daten gelegt, da die beobachtbaren Signale offensichtlich positive und negative Anteile haben. Hierbei kamen unterschiedlich starke Glättungsparameter p zum Einsatz. Mit dem verwendeten Algorithmus (s.u., Kap. 2.4.2) ist zu bemerken, dass für dieselbe Glättung ein unterschiedlicher Wert für p genutzt werden muss, wenn sich die Länge des Datensatzes unterscheidet. Bei der systematischen Basislinienbehandlung eines großen Satzes Spektren bleibt daher zu beachten, dass die Spektren gleich viele Punkte besitzen sollten.

In Teil C (Abb. 2.7, 3 C) wurde anstatt eines Asymmetrieparameters $a = 0.5$ eine deutlich unterhalb die Daten verschobene Linie mit $a = 0.0005$ benutzt. Dem zugrunde lag die Vermutung, dass die beiden Hauptsignale im betrachteten Spektralbereich ein positives Vorzeichen besitzen. Ist die Intensität der Signale an die Intensität des Untergrundes gekoppelt, wie es vor allem in der Oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie (SERS) vorkommt, muss eine weitere Korrektur erfolgen. Einen Überblick darüber gibt es bei Bin Ren.^[53]

Das Resultat der Basislinienbehandlung ist ein für die Analyse vorbereitetes Spektrum (Abb. 2.7 4).

Nun folgt eine letzte Validierung der Daten – es fällt auf, dass die Intensitäten der isolierten Signale vor allem bei 2190 cm^{-1} und 1650 cm^{-1} , ebenso wie der Bereich unterhalb von 1000 cm^{-1} , vom Experimentierverlauf unabhängig sind. Dies ist noch einmal in Abbildung 2.6 beim Übergang zwischen Spektrum 139 und 140 gut zu erkennen.

Der Rest von Analyse und Interpretation, zusammen mit dem korrekten Legen von Lorentz- oder Voigt-Linien, wird im Kontext des Experiments und anderer Daten in den Kapiteln folgend Kapitel 4.3.1 besprochen. Generell sind die Unterscheidung und Zuordnung der Signale nur unter Zuhilfenahme von Literaturdaten oder Dichtefunktionaltheoretischen Berechnungen möglich.

2.4.1 Alternative Referenzierung: Nutzung der Gerätetransmission

Wenn nicht Adsorbat- sondern Substratschwingungen identifiziert werden sollen, ist eine Referenzierung auf das Substrat selbst nicht sinnvoll. Da die Messungen in Reflexion durchgeführt wurden, war das Verzichten auf eine Referenzsubstanz (klassisch für Transmissionsmessungen) messtechnisch nicht möglich (Strahlgeometrie). Somit musste als Referenz auf ein Substrat zurückgegriffen werden, dessen Oberfläche:

- a) frei von Verunreinigungen
 - b) ausreichend reflektierend
 - c) im betrachteten Spektralbereich frei von Absorptionsbanden
 - d) dem zu untersuchenden Substrat ähnlich genug
-

war. Als „sauberes“ Substrat eignen sich nur Substanzen, die zuverlässig und reproduzierbar reinigbar sind - dies ist insbesondere für Metalle und Metalloxide gegeben. Metalle, zum Beispiel Gold- oder Kupfereinkristalle sind zudem sehr gut untersuchte Systeme. Sie erfüllen allerdings den vierten Punkt im Fall von CaO und Ca(OH)₂ nicht - für Dielektrika sollten ebenfalls Dielektrika oder zumindest Halbleiter mit großer Bandlücke als Referenzsubstanzen zum Einsatz kommen. Für diese Arbeit wurde als Referenz auf die (111)-orientierte Oberfläche von stöchiometrischem Uran(IV)-oxid zurückgegriffen. Dieser Kristall lässt sich mittels wiederholtem Sputtern und Tempern zuverlässig säubern (und mittels LEED auf Sauberkeit prüfen), ist reflektierend genug, um Referenzspektren zu liefern und ist ein Dielektrikum mit einem Brechungsindex von $n \approx 2.39$ im Infrarot.^[54] Die restliche Methodik war äquivalent zu anderen Messungen, die Referenzmessung wurde möglichst unter gleichen Bedingungen (Temperatur, Druck, bestrahlte Fläche, etc.) wie die Substratmessung durchgeführt. Das durch logarithmisches Referenzieren erhaltene Spektrum kann wie andere IRRAS-Daten analysiert werden.

Effektiv entspricht diese Methodik dem Bestimmen und Nutzen der Gerätetransmission.

Für (Übergangs-) Metalloxide eignet sich diese Methode hervorragend im Spektralbereich zwischen 4000–2800 cm⁻¹. In diesem Bereich sind besonders Hydroxylschwingungen von Interesse, welche auf diesen Oberflächen mit differenzieller Spektroskopie in der Vergangenheit schwer zu beobachten waren,^[8] die Beobachtung auf Ceroxid-Dünnfilmen auf metallischem Substrat gelang zum Beispiel erst 2021^[17] - Isolator- oder Halbleiter-Dünnfilme auf Metallen sind jedoch elektronisch (und damit zwangsläufig auch chemisch und optisch im Sinne der IRRAS) von Einkristallen verschieden. Mittels des Referenzierens auf ein „neutrales“ Substrat werden diese Schwingungen jedoch zugänglich.

2.4.2 MatLab-Routine und ihre Entwicklung

Für die in Kapitel 2.4 vorgestellte Datenauswertung wurde im Rahmen dieser Arbeit eine MatLab-Routine^[55] entwickelt. Sie bietet die Möglichkeit, alle oben beschriebenen Arbeitsschritte flexibel und schnell an großen Datensätzen auszuführen. Alle Zwischenschritte (Rohdaten, Basislinien, basislinienkorrigierte Spektren, gemittelte Spektren, referenzierte Spektren, gekürzte Datensätze) lassen sich automatisch als Plots (normal, 3D-Wasserfall oder Stapelplots) anzeigen und als Textdateien exportieren. Die Routine erlaubt das Weiteren ein einfaches Anpassen der zu mittelnden Spektrenblöcke (über eine Sektionsdatei), der Referenzierungsmethode (logarithmisches oder subtraktives Referenzieren), der Basislinienparameter (pALS,^[51,52] Subtraktion der oder Subtraktion und Normierung auf die Basislinie^[53]) und eine grundlegende Analyse von Signalintensitäten. Die Routine ist unter MatLab Versionen R2020a oder neuer lauffähig, der gesamte Quellcode ist im Anhang beigefügt. Das Hauptprogramm 6.1 benötigt die mit den angegebenen Namen bezeichneten Subroutinen 6.1 – 6.1. Für die Nutzung müssen nur die im markierten Kopfteil des Hauptprogramms vorgegebenen Pfade und Parameter eingetragen werden.

2.5 Dichtefunktionaltheorie

Für Dichtefunktionaltheoretische Berechnungen (v.A. Strukturoptimierung, Vorhersage von IR-Banden) wurde das *Vienna ab initio Simulation Package* (VASP) mit der Version 5.4.4 benutzt. Es kamen *Projector Augmented Wave* (PAW) Pseudopotenziale mit Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) Austausch-Korrelation und D3-Dispersionskorrektur nach Grimme zum Einsatz.^[56–63] Für das Erzeugen von Oberflächen (sog. *slabs*) wurden Python-Skripte entwickelt, die das Ausschneiden einzelner Strukturelemente aus Volumenzellen erlauben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die DFT-Rechnungen eigens ein Rechencluster mit GPU-Beschleunigung aufgesetzt. Die Rechenkapazität des Clusters war gegeben durch eine Intel-CPU (i9900 K), zwei ASUS RTX 2080 TI Grafikprozessoreinheiten mit je 11 GB VRAM und 64 GB RAM. Auf dem Cluster wurde Linux Ubuntu Server 18.04 LTS aufgesetzt und VASP 5.4.4 mit GPU-Unterstützung kompiliert.

3 Theorie

3.1 Licht-Materie-Wechselwirkung

3.1.1 Grundlagen der Infrarotspektroskopie

Elektromagnetische Strahlung^[21,48] wird im Allgemeinen ihrer Energie nach aufgeteilt. Dabei unterscheiden sich die Mechanismen der Wechselwirkung der Strahlung mit Materie grundlegend. Die erste Einteilung erfolgt in zwei Sektionen: in hochenergetische, ionisierende Strahlung mit einer Wellenlänge γ kleiner als, und in nicht ionisierende Strahlung mit Wellenlängen größer als $\gamma \approx 250$ nm. Hochenergetische Strahlung enthält in grober Aufteilung Gamma-, Röntgen- und Ultraviolette (UV) Strahlung. Mit abnehmender Energie sinkt auch die Eindringtiefe der Strahlung in Materie, an welche gleichzeitig ihr Gefahrenpotential für Lebewesen gebunden ist (schlechtere Abschirmbarkeit). Röntgen- und Gammaquanten regen kernnahe Elektronen an,^[35,36,41] welche dann je nach Strahlungsenergie und Kernmasse entweder im Material verbleiben, oder (daher auch die Bezeichnung als „ionisierende Strahlung“) als Sekundärstrahlung freigesetzt werden. Gammastrahlung wechseltwirkt zusätzlich direkt mit Atomkernen, was zum Beispiel in der Mößbauer-Spektroskopie genutzt wird. Ultraviolette Strahlung regt weniger stark gebundene (Valenz-) Elektronen an. Im darüber liegenden Energiebereich, dem energiereichsten Teil der nicht ionisierenden Strahlung, werden ebenfalls Valenzelektronen angeregt aber nicht aus dem Kernpotenzial entfernt. Diese Wechselwirkung des sichtbaren Lichtes ($\lambda \approx 350 - 750$ nm, (UV-)Vis-Spektroskopie) bestimmt die optische Erscheinung von Materie für Menschen. Ist die Strahlung noch energieärmer, ändert sich die Art der Interaktion mit Materie maßgeblich: es werden nun nicht mehr Elektronen, sondern Molekülschwingungen angeregt. Das dafür verantwortliche infrarote (IR) Licht besitzt Wellenlängen von 800 – 3000 nm (nahes Infrarot, NIR), über 3 – 50 μm (mittleres Infrarot, MIR) bis zu 50 – 1000 μm (fernes Infrarot, FIR). Oberhalb dieses Wellenlängenbereichs, also bei noch niedrigerer Energie, folgen außerdem die Mikrowellen (Rotationsspektroskopie, Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR)) und ab ca. 10 cm Wellenlänge die Radiowellen (Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)).

Die klassische Infrarotspektroskopie^[44] findet meist im Bereich von 2.5 – 25 μm , also im MIR statt. In diesem Kontext wird normalerweise allerdings nicht die Wellenlängen-, sondern die Repetenzskala mit der Einheit $\frac{1}{\text{cm}}$ genutzt (meist geschrieben als cm^{-1}). Entsprechend werden Infrarotspektren etwa zwischen 400 – 4000 cm^{-1} aufgenommen.

Molekülschwingungen sind ganz allgemein dann IR-aktiv, wenn durch die Anregung eine Dipolmomentsänderung stattfindet. Dies steht im Kontrast zur der Infrarotspektroskopie komplementären Raman-Spektroskopie, bei welcher die Aktivität an die Änderung der Polarisierbarkeit gebunden ist.^[41]

Im einfachsten Fall eines zweiatomigen Moleküls bedeutet dieses Auswahlkriterium, dass bereits ein Dipol vorliegen muss, dessen Stärke sich während der Dehnung oder Stauchung („Valenzschwingung“, Bezeichnung mit dem Buchstaben ν) des Moleküls entlang der Bindungssachse ändert. Sobald das Molekül mehr Atome besitzt muss kein Nettodipol mehr vorhanden sein, da sich wie erwähnt nur während der Schwingung das Dipolmoment ändern muss. Außerdem

kommen sogenannte Deformationsschwingungen (Bezeichnung mit dem Buchstaben δ) hinzu. Bei der Deformation ändert sich nicht die Bindungslänge, sondern der Bindungswinkel.

Bei Molekülschwingungen^[48] wird die Anregung der Schwingung insbesondere mit dem sogenannten Übergangsdipolmoment (engl. *transition dipole moment*, TDM) beschrieben. Das Übergangsdipolmoment ist eine quantenmechanische Größe, die den Übergang zwischen zwei Schwingungszuständen eines Moleküls beschreibt. Aus den Randbedingungen der jeweiligen Zustände lassen sich die Auswahlregeln für entsprechende Übergänge ableiten. Das TDM besitzt die Charakteristik eines Vektors. Ohne weiter in die quantenmechanische Beschreibung einzusteigen lässt sich einfach verstehen, dass die Richtung dieses Vektors mit der Richtung der durch den Übergang auftretenden Dipolmomentsänderung zusammenfällt. Für die qualitative Auswertung von Messungen mit polarisiertem Licht kann also davon ausgegangen werden, dass der E-Vektor des Lichtes für die Anregung der Schwingung eines ausgerichteten Moleküls nicht senkrecht zum Übergangsdipolmoment dieser Schwingung ausgerichtet sein darf. Gleichzeitig ist die Übergangswahrscheinlichkeit (und daher die Intensität des beobachteten Signals) an den Winkel zwischen E-Vektor und Übergangsdipolmoment gebunden.

3.1.2 Infrarotspektroskopie an Oberflächen

Die Infrarotspektroskopie, welche im Großteil aller Anwendungen in Transmission durch eine Probe betrieben wird, ist durchaus nicht auf diesen Modus beschränkt.^[18–20] Sollen anstatt der Volumen- die Oberflächeneigenschaften einer Probe analysiert werden, besteht unter gewissen Voraussetzungen die Möglichkeit, IR-Spektroskopie auch in Reflexion durchzuführen. In Reflexion wiederum können die einfachen Annahmen der Transmissionsmessungen, nämlich dass nur der Prozess der Anregung von substanzeigenen Schwingungsmoden zum Spektrum beiträgt, nicht fortgesetzt werden. Bei der Reflexion von Licht an einer Oberfläche sind nicht nur die chemischen, sondern auch die optischen Eigenschaften der Probe maßgeblich für die Intensität und das Vorzeichen der beobachtbaren Banden. Zudem spielen der Einfallswinkel θ des Lichtes und seine Wellenlänge λ eine große Rolle.^[18,64–67]

Im Sinne der in dieser Arbeit vorgestellten Messungen ist die Betrachtung eines Systems aus drei Schichten sinnvoll: die oberste Schicht ist das Vakuum der Probenkammer, die mittlere Schicht ist das auf das Substrat aufgebrachte Adsorbat und die untere Schicht ist das Substrat selbst (Abb. 3.1). Außerdem soll das Licht, den Messparametern entsprechend, einzeln als zur Oberfläche linear parallel polarisiertes („s-polarisiert“ von senkrecht zur Oberflächennormale) und als zur Oberflächennormale linear parallel polarisiertes („p-polarisiert“) Licht betrachtet werden, wobei beide Teile aufgrund ihrer Wechselwirkung mit der Phasengrenze unterschiedliche Informationen bieten können (siehe unten).

Dem E-Feldvektor des Lichtes wird je nach Polarisation die Bezeichnung E_s oder E_p zugewiesen.

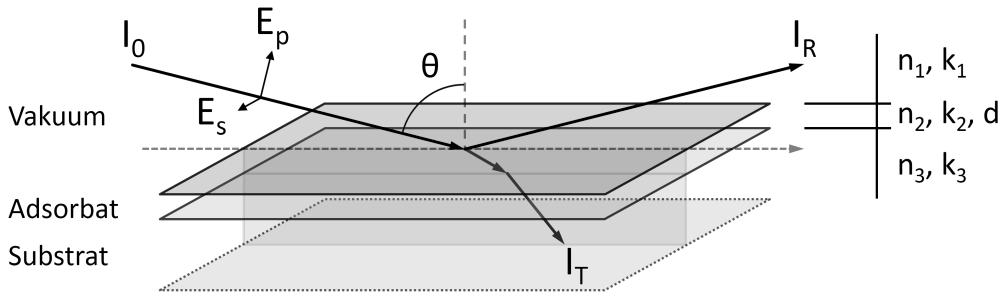


Abbildung 3.1: Geometrie des aus den p- und s-polarisierten Anteilen E_s und E_p bestehenden Strahls, dem Vakuum, der Adsorbatschicht und des Substrats mit den Brechungsindizes n_i , den Absorptionsindizes k_i , der Adsorbatschichtdicke d , dem Einfallswinkel θ , der Ursprungsintensität des Strahls I_0 , der Intensität des reflektierten Strahls I_R und der Intensität des transmittierten Strahls I_T .

Konventionell wird in das System in Abbildung 3.1 ein Koordinatensystem gelegt, sodass der E_s -Vektor in y-Richtung ausgerichtet ist, der E_p -Vektor in z-Richtung und der E_t -Vektor in x-Richtung ausgerichtet ist.^[18–20,68] Entsprechend liegt die Probenoberfläche in der x,y-Ebene, die Oberflächennormale entspricht der z-Richtung. Dieser Schritt wird gemacht, um in den folgenden Gleichungen die Zuordnung der betrachteten Richtungen zu vereinfachen. Gemäß der Literatur^[11] lässt sich die richtungs- und winkelabhängige Reflektivitätsdifferenz $\Delta R_i(\theta)$ zwischen dem Substrat mit der Reflektivität $R_{0,i}(\theta)$ und dem Substrat mit Adsorbat mit der Reflektivität $R_i(\theta)$ für jede Raumrichtung $i = x, y, z$ ausdrücken, wobei letztere aus der Reflektivität der Oberfläche und der Absorbanz $\Delta A_i(\theta)$ der Adsorbatschicht folgt:

$$\Delta R_i(\theta) = R_{0,i}(\theta) - R_i(\theta) = R_{0,i}(\theta) - \frac{R_{0,i}(\theta)}{10^{\Delta A_i(\theta)}} \quad (5)$$

Die Reflektivität von Oberflächen in s- und p-polarisiertem Licht unterscheidet sich grundsätzlich.^[18,66] Grund dafür ist, dass s-polarisiertes Licht kontinuierlich über die Phasengrenze hinweg mit Materie wechselwirken kann, während sich für p-polarisiertes Licht eine Diskontinuität ergibt. Diese Diskontinuität führt zu einer Aufspaltung des p-polarisierten Lichtes an der Oberfläche in eine parallel zur Oberflächennormale ausgerichtete Normalkomponente $E_{p,n}$ und eine parallel zur Oberfläche ausgerichtete Tangentialkomponente $E_{p,t}$ (Abbildung 3.2).

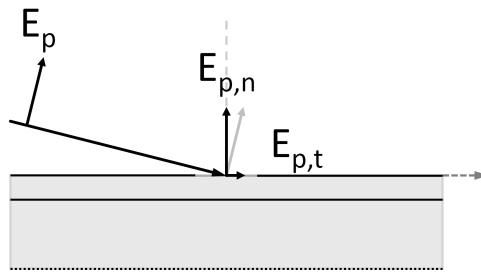


Abbildung 3.2: Aufspaltung des p-polarisierten Lichtes E_p in die normale Komponente E_n und die tangentiale Komponente E_t aufgrund der Randbedingungen für p-polarisiertes Licht (Diskontinuität).

Die Reflektivität ergibt sich für eine einfache Phasengrenze direkt aus den Fresnel'schen Gleichungen.^[66] Darin muss der Brechungsindex (oder entsprechend die dielektrische Funktion) jedes Materials j (Indizes entsprechen Abbildung 3.1) als komplexe Größe \hat{n} behandelt werden. Er setzt sich aus einem Realteil n (klassischer Brechungsindex) und dem Imaginärteil (Absorptionsindex) k zusammen:

$$\hat{n}_j = n_j + ik_j \quad (6)$$

Für die Reflektivität der Probe ohne Adsorbat im s-polarisierten Licht $R_{0,y}(\theta)$ lässt sich schreiben:^[11,18,20,68]

$$R_{0,y}(\theta) = \left(\left| \frac{\xi_3(\theta) - \xi_1(\theta)}{\xi_3(\theta) + \xi_3(\theta)} \right| \right)^2 \quad (7)$$

und für die im p-polarisierten Licht ($R_{0,z}(\theta)$ und $R_{0,x}(\theta)$):

$$R_{0,z}(\theta) = R_{0,x}(\theta) = \left(\left| \frac{\frac{\xi_3(\theta)}{n_3^2} - \frac{\xi_1(\theta)}{n_1^2}}{\frac{\xi_3(\theta)}{n_3^2} + \frac{\xi_1(\theta)}{n_1^2}} \right| \right)^2 \quad (8)$$

mit jeweils der Beziehung

$$\xi_j(\theta) = \sqrt{\hat{n}_j^2 \cdot n_j \cdot \sin^2(\theta)} \quad (9)$$

Die relative richtungs-, winkel- und wellenlängenabhängige Absorbanz der Adsorbatschicht lässt sich, wie bereits 1989 gezeigt,^[68] für jede der drei oben eingeführten Raumrichtungen einzeln bestimmen:

$$\Delta A_y(\theta) = -\frac{16\pi}{\ln 10} \cdot \frac{\cos(\theta)}{n_3^2 - 1} \cdot \frac{n_2 k_2 d}{\lambda} \quad (10)$$

$$\Delta A_x(\theta) = \frac{16\pi}{\ln 10} \cdot \frac{\cos(\theta)}{\frac{\xi_3^2}{n_3^4} - \cos^2(\theta)} \cdot \frac{\xi_3^2}{n_3^4} \cdot \frac{n_2 k_2 d}{\lambda} \quad (11)$$

$$\Delta A_z(\theta) = -\frac{16\pi}{\ln 10} \cdot \frac{\cos(\theta)}{\frac{\xi_3^2}{n_3^4} - \cos^2(\theta)} \cdot \frac{\sin^2(\theta)}{(n_2^2 + k_2^2)^2} \cdot \frac{n_2 k_2 d}{\lambda} \quad (12)$$

mit der Adsorbatschichtdicke d und der Wellenlänge λ des Lichtes im Vakuum. Hier lässt sich einfach erkennen, dass die Absorbanzen für die beiden Teile des p-polarisierten Lichtes entgegengesetzte Vorzeichen haben. Für die Nutzung dieser Gleichungen zur Vorhersage (vgl. Kap 4.3.3) von Bandenvorzeichen wurden sie in ein Python-Skript übernommen, dessen Quellcode im Anhang für die weitere Nutzung aufgeführt ist (6.1). Dieses Skript wurde um die Möglichkeit erweitert, Literaturdaten über die wellenlängenabhängigen optischen Konstanten n und k einzuarbeiten, sodass volle Spektren simuliert werden können. Mehr dazu im Rahmen der IRRAS-Datenauswertung in Kapitel 4.3.3.

Die hier gezeigten Beziehungen und Sachverhalte stehen in direkter Beziehung zum Auftreten des sog. Berreman-Effekts (vgl. Kap. 3.1.4).

3.1.3 Davydov-Aufspaltung

Die sogenannte Davydov-Aufspaltung^[69,70] ist in der Spektroskopie die symmetriebedingte Aufspaltung von Schwingungsmoden. Im Speziellen bezeichnet sie das Phänomen, dass wenn zwei gleiche Oszillatoren, zum Beispiel zwei Kohlenmonoxidmoleküle, in derselben Einheitszelle z.B. auf einer Festkörperoberfläche adsorbiert sind, nicht eine Bande mit erhöhter Intensität, sondern zwei Banden mit unterschiedlichen Positionen beobachtet werden. Es kommt vor, dass aufgrund der Symmetrie (besonders bei Inversionssymmetrie) eine der beiden Schwingungen nicht mehr IR- sondern Raman-aktiv wird. Dies ist beim Calciumhydroxid der Fall, wo die Kombination der beiden in einer Einheitszelle liegenden und an dasselbe Calciumatom gebundenen OH-Gruppen zur Aufspaltung der OH-Bande in eine IR-aktive Schwingung mit A_{2u} -Symmetrie und eine Raman-aktive Schwingung mit A_{1g} -Symmetrie führt. Dabei wird die Aufspaltung gut als in-Phase- und anti-Phase-Schwingen der OH-Streckschwingungen visualisiert^[71] (vgl. Abb. 3.3).

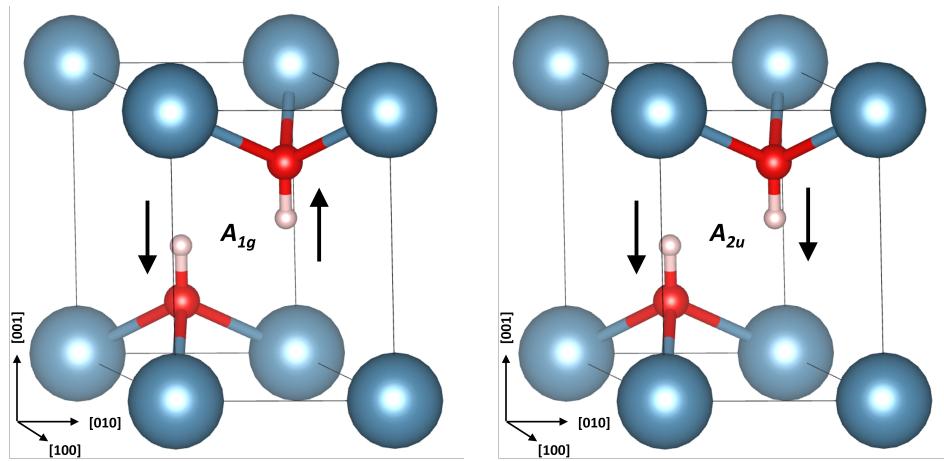


Abbildung 3.3: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Einheitszelle mit eingezeichneter Raman-aktiver A_{1g} - (links) und IR-aktiver A_{2u} -OH-Schwingungsmodus. Ca-Atome sind blau, O-Atome rot und H-Atome hellgrau dargestellt.

Diese beiden Schwingungen haben nicht nur unterschiedliche Anregungsauswahlregeln, sondern auch unterschiedliche Anregungsenergien. Unter Standardbedingungen liegt die IR-aktive Mode bei 3640 cm^{-1} , während die Raman-aktive Mode 20 cm^{-1} bathochrom dagegen nach 3420 cm^{-1} verschoben ist.^[71]

3.1.4 Berreman-Effekt

Der Berreman-Effekt,^[72,73] nach Beschreibung von D. W. Berreman zu seinen Experimenten an LiF-Dünnschichten, beschreibt die (augenscheinliche) Beobachtung von longitudinalen optischen (LO) Phononen beim Spektroskopieren dieser Schichten mit p-polarisiertem Licht unter von der Flächennormale verschiedenen Einfallswinkeln. Dies widerspricht dem sehr hartnäckigen Glaubenssatz der Festkörperspektroskopie, dass longitudinale Moden nicht durch Licht angeregt werden können, da elektromagnetische Wellen transversal sind. Dieser Glaubenssatz entstammt, wie viele Glaubenssätze im Umfeld der IR-Spektroskopie, den Beobachtungen aus Transmissionsmessungen und den Ableitungen der Maxwell-Gleichungen für infinite Medien. Mit dem Übergang zwischen zwei Medien werden im Rahmen der IR-Spektroskopie unter von 0° verschiedenen Einfallswinkeln gegenüber der Flächennormale jedoch alle betrachteten Medien zumindest semi-infinit.^[18,66,68] Insbesondere an dünnen Filmen (mit Schichtdicken im Bereich oder kleiner als die Wellenlänge des genutzten Lichtes) treten Randbedingungen (engl. *boundary conditions*) auf, welche dafür sorgen, dass (scheinbar) LO-Moden angeregt werden können. Tatsächlich handelt es sich um Schwingungsmoden, deren Anregungsenergien *nahe* den Frequenzen longitudinaler Moden liegen. Wie sich im Rahmen dieser Arbeit zeigen wird (vgl. Kap. 4.3.3), kann das gleiche Phänomen auch für den Grenzfall weniger Moleküle auf einer Einkristalloberfläche beobachtet

werden. Dabei zeigt sich (qualitativ), dass die Maxwell-Gleichungen auch für Situationen mit wenigen Molekülen Gültigkeit besitzen.

3.1.5 Weitere Bemerkungen

Im Rahmen dieser Arbeit werden einige IRRAS-Datensätze präsentiert, in welchen im Regelfall die „Absorbanz“ als gemäß Gleichung 4 errechnete Größe gegen die Wellenzahl aufgetragen ist. Der Begriff der Absorbanz ist physikalisch im Kontext der Messbedingungen nicht korrekt, da zu den Spektren aufgrund des hohen Einfallswinkels, den Kontinuitätsbedingungen polarisierten Lichtes an Oberflächen, den von 1 deutlich verschiedenen Brechungsindizes und den teilweise sehr großen Absorptionsindizes sowohl der imaginäre als auch der reale Teil der dielektrischen Funktion der Oberflächen und Moleküle zum beobachteten Spektrum beitragen (vgl. auch Kap. 3.1.2). In etwas einfacheren Worten handelt es sich immer um eine nicht lineare Kombination von Brechungsindex- und Absorbanzspektren und eigentlich nie um reine Absorbanzspektren. Die mathematische Beschreibung (und durchaus gute Vorhersage) dieser Zusammensetzung lässt sich im Rahmen der Wellenoptik mit geeigneten Nebenbedingungen aus den Maxwell-Gleichungen direkt ableiten.^[67] Trotzdem hat sich im wissenschaftlichen Umfeld der IRRAS der Begriff der Absorbanz etabliert, dessen Benutzung in diesem Sinne hier fortgeführt werden soll.

3.2 Adsorptionsmodelle

Da im Kern der zu dieser Arbeit gemachten Experimente die Adsorption von Gasen auf Oberflächen steht, soll hier ein kurzer Überblick über die gängigsten Modelle zur Beschreibung des Adsorptionsprozesses gegeben werden. Im Speziellen werden das Langmuir- und das Brunauer-Emmett-Teller-Modell (BET) besprochen.^[46,48,74,75]

Die Adsorption eines Gases auf einer Festkörperoberfläche ist durch die Wechselwirkung des Moleküls mit der Oberfläche getrieben. Dabei lässt sich zwischen Physisorption und Chemisorption unterscheiden – erstere beschreibt den Anlagerungsprozess von Molekülen an Oberflächen ohne das Ausbilden einer chemischen Bindung, letztere den mit Bindungsbildung. Entsprechend können diese beiden Adsorptionsarten auch anhand ihrer Adsorptionswärme unterschieden werden. Chemisorption findet, mit einigen Ausnahmen, nur im Fall exothermer Bindungsbildung zwischen Molekül und Oberfläche statt. Entsprechend liegt die Reaktionswärme im Bereich der Bildung kovalenter Bindungen, also bei rund $200 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (oder bei rund 2 eV). Bei der Physisorption ist die freiwerdende Energie mit der Kondensationsenthalpie des Gases vergleichbar, diese liegt häufig zwischen $15 - 40 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.^[48] Im Fall von SO_2 liegt dieser Wert bei $24.9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (oder bei rund 0.26 eV).^[49]

Im Rahmen des Langmuir-Adsorptionsmodells wird die Oberfläche als ideales System mit einer homogenen Verteilung äquivalenter Adsorptionsplätze betrachtet. Zudem wird die Wechselwirkung der Moleküle untereinander vernachlässigt und der Adsorptionsprozess nur bis zur Ausbildung einer Monolage beschrieben. Die Langmuir-Isotherme erlaubt ganz generell sowohl Physi-

als auch Chemisorption, analysiert wird dafür das Gleichgewicht zwischen dem Bedeckungsgrad θ der Oberfläche und dem Druck des Gases über der Oberfläche. Zudem setzt die Anwendung dieses Modells eine konstante Temperatur des gesamten Systems voraus.

Das BET-Modell^[74] ist faktisch eine Erweiterung des Langmuir-Modells um die Beschreibung von Multilagen und intermolekulare Wechselwirkungen. Dabei wird noch immer von einer homogenen Oberfläche und einer Gleichgewichtssituation mit konstanter Temperatur ausgegangen. Im Rahmen des BET-Modells kann sowohl die Bildung von Zusatzlagen als auch die Bildung von Zusatzlagen ohne vorherige Ausbildung einer vollen Monolage beschrieben werden. Das BET-Modell erfordert jedoch weiterhin eine Vernachlässigung der intermolekularen Wechselwirkungen in der Gasphase über der Oberfläche.

Wie sich im Laufe dieser Dissertation zeigen wird, beschreiben beide Modelle die experimentelle Situation in Theo nicht korrekt. Die Messbedingungen sind so gewählt, dass

- 1) die Forderung nach Gleichgewichtsbedingungen nicht erfüllt ist
- 2) die Forderung nach konstanter Temperatur nicht erfüllt ist.

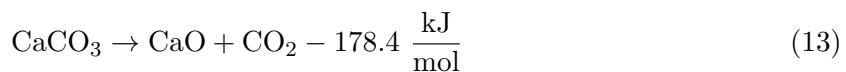
Punkt 1) folgt daraus, dass während der experimentellen Routine (vgl. Kap. 2.3) eine über Druck und Dauer definierte Exposition durchgeführt und anschließend der Druck in der Kammer wieder auf den Basisdruck herunter gepumpt wird. Das Gleichgewicht besteht also genau genommen zwischen der vollständig evakuierten Kammer und der Oberfläche nach Exposition. Daraus sollte nach jeder Exposition derselbe Gleichgewichtszustand (mit entsprechend derselben Besetzung der Oberfläche) wieder erreicht werden, da desorbiertes Gas dauerhaft abgepumpt wird. Dies entspricht ausdrücklich nicht den Beobachtungen. Vielmehr lässt sich trotz des Abpumpens eine systematische Erhöhung der Oberflächenbesetzung messen.

Punkt 2) liegt darin begründet, dass in den meisten Experimenten eine massiv vorgekühlte Oberfläche mit gegenüber einem Gas mit Raumtemperatur (vor Expansion) exponiert wird. Die Temperatur des Gases, wenn es die Probe erreicht, kann außerdem nicht zuverlässig bestimmt werden. Der Druckunterschied zwischen Dosieranlage und Kammer beträgt im Normalfall 14 Größenordnungen, wodurch (zusammen mit der Flussdichte) von einer massiven Expansion des Gases bei Kammereintritt ausgegangen werden muss, während der sich das Gas abkühlen kann. Außerdem kann, je nach Oberflächentemperatur, das in Multilagen adsorbierte Gas flüssig oder fest vorliegen. In den meisten Fällen kann aufgrund der spektroskopischen Daten darüber keine Aussage getroffen werden – im Fall des SO₂ wird sich zeigen, dass es solide Hinweise für einen der beiden Zustände gibt.

3.3 Struktur der Kristalle und ihrer Oberflächen

3.3.1 Calciumoxid

Calciumoxid^[1] (auch: Branntkalk, Ätzkalk) wird als farbloses Pulver großtechnisch aus Calciumcarbonat gewonnen (Kalkbrennen).



Calciumoxid kristallisiert^[1,76] im fcc-Gitter der NaCl-Struktur (Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) mit einer Gitterkonstante von $a = 4.81 \text{ \AA}$. Die stabilste Kristallfläche ist wie bei allen Salzen des Steinsalztyps die (001) Oberfläche (die (100) und die (010) Oberfläche sind äquivalent)^[76] (vgl. Abb. 3.4). Entlang dieser Oberfläche mit vierzähliger Symmetrie sind Ca^{2+} - und O^{2-} -Ionen abwechselnd auf einem kubischen Gitter mit regelmäßigem Abstand und rechten Winkeln zwischen einander positioniert. Aus dem Vakuum sind daher beide Ionen sterisch gleichermaßen zugängig. Im IR beträgt der Brechungsindex $n = 1.84$ ^[77,78]

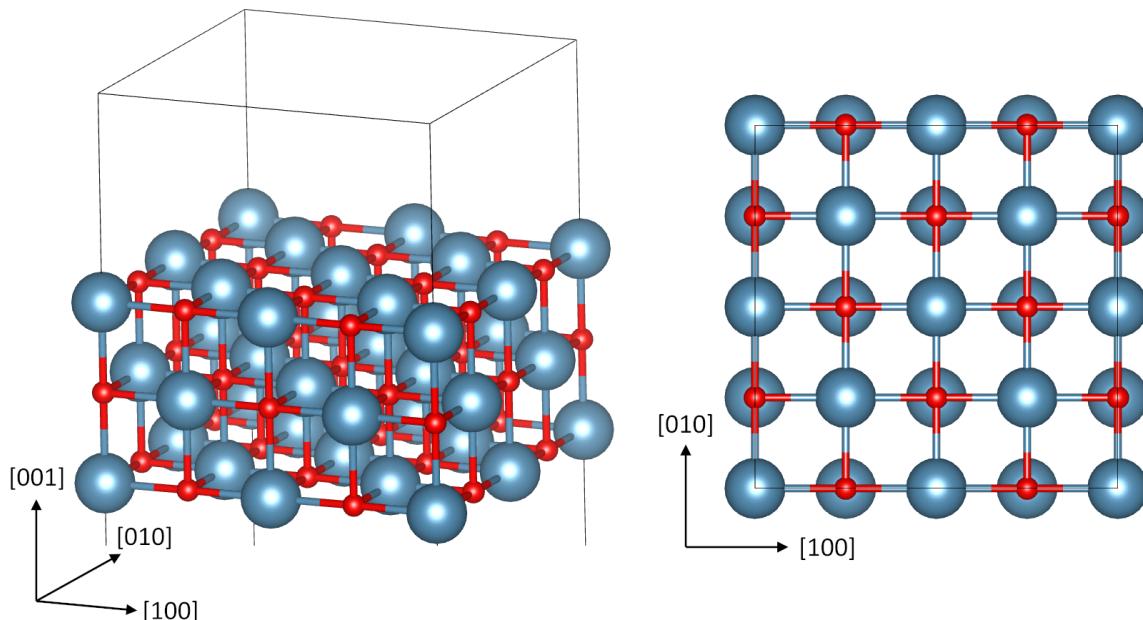
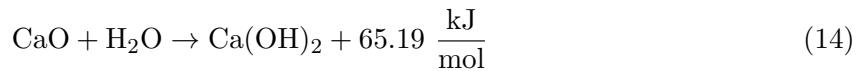


Abbildung 3.4: Struktur des CaO-Einkristalls und der Vorzugsüberfläche mit (001)-Orientierung. Links: natürliche Ansicht, rechts: Draufsicht auf die (001)-Ebene. Ca-Atome sind blau, O-Atome rot dargestellt.

Durch langsames stöchiometrisches Begeben von Wasser wird aus Calciumoxid direkt Calciumhydroxid gewonnen.

3.3.2 Calciumhydroxid

Calciumhydroxid^[1] wird großtechnisch durch das Versetzen von Branntkalk mit Wasser gewonnen (Rgl. 14). Im Labormaßstab können Einkristalle besser durch langsame Diffusionskristallisation aus Calciumchlorid und Kaliumhydroxid gewonnen werden.^[79]



Werden Impfkristalle langsam gereift, können Kristalle von einigen Millimetern Durchmesser relativ einfach erhalten werden. Calciumhydroxid kristallisiert trigonal in der CdI_2 -Struktur mit der Raumgruppe $\text{P}\bar{3}\text{m}1$. Die Struktur ist durch einen Schichtaufbau geprägt, in dem beidseitig OH-terminierte Ca-Schichten nur durch Dispersionswechselwirkungen zwischen den OH-Gruppen der Schichten zusammengehalten werden (vgl. Abb. 3.5). Die in diesem Kapitel gezeigten Strukturen entsprechen aus den Volumenstrukturen erzeugten Zellen mit rechteckiger Grundfläche. Dies erleichtert das Darstellen und Verstehen der Struktur. Die Nutzung von Zellen mit rechteckiger Grundfläche vereinfacht außerdem das Optimieren von Strukturen in DFT-Umgebungen mit periodischen Grenzen (engl. *periodic boundary (condition)*).

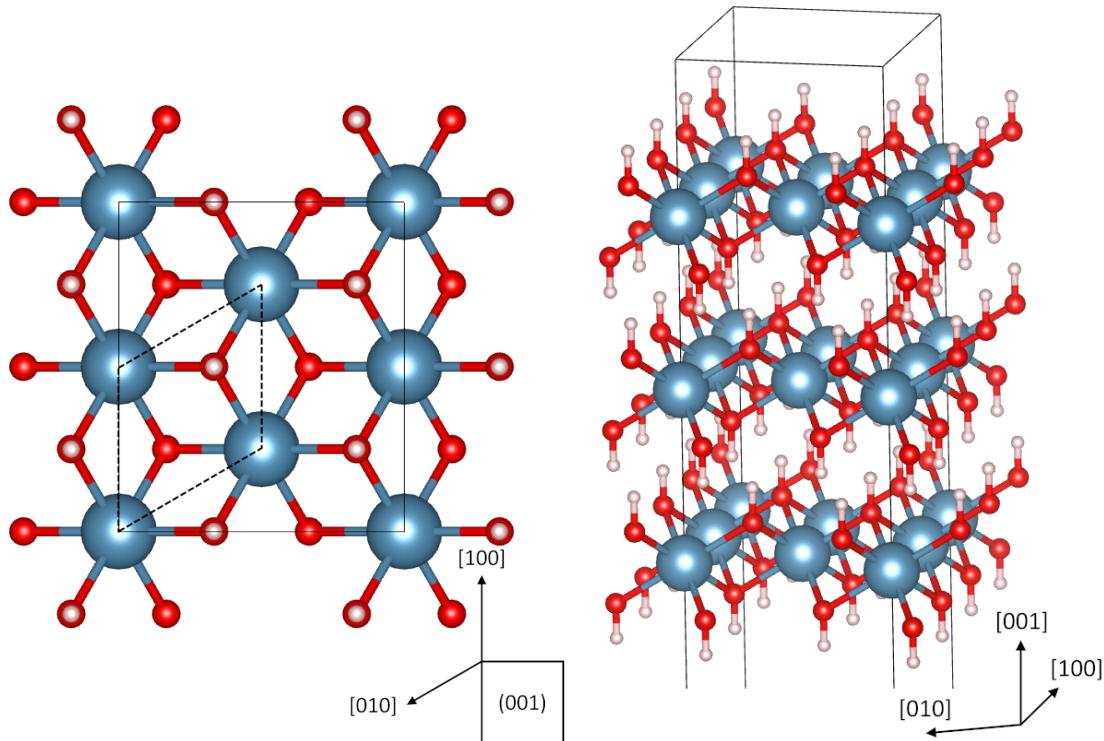


Abbildung 3.5: Struktur des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Einkristalls und der Vorzugsoberfläche mit (001)-Orientierung. Links: Draufsicht auf die (001)-Ebene mit gestrichelt eingezeichneter Elementarzelle, rechts: natürliche Ansicht. Ca-Atome sind blau, O-Atome rot und H-Atome hellgrau dargestellt.

Jedes Calciumion ist verzerrt oktaedrisch von sechs Hydroxidionen umgeben, während jedes Sauerstoffatom einer Hydroxygruppe drei Calciumionen verbrückt^[80] (vgl. auch Abb. 3.6). Die dichte Hydroxyterminierung der (001)-Oberfläche bedingt die sterische Hinderung des Zugangs

zu den Calciumionen aus dem Vakuum. Im IR beträgt der Brechungsindex $n = 1.575$ in x- und y-Richtung, $n = 1.545$ in z-Richtung^[71,77,81]

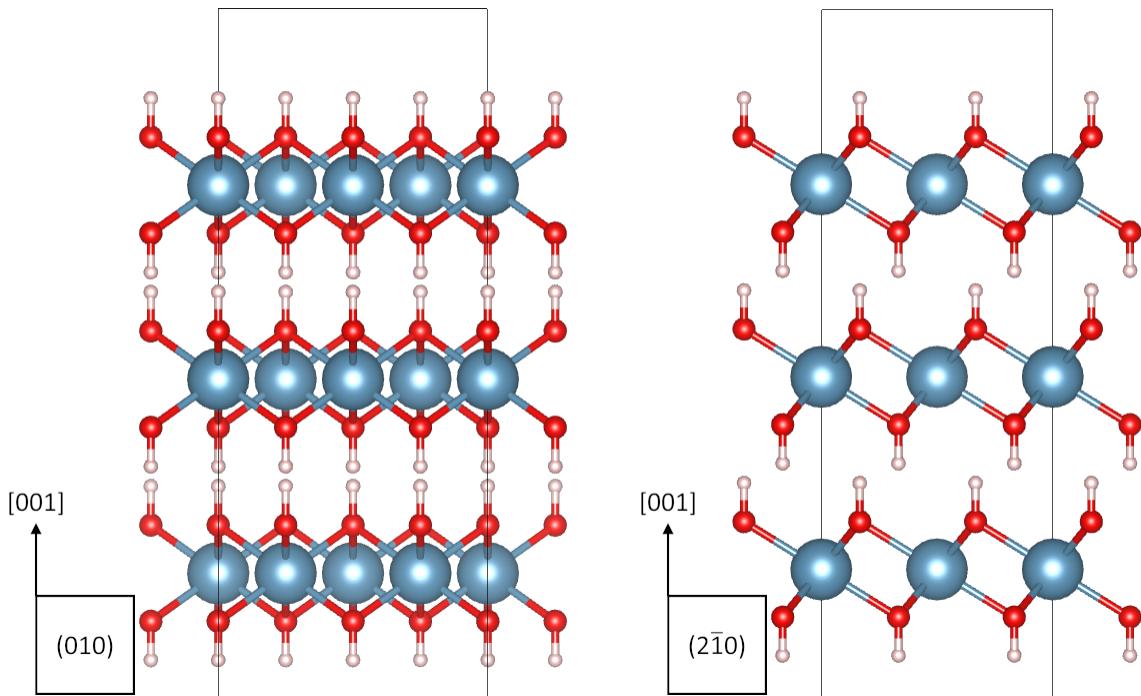


Abbildung 3.6: Struktur des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Einkristalls und der Vorzugsoberfläche mit (001)-Orientierung. Links: Seitenansicht mit Draufsicht auf die (010)-Seitenfläche, rechts: Seitenansicht mit Draufsicht auf die (2 $\bar{1}$ 0)-Seitenfläche. Ca-Atome sind blau, O-Atome rot und H-Atome hellgrau dargestellt.

3.3.3 Schwefeldioxid

SO_2 ist ein reduzierend wirkendes reaktives Gas, das bei der Verbrennung von elementarem Schwefel entsteht.^[1] Das gewinkelte Schwefeldioxid besitzt^[49] einen Schmelzpunkt von 197.64 K (-75.51°C) und einen Siedepunkt von 263.08 K (-10.07°C) bei Standarddruck. In aus der Gasphase bei niedrigen Temperaturen abgeschiedenem festem SO_2 geht eine zunächst beobachtete amorphe Phase bei 80 – 100 K in eine kristalline Phase über.^[82] Die Verdampfungsenthalpie beträgt 59604 $\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$ (24.94 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, 0.258 $\frac{\text{eV}}{\text{Molekül}}$). Das Molekül kristallisiert in der Raumgruppe Aba ,^[50] wobei pro Elementarzelle vier Moleküle SO_2 mit den Schwefelatomen auf einem kubisch flächenzentrierten Gitter angeordnet sind. Die Sauerstoffatome aller SO_2 -Moleküle in der Zelle sind in dieselbe Richtung orientiert, sodass der Kristall in einer Raumrichtung einen Netto-Dipol besitzt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Charakterisierung der Oberflächen

4.1.1 Beschaffenheit der Proben – CaO (001)

Im Rahmen der für diese Arbeit durchgeführten Experimente wurden zwei CaO (001) Einkristalle verwendet. Beide wurden - im Abstand von etwa einem Jahr - bei der Firma SurfaceNet als (10 x 10 x 1) mm³ große, polierte Einkristalle eingekauft. Aufgrund der hohen Reaktivität von Calciumoxid, besonders gegenüber Wasser, wurden diese Kristalle in Mineralöl verschweißt geliefert. Letzteres hinterließ nach dem (zügigen) Aufbau auf den Probenhalter einen orange-braunen Farbeindruck, der mit fortschreitender Säuberung der Kristalle im UHV verschwand. Nach der Reinigung erscheinen die Proben als farblose, optisch transparente Kristalle.

Die beiden Kristalle, zugeordnet unter den Probennummern NS007 und NS016, zeigten interessanter Weise unter Bestrahlung mit der Röntgenquelle bei 300 W unterschiedliche Fluoreszenz (vgl. Abb. 4.1): während NS007 bläulich schimmerte, strahlte NS016 in einem satten Orange.



Abbildung 4.1: Fluoreszenz der CaO (001) Einkristalle NS007 (links) und NS016 (rechts) bei Bestrahlung mit Röntgenphotonen (300 W, $h\nu = 1486.8$ eV).

Die Ursache dieser Röntgenfluoreszenz konnte bis zum Ende der Experimente nicht sicher geklärt werden – vermutlich ist sie jedoch auf eine Dotierung der Kristalle mit anderen schweren Elementen der zweiten Hauptgruppe (Strontium oder Barium) zurückzuführen.

Vor und nach den Infrarot-Experimenten wurde die Zusammensetzung der Probenoberfläche mittels XPS bestimmt. Dabei wurde die Restverunreinigung der Probe vor allem anhand des Kohlenstoff-1s-Signals bestimmt. Exemplarisch für eine gereinigte CaO (001) Oberfläche sind XP-Detailspektren in Abbildung 4.3 angeführt.

4.1.2 Beschaffenheit der Proben – Ca(OH)₂ (001)

Aus mehreren verfügbaren Kristallen wurde ein annähernd hexagonaler, ca. 1.5 mm dicker Ca(OH)₂-Einkristall für die Experimente ausgewählt (Abb. 4.2, links). Calciumhydroxid lässt sich aufgrund seiner Schichtstruktur, in welcher die Schichten nur durch van-der-Waals-Wechselwirkung zusammengehalten werden (s. Theorie, Kap. 3.3.2), gut entlang der (001)-Ebene spalten, während es in den anderen Richtungen sehr fest ist. Dieser Umstand wurde genutzt, um die Probenoberfläche unter UHV frisch vor jedem Experiment durch Spalten zu erneuern. Dazu wurde der Kristall anders als die CaO-Einkristalle nicht mit Klammern, sondern mittels leitfähigen, doppelseitig klebenden Kohlenstoff-Tabs auf dem Probenhalter fixiert. Überstand an Tab wurde mittels eines Skalpells abgeschnitten, um der Kontamination der Probe durch austretenden Kohlenstoff entgegenzuwirken. Anschließend wurde auf die Oberseite der Probe ein langer matter Klebestreifen aufgebracht und kräftig mit behandschuhten Fingern aufgepresst. Die Probe wurde in die Vakumschleuse eingebaut und das freie Ende des Klebestreifens am Rahmen fixiert (Abb. 4.2, rechts). Dadurch konnte beim Einholen der Probe in die Transferkammer die oberste Probenschicht zuverlässig unter UHV-Bedingungen vom Kristall abgezogen werden. Das Aufkleben mittels Kohlenstoff-Tab sorgt dafür, dass die Probe nur bedingt heizbar ist, was aber im Kontext der Experimente keine Rolle spielte. Der Kohlenstoff-Tab musste in der Regel nach zwei Spaltvorgängen erneuert werden.

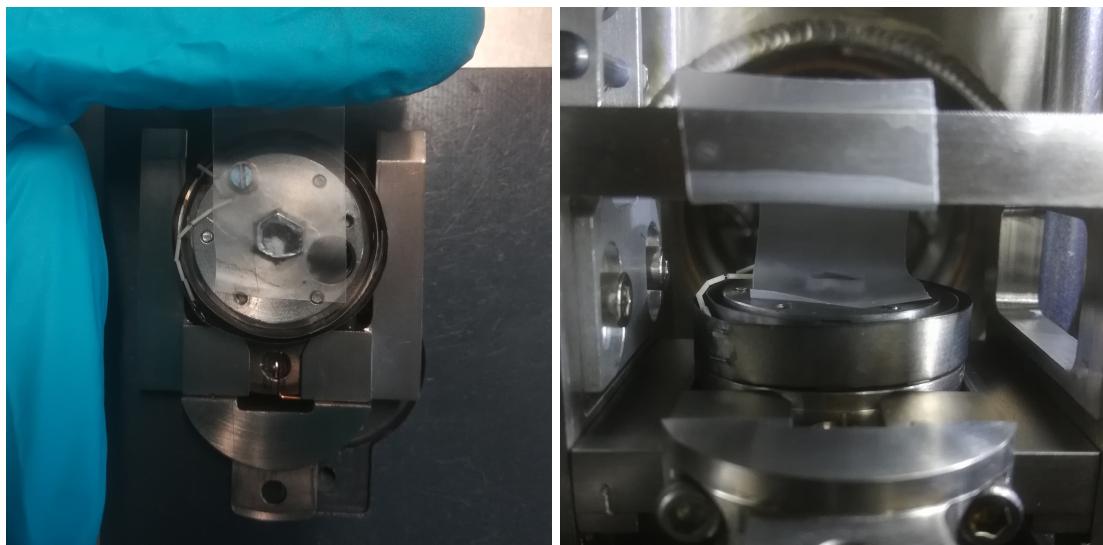


Abbildung 4.2: Ca(OH)₂ (001) Einkristall NS011 nach Aufbau auf den Probenhalter (links) und in der Vakumschleuse vor dem Spalten (rechts).

Die frisch gespaltene Probenoberfläche war im Rahmen der Detektionsgrenze des XPS frei von Verunreinigungen.

4.1.3 Zusätzliche Versuche zur Reinigung und Charakterisierung der CaO-Kristalle

Nach dem Abschluss der UHV-Experimente am CaO-Einkristall NS007 wurde die Probenoberfläche mittels XRD und Rasterelektronenmikroskopie unter Umgebungsbedingungen (engl. *Environmental Scanning Electron Microscopy*, ESEM) zusätzlich charakterisiert. Es wurde außerdem der Versuch unternommen, die Probenoberfläche durch eine lange Annealingphase bei erhöhter Temperatur wiederherzustellen. Nach diesen Annealing-Zyklen wurde wiederum eine Charakterisierung mittels ESEM vorgenommen. Zudem wurde die Probenoberfläche lichtmikroskopisch und mittels Raman-Spektroskopie untersucht.

Direkt nach den IRRAS-Experimenten war unter dem Rasterelektronenmikroskop eine hohe Rauigkeit der Probenoberfläche mit leichter Strukturierung im Mikrometerbereich sichtbar. Dies weist auf die Reaktion der Oberfläche mit Wasser hin.

Versuche, die Kristalloberfläche durch langes Heizen auf 1100°C gemäß Reaktionsgleichung 14 (Rückreaktion) von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu befreien waren nicht erfolgreich. Es blieben in allen Fällen licht- und elektronenmikroskopisch sichtbare Verunreinigungen in Form kleiner Kristallite auf der Oberfläche zurück. Die Bestimmung der Zusammensetzung dieser Kristallite mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) im ESEM war aufgrund von Ladungseffekten nicht zuverlässig möglich.

4.1.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Vor allen Experimenten wurde nach dem Reinigen der Oberfläche ein Satz XP-Spektren zur Charakterisierung der Oberflächenzusammensetzung aufgenommen. Typische Spektren für die CaO (001) Kristalle nach der Reinigung mittels Argon-Sputterns und anschließendem Heizen der Probe (vgl. Kap. 2.2) sind in Abbildung 4.3 gezeigt.

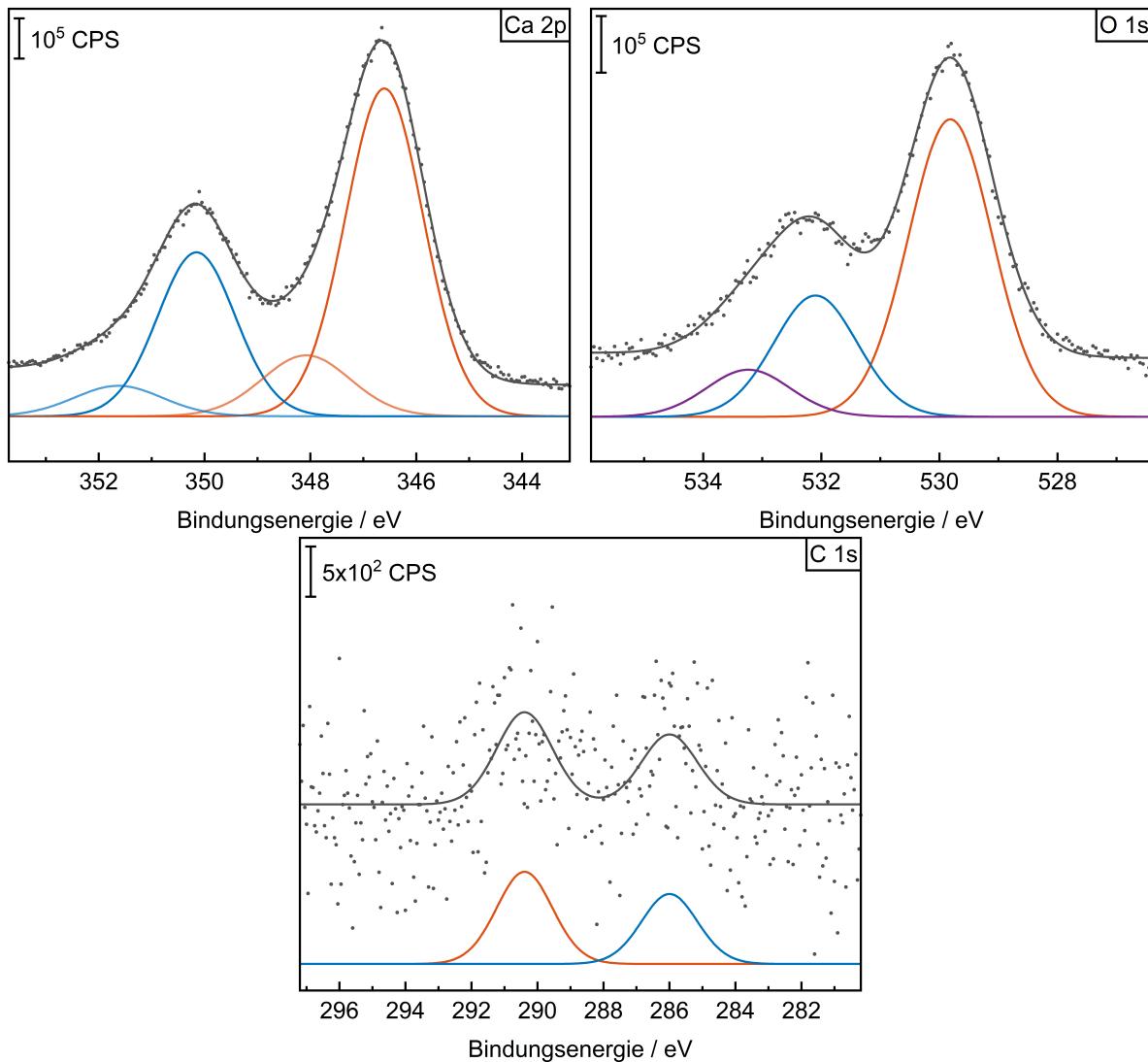


Abbildung 4.3: Röntgenphotoelektronen-Detailspektren der Oberfläche von CaO (001), Kristall NS016, nach mehrfacher Reinigung durch Sputtern und Heizen im UHV.

Die auf das maximale Calcium-2p-Signal energienormierten Spektren (Abb. 4.3) sind vor allem im Fall der Sauerstoff-1s-Spektren auffällig. Anstatt der erwarteten Sauerstoff-1s-Einzellinie treten hier im Rahmen der Auflösung bereits zwei Linien auf. Die energetisch höher liegende Linie bei etwa 532.2 eV ist auf Sauerstoff in Form von Hydroxid oder Wasser zurückzuführen.^[83,84] Wie bereits in der Literatur gezeigt, besitzen CaO-Einkristalloberflächen gegenüber der Hydroxylierung (bzw. eigentlich: Hydratisierung) selbst im UHV eine geringe Halbwertszeit. Bei Wasserdampfpartialdrücken um 10^{-9} Torr^[84] liegen diese im Bereich von wenigen Minuten. Wohldefinierte CaO-Einkristalloberflächen lassen sich mit der im Rahmen dieser Arbeit angewandten Methode offensichtlich nicht erzeugen – die Temperaturlimitierung beim Annealing der Proben, die durch den verwendeten Probenhalter im Bereich von 1000 K lag, ließ eine vollständige Dehydratisierung und Rekristallisation der Oberfläche nicht zu. Dies steht im Ge-

gensatz zu den an CaO (001)-Dünnfilmen gemachten Beobachtungen der Gruppe von Freund.^[85] Die effektivste Methode zur Erzeugung definierter CaO-Einkristalloberflächen mit niedriger Defekt- und Stufenkonzentration scheint das Spalten des Kristalls im UHV zu sein.^[84] Die im Rahmen dieser Arbeit angeschafften Kristalle waren aufgrund ihrer Dimensionen (geringe Dicke von nur 1 mm) für die Spaltung allerdings ungeeignet.

Die Charakterisierung des Ca(OH)₂-Einkristalls mittels XPS (Abb. 4.4) hingegen zeigte direkt nach dem Spalten die erwartete kohlenstofffreie Oberfläche. Das Calcium-2p-Signal bestand nur aus einem Peakpaar (Ca 2p_{3/2} und Ca 2p_{1/2}), der Sauerstoff-1s-Peak konnte zuverlässig mit einem Peak bei 531.5 eV angenähert werden. Dieser Wert ist typisch für Hydroxide.^[84] Im Übersichtsspektrum waren keine weiteren Verunreinigungen identifizierbar.

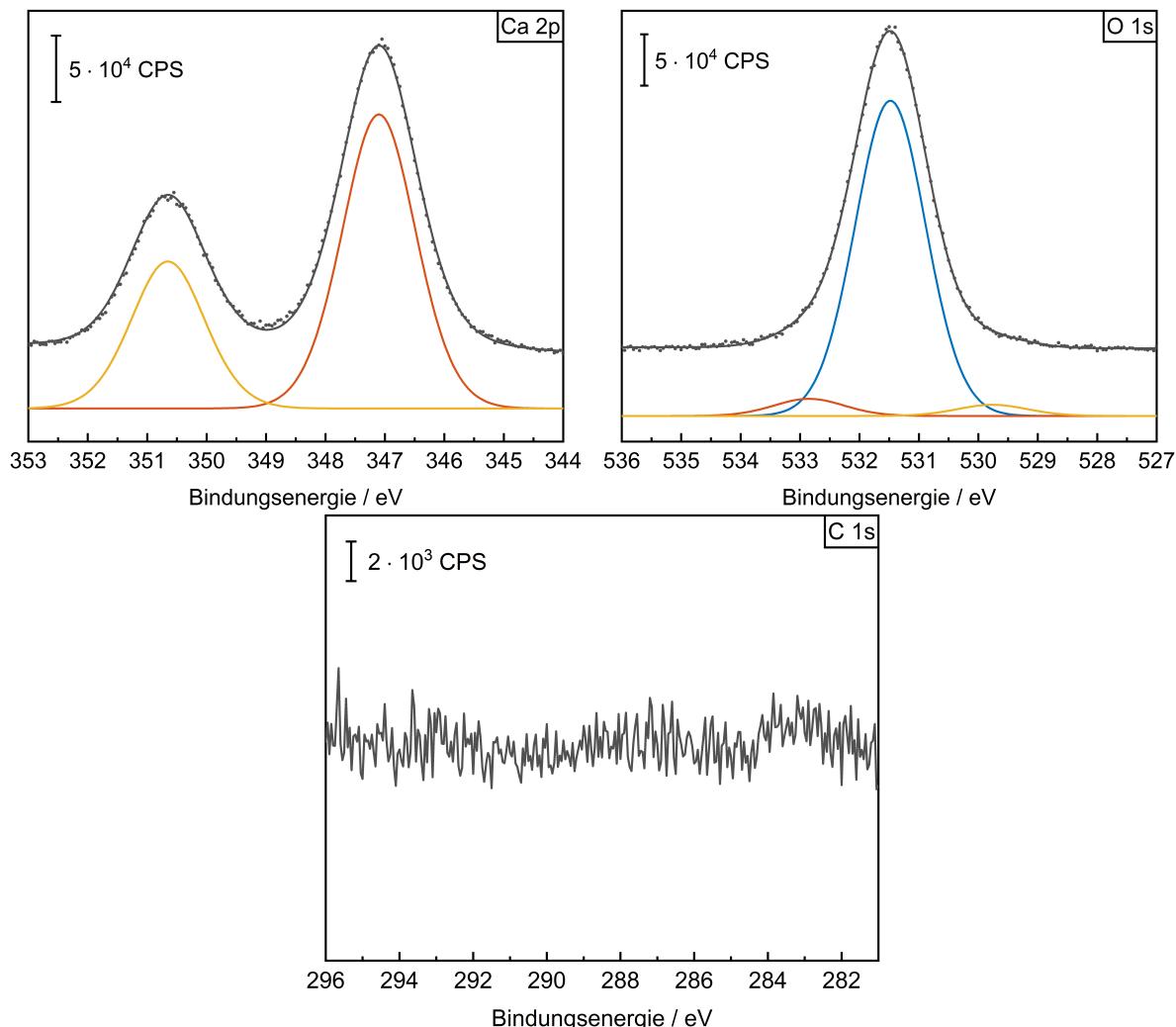


Abbildung 4.4: Röntgenphotoelektronen-Detailspektren der Oberfläche von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (001), Kristall NS011, direkt nach dem Spalten im UHV.

Damit wurde die $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Oberfläche als im Rahmen dieser Methode frei von Verunreinigungen bestätigt.

4.1.5 Niederenergieelektronenbeugung (LEED)

Im Rahmen der Arbeit konnte nach frischem Spalten das Niederenergieelektronenbeugungsmuster der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (001)-Oberfläche aufgezeichnet werden (Abb. 4.5). Die LEED-Muster der Erdalkalimetallhydroxide mit Brucitstruktur sind noch nicht literaturbekannt.

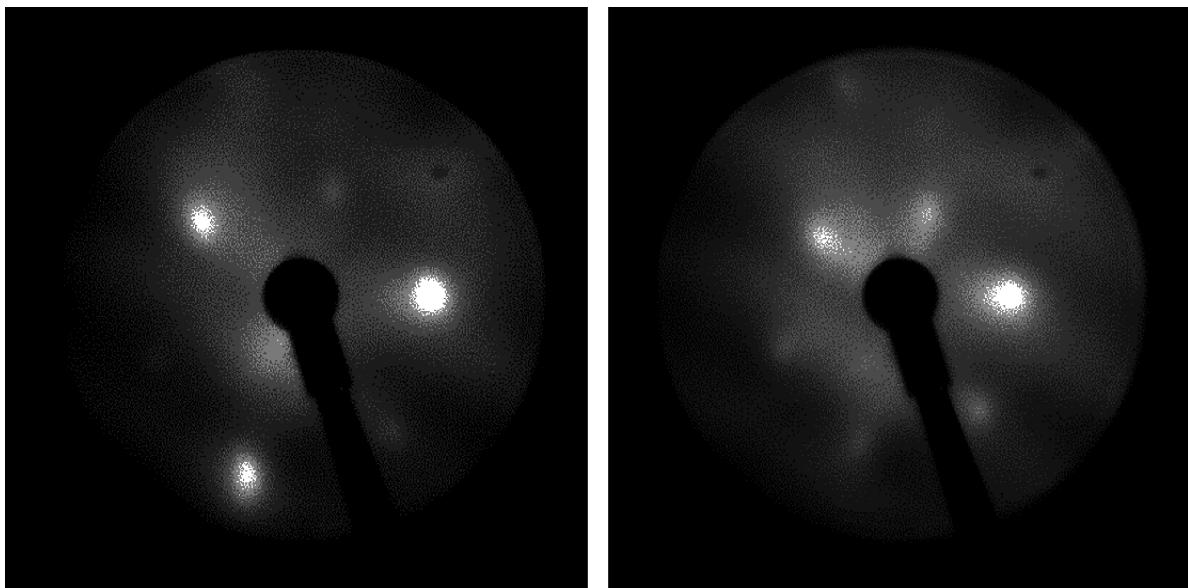


Abbildung 4.5: Niederenergieelektronenbeugungsmuster der frisch gespaltenen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (001)-Oberfläche im UHV. Bilder wurden bei 58 eV (links) und 67 eV aufgenommen.

Wie aufgrund der Struktur (s. Abb. 3.3.2) zu erwarten, besitzt das LEED-Muster der Oberfläche 6-zählige Symmetrie. Die beiden präsentierten Bilder (Abb. 4.5) konnten aufgenommen werden, obwohl die Oberfläche zur Aufladung neigt. Letzteres ist in der großen Bandlücke des Materials begründet. Wird die Oberfläche unter LEED-Bedingungen mit Elektronen bestrahlt, so ist auf dem Schirm für 15 – 30 Sekunden ein Muster zu erkennen, bevor die Oberfläche aufgrund der Aufladung entweder immer heller oder immer dunkler erscheint. Im rechten Bild in Abbildung 4.5 sind im Hintergrund breite helle Streifen der beginnenden Aufladung zu erkennen.

Um diese Bilder zu erhalten, wurden zwei unterschiedliche Strategien angewendet. Zunächst war der LEED-Schirm bei einer frisch präparierten Probe dauerhaft dunkel. Daher wurde die Oberfläche „konditioniert“ - die Probe wurde mit Elektronen bei Energien um 30 eV aufgeladen und dann mit Elektronen bei Energien um 180 eV entladen. Nach etwa 10 Zyklen dieser Prozedur konnte nach jedem Entladen kurzzeitig ein Beugungsmuster beobachtet werden. Auf diese Weise sind die beiden gezeigten Bilder (s. Abb. 4.5) entstanden. Eine zweite Methode,

die das Beobachten von LEED-Mustern auf dieser Oberfläche erlaubte, war das dauerhafte Bewegen der Probe unter dem Elektronenstrahl. Dazu wurde der Motor am Manipulator für die Probenposition entlang der Kristallebene im zyklischen Modus genutzt. Die Probe wurde über eine Distanz von 3 mm mit $0.2 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ dauerhaft hin und her bewegt. Währenddessen wurde das Beugungsmuster als Video aufgezeichnet.

Die Ergebnisse dieser zweiten Methode sind nur nutzbar, wenn die Kristalloberfläche perfekt parallel zur Bewegungsrichtung ausgerichtet ist. Im vorliegenden Fall war während der Bewegung der Probe unter dem Elektronenstrahl auch eine Änderung des Proben-Schirm-Abstandes zu beobachten, welche sich in einer Änderung des Beugungsmusters äußerte. Zudem konnte auch bei dieser Methode ein Aufladen nicht vollständig vermieden werden.

Die Ergebnisse der LEED-Experimente können hier nicht quantifiziert werden, da der Abstand zwischen Probe und Schirm nicht bekannt war und konstante Elektronenenergien zu schnell zur Aufladung führten. Es soll beim qualitativen Vergleich des erwarteten und beobachteten Musters bleiben. Sowohl der Kristall selbst als auch die oberste Schicht Sauerstoffatome und alle weiteren Schichten für sich allein genommen, besitzen hexagonale Symmetrie mit einer Gitterkonstante von 3.589 \AA .^[80,86] Daraus ergibt sich direkt unter Zuhilfenahme der Software LEEDpat4^[43] auch direkt die hexagonale Struktur des LEED-Musters. Eine vollständige Zentrierung der Reflexe war unter den experimentellen Bedingungen nicht möglich. In der Balance zwischen der Optimierung der Messparameter und der Messbarkeit an sich wurde dauerhaft zugunsten letzterer gearbeitet.

4.2 Raman-Messungen an $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Um die Qualität des Calciumhydroxid-Einkristalls auch im Volumen sichern zu können, wurden 100 Raman-Spektren des frisch gespaltenen Kristalls aufgenommen. Die Messungen wurden an demselben Kristall wie die IRRAS-Messungen vorgenommen. Sie wurden auf einem Bruker Senterra II mit einem 50x Objektiv von Olympus und einer Anregungswellenlänge von 532 nm durchgeführt. Als Lichtquelle kam eine Laserdiode zum Einsatz, Anregungsleistung waren 25 mW. Es wurde mit einer runden $50 \mu\text{m}$ Apertur und einem 400a Gittermonochromator im Bereich von $50 - 4270 \text{ cm}^{-1}$ auf der Stokes-Seite für 5 Sekunden pro Spektrum mit 2 Coadditionen integriert. Die resultierende Auflösung betrug 4 cm^{-1} . Die 100 Spektren wurden auf einem 10×10 Punkte großen Gitter mit einem Punktabstand von $50 \mu\text{m}$ aufgenommen, alle Spektren wurden einzeln gesichtet und schlussendlich gemittelt. Über die vermessene Fläche ($500 \times 500 \mu\text{m}$) war die Intensitätsverteilung der Spektren gleichmäßig, was für einen homogenen Kristall spricht. Mit den verwendeten Einstellungen betrug die Eindringtiefe des Lasers mehr als $5 \mu\text{m}$. Im gemittelten Spektrum (Abb. 4.6) sind fünf Signale zu erkennen. Die intensivste Bande bei 3617 cm^{-1} gehört zur internen A_{1g} -Schwingung der OH-Gruppen, die breite Doppelbande bei 675 cm^{-1} und 639 cm^{-1} ist der rotatorischen E_g -Schwingung zuzuordnen, welche wahrscheinlich aufgrund anharmonischer Kopplungen verbreitert ist. Des Weiteren sind die scharfe translatorische A_{1g} -Mode bei 357 cm^{-1} und die translatorische E_g -Mode bei 357 cm^{-1} sichtbar.^[71,87] Die

Zuordnung der Banden, ihre Form und die relativen Intensitäten entsprechen im Rahmen der Messgenauigkeit den Literaturdaten. Die Raman-Daten vervollständigen somit die Charakterisierung des Kristalls.

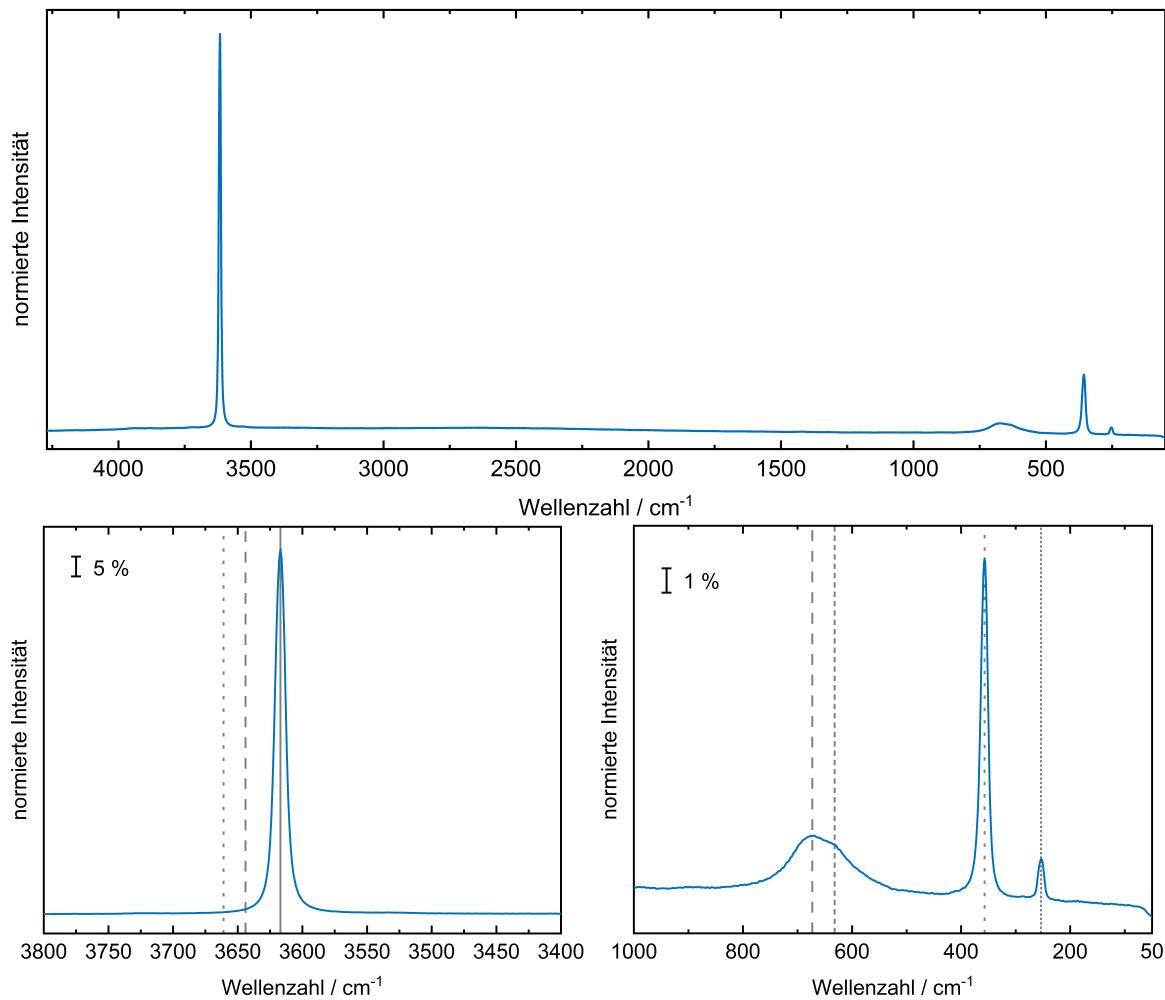


Abbildung 4.6: Raman-Spektrum des für die IRRAS-Experimente benutzten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kristalls NS011. Die Einfallsrichtung des Lasers war entlang der Flächennormale der in der IRRAS spektroskopierten (001)-Kristallfläche.

In Abbildung 4.6 b) sind als Hilfslinien eine gepunktete und eine gestrichelte Linie eingezeichnet. Erstere entspricht dem bei 3661 cm^{-1} positionierten Zentrum der in den IRRAS-Experimenten bei 68 K, p-polarisiertem Licht und 80° Inzidenz observierten IR-aktiven A_{2u} -Schwingung der OH-Gruppen. Die gestrichelte Linie zeigt die Literaturposition derselben Bande bei niedrigerer Inzidenz.^[71,81]

4.3 IRRAS-Messungen an $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Alle IRRAS-Experimente wurden bei einem nominellen Einfallswinkel von 80° durchgeführt. Die Probe muss allerdings vor jedem Experiment in der Kammer ausgerichtet werden, da sie in Transferposition nicht im Strahlengang positioniert ist – dabei können neben der perfekten auch nicht ideale Ausrichtungen zustande kommen, wie in Abbildung 4.7 visualisiert.

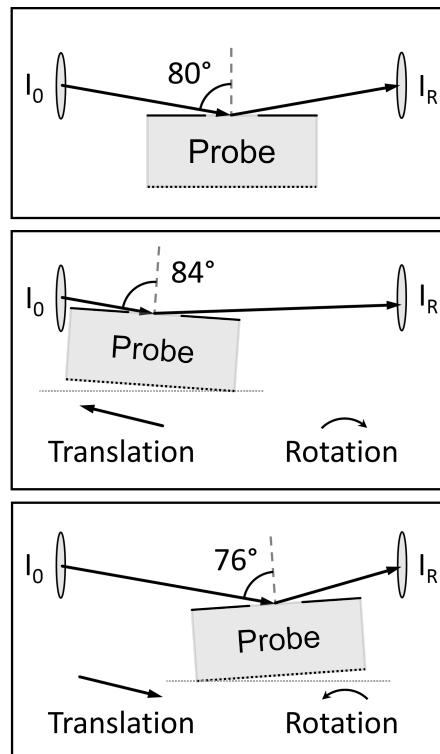


Abbildung 4.7: Verschiedene mögliche Probenausrichtungen im IR-Strahlengang (v.o.n.u.): ideale Ausrichtung mit 80° Einfallswinkel, Ausrichtung mit zu großem Einfallswinkel und Probe nah am Eintrittsfenster positioniert, Ausrichtung mit zu kleinem Einfallswinkel und Probe nah am Austrittsfenster positioniert. Rotation und Translation beziehen sich jeweils auf den Unterschied zur Idealausrichtung.

Daher muss für den Einfallswinkel ein Fehler von $\pm 5^\circ$ angenommen werden. Bei Proben, die kein charakteristisches Reflexionsspektrum im Messfenster von $800\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ besitzen (z.B. UO_2) kann unter Umständen während des Ausrichtens an der bloßen Intensität des reflektierten Strahls nicht unterschieden werden, ob die Probe sich überhaupt im Strahlengang befindet. Da die Probenhalter (vgl. Abb. 4.2) eine große Oberfläche verglichen mit der Kristallfläche der meisten Substrate haben, kann auch der Probenhalter als Spiegel wirken. In diesem Fall ist es ratsam, das Spektrometer auf die verbaute NIR-Quelle umzustellen und einen geeigneten Strahlteiler einzubauen, da die Breitband-NIR-Quelle eine gewisse Restintensität im Vis-Bereich besitzt. Der ansonsten unsichtbare Fokuspunkt (engl. *spot*) wird dann sichtbar und die Probe kann „auf Sicht“ vorausgerichtet werden, bevor die Feinjustierung mit der MIR-Quelle durchgeführt wird.

4.3.1 OH-Schwingung des Einkristalls

Die am detailliertesten im Rahmen dieser Arbeit mittels IRRAS untersuchte Oberfläche ist die (001)-orientierte Kristallfläche von Calciumhydroxid. In den hier präsentierten Daten soll der Fokus auf den Spektren des Substrats selbst und denen von adsorbiertem Schwefeldioxid liegen. Das Substrat liefert im deutlichen Gegensatz zu den sonst populären Metalloxiden selbst bereits ein interpretationswürdiges Spektrum. Das liegt an den Hydroxygruppen, welche ein charakteristisches Spektrum im hochfrequenten Bereich des Messfensters besitzen. Wie sich in der Struktur einfach erkennen lässt (vgl. Kap. 3.3.2), befinden sich in der Elementarzelle zwei Hydroxygruppen, welche (im Sinne der Kristallsymmetrie) am gleichen Calciumion gebunden sind. Dieser Umstand führt zur im Theorieteil (Kap. 3.1.3) beschriebenen Davydov-Aufspaltung der scharfen OH-Bande in eine IR- und eine Raman-aktive Bande.^[71,81] Erstere besitzt A_{2u} -, letztere A_{1g} -Symmetrie (vgl. 4.2). Im Gegensatz zu Alkoholen oder Carbonsäuren, bzw. OH-Gruppen in Lösung,^[44,88] sind die OH-Banden im Kristallverband trotz der vorliegenden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Schichten scharf. Dieser Umstand ermöglicht eine relativ einfache Charakterisierung der chemischen Umgebung dieser OH-Gruppen über die Bandenlage. Wie bereits im Rahmen der Einleitung zur Datenauswertung (Kap. 2.4) besprochen, ist es wenig sinnvoll unreferenzierte (oder Einkanal-) Spektren auszuwerten, da sie zusätzlich zum Spektrum der Probe auch das Spektrum des Messaufbaus enthalten. Daher muss die Referenzierung gegen ein „neutrales“ Substrat herangezogen werden, um charakteristische Banden des Substrats selbst analysierbar zu machen (s. Kap. 2.4.1). Unter den zu diesem Zweck im Rahmen der Arbeit getesteten Substanzen sticht die (111)-Oberfläche von einkristallinem Uran(IV)-oxid heraus. Das Substrat ist zwar nicht kommerziell verfügbar, aber aufgrund seiner chemischen und elektronischen Eigenschaften besonders gut geeignet. UO_2 besitzt keine eigenen Absorptionsbanden im Messfenster, ist nicht anfällig für Oxidation oder Reduktion während des Reinigungsprozesses und ist ebenfalls ein Dielektrikum (Brechungsindex $n \approx 2.39$ im Wellenlängenbereich des Infrarot).^[54] Die Spektren von SO_2 auf UO_2 (111) sollen an anderer Stelle besprochen werden. Mittels einer gereinigten (s. Kap. 2.2) UO_2 (111)-Oberfläche konnte die Instrumenttransmission in p-Polarisation bestimmt werden (s. Abb. 4.8, orangenes Spektrum). Dieselbe Messung an frisch gespaltenem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ liefert auf den ersten Blick ein sehr ähnliches Spektrum, mit dem Unterschied der sehr scharfen und intensiven OH-Bande bei 3661 cm^{-1} (Abb. 4.8, blaue Linie).

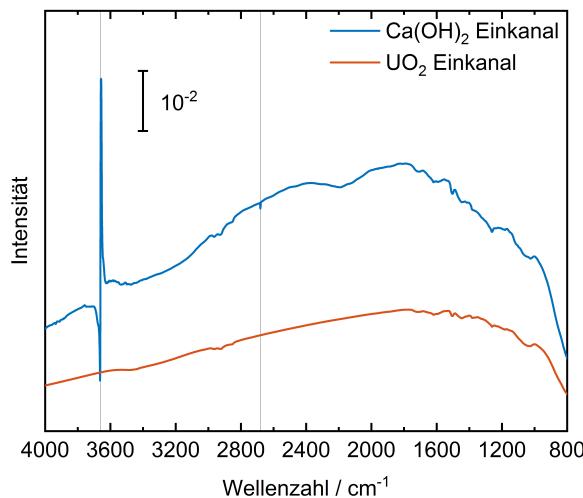


Abbildung 4.8: P-polarisiert gemessene Einkanalspektren von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (001) (blaue Linie) und UO_2 (111) (orange Linie).

Referenzierung des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Spektrums auf das UO_2 -Spektrum gemäß Gleichung 4 liefert das um die Instrumenttransmission korrigierte Substratspektrum des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Einkristalls (Abb. 4.9). Das Hauptsignal des Spektrums bei 3661 cm^{-1} besteht aus einer scharfen Linie, deren Vorzeichen im Zentrum wechselt und aus zwei Schultern, je eine auf jeder Seite des Signals.

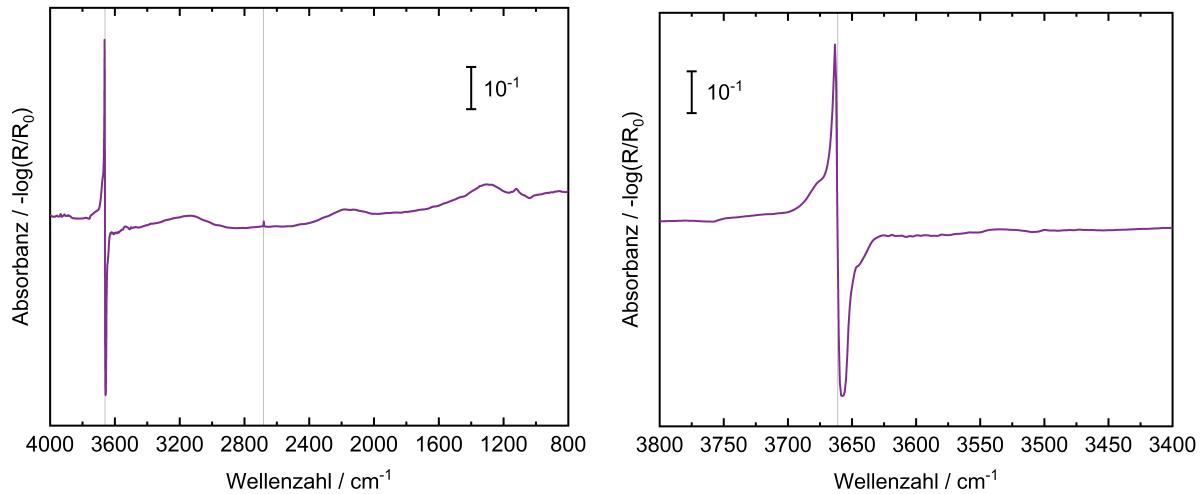


Abbildung 4.9: P-polarisiert gemessene IRRAS-Daten von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (001) nach Referenzierung gegen das Einkanalsspektrum von UO_2 (links) und Vergrößerung des OH-Bereichs desselben Spektrums (rechts).

Der Vergleich mit Wellenoptik-basierten Vorwärtsrechnungen von PD Dr. Thomas Mayerhöfer von der Uni Jena, mit welchem hierfür in freundlicher Kooperation gearbeitet wurde (Abb. 4.10) zeigt, dass diese Linienform für die Messparameter (80° Inzidenz, p-polarisiertes Licht) und das parallel zur Oberflächennormale ausgerichtete Übergangs dipolmoment der IR-aktiven

OH-Schwingung zu erwarten ist.^[89] Die Bandenform resultiert daraus, dass im Fall von p-polarisiertem Licht und dem hohen Einfallswinkel nicht der Imaginär-, sondern der Realteil der dielektrischen Funktion der Oberfläche für die Wechselwirkung mit Licht maßgeblich ist. Die Endparameter der Vorwärtsrechnung ergaben sich mit der Oszillatormenge $S = 210 \text{ cm}^{-1}$, der Dämpfung $\gamma = 3 \text{ cm}^{-1}$ und der Oszillatorenposition $\bar{\nu} = 3657 \text{ cm}^{-1}$. Dazu wurde der ordentliche Brechungsindex des Referenzmediums UO_2 mit 2.39 der Literatur entnommen.^[54] Diese Bandenform, welche für Einkristallsubstrate aufgrund der dünnen Datenlage äußerst untypisch ist, kann einfach als Resonanz- oder Schwingungseffekt missinterpretiert werden.^[90–92] Es liegt hier jedoch ausdrücklich keine Resonanz zwischen der OH-Schwingung und einer weiteren (Kontinuums-) Schwingung vor. Um zusätzlich sicher zu gehen, dass keine unterliegende breite Phononmode vorhanden ist, wurde das Raman-Spektrum des Kristalls gemessen (vgl. Abb. 4.6, Kap. 4.2).

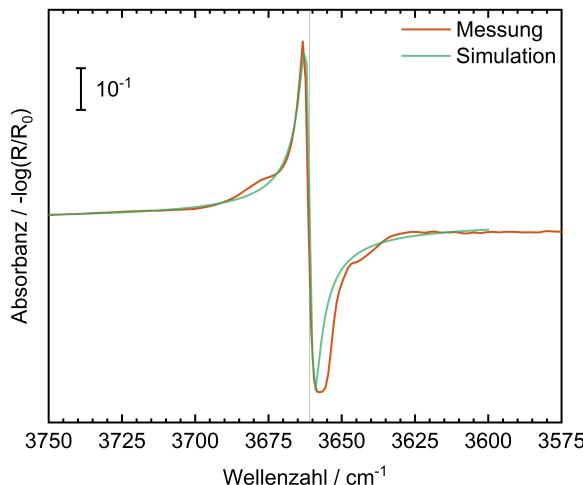


Abbildung 4.10: P-polarisiert gemessene IRRAS-Daten von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (001) nach Referenzierung gegen das Einkanalsspektrum gegen das Einkanalsspektrum von UO_2 (orange) und Simulation des Spektrums durch Thomas Mayerhöfer^[89] (grün).

Die Bandenposition der OH-Schwingung liegt mit 3661 cm^{-1} etwa 20 cm^{-1} hypsochrom gegen den Literaturwert von $3640 – 3644 \text{ cm}^{-1}$ verschoben.^[71,81] Diese Verschiebung ist auf eine Kombination aus thermischer Verschiebung und Verschiebung aufgrund der Messkonfiguration zurückzuführen. Unter Annahme relativer Ähnlichkeit der thermischen Verschiebung der OH-Bande zwischen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und dem isostrukturellen $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Brucit), bei welchem die Verschiebung ca. $-0.04 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{K}}$ beträgt, muss von einer thermischen Verschiebung von etwa 10 cm^{-1} zwischen Raumtemperatur und der Messtemperatur von 68 K ausgegangen werden. Zusätzlich ist die Bande aufgrund der optischen Konfiguration um ca. 3 cm^{-1} hypsochrom verschoben. Mit der verwendeten Auflösung von 2 cm^{-1} beträgt die Restdiskrepanz zwischen den präsentierten Messungen und den Literaturdaten noch 5 cm^{-1} , deren Ursprung nicht geklärt werden konnte.

Insgesamt konnte hier durch Hinzunahme der Simulation des Signals mittels auf Wellenoptik basierender Methoden gezeigt werden, dass die vorgeschlagene Methodik des Referenzierens der Spektren auf ein anderes Dielektrikum valide und wertvoll ist. Ohne diese Methode wären die Kristallspektren nicht sinnvoll analysierbar.

4.3.2 OD-Schwingung des Einkristalls

Da der verwendete Calciumhydroxid-Einkristall in wässriger Umgebung gezüchtet wurde,^[79] enthält er dem natürlichen Isotopenverhältnis entsprechend neben Protium ^1H auch Deuterium ^2H (oder D).^[93] Der relative Anteil beträgt rund 0.0156 %, was unterhalb der Nachweisgrenze vieler Methoden liegt. Im Fall dieses Kristalls kann jedoch mit IRRAS im p-polarisierten Licht bereits in den Einkanalspektrien neben der OH- auch die OD-Schwingung beobachtet werden (vgl. Abb. 4.8, blaue Linie). Der Literaturwert für die Wellenzahl der OD-Schwingung in Calciumhydroxid liegt bei 2661 cm^{-1} .^[71]

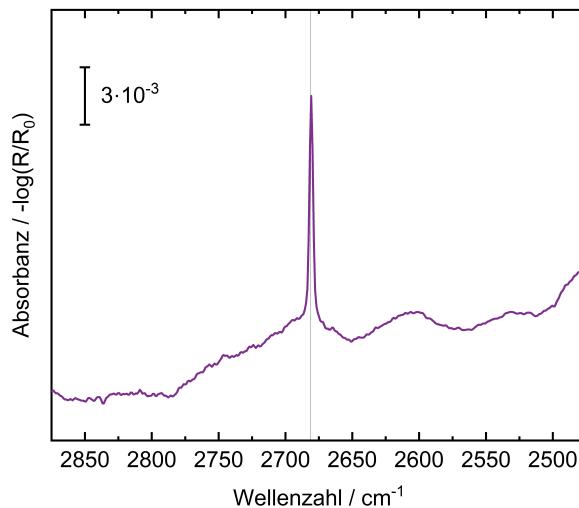


Abbildung 4.11: P-polarisiert gemessene IRRAS-Daten von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (001) nach Referenzierung gegen das Einkanalsspektrum gegen das Einkanalspektrum von UO_2 . Der Bereich zeigt die OD-Schwingung bei 2681 cm^{-1} .

Wie in Abbildung 4.11 zu erkennen, liegt diese Schwingung bei der Referenzierung des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Spektrums gegen das UO_2 -Spektrum unter den bereits besprochenen Messbedingungen (80° Inzidenz, p-polarisiertes Licht, 68 K) bei 2681 cm^{-1} . Damit entspricht die Verschiebung dieser Bande der Verschiebung der OH-Bande gegenüber dem Literaturwert. Die Verschiebung ist ebenfalls durch eine Kombination aus Temperatur und Messparametern bedingt. Die Bande ist scharf und besitzt im Gegensatz zur OH-Bande keinen Vorzeichenwechsel im Zentrum. Im Raman-Spektrum des Kristalls ist keine entsprechende Raman-aktive OD-Bande zu erkennen (vgl. Abb. 4.6 oben). Diesem Umstand liegt die Isotopenverteilung zugrunde: Eine Raman-aktive Bande entsteht (analog zur OH-Schwingung) für die OD-Schwingung nur im Fall der Davyдов-

Aufspaltung der IR-aktiven Bande in zwei Moden, wenn sich zwei OD-Gruppen in derselben Einheitszelle befinden. Da das Deuterium im Kristall naturgemäß statistisch verteilt ist und quasi in den Protonen „verdünnt“ vorliegt, gibt es praktisch keine Elementarzelle, in der zwei OD-Gruppen benachbart und an dasselbe Ca-Ion gebunden sind. Die Anzahl der Zellen, in denen dies doch der Fall ist, ist so gering, dass kein mit den vorliegenden Methoden messbares Signal aus ihnen entsteht.

Dass das OD-Signal nicht dieselbe Bandenform wie das OH-Signal besitzt, kann ebenfalls hierin begründet liegen. Der Umstand konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden, entsprechende Simulationen nur aufgrund von Wellenoptik liefern keine sinnvolle Erklärung.

In zukünftigen Arbeiten mit dem Ziel, Signale zu quantifizieren, könnten die relativen Flächen des OH- und des OD-Peaks als interne Referenz dienen. Dazu wäre eine gewissenhafte Wiederholung der Messungen an der sauberen Kristalloberfläche nötig, zusammen mit einer Neumessung eines Referenzsubstrates. So könnte zum Beispiel (zusammen mit den jeweiligen Absorptionsindizes und zugrundeliegenden optischen Parametern) der Anteil von Verunreinigungen im Kristall oder sogar auf der Kristalloberfläche quantitativ bestimmt werden. Zudem muss eine Bewertung der relativen Intensitäten der Banden aufgrund der Oszillatorkarakteristika hinzugezogen werden.

4.3.3 SO₂ auf Ca(OH)₂ (001)

Wie eingangs erwähnt ist Calciumhydroxid in den meisten Anwendungen die als aktive Spezies angenommene Substanz bei der Interaktion mit SO₂.^[30,94–96] Dies gilt sowohl für die Korrosion von zementgebundenen Werkstoffen, wie auch für die Rauchgasentschwefelung in Industrieanlagen.^[24,28] Die Adsorption von SO₂ auf Ca(OH)₂ in Einkristallform kann einen wertvollen Einblick in die ungestörte Wechselwirkung dieser beiden Materialien bieten.

Alle in diesem Kapitel präsentierten Spektren sind mit der in Kapitel 2.3 eingeführten Methode gemessen und nach der in Kapitel 2.4 etablierten Praktik nachbearbeitet. Unsystematische, manuelle Nachbearbeitung von ganzen Spektren oder einzelnen Signalen hat nicht stattgefunden. Im Folgenden soll auf die Spektren von SO₂ auf der zuvor charakterisierten Ca(OH)₂ (001)-Oberfläche besprochen werden. Schwefeldioxid besitzt zwei IR-aktive Fundamentalschwingungen im analysierbaren Messbereich von 4000 – 800 cm⁻¹. Es handelt sich um die asymmetrische und die symmetrische Strettschwingung, welche in Abb. 4.12 präsentiert sind.

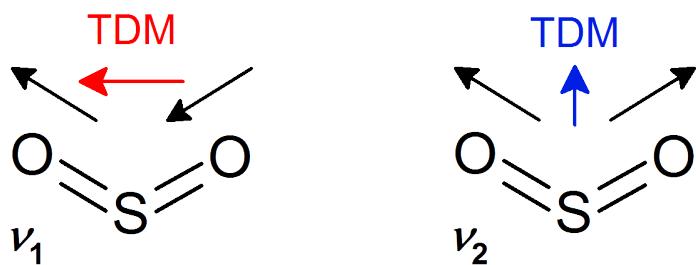


Abbildung 4.12: IR-aktive Fundamentalschwingungen (schwarze Pfeile) von SO_2 . Die asymmetrische (links) und symmetrische (rechts) Strettschwingung besitzen Gasphasenwellenzahlen von 1361 cm^{-1} und 1150 cm^{-1} . Die farbigen Pfeile zeigen die Richtung des Übergangsdipolmoments (TDM) der Schwingung an.

Um die Analyse der Spektren zu vereinfachen, wurde im Vorfeld eine Vorhersage der Bandenrichtungen abhängig vom Einfallswinkel des Lichtes und der Ausrichtung des Schwefeldioxids auf der Oberfläche vorgenommen. Dazu kam die in Kapitel 3.1.2 eingeführte Methode in Form des dafür aufgesetzten Python-Skripts (s. Anhang, 6.1) zum Einsatz. Als Parameter wurden die Bandenlage der Schwingungsmoden ν_1 und ν_2 in der Gasphase und eine Bedeckung im Bereich einer Monolage angenommen.

Wird für Submonolagen davon ausgegangen, dass es eine bevorzugte Orientierung des Moleküls auf der Oberfläche gibt, kann für jede unterscheidbare Ausrichtung die Existenz und das Vorzeichen einer Bande für jede Molekülschwingung vorhersagt werden. Für den ersten Teil, die Existenz der Banden, muss verglichen werden, ob das Übergangsdipolmoment der jeweiligen Schwingung nicht orthogonal zur jeweiligen Komponente des einfallenden Lichtes ausgerichtet ist. Nur dann kann eine Anregung der Schwingung durch das E-Feld des Lichtes erfolgen. Von vornherein kann dabei davon ausgegangen werden, dass das p-polarisierte Licht wie in Kapitel 3.1.2, Abbildung 3.2, erklärt in eine Subkomponente p_n normal zu Oberfläche und eine Subkomponente p_t tangential zur Oberfläche aufgespalten wird. Entsprechend ist die getrennte Betrachtung dieser beiden Komponenten möglich, auch wenn sie im Experiment nicht getrennt gemessen werden können.

Mit der Symmetrie des SO_2 -Moleküls, unter welcher die Übergangsdipolmomente der asymmetrischen und der symmetrischen Strettschwingung orthogonal zueinander ausgerichtet sind, ergeben sich sechs unterscheidbare Konfigurationen, verdeutlicht in Abbildung 4.13.

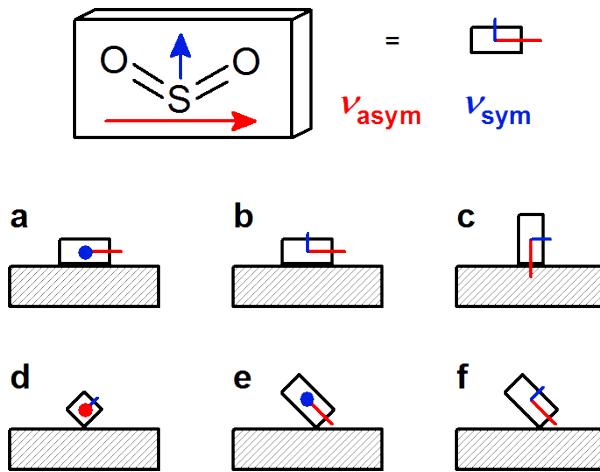


Abbildung 4.13: Mögliche Ausrichtungen des SO_2 -Moleküls relativ zur Oberfläche. Die Richtung des Übergangsdipolmoments der asymmetrischen Strettschwingung ist rot, die dessen der symmetrischen blau eingezzeichnet. Große Punkte bezeichnen auf den Leser zukommende oder vom Leser wegzeigende Vektoren.

Das Molekül kann entweder flach liegen, stehen, oder verkippt stehen. Die Vorhersage, für welche molekulare Orientierung des SO_2 auf der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Oberfläche welche Signale auftreten, ist zusammen mit den jeweiligen Orientierungen in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Pfeile indizieren hier bereits, ob eine auftretende Bande positives (\uparrow) oder negatives (\downarrow) Vorzeichen haben sollte.

Tabelle 1: Übersicht über die Molekül-Oberflächen-orientierungsabhängige Wechselwirkung zwischen den einzelnen Anteilen des polarisierten Lichts und dem Übergangsdipolmoment der asymmetrischen und symmetrischen Fundamentalschwingung von SO_2 . Pfeile indizieren das Vorzeichen der zu erwartenden Bande im Reflexions-Absorptions-Spektrum.

	ν_{as}	ν_s		ν_{as}	ν_s		ν_{as}	ν_s
a								
p _t	\uparrow	\uparrow	p _t	\uparrow	$-$	p _t	$-$	\uparrow
p _n	$-$	$-$	p _n	$-$	\downarrow	p _n	\downarrow	$-$
s	\downarrow	\downarrow	s	\downarrow	$-$	s	$-$	\downarrow
b								
p _t	\uparrow	$-$	p _t	\uparrow	$-$	p _t	$-$	\uparrow
p _n	$-$	\downarrow	p _n	\downarrow	$-$	p _n	$-$	$-$
s	\downarrow	$-$	s	\downarrow	$-$	s	$-$	$-$
c								
p _t	$-$	\uparrow	p _t	$-$	\uparrow	p _t	\uparrow	$-$
p _n	\downarrow	$-$	p _n	\downarrow	$-$	p _n	\downarrow	$-$
s	$-$	\downarrow	s	$-$	\downarrow	s	$-$	\downarrow
d								
p _t	\uparrow	\uparrow	p _t	\uparrow	\uparrow	p _t	\uparrow	\uparrow
p _n	$-$	\downarrow	p _n	\downarrow	$-$	p _n	\downarrow	\downarrow
s	\downarrow	\downarrow	s	\downarrow	\downarrow	s	\downarrow	\downarrow
e								
p _t	\uparrow	\uparrow	p _t	\uparrow	\uparrow	p _t	\uparrow	\uparrow
p _n	\downarrow	$-$	p _n	\downarrow	$-$	p _n	\downarrow	$-$
s	\downarrow	\downarrow	s	\downarrow	\downarrow	s	\downarrow	\downarrow
f								
p _t	\uparrow	\uparrow	p _t	\uparrow	\uparrow	p _t	\uparrow	\uparrow
p _n	\downarrow	\downarrow	p _n	\downarrow	\downarrow	p _n	\downarrow	\downarrow
s	\downarrow	\downarrow	s	\downarrow	\downarrow	s	\downarrow	\downarrow

Wie gut zu erkennen ist, sollte SO_2 in jeder Konfiguration für beide Schwingungen im p-polarisierten Licht ein Spektrum zeigen. Das liegt darin begründet, dass die beiden p-Komponenten senkrecht zueinander stehen. Im (vorliegenden) Fall, dass die Moleküle auf der Oberfläche frei drehbar sind und/oder die Symmetrie der Oberfläche nicht zwei- oder vierzählig ist und der Kristall mit einer der Symmetriechachsen parallel zum Strahl ausgerichtet ist, können außerdem mit s-polarisiertem Licht und der tangentialen Komponente p_t des p-polarisierten Lichtes immer dieselben Schwingungen gleichzeitig beobachtet werden.

Im s-polarisierten (und somit auch im p_t -polarisierten) Licht kann nur in zwei Fällen jeweils eine der Schwingungen nicht beobachtet werden, nämlich wenn diese gerade genau senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet ist (vgl. Tab. 1 **b** und **c**).

Wie bereits in Kapitel 3.1.2 besprochen folgt (vgl. Gln. 10 - 12), dass die Signale, die mit p_t - und p_n -polarisiertem Licht gemessen werden, unterschiedliche Vorzeichen haben. Mit Gleichungen 5 - 12 mit einem komplexen Brechungsindex^[97] von $\hat{n}_{\text{SO}_2} = 1.1 + 0.32i$ für SO_2 (bei $\nu = 1150 \text{ cm}^{-1}$), einer angenommenen Monolagenschichtdicke von $d = 3 \text{ \AA}$ und einem Brechungsindex $n_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 1.56^{[78]}$ (der Absorptionsindex $k_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 0$ im betrachteten Spektralbereich), werden die in Abbildung 4.14 gezeigten einfallswinkelabhängigen Reflektivitäten erhalten (für das Vakuum gilt $\hat{n}_{\text{vac}} = 1.0 + 0i$).

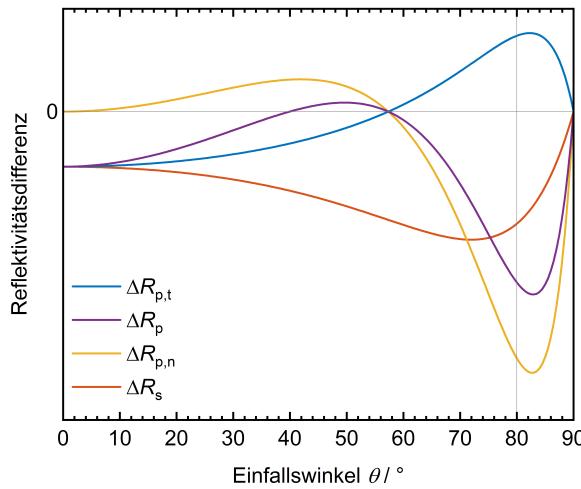


Abbildung 4.14: Auf Basis von Gleichungen 5 - 12 berechnete relative Reflektivitäten einer Monolage SO_2 auf $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (001) für einen Brechungsindex von $n_{\text{SO}_2} = 1.1$ und einen Absorptionsindex von $k_{\text{SO}_2} = 0.32$.^[97] Außerdem $d = 3 \text{ \AA}$, $\nu = 1150 \text{ cm}^{-1}$, $\hat{n}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 1.56 + 0i^{[78]}$ und $\hat{n}_{\text{vac}} = 1.0 + 0i$.

Zusammen mit der Beobachtung für Dielektrika, dass Signale im s-polarisierten Licht immer negativ sind,^[11,32] (Gln. 5 – 12 mit $1 < n_3 < 4$ und $k_3 \approx 0$), muss also bei 80° Einfallswinkel zu jedem negativen Peak im s-polarisiert gemessenen Spektrum ein korrespondierender positiver Peak im p-polarisiert gemessenen Spektrum zu finden sein. Letzteres hat in der Praxis allerdings

die Einschränkung, dass die vorhergesagten relativen Intensitäten nicht unbedingt präzise sind, und daher im p-polarisierten Licht, wenn ein positiver und ein negativer Peak auftreten, die Summe der Peaks entgegen der Erwartung ausfallen kann. Im Konkreten kann zum Beispiel wie in Abbildung 4.16 **d** der resultierende Peak im p-polarisierten Licht für die symmetrische Strettschwingung von SO_2 negativ sein, obwohl auch der Peak im s-polarisierten Spektrum negativ ist. Entsprechend sind die auf Basis dieses Modells gemachten Vorhersagen immer mit Vorsicht zu betrachten.

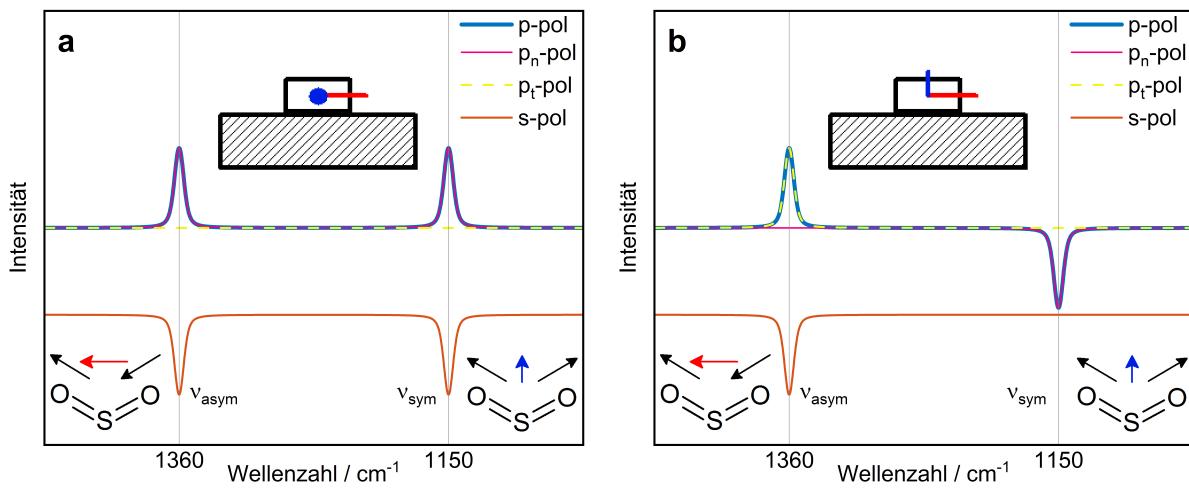


Abbildung 4.15: Auf Basis von Abb. 4.14 vorhergesagte IRRAS-Spektren einer Monolage SO_2 der gezeigten molekularen Ausrichtung auf $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (001) für 80° Inzidenz für $\hat{n}_{\text{SO}_2} = 1.1 + 0.32i$, [97] $d = 3 \text{ \AA}$, $\nu = 1150 \text{ cm}^{-1}$, $\hat{n}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 1.56 + 0i$ [78] und $\hat{n}_{\text{vac}} = 1.0 + 0i$.

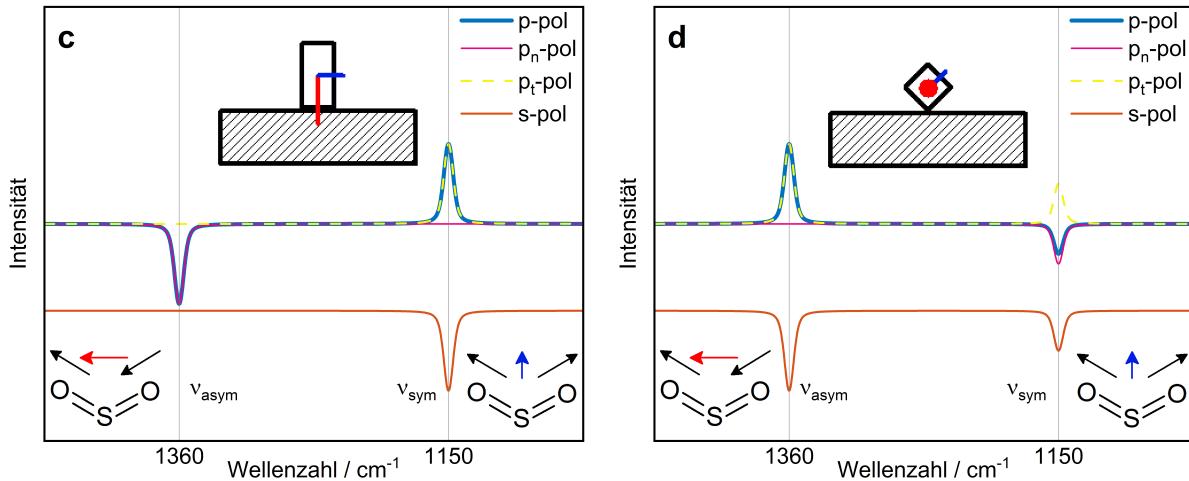


Abbildung 4.16: Auf Basis von Abb. 4.14 vorhergesagte IRRAS-Spektren einer Monolage SO_2 der gezeigten molekularen Ausrichtung auf $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (001) für 80° Inzidenz für $\hat{n}_{\text{SO}_2} = 1.1 + 0.32i$, [97] $d = 3 \text{ \AA}$, $\nu = 1150 \text{ cm}^{-1}$, $\hat{n}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 1.56 + 0i$ [78] und $\hat{n}_{\text{vac}} = 1.0 + 0i$.

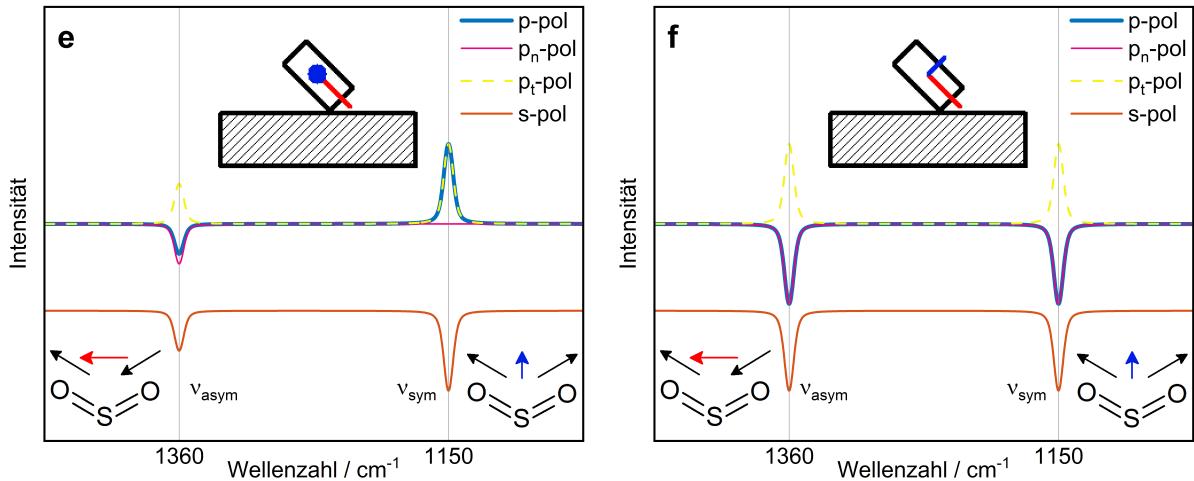


Abbildung 4.17: Auf Basis von Abb. 4.14 vorhergesagte IRRAS-Spektren einer Monolage SO_2 der gezeigten molekularen Ausrichtung auf $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (001) für 80° Inzidenz für $\hat{n}_{\text{SO}_2} = 1.1 + 0.32i$,^[97] $d = 3 \text{ \AA}$, $\nu = 1150 \text{ cm}^{-1}$, $\hat{n}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 1.56 + 0i$ ^[78] und $\hat{n}_{\text{vac}} = 1.0 + 0i$.

Mit dieser Vorhersage kann nun bei der Betrachtung der gemessenen Spektren direkt eine Analyse über die Ausrichtung der Moleküle angestellt werden. Als erstes sollen die s- und p-polarisiert bei 80° Inzidenz und 68 K gemessenen Spektren von SO_2 auf $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (001) mit einer Gesamtexposition von 0.65 L (Abb. 4.18) besprochen werden.

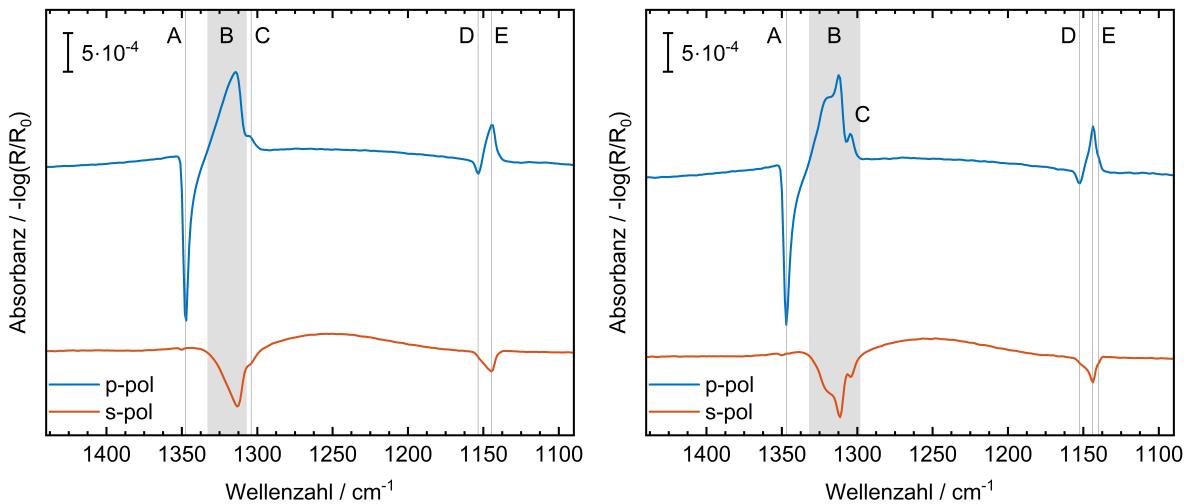


Abbildung 4.18: P- (blaue Kurven) und s-polarisiert (orange Kurven) gemessene IRRAS-Daten von 0.65 L SO_2 auf $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (001) bei 80° Inzidenz und 68 K (links) und nach dem Heizen auf 80 K (rechts).

In Abbildung 4.18 links lässt sich erkennen, dass sowohl im s- als auch im p-polarisierten Licht zwei Bandengruppen auftreten. Im p-polarisierten Licht besteht die Bandengruppe zwischen $1350 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ von höheren Wellenzahlen kommend zunächst aus einer sehr scharfen negati-

ven Bande **A** bei 1347 cm^{-1} , welche bei 1335 cm^{-1} in eine breitere positive Bande **B** mit dem Maximum bei 1313 cm^{-1} übergeht. Zudem ist eine Schulter bei 1304 cm^{-1} zu erkennen. Alle diese Banden liegen im Bereich der asymmetrischen Stretschwung von SO_2 , deren Gasphasenwellenzahl bei 1361 cm^{-1} liegt.^[82,97,98] Alle beobachteten Banden sind bathochrom gegen die Gasphasenfrequenz verschoben. Im weiteren Verlauf des Spektrums folgt eine schwache negative Bande **D** bei 1153 cm^{-1} , welche bei 1151 cm^{-1} in eine positive Bande **E** bei 1144 cm^{-1} übergeht. Beide Banden liegen im Bereich der symmetrischen Stretschwung von SO_2 . Die negative Bande ist leicht hypsochrom gegen die Gasphasenwellenzahl von 1151 cm^{-1} verschoben, während die positive Bande bathochrom verschoben ist.

Im s-polarisierten Licht haben alle Banden der beiden beobachteten Gruppen ein negatives Vorzeichen. Von hohen Wellenzahlen kommend ist hier die erste Bande eine breite Bande mit dem Minimum bei 1313 cm^{-1} , welche in Form und Position zur im p-polarisierten Licht beobachteten Bande **B** korrespondiert. Ebenso folgt bei 1304 cm^{-1} eine Schulter korrespondierend zu **C**. Bei 1347 cm^{-1} tritt im s-polarisierten Licht keine Bande auf. Im weiteren Verlauf des Spektrums ist eine asymmetrische negative Bande mit dem Minimum bei 1144 cm^{-1} zu erkennen, welche mit der im p-polarisierten Licht beobachteten Bande **E** zusammenfällt - auch hier fehlt ein der im p-polarisierten Licht auftretenden negativen Bande **D** entsprechendes Signal.

Zusammen mit den Literaturdaten für SO_2 -Einkristalle und Dünnschichten bei ähnlichen Temperaturen^[82,97,99,100] lassen sich die Banden **B**, **C** und **E** direkt zuordnen. **B** entstammt der asymmetrischen Stretschwung von $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, **C** der asymmetrischen Stretschwung von $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ und **E** der symmetrischen Stretschwung von $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$. Die (starke) Rotverschiebung aller dieser Banden gegenüber der Gasphasenwellenzahlen liegt vor allem in der Interaktion von SO_2 -Molekülen miteinander begründet. Sie tritt in SO_2 -Eis gleichermaßen auf wie in amorphen Dünnschichten und, wie an diesen Experimenten deutlich zu erkennen, auch schon im Bereich einer Monolage. Des Weiteren zeigt sich hier ein Punkt, der SO_2 -Spektren von den Spektren anderer Niedermolekularer Gase als Adsorbate auf Oberflächen unterscheidet: der hohe Anteil von ^{34}S an der natürlichen Isotopenverteilung von Schwefel (ca. 4 %^[82]) und die verhältnismäßig geringe Differenz in reduzierter Masse zwischen $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ und $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ sorgen zusammen dafür, dass die Banden immer Schultern auf der niederenergetischen Seite besitzen. Diese Schultern (oder auch isolierten Peaks, wie sich im Folgenden zeigen wird) dürfen nicht als Adsorbate mit leicht unterschiedlicher chemischer Konfiguration missinterpretiert werden. Aus den Spektren von z.B. Kohlenmonoxid auf Oxid- oder Metalloberflächen können anhand der teilweise relativ kleinen Verschiebungen chemisch verschiedene Adsorptionsplätze unterschieden werden.^[8] Dies ist hier ausdrücklich nicht der Fall, vielmehr ist besondere Vorsicht bei der Interpretation der Spektren geboten, da die intermolekulare Wechselwirkung den Einfluss der Oberfläche durchaus auch dominieren kann.

Ebenso wie die Spektren bei 68 K lassen sich die meisten Banden in den Spektren, die bei 68 K nach dem Heizen der Probe auf 80 K und nachfolgendem Abkühlen gemessen wurden (Abb. 4.18, rechts) mittels der Literatur^[82,97] erklären. Nach dem Heizen wird das vorher als eine asymmetrische Bande erkennbare Signal **B** in zwei Banden bei 1320 cm^{-1} und 1311 cm^{-1} aufgespalten. Bande **C** wird deutlich schärfer und setzt sich als eigene Bande ab. Ebenso erhält **E** eine leichte

Schulter bei 1139 cm⁻¹. Diese Beobachtungen sind zwischen s- und p-polarisiertem Licht analog, die Bandenpositionen stimmen ebenfalls sehr gut überein. Die Zuordnung der Signale bleibt dieselbe, die neu dazugekommene Schulter bei 1139 cm⁻¹ ist, wieder mit der Literatur,^[82,97] eindeutig der symmetrischen Stretschwiegung von ³⁴S¹⁶O₂ zuzuordnen. Die beiden individuellen Banden bei **B** sind laut Literatur der asymmetrischen Stretschwiegung von ³²S¹⁶O₂ mit *B*₂-Symmetrie bei 1320 cm⁻¹ und mit *B*₁-Symmetrie bei 1311 cm⁻¹ geschuldet, beide Moden werden als Festkörpermoden mit TO-Charakter bezeichnet.

Dieses Herauskristallisieren scharfer Banden aus den vorher breiteren, asymmetrischen Banden ist genau das: eine Kristallisation.^[82] Beim Aufgasen von SO₂ auf die Ca(OH)₂-Oberfläche bei Temperaturen unterhalb von 70 K bildet sich, auch im Bereich einer Monolage, offensichtlich eine amorphe SO₂-Phase, welche analog den in der Literatur präsentierten Ergebnissen^[82] zwischen 80 – 100 K kristallisiert.

Somit lässt sich zunächst feststellen, dass beide Fundamentalschwingungen in beiden Lichtanteilen angeregt werden. Daher muss zusammen mit den Ergebnissen aus Tabelle 1 davon ausgegangen werden, dass die SO₂-Moleküle entweder wie in Orientierung 6 gezeigt regelmäßig gegen die Oberfläche gekippt sind, sodass die Übergangsdipolmomente beider Fundamentalschwingungen mit den E-Vektoren aller Polarisationen überlappen, oder dass sie zufällig orientiert sind, sodass alle Schwingungen in allen Lichtanteilen sichtbar sind. Entsprechend kann zur generellen Beobachtung zu vorhandenen Banden im gemessenen je das vorhergesagte Spektrum aus Abbildung 4.17 f zugeordnet werden. Obwohl dort jedoch phänomenologisch alle Banden auftauchen, lässt sich die Verschiebung der Signale gegenüber der Gasphasenwellenzahl ebenso wenig erklären wie die bis jetzt noch nicht zugeordneten negativen Signale, welche im p-polarisierten Licht zu beobachten sind. Ebenso wenig lässt sich hiermit zuordnen, ob die negativen und positiven Signale im p-polarisierten Licht von den (chemisch) selben Molekülen stammen. Ebenso wenig lässt sich eine direkte Erklärung für die negativen Banden aus der Literatur entnehmen. Es werden zwar Banden mit rund 1347 cm⁻¹ und 1152 cm⁻¹ berichtet, diese werden jedoch den longitudinalen optischen Phononen von SO₂-Einkristallen zugeordnet. LO-Phonen sind ganz allgemein nicht IR-aktiv (vgl. Kap. 3.1.4).

Bei näherer Betrachtung der optischen Konfiguration des Systems allerdings zeigt sich, dass bei Molekülen mit besonders starken Absorptionsindizes für dieselbe Bande im p-polarisierten Licht ein Vorzeichenwechsel nicht nur auftreten kann, sondern vielmehr erwartet werden muss. Dies liegt daran, dass Brechungs- und Absorptionsindex keine voneinander abgekoppelten Größen sind.^[66,67] Steigt der Absorptionsindex im Bereich einer Absorptionsbande besonders stark an, so ist dies mit einer Änderung des Brechungsindex verbunden, wobei letzterer sogar kleiner als 1 werden kann. Bei organischen Molekülen tritt dies normalerweise nicht auf, sodass dieser Teil der Wellenoptik im Bereich der Molekülspektroskopie eher eine Nische bleibt. Zusammen mit den in der Literatur bei Khanna^[97] publizierten Werten zum wellenzahlabhängigen Brechungs- und Absorptionsindex von festem SO₂ wurde der für die Berechnung der Daten in Abbildung 4.14 benutzte Python-Code erweitert, um mehr Aussagekraft zu bekommen. Das daraus resultierende vorhergesagte Spektrum von SO₂ auf Ca(OH)₂ ist in Abbildung 4.19 aufgetragen. Die Werte wurden im Sinne der Erklärung zu Abbildung 4.7 nicht nur für 80° Inzidenz (satte Lini-

en), sondern auch für 75° und 85° Inzidenz (entsättigte Linien) durchgeführt.

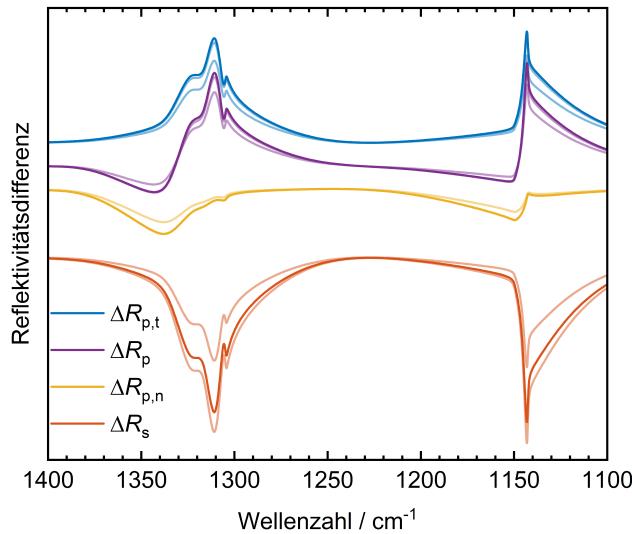


Abbildung 4.19: Auf Basis von Gln. 5 - 12 und den Daten aus der Literatur^[11,32,68,97] vorhergesagte IRRAS-Spektren einer Monolage SO_2 der auf $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (001) für 80° Inzidenz (satte Linien) und 75° / 85° Inzidenz (entsättigte Linien).

In Abbildung 4.19 sind die für 17 individuelle Wertetripel aus Wellenzahl, Brechungsindex und Absorptionsindex berechneten relativen Reflektivitäten in s-, p, p_t - und p_n -polarisiertem Licht mit B-Splines interpoliert dargestellt. Da es sich um eine semi-empirische Vorhersage aus Literaturdaten handelt, werden die erwarteten Banden deutlich besser abgebildet als bei der Vorhersage in Tabelle 1 und Abbildungen 4.15 - 4.17. Im p-polarisierten und s-polarisierten Licht werden die drei bereits beschriebenen Komponenten der asymmetrischen Stretschwiegung ($^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2 B_2$ (TO) bei 1320 cm^{-1} , $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2 B_1$ (TO) bei 1311 cm^{-1} , $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ bei 1304 cm^{-1}) und die zwei Komponenten der symmetrischen Stretschwiegung ($^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2 A_1$ (TO) bei 1144 cm^{-1} , $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ bei 1139 cm^{-1}) gut sichtbar. Zusätzlich liefert die Betrachtung des p_n -Spektrums jetzt eine Erklärung für die negativen Banden. Alle Signale mit negativem Vorzeichen im mit p-polarisiertem Licht gemessenen Spektrum stammen aus der p_n -Komponente, also aus senkrecht zur Oberfläche polarisiertem Licht. Die Aufspaltung zwischen den Signalen, die im p_t - und p_n -Spektrum sichtbar sind, liegt bei $20 - 25 \text{ cm}^{-1}$ und die Signale sind nicht symmetrisch aufgespalten, was an der generellen nicht-Linearität der zugrundeliegenden Optik liegt. Wichtiger für die Analyse der gemessenen Spektren ist allerdings, dass diese zusätzlichen Signale nicht einer zusätzlichen, chemisch verschiedenen SO_2 -Spezies entstammen. Wie eingangs bereits besprochen wird normalerweise die Wellenzahl einer Schwingung genutzt, um eine aussagekräftige chemische Zuordnung zu machen. Um die Unterscheidung der Banden im Sprachgebrauch dieser Arbeit zu vereinfachen, sollen die negativen Banden im mit p-polarisiertem Licht gemessenen Spektrum ab hier analog der Literatur als „LO“-Banden der asymmetrischen ($^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2 B_2$ (LO)) und symmetrischen ($^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2 A_1$ (LO)) Stretschwiegung bezeichnet werden. Das Auftreten dieser Banden ist

im Allgemeinen wieder der Davydov-Aufspaltung zuzuschreiben. Die Elementarzelle von kristallinem SO_2 enthält (vgl. Kap. 3.3.3) vier Moleküle SO_2 , sodass im Fall vollständiger Davydov-Aufspaltung vier Banden zu erwarten sind. Von einer exakten symmetriebasierten Konstruktion soll hier abgesehen werden, vielmehr dient diese Zahl als oberes Limit für die Anzahl verschiedener Banden derselben chemischen Spezies SO_2 .

Mit diesem Grundverständnis der auftretenden Signale im Bereich hoher Bedeckungen („hoch“ bedeutet hier, dass die Multilagensignalform erreicht ist, also sich die Form des Signals mit noch höherer Exposition nicht mehr ändert, sondern nur die Intensität weiter wächst) besteht nun der Kontext für die Diskussion der Spektren, die nach geringen Expositionen gemessen wurden. In Abbildung 4.20 sind die im p- (links) und s-polarisierten (rechts) Licht gemessenen Spektren von SO_2 auf $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (001) nach den angezeigten Expositionen im Bereich von 3.5 – 119 Millilangmuir bei 68 K und nominell 80° Inzidenz aufgetragen.

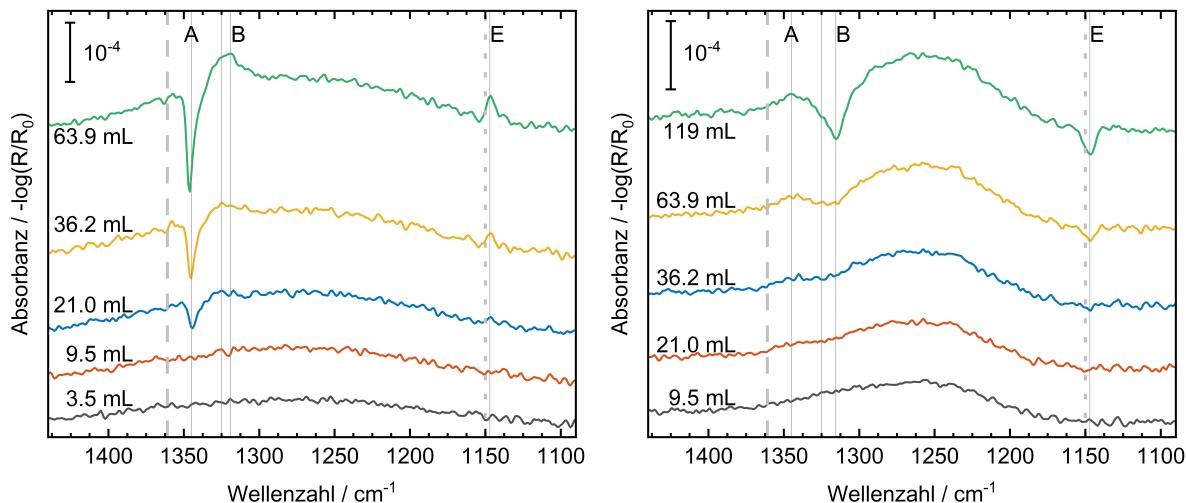


Abbildung 4.20: P- (links) und s-polarisiert (rechts) gemessene IRRAS-Daten von SO_2 auf $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (001) bei 80° Inzidenz und 68 K, von unten nach oben bei angezeigten Expositionen.

Im s-polarisierten Licht tritt ein deutlich differenzierbares Signal bei der erwarteten Bandenposition für das Signal **B** ab einer Exposition von 63.9 mL auf. Dasselbe gilt für die Bande **E**. Beide Signale sind wie erwartet negativ, die Zuordnung der Banden ist analog der zuvor etablierten: die Bande **B** beinhaltet die asymmetrische Streckschwingung von $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, welche durch die besprochene Aufspaltung stark verbreitert ist. Bande **E** entspricht der symmetrischen Streckschwingung von $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$. Die Minima treten bei 1314 cm^{-1} und 1147 cm^{-1} auf und sind damit im Rahmen der Auflösung und des hier noch relativ niedrigen Signal/Rausch-Verhältnisses nicht signifikant gegen die Bandenpositionen bei hohen Bedeckungen verschoben (vgl. Abb. 4.18). Das erste Signal, welches im p-polarisierten Licht auftritt, ist das der asymmetrischen Streckschwingung nahe der LO-Wellenzahl und besitzt wie erwartet ein negatives Vorzeichen. Die dazu nötige Exposition von 21.0 mL liegt deutlich unterhalb der für das s-polarisierte Licht. Ebenfalls

fällt auf, dass das Verhältnis zwischen den Intensitäten der LO- und TO-artigen Banden vom Multilagensignal verschieden ist. Die Bande **A** tritt zuerst auf und ist deutlich ausgeprägter als die Bande **B**. Die Bande **B** tritt zusammen mit der Bande **E** im p-polarisierten Licht ab 36.2 mL Exposition unterscheidbar auf. Die Bandenpositionen sind auch hier nicht signifikant gegenüber den Multilagensignalen verschoben, es tritt keine bedeckungsabhängige Verschiebung (engl. *coverage dependent shift*) der Signale auf, welche bei einer sich langsam verdichtenden Adsorbatschicht zu erwarten wäre.^[8,101]

Es können aus diesen Beobachtungen zwei Dinge über das initiale Adsorptionsverhalten von SO₂ auf Ca(OH)₂ deduziert werden:

Erstens liegen die Banden auch bei sehr niedrigen Expositionen (welche nur wegen der Verdünnung von SO₂ in N₂ experimentell überhaupt zugängig sind) an denselben Positionen wie bei hohen Bedeckungen. Da diese Bandenpositionen, wie eingangs bereits besprochen, vor allem durch die Wechselwirkung der SO₂-Moleküle miteinander bedingt ist und nicht der Wechselwirkung mit dem Substrat zugeschrieben werden kann, muss von Anfang an von einer Inselbildung von SO₂ auf Ca(OH)₂ ausgegangen werden. Entgegen der normalerweise (zum Beispiel bei Experimenten mit Kohlenmonoxid auf Metalloxiden wie CeO₂^[8,16]) beobachteten Benetzung der Oberfläche mit Adsorbat tritt hier also eine nicht benetzende Adsorption, genannt Volmer-Weber-Wachstum,^[102] auf. Dies erfordert gleichermaßen, dass die Adsorptionsenergie von SO₂ auf Ca(OH)₂ kleiner ist als die Aktivierungsenergie der Diffusion entlang der Oberfläche.^[103] Ebenso muss die Adsorptionsenergie kleiner sein als die Verdampfungsenthalpie von SO₂, welche wie bereits erwähnt bei 24.9 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ liegt.^[41,48] Da die freiwerdende Energie bei der Chemisorption^[41,48] von Molekülen allgemein deutlich oberhalb dieses Wertes liegt, handelt es sich hier um Physisorption.

Zweitens kann zusammen mit den relativen Intensitäten der Bandenvorhersage aus Literaturdaten (vgl. Abb. 4.19) eine vorsichtige Aussage über eine Vorzugsorientierung des SO₂ auf der Oberfläche gemacht werden. Da als erstes und stärkstes der negative Signalteil der asymmetrischen Strettschwingung im p-polarisierten Licht auftritt, kann davon ausgegangen werden, dass die Moleküle zunächst mit dem Übergangsdipolmoment dieser Schwingung entlang der Oberflächennormale ausgerichtet sind. Erst bei einer Erhöhung der Schichtdicke, hier also der Vergrößerung der Inseln, treten zusätzlich die Signalteile der parallel zur Oberfläche ausgerichteten Schwingung auf.

Ein epitaktisches Wachstum von kristallinem SO₂ kann in diesem Fall nicht erwartet werden, da beim Schnitt durch SO₂-Kristallebenen in denen das Übergangsdipolmoment der asymmetrischen Strettschwingung bei epitaktischem Wachstum parallel zu Oberflächennormalen ausgerichtet wäre (vgl. Kristallstruktur bei Post^[50]), die SO₂-Moleküle immer abwechselnd um 90° gegeneinander verdreht sind (z.B. (110)-Ebene). Daher liegen ebenso viele Moleküle „flach“ auf der Oberfläche, wie „stehend“ platziert sind (äquivalent den Ausrichtungen in Abbildung 4.16 **c** für stehend und in Abbildung 4.15 **a** für liegend).

Nochmaliges Hinzuziehen von Vorwärtsrechnungen auf Basis eines wellenoptischen Modells durch Thomas Mayerhöfer^[67,104] liefert eine annäherungsweise Beschreibung der zugrundeliegenden Oszillatoren. Die Ergebnisse für die asymmetrische Strettschwingung sind in Abbildung 4.21

aufgetragen.

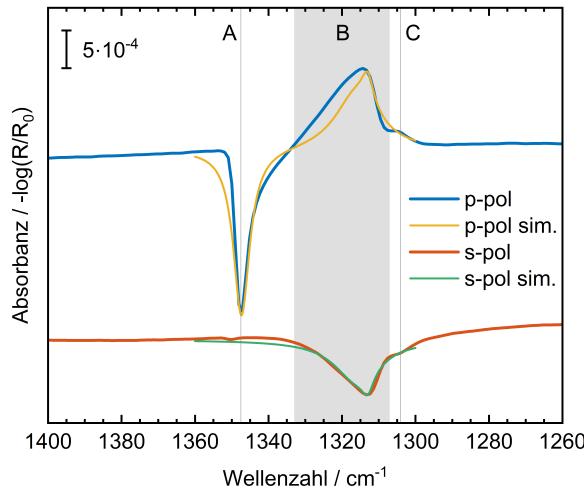


Abbildung 4.21: In p- (blau) und s-polarisiertem Licht (orange) gemessene IRRAS-Daten von SO_2 auf $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (001) bei 80° Inzidenz, 68 K und 0.65 L Exposition, jeweils mit von Thomas Mayerhöfer^[67,104]^[67,104] simulierten Linien (gelb und grün).

Diese Simulationen erforderten drei Oszillatoren mit den Oszillatorstärken $S = \{380, 380, 492\} \text{ cm}^{-1}$, den Dämpfungsparametern $\gamma = \{15, 15, 4\} \text{ cm}^{-1}$ und den Oszillatorpositionen $\bar{\nu} = \{1316, 1316, 1313\} \text{ cm}^{-1}$. Hier lässt sich ebenfalls die durch die hohe Oszillatorstärke begründete starke Aufspaltung der Schwingungskomponenten im p-polarisierten Licht erkennen. Um diese Ergebnisse zu erhalten, musste eine Inklinierung des Oszillators von 23° gegenüber der Flächennormale angenommen werden. Dies unterstützt und präzisiert die zuvor vorsichtig gemachte Annahme einer Vorzugsorientierung der SO_2 -Moleküle in Richtung der Oberflächennormale. An diesem Projekt und der Präzisierung des Modells wird zu diesem Zeitpunkt mit dem Ziel einer wissenschaftlichen Publikation noch gearbeitet.

In dieser „stehenden“ Konfiguration **a** ist eine Wechselwirkung von SO_2 mit den Oberflächen-OH-Gruppen im Sinne von Wasserstoffbrückenbindungen denkbar. Daher soll nun noch einmal der Blick auf die OH-Region des Spektrums in Abhängigkeit der Exposition fallen.

4.3.4 Ca(OH)₂ (001) Oberflächen-OH-Schwingung unter dem Einfluss von SO₂

In der Literatur, besonders im Kontext von Hydroxid-besetzten Oberflächen oder Innenflächen, wird die Azidität von OH-Gruppen häufig zur Charakterisierung von Materialien genutzt.^[8] Insbesondere im Bereich der Katalyse ist diese Azidität ein Maß für die Reaktivität von bestimmten Einheiten. Als Methode zur Charakterisierung dieser Azidität kommt besonders bei Metalloxideinkristallen und Zeolithen die Adsorption von Kohlenmonoxid auf den (Innen-) Oberflächen der Substanzen zum Einsatz, wobei die Verschiebung der CO-Streckschwingung im IR-Spektrum ein guter Hinweis auf die Natur der OH-Gruppe ist.^[8] Ebenso wie die CO-Streckschwingung bei der Adsorption auf der OH-Gruppe (wie auch bei der Adsorption auf dem Oxid selbst oder auf Metallen) eine charakteristische chemische Verschiebung erhält, kann eine Verschiebung der OH-Streckfrequenz gemessen werden. Bei Vayssilov^[8] ist eine große Zahl dieser Verschiebungen tabelliert, zusammen mit einer ausführlichen Erklärung der Zusammenhänge.

Entsprechend wurde im Rahmen dieser Arbeit auch versucht, Kohlenmonoxid auf der OH-terminierten Ca(OH)₂ (001)-Oberfläche zu adsorbieren, um eben diese Charakterisierung vorzunehmen. Dieses Vorhaben wurde nach mehreren gescheiterten Versuchen abgebrochen - selbst bei 55 K und hohen CO-Drücken konnte keine CO-Bande in den Spektren beobachtet werden. Dies war ein erster Hinweis auf den Befund, der auch aus den Ergebnissen des vorigen Kapitels folgt: Die Wechselwirkung zwischen einer perfekten Ca(OH)₂ (001)-Oberfläche und Adsorbaten ist sehr schwach.

Da SO₂ aber offensichtlich adsorbiert werden kann und dabei auch eine durch Wasserstoffbrückenbindungen induzierte Vorzugsorientierung einnimmt, ist andersherum mit einer entsprechenden Perturbation der teilnehmenden OH-Gruppen zu rechnen. In gewissem Sinne ersetzt in diesem Experiment also das SO₂ das CO als Sensormolekül.

Die den Abbildung 4.20 entsprechenden Differenzspektren des OH-Bereichs des SO₂-Adsorptions-experiments sind in Abbildung 4.22 aufgetragen.

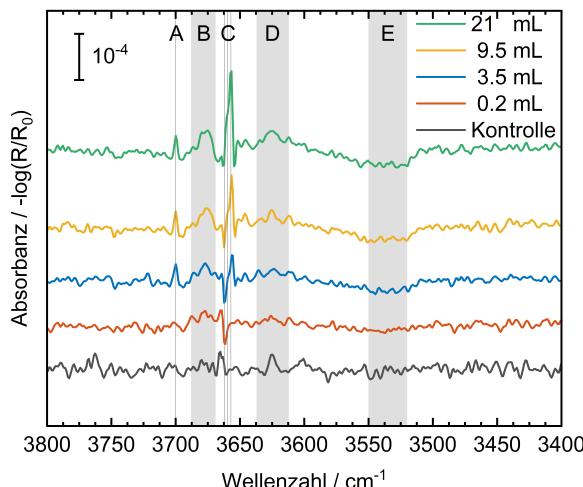


Abbildung 4.22: OH-Region der im p-polarisierten Licht gemessenen Spektren von SO_2 auf $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (001) bei 68 K, 80° Inzidenz und den angezeigten Expositionen. Die graue Linie ist das letzte vor der Exposition gemessene Spektrum zum Vergleich als Kontrollmessung.

Hier ist ein Kontrollspektrum mit aufgetragen, um die Intensität des Rauschens in diesem Bereich zu verdeutlichen. Bei der Interpretation von Spektren muss immer darauf geachtet werden, dass Banden sich signifikant vom Rauschen absetzen. Die native Oszillatorenposition der OH-Bande des Volumens wurde mittels der Simulation in Kapitel 4.3.1 zu 3657 cm^{-1} bestimmt. Um diese Stelle herum treten bei der Adsorption von SO_2 auf $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bereits bei der extrem geringen Exposition von 0.2 mL Veränderungen auf. Die entsprechende Bande(-ngruppe) ist mit dem Buchstaben **C** gekennzeichnet. Zu erkennen sind ebenso ein positives Signal **A** bei 3700 cm^{-1} , eine breitere Bande **B** bei 3677 cm^{-1} , eine sehr breite positive Bande **D** mit dem Maximum bei 3626 cm^{-1} und eine negative Bande **E** zwischen $3550 - 3525 \text{ cm}^{-1}$, welche auf der niederenergetischen Seite eine Stufe zu besitzen scheint.

Dieses komplexe Bandenbild bedarf zur Analyse der Zuhilfenahme von Literaturdaten. Zunächst gilt es, zwischen diesen Banden die Schwingungswellenzahl der ins Vakuum gerichteten Oberflächenhydroxidspezies zu identifizieren. Es muss damit gerechnet werden, dass die Störung der Oberfläche durch ein Adsorbat auch die darunterliegenden Schichten beeinflusst.

Ganz allgemein kann aufgrund der Literaturdaten^[8] erwartet werden, dass die OH-Schwingungswellenzahl durch die Adsorption eines Gases und das Ausbilden einer Wasserstoffbrückenbindung rot verschoben wird. Aufgrund eigener DFT-Rechnungen zum IR-Spektrum eines Systems aus drei $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Schichten mit 17 Å Vakuum zwischen diesen Platten kann vorsichtig angenommen werden, dass die OH-Oberflächenbande insgesamt eine höhere Streckwellenzahl als die Volumenbande besitzt. Allgemein ist für OH-Banden außerdem gut bekannt, dass das Ausbilden von Wasserstoffbrückenbindungen eine Verbreiterung des Signals mit sich bringt.^[44,88] Diese Beobachtung lässt sich besonders in der organischen Chemie bei z.B. Carbonsäuren machen.

Als nächstes muss geklärt werden, was in welchem Falle eine negative oder positive Bande bedeuten kann, da das OH-Signal bereits vor der Exposition vorhanden, aber durch die Referenzierung

auf Basislinienspektren (vgl. Kap. 2.4) in Differenzspektren nicht mehr sichtbar ist. Dazu soll die Gegenüberstellung des unreferenzierten OH-Brechls des Spektrums und des Differenzspektrums nach der Adsorption von SO_2 in Abbildung 4.23 zum Einsatz kommen. Im Einkanalspektrum ist zu erkennen, welcher Teil des Signals im Vorfeld negativ und welcher positiv ist. Daraus und aus der Position und Richtung der Banden im Differenzspektrum wird erkennbar, an welcher Stelle das Signal der OH-Banden ab- und an welcher es zunimmt.

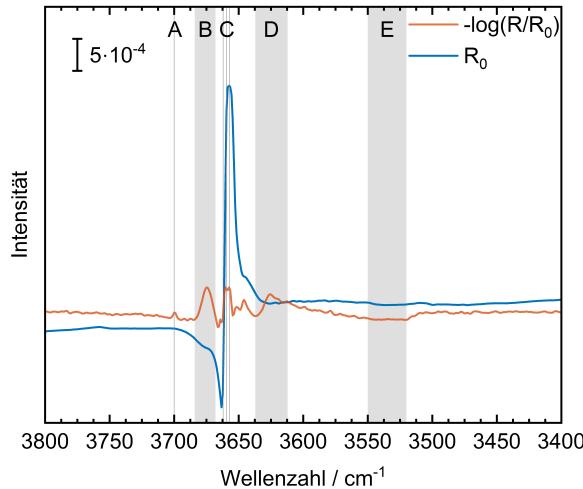


Abbildung 4.23: Gegenüberstellung des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Einkanalspektrums (blau) und des Differenzspektrums nach der Adsorption von 0.65 L SO_2 , jeweils bei 80° Inzidenz im p-polarisierten Licht bei 68 K .

Hier ist zu sehen, dass auf der Seite der Banden **A** und **B** das Signal der Oberfläche selbst negativ ist, während auf der Seite von **D** und **E** das Signal positiv ist. Daraus folgt, dass bei **B** eine positive Bande im Differenzspektrum eine Abnahme des Signals anzeigt, während auf der anderen Seite zwischen **C** und **D** das Gegenteil der Fall ist.

Zusammen mit den vorangestellten Beobachtungen kann jetzt die Abnahme des Signals der höchstfrequenten OH-Schwingung (also die auftauchende positive Bande **B**) der Abnahme der Intensität von Oberflächen-OH-Schwingungen zugeordnet werden. Die entstehenden OH-Brücken sind gemäß des Befundes über die Orientierung der SO_2 -Moleküle von der Form $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{SO}$. Als resultierende Banden der SO_2 -gebundenen OH-Gruppen kommen die breiten Banden **D** und **E** infrage. Mit den vorliegenden Daten ist es nicht möglich, eine genaue Zuordnung zu machen. Die Verschiebung der OH-Frequenz mit der Adsorption von SO_2 liegt also bei $\Delta\nu = -50 - -150 \text{ cm}^{-1}$. Um die Aussagekraft dieser Resultate zu erhöhen sind zusätzliche Experimente nötig, in denen die Verschiebung von OH-Wellenzahlen bei der Adsorption von SO_2 an Substraten gemessen wird, bei denen der entsprechende Wert für die Adsorption von CO bekannt ist.

4.3.5 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (001) Oberflächen-OD-Schwingung unter dem Einfluss von SO_2

Wie zu Beginn dieses Kapitels festgestellt, lässt sich neben der OH- auch die OD-Schwingung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ unter den Bedingungen dieses Experiments beobachten. Da eine Perturbation der OH-Schwingung durch die Adsorption von SO_2 beobachtet wurde, kann auch mit der Perturbation der OD-Schwingung gerechnet werden. Der Bereich der OD-Schwingung ist in Abbildung 4.24 aufgetragen. Es sind von unten nach oben alle gemessenen Spektren abgebildet.

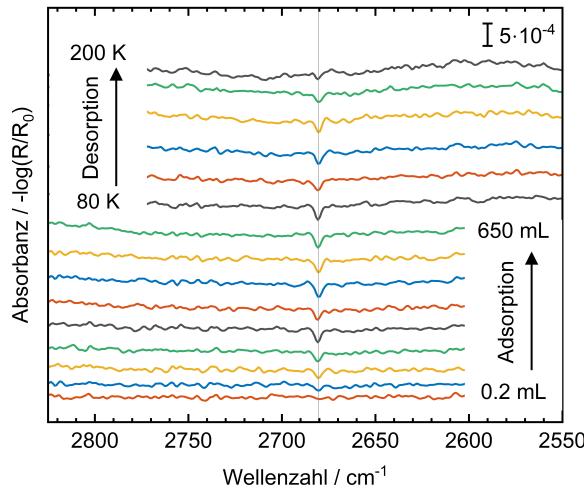


Abbildung 4.24: Bereich der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -OD-Schwingung gemessen mit 80° Inzidenz im p-polarisierten Licht, von unten nach oben während der Exposition mit bis zu 0.65 L SO_2 bei 68 K und der nachfolgenden schrittweise Desorption bis zu einer Maximaltemperatur von 200 K .

Durch die Adsorption von SO_2 tritt ein Signal an der erwarteten Position von 2681 cm^{-1} auf. Die Intensität dieser negativen Bande steigt nach der Adsorption von 36.2 mL nicht weiter, die Bande verschwindet im Rahmen des Rauschens erst nach dem Heizen auf 200 K vollständig. Eine verbreiterte neue Bande, die OD-Gruppen mit Wasserstoffbrückenbindung zu SO_2 -Molekülen zugeschrieben werden könnte, kann wegen der geringen Intensität des Signals nicht beobachtet werden.

4.3.6 Zusatzbemerkungen zu Experimenten an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (001)

Insgesamt ist im Laufe der Experimente zu dieser Arbeit aufgefallen, dass Adsorbate auf der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (001)-Einkristalloberfläche nur bei sehr niedrigen Temperaturen zu beobachten sind. Experimente mit CO_2 und N_2O , welche hier nicht im Detail diskutiert werden sollen, haben nur bei Temperaturen unterhalb von 70 K überhaupt beobachtbares Signal geliefert. Dabei waren zudem die für Adsorption nötigen Drücke verhältnismäßig hoch (oberhalb 10^{-7} mbar). Jeweils war die Desorption dieser Gase rückstandslos möglich. Die Oberfläche scheint wegen der guten Abschirmung der Calciumionen durch OH-Gruppen gegenüber der Chemisorption niedermole-

kularer Gase in gewisser Weise „resistant“ zu sein. Bei zukünftigen Experimenten an diesem System (oder strukturell ähnlichen Systemen wie z.B. Brucit ($Mg(OH)_2$) sollte dies im Hinterkopf behalten werden. Für Temperaturen um 65 K ist die Kühlung der Probe mit flüssigem Helium nötig.

4.4 IRRAS-Messungen an CaO

4.4.1 CO auf CaO (001)

Calciumoxid ist den normalerweise in „THEO“ untersuchten Materialien chemisch und vor allem strukturell deutlich ähnlicher als Calciumhydroxid. Aus der Literatur^[1] ist bekannt, dass CaO ein sehr reaktives Erdalkalimetalloxid ist. Besonders mit Wasser geht es unter heftiger Reaktion in $Ca(OH)_2$ über. Dies unterscheidet es wiederum von den sonst betrachteten Oxiden, welche (mit Ausnahme vom deutlich weniger reaktiven MgO und dem äußerst passiven Al_2O_3) allesamt Übergangsmetallocide sind. Es unterscheidet sich besonders dahingehend, dass das gesamte Spektrum der vom CaO zu erwartenden Reaktionen Säure-Base-Reaktionen sind, es sind unter normalen Umständen keine RedOx-Reaktionen möglich.

Aufgrund der relativen Ähnlichkeit und dem Umstand, dass der Kristallstruktur entsprechend die präparierte (001)-Oberfläche sowohl Calcium- als auch Sauerstoffionen enthält (vgl. Kap. 3.3.1), lag die Charakterisierung der Oberfläche mit Kohlenmonoxid nahe. Neben einigen Arbeiten, die sich vor allem mit den Oberflächenreaktion von CO auf CaO beschäftigen,^[105–108] gibt es eine klare Zuordnung der CO-Schwingungsfrequenz auf CaO bei Babaeva.^[105] Die erwartete Schwingungsfrequenz liegt dort bei 2163 cm^{-1} und stammt aus der Adsorption der Art $[Ca] \leftarrow CO$. Damit ist die CO-Schwingungswellenzahl deutlich gegen den Gasphasenwert von 2141 cm^{-1} ^[8] verschoben. Fast alle Studien sind an Pulvern erfolgt, Studien von CO_2 auf CaO-Dünnsschichten auf Metallsubstraten wurden detailliert von der Gruppe unter Hans-Joachim Freund^[85,109,110] durchgeführt, Arbeiten mit Wasser ebenfalls. Eine Studie wurde an frisch gespaltenen CaO-Einkristallen von Liu in 1998^[84] durchgeführt. Dort wurde die Reaktivität der Oberfläche gegenüber Wasser mittels XPS untersucht.

Die Adsorption von Kohlenmonoxid bei niedriger Temperatur (61 K) ist in den IRRAS-Daten in Abbildung 4.25 aufgetragen. Die Daten sind entsprechend Kapitel 2.4 bearbeitet, Basislinien wurden korrigiert.

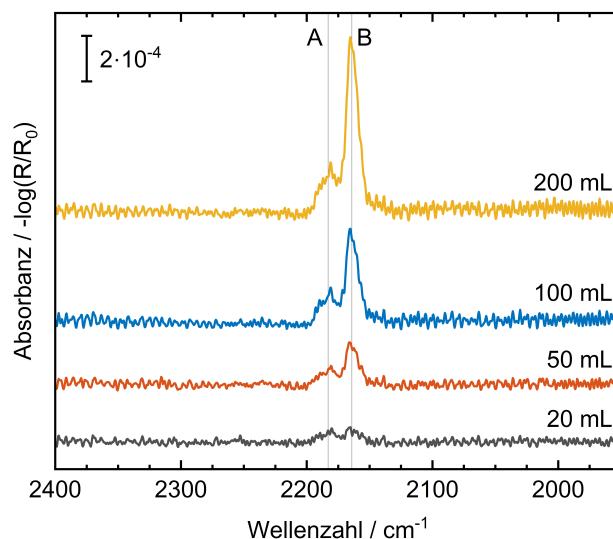


Abbildung 4.25: Adsorption von CO auf gereinigtem CaO (001) NS007 bei 61 K, 80° Inzidenz, im unpolarisierten Licht und nach angezeigten Expositionen.

Entgegen der literaturbasierten Erwartung nur einer Adsorptionsbande finden sich zwei Banden im Spektrum. Die weniger intensive Bande **A** bei 2183 cm^{-1} und die intensive Bande **B** bei 2163 cm^{-1} . Letztere entspricht dem Literaturwert für die Adsorption von CO auf den Calciumionen der Oberfläche, während erstere zunächst zu stark blau verschoben zu sein scheint.

Die XPS-Daten aus Kapitel 4.1.4 lassen besonders im Sauerstoff-1s-Spektrum den Schluss zu, dass die Oberfläche des CaO-Kristalls auch nach dem Reinigen nicht (oder zwischen Präparationskammer und XPS-Kammer nicht lange genug) wasserfrei war. Mit diesem Befund und dem Hinweis aus der Literatur^[84] dazu, dass die CaO-Oberfläche nach dem Spalten bei auch bei 10^{-9} mbar Restdruck nur wenige Minuten stabil ist, wurden direkt nach dem Säubern der Oberfläche IRRAS-Daten im polarisierten Licht gemessen und analog der in Kapitel 2.4.1 vorgestellten und in Kapitel 4.3.1 angewandten Methode gegen äquivalente Spektren von Uran(IV)-oxid referenziert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.26 dargestellt.

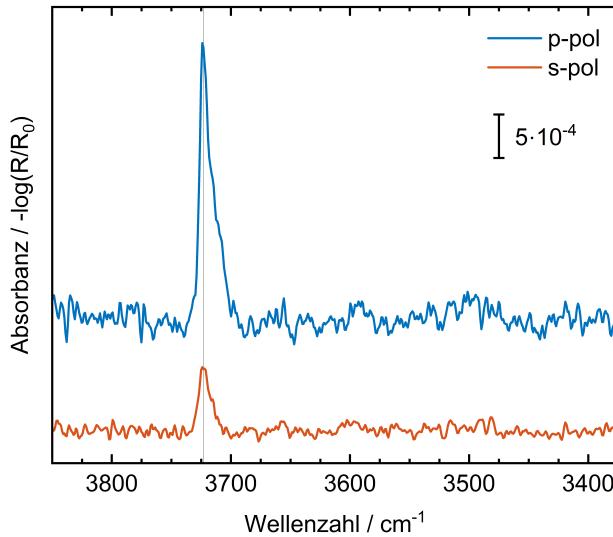


Abbildung 4.26: Frisch präparierte CaO (001) NS016 Einkristalloberfläche bei 65 K und 80° Inzidenz, gemessen im p- (blaue Linie) und s-polarisierten (orange Linie) Licht direkt nach dem Abkühlen der Probe auf Messtemperatur. Die Daten wurden gegen das Spektrum von UO₂ (111) bei jeweils gleichen Bedingungen nach Gl. 4 referenziert.

Anstatt einer flachen Linie tritt im hochenergetischen Bereich des Spektrums ein asymmetrisches Signal mit dem Maximum bei 3724 cm⁻¹ auf. Dieses Signal ist sowohl im p- als auch im s-polarisierten Licht positiv, wenn die Intensität unter letzterer Polarisation auch deutlich geringer ist. Das Auftreten des Signals, seine Position und das Vorzeichen in den beiden Lichtkomponenten geben wertvolle Hinweise auf den Zustand der Oberfläche.

Zunächst muss angenommen werden, dass es sich hier um OH-Schwingungen handelt. Die Position der Bande ist typisch für diese Spezies, die relative Schärfe der Linie lässt zudem vermuten, dass es sich um freie OH-Gruppen handelt, welche nicht an Wasserstoffbrückenbindungen teilnehmen. Dass im letzteren Fall eine massive Verbreiterung der Banden zu erwarten wäre, wurde bereits in Kapitel 4.3.1 besprochen. Unter der Voraussetzung, dass offensichtlich Wasser mit dem CaO reagiert haben, oder darauf adsorbiert sein muss, kann die Lage der Banden zur Klärung herangezogen werden. Wie aus den Messungen am Ca(OH)₂-Einkristall bekannt ist, liegt die OH-Schwingungswellenzahl dort unter den vorliegenden Messbedingungen bei 3661 cm⁻¹. Die hier beobachtete Bande ist sowohl um über 60 cm⁻¹ gegen diesen Wert blauverschoben, als auch von anderer Form. Es handelt sich um eine einfache positive Bande im p-polarisierten Licht, wo bei gleicher Referenzierung und gleichen Bedingungen für das Ca(OH)₂ eine Doppelbande mit Vorzeichenwechsel auftritt (vgl. Abb. 4.10). Aus der Bandenlage oberhalb von 3700 cm⁻¹ lässt sich mit den Experimenten von Fujimori^[85] schließen, dass es sich um Oberflächenhydroxid handelt und nicht um adsorbiertes Wasser. Es entsteht also eine Spezies Calciumhydroxid, welche nicht dieselbe Struktur wie der Calciumhydroxideinkristall besitzt. In jedem Fall ist die Oberfläche in diesem Experiment auch nach eingehender Säuberung nicht die perfekte CaO (001)-Oberfläche. Dass dasselbe Signal in p- und s-polarisiertem Licht mit dem gleichen Vorzeichen messbar ist,

deutet außerdem bereits hier darauf hin, dass die Oberfläche nicht glatt ist.

Der Peak bei 2183 cm^{-1} im CO-Adsorptionsexperiment (Abb. 4.25) passt damit und mit dem Hinweis über die allgemeine Lage der Stretcheschwingungswellenzahl von $\text{O}-\text{H} \leftarrow \text{CO}$ bei Vayssilov^[8] zu eben dieser Spezies.

Es bleibt hier noch ungeklärt, ob es sich bei dem Peak bei 2163 cm^{-1} um auf Calciumionen adsorbiertes CO handelt, oder ob hier die Adsorption von CO auf zwei verschiedenen Sorten Hydroxid beobachtet werden kann. Im ersten Fall wäre die Oberfläche maximal teilweise, im zweiten Fall vollständig durch Hydratisierung hydroxyliert. Zur Lösung dieser Frage wurden eingehende DFT-Rechnungen in freundlicher Kooperation durch die Gruppe von Gianfranco Pacchioni durchgeführt. Ein entsprechendes Manuskript befindet sich zum Zeitpunkt der Einreichung dieser Dissertation noch in Präparation.^[104] Das Ergebnis (vgl. Kap. 4.5) sei hier vorweggenommen: es handelt sich um die vollständig hydroxylierte Oberfläche. Die Auf Basis von HSE06 Pseudopotenzialen vorhergesagte Schwingungswellenzahl von $[\text{Ca}] \leftarrow \text{CO}$ wäre massiv (um 92 cm^{-1}) gegen die Gasphase rotverschoben, was hier offensichtlich nicht der Fall ist.

4.4.2 SO_2 auf CaO (001)

Nachdem sich die Wechselwirkung zwischen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und SO_2 bei den gegebenen Bedingungen als so schwach herausgestellt hat, ist der Blick auf das Material lohnend, aus dem das technische $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in der Regel abgeleitet ist. Wie bereits aufgeführt (Kap. 3.3.2, Reaktionsgl. 14) kann Calciumhydroxid aus Calciumoxid durch Zugabe von Wasser einfach gewonnen werden. Obwohl die Struktur des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in diesem Fall nicht der eines perfekten Einkristalls entspricht, könnte die beobachtete Reaktivität auch vom darunterliegenden Calciumoxid herrühren.

Im Gegensatz zum Calciumhydroxid wurden auf der Calciumoxidoberfläche die Adsorptionsexperimente mit SO_2 bei zwei unterschiedlichen Basistemperaturen erfolgreich durchgeführt. Neben Experimenten bei 62 K konnte die Adsorption auch bei 110 – 114 K beobachtet werden. Auf Basis der Ergebnisse aus Kapitel 4.3.3 – 4.3.5 wird bei diesen Experimenten für eine perfekte CaO-Einkristalloberfläche gleichermaßen eine komplexe Bandenstruktur erwartet. Ebenso ist die Bandenposition der Stretcheschwingungen von SO_2 nach Adsorption auf einer Oberfläche unter geringer Wechselwirkung mit dieser aus den Experimenten auf $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in dieser Arbeit bereits bekannt. Bei der Interpretation der Spektren von SO_2 auf CaO sollen die Daten aus Kapitel 4.3.3 – 4.3.5 als Grundlage dafür dienen, eine eventuell auftretende Reaktion von SO_2 mit der Oberfläche bewerten zu können.

CaO wird, wie eingangs bereits besprochen (s. Kap. 1), industriell zum Auffangen von SO_2 (und CO_2) aus Abgasen genutzt. Dabei liegt der Fokus aufgrund des kinetischen Vorteils auf Pulvern mit hoher Oberfläche oder auf Schlämmen (engl. *slurries*). Trotz der Abwesenheit großer Mengen Wasser (dass kleine Mengen vorhanden sind wurde in Kapitel 4.4.1 gezeigt) oder Sauerstoffs, wobei letzterer normalerweise als Oxidationsmittel zum Binden von SO_2 als Sulfat beigegeben wird, kann bei mäßigen Temperaturen eine Reaktion zwischen den beiden äußerst reaktiven Komponenten SO_2 und CaO erwartet werden. Industriell wird die Reaktion durch die Wärme

des Abgases beschleunigt, in den meisten Literaturstudien werden daher Pulver oder Partikel und ein Temperaturbereich zwischen 300 – 800 K betrachtet.^[30,94,96,111–114]

Zunächst sollen die Ergebnisse der Experimente bei der niedrigeren Messtemperatur von 62 K betrachtet werden. Hier wurden sowohl Adsorption (je links) als auch Desorption (je rechts) von SO₂ im p- (Abb. 4.27) und im s-polarisierten Licht (Abb. 4.28) beobachtet. Für die Desorption wurde die Probe bis zu einer nominellen Maximaltemperatur von 110 K geheizt, alle Messungen wurden bei einer Basistemperatur unterhalb 70 K durchgeführt, um Temperatureffekte in den Spektren zu verringern.

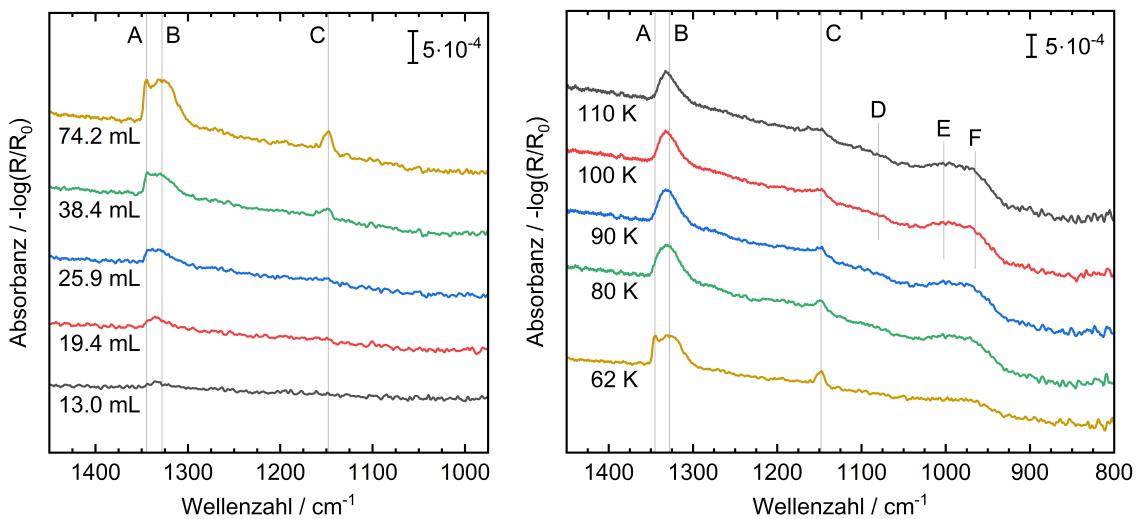


Abbildung 4.27: IRRAS-Daten der Adsorption bei 62 K (links) und der Desorption nach Adsorption (rechts) von SO₂ auf CaO (001) im p-polarisierten Licht bei 80° Inzidenz, von unten nach oben bei angezeigten Expositionen (links) und Temperaturen (rechts).

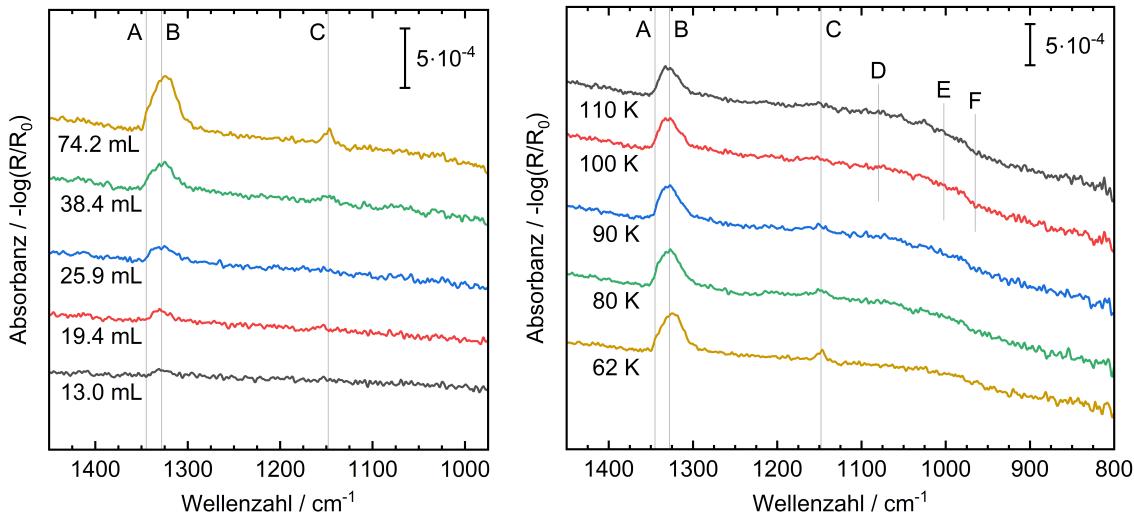


Abbildung 4.28: IRRAS-Daten der Adsorption bei 62 K (links) und der Desorption nach Adsorption (rechts) von SO_2 auf CaO (001) im s-polarisierten Licht bei 80° Inzidenz, von unten nach oben bei angezeigten Expositionen (links) und Temperaturen (rechts).

Ähnlich zu den Experimenten auf $\text{Ca}(\text{OH})_2$ treten bei der Adsorption von SO_2 auf CaO bei 62 K zwei Bandengruppen auf. Beide Bandengruppen besitzen sowohl im p- als auch s-polarisierten Licht ausschließlich positives Vorzeichen und sind um 1328 cm^{-1} (**B**) und 1149 cm^{-1} (**C**) zentriert. Im p-polarisierten Licht tritt zudem eine scharfe Bande **A** bei 1345 cm^{-1} auf. Beim schrittweise Heizen der Adsorbate von 80 K bis 110 K in 10 K-Schritten treten drei sehr breite und nicht klar identifizierbare Banden **D**, **E** und **F** bei 1080 cm^{-1} , 1002 cm^{-1} und 965 cm^{-1} auf. Dabei tritt eine starke Verbreiterung der Bande **C** ein, während die Intensität von **B** um ca. 30 % abnimmt und das Maximum um wenige cm^{-1} blau verschoben wird. Peak **A** im p-polarisierten Licht verschwindet bereits nach dem Heizen auf 80 K rückstandslos. **F** ist im s-polarisierten Licht nicht eindeutig identifizierbar, **E** und **F** bilden im dafür im p-polarisierten Licht eine breite gemeinsame Bande. Im p-polarisierten Licht ist **D** nicht eindeutig zu identifizieren. Alle diese Spektren wurden während desselben Experiments gemessen. Dazu wurde nach jedem Begasungs- oder Heizschritt erst ein Satz Spektren im p-polarisierten, dann einer im s-polarisierten Licht aufgenommen. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass es sich beim Unterschied der Spektren nicht um einen systematischen Fehler durch Wiederholung des Experiments unter leicht anderen Bedingungen handelt.

Mit den bis hierhin gemachten Beobachtungen zu SO_2 können die Banden **B** und **C** relativ leicht zugeordnet werden. Sie gehören zur asymmetrischen und symmetrischen Strettschwingung von SO_2 in Wechselwirkung mit anderen SO_2 -Molekülen. Bande **A** kann nur aufgrund der Position vorsichtig der in Kapitel 4.3.3 identifizierten LO-artigen asymmetrischen Strettschwingung von SO_2 zugeordnet werden. Da die Bande aber positiv ist und mit dem Heizen der Probe auf 80 K sofort verschwindet, bleibt dies nur ein Vorschlag. Es kann sich auch um eine chemisch begründete Bande, zum Beispiel die einer anderen physisorbierten Spezies handeln. Für eine genaue Klärung liegen hier nicht genügend Daten vor.

Bei Temperaturen unterhalb von 65 K tritt offensichtlich keine Reaktion zwischen SO₂ und CaO auf. Zudem erfordert ein positives Signal im s-polarisierten Licht (vgl. Kap. 3.1.2), dass die Oberfläche deutlich aufgeraut ist. Dieser Effekt ist hier so stark, dass auch die Bandenintensitäten zwischen den beiden Komponenten des Lichts ähnlich werden. Trotz allem sind die Spektren nicht gleich, wie sich an den Unterschieden in den Banden **A**, **D**, **E** und **F** zeigt.

Um genauere Zuordnungen aller Banden außer **A**, **B** und **C** machen zu können, wurden Experimente bei höheren Temperaturen durchgeführt. Die zusätzlichen Banden treten erst nach dem Heizen der Probe auf, scheinen also an eine temperaturbedingte Änderung der Struktur oder des chemischen Zustandes der Adsorbats gekoppelt zu sein. Ein reines Physisorbat der Volumenstruktur von SO₂ auf CaO ist in der Literatur noch nicht berichtet worden. Vielmehr wird es in Studien normalerweise wegen der hohen Reaktivität ausgeschlossen.^[115]

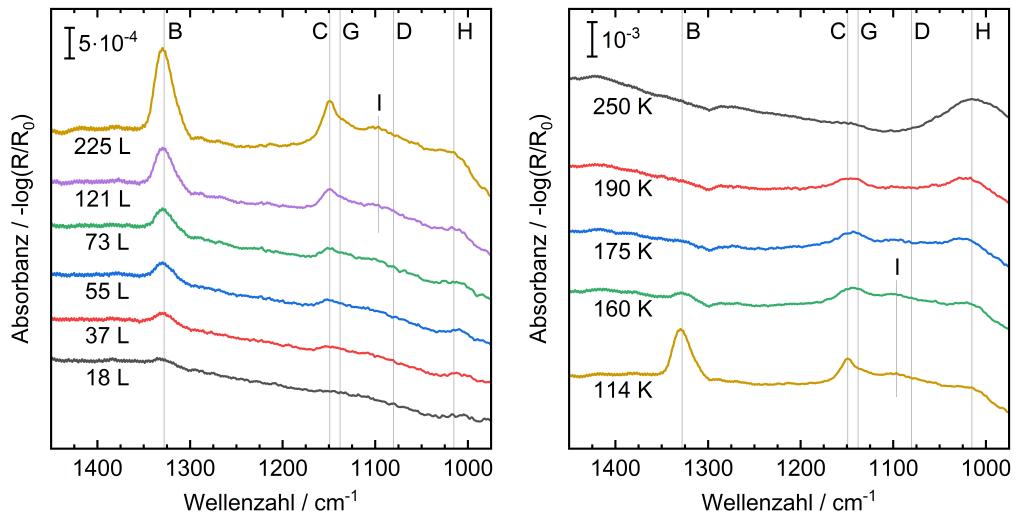


Abbildung 4.29: IRRAS-Daten der Adsorption bei 114 K (links) und der Desorption nach Adsorption (rechts) von SO₂ auf CaO (001) im p-polarisierten Licht bei 80° Inzidenz, von unten nach oben bei angezeigten Expositionen (links) und Temperaturen (rechts).

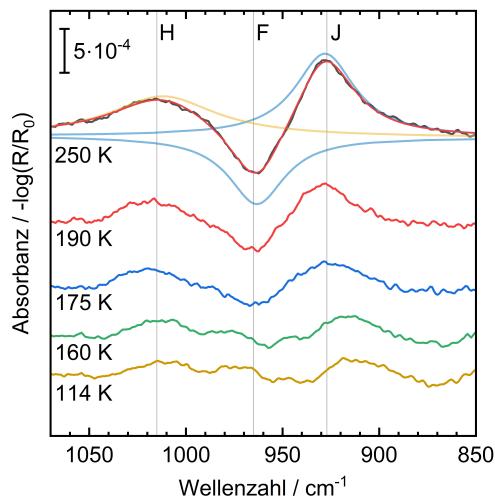


Abbildung 4.30: Spektralbereich niedriger Wellenzahlen der IRRAS-Daten der Desorption nach Adsorption von SO_2 auf CaO (001) im p-polarisierten Licht bei 80° Inzidenz, von unten nach oben bei angezeigten Temperaturen.

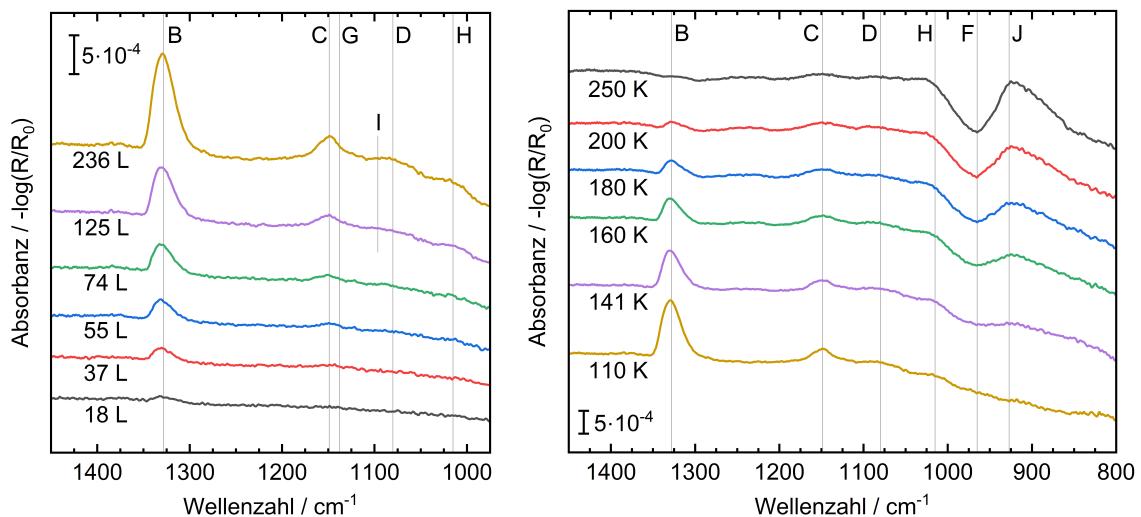


Abbildung 4.31: IRRAS-Daten der Adsorption bei 110 K (links) und der Desorption nach Adsorption (rechts) von SO_2 auf CaO (001) im s-polarisierten Licht bei 80° Inzidenz, von unten nach oben bei angezeigten Expositionen (links) und Temperaturen (rechts).

Die bei höheren Temperaturen um 110 K gemessenen Spektren sind in den Abbildungen 4.29 – 4.31 zusammengefasst. Im Adsorptionsteil der Experimente zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei 62 K. Die Spektren besitzen mehrere Banden, von denen in beiden Lichtkomponenten wieder die Bande **B** der asymmetrischen Strettschwingung von SO_2 in der Nähe anderer SO_2 -Moleküle die mit der höchsten Intensität ist. Ebenso lässt sich wieder die symmetrische Strettschwingung **C** beobachten. Beide sind nicht signifikant gegenüber den Messungen bei niedrigerer Temperatur

verschoben. Jedoch sind auch bei der Adsorption schon zusätzliche Banden **D**, **G** **H** und **I** bei 1080 cm^{-1} , 1135 cm^{-1} , 1015 cm^{-1} und 1095 cm^{-1} zu erkennen. Alle Signale sind wieder positiv. Während der Desorption (Abbn. 4.29 rechts, 4.30 und 4.29 rechts) verschwinden die Banden **B** und **C** vollständig, im p-polarisierten Licht bereits bei 175 K, im s-pol Licht erst bei 200 K. Im Gegensatz zu den Experimenten bei 62 K wurden hier das Experiment im p- und das im s-polarisierten Licht an unterschiedlichen Tagen durchgeführt. Die Differenz in der Desorptionstemperatur des mutmaßlich physisorbierten SO_2 mit den spektralen Merkmalen **B** und **C** kann daher mit unterschiedlich guter Präparation der Kristalloberfläche zusammenhängen.

Die zusätzlichen Signale **G**, **D**, **H** und **I**, welche in den Niedertemperaturexperimenten erst beim Heizen der Probe nach der Adsorption dazukamen und hier nicht genau mit den dortigen übereinstimmen, treten gemeinsam mit den Signalen **B** und **C** auf, wenn auch mit geringerer Intensität. Hauptsächlich bestimmen, wieder unter beiden Komponenten des Lichtes, die drei breiten Banden **G**, **D** und **H** bei 1135 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} und 1015 cm^{-1} das Bild. Da sie gleichzeitig sichtbar werden, wird zunächst davon ausgegangen, dass sie zu derselben Oberflächenspezies gehören. Eine Zuordnung ist jetzt aber auch unter Zuhilfenahme der Literatur noch nicht möglich. Ganz allgemein kann aber aus den Unterschieden der Experimente auf einen thermisch aktivierten Prozess geschlossen werden, was wiederum für eine Art der Chemisorption spricht. Die Banden sind sehr breit, was auf eine gewisse Varianz in der exakten chemischen Umgebung der entstehenden Spezies und/oder das Vorhandensein von Wasserstoffbrückenbindungen schließen lässt.

Dieses Chemisorbat tritt als Produkt der direkten Reaktion von SO_2 mit (hydratisiertem) CaO auf, daher kommen verschiedene Oberflächensulfite und Hydrogensulfite infrage. Dabei gibt nicht nur die Oxidationsstufe des Schwefels die Lage und das Vorkommen von IR-Banden vor, sondern die Geometrie der Gruppe und die Art der Anbindung an die Oberfläche. In der Literatur ist eine sehr große Zahl verschiedener Spezies und Konfigurationen von bidentatem Sulfat bis hin zu freier Schwefelsäure beschrieben, welche alle unterschiedliche und vielerorts überlappende Absorptionsbanden besitzen. Allgemein liegen die Bandenpositionen zwischen 1150 cm^{-1} und 800 cm^{-1} , wobei Sulfaten häufig auch Banden bei $1450 - 1250\text{ cm}^{-1}$ zugeschrieben werden.^[15,115–120] Außerdem werden jeder einzelnen Gruppe/Konfiguration zwischen einer und vier Banden zugeschrieben. Die meisten Studien berufen sich dabei auf Experimente an Pulvern.

Bei den Desorptionsexperimenten zur Adsorption bei 110 K treten unter beiden Komponenten des Lichtes zwei intensive Banden **F** und **J** bei 965 cm^{-1} und 927 cm^{-1} auf. Die Intensität dieser Banden steigt mit steigender Temperatur, während die Intensität aller anderen Banden abnimmt. Hier ist entsprechend ein zweiter thermisch aktiverter Prozess mit höherer Aktivierungsenergie verglichen mit der ersten Chemisorption wahrscheinlich. Dabei kann es sich um die Bildung eines höher-dentaten SO_2 -Adsorbats oder die Reaktion von SO_2 mit Oberflächenwasser oder -hydroxid handeln. Da dem System ein formales Oxidationsmittel fehlt ist die Bildung von Sulfationen zunächst unwahrscheinlich.

An dieser Stelle ist mit den IRRAS-Daten und der Literatur allein kein Weiterkommen, es wird eine weitere Informationsquelle über den Endzustand der Oberfläche benötigt. Auch bei

diesen Experimenten wurde vor dem IRRAS-Teil ein XP-Spektrum der Oberfläche aufgenommen, sodass entsprechende Spektren nach dem Experiment einen Hinweis auf die Änderung der Elementverteilung und ihrer Oxidationszustände liefern können. Dazu wurde zusätzlich zu den Detailspektren von Calcium, Sauerstoff und Kohlenstoff nun auch ein Detailspektrum von Schwefel aufgenommen (Abbildung 4.32). Schwefel war vor dem Experiment im Übersichtsspektrum nicht detektierbar.

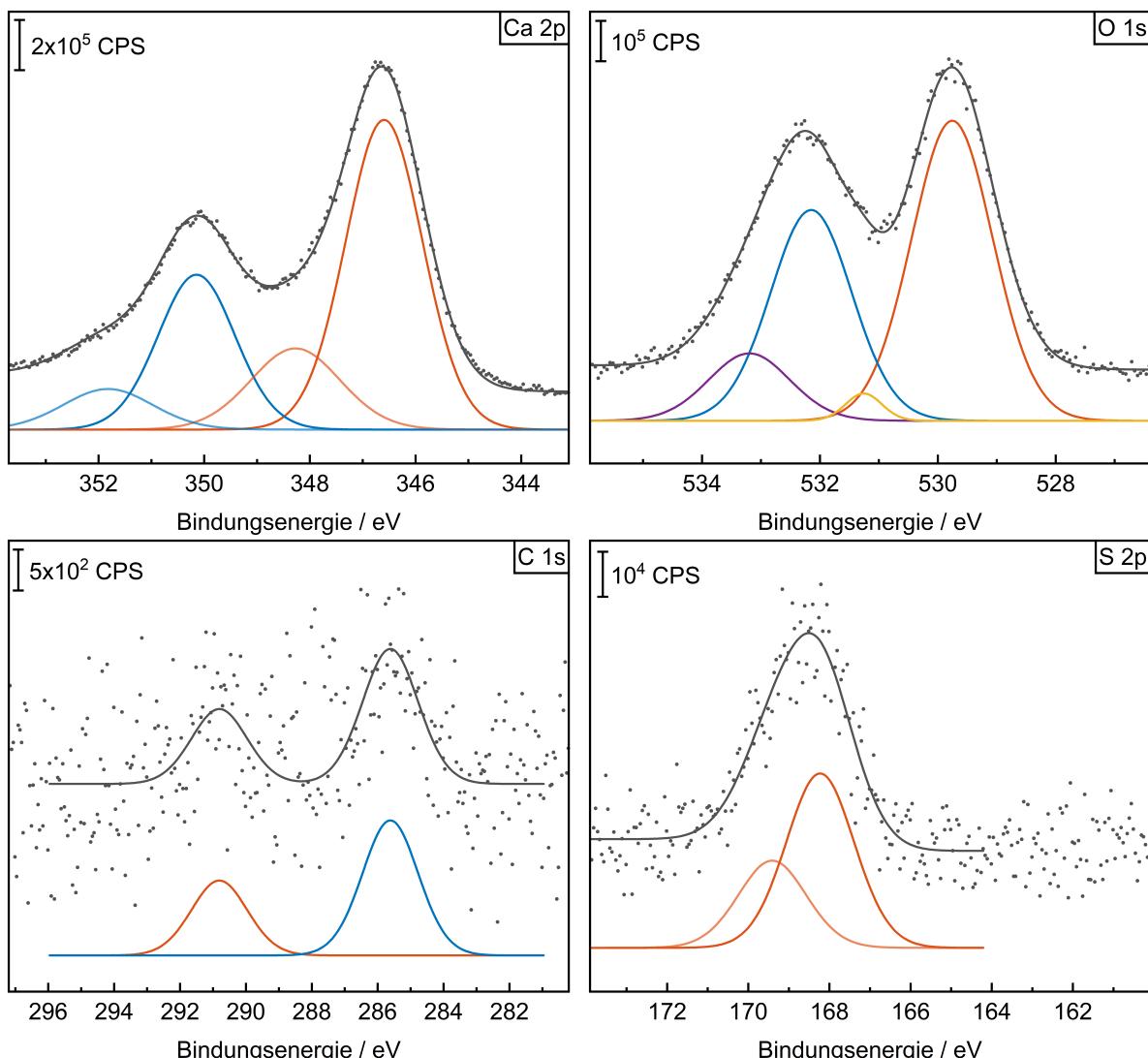


Abbildung 4.32: Röntgenphotoelektronen-Detailspektren der Oberfläche von CaO (001), Kristall NS016, nach den Experimenten mit SO_2 , gemessen bei Raumtemperatur.

Im Vergleich mit den vor dem Experiment aufgenommenen Detailspektren (Abb. 4.3) fallen zwei Dinge sofort ins Auge: erstens ist die relative Intensität des Sauerstoff-1s-Peaks mit einer Bindungsenergie von 532.1 eV deutlich gestiegen. Das ist entweder einer Erhöhung der Menge an Wasser oder Sauerstoff in SO_x zuzuschreiben.^[121] Zweitens ist in der Region des Schwefel-2p-

Signals ein stark zu hohen Bindungsenergien verschobener asymmetrischer Peak zu erkennen. Dieser Peak besitzt die charakteristische 2p-Aufspaltung von Schwefel,^[33] die Bindungsenergie mit 168.1 eV deutet auf das Vorhandensein von Oberflächensulfat hin. Da die XP-Spektren am Tag nach dem IRRAS-Experiment gemessen wurden und die Probe über Nacht bei Raumtemperatur und einem Basisdruck von $1.5 \cdot 10^{-10}$ mbar gelagert wurde, handelt es sich offensichtlich um eine bei Raumtemperatur stabile Spezies. Studien auf Uranoxid^[121] suggerieren, dass Sulfat das einzige gegen Desorption stabile Oberflächenschwefeloxid auf Oxiden ist. Dies muss nicht zwingend auch für das Calciumoxid gelten, gibt aber zusammen mit der Bindungsenergie des S2p-Signals einen guten Hinweis auf das Vorhandensein von Sulfat. Das Calcium- und das Kohlenstoffsignal sind praktisch unverändert (vgl. Abb. 4.3). Eine Zusammenfassung der relativen Elementanteile an der Oberflächenzusammensetzung vor und nach der Exposition der Oberfläche gegenüber SO₂ sind in Tabellen 2 und 3 gegeben.

Tabelle 2: Analysenergebnisse aus den XP-Spektren von CaO (001) Kristall NS016 vor dem Experiment mit SO₂ (Abb. 4.3).

Element	Calcium	Kohlenstoff	Sauerstoff	Schwefel
Orbital	2p	1s	1s	2p
Spez. Int. ^[33]	1.634	0.296	0.711	0.57
Anz. Scans	15	15	15	Survey
Fläche-%	64.7	0.8	34.5	< 0.1
Atom-%	43.6	3.0	53.4	< 0.1

Tabelle 3: Analysenergebnisse aus den XP-Spektren von CaO (001) Kristall NS016 vor dem Experiment mit SO₂ (Abb. 4.32).

Element	Calcium	Kohlenstoff	Sauerstoff	Schwefel
Orbital	2p	1s	1s	2p
Spez. Int. ^[33]	1.634	0.296	0.711	0.57
Anz. Scans	15	15	15	15
Fläche-%	62.0	0.8	35.5	1.7
Atom-%	40.6	2.8	53.5	3.2

Mit dem Vorhandensein von Sulfat oder Hydrogensulfat auf der Oberfläche am Ende des Experiments können die Banden **F** und **J** in den Spektren (vgl. Abbn. 4.30 und 4.31) sicher eben dieser Spezies zugeordnet werden. Die Kombination mit den vorangegangenen Beobachtungen an den IRRAS-Daten lässt nun den Schluss zu, dass der Zustand der Oberfläche in drei Phasen geteilt ist. Dabei spielen ein initiales Physisorbat, ein durch einen thermisch aktivierten Prozess entstehendes Chemisorbat und schlussendlich ein aus einem weiteren thermisch aktivierten Prozess resultierendes temperaturstabiles Produkt eine Rolle (vgl. Abb. 4.33). Da das Physisorbat durch die Experimente an Ca(OH)₂ bestätigt und das finale Reaktionsprodukt durch XPS identifiziert

wurde, kann der entsprechende Zwischenschritt deduziert werden. Dabei ist noch wichtig, dass grundsätzlich ein für die Sulfatbildung nötiges Oxidationsmittel wie der industriell genutzte Sauerstoff fehlt. Da die Probe durchgehend bei sehr niedrigen Drücken gelagert wurde besteht auch nicht die Chance einer Oxidation des Adsorbats nach Ende des IRRAS-Experiments. Damit bleibt das einzige mögliche (formale) Oxidationsmittel das an die Oberfläche dissoziativ gebundene Wasser. Der wahrscheinlichste Reaktionspfad ist in Abbildung 4.33 gezeigt. Darin wird das adsorbierte SO_2 zunächst im ersten thermisch aktivierten Prozess in ein Chemisorbat überführt. Befindet sich dies in der Nähe einer Hydroxygruppe, kann es zum zweiten thermisch aktivierten Prozess und der Bildung von oberflächengebundenem Hydrogensulfat kommen. Die Konfiguration der mittleren Spezies, also des ersten Chemisorbats, ist hier ein Vorgriff auf die Ergebnisse des nächsten Kapitels (vgl. Kap. 4.5, Abb. 4.36). Dort zeigen DFT-Rechnungen, dass dies die wahrscheinlich stabilste Form des Oberflächensulfits ist.

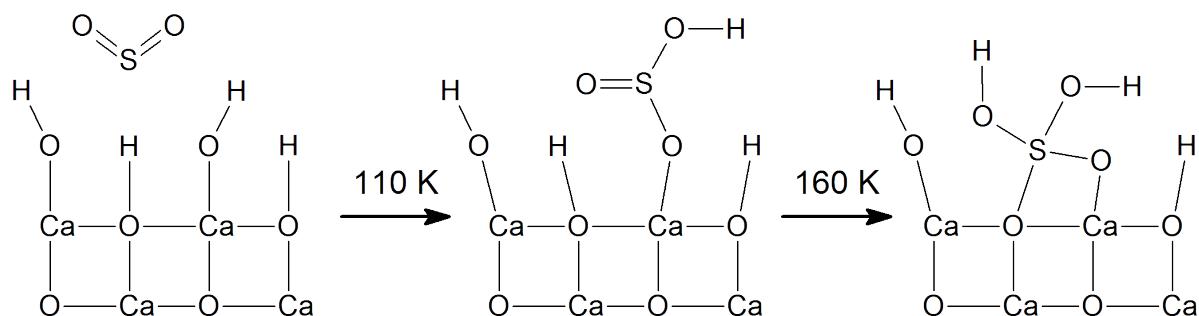


Abbildung 4.33: Vorgeschlagenes Schema für die Bildung von Oberflächen(hydrogen)sulfat aus SO_2 und Wasser.

Das Auftreten von Oberflächen-Sulfit erklärt dann die drei zusätzlichen Banden **G**, **D** und **H**, deren Schwingungswellenzahlen damit im Bereich der in der Literatur vorgeschlagenen Wellenzahlen ähnlicher Banden liegen. Ein Überblick über alle Bandenzuordnungen ist in Tabelle 4 gegeben.^[82,97,116,120,122]

Tabelle 4: Zusammenfassung aller in den Experimenten zu SO₂ auf CaO beobachteten Banden mit Zuordnung.^[82,97,116,120,122]

Peak	Position / cm ⁻¹	Zuordnung
A	1345	SO ₂ ν_{asym} LO
B	1328	SO ₂ ν_{asym}
C	1149	SO ₂ ν_{sym}
D	1080	SO ₂ chemisorbiert (SO ₃ ²⁻)
E	1002	SO ₂ chemisorbiert (SO ₃ ²⁻)
F	965	(Hydrogen)Sulfat (H)SO ₄ ⁽¹⁾²⁻
G	1138	SO ₂ chemisorbiert (SO ₃ ²⁻)
H	1015	SO ₂ chemisorbiert (SO ₃ ²⁻)
I	1095	SO ₂ chemisorbiert (SO ₃ ²⁻)
J	927	(Hydrogen)Sulfat (H)SO ₄ ⁽¹⁾²⁻

Um das bis hierhin größtenteils aus den Experimenten und der Literatur kombinierte Ergebnis zu unterstützen und zu verifizieren, wurden in Kooperation mit der Gruppe von Gianfranco Pacchioni von der Universität Mailand Bicocca DFT-Rechnungen zu diesem System durchgeführt. Die darin erhaltenen Ergebnisse werden im folgenden Kapitel dargestellt.

4.5 DFT-Studie zur Oberfläche von CaO

In Kooperation mit Prof. Dr. Gianfranco Pacchioni vom Dipartimento di Scienza dei Materiali an der Università Milano Bicocca wurden zu den Experimenten unterstützende Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen auf Calciumoxid durchgeführt, um einen tieferen Einblick in die beobachteten Oberflächenspezies zu erhalten.

Diese Studie läuft zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch, die bis hierhin erhaltenen Ergebnisse sollen aber im Folgenden präsentiert werden.^[104] Die DFT-Studie ist in drei Abschnitte geteilt. Zunächst sollte die Oberfläche des Calciumoxids so gut wie möglich nachgestellt werden. Dazu wurden neben der idealen Kristalloberfläche auch Oberflächen mit verschiedenen Mengen Wasser in verschiedenen Adsorptionsmodi (dissoziert und nicht-dissoziert) betrachtet. Im zweiten Schritt sollte analog zu Kapitel 4.4.1 die Adsorption von Kohlenmonoxid auf hydroxyliertem und nicht hydroxyliertem CaO (001) modelliert werden, um eine Abschätzung über den Ursprung der beiden im Experiment beobachteten CO-Banden (vgl. Abb. 4.25) geben zu können. Abschließend sollte dasselbe mit Schwefeldioxid durchgeführt werden, um die Zuordnung der im Experiment beobachteten Banden (Banden A–J, vgl. Abb. 4.27–4.31 und Tab. 4) zu erleichtern.

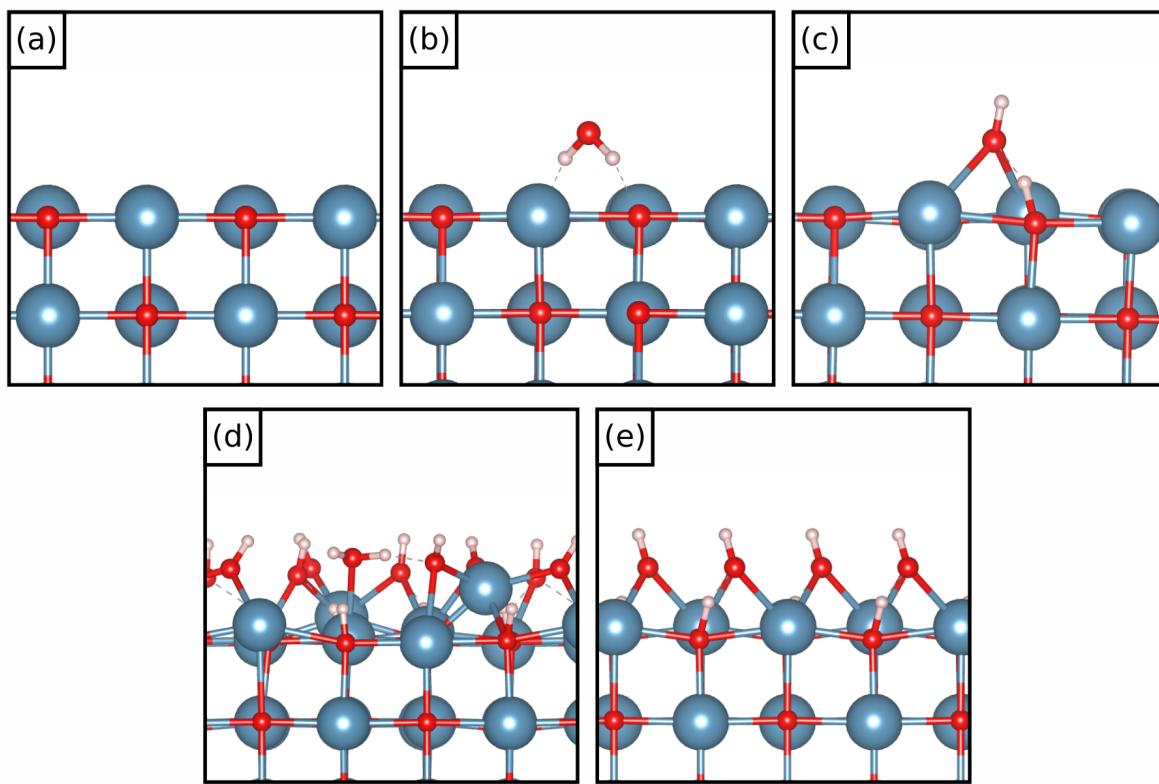


Abbildung 4.34: Seitenansicht verschiedener CaO (001)-Modellzellen – (a) wasserfreie Oberfläche, (b) einzelnes, nicht dissoziert adsorbiertes Wassermolekül, (c) einzelnes, dissoziert adsorbiertes Wassermolekül, (d) ungeordnet voll hydratisierte Oberfläche, (e) geordnet voll hydratisierte Oberfläche. DFT-Rechnungen und Abbildungen aus Kooperation mit der Gruppe von G. Pacchioni.^[104]

In der sehr umfangreichen Studie durch die Gruppe von Herrn Pacchioni wurden für die Berechnung der Schwingungswellenzahlen der Vibrationsmoden des Kohlenmonoxids drei verschiedene Sätze an Pseudopotenzialen, nämlich PBE, HSE06 und B3LYP benutzt und zwei verschiedene Basissätze getestet. Die Berechnungen wurden mit dem *Vienna ab initio simulation package* (VASP) durchgeführt.^[56–63,123,124] Die Schwingungswellenzahlen der Vibrationsmoden von Schwefeldioxid wurden auf PBE-Level berechnet.

Analog zu früheren Studien^[85,125–127] zur Hydroxylierung (durch Wasseradsorption) von Calciumoxid wurde gefunden (Abb. 4.34), dass 1) auf der wasserfreien CaO (001)-Oberfläche nur fünffach koordinierte Calciumionen vorkommen, 2) die Adsorption von Wasser in den meisten Fällen von Dissoziation begleitet ist und 3) die Hydratation der Oberfläche zu einem lokalen Symmetriebruch und der Unterkoordination von Calciumionen führt (vgl. Abb. 4.34, (c)). Als stabilste Konfiguration wurden die wasserfreie und die ungeordnet hydroxylierte Oberfläche (Abb. 4.34 (a) und (d)) identifiziert. Mit dem Hinweis aus den Experimenten, dass in jedem Fall Wasser auf der Oberfläche vorhanden sein muss, lag der Fokus bei den folgenden Rechnungen auf der ungeordnet voll hydroxylierten Oberfläche.

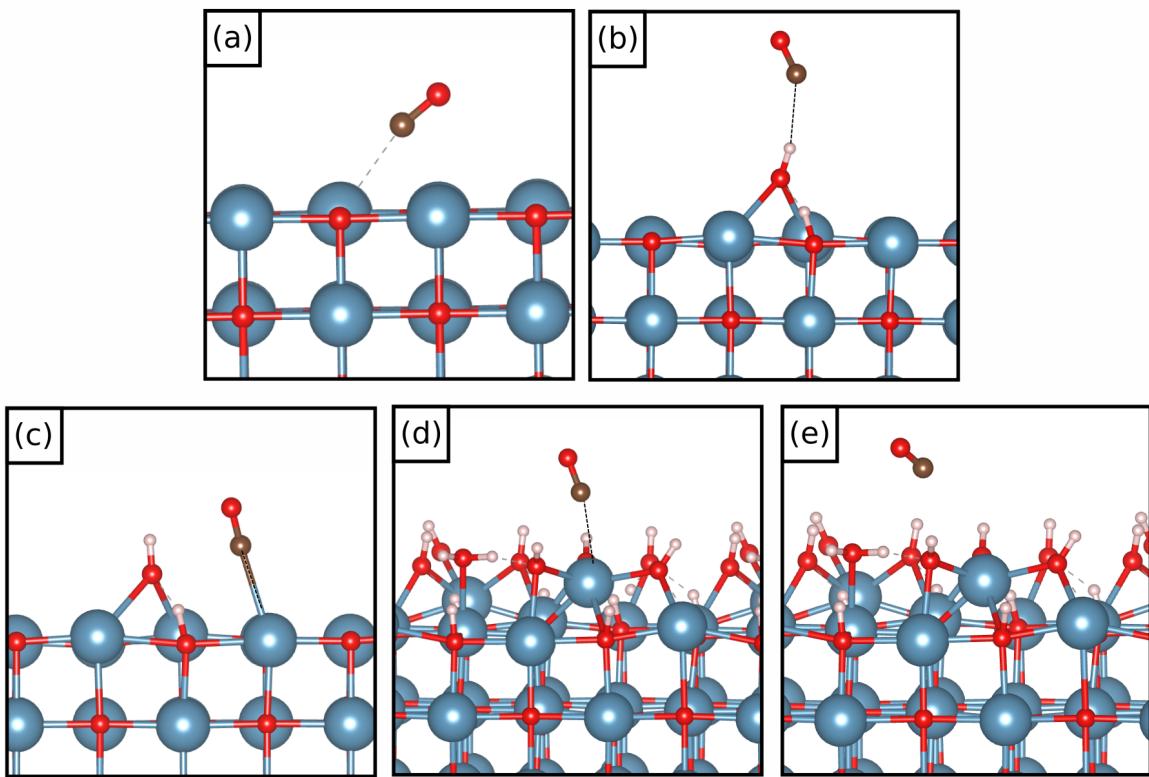


Abbildung 4.35: Seitenansicht verschiedener CaO (001)-Modellzellen mit adsorbiertem Kohlenmonoxid – (a) wasserfreie Oberfläche mit CO, (b) einzelnes, dissoziert adsorbiertes Wassermolekül mit CO auf OH, (c) einzelnes, dissoziert adsorbiertes Wassermolekül mit CO auf Ca, (d) ungeordnet voll hydratisierte Oberfläche mit CO auf Ca, (e) ungeordnet voll hydratisierte Oberfläche mit CO physisorbiert. DFT-Rechnungen und Abbildungen aus Kooperation mit der Gruppe von G. Pacchioni.^[104]

Der genaue Vergleich der Adsorption von Kohlenmonoxid auf den verschiedenen in Abbildung 4.34 präsentierten Oberflächen mit den experimentellen Daten gibt einen guten Hinweis für die Zuordnung der experimentell gefundenen Peaks. Als mögliche Modi spielen im Wesentlichen die Adsorption auf Calciumionen und die Adsorption auf Oberflächenhydroxid eine Rolle. Da sich die ungeordnet voll hydratisierte Oberfläche im vorherigen Schritt als am stabilsten herausgestellt hatte, wurde die CO-Adsorption nicht auf der geordnet voll hydratisierten Oberfläche betrachtet. Die Berechnung der Schwingungswellenzahlen für die CO-Streckschwingung liefert auf HSE06-Level, dass bei Adsorption auf der wasserfreien Oberfläche die Wechselwirkung zu einer Verschiebung von $\Delta\nu = -92 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber der Gasphasenwellenzahl auftritt. Dagegen führt die Adsorption auf Oberflächenhydroxid zu einer Verschiebung von $\Delta\nu = +1 \text{ cm}^{-1}$ für das isolierte Oberflächenhydroxid (wahrscheinlich präsent an Ecken oder Kanten der offensichtlich (vgl. Kap. 4.4.1 und 4.4.2) rauen Oberfläche) und $\Delta\nu = -17 \text{ cm}^{-1}$ für die vollständig hydroxylierte Oberfläche. Mit der üblichen Unterschätzung von IR-Schwingungswellenzahlen durch DFT-basierte Methoden bilden diese beiden Adsorptionsgeometrien die experimentell beobachteten Moden gut ab.

Damit zeichnen sich drei Dinge klar ab: zunächst bestätigt sich die Annahme aus den Experimenten darüber, dass eine voll hydroxylierte Oberfläche vorliegt. Weiterhin lässt dies die Vermutung zu, dass zuvor gemachte Beobachtungen zur Adsorption von CO auf CaO, vor allem bei Babaeva,^[105] bei der Zuordnung der Peaks bei rund 2160 cm^{-1} fälschlicher Weise von wasserfreien CaO-Oberflächen ausgegangen sind. Tatsächlich wurde hier die Adsorption auf Oberflächenhydroxid beobachtet. Und zuletzt wird auch klar, dass einige generelle Annahmen über die Adsorption von CO auf den Hydroxid-terminierten Oberflächen sehr basischer Materialien nicht vollständig korrekt waren. Bei Vayssilov^[8] wurde insbesondere berichtet, dass die Adsorption von CO als Sensormolekül auf hydroxyliertem CaO nicht beobachtbar sei. Vielmehr ist das Gegenteil der Fall - der einzige beobachtbare Adsorptionsmodus ist auf der hydroxylierten Oberfläche, was an der hohen Reaktivität des Materials gegenüber Wasser liegt.

Die Adsorption auf einer reinen Calciumhydroxid (001)-Oberfläche hingegen ist tatsächlich nicht realisierbar (vgl. Kap. 4.3.4). Der Unterschied liegt höchstwahrscheinlich in der Oberflächengeometrie - während die Ca(OH)₂ (001)-Oberfläche hoch geordnet ist, fehlt diese Ordnung bei der chaotisch hydratisierten CaO-Oberfläche. Dadurch findet sich auch für das CO immer ein Adsorptionsmodus, in dem durch sekundäre Wechselwirkung mit weiteren Gruppen auf der Oberfläche eine zusätzliche Stabilisierung stattfinden kann.

Die Adsorption von SO₂ auf Calciumoxid wurde durch die Gruppe von Herrn Pacchioni ebenfalls eingehend betrachtet (Abb. 4.36). Nachdem ähnliche Studien bereits in der Vergangenheit für die wasserfreie Oberfläche durchgeführt wurden,^[128,129] konnte durch die Verbindung der vorangegangenen Rechnungen (Abbn. 4.34 und 4.35) mit den oben präsentierten Experimenten (Kap. 4.4.1) eine der Realität nähere Ausgangssituation für diese Berechnungen identifiziert werden. Zur Validierung wurden die früheren Ergebnisse reproduziert (vgl. Abb. 4.36 (a) und (b)) und dann die neue, voll hydratisierte Oberfläche implementiert (Abb. 4.36 (c)–(e)).

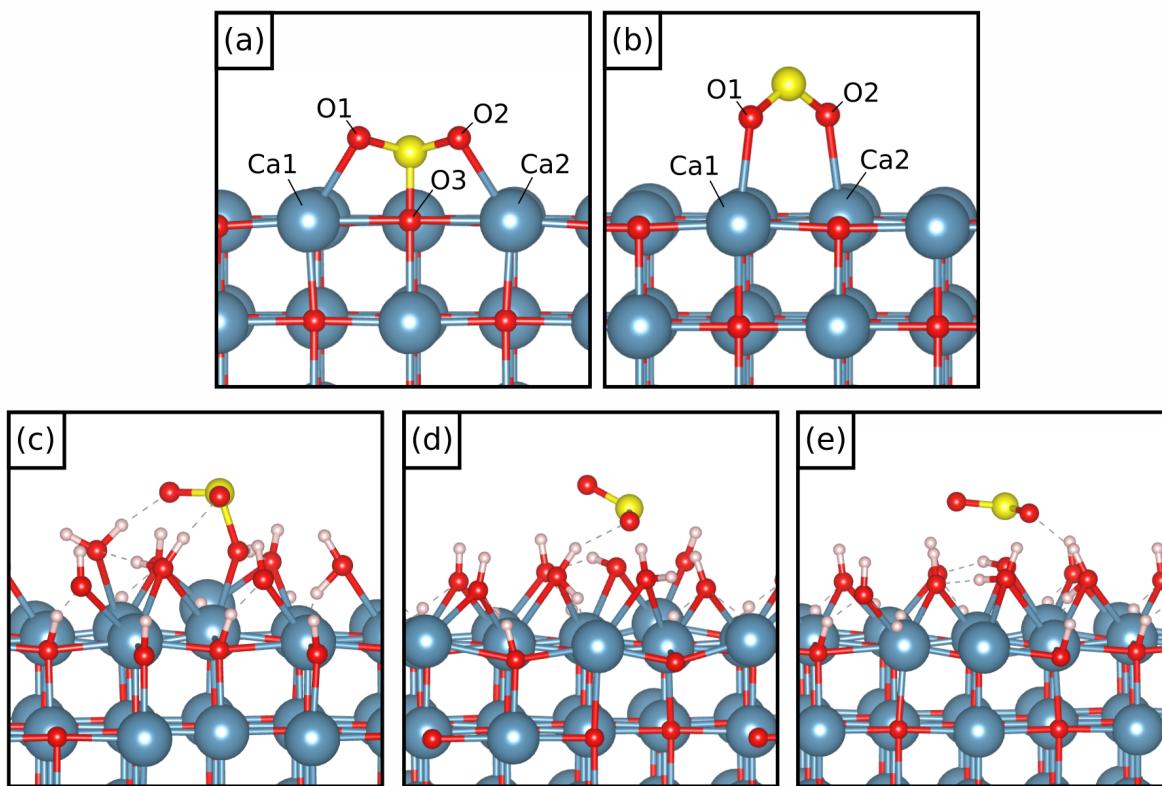


Abbildung 4.36: Seitenansicht verschiedener CaO (001)-Modellzellen mit adsorbiertem SO₂ – (a) wasserfreie Oberfläche mit chemisorbiertem SO₂, (b) wasserfreie Oberfläche mit physisorbiertem SO₂, (c)–(e) drei isomere Adsorptionsmodi von SO₂ auf voll hydratisierter Oberfläche. DFT-Rechnungen und Abbildungen aus Kooperation mit der Gruppe von G. Pacchioni.^[104]

Hier wurden drei isomere Adsorptionsmodi gefunden, wobei zwei (Abb. 4.36 (d) und (e)) nur auf Wasserstoffbrückenbindungen basieren und einer (Abb. 4.36 (c)) einer Chemisorption des SO₂ als Oberflächen-Hydrogensulfat entspricht.

Damit, und mit der Berechnung der Schwingungswellenzahlen von SO₂ in Gasphase und in der Volumenstruktur, können die in den Experimenten (vgl. Kap. 4.4.2) beobachteten Banden souverän zugeordnet werden: Das Oberflächenhydrogensulfat (c) besitzt von den betrachteten Strukturen die Größte Stabilisierung. Für diese Spezies wurden auf PBE-Level mit D3-Dispersionskorrektur nach Grimme^[57] zwei Schwingungen gefunden, deren Wellenzahlen bei $\nu_1 = 1104 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_2 = 1046 \text{ cm}^{-1}$ liegen. Die Verschiebung gegenüber den experimentellen Werten beträgt rund 30 cm^{-1} , was einer Kombination aus der Nutzung der PBE-Pseudopotenziale und der Abwesenheit weiterer SO₂-Moleküle in der Nähe geschuldet ist. Außerdem konnte klar gezeigt werden, dass es sich bei den experimentell gefundenen Banden bei 1328 cm^{-1} und 1149 cm^{-1} um die Schwingungen von Volumen-SO₂ handelt. Damit wurden sowohl die Annahme über das Vorhandensein von physisorbierten SO₂-Inseln, als auch die über die thermisch aktivierte Konversion dieser Inseln in ein Oberflächen-(Hydrogen)-Sulfat bestätigt. Mit der räumlichen Nähe weiterer OH-Spezies (vgl. Abb. 4.36 (c)) ist die weitere Reaktion zu Oberflächen-Hydrogensulfat

ebenfalls konsistent.

Insgesamt liefern die Ergebnisse der Rechnungen der Gruppe von Herrn Pacchioni also eine gute Bestätigung des in Abbildung 4.33 vorgeschlagenen Reaktionspfades:

SO_2 physisorbiert unterhalb von 70 K in Form von Inseln auf hydroxyliertem CaO (001). Beim Heizen auf 110 K beginnen die Inseln langsam zu desorbieren, während sich an der Grenze zum Substrat durch eine thermisch aktivierte Reaktion ein Oberflächen-Hydrogensulfit bildet. Beim weiteren Heizen desorbieren die Inseln bis etwa 140 K vollständig und ab 160 K wird das zuvor entstandene Chemisorbat thermisch in ein stark an die Oberfläche gebundenes (Hydrogen-) Sulfat überführt.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden Calciumoxid und Calciumhydroxid in Form ihrer Einkristalle IR-spektroskopisch unter Ultrahochvakuum- und Reflexionsbedingungen untersucht. Dabei lag das Hauptaugenmerk auf der Adsorption von Mono- und Submonolagen von Schwefeldioxid auf diesen Substraten bei Temperaturen zwischen 60 – 115 K. Aus den Experimenten konnte das Reaktionsverhalten von Gas und jeweiliger Oberfläche abgeleitet werden: Während die Calciumhydroxid (001)-Oberfläche gegenüber SO₂ unter den betrachteten Bedingungen vollkommen unreakтив bleib, wurden am Calciumoxid nach der Adsorption zwei thermisch aktivierte Prozesse beobachtet.

Am Calciumhydroxid konnte aus den bei der Adsorption von SO₂ auftretenden optischen Effekten eine Vorzugsrichtung in der Ausrichtung der Moleküle relativ zur Oberfläche beobachtet und in den chemischen Kontext der Wasserstoffbrückbindungen gebracht werden. Für die Analyse der komplexen Spektren war die Zuhilfenahme von Simulationen auf Basis der Wellenoptik nötig. Es konnte wirkungsvoll herausgestellt werden, dass Calciumhydroxid entlang seiner (001)-Oberfläche insgesamt sehr resistent gegenüber benetzender Adsorption von niedermolekularen Gasen ist. Die Struktur und Eigenschaften dieser Oberfläche könnten in Zukunft als Vorlage für die Entwicklung von Beschichtungen mit ähnlichen Eigenschaften dienen. Gleichzeitig lässt sich hieraus ableiten, dass die Reaktivität von Ca(OH)₂ Pulvern von den anderen, nicht Hydroxyd-terminierten Oberflächen stammt. Auch diese Information ist wertvoll für Prozesse, bei denen die direkte Reaktion von Calciumhydroxid mit anderen Substanzen (besonders aus der Gasphase) gewünscht ist.

Die dreischrittige Oberflächenreaktion zwischen Schwefeldioxid und Calciumoxid konnte durch die Kombination von Experimenten bei verschiedenen Temperaturen, Experimenten mit Kohlenmonoxid und unterstützende DFT-Rechnungen aus Kooperation mit Gianfranco Pacchioni aufgeklärt werden. Dabei wurden einige zuvor in der Literatur anders dargestellte Sachverhalte näher betrachtet und teilweise korrigiert. Der Reaktionspfad, bei welchem SO₂ zunächst unterhalb von 70 K in Form von Inseln auf hydroxyliertem CaO (001) physisorbiert wird, führt beim Heizen auf 110 K über eine erste thermisch aktivierte Reaktion zu einem Oberflächen-Hydrogensulfat, welches beim weiteren Heizen auf 160 K in ein stark gebundenes (Hydrogen-) Sulfat umgewandelt wird. Dabei zeigte sich, dass entgegen den in der Literatur präsentierten Ergebnissen 1) CaO-Oberflächen durch ihre hohe Reaktivität gegenüber Wasser in der Regel nicht wasserfrei vorkommen, 2) Kohlenmonoxid auf diesen hydroxylierten Oberflächen adsorbiert werden kann und 3) die dabei auftretenden Banden zwei unterschiedlichen Hydroxylspezies zugeschrieben werden müssen.

Das Reinigen der Calciumoxidoberfläche stellte sich im Rahmen der bei „THEO“ zur Verfügung stehenden Methoden als sehr schwierig heraus. Bei zukünftigen Experimenten, die die Resultate der Experimente mit SO₂ auf dieser Oberfläche (Kap. 4.4.2) auf verbesserte Art reproduzieren könnten, sollten andere Kristalle zum Einsatz kommen, welche vor dem Experiment durch Spalten präpariert werden können. Generell ist das Arbeiten mit CaO im Vergleich zum leichteren Homologen MgO schwieriger, da die Substanz an Luft nicht stabil ist.

Für beide Substrate (Ca(OH)_2 und CaO) konnte gezeigt werden, dass auch in der IRRAS die Nutzung von Referenzsubstraten valide ist, wenn die Präparation angemessen durchgeführt und die Messparameter gewissenhaft gewählt werden. Die im Rahmen der Arbeit präsentierten Ergebnisse über die OH-Schwingungen der Substrate waren nur über die Referenzierung der Daten gegen das an einer extra dafür präparierten Uran(IV)-oxid-Einkristalloberfläche gemessene Instrumenttransmissions(reflexions)spektrum möglich. Auf Elektrodynamik basierende wellenoptische Berechnungen aus Kooperation mit Thomas Mayerhöfer konnten die erhaltenen Spektren unter Nutzung der jeweiligen optischen Materialkonstanten validieren.

Veröffentlichungen

N. Schewe, R. Wagner, M. Franzreb, P. Thissen, *The Journal of Physical Chemistry C* **2021**, 125(22), 12305-12315.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c01765>

R. C. Longo, N. Schewe, P. G. Weidler, S. Heissler, P. Thissen, *ACS Applied Electronic Materials* **2021**, 3(1), 299-308.

<https://doi.org/10.1021/acsaelm.0c00856>

T. Schwartz, N. Schewe, M. Schwotzer, M. Heinle, A. Mahmood, P. Krolla, P. Thissen, *ACS Appl. Bio Mater.* **2022**, 5(11), 5190-5198.

<https://doi.org/10.1021/acsabm.2c00616>

Akzeptierte Manuskripte

N. Schewe, F. Maleki, G. Di Liberto, A. Gerdes, H. Idriss, G. Pacchioni, C. Wöll, *Chemistry a European Journal*

<https://doi.org/10.1002/chem.202203956>

Abbildungsverzeichnis

2.1	Überblick über die Experimentieranlage „THEO“ mit 1 UFO2, 2 UFO1, 3 Schleusenkammer 2, 4 PREP2, 5 Bruker Vertex 80v, 6 IR-Kammer mit Kryostat, 7 XPS-Kammer mit Halbkugelanalysator, 8 PREP1 mit aufgebautem Isolationszelt zum Ausheizen der Kammer, 9 Schleusenkammer 1, 10 Magazin und 11 Schleusenkammer mit Manipulator.	5
2.2	Fotos von der für die Experimente zusammengestellten SO ₂ -Dosiereinheit mit Gasflasche, Reduzierventil mit Inertgasspülung und Dosierung ins Vakuum, Dosierventil, Absperrventil und Pumpenkombination mit Turbomoleularpumpe (TMP) und Scrollpumpe, sowie Bypass-Ventil und gesondertem Abgas.	11
2.3	Rohdaten des Adsorptions-Desorptions-Experiments von SO ₂ auf CaO (001) bei 114 K.	15
2.4	Aus den Rohdaten (vgl. Abb. 2.3) errechnete Absorbanz-IRRAS-Daten des Adsorptions-Desorptions-Experiments von SO ₂ auf CaO (001) bei 114 K. Gezeigt sind einzelne Spektren, referenziert (gem. Gl. 4) auf das erste Basislinienspektrum.	16
2.5	Die Ergebnisse des Mittelns der Rohdatenblöcke (Abb. 2.3).	18
2.6	Die Ergebnisse der Referenzierung (gem. Gl. 4) der gemittelten Spektren (Abb. 2.5) auf das mittlere Basislinienspektrum. Die Spektren sind von unten nach oben gestapelt.	19
2.7	Schrittweise Basislinienbehandlung. Das Spektrum 1) vor der Behandlung, 2) nach Kürzen auf den relevanten Spektralbereich, 3) in Teile A, B und C geteilt und mit Basislinien (orange) angepasst und 4) nach Subtraktion der Basislinien.	20
3.1	Geometrie des aus den p- und s-polarisierten Anteilen E _s und E _p bestehenden Strahls, dem Vakuum, der Adsorbatschicht und des Substrats mit den Brechungsindizes n _i , den Absorptionsindizes k _i , der Adsorbatschichtdicke d, dem Einfallswinkel θ, der Ursprungsintensität des Strahls I ₀ , der Intensität des reflektierten Strahls I _R und der Intensität des transmittierten Strahls I _T	26
3.2	Aufspaltung des p-polarisierten Lichtes E _p in die normale Komponente E _n und die tangentiale Komponente E _t aufgrund der Randbedingungen für p-polarisiertes Licht (Diskontinuität).	27
3.3	Ca(OH) ₂ -Einheitszelle mit eingezeichneter Raman-aktiver A _{1g} - (links) und IR-aktiver A _{2u} -OH-Schwingungsmodus. Ca-Atome sind blau, O-Atome rot und H-Atome hellgrau dargestellt.	29
3.4	Struktur des CaO-Einkristalls und der Vorzugsüberfläche mit (001)-Orientierung. Links: natürliche Ansicht, rechts: Draufsicht auf die (001)-Ebene. Ca-Atome sind blau, O-Atome rot dargestellt.	32
3.5	Struktur des Ca(OH) ₂ -Einkristalls und der Vorzugsüberfläche mit (001)-Orientierung. Links: Draufsicht auf die (001)-Ebene mit gestrichelt eingezeichneter Elementarzelle, rechts: natürliche Ansicht. Ca-Atome sind blau, O-Atome rot und H-Atome hellgrau dargestellt.	33
3.6	Struktur des Ca(OH) ₂ -Einkristalls und der Vorzugsüberfläche mit (001)-Orientierung. Links: Seitenansicht mit Draufsicht auf die (010)-Seitenfläche, rechts: Seitenansicht mit Draufsicht auf die (2̄10)-Seitenfläche. Ca-Atome sind blau, O-Atome rot und H-Atome hellgrau dargestellt.	34
4.1	Fluoreszenz der CaO (001) Einkristalle NS007 (links) und NS016 (rechts) bei Bestrahlung mit Röntgenphotonen (300 W, $h\nu = 1486.8$ eV).	35
4.2	Ca(OH) ₂ (001) Einkristall NS011 nach Aufbau auf den Probenhalter (links) und in der Vakuumschleuse vor dem Spalten (rechts).	36

4.3	Röntgenphotoelektronen-Detaillspektren der Oberfläche von CaO (001), Kristall NS016, nach mehrfacher Reinigung durch Sputtern und Heizen im UHV.	38
4.4	Röntgenphotoelektronen-Detaillspektren der Oberfläche von Ca(OH) ₂ (001), Kristall NS011, direkt nach dem Spalten im UHV.	39
4.5	Niederenergieelektronenbeugungsmuster der frisch gespaltenen Ca(OH) ₂ (001)-Oberfläche im UHV. Bilder wurden bei 58 eV (links) und 67 eV aufgenommen.	40
4.6	Raman-Spektrum des für die IRRAS-Experimente benutzten Ca(OH) ₂ -Kristalls NS011. Die Einfallsrichtung des Lasers war entlang der Flächennormale der in der IRRAS spektroskopierten (001)-Kristallfläche.	42
4.7	Verschiedene mögliche Probenausrichtungen im IR-Strahlengang (v.o.n.u.): ideale Ausrichtung mit 80° Einfallswinkel, Ausrichtung mit zu großem Einfallswinkel und Probe nah am Eintrittsfenster positioniert, Ausrichtung mit zu kleinem Einfallswinkel und Probe nah am Austrittsfenster positioniert. Rotation und Translation beziehen sich jeweils auf den Unterschied zur Idealausrichtung.	43
4.8	P-polarisiert gemessene Einkanalspektren von Ca(OH) ₂ (001) (blaue Linie) und UO ₂ (111) (orange Linie).	45
4.9	P-polarisiert gemessene IRRAS-Daten von Ca(OH) ₂ (001) nach Referenzierung gegen des Einkanalsspektrums gegen das Einkanalspektrum von UO ₂ (links) und Vergrößerung des OH-Bereichs desselben Spektrums (rechts).	45
4.10	P-polarisiert gemessene IRRAS-Daten von Ca(OH) ₂ (001) nach Referenzierung gegen des Einkanalsspektrums gegen das Einkanalspektrum von UO ₂ (orange) und Simulation des Spektrums durch Thomas Mayerhöfer ^[89] (grün).	46
4.11	P-polarisiert gemessene IRRAS-Daten von Ca(OH) ₂ (001) nach Referenzierung gegen des Einkanalsspektrums gegen das Einkanalspektrum von UO ₂ . Der Bereich zeigt die OD-Schwingung bei 2681 cm ⁻¹	47
4.12	IR-aktive Fundamentalschwingungen (schwarze Pfeile) von SO ₂ . Die asymmetrische (links) und symmetrische (rechts) Strettschwingung besitzen Gasphasenwlenzahlen von 1361 cm ⁻¹ und 1150 cm ⁻¹ . Die farbigen Pfeile zeigen die Richtung des Übergangsdiopolmoments (TDM) der Schwingung an.	49
4.13	Mögliche Ausrichtungen des SO ₂ -Moleküls relativ zur Oberfläche. Die Richtung des Übergangsdiopolmoments der asymmetrischen Strettschwingung ist rot, die dessen der symmetrischen blau eingezzeichnet. Große Punkte bezeichnen auf den Leser zukommende oder vom Leser wegzeigende Vektoren.	50
4.14	Auf Basis von Gleichungen 5 - 12 berechnete relative Reflektivitäten einer Monolage SO ₂ auf Ca(OH) ₂ (001) für einen Brechungsindex von $n_{SO_2} = 1.1$ und einen Absorptionsindex von $k_{SO_2} = 0.32$. ^[97] Außerdem $d = 3 \text{ Å}$, $\nu = 1150 \text{ cm}^{-1}$, $\hat{n}_{Ca(OH)_2} = 1.56 + 0i$ ^[78] und $\hat{n}_{vac} = 1.0 + 0i$	51
4.15	Auf Basis von Abb. 4.14 vorhergesagte IRRAS-Spektren einer Monolage SO ₂ der gezeigten molekularen Ausrichtung auf Ca(OH) ₂ (001) für 80° Inzidenz für $\hat{n}_{SO_2} = 1.1 + 0.32i$, ^[97] $d = 3 \text{ Å}$, $\nu = 1150 \text{ cm}^{-1}$, $\hat{n}_{Ca(OH)_2} = 1.56 + 0i$ ^[78] und $\hat{n}_{vac} = 1.0 + 0i$	52
4.16	Auf Basis von Abb. 4.14 vorhergesagte IRRAS-Spektren einer Monolage SO ₂ der gezeigten molekularen Ausrichtung auf Ca(OH) ₂ (001) für 80° Inzidenz für $\hat{n}_{SO_2} = 1.1 + 0.32i$, ^[97] $d = 3 \text{ Å}$, $\nu = 1150 \text{ cm}^{-1}$, $\hat{n}_{Ca(OH)_2} = 1.56 + 0i$ ^[78] und $\hat{n}_{vac} = 1.0 + 0i$	52
4.17	Auf Basis von Abb. 4.14 vorhergesagte IRRAS-Spektren einer Monolage SO ₂ der gezeigten molekularen Ausrichtung auf Ca(OH) ₂ (001) für 80° Inzidenz für $\hat{n}_{SO_2} = 1.1 + 0.32i$, ^[97] $d = 3 \text{ Å}$, $\nu = 1150 \text{ cm}^{-1}$, $\hat{n}_{Ca(OH)_2} = 1.56 + 0i$ ^[78] und $\hat{n}_{vac} = 1.0 + 0i$	53

4.18 P- (blaue Kurven) und s-polarisiert (orange Kurven) gemessene IRRAS-Daten von 0.65 L SO ₂ auf Ca(OH) ₂ (001) bei 80° Inzidenz und 68 K (links) und nach dem Heizen auf 80 K (rechts).	53
4.19 Auf Basis von Gln. 5 - 12 und den Daten aus der Literatur ^[11,32,68,97] vorhergesagte IRRAS-Spektren einer Monolage SO ₂ der auf Ca(OH) ₂ (001) für 80° Inzidenz (satte Linien) und 75° / 85° Inzidenz (entsättigte Linien).	56
4.20 P- (links) und s-polarisiert (rechts) gemessene IRRAS-Daten von SO ₂ auf Ca(OH) ₂ (001) bei 80° Inzidenz und 68 K, von unten nach oben bei angezeigten Expositionen.	57
4.21 In p- (blau) und s-polarisiertem Licht (orange) gemessene IRRAS-Daten von SO ₂ auf Ca(OH) ₂ (001) bei 80° Inzidenz, 68 K und 0.65 L Exposition, jeweils mit von Thomas Mayerhöfer ^[67,104] ^[67,104] simulierten Linien (gelb und grün).	59
4.22 OH-Region der im p-polarisierten Licht gemessenen Spektren von SO ₂ auf Ca(OH) ₂ (001) bei 68 K, 80° Inzidenz und den angezeigten Expositionen. Die graue Linie ist das letzte vor der Expsition gemessene Spektum zum Vergleich als Kontrollmessung.	61
4.23 Gegenüberstellung des Ca(OH) ₂ -Einkanalspektrums (blau) und des Differenzspektrums nach der Adsorption von 0.65 L SO ₂ , jeweils bei 80° Inzidenz im p-polarisierten Licht bei 68 K.	62
4.24 Bereich der Ca(OH) ₂ -OD-Schwingung gemessen mit 80° Inzidenz im p-polarisierten Licht, von unten nach oben während der Exposition mit bis zu 0.65 L SO ₂ bei 68 K und der nachfolgenden schrittweise Desorption bis zu einer Maximaltemperatur von 200 K.	63
4.25 Adsorption von CO auf gereinigtem CaO (001) NS007 bei 61 K, 80° Inzidenz, im unpolarisierten Licht und nach angezeigten Expositionen.	65
4.26 Frisch präparierte CaO (001) NS016 Einkristalloberfläche bei 65 K und 80° Inzidenz, gemessen im p- (blaue Linie) und s-polarisierten (orange Linie) Licht direkt nach dem Abkühlen der Probe auf Messtemperatur. Die Daten wurden gegen das Spektrum von UO ₂ (111) bei jeweils gleichen Bedingungen nach Gl. 4 referenziert.	66
4.27 IRRAS-Daten der Adsorption bei 62 K (links) und der Desorption nach Adsorption (rechts) von SO ₂ auf CaO (001) im p-polarisierten Licht bei 80° Inzidenz, von unten nach oben bei angezeigten Expositionen (links) und Temperaturen (rechts).	68
4.28 IRRAS-Daten der Adsorption bei 62 K (links) und der Desorption nach Adsorption (rechts) von SO ₂ auf CaO (001) im s-polarisierten Licht bei 80° Inzidenz, von unten nach oben bei angezeigten Expositionen (links) und Temperaturen (rechts).	69
4.29 IRRAS-Daten der Adsorption bei 114 K (links) und der Desorption nach Adsorption (rechts) von SO ₂ auf CaO (001) im p-polarisierten Licht bei 80° Inzidenz, von unten nach oben bei angezeigten Expositionen (links) und Temperaturen (rechts).	70
4.30 Spektralbereich niedriger Wellenzahlen der IRRAS-Daten der Desorption nach Adsorption von SO ₂ auf CaO (001) im p-polarisierten Licht bei 80° Inzidenz, von unten nach oben bei angezeigten Temperaturen.	71
4.31 IRRAS-Daten der Adsorption bei 110 K (links) und der Desorption nach Adsorption (rechts) von SO ₂ auf CaO (001) im s-polarisierten Licht bei 80° Inzidenz, von unten nach oben bei angezeigten Expositionen (links) und Temperaturen (rechts).	71
4.32 Röntgenphotoelektronen-Detailspektren der Oberfläche von CaO (001), Kristall NS016, nach den Experimenten mit SO ₂ , gemessen bei Raumtemperatur.	73
4.33 Vorgeschlagenes Schema für die Bildung von Oberflächen(hydrogen)sulfat aus SO ₂ und Wasser.	75

4.34 Seitenansicht verschiedener CaO (001)-Modellzellen – (a) wasserfreie Oberfläche, (b) einzelnes, nicht dissoziiert adsorbiertes Wassermolekül, (c) einzelnes, dissoziert adsorbiertes Wassermolekül, (d) ungeordnet voll hydratisierte Oberfläche, (e) geordnet voll hydratisierte Oberfläche. DFT-Rechnungen und Abbildungen aus Kooperation mit der Gruppe von G. Pacchioni. ^[104]	77
4.35 Seitenansicht verschiedener CaO (001)-Modellzellen mit adsorbiertem Kohlenmonoxid – (a) wasserfreie Oberfläche mit CO, (b) einzelnes, dissoziiert adsorbierter Wassermolekül mit CO auf OH, (c) einzelnes, dissoziert adsorbiertes Wassermolekül mit CO auf Ca, (d) ungeordnet voll hydratisierte Oberfläche mit CO auf Ca, (e) ungeordnet voll hydratisierte Oberfläche mit CO physisorbiert. DFT-Rechnungen und Abbildungen aus Kooperation mit der Gruppe von G. Pacchioni. ^[104]	78
4.36 Seitenansicht verschiedener CaO (001)-Modellzellen mit adsorbiertem SO ₂ – (a) wasserfreie Oberfläche mit chemisorbiertem SO ₂ , (b) wasserfreie Oberfläche mit physisorbiertem SO ₂ , (c)–(e) drei isomere Adsorptionsmodi von SO ₂ auf voll hydratisierter Oberfläche. DFT-Rechnungen und Abbildungen aus Kooperation mit der Gruppe von G. Pacchioni. ^[104]	80

Tabellenverzeichnis

1	Übersicht über die Molekül-Oberflächen-orientierungsabhängige Wechselwirkung zwischen den einzelnen Anteilen des polarisierten Lichts und dem Übergangsdiopolmoment der asymmetrischen und symmetrischen Fundamentalschwingung von SO ₂ . Pfeile indizieren das Vorzeichen der zu erwartenden Bande im Reflexions-Absorptions-Spektrum.	50
2	Analysenergebnisse aus den XP-Spektren von CaO (001) Kristall NS016 vor dem Experiment mit SO ₂ (Abb. 4.3).	74
3	Analysenergebnisse aus den XP-Spektren von CaO (001) Kristall NS016 vor dem Experiment mit SO ₂ (Abb. 4.32).	74
4	Zusammenfassung aller in den Experimenten zu SO ₂ auf CaO beobachteten Banden mit Zuordnung. ^[82,97,116,120,122]	76

Literatur

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Anorganische Chemie*, 103. Aufl., De Gruyter, Berlin and Boston, **2017**.
 - [2] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
 - [3] R. J. Gorte, *Catal. Today* **1996**, 28(4), 405–414.
 - [4] S. Bhatia, J. Beltramini, D. D. Do, *Catal. Today* **1990**, 7(3), 309–438.
 - [5] G. Friedbacher, H. Bubert (Hrsg.:), *Surface and Thin Film Analysis*, Wiley, **2011**.
 - [6] M. Xu, H. Noei, K. Fink, M. Muhler, Y. Wang, C. Wöll, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2012**, 51(19), 4731–4734.
 - [7] G. Ertl, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47(19), 3524–3535.
 - [8] K. I. Hadjiivanov, G. N. Vayssilov, *Adv. Catal.* **2002**, 47, 307–511.
 - [9] G. A. Kimmel, M. Baer, N. G. Petrik, J. VandeVondele, R. Rousseau, C. J. Mundy, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3(6), 778–784.
 - [10] M. Andersen, X. Yu, M. Kick, Y. Wang, C. Wöll, K. Reuter, *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122(9), 4963–4971.
 - [11] M. Buchholz, P. G. Weidler, F. Bebensee, A. Nefedov, C. Wöll, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16(4), 1672–1678.
 - [12] D. Langhammer, J. Kullgren, L. Österlund, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142(52), 21767–21774.
 - [13] M. Primet, J. Bandiera, C. Naccache, M.-V. Mathieu, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1970**, 67, 535–541.
 - [14] J. P. Dunn, P. R. Koppula, H. G. Stenger, I. E. Wachs, *Appl. Catal., B* **1998**, 19(2), 103–117.
 - [15] M. Waqif, P. Bazin, O. Saur, J. C. Lavalle, G. Blanchard, O. Touret, *Appl. Catal., B* **1997**, 11(2), 193–205.
 - [16] P. G. Lustemberg, P. N. Plessow, Y. Wang, C. Yang, A. Nefedov, F. Studt, C. Wöll, M. V. Ganduglia-Pirovano, *Phys. Rev. Lett.* **2020**, 125(25), 256101.
 - [17] Z. Li, K. Werner, L. Chen, A. Jia, K. Qian, J.-Q. Zhong, R. You, L. Wu, L. Zhang, H. Pan, X.-P. Wu, X.-Q. Gong, S. Shaikhutdinov, W. Huang, H.-J. Freund, *Chem. - Eur. J.* **2021**, 27(16), 5268–5276.
 - [18] F. Hoffmann, *Surf. Sci. Rep.* **1983**, 3(2-3), 107.
 - [19] P. Hollis, „Infrared Reflection–Absorption Spectroscopy“ in *Meyers (Hg.) 2000 – Encyclopedia of analytical chemistry*, .
 - [20] J. Kattner, H. Hoffmann, „External Reflection Spectroscopy of Thin Films on Dielectric Substrates“ in *Handbook of Vibrational Spectroscopy* (Hrsg.: J. M. Chalmers, P. R. Griffiths), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2006**.
-

- [21] J. M. Hollas, *Moderne Methoden der Spektroskopie*, 2. Aufl., Vieweg, Braunschweig, **1995**.
- [22] Y. Wang, A. Glenz, M. Muhler, C. Wöll, *Rev. Sci. Instrum.* **2009**, *80*(11), 113108.
- [23] H.-O. Lamprecht, *Opus caementitium: Bautechnik der Römer*, 5. Aufl., Beton-Verlag, Düsseldorf, **1996**.
- [24] D. Niu, Y. Lv, X. Liu, L. Chen, G. Chen, B. Zhang, *Materials (Basel)* **2020**, *13*(15).
- [25] S. Oesch, *Mater. Corros.* **1996**, *47*(9), 505–510.
- [26] S. Oesch, M. Faller, *Corros. Sci.* **1997**, *39*(9), 1505–1530.
- [27] H.-L. Tang, J.-M. Liu, J. Mao, J.-G. Wu, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2020**, *27*(17), 21604–21620.
- [28] R. K. Srivastava, W. Jozewicz, C. Singer, *Environ. Prog.* **2001**, *20*(4), 219–228.
- [29] S. Ghardashkhani, D. A. Cooper, *Thermochim. Acta* **1990**, *161*(2), 327–337.
- [30] J. Garcia-Martinez, A. Bueno-López, A. Garcia-Garcia, A. Linares-Solano, *Fuel* **2002**, *81*(3), 305–313.
- [31] M. Galvan-Ruiz, L. Baños, M. E. Rodriguez-Garcia, *Sens. Instrum. Food Qual. Saf.* **2007**, *1*(4), 169–175.
- [32] M. Buchholz, *UHV-FTIRS-Untersuchungen an einkristallinen Oxidoberflächen*, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe, **2013**.
- [33] J. F. Moulder (Hrsg.:), *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*, update Aufl., Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minn., **1992**.
- [34] G. Held, „Low-Energy Electron Diffraction (LEED)“ in *Surface and Thin Film Analysis*, Bd. 29 (Hrsg.: G. Friedbacher, H. Bubert), Wiley, **2011**, S. 93–109.
- [35] J. F. Watts, J. Wolstenholme, *An introduction to surface analysis by XPS and AES*, Wiley, New York and Weinheim, **2003**.
- [36] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1905**, *322*(6), 132–148.
- [37] P. Auger, *J. Phys. Radium* **1925**, *6*(6), 205–208.
- [38] N. Fairley, V. Fernandez, M. Richard-Plouet, C. Guillot-Deudon, J. Walton, E. Smith, D. Flahaut, M. Greiner, M. Biesinger, S. Tougaard, D. Morgan, J. Baltrusaitis, *Appl. Surf. Sci. Adv.* **2021**, *5*, 100112.
- [39] G. Ertl, J. Küppers, *Low energy electrons and surface chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1985**.
- [40] R. A. Meyers (Hrsg.:), *Encyclopedia of analytical chemistry: Applications, theory and instrumentation*, Wiley, Chichester, **2000**.
- [41] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 5. Aufl., Wiley-VCH Verl., Weinheim, **2013**.

- [42] F. Sojka, M. Meissner, C. Zwick, R. Forker, T. Fritz, *Rev. Sci. Instrum.* **2013**, 84(1), 015111.
- [43] K. Hermann, M. A. van Hove, „LEEDpat4“, Online, **2022**.
- [44] P. R. Griffiths, J. A. de Haseth, *Fourier transform infrared spectrometry*, Bd. v. 171 von *Chemical analysis*, 2. Aufl., Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, **2006**.
- [45] P. R. Griffiths, *Appl. Spectrosc.* **2010**, 64(2), 40A.
- [46] H. Freundlich, *Z. Phys. Chem.* **1907**, 57U(1), 385–470.
- [47] I. Mills (Hrsg.:), *Quantities, units and symbols in physical chemistry*, 2. Aufl., Blackwell Science, Oxford, **1998**.
- [48] P. W. Atkins, *Physical chemistry*, 6. Aufl., Oxford Univ. Press, Oxford, **2001**.
- [49] W. F. Giauque, C. C. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60(6), 1389–1394.
- [50] B. Post, R. S. Schwartz, I. Fankuchen, *Acta Crystallogr.* **1952**, 5(3), 372–374.
- [51] P. H. C. Eilers, *Anal. Chem.* **2003**, 75(14), 3631–3636.
- [52] P. H. Eilers, H. F. Boelens, *Leiden University Medical Centre Report* **2005**, 1(5).
- [53] K.-Q. Lin, J. Yi, J.-H. Zhong, S. Hu, B.-J. Liu, J.-Y. Liu, C. Zong, Z.-C. Lei, X. Wang, J. Aizpurua, R. Esteban, B. Ren, *Nat. Commun.* **2017**, 8, 14891.
- [54] S. S. Batsanov, E. D. Ruchkin, I. A. Poroshina, *Refractive Indices of Solids*, Springer Singapore, Singapore, **2016**.
- [55] The MathWorks Inc., „MatLab R2020b“, **2021**.
- [56] Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, 50(24), 17953–17979.
- [57] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132(15), 154104.
- [58] Kresse, Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, 47(1), 558–561.
- [59] Kresse, Hafner, *Phys. Rev. B* **1994**, 49(20), 14251–14269.
- [60] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, 6(1), 15–50.
- [61] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, 59(3), 1758–1775.
- [62] Perdew, Burke, Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77(18), 3865–3868.
- [63] A. Tkatchenko, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102(7), 073005.
- [64] J. M. Chalmers, P. R. Griffiths (Hrsg.:), *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2006**.
- [65] Y. J. Chabal, *Surf. Sci. Rep.* **1988**, 8(5-7), 211–357.
- [66] M. Bass, *Handbook of Optics: Volume I: Geometrical and physical optics, polarized light, components and instruments*, McGraw-Hill’s AccessEngineering, 3. Aufl., McGraw-Hill, New York, **2010**.

- [67] T. G. Mayerhöfer, „Wave optics in Infrared Spectroscopy“, **2022**, Vorab-Publikation.
- [68] J. A. Mielczarski, R. H. Yoon, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*(5), 2034–2038.
- [69] A. S. Davydov, *Theory of Molecular Excitons*, Springer US, Boston, MA and s.l., **1971**.
- [70] M. Schwoerer, H. C. Wolf, *Organische molekulare Festkörper: Einführung in die Physik von π -Systemen*, Lehrbuch Physik, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [71] P. Dawson, C. D. Hadfield, G. R. Wilkinson, *J. Phys. Chem. Solids* **1973**, *34*(7), 1217–1225.
- [72] D. W. Berreman, *Phys. Rev.* **1963**, *130*(6), 2193–2198.
- [73] B. Harbecke, B. Heinz, P. Grosse, *Appl. Phys. A: Solids Surf.* **1985**, *38*(4), 263–267.
- [74] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*(2), 309–319.
- [75] G. F. Abu-Alsoud, K. A. Hawboldt, C. S. Bottaro, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*(10), 11998–12009.
- [76] S. Brunauer, D. L. Kantro, C. H. Weise, *Can. J. Chem.* **1956**, *34*(6), 729–742.
- [77] R. C. Shannon, B. Lafuente, R. D. Shannon, R. T. Downs, R. X. Fischer, *Am. Mineral.* **2017**, *102*(9), 1906–1914.
- [78] C. J. Liu, E. F. Sieckmann, *J. Appl. Phys. (Melville, NY, U. S.)* **1966**, *37*(6), 2450–2452.
- [79] S. Breuer, M. Schwotzer, S. Speziale, F. R. Schilling, *Cem. Concr. Res.* **2020**, *137*, 106199.
- [80] W. R. Busing, H. A. Levy, *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*(3), 563–568.
- [81] P. Lagarde, M. A. H. Nerenberg, Y. Farge, *Phys. Rev. B* **1973**, *8*(4), 1731–1746.
- [82] L. Schriver-Mazzuoli, H. Chaabouni, A. Schriver, *J. Mol. Struct.* **2003**, *644*(1-3), 151–164.
- [83] X. Deng, D. C. Sorescu, J. Lee, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*(15), 8157–8166.
- [84] P. Liu, T. Kendelewicz, G. E. Brown, G. A. Parks, *Surf. Sci.* **1998**, *416*(1-2), 326–340.
- [85] Y. Fujimori, X. Zhao, X. Shao, S. V. Levchenko, N. Nilius, M. Sterrer, H.-J. Freund, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*(10), 5565–5576.
- [86] L. Desgranges, D. Grebille, G. Calvarin, G. Chevrier, N. Floquet, J.-C. Niepce, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1993**, *49*(5), 812–817.
- [87] Z. V. Padanyi, *Solid State Commun.* **1970**, *8*(7), 541–543.
- [88] K. Schwetlick, *Organikum: Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 23. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [89] N. Schewe, T. G. Mayerhöfer, H. Idriss, C. Wöll, „The Surface Chemistry of Hydrated Lime – Reaction kinetics on a model system“, **2022**, (unveröffentlicht).
- [90] U. Fano, *Phys. Rev.* **1961**, *124*(6), 1866–1878.
- [91] Y. Cao, M. Yu, S. Qi, T. Wang, S. Huang, Z. Ren, S. Yan, S. Hu, M. Xu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*(46), 31267–31273.

- [92] M. F. Limonov, M. V. Rybin, A. N. Poddubny, Y. S. Kivshar, *Nat. Photonics* **2017**, *11*(9), 543–554.
- [93] R. Hagemann, G. Nief, E. Roth, *Tellus* **1970**, *22*(6), 712–715.
- [94] P. Elfving, I. Panas, O. Lindqvist, *Atmos. Environ.* **1996**, *30*(23), 4085–4089.
- [95] G. Busca, *Chem. Rev.* **2010**, *110*(4), 2217–2249.
- [96] I. Fernández, A. Garea, A. Irabien, *Chem. Eng. Sci.* **1998**, *53*(10), 1869–1881.
- [97] R. K. Khanna, G. Zhao, M. J. Ospina, J. C. Pearl, *Spectrochim. Acta, Part A* **1988**, *44*(6), 581–586.
- [98] O. G. Buzykin, S. V. Ivanov, A. A. Ionin, A. A. Kotkov, A. Y. Kozlov, *J. Russ. Laser Res.* **2005**, *26*(5), 402–426.
- [99] A. Anderson, *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*(9), 4300.
- [100] A. Tafi, P. Procacci, E. Castellucci, P. R. Salvi, *Chem. Phys.* **1991**, *151*(2), 205–217.
- [101] J. A. Lau, A.-M. Schönemann, D. Schwarzer, A. M. Wodtke, *J. Chem. Phys.* **2020**, *153*(15), 154703.
- [102] M. Volmer, t. Weber, *Z. Phys. Chem.* **1926**, *119U*(1), 277–301.
- [103] S. P. Rigby, *Colloids Surf., A* **2005**, *262*(1-3), 139–149.
- [104] N. Schewe, F. Maleki, G. Di Liberto, G. Pacchioni, C. Wöll, „Identification of Intermediates in the Reaction Pathway of SO₂ on the CaO Surface: From Physisorption to Sulfite to Sulfate“, **2022**, (unveröffentlicht).
- [105] M. A. Babaeva, D. S. Bystrov, A. Kovalgin, A. A. Tsygankenko, *J. Catal.* **1990**, *123*(2), 396–416.
- [106] Y. Yanagisawa, S.-i. Kashima, *Surf. Sci.* **2000**, *454-456*, 379–383.
- [107] J. A. Anderson, C. H. Rochester, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1986**, *82*(6), 1911.
- [108] S. Coluccia, E. Garrone, E. Guglielminotti, A. Zecchina, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1981**, *77*(5), 1063.
- [109] X. Weng, Y. Cui, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*(3), 1880–1887.
- [110] B. H. Solis, Y. Cui, X. Weng, J. Seifert, S. Schauermann, J. Sauer, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*(6), 4231–4242.
- [111] R. V. Siriwardane, *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *132*(1), 200–209.
- [112] N. Matsushima, Y. Li, M. Nishioka, M. Sadakata, H. Qi, X. Xu, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*(24), 6867–6874.
- [113] R. H. Borgwardt, K. R. Bruce, *AICHE Journal* **1986**, *32*(2), 239–246.
- [114] M. J. Muñoz-Guillena, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea, *Appl. Surf. Sci.* **1994**, *81*(4), 417–425.

- [115] N. Luckas, F. Viñes, M. Happel, A. Desikusumastuti, J. Libuda, A. Görling, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*(32), 13813–13824.
- [116] S. J. Hug, *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *188*(2), 415–422.
- [117] W. F. Schneider, J. Li, K. C. Hass, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*(29), 6972–6979.
- [118] G. Sekar, V. Ramakrishnan, G. Aruldhass, *J. Solid State Chem.* **1987**, *66*(2), 235–241.
- [119] C. Schmidt, T. M. Seward, *Chem. Geol.* **2017**, *467*, 64–75.
- [120] C. E. Nanayakkara, J. Pettibone, V. H. Grassian, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*(19), 6957–6966.
- [121] T. W. Schlereth, M. N. Hedhili, B. V. Yakshinskiy, T. Gouder, T. E. Madey, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*(44), 20895–20905.
- [122] Y.-M. Sun, D. Sloan, D. J. Alberas, M. Kovar, Z.-J. Sun, J. M. White, *Surf. Sci.* **1994**, *319*(1-2), 34–44.
- [123] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*(18), 8207–8215.
- [124] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*(21), 219906.
- [125] M. Ončák, R. Włodarczyk, J. Sauer, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*(43), 24762–24769.
- [126] N. H. de Leeuw, J. A. Purton, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*(19).
- [127] H. Manzano, R. J. M. Pellenq, F.-J. Ulm, M. J. Buehler, A. C. T. van Duin, *Langmuir* **2012**, *28*(9), 4187–4197.
- [128] G. Pacchioni, J. M. Ricart, F. Illas, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*(22), 10152–10158.
- [129] E. Sasmaz, J. Wilcox, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*(42), 16484–16490.

6 Anhang

6.1 Quellcode

Listing 1: Programmcode des Hauptprogramms für die Datenauswertung mittels MatLab.

```

1 % ----- INFO -----
2 % This is an integrated MatLab-method for bulk analysis of optical spectra.
3 % It requires supplementary subroutines for the individual steps.
4 % All settings are to be defined in the header section until export as App.
5 % Version 1.142 - 2022-04-04 - by Nils Schewe.
6 %
7
8
9 % ----- HEADER SECTION -----
10
11 clearvars
12 clc
13 disp('Running... ')
14
15 % ----- USER INPUT -----
16
17 % Settings for ImportRoutine
18 folder = '';
19 nameString = '';
20 fileFormat = '.dpt';
21
22 firstNum = 1;           % running number of the first spectrum to analyze
23 lastNum = 100;          % running number of the last spectrum to analyze
24
25 importMatrix = 1;       % Integer, 0 for no, 1 for yes (many spectra in ...
26                      % one file, only one x-Data column)
27                      % at the moment only ONE matrix-file is supported
28 matrixSize = 100;        % total number of spectra in matrix-file
29
30 % Settings for CutDataRoutine
31 CutData = 0;             % Integer, 0 (no) or 1 (yes)
32 LowerBound = 3800;        % Lower bound (higher wavenumber for IR), spectral
33                      % point
34 UpperBound = 3400;        % Upper bound (lower wavenumber for IR), spectral
35                      % point
36
37 % Settings for BaselineALS_Routine
38 lambda = 100000;          % Defines the 'stiffness' of the baseline
39 asymmetry = 0.001;         % Defines the asymmetry of the baseline, close to 1
40                      % is above the data, close to 0 is below the data
41
42
43 % Settings for TreatmentRoutine
44 RefBy = 3;                % Integer,
45                      % 0 for referencing by subtraction only,
46                      % 1 for referencing by subtraction and subsequent
47                      % division
48                      % 2 for referencing by subtraction and subsequent
49                      % multipl.
50                      % 3 for no baseline subtraction
51
52
53 % Settings for AveragingRoutine
54 DoAverage = 1;              % Integer, 0 for NO averaging, 1 for averaging
55                      % with given parameters
56 AreSectionsRegular = 0;      % Integer, 0 or 1 if sections are all same size
57 NumberOfSections = 10;        % Integer, number of sections in data (groups
58                      % of spectra to be averaged)
59                      % If section information is loaded from a file ,
60                      % this doesn't have to be specified.
61
62 folderSections = '';

```

```

63 nameStringSections = '';
64 fileFormatSections = '.txt';
65
66
67 % Settings for ReferencingRoutine
68 ReferenceTo = 2;      % Integer, -1 for no referencing (avoiding math error
69 %                                with only one spectrum/one section, or
70 %                                with pre-treated data)
71 %                                0 for referencing all sections to section 1,
72 %                                1 for referencing every section to previous
73 %                                section (starting at section 2)
74 %                                2 for referencing all sections to section 1
75 %                                by -log10 ; needs RefBy = 3; ('classic'
76 %                                analysis)
77 %                                3 for referencing every section to previous
78 %                                section by -log10 (starting at section 2);
79 %                                needs RefBy = 3
80
81 DoFlipData = 0;       % Set to 1 to flip the final data. Used to match the
82 % peak sign received from standard/classic absorbance
83 % style referencing
84
85
86 % Settings for PeakFindRoutine
87
88 DoFindPeaks = 0;      % Integer, 0 (no) or 1 (yes)
89 MaxNumPeaks = 1000;
90 MaxPeakWidth = 100;
91 MinPeakProminence = 0;
92 MinPeakDistance = 0;
93 MinPeakHeight = 0;
94 Threshold = 0.000001;
95
96
97 % Settings for PlottingRoutine
98 PlotData = 0;          % Integer, 0 (no) or 1 (yes)
99 PlotBaseLines = 0;      % Integer, 0 (no) or 1 (yes)
100 PlotTreated = 0;       % Integer, 0 (no) or 1 (yes)
101 PlotAverages = 0;      % Integer, 0 (no) or 1 (yes)
102 PlotFinal = 0;          % Integer, 0 (no) or 1 (yes)
103 PlotFinalWaterfall = 0; % Integer, 0 (no) or 1 (yes)
104 PlotFinalStacked = 2;   % Integer, 0 (no) or 1 (down) or 2 (up)
105
106
107 % Settings for OutputRoutine
108 folderOut = '';
109 nameStringOut = '';
110 fileFormatOut = '.txt';
111
112 OutputData = 0;        % Integer, 0 (no) or 1 (yes)
113 OutputBaseLines = 0;    % Integer, 0 (no) or 1 (yes)
114 OutputTreated = 0;     % Integer, 0 (no) or 1 (yes)
115 OutputAverages = 0;    % Integer, 0 (no) or 1 (yes)
116 OutputFinal = 0;       % Integer, 0 (no) or 1 (yes)
117
118
119 % Settings for PlotPeakFlowRoutine
120 LookAtPeaks = 0;        % Integer, 0 (no) or 1 (yes)
121 PlotPeakFlow = 1;        % Integer, 0 (no) or 1 (yes)
122 OutputPeakFlow = 1;      % Integer, 0 (no) or 1 (yes)
123
124 folderPeaks = '';
125 nameStringPeaks = 'peaks';
126 fileFormatPeaks = '.txt';
127
128
129 % ----- END of USER INPUT -----
130
131

```



```
201 % ANALYSIS %
202
203 if DoFindPeaks == 1
204     disp('Searching for peaks... ')
205     PeakArray = PeakFindAndFit(FinisheddataArray, MaxNumPeaks, ...
206                                 MaxPeakWidth, MinPeakProminence, ...
207                                 MinPeakDistance, MinPeakHeight, Threshold);
208 else
209     disp('Not searching for peaks.')
210 end
211
212
213 % PLOTTING %
214
215 if all(Plots == 0)
216     disp('Skipping Plotting Routine... ')
217 else
218     PlottingRoutine(PlotData, PlotBaseLines, PlotTreated, ...
219                     PlotAverages, PlotFinal, PlotFinalWaterfall, ...
220                     PlotFinalStacked, dataArray, BaseLineArray, ...
221                     TreateddataArray, AverageddataArray, ...
222                     FinisheddataArray, RefBy, DoAverage);
223 end
224
225 if LookAtPeaks == 1
226     PeakFlowArray = PlotPeakFlowRoutine(FinisheddataArray, folderPeaks, ...
227                                         nameStringPeaks, fileFormatPeaks, PlotPeakFlow, OutputPeakFlow);
228 else
229     disp('Not looking at any peaks.')
230 end
231
232
233 % OUTPUT %
234
235 if all(OutPuts == 0)
236     disp('Skipping Output Routine... ')
237 else
238     OutputRoutine(folderOut, nameStringOut, fileFormatOut, OutputData, ...
239                   OutputBaseLines, OutputTreated, OutputAverages, OutputFinal, ...
240                   dataArray, BaseLineArray, TreateddataArray, AverageddataArray, ...
241                   FinisheddataArray);
242 end
243
244 disp('Finished! ');
245
246 % End of program
```

Listing 2: Programmcode der AveragingRoutine.m.

```

1 function [AverageddataArray, NumberOfSections] = AveragingRoutine(...
2     TreateddataArray, AreSectionsRegular, NumberOfSections, ...
3     NumberOfSpectra, AverageddataArray, folderSections, ...
4     nameStringSections, fileFormatSections)
5
6 if AreSectionsRegular == 0
7     sectionsFileName = append(folderSections, nameStringSections, ...
8         fileFormatSections);
9     msg = sprintf('Loading section information from — %s —', ...
10         sectionsFileName);
11     disp(msg);
12
13     sections = fileread(sectionsFileName);
14     sectionsData = textscan(sections, '%\n', 'Delimiter', ' ', ...
15         'MultipleDelimsAsOne', 1);
16     sectionsDataMatrix = cell2mat(sectionsData);
17
18     sectionsSum = sum(sectionsDataMatrix, 1);
19     if sectionsSum ~= NumberOfSpectra
20         disp('ERROR. The number of loaded spectra DOES NOT match ...
21             'the number of spectra in the specified sections-file.' ...
22             'Check your input!')
23     end
24
25     NumberOfSections = size(sectionsDataMatrix, 1);
26
27     n = 1;
28     i = 1;
29
30     while i <= NumberOfSections
31
32         thisSectionSize = sectionsDataMatrix(i);
33
34         j = 1;
35         while j <= thisSectionSize
36             currentSpectrum = TreateddataArray{n};
37
38             if j == 1
39                 currentSum = currentSpectrum;
40             else
41                 currentSum = currentSum + currentSpectrum;
42             end
43
44             n = n + 1;
45             j = j + 1;
46     end
47
48     AverageddataArray{i} = currentSum ./ thisSectionSize;
49
50     i = i + 1;
51 end
52
53 elseif AreSectionsRegular == 1
54     SizeOfSections = (NumberOfSpectra / NumberOfSections);
55
56     n = 1;
57     i = 1;
58     while i <= NumberOfSections
59
60         j = 1;
61         while j <= SizeOfSections
62             currentSpectrum = TreateddataArray{n};
63
64             if j == 1
65                 currentSum = currentSpectrum;
66             else
67                 currentSum = currentSum + currentSpectrum;
68             end

```

```
69          n = n + 1;
70          j = j + 1;
71      end
72
73      AverageddataArray{ i } = currentSum ./ SizeOfSections ;
74
75      i = i + 1;
76  end
77
78 else
79     disp( 'ERROR in AveragingRoutine! Check input!' );
80 end
81
82 end
83
84 end
```

Listing 3: Programmcode der BaselineALS_ Routine.m.

```

1 function BaseLineArray = BaselineALS_Routine(DataArray , lambda , ...
2     asymmetry , NumberOfSpectra , BaseLineArray)
3
4 n = 1;
5
6 while n <= NumberOfSpectra
7
8     currentSpectrum = DataArray{n};
9     yData = currentSpectrum (:,2);
10
11    m = length(yData);
12    D = diff(speye(m),2);
13    w = ones(m, 1);
14    p = asymmetry;
15
16    for it = 1:20
17        W = spdiags(w, 0, m, m);
18        C = chol(W + lambda * D' * D);
19        z = C \ (C' \ (w .* yData));
20        w = p * (yData > z) + (1 - p) * (yData < z);
21    end
22
23    BaseLineArray{n} = z;
24
25    n = n + 1;
26
27 end
28
29 end
```

Listing 4: Programmcode der CutDataRoutine.m.

```

1 function [DataArray] = CutDataRoutine(DataArray , LowerBound , UpperBound)
2
3 b = DataArray{1,1}(:,1);
4 [c,n] = min(abs(b - LowerBound));
5 [c,m] = min(abs(b - UpperBound));
6 DataArrayDim = size(DataArray);
7 i = DataArrayDim(2);
8 j = 1;
9
10 while j <= i
11     DataArray{1,j} = DataArray{1,j}(n:m,:);
12     j = j + 1;
13 end
14
15 end
```

Listing 5: Programmcode der ImportMatrixRoutine.m.

```

1 function dataArray = ImportMatrixRoutine(folder , nameString , ...
2     fileFormat , firstNum , lastNum , dataArray , matrixSize)
3
4 nSpectra = lastNum - firstNum + 1;
5
6 inputFileName = append(folder , nameString , fileFormat);
7
8 Data = fileread(inputFileName);
9 DataConv = strrep(Data , ',' , '.');
10
11 formatString = '%f';
12 i = 1;
13 while i <= matrixSize
14     formatString = append(formatString , ' %f');
15     i = i + 1;
16 end
17
18 inputData = textscan(DataConv , formatString , 'Delimiter' , ' ', 'MultipleDelimsAsOne' ,
19 1);
20 inputDataConv = cell2mat(inputData);
21
22 n = 1;
23 m = firstNum + 1;
24 while n <= nSpectra
25     dataArray{n} = [inputDataConv(:,1) , inputDataConv(:,m)];
26     m = m + 1;
27     n = n + 1;
28 end
29 end

```

Listing 6: Programmcode der ImportRoutine.m.

```

1 function dataArray = ImportRoutine(folder , nameString , fileFormat , ...
2     firstNum , lastNum , dataArray)
3
4 nmax = lastNum - firstNum + 1;
5 nSpectrum = firstNum;
6 n = 1;
7
8 while n <= nmax
9
10     inputFileName = append(folder , nameString , int2str(nSpectrum) , ...
11     fileFormat);
12
13     Data = fileread(inputFileName);
14     DataConv = strrep(Data , ',' , '.');
15     inputData = textscan(DataConv , '%f %f' , 'Delimiter' , ' ', ...
16     'MultipleDelimsAsOne' , 1);
17     inputDataConv = cell2mat(inputData);
18
19     dataArray{n} = inputDataConv;
20
21     nSpectrum = nSpectrum + 1;
22     n = n + 1;
23 end
24
25 end

```

Listing 7: Programmcode der OutputRoutine.m.

```

1 function OutputRoutine(folderOut , nameStringOut , fileFormatOut , ...
2   OutputData , OutputBaseLines , OutputTreated , OutputAverages , ...
3   OutputFinal , DataArray , BaseLineArray , TreateddataArray , ...
4   AverageddataArray , FinisheddataArray)
5
6 OutputBaseString = append(folderOut , nameStringOut , 'Output_');
7
8   if OutputData == 1
9
10  n = 1;
11  while n <= size(DataArray , 2)
12    NameAppendix = sprintf('Raw%d' , n);
13    FileName = append(OutputBaseString , NameAppendix , ...
14      fileFormatOut);
15    rawData = DataArray{n};
16    currentData = [rawData(:,1) , rawData(:,2)];
17
18    fileID = fopen(FileName , 'w');
19    i = 1;
20    while i <= size(currentData , 1)
21      fprintf(fileID , '%d %d \n' , currentData(i,1) , ...
22        currentData(i,2));
23      i = i + 1;
24    end
25    fclose(fileID);
26
27    n = n + 1;
28  end
29
30  elseif OutputData == 0
31    disp('Not writing raw data (that makes sense).')
32  else
33    disp('ERROR in OutputRoutine, variable OutputData. Check your ...
34      input!')
35  end
36
37
38  if OutputBaseLines == 1
39
40    n = 1;
41    while n <= size(BaseLineArray , 2)
42      NameAppendix = sprintf('BaseLine%d' , n);
43      FileName = append(OutputBaseString , NameAppendix , ...
44        fileFormatOut);
45      rawData = DataArray{1};
46      currentData = [rawData(:,1) , BaseLineArray{n}];
47
48      fileID = fopen(FileName , 'w');
49      i = 1;
50      while i <= size(currentData , 1)
51        fprintf(fileID , '%d %d \n' , currentData(i,1) , ...
52          currentData(i,2));
53        i = i + 1;
54      end
55      fclose(fileID);
56
57      n = n + 1;
58  end
59
60  elseif OutputBaseLines == 0
61    disp('Not writing baselines.')
62  else
63    disp('ERROR in OutputRoutine, variable OutputBaseLines. ...
64      Check your input!')
65  end
66
67
68  if OutputTreated == 1

```

```
69
70     n = 1;
71     while n <= size(TreateddataArray , 2)
72         NameAppendix = sprintf('Treated.%d' , n);
73         FileName = append(OutputBaseString , NameAppendix , ...
74             fileFormatOut);
75         rawData = dataArray{1};
76         currentData = [rawData(:,1) , TreateddataArray{n}];
77
78         fileID = fopen(FileName , 'w');
79         i = 1;
80         while i <= size(currentData , 1)
81             fprintf(fileID , '%d %d \n' , currentData(i,1) , ...
82                 currentData(i,2));
83             i = i + 1;
84         end
85         fclose(fileID);
86
87         n = n + 1;
88     end
89
90 elseif OutputTreated == 0
91     disp('Not writing treated data.')
92 else
93     disp('ERROR in OutputRoutine, variable OutputTreated. ...
94         'Check your input!')
95 end
96
97
98 if OutputAverages == 1
99
100    n = 1;
101    while n <= size(AverageddataArray , 2)
102        NameAppendix = sprintf('Average.%d' , n);
103        FileName = append(OutputBaseString , NameAppendix , ...
104            fileFormatOut);
105        rawData = dataArray{1};
106        currentData = [rawData(:,1) , AverageddataArray{n}];
107
108        fileID = fopen(FileName , 'w');
109        i = 1;
110        while i <= size(currentData , 1)
111            fprintf(fileID , '%d %d \n' , currentData(i,1) , ...
112                currentData(i,2));
113            i = i + 1;
114        end
115        fclose(fileID);
116
117        n = n + 1;
118    end
119
120 elseif OutputAverages == 0
121     disp('Not writing averaged sections.')
122 else
123     disp('ERROR in OutputRoutine, variable OutputAverages. ...
124         'Check your input!')
125 end
126
127
128 if OutputFinal == 1
129
130    n = 1;
131    while n <= size(FinisheddataArray , 2)
132        NameAppendix = sprintf('Finished.%d' , n);
133        FileName = append(OutputBaseString , NameAppendix , ...
134            fileFormatOut);
135        currentSpectrum = FinisheddataArray{n};
136        currentData = [currentSpectrum(:,1) , currentSpectrum(:,2)];
137
```

```
138     fileID = fopen(FileName, 'w');
139     i = 1;
140     while i <= size(currentData, 1)
141         fprintf(fileID, '%d %d \n', currentData(i,1), ...
142                 currentData(i,2));
143         i = i + 1;
144     end
145     fclose(fileID);
146
147     n = n + 1;
148 end
149
150 elseif OutputFinal == 0
151     disp('Not writing final data. (What the hell?!)')
152 else
153     disp('ERROR in OutputRoutine, variable OutputFinal. ...
154          Check your input!')
155 end
156
157
158 end
```

Listing 8: Programmcode der PeakFindAndFit.m.

```

1 function PeakArray = PeakFindAndFit( FinisheddataArray , MaxNumPeaks , ...
2   MaxPeakWidth , MinPeakProminence , MinPeakDistance , MinPeakHeight , Threshold )
3
4 % https://de.mathworks.com/help/signal/ref/findpeaks.html
5
6 % , 'Annotate' , 'extents' , 'WidthReference' , 'halfheight'
7
8
9
10 % PeakArray = []; instantiate with correct size
11 figure
12 xlabel('Wavenumber / cm^{-1}')
13 ylabel('Intensity / a.u.')
14 hold on
15
16 n = 1;
17
18 while n <= size(FinisheddataArray , 2)
19
20   currentSpectrum = FinisheddataArray{n};
21
22   data = flip(currentSpectrum(:,2));
23   x = flip(currentSpectrum(:,1));
24   %[peaks , locations , widths , prominences] = findpeaks(data , x ,
25   %'NPeaks' , MaxNumPeaks , 'MaxPeakWidth' , MaxPeakWidth ,
26   %'MinPeakProminence' , MinPeakProminence , 'MinPeakDistance' ,
27   %'MinPeakDistance' , 'MinPeakHeight' , MinPeakHeight , 'Threshold' ,
28   %'Threshold');
29
30   [peaksPos , locationsPos , widthsPos , prominencesPos] = findpeaks(...
31     data , x , 'NPeaks' , MaxNumPeaks , 'MaxPeakWidth' , MaxPeakWidth , ...
32     'MinPeakProminence' , MinPeakProminence , 'MinPeakDistance' , ...
33     MinPeakDistance , 'MinPeakHeight' , MinPeakHeight , 'Threshold' , ...
34     Threshold);
35   [peaksNeg , locationsNeg , widthsNeg , prominencesNeg] = findpeaks(...
36     -data , x , 'NPeaks' , MaxNumPeaks , 'MaxPeakWidth' , MaxPeakWidth , ...
37     'MinPeakProminence' , MinPeakProminence , 'MinPeakDistance' , ...
38     MinPeakDistance , 'MinPeakHeight' , MinPeakHeight , 'Threshold' , ...
39     Threshold);
40
41   peaks = [peaksPos ; -peaksNeg];
42   locations = [locationsPos ; locationsNeg];
43   widths = [widthsPos ; widthsNeg];
44   prominences = [prominencesPos ; -prominencesNeg];
45
46   PeakArray{n} = [peaks , locations , widths , prominences];
47
48   plot(x , data)
49   scatter(locationsPos , peaksPos)
50   scatter(locationsNeg , -peaksNeg)
51
52   n = n + 1;
53
54 end
55
56 minX = min(FinisheddataArray{1,1}(:,1));
57 maxX = max(FinisheddataArray{1,1}(:,1));
58 xlim([minX maxX])
59 set(gca , 'XDir' , 'reverse')
60
61 hold off
62
63
64 end

```

Listing 9: Programmcode der PlotPeakFlowRoutine.m.

```

1 function PeakFlowArray = PlotPeakFlowRoutine(FinisheddataArray , ...
2   folderPeaks , nameStringPeaks , fileFormatPeaks , PlotPeakFlow , ...
3   OutputPeakFlow)
4
5 PeakFlowArray = {};
6 peakFileName = append(folderPeaks , nameStringPeaks , fileFormatPeaks);
7 msg = sprintf('Loading peak locations from — %s —' , peakFileName);
8 disp(msg);
9
10 peakFile = fileread(peakFileName);
11 peakData = textscan(peakFile , '%n' , 'Delimiter' , ' ' , ...
12   'MultipleDelimsAsOne' , 1);
13 peakDataMatrix = cell2mat(peakData);
14
15 i = 1;
16 while i <= size(peakDataMatrix , 1)
17
18   currentPeak = peakDataMatrix(i);
19   thisPeak = {};
20
21   n = 1;
22   while n <= size(FinisheddataArray , 2)
23     currentSpectrum = FinisheddataArray{n};
24     currentPeakPoint = [n , currentSpectrum(currentPeak , 2)];
25     thisPeak{n} = currentPeakPoint;
26
27   n = n + 1;
28 end
29
30 thisPeak = transpose(thisPeak);
31 thisPeakMat = cell2mat(thisPeak);
32
33 PeakFlowArray{i} = thisPeakMat;
34
35 i = i + 1;
36 end
37
38
39 if PlotPeakFlow == 1
40
41   figure
42   ylabel('rel. Intensity / a.u.');
43   xlabel('Spectrum');
44   hold on
45
46   i = 1;
47   while i <= size(peakDataMatrix , 1)
48
49     currentPeak = peakDataMatrix(i);
50     firstSpectrum = FinisheddataArray{1};
51     peakPosition = firstSpectrum(currentPeak , 1);
52     currentPeakFlow = PeakFlowArray{i};
53     legendString = sprintf('%s %d %s %d %s' , 'Peak' , i , 'at' , ...
54       round(peakPosition) , 'cm^{-1}.');
55     plot(currentPeakFlow(:,1) , currentPeakFlow(:,2) , ...
56       'DisplayName' , legendString);
57
58   i = i + 1;
59 end
60
61 hold off
62 legend();
63
64 elseif PlotPeakFlow == 0
65   disp('Not plotting peak flow.')
66 else
67   disp('ERROR in PlotPeakFlowRoutine , variable PlotPeakFlow . '...

```

```
69      'Check your input!')
70 end
71
72
73 if OutputPeakFlow == 1
74
75     i = 1;
76     while i <= size(peakDataMatrix, 1)
77
78         currentPeak = peakDataMatrix(i);
79         firstSpectrum = FinisheddataArray{1};
80         peakPosition = firstSpectrum(currentPeak, 1);
81         currentPeakFlow = PeakFlowArray{i};
82
83
84         NameString = sprintf('Peak%dPt%dat%d', i, currentPeak, ...
85             round(peakPosition));
86
87         FileName = append(folderPeaks, NameString, fileFormatPeaks);
88
89         fileID = fopen(FileName, 'w');
90
91         n = 1;
92         while n <= size(currentPeakFlow, 1)
93             fprintf(fileID, '%d %d \n', currentPeakFlow(n,1), ...
94                 currentPeakFlow(n,2));
95             n = n + 1;
96         end
97         fclose(fileID);
98
99         i = i + 1;
100    end
101
102 elseif OutputPeakFlow == 0
103     disp('Not writing peak flow data.')
104 else
105     disp('ERROR in PlotPeakFlowRoutine, variable OutputPeakFlow. ...
106          'Check your input!')
107 end
108
109 end
```

Listing 10: Programmcode der PlottingRoutine.m.

```

1 function PlottingRoutine(PlotData, PlotBaseLines, PlotTreated, ...
2   PlotAverages, PlotFinal, PlotFinalWaterfall, PlotFinalStacked, ...
3   DataArray, BaseLineArray, TreateddataArray, AverageddataArray, ...
4   FinisheddataArray, RefBy, DoAverage)
5
6 if PlotData == 1
7
8   figure
9   xlabel('Wavenumber / cm^{-1}')
10  ylabel('Intensity / a.u.')
11  hold on
12  n = 1;
13  while n <= size(DataArray, 2)
14    currentSpectrum = DataArray{n};
15    plot(currentSpectrum(:,1), currentSpectrum(:,2), ...
16         'LineWidth', 2);
17    n = n + 1;
18  end
19  minX = min(DataArray{1,1}(:,1));
20  maxX = max(DataArray{1,1}(:,1));
21  xlim([minX maxX])
22  set(gca, 'XDir', 'reverse', 'LineWidth', 2, 'FontSize', 22)
23  box on
24  hold off
25
26 elseif PlotData == 0
27   disp('Not plotting raw data.')
28 else
29   disp('ERROR in PlottingRoutine, variable PlotData. Check input!')
30 end
31
32
33 if PlotBaseLines == 1
34
35   figure
36   xlabel('Wavenumber / cm^{-1}')
37   ylabel('Intensity / a.u.')
38   hold on
39   n = 1;
40   while n <= size(BaseLineArray, 2)
41     currentSpectrum = DataArray{n};
42     currentBaseLine = BaseLineArray{n};
43     plot(currentSpectrum(:,1), currentSpectrum(:,2), ...
44          'LineWidth', 2)
45     plot(currentSpectrum(:,1), currentBaseLine(:,1), ...
46          'LineWidth', 2)
47     n = n + 1;
48  end
49  minX = min(DataArray{1,1}(:,1));
50  maxX = max(DataArray{1,1}(:,1));
51  xlim([minX maxX])
52  set(gca, 'XDir', 'reverse', 'LineWidth', 2, 'FontSize', 22)
53  box on
54  hold off
55
56 elseif PlotBaseLines == 0
57   disp('Not plotting baselines.')
58 else
59   disp('ERROR in PlottingRoutine, variable PlotBaseLines. ...
60       Check your input!')
61 end
62
63
64 if PlotTreated == 1
65   if RefBy == 3
66     disp('Treated data equals the input data.')
67   end
68

```

```
69   figure
70   xlabel( 'Wavenumber / cm^{\{-1\}}' )
71   ylabel( 'Intensity / a.u.' )
72   hold on
73   n = 1;
74   while n <= size(TreateddataArray, 2)
75     currentSpectrum = dataArray{n};
76     currentTreatedData = TreateddataArray{n};
77     plot(currentSpectrum(:,1), currentTreatedData(:,1), ...
78       'LineWidth', 2)
79     n = n + 1;
80   end
81   minX = min(DataArray{1,1}(:,1));
82   maxX = max(DataArray{1,1}(:,1));
83   xlim([minX maxX])
84   set(gca, 'XDir', 'reverse', 'LineWidth', 2, 'FontSize', 22)
85   box on
86   hold off
87
88 elseif PlotTreated == 0
89   disp('Not plotting treated data.')
90 else
91   disp('ERROR in PlottingRoutine, variable PlotTreated. ...
92       Check your input!')
93 end
94
95
96 if PlotAverages == 1
97   if DoAverage == 0
98     disp('Averaging deselected. Plot will be empty.')
99   end
100
101 figure
102 xlabel( 'Wavenumber / cm^{\{-1\}}' )
103 ylabel( 'Intensity / a.u.' )
104 hold on
105 n = 1;
106 while n <= size(AverageddataArray, 2)
107   currentSpectrum = dataArray{n};
108   currentAveragedData = AverageddataArray{n};
109   plot(currentSpectrum(:,1), currentAveragedData(:,1), ...
110     'LineWidth', 2)
111   n = n + 1;
112 end
113 minX = min(DataArray{1,1}(:,1));
114 maxX = max(DataArray{1,1}(:,1));
115 xlim([minX maxX])
116 set(gca, 'XDir', 'reverse', 'LineWidth', 2, 'FontSize', 22)
117 box on
118 hold off
119
120 elseif PlotAverages == 0
121   disp('Not plotting averaged sections.')
122 else
123   disp('ERROR in PlottingRoutine, variable PlotAverages. ...
124       Check your input!')
125 end
126
127
128 if PlotFinal == 1
129
130   figure
131   xlabel( 'Wavenumber / cm^{\{-1\}}' )
132   ylabel( 'Intensity / a.u.' )
133   hold on
134   n = 1;
135   while n <= size(FinisheddataArray, 2)
136     currentSpectrum = FinisheddataArray{n};
137     plot(currentSpectrum(:,1), currentSpectrum(:,2), ...
```

```

138           'LineWidth', 2)
139   n = n + 1;
140 end
141 minX = min(DataArray{1,1}(:,1));
142 maxX = max(DataArray{1,1}(:,1));
143 xlim([minX maxX])
144 set(gca, 'XDir', 'reverse', 'LineWidth', 2, 'FontSize', 22)
145 box on
146 hold off
147
148 elseif PlotFinal == 0
149   disp('Not plotting final data. (What the hell?!)')
150 else
151   disp('ERROR in PlottingRoutine, variable PlotFinal. ...
152       Check your input!')
153 end
154
155 if PlotFinalWaterfall == 1
156
157   n = 1;
158   while n <= size(FinisheddataArray, 2)
159     currentSpectrum = FinisheddataArray{n};
160
161     Ymat{n} = n;
162     Zmat{n} = currentSpectrum(:,2);
163
164     n = n + 1;
165   end
166
167   Xmat = transpose(currentSpectrum(:,1));
168
169   Ymat = transpose(Ymat);
170   Ymat = cell2mat(Ymat);
171
172   Zmat = cell2mat(Zmat);
173   Zmat = transpose(Zmat);
174
175 figure
176 waterfall(Xmat, Ymat, Zmat);
177 xlabel('Wavenumber / cm^{-1}');
178 ylabel('Spectrum');
179 zlabel('Intensity / a.u.');
180 minX = min(DataArray{1,1}(:,1));
181 maxX = max(DataArray{1,1}(:,1));
182 xlim([minX maxX])
183 set(gca, 'XDir', 'reverse', 'LineWidth', 2, 'FontSize', 22)
184 box on
185
186 elseif PlotFinalWaterfall == 0
187   disp('Not plotting final data as waterfall.')
188 else
189   disp('ERROR in PlottingRoutine, variable PlotFinalWaterfall. ...
190       Check your input!')
191 end
192
193
194
195 if PlotFinalStacked == 1
196
197   figure
198   xlabel('Wavenumber / cm^{-1}')
199   ylabel('Intensity / a.u.')
200   hold on
201
202   currentSpectrum = FinisheddataArray{1};
203   currentSpectrum(:,2) = currentSpectrum(:,2) - ...
204     mean(currentSpectrum(:,2));
205   prevSpecMin = min(currentSpectrum(:,2));
206

```

```

207 plot(currentSpectrum(:,1), currentSpectrum(:,2), 'LineWidth', 2);
208 n = 2;
209 while n <= size(FinisheddataArray, 2)
210     currentSpectrum = FinisheddataArray{n};
211     currentSpectrum(:,2) = currentSpectrum(:,2) - ...
212         mean(currentSpectrum(:,2)) - max(currentSpectrum(:,2)) - ...
213         mean(currentSpectrum(:,2))) + prevSpecMin;
214     prevSpecMin = min(currentSpectrum(:,2));
215     plot(currentSpectrum(:,1), currentSpectrum(:,2), ...
216         'LineWidth', 2, 'LineJoin', 'miter');
217     n = n + 1;
218
219 end
220 minX = min(Dataarray{1,1}(:,1));
221 maxX = max(Dataarray{1,1}(:,1));
222 xlim([minX maxX])
223 set(gca, 'XDir', 'reverse', 'LineWidth', 2, 'FontSize', 22)
224 box on
225 hold off
226
227 elseif PlotFinalStacked == 0
228     disp('Not plotting stacked final data.')
229 elseif PlotFinalStacked == 2
230     disp('Continuing... ')
231 else
232     disp('ERROR in PlottingRoutine, variable PlotFinalStacked. ...
233         Check your input!')
234 end
235
236
237 if PlotFinalStacked == 2
238
239     figure
240     xlabel('Wavenumber / cm^{-1}')
241     ylabel('Intensity / a.u.')
242     hold on
243
244     currentSpectrum = FinisheddataArray{1};
245     currentSpectrum(:,2) = currentSpectrum(:,2) - ...
246         mean(currentSpectrum(:,2));
247     prevSpecMax = max(currentSpectrum(:,2));
248     plot(currentSpectrum(:,1), currentSpectrum(:,2), 'LineWidth', 2);
249
250     n = 2;
251     while n <= size(FinisheddataArray, 2)
252         currentSpectrum = FinisheddataArray{n};
253         currentSpectrum(:,2) = currentSpectrum(:,2) - ...
254             mean(currentSpectrum(:,2)) + ...
255             abs(min(currentSpectrum(:,2)) - ...
256                 mean(currentSpectrum(:,2)))) + prevSpecMax;
257         prevSpecMax = max(currentSpectrum(:,2));
258         plot(currentSpectrum(:,1), currentSpectrum(:,2), ...
259             'LineWidth', 2, 'LineJoin', 'miter');
260         n = n + 1;
261
262     end
263     minX = min(Dataarray{1,1}(:,1));
264     maxX = max(Dataarray{1,1}(:,1));
265     xlim([minX maxX])
266     set(gca, 'XDir', 'reverse', 'LineWidth', 2, 'FontSize', 22)
267     box on
268     hold off
269
270 end
271
272
273 end
274
```

Listing 11: Programmcode der ReferencingRoutine.m.

```

1 function FinisheddataArray = ReferencingRoutine(ReferenceTo , ...
2     dataArray , TreateddataArray , DoAverage , NumberOfSections , ...
3     AverageddataArray , RefBy , DoFlipData)
4
5 tmp = dataArray{1};
6 xData = tmp(:,1);
7 if DoFlipData == 1
8     flip = -1;
9 else
10    flip = 1;
11 end
12
13
14 if DoAverage == 0
15     disp('Averaging deselected. Continuing with TreateddataArray , ...
16     instead ...');
17     AverageddataArray = TreateddataArray;
18
19 if ReferenceTo == 0
20
21     ReferenceSpectrum = AverageddataArray{1};
22     n = 2;
23     while n <= size(AverageddataArray , 2)
24         j = n - 1;
25         currentSpectrum = AverageddataArray{n};
26         ResultSpectrum = currentSpectrum - ReferenceSpectrum;
27         FullResultSpectrum = [xData , flip .* ResultSpectrum];
28         FinisheddataArray{j} = FullResultSpectrum;
29
30         n = n + 1;
31     end
32
33 elseif ReferenceTo == 1
34
35     n = 2;
36     while n <= size(AverageddataArray , 2)
37         j = n - 1;
38         ReferenceSpectrum = AverageddataArray{j};
39         currentSpectrum = AverageddataArray{n};
40         ResultSpectrum = currentSpectrum - ReferenceSpectrum;
41         FullResultSpectrum = [xData , flip .* ResultSpectrum];
42         FinisheddataArray{j} = FullResultSpectrum;
43
44         n = n + 1;
45     end
46
47 elseif ReferenceTo == 2
48     if RefBy ~= 3
49         disp('!!! SET RefBy = 3 TO USE CLASSIC REFERENCING !!!')
50     end
51
52     ReferenceSpectrum = AverageddataArray{1};
53     n = 2;
54     while n <= size(AverageddataArray , 2)
55         j = n - 1;
56         currentSpectrum = AverageddataArray{n};
57         ResultSpectrum = -log10(currentSpectrum ./ ...
58             ReferenceSpectrum);
59         FullResultSpectrum = [xData , flip .* ResultSpectrum];
60         FinisheddataArray{j} = FullResultSpectrum;
61
62         n = n + 1;
63     end
64
65 elseif ReferenceTo == 3
66
67     n = 2;
68     while n <= size(AverageddataArray , 2)

```

```

69      j = n - 1;
70      ReferenceSpectrum = AverageddataArray{j};
71      currentSpectrum = AverageddataArray{n};
72      ResultSpectrum = -log10(currentSpectrum ./ ...
73          ReferenceSpectrum);
74      FullResultSpectrum = [xData, flip .* ResultSpectrum];
75      FinisheddataArray{j} = FullResultSpectrum;
76
77      n = n + 1;
78  end
79
80  elseif ReferenceTo == -1
81
82      disp('Data will not be referenced, just forwarded.');
83
84      n = 1;
85      while n <= size(AverageddataArray, 2)
86          currentSpectrum = AverageddataArray{n};
87          FullResultSpectrum = [xData, flip .* currentSpectrum];
88          FinisheddataArray{n} = FullResultSpectrum;
89
90          n = n + 1;
91      end
92
93  else
94      disp('ERROR in ReferencingRoutine, variable ReferenceTo. ...
95          Check input!');
96  end
97
98
99
100 elseif DoAverage == 1
101
102 if ReferenceTo == 0
103
104     ReferenceSpectrum = AverageddataArray{1};
105     n = 2;
106     while n <= NumberOfSections
107         j = n - 1;
108         currentSpectrum = AverageddataArray{n};
109         ResultSpectrum = currentSpectrum - ReferenceSpectrum;
110         FullResultSpectrum = [xData, flip .* ResultSpectrum];
111         FinisheddataArray{j} = FullResultSpectrum;
112
113         n = n + 1;
114     end
115
116 elseif ReferenceTo == 1
117
118     n = 2;
119     while n <= NumberOfSections
120         j = n - 1;
121         ReferenceSpectrum = AverageddataArray{j};
122         currentSpectrum = AverageddataArray{n};
123         ResultSpectrum = currentSpectrum - ReferenceSpectrum;
124         FullResultSpectrum = [xData, flip .* ResultSpectrum];
125         FinisheddataArray{j} = FullResultSpectrum;
126
127         n = n + 1;
128     end
129
130 elseif ReferenceTo == 2
131     if RefBy ~= 3
132         disp('!!! SET RefBy = 3 TO USE CLASSIC REFERENCING !!!')
133     end
134
135     ReferenceSpectrum = AverageddataArray{1};
136     n = 2;
137     while n <= size(AverageddataArray, 2)

```

```
138 j = n - 1;
139 currentSpectrum = AverageddataArray{n};
140 ResultSpectrum = -log10(currentSpectrum ./ ...
141     ReferenceSpectrum);
142 FullResultSpectrum = [xData, flip .* ResultSpectrum];
143 FinisheddataArray{j} = FullResultSpectrum;
144
145 n = n + 1;
146 end
147
148 elseif ReferenceTo == 3
149 if RefBy ~= 3
150     disp('!!! SET RefBy = 3 TO USE CLASSIC REFERENCING !!!')
151 end
152
153 n = 2;
154 while n <= NumberOfSections
155     j = n - 1;
156     ReferenceSpectrum = AverageddataArray{j};
157     currentSpectrum = AverageddataArray{n};
158     ResultSpectrum = -log10(currentSpectrum ./ ...
159         ReferenceSpectrum);
160     FullResultSpectrum = [xData, flip .* ResultSpectrum];
161     FinisheddataArray{j} = FullResultSpectrum;
162
163     n = n + 1;
164 end
165
166 elseif ReferenceTo == -1
167
168     disp('Data will not be referenced, just forwarded.');
169
170 n = 1;
171 while n <= size(AverageddataArray, 2)
172     currentSpectrum = AverageddataArray{n};
173     FullResultSpectrum = [xData, flip .* currentSpectrum];
174     FinisheddataArray{n} = FullResultSpectrum;
175
176     n = n + 1;
177 end
178
179 else
180     disp('ERROR in ReferencingRoutine, variable ReferenceTo. ...
181          'Check input! ');
182 end
183
184 else
185     disp('ERROR in ReferencingRoutine, variable DoAverage. ...
186          'Check input! ');
187 end
188
189 end
```

Listing 12: Programmcode der TreatmentRoutine.m.

```
1 function TreatedDataArray = TreatmentRoutine(TreatedDataArray, ...
2     dataArray, baseLineArray, NumberOfSpectra, RefBy)
3
4     if RefBy == 0
5         n = 1;
6         while n <= NumberOfSpectra
7             currentSpectrum = dataArray{n};
8             currentBaseLine = baseLineArray{n};
9
10            TreatedDataArray{n} = currentSpectrum(:,2) - ...
11                currentBaseLine(:,1);
12
13            n = n + 1;
14        end
15
16    elseif RefBy == 1
17        n = 1;
18        while n <= NumberOfSpectra
19            currentSpectrum = dataArray{n};
20            currentBaseLine = baseLineArray{n};
21
22            TreatedDataArray{n} = (currentSpectrum(:,2) - ...
23                currentBaseLine(:,1)) ./ abs(currentBaseLine(:,1));
24
25            n = n + 1;
26        end
27
28    elseif RefBy == 2
29        n = 1;
30        while n <= NumberOfSpectra
31            currentSpectrum = dataArray{n};
32            currentBaseLine = baseLineArray{n};
33
34            TreatedDataArray{n} = (currentSpectrum(:,2) - ...
35                currentBaseLine(:,1)) .* abs(currentBaseLine(:,1));
36
37            n = n + 1;
38        end
39
40    elseif RefBy == 3
41        n = 1;
42        while n <= NumberOfSpectra
43            currentSpectrum = dataArray{n};
44
45            TreatedDataArray{n} = currentSpectrum(:,2);
46
47            n = n + 1;
48        end
49
50    else
51        disp("ERROR in TreatmentRoutine! Check input!");
52    end
53
54 end
```

Listing 13: Programmcode zur Berechnung der winkel- und polarisationsabhängigen Intensitätsverteilung bei IRRAS-Messungen.

```

1 import math
2 import os, sys
3 import numpy as np
4 import matplotlib.pyplot as plt
5 import sympy
6 from Khanna1988Tab2 import dataW, dataN, dataK
7
8 printOutput = 1
9 fileName = 'out.txt'
10
11 n1 = 1          # Refractive index of medium 1 (vacuum)
12 n2 = 2.303      # Refractive index of medium 2 (molecules)
13 n3 = 1.56       # Refractive index of medium 3 (substrate)
14 k1 = 0          # Extinction coefficient of medium 1 (vacuum)
15 k2 = 1.410      # Extinction coefficient of medium 2 (molecules)
16 k3 = 0          # Extinction coefficient of medium 3 (substrate)
17                      # for CaO this is 0 in the full IR window (4000--800 cm-1)
18                      # for Ca(OH) this is NOT 0 around the OH-Peak
19
20 angleDeg = 80    # angleRad to calculate values for (in degrees)
21
22
23 d2 = 0.3E-9     # Layer thickness of medium 2 (molecules)
24                      # monolayer SO2: 1--3 Angstrom (short to long molecule axis)
25
26 nuAsym = 0.01 / 1310
27 nuSym = 0.01 / 1150
28
29 w1 = np.arange(800, 4001)
30
31 l1 = 0.01 / w1
32 angleRad = np.pi/180 * angleDeg
33
34 def Ei_1(x, n1):
35     return np.sqrt(np.power(n1,2)-n1*(np.power(np.sin(x),2)))
36
37 def Ei_3(x, n1, n3):
38     return np.sqrt(np.power(n3,2)-n1*(np.power(np.sin(x),2)))
39
40 def Ei_4(x, n1, n3):
41     return (abs((Ei_3(x, n1, n3)-Ei_1(x, n1)) /
42                 (Ei_3(x, n1, n3)+Ei_1(x, n1))))**2
43
44 def Ei_5(x, n1, n3):
45     return (abs((Ei_3(x, n1, n3)/(n3**2)- Ei_1(x, n1)/(n1**2))/
46                  ((Ei_3(x, n1, n3)/(n3**2)+ Ei_1(x, n1)/(n1**2))))**2
47
48 def Ei_6(x, n2, n3, d2, k2, l1):
49     return -(16*np.pi/np.log(10))*(np.cos(x)/(n3**2-1))*n2*d2*k2/l1
50
51 def Ei_7(x, n2, n3, d2, k2, l1):
52     return -((16*np.pi)/np.log(10))*(np.cos(x)/
53                  (((n3**2-(np.sin(x))**2)/(n3**4))-(
54                  (np.cos(x))**2)*((-n3**2+(np.sin(x))**2)/
55                  (n3**4))*(n2*d2*k2/l1))
56
57 def Ei_8(x, n2, n3, d2, k2, l1):
58     return -((16*np.pi)/np.log(10))*(np.cos(x)/(((n3**2-(np.sin(x))**2)/
59                  (n3**4))-(np.cos(x))**2)*((np.sin(x))**2/((n2**2+k2**2)**2)
60                 )*(n2*d2*k2/l1))
61
62 def Ei_9(x, n1):
63     return np.power(n1,2)-n1*(np.power(np.sin(x),2))
64
65 def Ei_10(x, n3):
66     return np.power(n3,2)-n1*(np.power(np.sin(x),2))
67

```

```

68 def f1(x, n1, n2, n3, d2, k2, l1):
69     return Ei_4(x, n1, n3)-Ei_4(x, n1, n3)/(10** 
70         (Ei_6(x, n2, n3, d2, k2, l1)))
71
72 def f2(x, n1, n2, n3, d2, k2, l1):
73     return Ei_5(x, n1, n3)-Ei_5(x, n1, n3)/(10** 
74         (Ei_7(x, n2, n3, d2, k2, l1)))
75
76 def f3(x, n1, n2, n3, d2, k2, l1):
77     return Ei_5(x, n1, n3)*(1-1/(10** (Ei_8(x, n2, n3, d2, k2, l1))))
78
79 def f4(x, n1, n2, n3, d2, k2, l1):
80     return 2*Ei_5(x, n1, n3)-Ei_5(x, n1, n3)/(10** 
81         (Ei_7(x, n2, n3, d2, k2, l1))-Ei_5(x, n1, n3)/(10** ( 
82             Ei_8(x, n2, n3, d2, k2, l1)))
83
84
85 xData = np.linspace(0, 0.5*np.pi, 180)
86
87 figure1, ax = plt.subplots()
88
89 plt.plot(xData, f1(xData, n1, n2, n3, d2, k2, nuAsym), 'r', label='R$_s$')
90 plt.plot(xData, f2(xData, n1, n2, n3, d2, k2, nuAsym), 'b', label='R$_{p,t}$')
91 plt.plot(xData, f3(xData, n1, n2, n3, d2, k2, nuAsym), 'k', label='R$_{p,n}$')
92 plt.plot(xData, f4(xData, n1, n2, n3, d2, k2, nuAsym), 'orange', label='R$_p$')
93
94 ax.hlines(0, min(xData), max(xData), 'grey')
95 ax.set_xlim(min(xData), max(xData))
96 ax.set_xticks(np.linspace(0, 0.5*np.pi, 10))
97 ax.set_xticklabels(np.linspace(0, 90, 10))
98 ax.legend()
99 plt.xlabel('incidence angle $\backslash\Theta$ / $^\circ$')
100 plt.ylabel('Reflectivity difference')
101
102 y1 = f1(angleRad, n1, n2, n3, d2, k2, nuAsym)
103 y2 = f2(angleRad, n1, n2, n3, d2, k2, nuAsym)
104 y3 = f3(angleRad, n1, n2, n3, d2, k2, nuAsym)
105 y4 = f4(angleRad, n1, n2, n3, d2, k2, nuAsym)
106
107 print('Rs is ' + str(y1) + ' at 80 $^\circ$ and ' + str(0.01/nuAsym) + ' cm-1.')
108 print('Rpt is ' + str(y2) + ' at 80 $^\circ$ and ' + str(0.01/nuAsym) + ' cm-1.')
109 print('Rpn is ' + str(y3) + ' at 80 $^\circ$ and ' + str(0.01/nuAsym) + ' cm-1.')
110 print('Rp is ' + str(y4) + ' at 80 $^\circ$ and ' + str(0.01/nuAsym) + ' cm-1.')
111
112 # FULL SPECTRUM at given angleRad
113
114
115 RsW = []
116 RptW = []
117 RpnW = []
118 RpW = []
119
120 for i in l1:
121     RsW = np.append(RsW, f1(angleRad, n1, n2, n3, d2, k2, i))
122
123 for i in l1:
124     RptW = np.append(RptW, f2(angleRad, n1, n2, n3, d2, k2, i))
125     RpnW = np.append(RpnW, f3(angleRad, n1, n2, n3, d2, k2, i))
126     RpW = np.append(RpW, f4(angleRad, n1, n2, n3, d2, k2, i))
127
128
129 figure2, ax = plt.subplots()
130 plt.plot(w1, RsW)
131 plt.plot(w1, RptW)
132 plt.plot(w1, RpnW)
133 plt.plot(w1, RpW)
134 ax.set_xlim(max(w1), min(w1))
135 plt.xlabel('Wavenumber / cm$^{-1}$')
136 plt.ylabel('Reflectivity difference at 80 $^\circ$ incidence')

```

```

137
138
139 # Full spectrum with additional input form literature (here for SO2, values from
   Khanna1988, Tab2)
140
141 Rs = []
142 Rpt = []
143 Rpn = []
144 Rp = []
145
146 for i in range(len(dataW)):
147     Rs = np.append(Rs, f1(angleRad, n1, dataN[i], n3, d2, dataK[i], 0.01/dataW[i]))
148     Rpt = np.append(Rpt, f2(angleRad, n1, dataN[i], n3, d2, dataK[i], 0.01/dataW[i]))
149     Rpn = np.append(Rpn, f3(angleRad, n1, dataN[i], n3, d2, dataK[i], 0.01/dataW[i]))
150     Rp = np.append(Rp, f4(angleRad, n1, dataN[i], n3, d2, dataK[i], 0.01/dataW[i]))
151
152
153 figure2, ax = plt.subplots()
154 plt.plot(dataW, Rs, 'r', label='R$_{s\$}')
155 plt.plot(dataW, Rpt, 'b', label='R$_{p,t\$}')
156 plt.plot(dataW, Rpn, 'k', label='R$_{p,n\$}')
157 plt.plot(dataW, Rp, 'orange', label='R$_{p\$}')
158 ax.set_xlim(max(dataW)+50, min(dataW)-50)
159 ax.legend()
160 plt.xlabel('Wavenumber / cm$^{-1}$')
161 plt.ylabel('Reflectivity difference at 80 $^\circ$ incidence')
162
163
164 if printOutput == 1:
165     output = open(fileName, 'w')
166     output.write('cm-1 \t Rs \t Rpt \t Rpn \t Rp \n')
167     for i in range(len(Rs)):
168         output.write(str(dataW[i]) + '\t' + str(Rs[i]) + '\t' + str(Rpt[i]) + '\t' + str(Rpn[i]) + '\t' + str(Rp[i]) + '\n')
169     output.close()
170
171 print('done')
172 plt.show()

```

Listing 14: Supplement zur Berechnung der winkel- und polarisationsabhängigen Intensitätsverteilung bei IRRAS-Messungen in Python, Literaturdaten von Khanna.^[97]

```
1 import math
2 import os, sys
3 import numpy as np
4 import matplotlib.pyplot as plt
5
6 data = (
7     1400.2, 1.361, 0.021,
8     1375.0, 1.299, 0.047,
9     1344.7, 0.999, 0.317,
10    1334.5, 1.043, 0.570,
11    1323.4, 1.359, 1.399,
12    1316.5, 1.650, 0.842,
13    1310.2, 2.303, 1.410,
14    1305.7, 1.799, 0.539,
15    1304.5, 2.142, 0.921,
16    1302.1, 2.645, 0.370,
17    1210.0, 1.597, 0.000,
18    1151.2, 1.101, 0.311,
19    1150.0, 1.110, 0.424,
20    1145.5, 1.302, 0.902,
21    1143.0, 2.178, 1.737,
22    1142.5, 3.040, 0.737,
23    1140.0, 2.138, 0.976,
24    1000.0, 1.564, 0.000)
25
26 print(data)
27 print(len(data))
28 print(range(len(data)))
29
30 dataW = []
31 dataN = []
32 dataK = []
33
34 for i in range(int(len(data)/3)):
35     dataW = np.append(dataW, data[3*i])
36     dataN = np.append(dataN, data[3*i+1])
37     dataK = np.append(dataK, data[3*i+2])
38
39 print(dataW)
40 print(dataN)
41 print(dataK)
```