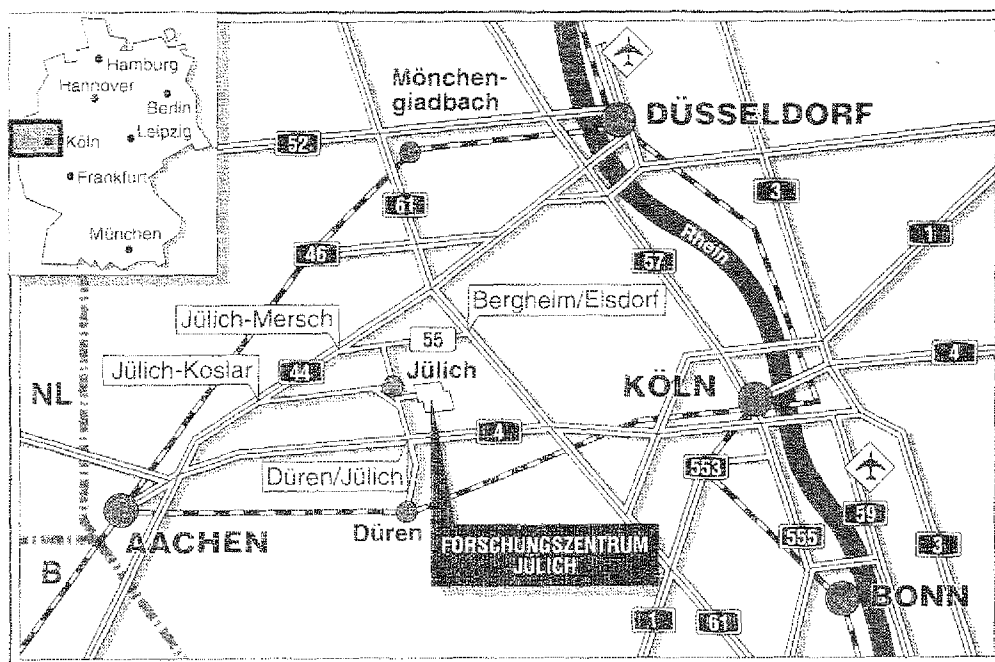


*Institut für Grenzflächenforschung
und Vakuumphysik*

**Photoelektronenbeugung im
Röntgenbereich an adsorbierten
Molekülen**

Oliver Knauff



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2944

ISSN 0944-2952

Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jüli-2944

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch : Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon : 024 61 / 61 - 61 02 · Telefax : 024 61 / 61 - 61 03 · Telex : 8 33 556-70 kfa d

Photoelektronenbeugung im Röntgenbereich an adsorbierten Molekülen

Oliver Knauff

Inhalt

I	Einleitung	1
II	Theorie	5
	Erzeugung des Photoelektrons	7
	Ausbreitung des Photoelektrons	8
	Der Streuvorgang	10
	Streutheorien und Simulationsalgorithmen.....	10
	Adsorbierte Atome.....	12
	Theoretische Abschätzungen	12
III	Experiment.....	19
	Manipulator und Probenhalter	19
	UHV - Komponenten.....	22
	Justage.....	23
	Meßverfahren.....	26
	Korrekturverfahren.....	28
	Probenpräparation.....	33
IV	Beispiele einfacher Moleküle	35
	CO (2×1)p2mg / Ni(110).....	36
	Ergebnisse	38
	Simulationen	38
	Modelle	38
	Einfachstreurechnungen	41
	Vielfachstreurechnungen.....	43
	Diskussion.....	46
	Zusammenfassung.....	51
	Senkrecht adsorbiertes CO / Ni(110).....	51
	Ergebnisse	53

Interpretation	53
Einfachstreurechnungen	56
Vielfachstreurechnungen	58
Schwingungseffekte	61
Entwicklung eines neuen Adsorptionsmodells	62
Diskussion	69
Zusammenfassung	70
Informationsgehalt in Intensitätsverteilungen	71
H ₂ O / Ni(110)	72
Ergebnisse	75
Diskussion	77
Zusammenfassung	79
V Beispiele komplexerer Moleküle	81
EtO / Ni(110)	81
Ergebnisse	83
Diskussion	86
Zusammenfassung	91
Acetat / Ni(110)	92
Ergebnisse	92
Diskussion	95
Einfachstreusimulationen	98
Zusammenfassung	105
VI Zusammenfassung	107
VII Referenzen	111
VIII Anhang	115

Akronyme und Abkürzungen

(h,k,l)	Richtung des Normalenvektors einer Ebene mit den Miller Indizes h,k,l
[h,k,l]	Richtung mit den Miller Indizes h,k,l
<h,k,l>	Klasse von Richtungen in der Oberfläche
$\Delta\phi$	Austrittsarbeitsdifferenz
AR-PES	Angular resolved photoemission spectroscopy, winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie
ARPEFS	Angular resolved photoelectron emission fine structure, winkelaufgelöste Feinstruktur der Photoelektronenemission
ARUPS	Angular resolved UPS, winkelaufgelöste Ultraviolettphotoemissionsspektroskopie
EELS	Electron energy loss spectroscopy, Elektronenenergieverlustspektroskopie
ESDIAD	Electron stimulated desorption ion angular distribution, winkelaufgelöste Ionenintensitätsverteilung durch Elektron stimulierte Desorption
EtO	Ethylenoxid
FTIR-RAS	Fourier transformed infrared reflection absorption spectroscopy, Infrarotabsorptionsspektroskopie im Reflexionsmodus mit Fouriertransformation
IR	Infrarot
LEED	Low energy electron diffraction, Beugung niederenergetischer Elektronen
NRA	Nuclear reaction analysis, Quantitative Analyse über chemische Reaktivität
RAIRS	Reflection absorption infrared spectroscopy, Infrarotabsorptionsspektroskopie im Reflexionsmodus
SEXAFS	Surface extended X-ray absorption fine structure, Röntgenabsorptionsfeinstruktur von Oberflächenatomen
SSC	Single scattering cluster, Einfachstreuungstheorie
TDS	Thermische Desorptionsspektroskopie

TS-MQNE	Taylor series m agnetic q uantum n umber e xpansion, Taylor Reihenentwicklung im Raum der Kugelflächenfunktionen
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolettphotoemissionsspektroskopie
XPD	X-ray photoelectron d iffraction, Röntgenphotoelektronenbeugung
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy, Röntgenphotoelektronenspektroskopie

I Einleitung

Ein Festkörper tritt nur durch seine Oberflächen in Wechselwirkung mit anderen Körpern oder Teilchen, wie Atome oder Moleküle. Trotzdem ist die Oberflächenforschung ein relativ junges Teilgebiet der Festkörperphysik. Die Herstellung sehr guter Vakua ist die Voraussetzung, um wohl definierte Oberflächen und deren Wechselwirkung mit adsorbierten Atomen und Molekülen zu untersuchen. Diese Wechselwirkung beeinflusst und verändert die chemischen, geometrischen und elektronischen Eigenschaften einer Oberfläche. Metalle korrodieren durch den Einfluß von Molekülen auf ihre Oberfläche. Katalysatoren beschleunigen chemische Reaktionen gegenüber der Gasphase über die Adsorption der Reaktionspartner auf ihrer Oberfläche. Gerade diese Oberflächenchemie hängt im besonderen Maße von der Orientierung und der Struktur der adsorbierten Moleküle und Atome ab. Die Kenntnis der Adsorbatanordnung und der Adsorbatstruktur ist also von großer Wichtigkeit zum Verständnis der physikalischen und chemischen Vorgänge auf Oberflächen.

XPD (X-ray photoelectron diffraction, Röntgenphotoelektronenbeugung) ist eine Untersuchungsmethode zur Bestimmung der Struktur und Ausrichtung von Festkörperoberflächen sowie von adsorbierten Molekülen und Atomen [Fad 90], [Bon 93]. Informationsträger sind Photoelektronen, die durch die Anregung mit Röntgenstrahlung entstanden sind. Die Information wird durch die Intensitätsverteilung der Photoelektronen über ihrem kinetischen Impuls $\vec{k}$ getragen: $I(\vec{k})$. Experimentelle Voraussetzung ist also die Erzeugung von Photoelektronen und ihr Nachweis nach kinetischer Energie und Richtung. Aufgrund der unterschiedlichen Energie der Photoelektronen ist die Methode nicht nur elementspezifisch, es können auch Photoelektronen aus gleichen Elementen in verschiedenen chemischen Umgebungen als Informationsträger dienen. Bei der Untersuchung von Adsorbaten (Moleküle oder Atome) erstreckt sich die Information auf die Orientierung und die Struktur des Adsorbats relativ zum Substrat sowie auf Bindungslängen und den Bindungsplatz.

Der kinetische Impuls $\vec{k}$ eines Photoelektrons läßt sich nach Betrag und Richtung unterscheiden. Somit unterteilt man XPD entsprechend der Variation von $\vec{k}$ in zwei Varianten, die energieaufgelöste und die richtungsaufgelöste Methode. Ändert man $\vec{k}$ dem Betrage nach, so muß man die kinetische Energie des Photoelektrons ändern, das geht nur mit einer kontinuierlich durchstimmbaren Anregungsstrahlung. $I(k)$ enthält Informationen aus dem reziproken Ortsraum. Über eine Fouriertransformation sind mit dieser Methode also Bindungslängen und -plätze bestimmbar. Verändert man aber die Detektionsrichtung des Photoelektrons, also $\hat{k}$, so betreibt man die richtungsaufgelöste Variante von XPD. Aus der Intensitätsverteilung $I(\vec{k})$ wird $I(\theta)$ oder $I(\varphi)$, wenn θ der Polarwinkel und φ der Azimutwinkel in einem Polarko-

ordinatensystem sind. Bei dieser Methode sind Richtungsinformationen des direkten Ortsraums zugänglich: Bindungsrichtungen innerhalb des Moleküls, Molekülgeometrie und die relative Anordnung der Moleküle zueinander in der Adsorbatschicht.

Erste richtungsaufgelöste XPD Untersuchungen an Adsorbatsystemen wurden von Kono et al. [Kon 80] an O / Cu(100) und Petersson et al. [Pet 79] an CO / Ni(100) durchgeführt. Aufgrund des hohen Wirkungsquerschnitts der Streuung in Vorwärtsrichtung von Elektronen einer kinetischen Energie größer als $\sim 400\text{eV}$ an Atomen, lassen sich Richtung nächster Nachbarn [Kon 80] oder die Ausrichtung von Molekülachsen [Pet 79] vermessen. Durch Schwingungen des Streuers induzierte Veränderungen in den Intensitätsverteilungen wurden erstmals von Orders et al. [Ord 82] am System CO / Ni(100) beobachtet. Sie fanden auch erste Anzeichen dafür, daß das Photoelektron nicht nur innerhalb des Moleküls gestreut werden kann, sondern auch an den Atomen benachbarter Moleküle Streuungen möglich sind. Durch den Vergleich von simulierten und gemessenen Intensitätsverteilungen konnten Saiki et al. Aussagen über die Adsorptionsgeometrie von CO / Fe(001) machen [Sai 89].

Ziel dieser Arbeit war es, das Verständnis von Photoelektronenbeugung an verschiedenen Adsorbaten weiter zu vertiefen. Das Adsorbatsystem CO / Ni(110) galt als Modellbeispiel, weil die beiden auftretenden Konfigurationen, der senkrecht und der gekippt adsorbierte Zustand, schon von Wesner et al. [Wes 88a], [Wes 88b], [Wes 89] mit XPD untersucht worden waren. Im Gegensatz zu diesen Messungen konnte durch eine Erweiterung des polaren Meßbereichs intermolekulare Streuprozesse detektiert werden. Der Vergleich mit simulierten Intensitätsverteilungen liefert noch weitere Informationen über das Adsorbatsystem. Dabei stellt sich heraus, daß Simulationen nach einer Einfachstreutheorie [Fad 84], [Fad 90] nicht alle Streuvorgänge richtig beschreiben können. Insbesondere wird Streuung in Richtungen gleicher Atomanordnung nur richtig in Simulationen mittels einer Vielfachstreutheorie wiedergegeben [Fri 89]. Das Beispiel des senkrecht adsorbierten CO zeigt auch, daß eine einfache theoretische Näherung der thermisch induzierten Bewegung eines Streuers die gemessenen Verteilungen nicht beschreiben kann. Erst eine vollständige quantenmechanische Behandlung der relativen Bewegung des Streuers liefert simulierte Intensitätsverteilungen, die mit den gemessenen Verteilungen gut übereinstimmen und erstmals eine Bestimmung der Schwingungsamplitude durch XPD ermöglichen [Fri 93].

Eine mögliche Ausbildung einer geordneten Wasserschicht auf der Ni(110) Oberfläche könnte mit XPD überprüft werden. Bei diesem Adsorbatsystem sind nur intermolekulare Streuwege denkbar, da eine Elektronenstreuung am Wasserstoffatom vernachlässigbar klein ist. Die Streuung des Photoelektrons an benachbarten Sauerstoffatomen sollte ähnlich der intermolekularen Streuung beim Adsorbatsystem CO / Ni(110) sein. Modulationen in den jeweiligen Intensitätsverteilungen sollten vergleichbar sein.

Schließlich sind Ethylenoxid und Acetat Beispiele für komplexere Moleküle. Durch ihren Aufbau aus drei bzw. vier Atomen* bieten sie die Möglichkeit einer Vielzahl von intramolekularen Streuwegen. Das Beispiel Ethylenoxid / Ni(110) zeigt, daß die Geometrie und die Ausrichtung des Moleküls über die Detektion der intramolekularen Vorwärtsstreurichtungen vollständig bestimmt werden kann. Für Acetat / Ni(110) kann nicht nur die Adsorptionsgeometrie angegeben werden, sondern durch die Vermessung von erstmals beobachteten Beugungsordnungen kann eine Bindungslänge im Molekül bestimmt werden. Da über die Richtung der intramolekularen Vorwärtsstreumaxima die Geometrie des Moleküls ermittelt werden kann, ist es möglich, die Struktur von Acetat / Ni(110) vollständig anzugeben.

* Die Wasserstoffatome werden nicht mitgezählt, weil sie weder als Streuer noch als Emitter in Betracht kommen.

II Theorie

In diesem Kapitel soll eine kleine Einführung in die theoretische Beschreibung der Photoelektronenbeugung gegeben werden. Die Theorie ist die Grundlage zur Simulation von Intensitätsverteilungen, um die Möglichkeiten von XPD bei der Untersuchung spezieller Adsorbatsysteme abzuschätzen. Sie erlauben durch den Vergleich mit experimentellen Daten eine Verbesserung der zugrunde liegenden Modellvorstellungen des Adsorbatsystems.

Die Beschreibung der Photoelektronenbeugung läßt sich in drei Schritte gliedern: die Entstehung des Photoelektrons, die Ausbreitung der Elektronenwelle durch die Materie mitsamt den daraus resultierenden Beugungserscheinungen und der Übertritt ins Vakuum mit Nachweis im Detektor. Ein einfaches Bild beschreibt das durch das Photon entstandene Elektron als Kugelwelle. Diese Welle Ψ_0 unterliegt elastischen und inelastischen Streuungen auf dem Weg durch die Materie. Die inelastischen Streuungen führen zu einer Dämpfung der Intensität, da die gestreuten Elektronen nicht mehr mit der bestimmten Energie detektiert werden. Die elastischen Streuungen lassen neue Kugelwellen Ψ_j an den Streuzentren $\bar{r}_j$ entstehen, die wiederum weitere Streuwellen $\Psi_{j''}$ erzeugen können. Die Intensität am Detektor ist dann das Absolutquadrat der Summe aller Wellenfronten über alle möglichen Streuzentren j ($j' \dots j^n$):

$$I \propto \left| \Psi_0 + \sum_j \Psi_j + \sum_{j''} \Psi_{j''} + \dots \right|^2, \quad (\text{II-1}).$$

Photoelektronenbeugung ist das Interferenzmuster aus der Überlagerung von Primärwelle und allen elastisch gestreuten Wellen. Die Entstehung der Beugungsmuster wird besonders deutlich am einfachsten Beispiel, dem Dimer: ein Emitter und ein Streuer. Abbildung II-1 zeigt im unteren Teil eine solche Anordnung. Die Primärwelle entsteht am Emitter E und überlagert sich mit der Streuwelle von Streuer S. Die Überlagerung der Wellenfronten führt zum Interferenzmuster, das im Detektor registriert wird. Der obere Teil der Abbildung zeigt die für dieses System berechnete Intensitätsverteilung. Eine konstruktive Überlagerung von Wellenfronten führt zu maximaler Intensität in diese Richtung. Entlang der Achse Emitter - Streuer (Vorwärtsrichtung) entsteht immer maximale Intensität*, das Maximum der 0. Ordnung. Durch die Bestimmung dieses Maximums läßt sich die Ausrichtung von Molekülachsen lokalisieren. Weitere Maxima der n-ten Ordnung ergeben sich aufgrund von Beugung. Die relative Lage der Beugungsmaxima hängt von der Phasendifferenz zwischen Primärwelle und

* Vorausgesetzt, die kinetische Energie des Elektrons ist größer als ~300eV.

Streuwelle ab. Die Phase setzt sich aus dem Gangunterschied und dem Phasensprung beim Streuvorgang zusammen.

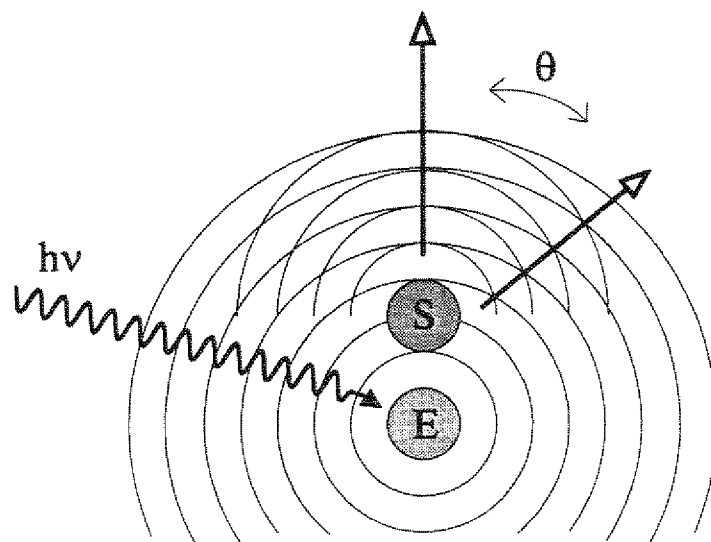
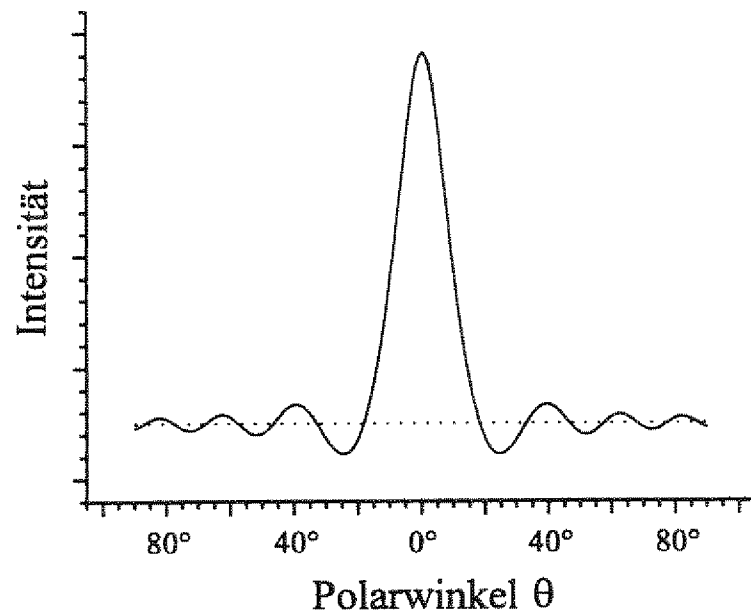


Abbildung II-1: Der untere Teil zeigt die einfache Streuanordnung eines Dimers. Durch ein Photon ($h\nu$) entsteht am Emittor E eine Photoelektronenwelle, die sich mit der am Streuer S entstandenen Kugelwelle überlagert. Maxima entstehen entlang der Verbindungsachse Emittor - Streuer und aufgrund von Beugung. Eine entsprechende Intensitätsverteilung ist im oberen Teil dargestellt. Sie wurde für ein CO Dimer (Abstand $1,15\text{\AA}$) mit einer kinetischen Energie des Photoelektrons von 963eV berechnet.

Dieses einfache Beispiel zeigt die wesentlichen physikalischen Effekte, die zur Entstehung einer charakteristischen Intensitätsverteilung beitragen. Eine detailliertere Theorie bietet die Möglichkeit zur Simulation der Intensitätsverteilungen. Über den Vergleich zum Experiment können Rückschlüsse auf das zugrunde liegende System, die relative Anordnung von Emitttern und Streuern, gezogen werden. Eine Verfeinerung des theoretischen Ansatzes soll in den folgenden Abschnitten aufgezeigt werden.

Erzeugung des Photoelektrons

Zur Erzeugung von Photoelektronen bedarf es zuerst Photonen einer Energie, die so hoch ist, daß über den Photoeffekt ein Photoelektron mit einer kinetischen Energie größer als $\sim 300\text{eV}$ entsteht. Die Photonen werden im Labor mit Röntgenquellen oder in Synchrotronen erzeugt. Die einfachste Vorstellung einer Anregung von Elektronen mit Photonen geht von einer idealisierten Photoemission aus. Dabei wird das Photoelektron mit einer Energie E_{kin} durch die Photonenenergie $h\nu$ über die Ionisationsenergie E_{Io} angeregt: $h\nu - E_{\text{Io}} = E_{\text{kin}}$. Hier ist die Ionisationsenergie identisch mit der negativen Orbitalenergie des Systems vor dem Photoemissionsprozeß und gibt die Bindungsenergie des Elektrons wieder. Diese einfache Abschätzung ist im allgemeinen jedoch nicht richtig, da sich das System durch die elektromagnetische Anregung nicht im Grundzustand befindet. Durch das Photon mit der Energie $h\nu$ wird das System aus dem Grundzustand in einen höherenergetischen Zustand angeregt: $E_{\text{Gr}} + h\nu = E_{\text{ang}}$. Das angeregte System relaxiert durch Aussenden eines Photoelektrons mit der kinetischen Energie E_{kin} : $E_{\text{ang}} = E'_{\text{ang}} + E_{\text{kin}}$ (E'_{ang} ist die Energie des angeregten, um ein Elektron verminderten Systems). Die Relaxation des angeregten Atoms und des Gitters um das entstandene Loch erfolgt nicht notwendigerweise in den ursprünglichen Grundzustand. Nach dem Koopman'schen Theorem läßt sich jedoch die Bindungsenergie des Elektrons schreiben als: $E_{\text{b}} = E'_{\text{ang}} - E_{\text{Gr}}$, z.B. [Fad 78]. Damit folgt als Energiebilanz des Photoemissionsprozesses: $E_{\text{b}} + h\nu = E_{\text{kin}}$. Nach der Beschreibung im Wellenbild wird ein Elektron in einem gebundenen Eigenzustand Ψ_{Gr} eines Atoms im Kristallverband durch das Licht der Energie $h\nu$ in einen quasifreien Zustand höherer Energie Ψ_0 innerhalb des Kristalls angeregt. Die quantenmechanische Beschreibung durch Fermis Goldene Regel ergibt für die Übergangswahrscheinlichkeit Matrixelemente der folgenden Form:

$$|M_{0,\text{Gr}}|^2 = \left| \langle \Psi_0 | \vec{A} \cdot \vec{p} | \Psi_{\text{Gr}} \rangle \right|^2 \delta(E_{\text{kin}} - E_{\text{b}} - h\nu) \quad (\text{II-2}),$$

wobei $\vec{A}$ das Vektorpotential des elektromagnetischen Feldes, $\vec{p}$ der Impulsoperator des Elektrons ist und die Delta-Funktion die Energiebilanz widerspiegelt. Aus diesem Matrixelement läßt sich der differentielle, energieabhängige Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma_{0,\text{Gr}}}{d\Omega}(E_{\text{kin}}) \propto |M_{0,\text{Gr}}|^2$ zur

Beschreibung der Winkelabhängigkeit der Anregung aus dem Grundzustand Ψ_{Gr} in den quasifreien Zustand Ψ_0 bestimmen [Bru 78]* :

$$\frac{d\sigma_{0,\text{Gr}}}{d\Omega}(E_{\text{kin}}) = \frac{\sigma_{0,\text{Gr}}(E_{\text{kin}})}{4\pi} \left[1 - \frac{1}{2} \beta_{0,\text{Gr}}(E_{\text{kin}}) P_2(\cos \alpha) \right] \quad (\text{II-3}),$$

$\sigma_{0,\text{Gr}}$ ist der totale Wirkungsquerschnitt und $\beta_{0,\text{Gr}}$ der Asymmetrieparameter für die Anregung eines Grundzustandes mit einer festen Photonenenergie. Beide Werte sind in [Gol 81] tabelliert. α ist der Winkel zwischen der Photoneninzidenz und der Ausbreitungsrichtung des Photoelektrons ($\hat{k}$). $\frac{d\sigma_{0,\text{Gr}}}{d\Omega}(E_{\text{kin}})$ ist für verschiedene Übergänge oder Anregungsenergien unterschiedlich.

Ein Vergleich zwischen Photoelektronenintensitätsverteilungen unterschiedlicher kinetischer Energie oder unterschiedlicher Emissionszustände bedarf einer Normierung auf diesen Wirkungsquerschnitt. Nur mit Synchrotronstrahlung ist die Polarisation und die Energie der Strahlung so einstellbar, daß über den Wirkungsquerschnitt die Emissionscharakteristik der Elektronen (z.B. maximale Amplitude in einer bestimmten Richtung) wählbar wird.

Das Photoelektron Ψ_0 läßt sich anhand Gleichung II-2 in seinem quantenmechanischen Zustand noch weiter charakterisieren. Das Matrixelement ist nur für solche Übergänge ungleich Null, die sich in ihren Nebenquantenzahlen (Drehimpulszuständen) l um eine Einheit unterscheiden: $\Delta l = \pm 1$. Somit sind Wellenfunktionen von Photoelektronen aus s-artigen Bindungszuständen immer rein p-artig, dagegen sind die Wellenfunktionen bei einer Anregung aus einem höheren als dem s-Zustand eines Rumpfelektrons immer Mischzustände, deren Besetzungswahrscheinlichkeit durch das Matrixelement** bestimmt werden. D.h., daß z.B. ein Photoelektron aus einem p-artigen Grundzustand eine Wellenfunktion aus s- und d-artigen Anteilen besitzt. Das Modell einer sich ausbreitenden Kugelwelle kann nicht mehr aufrecht gehalten werden, da eine Kugelwelle einem reinen s-artigen Zustand entspricht.

Ausbreitung des Photoelektrons

Die Ausbreitung des Photoelektrons Ψ_0 innerhalb der Materie (kristalline oder amorphe Festkörper, Adsorbatschichten) unterliegt Streuungen an Atomen oder der Brechung an Potentialbarrieren von Grenzschichten. Die größte Potentialbarriere ist die Grenzfläche Probe - Vakuum, in der Größenordnung von $V_0 = 10\text{eV}$. Das Brechungsgesetz für die Richtungsänderung des Polarwinkels beim Übertritt ins Vakuum lautet: $\sin \theta = \sin \theta' \cdot \sqrt{1 + \frac{V_0}{E_{\text{kin}}}}$, dabei ist θ' der

* Gleichung II-3 gilt in dieser Form nur für unpolarisierte Strahlung.

** Bei der Anregung aus einem Bindungszustand mit der Drehimpulsquantenzahl l ist die Wahrscheinlichkeit für den Übergang in den Zustand $l+1$ gleich $\frac{l+3}{2l+3}$ und in den Zustand $l-1$ gleich $\frac{l}{2l+3}$.

Polarwinkel innerhalb der Probe. Dieser Effekt ist klein, er wird jedoch bei sehr großen Polarwinkeln, also Richtungen fast parallel zur Oberfläche relevant. Für eine kinetische Energie in der Größenordnung 950 eV (z.B. O1s und C1s Emission aus den hier vorgestellten Experimenten) beträgt die Winkelvergrößerung $\sim 2,5^\circ$ bei einem internen Winkel von $82,4^\circ$ auf einen registrierten Winkel von 85° . Bei der Interpretation von Intensitätsverteilungen sehr großer Polarwinkel ist dieser Effekt also nicht zu vernachlässigen.

Die Streuungen können elastisch oder inelastisch sein. Eine inelastische Streuung trägt nicht zur Intensitätsverteilung bei, da das Elektron durch diese Streuung aus dem detektierten Energiebereich ausscheidet. Die damit verbundene Reduzierung der Intensität wird statistisch über einen Dämpfungsterm der Form $e^{-\frac{x}{\lambda}}$ beschrieben, wobei x der zurückgelegte Weg und λ eine charakteristische Dämpfungslänge (inelastische mittlere freie Weglänge) ist. λ ist eine material- und energieabhängige Größe. Der Dämpfung unterliegen Primärwelle und alle Streuwellen. Eine solche Beschreibung der inelastischen Streuungen hat allerdings den Nachteil, daß sie eine homogene, isotrope Streuzentrenverteilung voraussetzt, was in einer kristallinen Struktur oder einer geordneten Adsorbatschicht nicht gegeben ist.

Die Information aus den charakteristischen Intensitätsverteilungen wird durch die elastische Streuung der Photoelektronen in der Umgebung ihres Entstehungsorts getragen. Der theoretische Ansatz der Beschreibung von Intensitätsverteilungen kann auf zwei Arten erfolgen. Zum einen der Ansatz, der die Fernordnung innerhalb des Kristalls oder der Adsorbatschicht benutzt und die Streuung der Elektronenwelle an den Netzebenen beschreibt. Es sind die Bragg'sche Streutheorie oder die Kikuchi - Theorie, die eine Weiterentwicklung der Methoden sind, die bei der Beugung von niederenergetischen Elektronen (LEED) entwickelt wurden, z.B. [Gol 80]. Zum anderen die theoretischen Modelle, welche die Nahordnung benutzen und die sukzessive Streuung der Elektronenwelle an den benachbarten Atomen beschreiben. Beide sind Näherungen für den gleichen physikalischen Vorgang, wie von W.L. Schaich [Sch 73] schon theoretisch nachgewiesen und von Trehan et al. [Tre 87] durch Simulationen gezeigt werden konnte.

Die Streutheorien, die auf der Nahordnung basieren, sind zwar mathematisch etwas komplizierter, bieten aber die wesentlich größeren Möglichkeiten in der Gestaltung und Verfeinerung der zugrunde gelegten Streuanordnungen. Grundgerüst bildet die Veränderung einer Kristall- oder Adsorbatanordnung (Cluster), die beliebig erweitert werden kann. Daran schließt sich die Berechnung der Photoelektronenintensität mit unterschiedlich anspruchsvollen Näherungen (Einfach- oder Vielfachstreutheorien) an. Aus der besten Übereinstimmung zwischen experimentell bestimmten und simulierten Intensitätsverteilungen schließt man auf die reale Streugeometrie. Grundlegende Aussagen sind aber schon bei einfachen Streugeometrien ohne Simulation möglich (vgl. Dimer). Wichtigster Bestandteil dieses theoretischen Ansatzes ist die Beschreibung der Streuung eines Elektrons an einem Atom.

Der Streuvorgang

Quantitativ erfolgt die Streuung eines Elektrons mit einer kinetischen Energie größer als $\sim 300\text{eV}$ in Vorwärtsrichtung. Fast die gesamte Wellenamplitude des Photoelektrons wird in Ausbreitungsrichtung fokussiert [Fad 90], [Bon 93]. Beschrieben wird der Streuvorgang durch den atomaren Streufaktor $f(\theta_j)$: $\Psi_j \propto f_j(\theta_j) \cdot \Psi_{\text{Gr}}^*$. Er gibt die räumliche Verteilung der Amplitude nach dem Streuvorgang an. Die komplexe Größe hängt über die l -te Partialwelle (δ_l) von der Energie des Elektrons (k) und dem streuenden Potential ab:

$$f(\theta_j) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (e^{2i\delta_l} - 1) P_l(\cos \theta_j) \quad (\text{II-4}),$$

wobei $P_l(\cos \theta_j)$ das Legendre Polynom der l -ten Ordnung ist. Das Potential des streuenden Atoms wird einfach als Topfmodell (Muffin-Tin) oder anspruchsvoller als Thomas-Fermi-Dirac oder Yukawa Potential beschrieben, z.B. [Fin 70]. In allen Fällen ist das Streuproblem rotationssymmetrisch und nur noch vom Winkel θ_j relativ zur Verbindungsachse Emitter - Streuer abhängig. Je höher die kinetische Energie des Elektrons und je größer die Kernladungszahl des Streuers ist, desto stärker ist die fokussierende Wirkung in Vorwärtsrichtung. Die Welle wird bei der Streuung verzögert. Die resultierende Phase $\xi(\theta_j)$ ist der Imaginärteil des Streufaktors $f(\theta_j)$: $f(\theta_j) = |f(\theta_j)| \cdot e^{i\xi(\theta_j)}$. Hinzu kommt eine Phasenverschiebung aufgrund des Gangunterschieds $\Delta r_j = r_j \cdot (1 - \cos \theta_j)$ zwischen Primär- und Streuwelle: $ikr_j \cdot (1 - \cos \theta_j)$. Die Amplitude der gestreuten Welle läßt sich in der folgenden Form darstellen:

$$\Psi_j = \Psi_{\text{Gr}} \cdot f_j(\theta_j) \cdot e^{ikr_j(1-\cos\theta_j)} \cdot \frac{\bar{r}_j}{r_j^2} \cdot e^{-\frac{r_j}{2\lambda}}$$

Streutheorien und Simulationsalgorithmen

Die Streutheorien gliedern sich in zwei Gruppen: Einfach- und Vielfachstreutheorien. Einfachstreutheorien beschreiben nur einen einmaligen Streuvorgang der Primärwelle an allen möglichen Streuern. Vielfachstreutheorien berücksichtigen auch Streuvorgänge von Streuwellen und sind deshalb wesentlich komplexer. Eine Primärwelle befindet sich in einem definierten Zustand bezüglich ihres Drehimpulses, da deren Zustand über das Matrixelement (Gleichung II-2) bekannt ist. Eine gestreute Welle befindet sich aber durch den Streufaktor (Gleichung II-4) in einem Zustand über alle Drehimpulsquantenzahlen (praktisch wird die

* Bei der Streuung einer Streuwelle gilt entsprechend: $\Psi_{j''} \propto f_{j''}(\theta_{j''}) \cdot \Psi_j$

Summe bei $l = 30$ abgebrochen). Dadurch potenziert sich der Rechenaufwand bei der Berechnung einer Streuung von Streuwellen.

Einfachstreutheorien erfordern diesen Aufwand nicht. Dort werden nur die Amplituden der Primärwelle und aller aus ihr durch einmalige Streuung entstandenen Sekundärwellen addiert. Einfachstreusimulationen sind in dieser Arbeit nach der in [Fad 90] vorgestellten Theorie mit dem entsprechenden Algorithmus (SSC Programm) erstellt worden [Ost 90]. Einfachstreutheorien sind aber nicht in der Lage, komplexere physikalische Zusammenhänge korrekt zu behandeln. Dazu zählen wesentlich die Effekte von Streuung entlang einer äquidistanten Anordnung von Streuzentren, z.B. entlang hochsymmetrischen Richtungen innerhalb eines Kristalls oder intermolekulare Streuung innerhalb einer Adsorbatschicht. Die Streuwelle wird durch wiederholtes Streuen aus der Vorwärtsrichtung defokussiert. Analog zur Optik, wo ein Lichtstrahl beim Durchtritt durch mehrere Fokussierlinsen wieder defokussiert wird. Eine Intensitätserhöhung kann entlang der Verbindungsachse der Streuer nicht mehr festgestellt werden [Xu 89], [Aeb 90].

Vielfachstreusimulationen erfordern einen sehr großen Rechenaufwand [Fri 89]. Die Beschreibung findet im Raum der Drehimpulsquantenzahlen statt, deren Einheitsvektoren durch die Kugelflächenfunktionen gegeben sind. Durch geschicktes Ausnutzen der Eigenschaften der Kugelflächenfunktionen (Auszeichnung in Z-Richtung) kann der Rechenaufwand reduziert werden, indem man die Z - Achse des Koordinatensystems immer wieder in die Propagatorrichtung dreht. So kann die Green Funktion des Systems in einer Reihenentwicklung über die magnetischen Quantenzahlen beschrieben werden. Diese Beschreibung nennt man die TS-MQNE Methode (Taylor Series-Magnetic Quantum Number Expansion) und ist in [Fri 90a] und [Fri 90b] ausführlich beschrieben. In die Matrixelemente des freien Elektronenpropagators geht die Bewertung der Beiträge eines einzelnen Streuvorgangs und die Mittelung über die Polarisation des Lichtes mit ein. Sie werden ohne Näherungen mit Hilfe schneller Rekursionsformeln bestimmt [Fri 90b]. Die natürliche Linienbreite und die Analysatorauflösung (Energie und Richtung) wurden in den Algorithmus mit aufgenommen [Fri 92]. Dieser Algorithmus verlangt nach einem Abbruchkriterium, bei dem eine weitere Verfolgung eines Streuweges ausgeschlossen wird. Es lautete bei den hier vorgestellten Simulationen: Streueignisse, die entweder mehr als vier Ångström oder in einem Winkel größer als zwanzig Grad auseinander liegen. Dieses Kriterium galt nicht für die Entstehung von Sekundärwellen aus der Primärwelle, dabei wurden alle möglichen Streuwege berücksichtigt. Alle Vielfachstreuerechnungen wurden von Herrn Fritzsche in Dresden / London gemacht.

Adsorbierte Atome

Atomare Adsorbate wie z.B. Alkaliatome verteilen sich bei einer kleinen Bedeckung ($\Theta < 1$) über die Oberfläche des Substrats [Bon 89]. Aus atomaren Adsorbaten emittierte Photoelektronen können nur zur Intensitätsverteilung beitragen, wenn sie in Vorwärtsrichtung an Atomen streuen, die sich "oberhalb" des Emitters befinden. Das ist nur möglich, wenn der Adsorptionsplatz tief genug, fast schon innerhalb des Substrats ist [Bul 88]. Vorwärtsstreuung innerhalb des Adsorbats ist, wenn überhaupt, nur parallel zur Oberfläche möglich. Zur Intensität im Halbraum oberhalb der Oberfläche kann aber die Rückstreuung von Elektronen am Substrat beitragen. Es überlagern sich die Primärwelle und die um nahe 180° Grad gestreuten Wellen zum Interferenzmuster der Intensitätsverteilung. Der Streufaktor ist für $\theta = 180^\circ$ sehr klein und wird mit steigender kinetischer Energie der Welle kleiner. Aufgrund dieses kleinen Streufaktors werden schwache Modulationen in den Verteilungen erwartet, im Gegensatz zu der starken Modulation bei Streuung in Vorwärtsrichtung.

Bei der Vorwärtsstreuung $\theta = 0^\circ$ gibt es allerdings keine Phasenverschiebung aufgrund eines Gangunterschieds. In Rückstreugeometrie beträgt die aus dem Gangunterschied resultierende Phasenverschiebung $2kr_j$, die zusätzliche Interferenzen erzeugt und damit die Modulationen der Intensitätsverteilungen verändert (Beugungsmuster). Am Beispiel eines Alkaliatoms soll gezeigt werden, daß dieser Faktor XPD Experimente in der hier vorgestellten Form in Rückstreugeometrie fast unmöglich macht.

Theoretische Abschätzungen

Prinzipiell besitzen Intensitätsverteilungen von adsorbierten Atomen eine Aussagekraft bezüglich der lokalen Streugeometrie und damit über die Anordnung des Emitters gegenüber dem Substrat. Simulierte Intensitätsverteilungen für drei verschiedene Adsorptionsplätze von Cs auf Ni(111) zeigen Unterschiede (Abbildung II-2). Anhand der Modulationen könnte ein Adsorptionsplatz aus einer gemessenen Verteilung bestimmt werden. In die Simulationen eingegangen sind aber neben der Energie der Welle, die sehr einfach zu messen ist, auch noch der Abstand des Emitters zum Substrat. Meistens ist diese Größe nicht genau genug bekannt, damit ein Vergleich zwischen Simulation und Experiment sinnvoll erscheint.

In Vorwärtsrichtung ist die Streuung immer maximal und konstruktiv, da der Streufaktor maximal ist, für die Phasenverschiebung $\xi(0^\circ) \ll \frac{\pi}{2}$ gilt und der Gangunterschied Null ist. Im Gegensatz dazu ist in Rückstreurichtung die Amplitude der Streuung sehr viel kleiner und die Phasenverschiebung setzt sich aus einem Anteil bedingt durch die Streuung $\xi(180^\circ) > \pi$ und einem Anteil durch den Gangunterschied von $2kr_j$ zusammen.

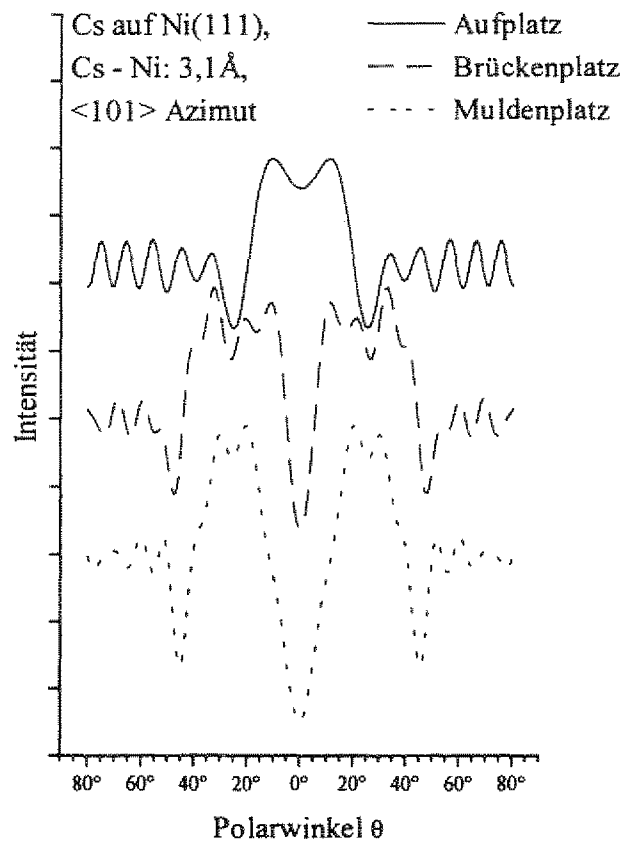


Abbildung II-2: Simulierte Intensitätsverteilung für verschiedene Adsorptionsplätze des Systems Cs / Ni(111). Zugrunde liegt ein Ni - Cs Abstand von 3,1 Å, die kinetische Energie der Cs 3d Photoelektronen beträgt 511 eV.

Betrachtet man ein System aus einem Emmitter und einem Streuer in senkrechter Anordnung, wie in Abbildung II-3 dargestellt, so lässt sich die Intensität am Detektor für dieses System als eine Überlagerung der primären Welle Ψ_E des Emitters und der gestreuten Welle Ψ_S schreiben (hier soll nur Einfachstreuung berücksichtigt werden): $I \propto |\Psi_E + \Psi_S|^2$.

Die gestreute Welle ist über den Streufaktor $f(\theta_j, E) = |f(\theta_j, E)| \cdot e^{i\xi(\theta_j, E)}$ mit der primären Welle verknüpft: $\Psi_S = \frac{|f(180^\circ, E)|}{r} \cdot e^{i(2kr + \xi(180^\circ, E))} \cdot \Psi_E$.

Die Intensität lässt sich damit als einen Ausdruck schreiben, dessen Amplitude mit dem Cosinus der Phasenverschiebung moduliert wird:

$$I \propto \Psi_E \left[1 + \left(\frac{|f(180^\circ, E)|}{r} \right)^2 + 2 \cdot \frac{|f(180^\circ, E)|}{r} \cdot \cos(2kr + \xi(180^\circ, E)) \right] \quad (\text{II-5}).$$

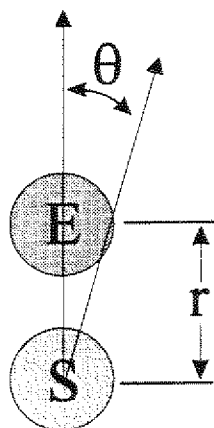


Abbildung II-3: Anordnung von Emittor E und Streuer S in Rückstreugeometrie ($\theta_j=180^\circ$).

Die Wellenlänge dieser Modulation wird durch das Argument des Cosinus festgelegt: $2kr + \xi(180^\circ, E) = 2\pi n$. $\xi(180^\circ, E)$ verändert sich innerhalb einer Wellenlänge nur sehr schwach, also wird diese durch $2kr = 2\pi n$ bestimmt, bleibt aber energieabhängig. Die Wellenlänge zwischen zwei konstruktiven Interferenzen nimmt mit steigender Energie linear zu. Die Streuamplitude in Rückstreuung nimmt allerdings mit steigender Energie ab. Berechnet man Gleichung II-5 und trägt I über E bei festem r auf, so wird dieser Sachverhalt deutlich (Abbildung II-4). Bei niedrigen Energien ist die Wellenlänge konstruktiver Interferenzen klein und die Amplitude groß, bei hohen Energien ist die Rückstreuamplitude klein aber die Wellenlänge groß.

Die Abbildung zeigt die Rückstreuinterferenzkurve für das oben erwähnte Beispiel von Cs auf Ni. Bei einer festen Energie (z.B. 511 eV) gibt es bei einem Abstand von $3\text{\AA}$ konstruktive Interferenz in Rückstreurichtung. Eine richtungsaufgelöste XPD Messung wäre erfolgreich, weil eine deutliche Modulation aufgrund dieser großen Streuamplitude in Rückstreugeometrie erwartet wird. Eine gemessene Intensitätsverteilung kann dann mit einer für verschiedene Adsorptionsgeometrien simulierten verglichen und der Adsorptionsplatz bestimmt werden. Liegt aber der Cs-Ni Abstand nicht bei $3\text{\AA}$, sondern ist um nur $0,1\text{\AA}$ kleiner, so ist die Rückstreuamplitude verschwindend klein. Eine destruktive Interferenzbedingung ist erfüllt. Es gibt keine Intensitätserhöhung und nur sehr schwache Modulationen. Eine Aussage über die Adsorptionsgeometrie ist unmöglich. Die Position der Maxima und die Wellenlänge der Modulation der berechneten Spektren $I(E)$ sind sehr empfindlich auf die Variation von r. Diese Spektren werden bei der energieaufgelösten Variante von XPD vermessen. Sie ermöglichen eine genaue Bestimmung des Abstands zwischen Emittor und Streuer.

Wie kritisch diese konstruktive Interferenzbedingung in Rückstreugeometrie vom Abstand und der kinetischen Energie der Photoelektronenwelle abhängt, zeigt sich deutlicher, wenn

man die konstruktive Interferenzbedingung $2kr + \xi(180^\circ, E) = 2\pi n$ mit $k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}$ umformt und als Kurvenschar $I(r)$ für verschiedene n aufträgt. Diese Kurven repräsentieren Linien konstruktiver Interferenz der Ordnung n . Eine solche Kurvenschar ist in Abbildung II-5 zu sehen.

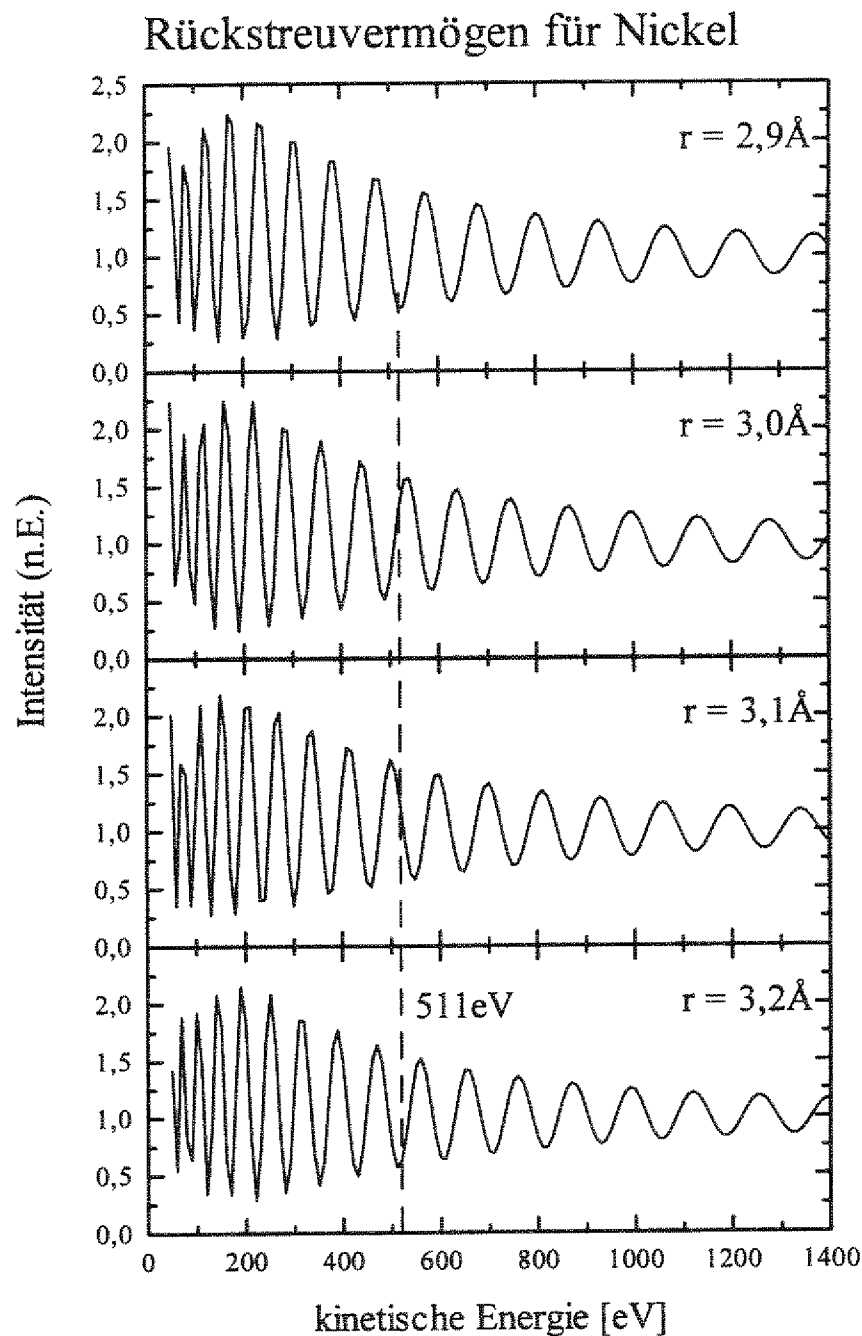


Abbildung II-4: Berechnete $I(E)$ Kurven für Ni in verschiedenen Abständen r zum Emitter.

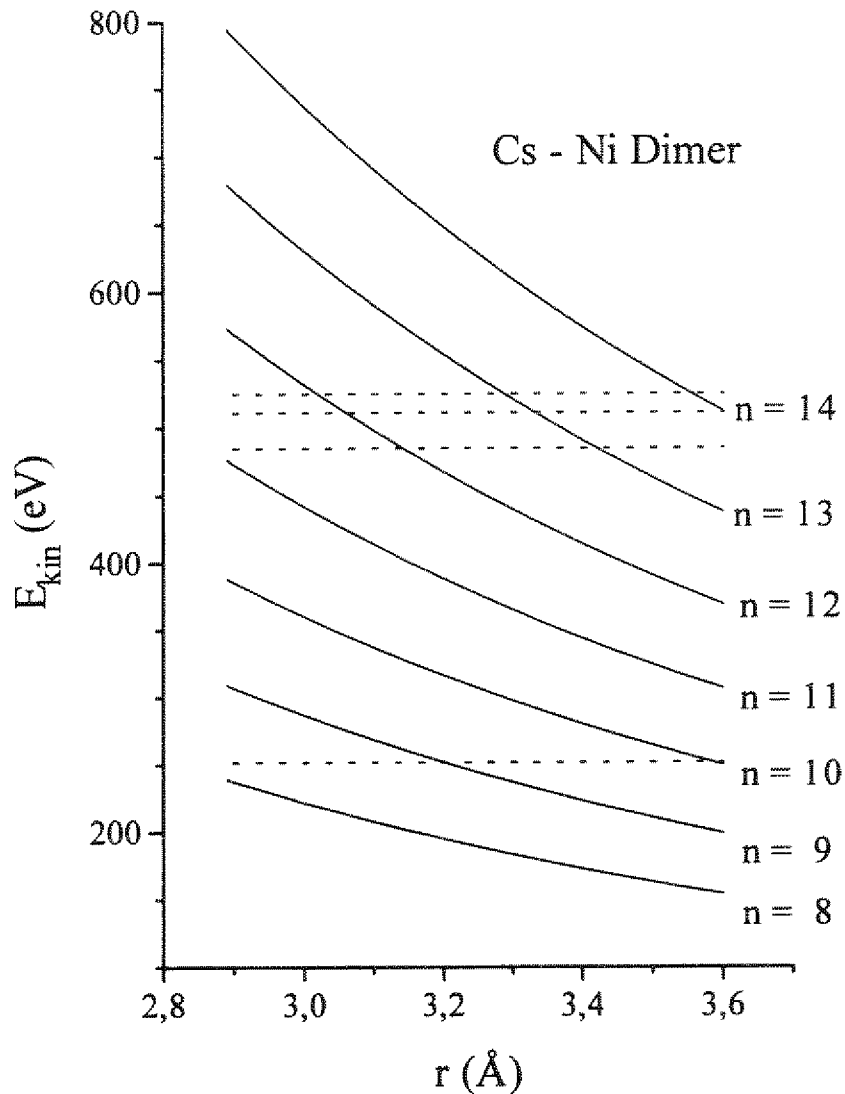


Abbildung II-5: Berechnete $E(r)$ Kurven konstruktiver Interferenzen der Ordnung n für Cs auf Ni. Die Konstanten geben die kinetischen Energien möglicher Photoelektronen des Cs an.

Hat man nur eine konstante Photonenenergie zur Verfügung, so ist die kinetische Energie der Welle festgelegt und die konstruktive Interferenz ist für nur wenige Abstände r erfüllt. Für das Beispiel Cs / Ni(111) gibt es Photoelektronenübergänge mit kinetischen Energien zwischen 255 eV und 511 eV. Es ist schon Zufall, wenn man starke Modulationen in einer Intensitätsverteilung detektieren würde und damit genau eine konstruktive Interferenz der Ordnung $n = 9$ bis $n = 14$ erfüllt sein sollte. Dann könnte man aber immer noch keine Aussage über den Abstand zwischen Emittor und Streuer machen, denn die Ordnung der Interferenz ist nicht be-

kannt und damit auch nicht der dazugehörige Abstand r . Umgekehrt zeigt diese Graphik auch, wie genau ein Abstand bekannt sein muß, damit man abschätzen kann, ob eine konstruktive Bedingung erfüllt ist. Erst dann wäre eine richtungsaufgelöste XPD Messung erfolgreich.

Zusammenfassend ist aus den aufgeführten Argumenten ersichtlich, daß eine Intensitätsverteilung eines atomaren Adsorbats nur dann sinnvoll und interpretierbar ist, wenn der Abstand zum Substrat sehr genau bekannt ist. Bei unbekannten Systemen ist die Vermessung der $I(E)$ Spektren zur Bestimmung des Abstands notwendig. Diese energieaufgelöste Variante von XPD bleibt allerdings einem Experiment mit Laborröntgenquellen verschlossen. Zusätzlich könnte man durch eine abstimmbare Photonenquelle die kinetische Energie des Photoelektrons so wählen, daß maximale Intensität erreicht wird ($I(E)$ maximal). Diese Schwierigkeiten hat man bei der Untersuchung der Vorwärtsstreuung nicht, weil die Streuwelle immer in fast konstruktiver Interferenzbedingung mit der primären Welle liegt und somit bei jeder kinetischen Energie entlang der Streuachse ein Intensitätsmaximum in einer Verteilung hervorruft. Diese Eigenschaft der Elektronenstreuung an Atomen wird dazu benutzt, die Lage von Streuachsen innerhalb einer Molekülschicht zu bestimmen, wie die hier vorgestellten Beispiele zeigen werden.

III Experiment

Zur Vermessung der Photoelektronenintensitätsverteilung einer Probe benötigt man eine Photonenquelle und einen Elektronendetektor unter UHV Bedingungen. Die Elektronen werden unter verschiedenen Richtungen relativ zur Probe detektiert. Dies kann entweder durch Verfahren des Detektors oder durch Verdrehen der Probe erreicht werden. Letzteres wurde in der hier verwendeten Apparatur realisiert. Damit ist der Winkel zwischen Elektronendetektionsrichtung und Photoneninzidenz konstant und bietet so den Vorteil eines Photonenwechselwirkungselements, das unabhängig von der Detektionsrichtung ist.

Die Detektionsrichtung wird durch die beiden Winkel eines Polarkoordinatensystems vollständig beschrieben. Der Ursprung dieses Koordinatensystems befindet sich in der Oberfläche der Probe. Der Polarwinkel beschreibt die relative Lage der Oberflächennormalen zur Detektoröffnung (Raumwinkelement Ω) wie in Abbildung III-1 skizziert. Für den Polarwinkel $\theta = 0^\circ$ sind die Oberflächennormale ($\vec{n}$) und die Nachweisrichtung ($\vec{k}$) parallel. Eine Drehung der Manipulatorachse um θ_0 entspricht dann dem Winkel $|\hat{n} \cdot \vec{k}| = \cos \theta_0$. Der Azimutwinkel (φ) gibt die Richtung in der Oberfläche der Probe wieder. Hier kann die Bezugsrichtung willkürlich festgelegt werden. Es wurde die [001] Richtung der kubisch flächenzentrierten (110) Oberfläche gewählt (vgl. Abbildung III-1). Folglich gelten für den Polar- und Azimutwinkel die Wertebereiche: $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ und $0^\circ \leq \varphi < 360^\circ$. Photoelektronenintensitätsverteilungen können als $I(\theta)$ bei festem Azimutwinkel oder als $I(\varphi)$ bei festem Polarwinkel durch Verdrehen der entsprechenden Achse vermessen werden.

Manipulator und Probenhalter

Die Polarachse und die Azimutachse sind computergesteuert verstellbar, um eine automatisierte Aufnahme der Intensitätsverteilungen zu ermöglichen. Der Manipulator ist auf einem üblichen XY-Tisch mit Z-Hub aufgebaut. Die kopplungsfreie Verstellung der beiden Achsen und die Verkipfung der Probe wird durch eine Schlittenmechanik mittels Drehdurchführungen übertragen [Dav 89]. Für die Polar- und die Azimutachse sind sie schrittmotorisiert (Schrittweite: $0,125^\circ$ in θ und $0,3^\circ$ in φ) und erlauben eine Reproduzierbarkeit von einem Halbschritt. Die Oberfläche der Probe befindet sich genau in der Polardrehachse und die Oberflächennormale ist parallel zur Azimutdrehachse ausgerichtet. Die Probenhalterung ermöglicht eine Probentemperatur in einem Bereich zwischen 100K und 1500K und sollte in der Nähe der Probenoberfläche frei von anderen Bauelementen sein. Damit vermeidet man Fehlinformationen aus Randgebieten, die bei Begasungsexperimenten auch als Adsorptionsgebiet

III Experiment

dienen. Bei großen Polarwinkeln treten die Randgebiete stärker in Erscheinung. Dieser Sachverhalt wird weiter unten verdeutlicht werden.

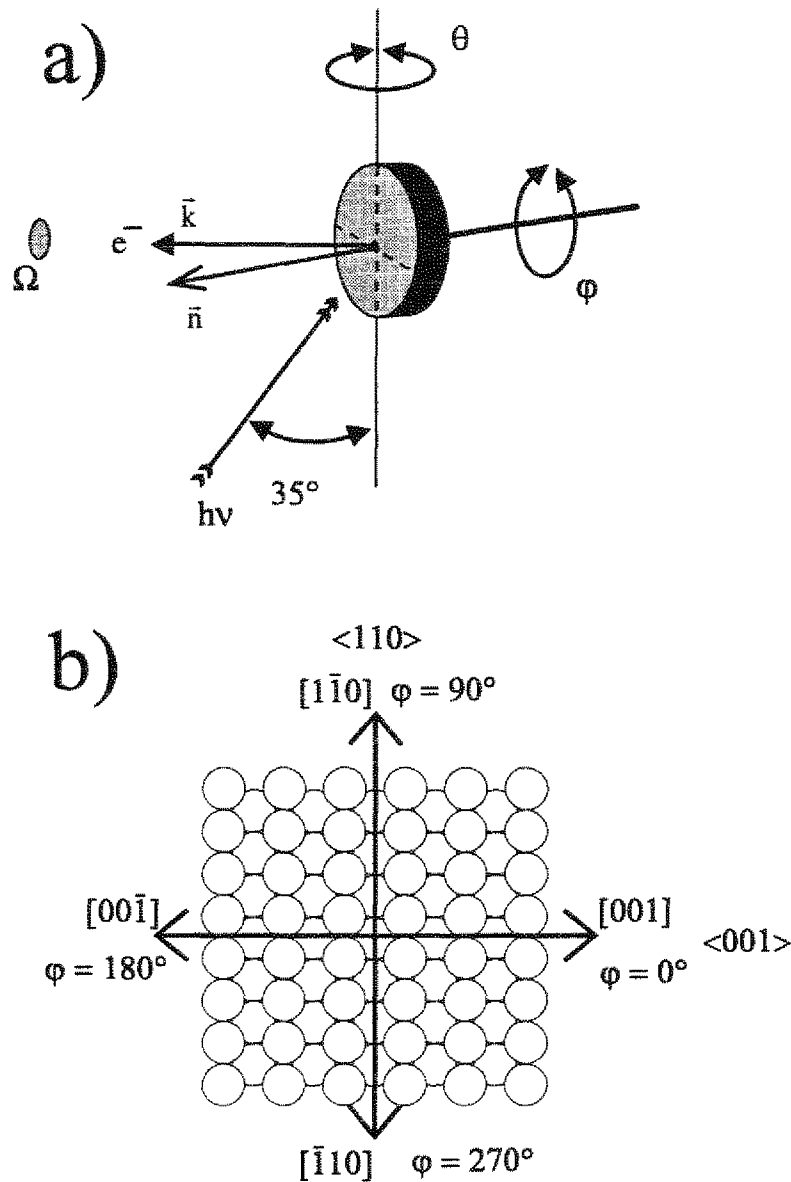
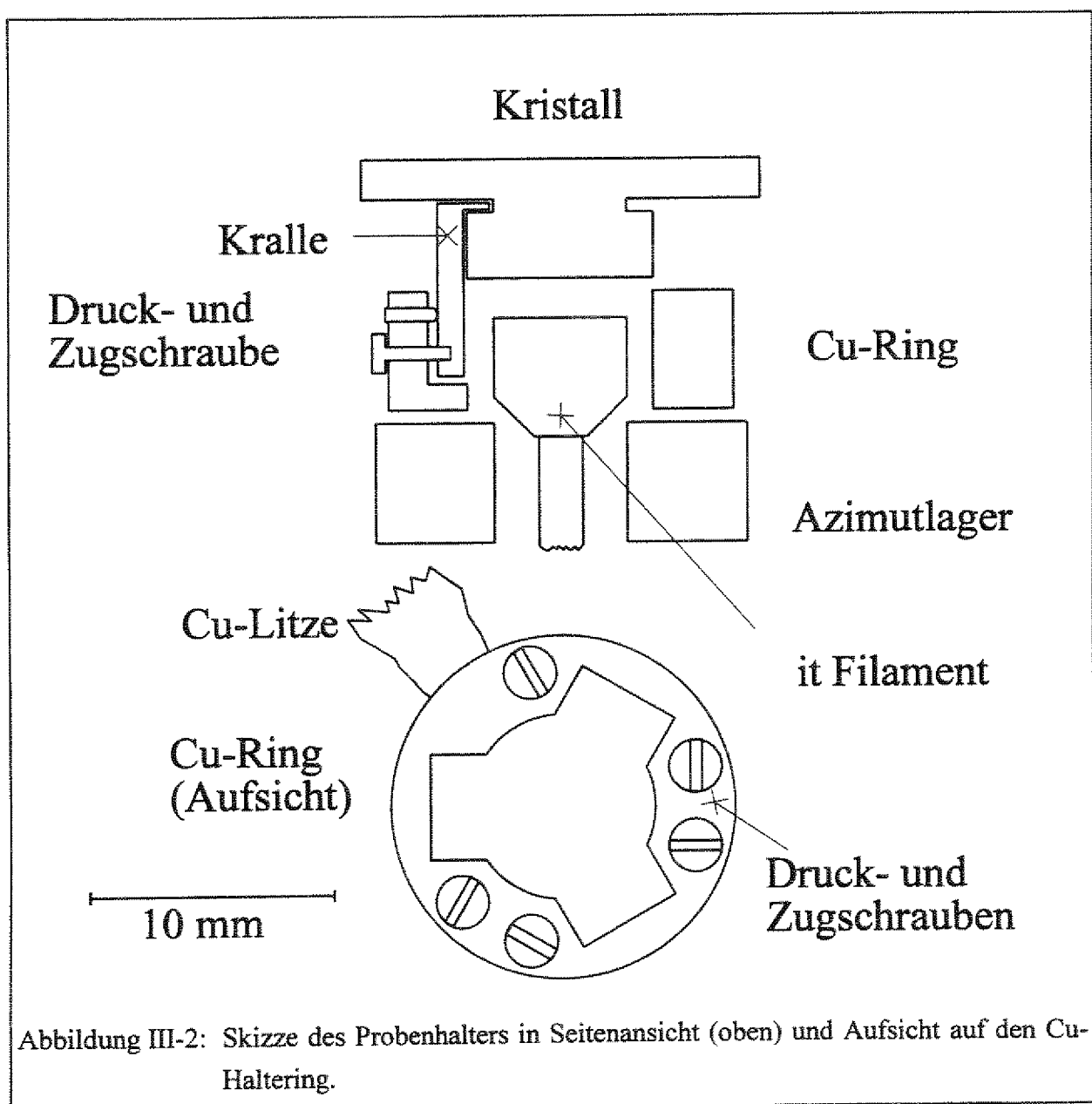


Abbildung III-1: a) Prinzipskizze des XPD Experiments. Die Photonen fallen unter einem Winkel von 35° zur Oberfläche auf die Probe. Die erzeugten Photoelektronen werden in Richtung $\vec{k}$ in der Raumwinkelöffnung Ω des Detektors nachgewiesen. Die Polardrehachse (θ) liegt in der Probenoberfläche, die Azimutaldrehachse (φ) ist zur Oberflächennormale parallel.

b) Der Nullpunkt der Azimutwinkelskala ist frei wählbar. Er wurde für die fcc(110) Oberfläche in der $[001]$ Richtung gewählt.

Die Probenhalterkonstruktion ist in Abbildung III-2 dargestellt. Der Kristall besitzt durch seine außergewöhnliche Form eine möglichst große nutzbare Oberfläche und wird von hinten durch drei Krallen gehalten. Dadurch erreicht man, daß neben der Probe keine weiteren Halteelemente vorhanden sind. Die Haltekrallen können über eine Zug- und eine Druckschraube so justiert werden, daß der Kristallmittelpunkt in der Azimutdrehachse liegt. Somit verhindert man unterschiedlich große Probenhälften, die einen effektiven Intensitätsunterschied zwischen der rechten und der linken Seite bei Polarintensitätsverteilungen zur Folge hätten. Die Krallen sind in einem Kupferring eingelassen, der ebenfalls mit Druck- und Zugschrauben auf dem Azimutlager so einjustiert werden kann, daß die Drehachse mit der Oberflächennormalen übereinstimmt. In den Cu-Ring eingeschweißt ist eine Cu-Litze, welche die Verbindung zu einem Wärmetauscher herstellt.



III Experiment

Der Wärmetauscher befindet sich in der Manipulatorachse oberhalb der Probe. Er kann mit flüssigem Stickstoff (N_{lq}) oder flüssigem Helium (He_{lq}) betrieben werden und ermöglicht eine Probentemperatur von 92K bei Betrieb mit N_{lq} . Der direkte Kontakt mit dem Cu-Ring erlaubt eine schnelle Abkühlung der Probe. Aufwärmen erfolgt über Heizen eines Ta - Filaments in einem Wehnelt Zylinder direkt hinter der Probe durch Strahlungswärme oder mittels Elektronenstoßheizung. Die Probe bleibt in beiden Fällen auf Erdpotential, da Wehneltzylinder und Filament elektrisch isoliert in der Drehachse befestigt sind. Durch den Wehneltzylinder werden die Elektronen zusätzlich auf die Kristallrückseite fokussiert. Sehr schnelles Heizen zu sehr hohen Temperaturen ist somit möglich. Die Temperatur wird mit einem Thermoelement, eingeklemmt zwischen einer Kralle und dem Kristall, als Spannungsdifferenz gegen ein Referenzthermoelement im 273K Normal (Eiswasser) gemessen.

UHV - Komponenten

Neben dem Manipulator mit Probenhalter, dem Spektrometer und der Röntgenquelle gibt es in der Standard UHV Kammer (Basisdruck: 5×10^{-11} mbar) noch eine LEED Optik, ein Quadrupolmassenspektrometer und eine Elektronenkanone. Die Röntgeninzidenz, die Elektronenkanone, die Spektrometerachse und die Manipulatorachse beschreiben eine Ebene. Ein Schnitt durch diese Ebene ist in der Abbildung III-3 als Prinzipskizze wiedergeben.

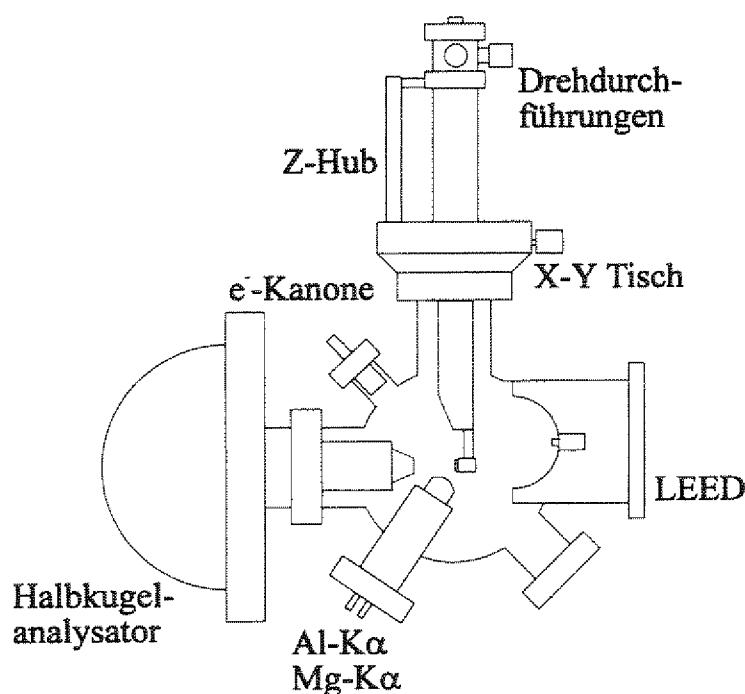


Abbildung III-3: Skizze der Vakuumkammer in der Ebene aufgespannt durch Röntgeninzidenz, Spektrometer- und Manipulatorachse.

Die Röntgenröhre ist mit einer Zwillingsanode ausgerüstet, sie liefert Al-K α (1486,6eV) und Mg-K α (1253,6eV) Strahlung. Das Spektrometer besteht aus einem fokussierendem Linsensystem und einem energiedispersiven Teil aus zwei Halbkugelschalen ($r = 100\text{mm}$). Die Größe des rechteckigen Eintrittsspalts ($d = 4\text{mm}$, $h = 6\text{mm}$) und die transmissionsunabhängige Winkelauflösung des Linsensystems ($\alpha = 2,9^\circ$) liefern eine Energieauflösung zu 1,2eV bei einer Transmissionsenergie von $E_{tr} = 50\text{eV}$ [Pal 92].

Die Begasung kann entweder über ein Eckventil und damit durch Fluten der Kammer oder über eine Kapillare erfolgen. Das Gaseinlaßsystem ist getrennt von der Kammer an eine Turbomolekularpumpe angeschlossen und kann separat gepumpt werden.

Justage

Die Qualität der Photoelektronenintensitätsverteilungen, Symmetrie und Intensität, ist in sehr hohem Maße von der korrekten Justage der Probe im Halter und dessen Ausrichtung relativ zum Spektrometer abhängig. Der erste Schritt wird beim Einbau der Probe ex situ vorgenommen. Die Probe wird im Halter zentriert, dann wird die Oberflächennormale parallel zur Azimutdrehachse ausgerichtet und zuletzt die Oberfläche in die Polardrehachse verschoben. Dies geschieht durch Justierschrauben am Probenhalter. Die korrekte Ausrichtung wird mittels eines Laserlichtreflexes überprüft. In situ wird die Probe unter Verwendung der intensiven Maxima in den Intensitätsverteilungen des Substrats justiert. Intensitätsverteilungen aus Substratmission zeichnen sich durch Intensitätsmaxima entlang kristallographischer Richtungen mit niedrigen Miller Indizes aus, z.B. [Fad 90]. Das intensivste Maximum der Substratmission detektiert man senkrecht zur Oberfläche. Symmetrie und Richtung dieses Maximums werden zur exakten Ausrichtung der Oberflächennormale parallel zur Spektrometerrachse für $\theta = 0^\circ$ ausgenutzt. Die Kalibration und Nullpunktfestlegung der Azimutwinkelskala geschieht über Intensitätsverteilungen bei Polarwinkeln, in denen die Symmetrieebenen der Probe ausgenutzt werden können.

Abbildung III-4 zeigt die Intensitätsverteilungen des Substrats für die drei wichtigsten Azimute. Die Maxima bei den Polarwinkeln $\theta = 30^\circ$ und $\theta = 45^\circ$ entsprechen einer kristallographischen Richtung, die auch in den Azimutalverteilungen der Abbildung III-5 wiedergefunden werden. Anhand dieses Datensatzes ist eine vollständige Winkelkalibration möglich. Auffallend in Abbildung III-5 ist die Asymmetrie des Maximums bei $\phi = 90^\circ$ in der Verteilung für $\theta = 45^\circ$. Sie resultiert aus der nicht hochsymmetrischen Anordnung von Photoneninzidenz, Probe und Spektrometer und ist nicht auf eine schlechte Justage zurückzuführen.

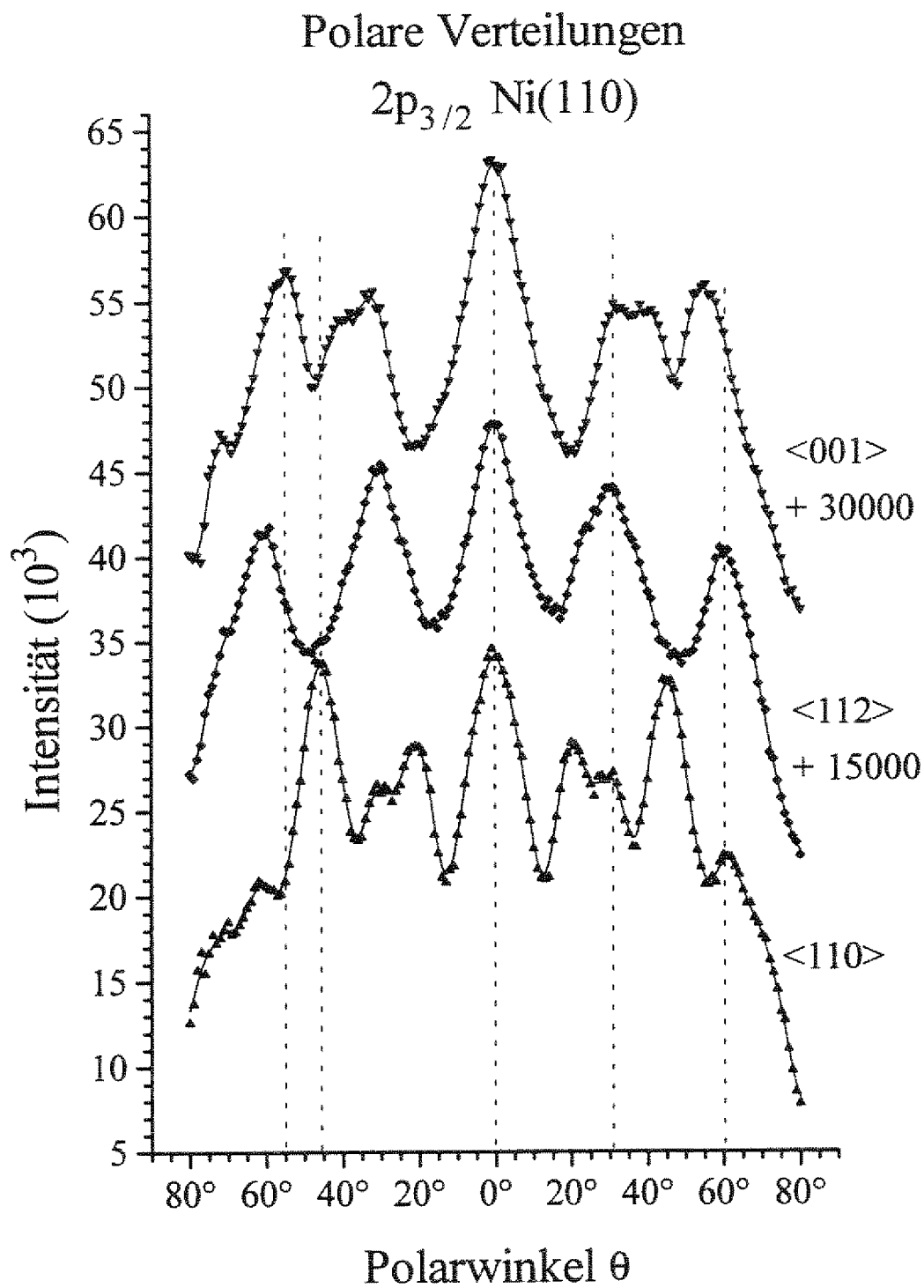


Abbildung III-4: Polare Intensitätsverteilungen der Ni $2p_{3/2}$ Photoelektronen einer kinetischen Energie von $E_{\text{kin}} = 629\text{eV}$ entlang dreier Azimute mit niedrigen Miller Indizes.

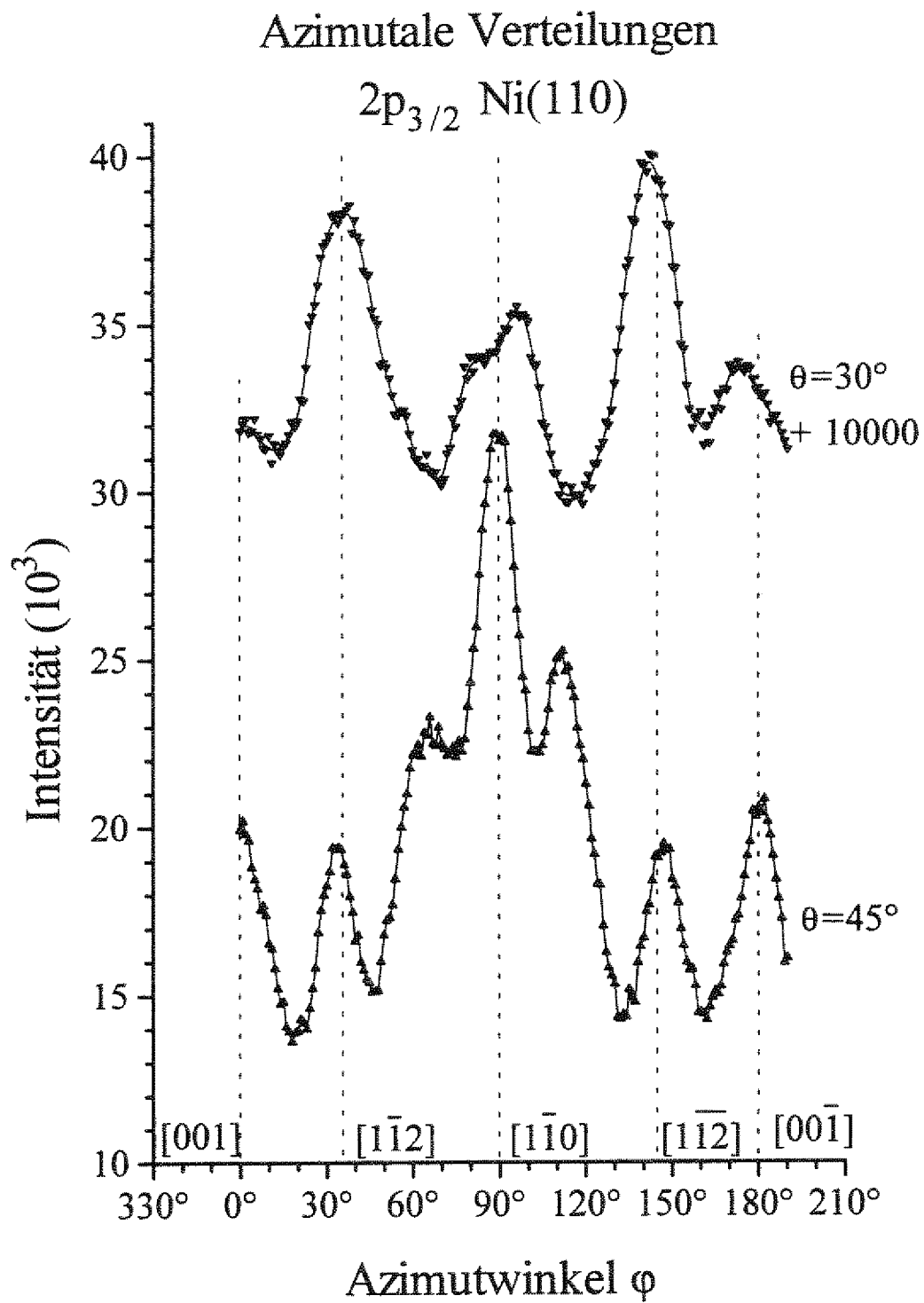
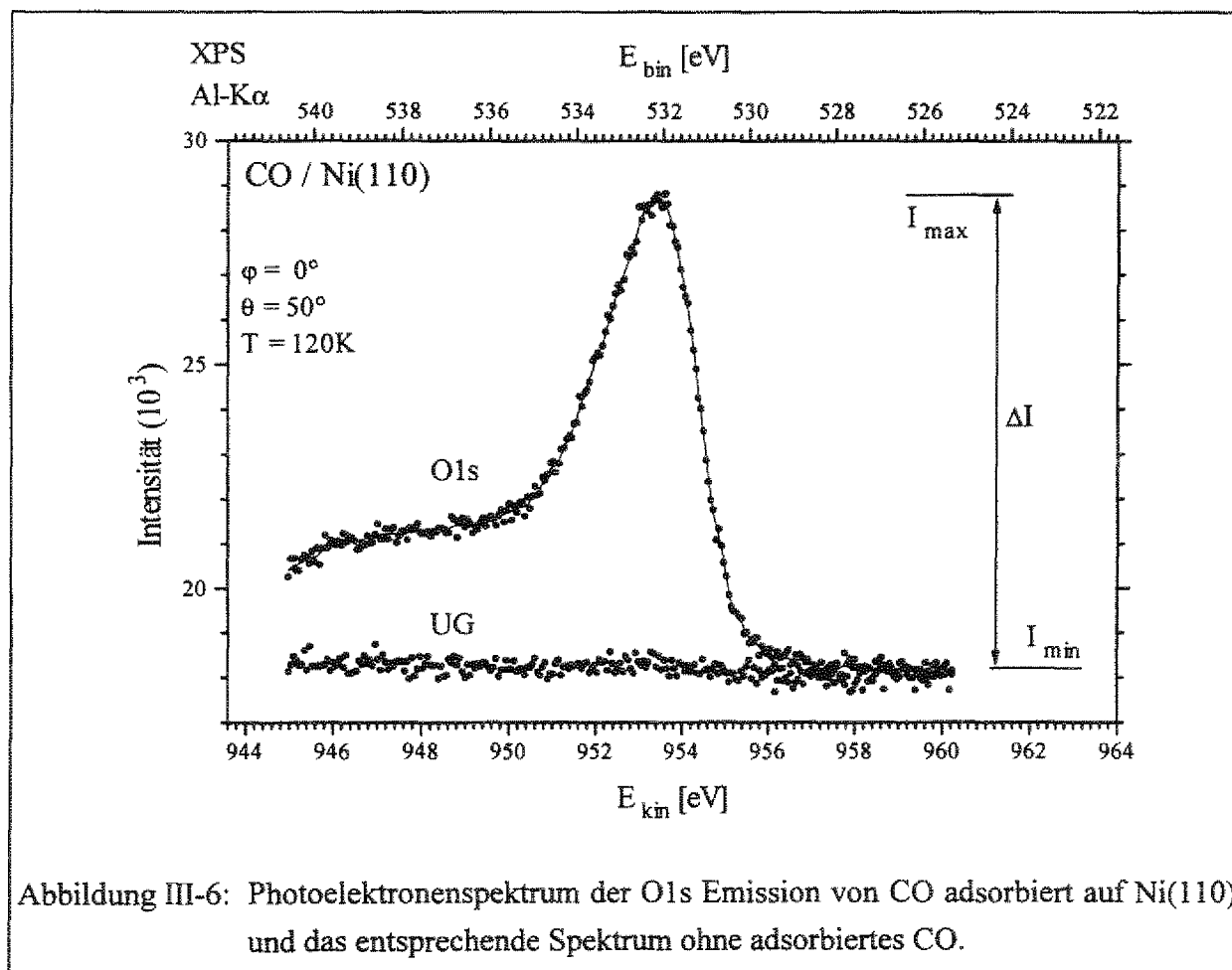


Abbildung III-5: Azimutale Intensitätsverteilungen der Ni 2p_{3/2} Photoelektronen einer kinetischen Energie von $E_{\text{kin}} = 629\text{eV}$ unter zwei verschiedenen Polarwinkeln.

Meßverfahren

Wenn nicht anders angegeben, wurden alle XPD- und XPS-Messungen bei einer Leistung der Röntgenröhre von $P = 300\text{W}$ ($I = 30\text{mA}$, $U = 10\text{kV}$) und einer Transmissionsenergie von $E_{\text{tr}} = 50\text{eV}$ gemacht. Die Photoelektronenintensitätsverteilungen wurden, soweit nicht anders indiziert, mit $\text{Al-K}\alpha$ Strahlung für die $\text{O}1\text{s}$ Emission vermessen, resultierend in einer kinetischen Energie von $E_{\text{kin}} = 952\text{eV}$ bis 954eV . Anregung des $\text{C}1\text{s}$ Übergangs mit $\text{Mg-K}\alpha$ Strahlung liefert eine kinetische Energie des Photoelektrons von $E_{\text{kin}} = 962\text{eV}$ bis 966eV . Dadurch erreicht man, daß die Photoelektronen der beiden Atome fast gleiches Streuverhalten zeigen und relative Intensitätserhöhungen in Verteilungen vergleichbar werden, egal ob sie von einem Kohlenstoff- oder Sauerstoffemitter stammen. Photoelektronenspektren von Adsorbaten wurden bei einem Polarwinkel von $\theta = 50^\circ$ aufgenommen, um die erhöhte Oberflächenempfindlichkeit auszunutzen. Bei XPD-Messungen von Adsorbaten sind lange Meßzeiten aufgrund geringer Zählraten unvermeidlich. Um die Meßzeit so gering wie möglich zu halten, wurde anstatt bei jedem Winkel ein komplettes Spektrum zu vermessen, ein weniger zeitraubendes Verfahren benutzt. Nach Doniach und Sunjic [Don 70] entspricht die Fläche unterhalb des Spektrums der Gesamtintensität des Übergangs. Abbildung III-6 zeigt ein Spektrum



des O1s Übergangs von CO adsorbiert auf Ni(110) und das gleiche Spektrum ohne adsorbiertes CO. Der Untergrund zeigt keine Struktur, die Nettozählrate des Übergangs entspricht der Fläche zwischen beiden Kurven. Diese ist aber proportional zu der Höhe der Zählrate im Maximum, also der Differenz $I_{\max} - I_{\min}$ [Don 70]. Anstatt ein komplettes Spektrum aufzunehmen, reicht also die Bestimmung der Zählraten $I_{\max}$ und $I_{\min}$.

Bei einer Messung der polaren Intensitätsverteilung der Photoelektronen eines Adsorbats, z.B. des O1s Übergangs von CO (Abbildung III-7), sieht die Differenzkurve fast strukturlos

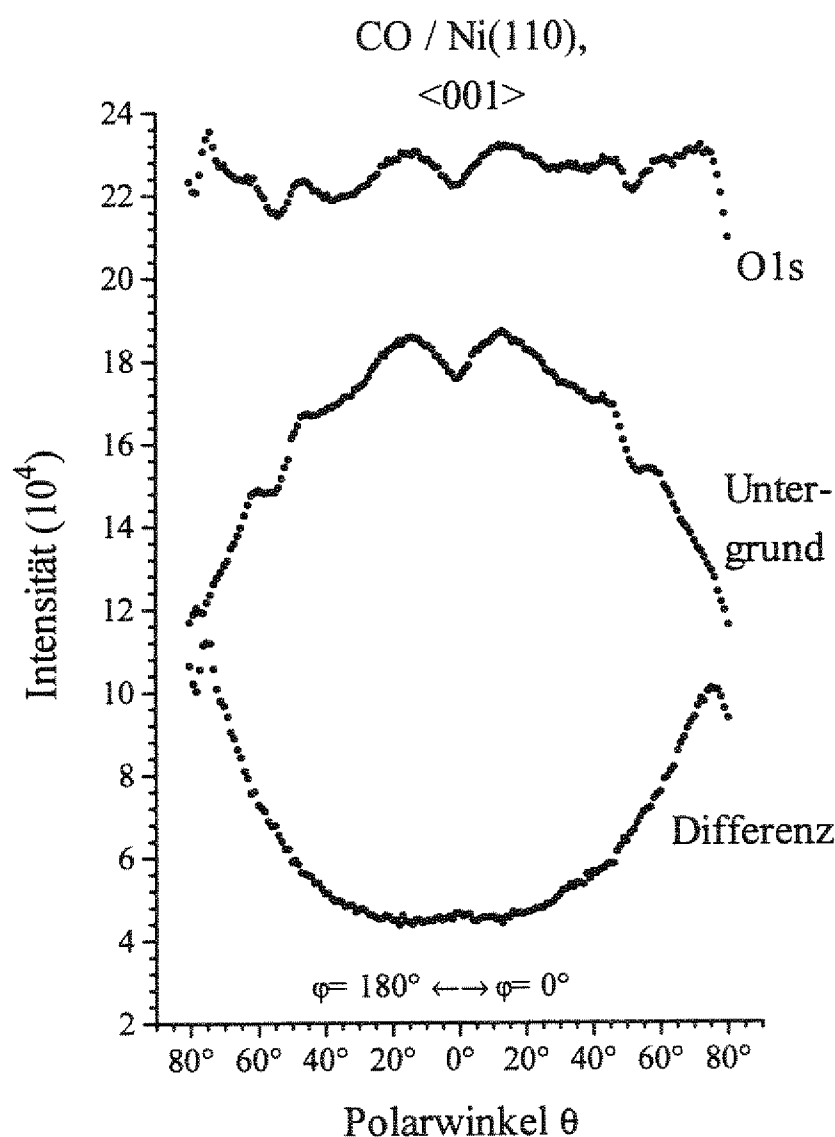


Abbildung III-7: Polare Photoelektronenintensitätsverteilungen des O1s Signals ($I_{\max}$, $E_{\text{kin}} = 954\text{eV}$) von CO / Ni(110) und des Untergrundsignals ($I_{\min}$, $E_{\text{kin}} = 1010\text{eV}$) im <001> Azimut. Die Differenzverteilung entspricht dem Signal $I_{\max} - I_{\min}$.

III Experiment

aus. Die Modulationen der Bruttozählrate ($I_{\max}$) sind auch in der Verteilung für das Untergrundsignal ($I_{\min}$) vorhanden und können somit nicht adsorbatspezifisch sein. Die Intensität des reinen adsorbatspezifischen Signals ist wesentlich kleiner als die des Untergrundsignals. Der Photoelektronenuntergrund sind Elektronen aus höherenergetischen Übergängen, die inelastische Verluste erlitten haben. Die Modulationen werden hier hauptsächlich von inelastisch gestreuten Elektronen hervorgerufen, weil sie im Bruttosignal und im Untergrund vorhanden sind. Im Gegensatz zu den Substratübergängen ist also das adsorbatspezifische Signal durch die inelastischen Elektronen verfälscht. Durch die Differenzbildung wird die Verteilung auf inelastische Elektronen des Untergrunds korrigiert. Die charakteristische Form der Intensitätsverteilung mit steigender Intensität zu größeren Polarwinkeln hin ist bei allen Verteilungen von Adsorbatübergängen zu beobachten. Sie ist typisch für eine polare Adsorbatintensitätsverteilung. Um Informationen aus diesen Verteilungen zu erhalten, muß dieser Effekt korrigiert werden. Die Azimutalverteilungen sind von diesem Effekt nicht betroffen.

Korrekturverfahren

Bei normaler Emission der Photoelektronen ($\theta = 0^\circ$) wird nur ein gewisser Teil der Kristalloberfläche in das Spektrometer abgebildet. Es werden nur solche Elektronen im Spektrometer nachgewiesen, die von einem bestimmten Bereich der Oberfläche stammen (Abbildung III-8, oben). Dieser Fokus ist durch die Spektrometereigenschaften (Winkelakzeptanz) festgelegt und nahezu kreisförmig [Pal 92]. Bei Normalemission liegt der Fokus im Zentrum der Probe. Wird die Probe gedreht, so wird aus dem auf die Oberfläche projizierten Fokus eine Ellipse. Die Ellipse behält in der Richtung parallel zur Drehachse den Wert des Radius bei $\theta = 0^\circ$ als kleine Halbachse bei. Die Länge der großen Halbachse nimmt mit $1/\cos \theta$ zu, bis ein Grenzwinkel θ_{gr} erreicht wird, an dem der Ellipsenrand mit dem Probenrand zusammenfällt.

Ab diesem Grenzwinkel ist die detektierte Fläche keine Ellipse mehr und nicht mehr proportional zu $1/\cos \theta$. Der Bereich, aus dem Photoelektronen registriert werden, wird größer und somit muß die registrierte Intensität zunehmen. Der Fokus hängt für Winkel kleiner als der Grenzwinkel θ_{gr} umgekehrt proportional vom Cosinus des Polarwinkels θ ab:

$$F(\theta) = \frac{F(0^\circ)}{\cos \theta}, \quad \theta \leq \theta_{gr} \quad (\text{III-1}).$$

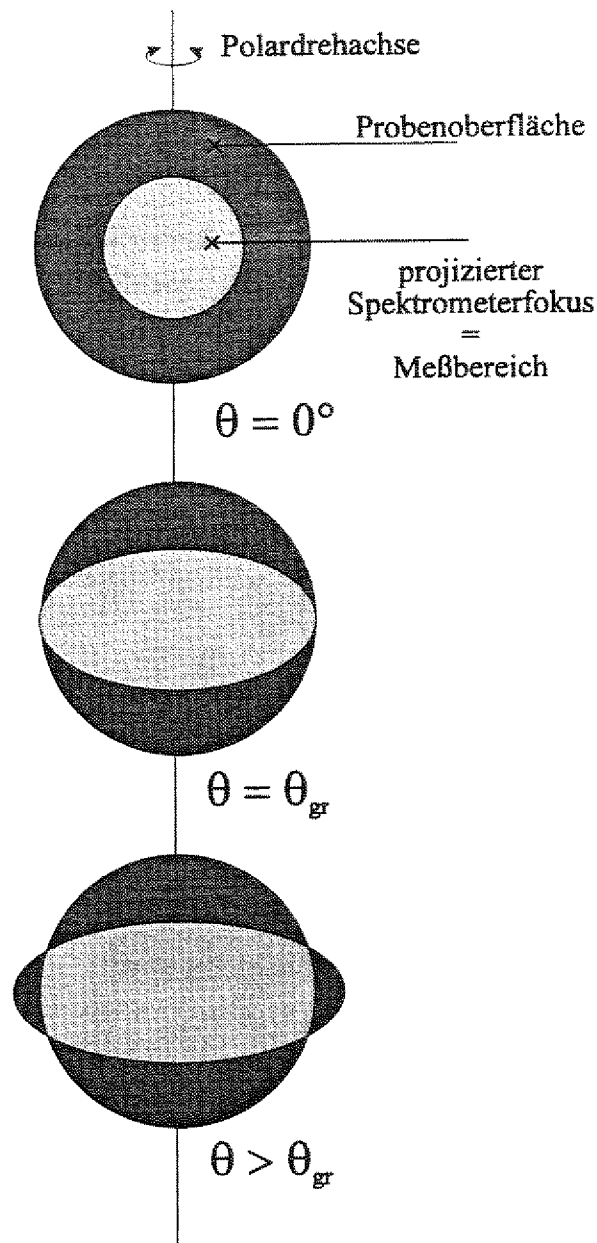


Abbildung III-8: Abhängigkeit der in das Spektrometer abgebildeten Fläche vom Polarwinkel. Für $\theta = 0^\circ$ liegt der Meßbereich im Zentrum der Probe. Beim Grenzwinkel θ_{gr} erreicht der Meßbereich den Probenrand.

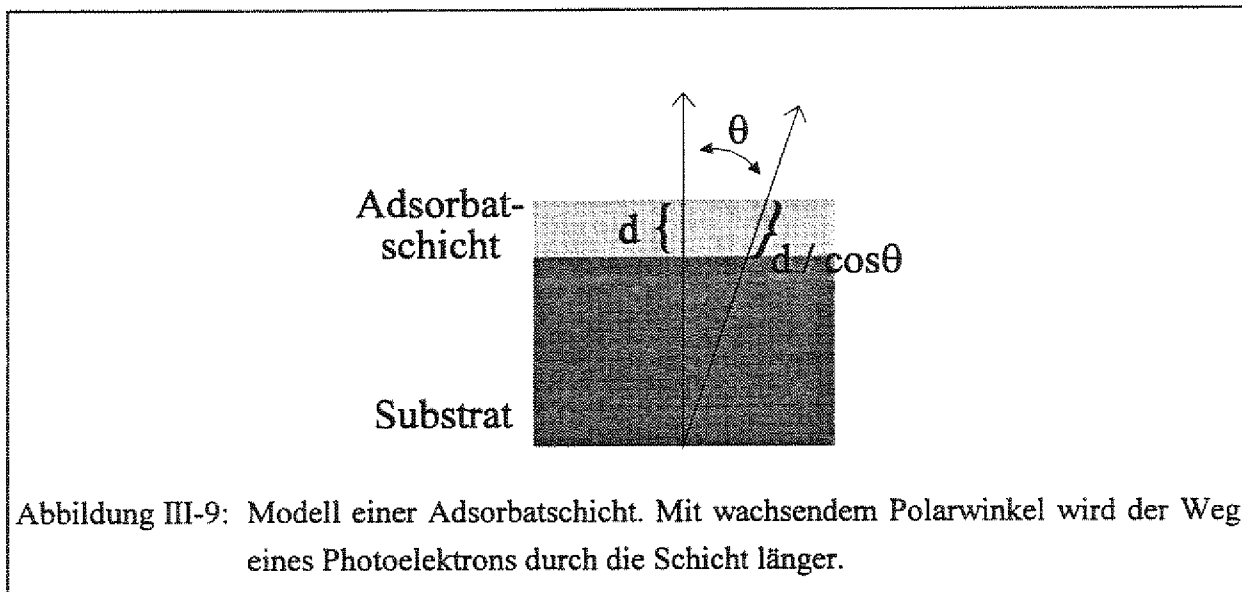
Wird der Polarwinkel größer als der Grenzwinkel θ_{gr} , so ist die abgebildete Fläche nicht mehr durch eine Ellipse begrenzt. Die projizierte Fläche läßt sich als Funktion des Polarwinkels θ und des Grenzwinkels θ_{gr} schreiben* :

* Eine Ableitung dieser Gleichung wird im Anhang gegeben.

III Experiment

$$F(\theta) = F(0^\circ) \cdot \frac{2}{\pi} \cdot \left[\frac{1}{\cos^2 \theta_{gr}} \cdot \arccos \sqrt{\frac{\cos^2 \theta_{gr} - 1}{\cos^2 \theta - 1}} + \frac{1}{\cos \theta} \cdot \arccos \sqrt{\frac{\cos^2 \theta}{\cos^2 \theta_{gr}} - 1} \right], \quad \theta \geq \theta_{gr} \quad (\text{III-2})$$

Diese Funktion beschreibt aber nur annähernd die Intensitätsverteilungen, die für Adsorbate charakteristisch sind. Das Signal aus einer Adsorbatschicht steigt nicht nur mit $1/\cos \theta$ an, sondern fällt auch wieder in den Randbereichen ab. $F(\theta)$ ist jedoch eine monoton ansteigende Funktion. Sie alleine beschreibt den Verlauf bei großen Polarwinkeln nicht mehr. Ein zusätzlicher Effekt muß für den Intensitätsrückgang bei großen Polarwinkeln verantwortlich sein.



Im Gegensatz zum Substrat ist die Adsorbatschicht relativ zur Ausdringtiefe der Photoelektronen endlich. Photoelektronen aus der ganzen Schichtdicke d können registriert werden (Abbildung III-9). Bei senkrechter Emission ist der Weg der Elektronen durch die Schicht gleich d , bei streifender Emission ist der Weg jedoch $d/\cos \theta$. Mit längerem Weg durch die Schicht steigt die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron auf dem Weg zur Oberfläche inelastisch gestreut wird. Die Wahrscheinlichkeit der Dämpfung des Signals innerhalb der Adsorbatschicht nimmt mit dem Polarwinkel zu. Zerlegt man das Adsorbat in infinitesimale Schichten der Dicke dx , so ist die Wahrscheinlichkeit zur Dämpfung der Intensität um den Intensitätsverlust dI_a in dieser Schicht dx beschreibbar durch

$$dI_a(\theta) = I_a^0(\theta) \cdot e^{\frac{-x}{\lambda_a \cos \theta}} dx \quad (\text{III-3}).$$

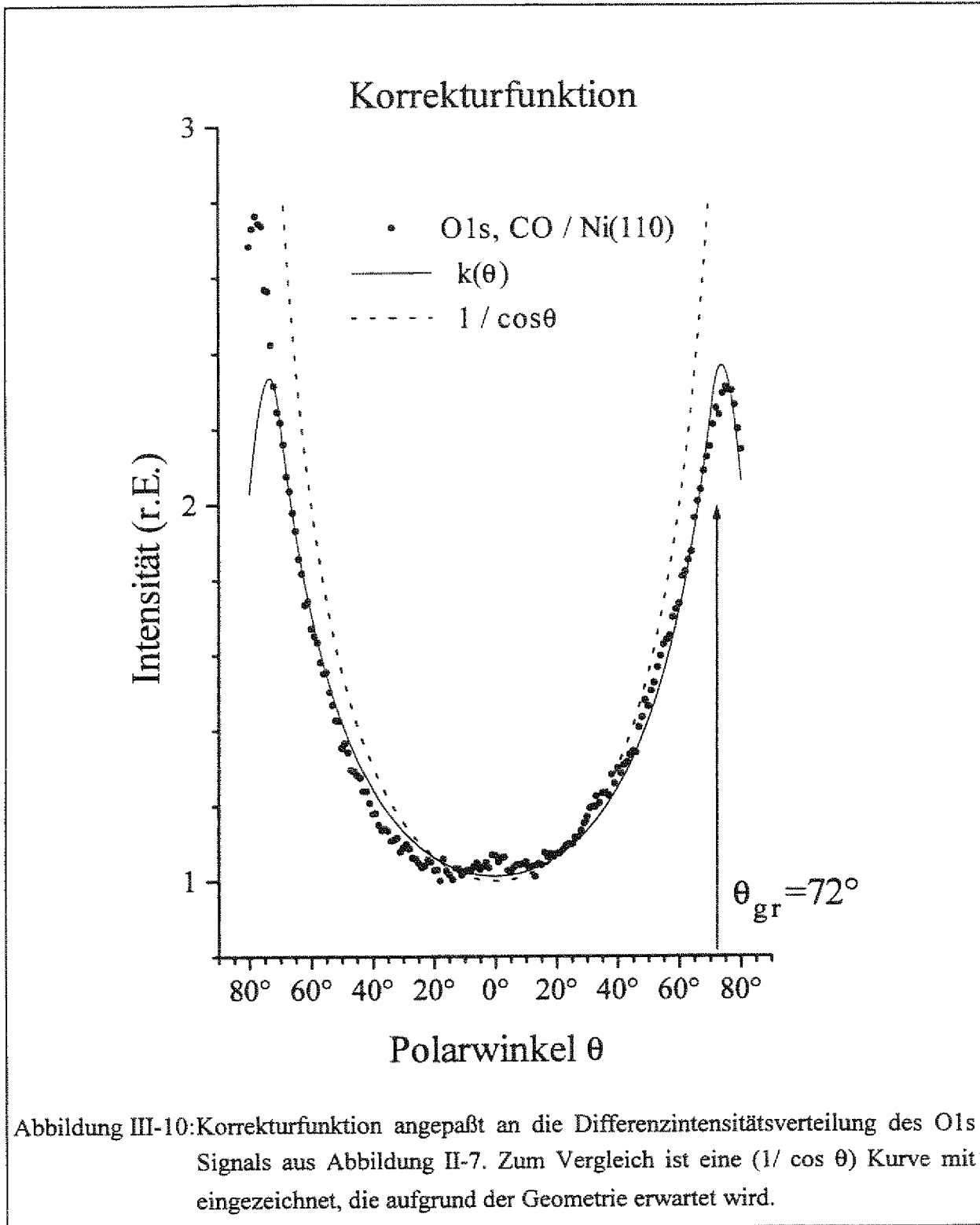
λ_a ist die mittlere inelastische freie Weglänge der Elektronen im Adsorbat und von der kinetischen Energie des Elektrons abhängig und $I_a^0(\theta)$ ist die wirkliche Verteilung der Intensität mit den für die Adsorbatschicht typischen Modulationen. Die Dämpfung in der gesamten Schicht erhält man durch Integration über die Schichtdicke:

$$I_a(\theta) = I_a^0(\theta) \cdot \int_0^d e^{\frac{-x}{\lambda_a \cos \theta}} dx = I_a^0(\theta) \cdot \lambda_a \cdot \cos \theta \cdot \left(1 - e^{\frac{-d}{\lambda_a \cos \theta}} \right) \quad (\text{III-4})$$

$I_a(\theta)$, die Intensitätsverteilung aus der Adsorbatschicht, wird noch durch die Abbildungseigenschaften des Spektrometers nach Gleichung III-1 verändert und als $I(\theta)$ registriert. Die gemessene Intensitätsverteilung $I(\theta)$ ist mit der wirklichen Intensitätsverteilung $I_a^0(\theta)$ über die Funktion $k(\theta)$ verknüpft: $I(\theta) = k(\theta) \cdot I_a^0(\theta)$. Die Korrekturfunktion $k(\theta)$ ergibt sich also aus der Multiplikation von Gleichung III-4 (Selbstdämpfung) und Gleichung III-1 (Geometriefaktor):

$$k(\theta) = F(0^\circ) \cdot \lambda_a \cdot \left(1 - e^{\frac{-d}{\lambda_a \cos \theta}} \right), \quad \theta \leq \theta_{gr} \quad (\text{III-5})$$

Diese Korrekturfunktion ist noch von den unbekannten Größen mittlere inelastische freie Weglänge λ_a und Schichtdicke d abhängig. Da diese Größen bei den Experimenten nicht durch andere Messungen bestimmt werden konnten, wurde $k(\theta)$ angepaßt. Dabei waren d und λ_a die freien Parameter. Eine Anpassung ist einfach für eine Verteilung frei von Modulationen durch Vorwärtstreueffekte: $I_a^0(\theta) \neq f(\theta)$. Damit repräsentiert die gemessene Intensitätsverteilung bis auf einen Proportionalitätsfaktor die Korrekturfunktion: $I(\theta) = k(\theta) \cdot I_a^0$. Diese Voraussetzungen sind für die O1s Emission aus der auf Ni(110) adsorbierten CO Schicht erfüllt, weil Emission aus der obersten Atomlage keiner Vorwärtstreueffekte unterliegt. Die Intensitätsverteilung des O1s ist in Abbildung III-10 dargestellt. Die Anpassung der Korrekturfunktion erfolgt im Bereich kleiner als der Grenzwinkel θ_{gr} . $k(\theta)$ kann dann für Polarwinkel größer als der Grenzwinkel durch die Multiplikation von Gleichung III-2 (Geometriefaktor) mit Gleichung III-4 (Selbstdämpfung) fortgesetzt werden. Die durchgezogene Kurve in Abbildung III-10 zeigt die Korrekturfunktion für den gesamten Polarwinkelbereich. Sie beschreibt den Verlauf der gemessenen Intensitätsverteilung auch über den Grenzwinkel hinaus sehr gut. Dagegen ist eine einfache $1/\cos \theta$ Abhängigkeit für die Empfindlichkeit des Photoelektronensignals aus Adsorbaten, wie vielfach angenommen [Fad 90], eine schlechtere Näherung und verfälscht die Höhe und Position von Intensitätsmodulationen bei großen Polarwinkeln.



Es stellt sich allerdings die Frage, warum Intensitätsverteilungen aus Substratmission scheinbar keiner Korrektur bedürfen. Auch diese Verteilungen unterliegen einer Intensitätszunahme durch die Vergrößerung des Spektrometerfokus mit zunehmendem Polarwinkel (Gleichung III-1). Allerdings ist das Substrat eine Schicht der Dicke unendlich. Die Tiefe aus der noch Photoelektronen registriert werden, ist wesentlich kleiner als die Gesamtdicke der

Probe. Die Dämpfung der Intensität geschieht in der gleichen Weise, wie bei den Adsorbaten. Die Integrationsgrenzen gehen im Fall des Substrats von Null bis Unendlich, $I_s^0(\theta)$ ist die ursprüngliche Modulation aus der Substratmission. Aus Gleichung III-3 wird mit den neuen Grenzen für Substratmission:

$$I_s(\theta) = I_s^0(\theta) \cdot \int_0^{\infty} e^{\frac{-x}{\lambda_s \cos \theta}} dx = -I_s^0(\theta) \cdot \lambda_s \cdot \cos \theta \cdot e^{\frac{-x}{\lambda_s \cos \theta}} \Big|_0^{\infty} = I_s^0(\theta) \cdot \lambda_s \cdot \cos \theta \quad (\text{III-6}).$$

Gleichung III-6 multipliziert mit Gleichung III-1 liefert die Korrekturfunktion für das Substrat, die keine Funktion des Polarwinkels mehr ist (unterhalb des Grenzwinkels):

$$k(\theta) = F(0^\circ) \cdot \lambda_s, \quad \theta \leq \theta_{gr} \quad (\text{III-7}).$$

$k(\theta)$ ist proportional zur mittleren freien Weglänge der Photoelektronen im Substrat und der Fokusgröße bei $\theta = 0^\circ$. Eine Korrektur der Verteilungen entfällt also in Bereichen unterhalb des Grenzwinkels. Nur für Polarwinkel größer als der Grenzwinkel muß streng genommen eine Korrektur gemacht werden. Da aber der Effekt beim Substrat sehr klein und die Grenzwinkel groß sind, wird meistens darauf verzichtet.

Die in dieser Arbeit gezeigten Intensitätsverteilungen aus Adsorbatenmission sind nach Differenzbildung mit dem zugehörigen Untergrundsignal mit der Funktion $k(\theta)$ für das Adsorbat korrigiert worden. Die Anpassung erfolgte immer über eine unkorrigierte Intensitätsverteilung ohne Modulation für das spezielle Adsorbatsystem (Emission aus der obersten Atomschicht). Da der Grenzwinkel θ_{gr} das Verhältnis zwischen Probenoberfläche und Fokus wiedergibt, ändert sich θ_{gr} mit der Probengröße. Es wurden zwei unterschiedlich große Ni(110) Kristalle verwendet. Der Grenzwinkel für das Adsorbatsystem $(2 \times 1) p2mg \text{ CO} / \text{Ni}(110)$ ist zu $\theta_{gr} = 65^\circ$ bestimmt worden. Bei allen anderen Experimenten wurde ein größerer Kristall verwendet ($\theta_{gr} = 72^\circ$).

Probenpräparation

Die Kristalle wurden in der gewünschten Richtung aus einem Einkristallrohling durch Funkenerosion geschnitten, mechanisch und chemisch poliert und gesäubert, mit einem Röntgendiffraktometer bis auf eine Genauigkeit kleiner als $0,1^\circ$ orientiert und in einem Gasgemisch aus 1% H_2 / 99% He geglüht [Lin 90]. Im UHV wurde die Oberfläche weiter durch Ionenbeschuß (Ar^+ , 1keV, 2min) und anschließendem Heizen (1200K) gereinigt, bis keine Verunreinigungen mehr durch Augerspektroskopie oder XPS bei streifender Detektion feststellbar waren. Die Oberfläche zeigte ein einwandfreies (1×1) LEED-Beugungsbild. Nach den Adsorptionsexperimenten reichte einmaliges Aufheizen auf $T = 1100\text{K}$ vollkommen aus, um

III Experiment

die Oberfläche wieder zu säubern. Trotzdem wurde nach vier bis sieben Adsorptionszyklen die Oberfläche durch Ionenbeschuß noch zusätzlich gesäubert. Die individuelle Präparation der einzelnen Adsorbatschichten wird jeweils in den folgenden Kapiteln beschrieben.

IV Beispiele einfacher Moleküle

Die ersten Experimente mit dem experimentellen Aufbau sollten dem besseren Verständnis bei der Interpretation von Adsorbat - Intensitätsverteilungen dienen. Intensitätsverteilungen von Emittlern aus einer Adsorbatschicht unterscheiden sich wesentlich von solchen aus dem Substrat. Die Notwendigkeit des speziellen Korrekturverfahrens für die Polarintensitätsverteilungen $I(\theta)$ ergab sich aus diesen ersten Experimenten. Im Substrat sind mehr Emitter vorhanden, weil auch noch in das Volumen hinein Photoemission angeregt wird. Im Substrat gibt es viele mögliche Streuer und Streuwege, innerhalb einer Adsorbatschicht gibt es wenige und meistens aufgrund ihrer kleinen Ordnungszahl schwächere Streuer. Die schwierigen Meßbedingungen (lange Meßzeiten, Einhalten experimenteller Vorgaben) stehen dem Vorteil gegenüber, einfache Streuanordnungen mit unterschiedlichen Streuwegen (intra- gegenüber intermolekularer Streuung) zu untersuchen. Interpretationen von Intensitätsverteilungen sind aufgrund der Zuordnung von Streuwegen zu Molekülachsen (intramolekulare Streuung) oder Richtungen nächster Nachbarn (intermolekulare Streuung) in der ersten Näherung einfach. Interferenzeffekte können aber auch Intensitäten unter Winkeln entstehen lassen, die nicht einer solchen Streurichtung zugeordnet werden können. Will man physikalische Details verstehen, so kann man auf simulierte Intensitätsverteilungen der angenommenen Adsorbatstruktur nicht verzichten. Zu diesen Details zählen z.B. die Bindungsachse, der Adsorptionsplatz und die thermisch induzierte Bewegung von Emitter und Streuer.

Ein einfaches Adsorbatsystem stellt CO dar, da es sich um einen Dimer handelt. Streuung findet in Richtung der Molekülachse statt, aber auch an den Atomen der benachbarten Moleküle. Dazu sollte der Abstand zum nächsten Nachbarn nicht zu groß sein und die relative Anordnung der Moleküle untereinander durch eine wohl bestimmte Ordnung innerhalb der Schicht festgelegt sein. Dies ist bei dem System CO (2×1)p2mg / Ni(110) gegeben. Hier können Intensitätsverteilungen aus intra- als auch intermolekularen Streuwegen und deren Interferenzen erwartet werden.

Bei dem System CO / Ni(110) bei Raumtemperatur sollte sich durch die niedrigere Bedeckung der Effekt der intermolekularen Streuung nicht so deutlich zeigen. Eine bessere Auflösung des intensiven intramolekularen Streumaximums mit seinen Beugungsordnungen sollte möglich sein. In beiden Fällen wurde durch einen Vergleich mit simulierten Daten der Ursprung der Modulationen in den Intensitätsverteilungen geklärt. Dadurch stellte sich heraus, daß der Einfluß des Substrats und der Schwingungen des streuenden Atoms beachtlich sein können.

CO (2×1)p2mg / Ni(110)

Die Tieftemperaturphase von CO auf der Ni(110) Oberfläche ist ein System, zu dem auch schon XPD Messungen vorlagen [Wes 88a], [Wes 89]. Die apparativen Verbesserungen, Intensitätsverteilungen auch bis zu sehr großen Polarwinkeln θ aufzunehmen, liefern einen erweiterten Datensatz, der die Modulationen aufgrund der intermolekularen Streuung innerhalb der Adsorbatschicht zeigt. Daraus lassen sich Schlüsse über die Anordnung der CO Moleküle untereinander und relativ zum Substrat ziehen.

Durch LEED [Han 88], [Kuh 86], [Beh 85], AR-PES [Kuh 86], EELS [Voi 90], ESDIAD [Alv 86], [Rie 85] und XPD [Wes 88a], [Wes 89] Untersuchungen ist das System nicht mehr unbekannt: CO adsorbiert bei tiefer Temperatur ($T < 135\text{K}$) mit einer Bedeckung von $\Theta = 1$ (ein CO Molekül pro Ni-Oberflächenatom). Da nur eine Streckfrequenz mit schwingungsspezifischen Methoden [Haq 92], [Voi 90] festgestellt werden konnte, nimmt man den gleichen Adsorptionsplatz für alle CO Moleküle an. Erst kürzlich konnte durch eine SEXAFS Messung [Pan 93] der Adsorptionsplatz eindeutig als kurzer Brückenplatz identifiziert werden.

Bedingt durch die hohe Bedeckung und das große Dipolmoment neigen sich die über den Kohlenstoff adsorbierten Moleküle entlang der $\langle 001 \rangle$ Richtung so, daß sich entlang der $\langle 110 \rangle$ Richtung Zickzackreihen entgegengesetzt gekippter Moleküle ausbilden. Die Adsorptionsgeometrie entspricht durch die Gleitebene entlang $\langle 110 \rangle$ und der Spiegelebene in $\langle 001 \rangle$ Richtung der Symmetriegruppe (2×1)p2mg. Die Größe des Neigungswinkels variiert zwischen 17° [Han 88] und 21° [Wes 88a].

Prinzipiell sollte es mit XPD möglich sein, die CO Bindungsrichtung und -länge, die Anordnung der CO Schicht und den Adsorptionsplatz zu bestimmen. Die Richtung der Intensitätserhöhung durch die intramolekulare Streuung zeigt den Bindungswinkel des CO Moleküls relativ zum Nickelsubstrat. Die intermolekulare Streuung hilft die relative Anordnung innerhalb der CO Adsorbatschicht zu bestimmen und ein Vergleich zu Vielfachstreusimulation, die die Rückstreuung durch das Ni-Substrat berücksichtigt, sollte Rückschlüsse auf die gesamte Anordnung innerhalb des Adsorptionssystems zulassen. Einfach- und Mehrfachstreurechnungen werden zeigen, daß die Intensitätsmaxima aufgrund von Vorwärtsstreuung an benachbarten Molekülen nicht an den geometrisch erwarteten Positionen auftreten. Interferenzen der direkten Welle und der gestreuten Wellen lassen die Maxima unter einem anderen Polarwinkel erscheinen. Das Adsorptionsmodell kann anhand des Vergleichs zwischen simulierten und gemessenen Intensitätsverteilungen verbessert werden. Die gleiche Argumentation gilt für die Unterscheidung des Adsorptionsplatzes. Die Rückstreuung am Substrat liefert neue Feinstruktur in den Intensitätsverteilungen mit deren Hilfe die Adsorptionsplätze unterschieden werden sollten. Aufgrund der hohen kinetischen Energie der Photoelektronen und der

schwachen Rückstreuamplitude sind diese Effekte jedoch sehr klein. Die vorgestellten Daten bestehen aus gemessenen und simulierten Photoelektronenintensitätsverteilungen für die C1s Emission aus einer CO (2×1)p2mg Schicht auf Ni(110).

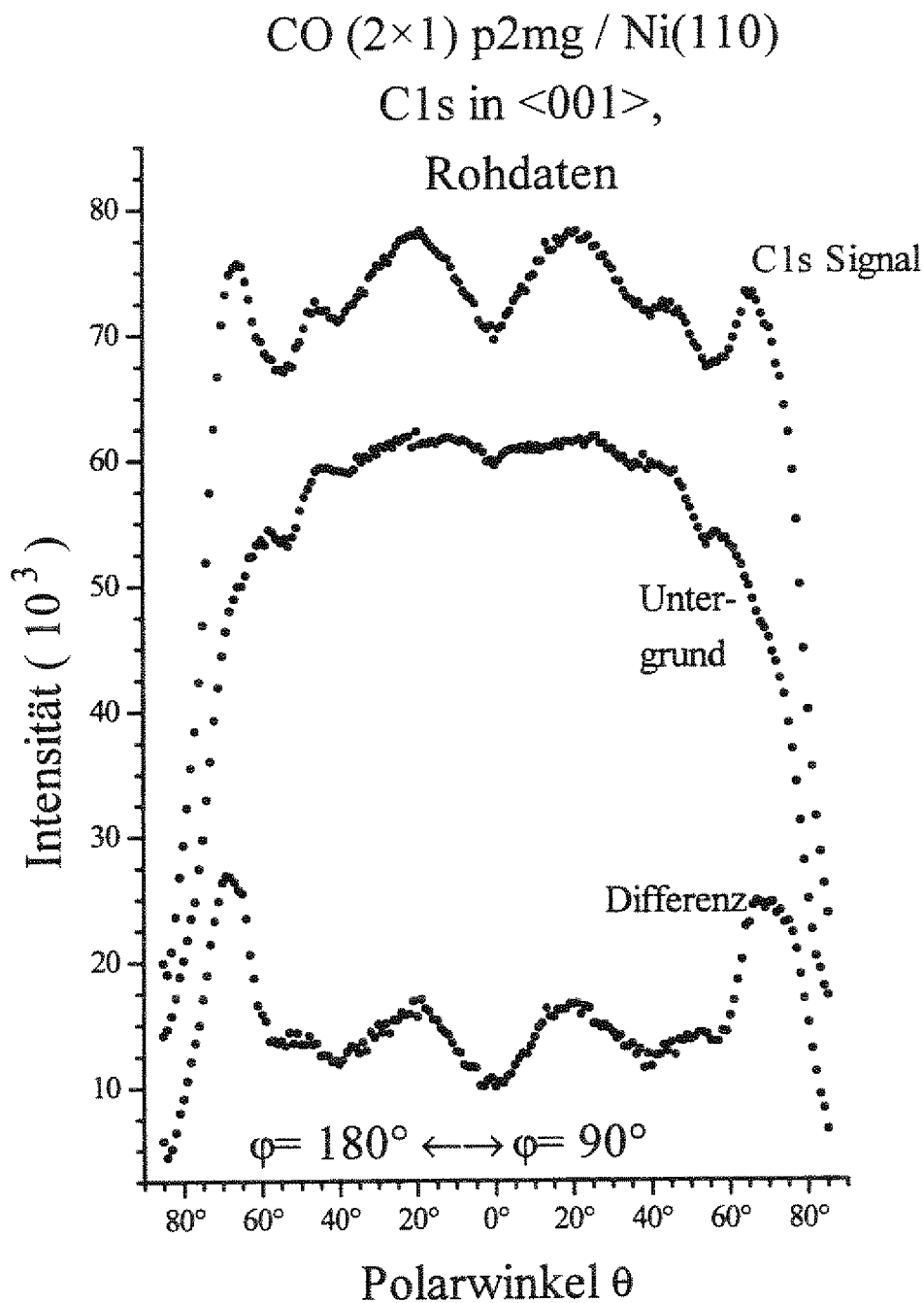


Abbildung IV-1: Polare Intensitätsverteilung der C1s Photoelektronen von CO (2×1)p2mg / Ni(110) einer kinetischen Energie von 963eV, des dazugehörigen Untergrundsignals ($E_{\text{kin}} = 1010\text{eV}$) und des Differenzsignals im <001> Azimut.

Ergebnisse

Die geordnete CO Schicht wurde durch Anbieten von $1,5 \times 10^{-6}$ mbars CO bei einer Temperatur von 115K erzeugt. Dazu wurde die Kammer für 75s bis zu einem Druck von $p = 2 \times 10^{-8}$ mbar mit CO Gas geflutet. Die erzeugte Schicht ist eine gesättigte Schicht, deshalb ist ein Überangebot an CO bedeutungslos, da keine weitere Adsorption bei dieser Temperatur stattfinden kann [Beh 85]. Daß die Sättigungsbelegung bei dieser Begasung erreicht ist, wurde durch XPS Sequenzen bei niedrigeren Bedeckungen verifiziert. Zusätzlich wurde die Qualität der Adsorbatschicht durch ein einwandfreies LEED Beugungsbild einer $(2 \times 1)p2mg$ Überstruktur kontrolliert. Die Intensitätsverteilungen für die C1s Emission ($E_{\text{bin}} = 285,9\text{eV}$, $E_{\text{kin}} = 963\text{eV}$) wurden im Polarwinkelbereich bis 85° gemessen bei gleichzeitiger Messung des Untergrundsignals bei der kinetischen Energie von 1010eV. Die Meßzeit pro Datenpunkt belief sich auf 40s.

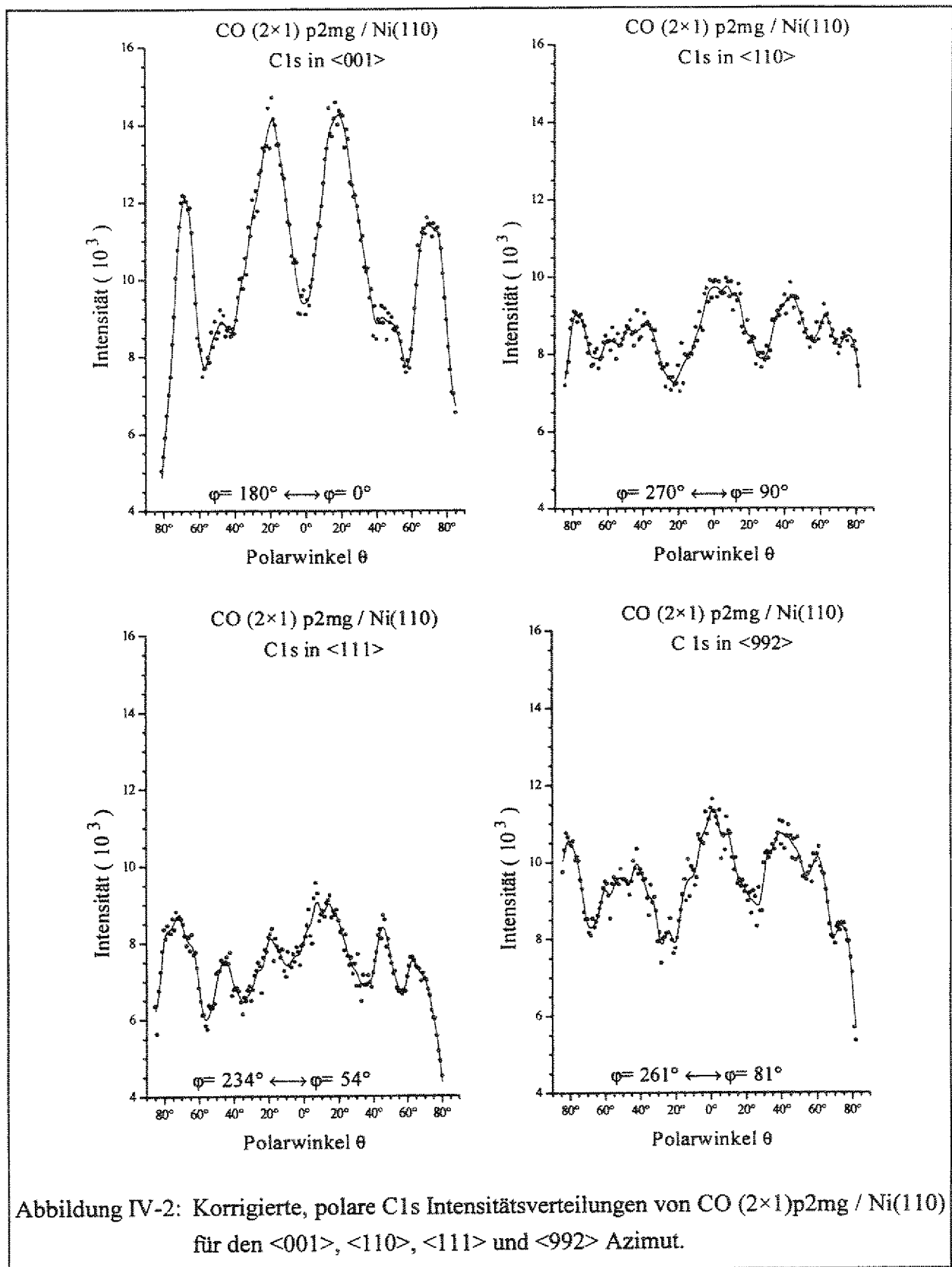
Die Abbildung IV-1 zeigt die polare Intensitätsverteilung für das Brutto C1s Signal und den Untergrund im $\langle 001 \rangle$ Azimut. Die Differenz zeigt schon eindeutige Maxima bei $\theta \approx 20^\circ$ und sehr große Maxima bei $\theta \approx 70^\circ$. Die korrigierten Verteilungen sind in der Abbildung IV-2 für die vier untersuchten Azimute gezeigt. Neben den beiden intensiven Maxima für den $\langle 001 \rangle$ Azimut ($\theta = 19,2^\circ$ bzw. 67°) gibt es noch eine kleine Schulter bei $\theta \approx 47^\circ$. Im $\langle 110 \rangle$ Azimut gibt es keine ausgeprägten Maxima, aber doch Strukturen bei $\theta = 0^\circ$, 43° und 63° . Da $\langle 111 \rangle$ und $\langle 992 \rangle$ Azimute nicht zu den Spiegelebenen der (110) Oberfläche zählen, sind die Intensitätsverteilungen wie erwartet nicht symmetrisch zu $\theta = 0^\circ$. Ausgeprägte Maxima gibt es bei $\theta = 45^\circ$ und 64° im $\langle 111 \rangle$ Azimut.

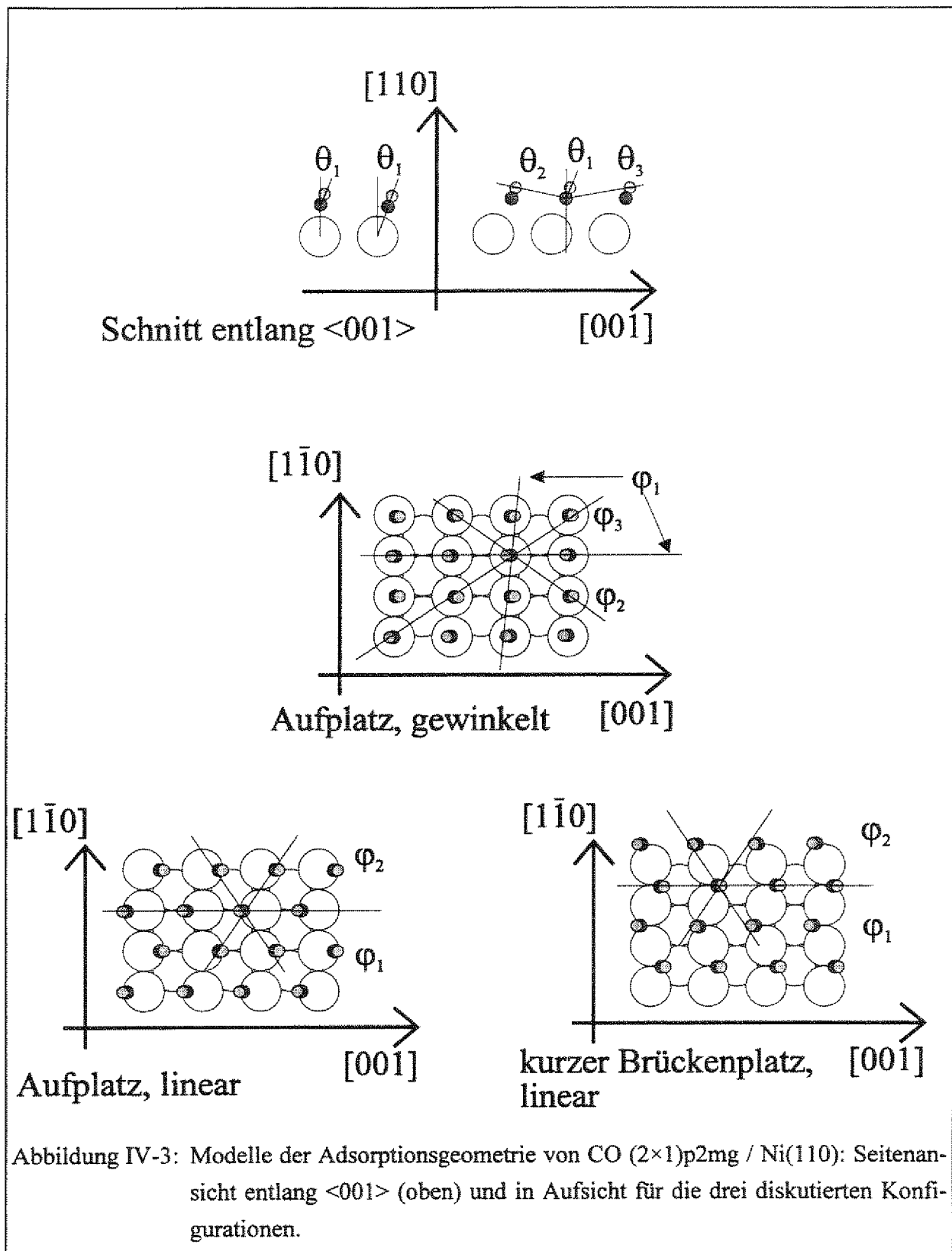
Simulationen

Modelle

Zwei verschiedene Adsorptionsgeometrien der CO Moleküle auf der Ni(110) Oberfläche sind denkbar, eine lineare oder eine gewinkelte Ni - C - O Anordnung. Nach einfacher geometrischer Überlegung kann zwischen diesen beiden Molekülanordnung nur anhand der Intensitätsmaxima verursacht durch die intermolekulare Streuung in bestimmten azimuthalen Richtungen unterschieden werden. Die Abbildung IV-3 zeigt im oberen Teil einen Schnitt entlang der $\langle 001 \rangle$ Richtung. Die beiden CO Geometrien sind durch die Richtung des Vorwärtsstreumaximums in diesem Schnitt nicht unterscheidbar, denn bei beiden liegt die Molekülachse um den gleichen Winkel θ_1 gekippt. Intermolekulare Streuung kann in Richtung der Winkel θ_2 und θ_3 erfolgen, sie ist in diesem Azimut ebenfalls für beide Anordnungen gleich.

In der Aufsicht unterscheiden sich die Modelle für die gewinkelte und die lineare Ni-C-O Geometrie jedoch in den möglichen Streuwegen zu Nachbarn außerhalb der $\langle 001 \rangle$ Richtung (Abbildung IV-3).





Für die gewinkelte Struktur ergeben sich mögliche Streuwege entlang der Winkel φ_1 bis φ_3 . Für die lineare Ni-C-O Anordnung jedoch existieren nur zwei azimutale Richtungen in denen Vorwärtstreue am Sauerstoffatom des benachbarten CO Moleküls erwartet wird. Die geometrischen Winkel zu erwartender Streuwege sind in der Tabelle IV-1 aufgelistet. Polare Intensitätsverteilungen entlang eines Azimuts in dem intermolekulare Streueung stattfinden kann, sollten charakteristische Intensitätsmaxima bei sehr großen Polarwinkel ($\theta > 70^\circ$) aufweisen. Findet man also bei großen Polarwinkeln entweder im $\langle 992 \rangle$ oder im $\langle 111 \rangle$ Azimut Intensitätserhöhungen, so liegt entweder die gewinkelte oder die lineare Adsorptionsgeometrie vor.

Eine derart einfache Unterscheidungsmöglichkeit für den Adsorptionsplatz, Aufplatz oder kurzer Brückenplatz, gibt es nicht. Ob es für den Adsorptionsplatz charakteristische Intensitätsmodulationen gibt, ist nur über die Simulation von Intensitätsverteilungen anhand der Einfach- oder Vielfachstreutheorie möglich. Der Platz sollte dann über den Vergleich mit den experimentellen Verteilungen bestimmt werden können. Die den Simulationen zugrunde gelegten Adsorptionsgeometrien sind in Abbildung IV-3 gezeigt. Es wurden ein C-O Abstand von $1,15\text{\AA}$ und einen Ni-C Abstand von $1,95\text{\AA}$ festgelegt. Der Kippwinkel entlang $\langle 001 \rangle$ wurde aufgrund älterer XPD Messungen [Wes 89] zu $\theta = 20^\circ$ gewählt und weicht von dem hier bestimmten Winkel dadurch um $0,8^\circ$ ab.

Ni-C-O Konfiguration	Winkel φ , relativ zu [001]	Azimutale Richtung	geometrischer Polarwinkel
linear oder gewinkelt	0°	$\langle 001 \rangle$	$\theta_1 = 20,0^\circ$; $\theta_2 = 71,0^\circ$; $\theta_3 = 74,7^\circ$
gewinkelt	$\varphi_1 = 80,6^\circ$	$\langle 992 \rangle$	$67,0^\circ$
	$\varphi_2 = 38,7^\circ$	$\approx \langle 112 \rangle$	$74,9^\circ$
	$\varphi_3 = 32,3^\circ$		$77,0^\circ$
linear	$\varphi_1 = 55,5^\circ$	$\approx \langle 111 \rangle$	$70,4^\circ$
	$\varphi_2 = 54,0^\circ$		$70,8^\circ$

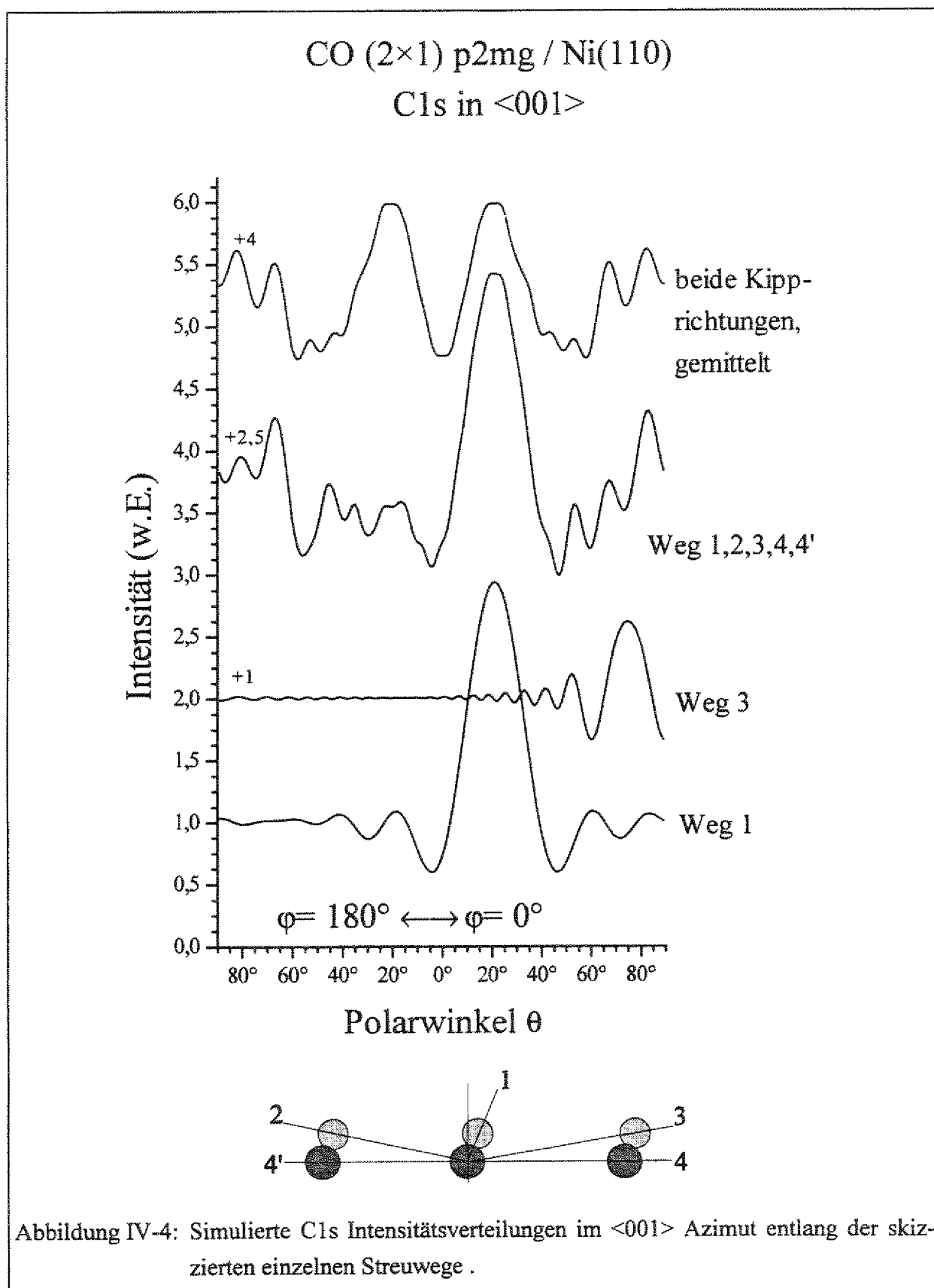
Tabelle IV-1: Geometrisch erwartete Winkel möglicher Streuwege der drei diskutierten CO (2×1)p2mg / Ni(110) Konfigurationen.

Einfachstreurechnungen

Um die Zusammensetzung der Intensitätsverteilung aus inter- und intramolekularen Streuteilen zu verstehen, wurden zur Verdeutlichung Einfachstreusimulationen für eine Geometrie entlang des $\langle 001 \rangle$ Azimut gemacht. Die Modellgeometrie soll eine erste grobe Annäherung an die zu erwarteten Verteilungen liefern, um die Struktur in der Intensitätsmodulation nach ihrem Ursprung unterscheiden zu können. Abbildung IV-4 zeigt die Modellgeometrie

IV Beispiele einfacher Moleküle

und die simulierten Verteilungen. Die unterste Kurve zeigt die Intensitätsverteilung für ein einzelnes CO Molekül, welches um 20° zur Senkrechten geneigt ist (Weg 1).



Neben dem Streumaximum erkennt man die Beugungsmaxima der ersten beiden Ordnungen. Für die Streuung am Nachbarn in Richtung 3 liegt das Maximum natürlich bei dem geometrisch erwarteten Wert von $74,7^\circ$ (Weg 3). Auch hier sind die Beugungsmaxima deutlich vorhanden. Der größere Abstand ($4\text{\AA}$) von Emittter zu Streuer läßt die relative Intensitätserhöhung geringer werden. Die Intensitätsverteilung für die Streuung entlang der Wege 1 bis 3, 4 und 4' ist keine Addition der Einzelintensitäten. Es gibt nur einen Emittter und damit sind alle Streuwellen kohärent und können interferieren. Ein Intensitätsmaximum an der geometrisch erwarteten Stelle von 75° ist nicht mehr vorhanden. Die Beugungsordnungen sind in einer Feinstruktur aufgegangen. Außer dem 20° Maximum durch die intramolekulare Streuung kann kein Maximum mehr direkt einer geometrischen Richtung zugeordnet werden. Da die Verkippung des Moleküls für die nächste Reihe in die entgegengesetzte Richtung zeigt und Streuwellen von unterschiedlichen Emitttern nicht interferieren können, darf die an $\theta = 0^\circ$ gespiegelte Verteilung noch aufaddiert (und gemittelt) werden.

Diese Verteilung repräsentiert eine erste Annäherung an die Intensitätsverteilung im $\langle 001 \rangle$ Azimut mit Intensitätsmodulationen aufgrund inter- und intramolekularer Streuungen. Hier kann keine Zuordnung der Maxima für große Polarwinkel zu geometrischen Streuwegen erfolgen. Im Gegenteil dort wo man ein Maximum bei $\theta = 75^\circ$ erwarten würde, ist in der Verteilung ein Minimum. Ebenfalls erkennt man die Intensitätserhöhung bei Winkeln größer als 80° . Diese Intensität stammt aus der Streuung am benachbarten Kohlenstoffatom. Das Maximum dieser Streuung liegt zwar bei $\theta = 90^\circ$, jedoch hat dieses Streumaximum eine Halbwertsbreite von ca. 19° und trägt so zur Intensitätserhöhung im Bereich oberhalb $\theta = 72^\circ$ bei. Entlang $\theta = 90^\circ$ besteht die Möglichkeit von Vielfachstreuungen, da sich die Anordnung der Moleküle in dieser Richtung periodisch fortsetzt. Nur Simulationen anhand einer Vielfachstreuungstheorie liefern realistischere Intensitätsverteilungen für diesen Polarwinkelbereich.

Vielfachstreurechnungen

Die verwendete Modellanordnung bestand aus einem Nickelsubstrat mit einer idealen CO Adsorbatschicht von 9×9 Einheitszellen und periodischen Randbedingungen. Vielfachstreueignisse bis zur vierten Ordnung wurden berücksichtigt. Sie traten am häufigsten unter einem Polarwinkel von $\theta = 84^\circ$ im $\langle 001 \rangle$ Azimut auf. Entgegen den Einfachstreusimulationen wurden die beiden Ausrichtungen der CO Achse durch zwei unterschiedliche Moleküle in der Einheitszelle realisiert. Für beide Kohlenstoffatome wurde die Intensitätsverteilung neu berechnet, da nur im $\langle 001 \rangle$ Azimut beide Verteilungen spiegelsymmetrisch sind.

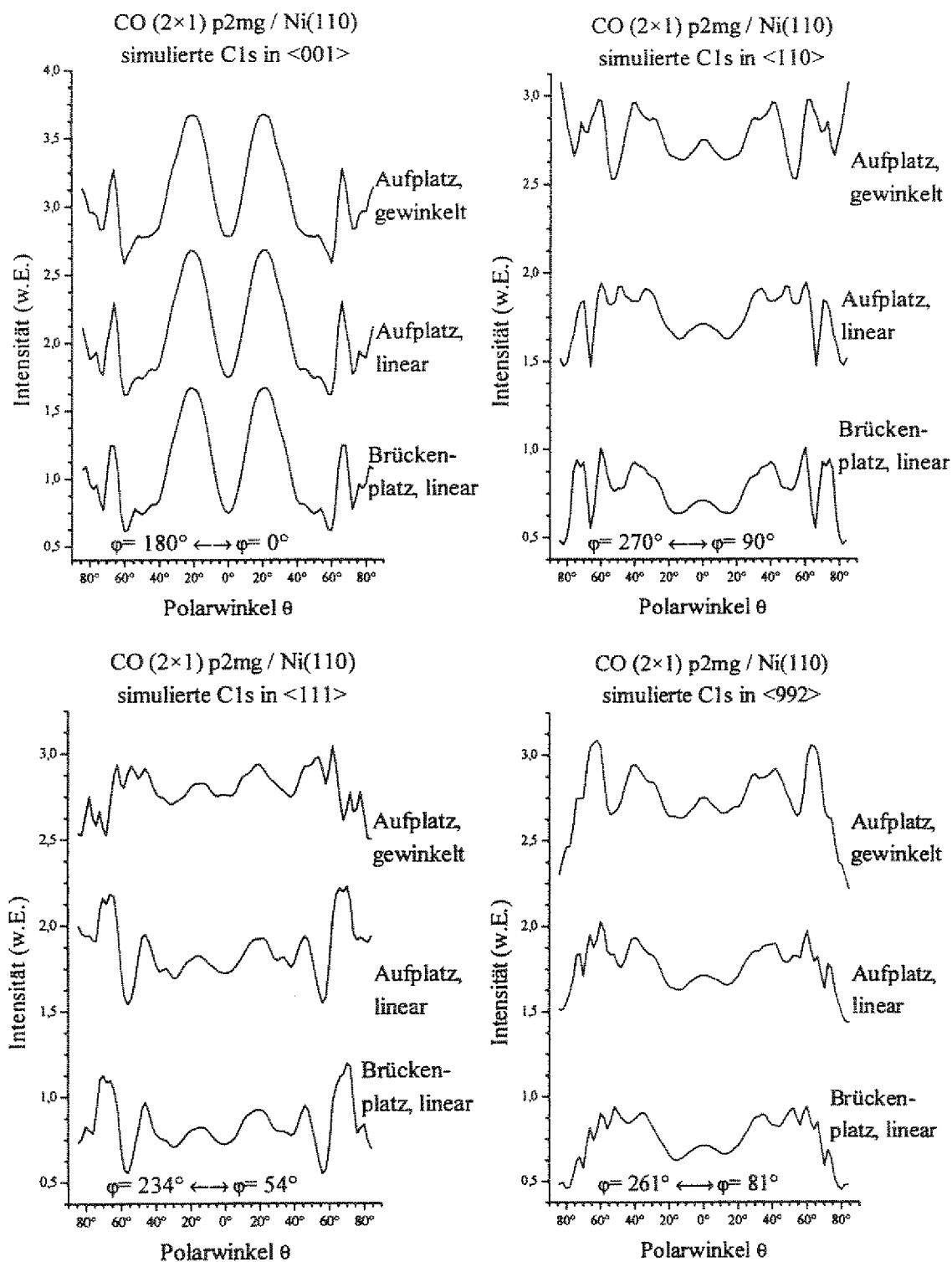


Abbildung IV-5: Nach der Vielfachstreuungstheorie simulierte C1s Intensitätsverteilungen ($E_{\text{kin}} = 963\text{eV}$) für die drei verschiedenen Adsorptionsgeometrien in den vier untersuchten Azimuten. Die Verteilungen sind jeweils um eine Einheit gegeneinander verschoben.

Drei unterschiedliche Adsorptionsmodelle wurden in die Simulationen einbezogen: die Adsorption im Aufplatz in einer linearen Ni - C - O Konfiguration, die Adsorption im Aufplatz mit einer gewinkelten Konfiguration und die lineare Konfiguration adsorbiert im kurzen Brückenplatz, wie sie schon in Abbildung IV-3 vorgestellt wurden. Zusätzlich wurden später noch thermisch induzierte Schwingungen der Moleküle berücksichtigt. Ein mittleres Auslenkungsquadrat von $0,006 \text{ \AA}^2$ entspricht einer quadratisch gemittelten Schwingungsamplitude von $\sim 4^\circ$. Dabei schwingen benachbarte Moleküle nicht kohärent. Diese Berücksichtigung der Schwingungen verändert die simulierten Verteilungen in der Art, daß feine Modulationen verschmiert und die maximale Intensitätserhöhung etwas reduziert werden. Schwingungen sollten in die Simulation von Intensitätsverteilungen einbezogen werden, wie die Experimente an der senkrecht adsorbierten CO Spezies, im weiteren Verlauf vorgestellt, zeigen.

Die simulierten Intensitätsverteilungen sind in der Abbildung IV-5 dargestellt. Im $\langle 001 \rangle$ Azimut unterscheiden sich die berechneten Verteilungen untereinander nur durch eine kleine Struktur im Bereich zwischen 40° und 60° . Das ist nicht weiter verwunderlich, da sich die Anordnung der CO Moleküle in dieser Richtung nicht unterscheidet. Ein Unterschied besteht nur in der relativen Anordnung zum Substrat. Rückstreuungseffekte am Substrat bewirken also die unterschiedliche Feinstruktur im erwähnten Winkelbereich. Im Vergleich mit den Einfachstreuungrechnungen für diesen Azimut zeigt sich eine wesentlich geringere Intensität im Bereich großer Polarwinkel ($\theta > 60^\circ$). Ausschlaggebend für diese Intensitätsreduktion ist der defokussierende Effekt einer periodischen Anordnung von C Atomen entlang dieser Richtung, der nur durch Vielfachstreuung richtig wiedergegeben werden kann [Xu 89], [Aeb 90].

Für den $\langle 110 \rangle$ Azimut gibt es Unterschiede in den Verteilungen ab Polarwinkeln größer als 40° . Die gewinkelte Konfiguration hebt sich durch ein ausgeprägtes Minimum gegenüber den beiden anderen Verteilungen in $\theta = 51^\circ$ hervor. Allerdings besteht der Unterschied für die lineare Geometrie im Aufplatz gegenüber dem kurzen Brückenplatz nur in einem kleinen Bereich zwischen $\theta = 40^\circ$ und 60° . Signifikant wird der Unterschied in den beiden nicht symmetrischen Azimuten $\langle 111 \rangle$ und $\langle 992 \rangle$ für die Differenzierung zwischen linearer oder gewinkelter Geometrie. Der Intensitätsverteilungen des $\langle 111 \rangle$ Azimuts zeichnen sich durch intensive Maxima bei $\theta = 72^\circ$ für die lineare Geometrie aus. Dagegen hat die Verteilung für die gewinkelte Struktur bei diesem Winkel ein Minimum. Diese Ergebnis wurde aufgrund der unterschiedlichen Streuanordnung der linearen zur gewinkelten Geometrie erwartet. Genau entgegengesetzt verhält es sich bei den Verteilungen für den $\langle 992 \rangle$ Azimut. Dort hat wie erwartet die Verteilung für die gewinkelte Geometrie ein Maximum bei $\theta = 65^\circ$ mit einem benachbarten Minimum bei $\theta = 55^\circ$.

Diskussion

Die Interpretation der Intensitätsverteilung im $\langle 001 \rangle$ Azimut ist einfach zur Bestimmung des Kippwinkels des CO Moleküls. Das Maximum der intramolekularen Vorwärtsstreuung liegt gemittelt über die beiden Ausrichtungen bei $\theta_1 = 19,2^\circ$. Die Intensitätsmodulationen, hervorgerufen durch intermolekulare Streueignisse, sind interpretierbar im Vergleich zu den simulierten Intensitätsverteilungen. Wie schon vorher gezeigt, unterscheiden sich die simulierten Verteilungen in diesem Azimut fast nicht, da die meisten Modulationen durch Streuung innerhalb der CO Schicht hervorgerufen werden. Die Verteilung gibt also den CO - CO Abstand in der Schicht wieder, der bei allen drei Modellen identisch ist. Der Vergleich von simulierten und experimentellen Daten zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.

Das Intensitätsmaximum bei $\theta_1 = 19,2^\circ$ gibt die räumliche Ausrichtung der C - O Molekülachse wieder. Ob die Ni - C Achse den gleichen Neigungswinkel hat, kann anhand dieser Verteilung nicht geklärt werden. Die $19,2^\circ$ Neigungswinkel sind nicht ganz in Übereinstimmung mit einer älteren XPD Messung [Wes 89], die einen Neigungswinkel von 21° feststellt. Eine mögliche Ursache für diese Abweichung kann darin liegen, daß bei der älteren Messung die C1s Intensitätsverteilungen mittels einer Division durch die O1s Verteilungen korrigiert wurden. Eine Wiederholungsmessung an einem anderen Kristall in diesem Experiment liefert einen Wert von $\theta_1 = 19,5^\circ$. Die Position des Maximums ist aber mit einer großen Genauigkeit feststellbar, der Fehler sollte höchstens 1° betragen. Untersuchungen jüngerer Datums unterstützen dieses Ergebnis: eine SEXAFS Messung [Pan 93] der Sauerstoff K-Kante zeigt den Sauerstoff um $0,83\text{\AA}$ vom idealen Adsorptionsplatz auf der kurzen Brückenposition verschoben. Das bedeutet einen Neigungswinkel von 19° . Zum gleichen Ergebnis (19° Kippwinkel bei einem C-O Abstand von $1,16\text{\AA}$) kommt eine ARPEFS Untersuchung dieses Systems [Hua 93] über einen Vergleich von Experiment und simulierten Spektren. Eine EELS Messung [Voi 90] kann zeigen, daß der Dipol des CO Moleküls um ein Viertel in der Einheitszelle verschoben ist, das entspricht einem Neigungswinkel von $20,4^\circ$. Eine AR-PES Untersuchung kommt zu dem Schluß, daß die gemessenen Bandstrukturen einem Neigungswinkel des CO Moleküls von $17^\circ(\pm 2^\circ)$ entsprechen müssen [Kuh 86]. Eine LEED Messungen mit dynamischen Rechnungen [Han 88] zeigt als beste Struktur einen Neigungswinkel für die C-O Achse von $17^\circ(\pm 3^\circ)$ und für die Ni-C Achse von $27^\circ(\pm 3^\circ)$. Die Werte werden ebenfalls rechnerisch mittels einer Kräftefeldtheorie [Fox 91] erhalten und bedeuten eine gewinkelte Ni - C - O Anordnung.

Daß die CO Moleküle entlang $[001]$ bzw. $[00\bar{1}]$ geneigt sind, steht außer Frage. Die Ursache für diese Neigung ist die repulsive Dipol-Dipol Wechselwirkung zwischen den CO Molekülen. Bei einer großen Bedeckung von einem Molekül pro Ni Oberflächenatom haben die Moleküle bei dieser Anordnung den größten möglichen Abstand untereinander. Sie bilden ein quasi hexagonales Übergitter über der Ni(110) Unterlage aus (vgl. Abbildung IV-3). Eine

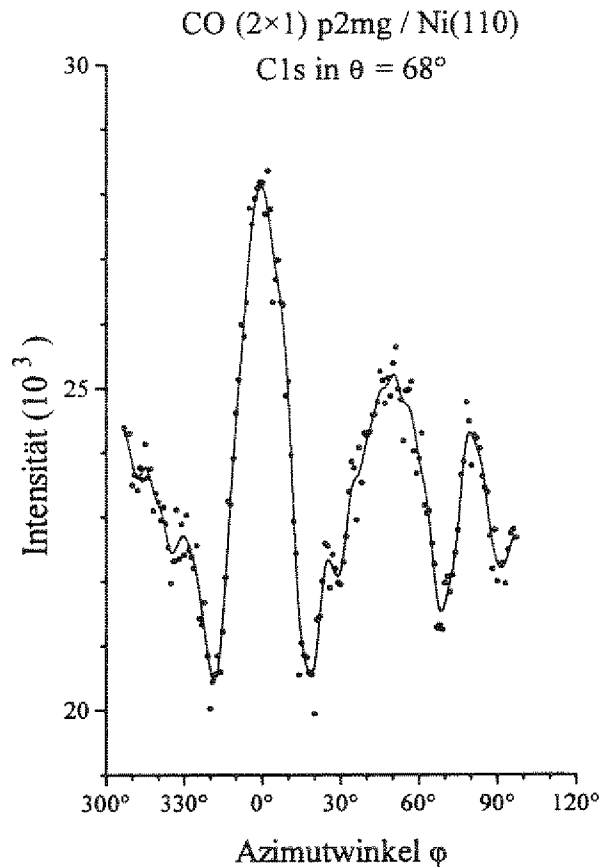


Abbildung IV-6: Azimutale Intensitätsverteilung des C1s Signals von CO (2x1)p2mg / Ni(110) unter einem Polarwinkel von $\theta = 68^\circ$.

genaue hexagonale Anordnung kann aufgrund der Stärke der Ni-C Bindung nicht erreicht werden. Die Verkippung der Moleküle erfolgt aber genau entlang $\langle 001 \rangle$, wie die azimutale Intensitätsverteilung unter einem Polarwinkel von $\theta = 68^\circ$ aufgenommen zeigt (Abbildung IV-6). Unter diesem Winkel erwartet man die intermolekulare Streuung im $\langle 001 \rangle$ Azimut.

Zur Unterscheidung zwischen linearer und gewinkelter Konfiguration sind die Azimute in $\langle 111 \rangle$ und $\langle 992 \rangle$ bewußt gewählt worden. Auch ohne Vergleich mit den Simulationen ist feststellbar, daß nur im $\langle 111 \rangle$ Azimut das Vorwärtsstreumaximum bei großen Polarwinkeln vorhanden ist. Eine Zuordnung zur linearen Ni - C - O Konfiguration ist somit eindeutig möglich. Umgekehrt kann durch das Ausbleiben eines Maximums im $\langle 992 \rangle$ Azimut eine gewinkelte Konfiguration nicht bestätigt werden. Die räumliche Ausrichtung der Ni - C Achse unterscheidet sich nur wenig von der Richtung der C - O Achse. Das Ergebnis der LEED Untersuchung [Han 88] deutet aber auf eine gewinkelte Konfiguration hin. Aus dieser Anordnung ergeben sich mögliche Intensitätserhöhungen durch intermolekulare Streuung am benachbar-

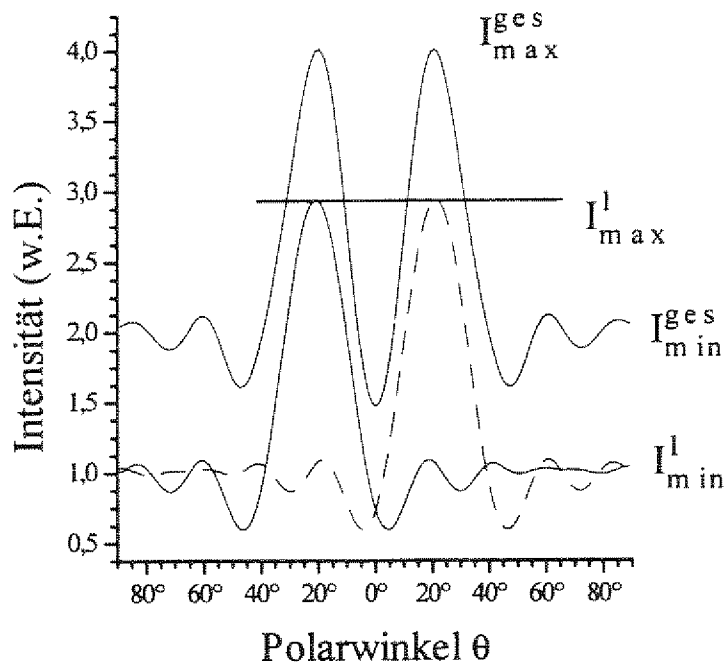
ten CO Molekül in azimuthalen Richtungen von $\varphi_1 = 50^\circ$ und $\varphi_2 = 60^\circ$. Eine Mittelung über die beiden möglichen Domänen ergibt ein erwartetes Maximum bei $\varphi = 55^\circ$, genau in der gleichen Richtung, die für die lineare Anordnung in Frage kommt. Die XPD Messungen sind nicht in der Lage, in diesem Punkt zu unterscheiden. Es besteht die Möglichkeit, daß der Kippwinkel Ni - C Achse leicht vom C - O Kippwinkel abweicht. Sie müssen nicht notwendigerweise identisch sein, aber trotzdem eine relativ lineare, gestreckte Ni - C - O Anordnung ergeben.

Die Frage nach dem Adsorptionsplatz, Aufplatz oder kurzer Brückenplatz, kann über den Vergleich zwischen simulierten und gemessenen Intensitätsverteilungen beantwortet werden. Der $\langle 001 \rangle$ Azimut liefert keine Aussage, die Messung zeigt eine kleine Schulter bei $\theta = 47^\circ$. Die Verteilung für den Aufplatz zeigt ein kleines Doppelmaximum in diesem Bereich, für den Brückenplatz ist die Struktur bei $\theta = 54^\circ$ ausgeprägter. Keine der beiden Verteilungen kann den experimentellen Daten genau zugeordnet werden. Die gleiche Situation ergibt sich für die Verteilungen im $\langle 111 \rangle$ Azimut, auch hier sind die simulierten Verteilungen fast identisch. Beide Verteilungen werden durch die Maxima der Streuungen innerhalb der Adsorbatschicht dominiert. Im $\langle 111 \rangle$ Azimut ist es zwar nur intermolekulare Streuung, aber ausreichend, die Intensitätsmodulationen zu beherrschen. Deshalb ist die Interpretation im Hinblick auf Effekte, die durch das Substrat induziert werden, sehr schwierig. In den beiden restlichen Azimuten $\langle 992 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$ gibt es keine direkten intermolekulare Streuwege, bzw. mögliche Streupartner in diesen Richtungen sind zu weit entfernt. Folglich treten Intensitätsmodulationen induziert durch das Substrat in diesen Verteilungen deutlicher hervor. Sie eignen sich somit besser für eine Bestimmung des Adsorptionsplatzes.

Die Verteilungen für den $\langle 992 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$ Azimut weisen natürlich eine gewisse Ähnlichkeit auf, da diese sich nur um einen Azimutwinkel von $\Delta\varphi = 9^\circ$ unterscheiden. Ein detaillierter Vergleich mit den berechneten Verteilungen zeigt für den $\langle 110 \rangle$ Azimut, daß die linke Seite der Verteilung ($\varphi = 270^\circ$) eine sehr große Ähnlichkeit mit der berechneten Verteilung für den Aufplatz besitzt. Dagegen entspricht die rechte Seite der Verteilung ($\varphi = 90^\circ$) mehr den simulierten Daten für den kurzen Brückenplatz. Im $\langle 992 \rangle$ Azimut ist der Sachverhalt seitenverkehrt. Dort scheint die linke Seite ($\varphi = 261^\circ$) besser mit der Verteilung für den Brückenplatz übereinzustimmen, entsprechend die rechte Seite ($\varphi = 81^\circ$) dem Aufplatz. Zusammengekommen ist man geneigt, eine bessere Übereinstimmung mit den simulierten Verteilungen für den kurzen Brückenplatz zu favorisieren. Allerdings läßt dieser Vergleich der Azimute in $\langle 110 \rangle$ und $\langle 992 \rangle$ zwei Schlüsse zu. Entweder sind die gemessenen Verteilungen nicht gut genug, um eine eindeutige Zuordnung von Aufplatz oder kurzem Brückenplatz durchzuführen, oder aber eine solche eindeutige Zuordnung ist nicht möglich, weil doch beide Adsorptionsplätze eingenommen werden.

Aus Symmetrieüberlegungen schließen Voigtländer et al. [Voi 90], daß das CO Molekül nur im Aufplatz adsorbiert sein kann. Dagegen kann die jüngste SEXAFS Messung [Pan 93] diesen Adsorptionsplatz eindeutig ausschließen. ARPEFS [Hua 93], LEED [Han 88] und ARPES [Kuh 86] kommen ebenfalls zu dem Schluß, daß die Adsorption im kurzen Brückenplatz stattfindet. Haq et al. haben das Adsorptionsverhalten über einen größeren Bedeckungsbereich mit RAIRS untersucht [Haq 92]. Sie fanden eine gleichzeitige Belegung beider Adsorptionsplätze bis zu einer Bedeckung von $\Theta = 0,8$. Eine Adsorption auf beiden Plätzen wurde auch in dieser Arbeit bei einer Belegung von 0,65 Monolagen mit XPD gefunden (siehe Unterpunkt "Senkrecht adsorbiertes CO"). Haq et al. können zeigen, daß sich erst bei einer Bedeckung über 0,8 die $(2 \times 1)p2mg$ Struktur ausbildet, wie auch schon von Behm et al. [Beh 85] gefunden. Bei einer Erhöhung der Bedeckung steigt die Intensität der Absorptionsbande, die dem Brücken-CO zugeordnet wird, stark an. Die andere Bande, dem CO adsorbiert im Aufplatz zugeordnet, verliert an Intensität. Sie schließen daraus, daß bei einer Bedeckung von $\Theta = 1$ fast nur noch CO adsorbiert in Brückenplätzen vorhanden ist. Das Adsorptionsverhalten von CO im Bedeckungsbereich kleiner $\Theta = 1$ ist durch die gleichzeitige Belegung des kurzen Brückenplatzes und des Aufplatzes gekennzeichnet. Ausschlaggebend für die Anordnung ist die repulsive Wechselwirkung der Moleküle. Deswegen ist es durchaus vorstellbar, daß kleine Domänen mit CO Molekülen adsorbiert in Aufplätzen vorhanden sind, die makroskopische Tendenz jedoch zu einer Anordnung im kurzen Brückenplatz geht. Diese Überlegungen werden durch die vorhandenen Daten initiiert aber leider nicht bestätigt. Ein zusätzliches Argument ist die große Intensität im Bereich von $\theta = 0^\circ$ der beiden Azimute $\langle 992 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$ im Vergleich zu den simulierten Intensitätsverteilungen. Sie können Anzeichen dafür sein, daß die Schicht noch nicht perfekt ausgebildet ist und diese Intensitätserhöhung aus Domänen senkrecht adsorbierter CO Moleküle stammt.

Zum Schluß sollen die hier vorgestellten Daten mit XPD Messungen an CO von anderen Autoren verglichen werden. Orders et al. finden am System $c(2 \times 2)$ CO / Ni(001) [Ord 82] relative Intensitätserhöhungen von 50% für den intramolekularen Streuvorgang und maximal 16% für die intermolekulare Streuung. Dabei bleiben die Behandlung des Untergrundsignals und eine eventuelle Korrektur auch hinsichtlich der Photoneninzidenz ungeklärt. Die hier vorgestellten Daten zeigen erstmals sehr stark ausgeprägte Maxima, die auf intermolekulare Streuung zurückgeführt werden können. Die Erhöhung für das Maximum der intermolekularen Streuung liegt bei 47%, zum Vergleich ist die Erhöhung durch die intramolekulare Streuung 66%. Diese relativ kleine Erhöhung durch die intramolekulare Streuung kommt dadurch zustande, daß zwei Domänen gekippter CO Moleküle vorhanden sind. Die relative Intensitätserhöhung innerhalb einer Domäne wird halbiert, da das Untergrundsignal der zweiten Domäne den gesamten Untergrund anhebt. Abbildung IV-7 verdeutlicht diesen Sachverhalt. Für die Streuung entlang der C - O Achse werden relative Erhöhungen von 100% bei einer Temperatur von 100K erwartet (siehe Unterpunkt "Senkrecht adsorbiertes CO").



$$\Delta I^{\text{ges}} = \frac{I_{\text{max}}^{\text{ges}}}{I_{\text{min}}^{\text{ges}}} - 1 = \frac{I_{\text{max}}^1 + I_{\text{min}}^2 - I_{\text{min}}^1 - I_{\text{min}}^2}{I_{\text{min}}^1 + I_{\text{min}}^2}$$

$$= \frac{1}{2} \left(\frac{I_{\text{max}}^1 - I_{\text{min}}^1}{I_{\text{min}}^1} \right) = \frac{1}{2} \Delta I^1$$

Abbildung IV-7: Halbierung der gesamten relativen Intensitätserhöhung ΔI^{ges} durch Überlagerung zweier Intensitätsverteilungen der gleichen relativen Höhe $\Delta I^1 = \Delta I^2$ unter verschiedenen Winkeln.

Im Gegensatz zu diesen Messungen wurden die Daten von Orders et al. bei 300K aufgenommen. Sie erhalten als quadratisch gemittelte Auslenkung einen Winkel von 10° aus dem Vergleich mit Einfachstreurechnungen. Die hier abgeschätzte Auslenkung der CO Moleküle bei 120K beträgt 4° . Da eine Reduktion der Streuintensität durch die Stärke der lateralen Bewegung des Streuers relativ zum Emittor bestimmt wird, wirkt sich eine Auslenkung von $0,006\text{\AA}^2$ wesentlich stärker bei kurzen Streuwegen (intramolekular) als bei langen Wegen (intermolekular) aus. Die Intensität des intramolekularen Streumaximums sollte also im Verhältnis zur intermolekularen Streuung für größere Auslenkungen stärker gedämpft werden. Das ist im Vergleich mit den Daten von Orders et al. [Ord 82] nicht der Fall. Für CO auf Fe(001) [Sai 89] wird eine relative Erhöhung durch die intramolekulare Streuung von 16% verbunden mit einer Halbwertsbreite von 25° gefunden. Eine intermolekulare Streuung konnte nicht detektiert werden.

Zusammenfassung

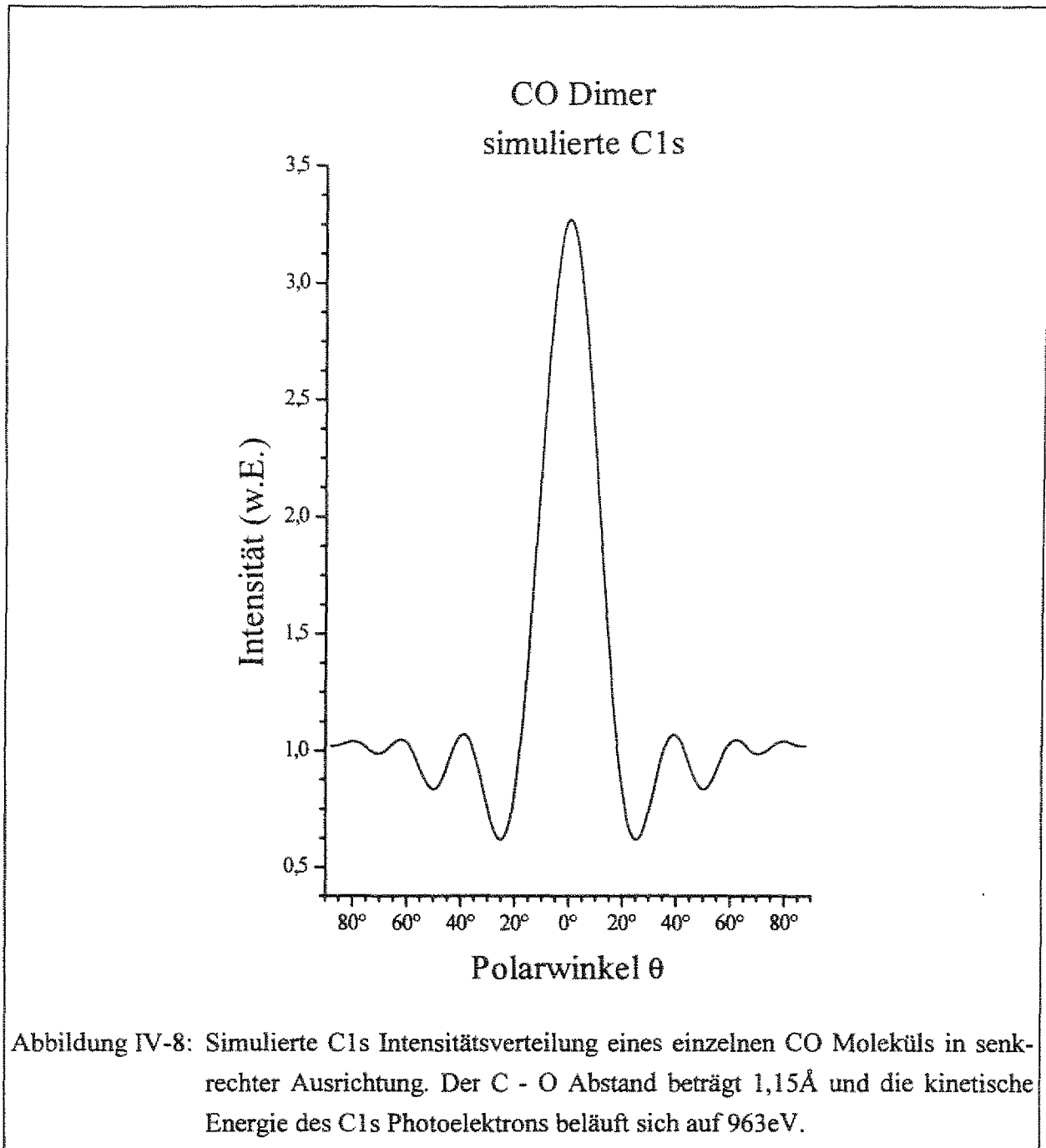
Die C1s Photoelektronenintensitätsverteilungen ($E_{\text{kin}} = 963\text{eV}$) des Systems CO (2×1)p2mg / Ni(110) zeigen im $\langle 001 \rangle$ Azimut bei einem Polarwinkel von $\theta = 19,2^\circ$ sehr deutliche Maxima (66% relative Intensitätsänderung). Sie werden durch die intramolekulare Streuung der C1s Photoelektronenwelle am Sauerstoffatom verursacht. Die räumliche Lage der CO Molekülachse ist dadurch gut ($\pm 1^\circ$) zu bestimmen. Über eine Erweiterung des Meßbereichs zu sehr großen Polarwinkeln hin ist die Detektion intermolekularer Streuung ($\Delta I = 47\%$, $\theta = 67^\circ$) in $\langle 001 \rangle$ möglich. Die Intensitätsmodulationen, verursacht durch intermolekulare Streuung im $\langle 111 \rangle$ Azimut, erlauben Rückschlüsse auf die Ni - C - O Anordnung. Der Polarwinkel der Ni - C Achse unterscheidet sich nicht sehr stark von dem der C - O Achse, sodaß eine lineare, gestreckte Ni - C - O Konfiguration entsteht. Simulierte C1s Intensitätsverteilungen zeigen eine gute Übereinstimmung zu den experimentellen Daten, wenn eine Adsorption im kurzen Brückenplatz angenommen wird.

Senkrecht adsorbiertes CO / Ni(110)

Das Intensitätsmaximum der intramolekularen Streuung eines Dimers sollte von Beugungsmaxima der ersten oder sogar höherer Ordnung begleitet werden. Die einfache Beugungsbedingung lautet: $k \cdot \Delta r + \xi(\theta) = 2\pi \cdot n$, wobei n die Ordnung der Beugung, $\xi(\theta)$ der Phasensprung durch die Streuung, k der kinetische Impuls der Welle und Δr der Gangunterschied zwischen Primär- und Streuwelle ist. Der Gangunterschied enthält den Atomabstand d und den Streuwinkel θ : $\Delta r = d(1 - \cos \theta)$. Eine Positionsbestimmung der Beugungsmaxima sollte eine Vermessung der Bindungslänge möglich machen.

Eine geordnete Adsorbatschicht senkrecht ausgerichteter Dimere stellt CO / Ni(110) bei einer Temperatur von 300K dar. CO adsorbiert bekanntlich [Wes 88a], [Wes 89], [Bar 81], [Gur 85], [Haq 92], [Mad 73], [Beh 85] bei einer Bedeckung kleiner 0,8 Monolagen senkrecht. Da bei Raumtemperatur eine höhere Belegung nicht möglich ist [Haq 92], [Mad 73], [Beh 85], sollten die CO Moleküle bei dieser Temperatur senkrecht auf Ni(110) adsorbieren.

Bei einem angenommenen Bindungsabstand von $d_{\text{CO}} = 1,15\text{\AA}$ erwartet man die ersten beiden Beugungsordnungen im Bereich von $\theta_1 = 40^\circ$ und $\theta_2 = 62^\circ$ mit k entsprechend einer kinetischen Energie von 963eV wie Abbildung IV-8 zeigt. Bei dieser kinetischen Energie schlägt sich eine Änderung des Abstands d um $0,05\text{\AA}$ in einer Verschiebung des Winkels für die erste Beugungsordnung um ein Grad nieder. So sollte man durch Vermessen der ersten Beugungsordnung den Bindungsabstand von CO bestimmen können.



Die Messungen am System CO / Ni(110) bei Raumtemperatur zeigen jedoch, daß die Intensitätsmaxima der ersten Beugungsordnung nicht an der erwarteten Position, sondern zu größeren Winkeln hin verschoben sind. Ein Vergleich mit Einfachstreurechnungen zeigt, daß auch Rückstreuereffekte des Substrats die Maxima an anderen Winkeln erscheinen lassen. Untersuchungen entlang verschiedener Azimute zeigen eine Anisotropie in der Position des ersten Beugungsmaximums und in der Halbwertsbreite des Vorwärtsstreumaximums. Diese Anisotropie dürfte bei einer Streuung entlang eines Dimers nicht vorhanden sein, weil das Streupotential radialsymmetrisch ist. Eine unterschiedliche Breite des Vorwärtsstreumaxi-

mums läßt sich nur durch thermisch bedingte, anisotrope Schwingungsamplituden erklären. Dies wiederum erfordert die korrekte theoretische Behandlung des Streuvorgangs an einem schwingenden Streuer entgegen einer einfachen Methode nach Debye und Waller. Vielfachstreuungssimulationen von Intensitätsverteilungen mit diesem neuen Algorithmus zeigen unerwartete, neue Strukturen [Fri 93]. Der Vergleich simulierter Verteilungen mit den Meßdaten erlaubt die Untersuchung auf den Adsorptionplatz und die lokale Anordnung.

Ergebnisse

Die Adsorbatschicht wurde präpariert durch Begasen des Ni-Kristalls bei 300K mit 3×10^{-7} mbars CO. Diese Schicht war dann für Stunden stabil. Durch XPS wurde keine Veränderung des C1s Spektrums vor und nach der XPD Messung festgestellt. Ein Vergleich mit einem Spektrum des C1s für CO (2×1)p2mg / Ni(110) (Bedeckungsgrad $\Theta = 1$) ergibt einen Bedeckungsgrad von $\Theta = 2/3$. Das LEED Beugungsmuster zeigt nur die (1×1) Struktur des Substrats. Polare Photoelektronenintensitätsverteilungen wurden für den <001>, <332> und <110> Azimut aufgenommen. Die Verteilungen wurden in einem Polarwinkelbereich bis 80° gemessen und sind in der Abbildung IV-9 gezeigt. Aufgrund von Begrenzungsproblemen mit der Manipulatorachse auf der linken Seite der Drehung sind die Daten in diesem Bereich nur bis zu einem Winkel von 70° gezeigt. Das starke Maximum bei $\theta = 0^\circ$ spiegelt die senkrecht ausgerichtete Molekülachse wieder. Die maximale Modulation beträgt zwischen 44% und 53% für die Vorwärtsstreuung. Die Halbwertsbreite des 0°-Maximums variiert von 26° im <110> bis hin zu 38° im <001> Azimut. Die einzelnen Verteilungen zeigen nicht die erwartete Isotropie, sondern sie unterscheiden sich in der Halbwertsbreite und der Position der mutmaßlichen Beugungsstrukturen.

Interpretation

Eine Interpretation der Modulationen im Polarwinkelbereich von $\theta = 30^\circ$ bis $\theta = 70^\circ$ analog zu Abbildung IV-8 als Beugungsordnungen des Vorwärtsstreumaximums ist nicht möglich, weil die Position des vermutlich ersten Beugungsmaximums mit dem Azimut variiert. Das Streueignis an einem radialsymmetrischen Potential liefert Beugungsmaxima, die in jeder Richtung unter dem gleichen Winkel auftreten. Von da aus sollten die Verteilungen für die einzelnen Azimute identisch sein. Interpretiert man die gut ausgebildeten Modulationen im <110> Azimut hinsichtlich der ersten Beugungsordnung ($\theta = 45^\circ$), so wäre damit ein C - O Abstand im Molekül von 0,9Å verbunden. Ein physikalisch nicht sinnvoller Wert.

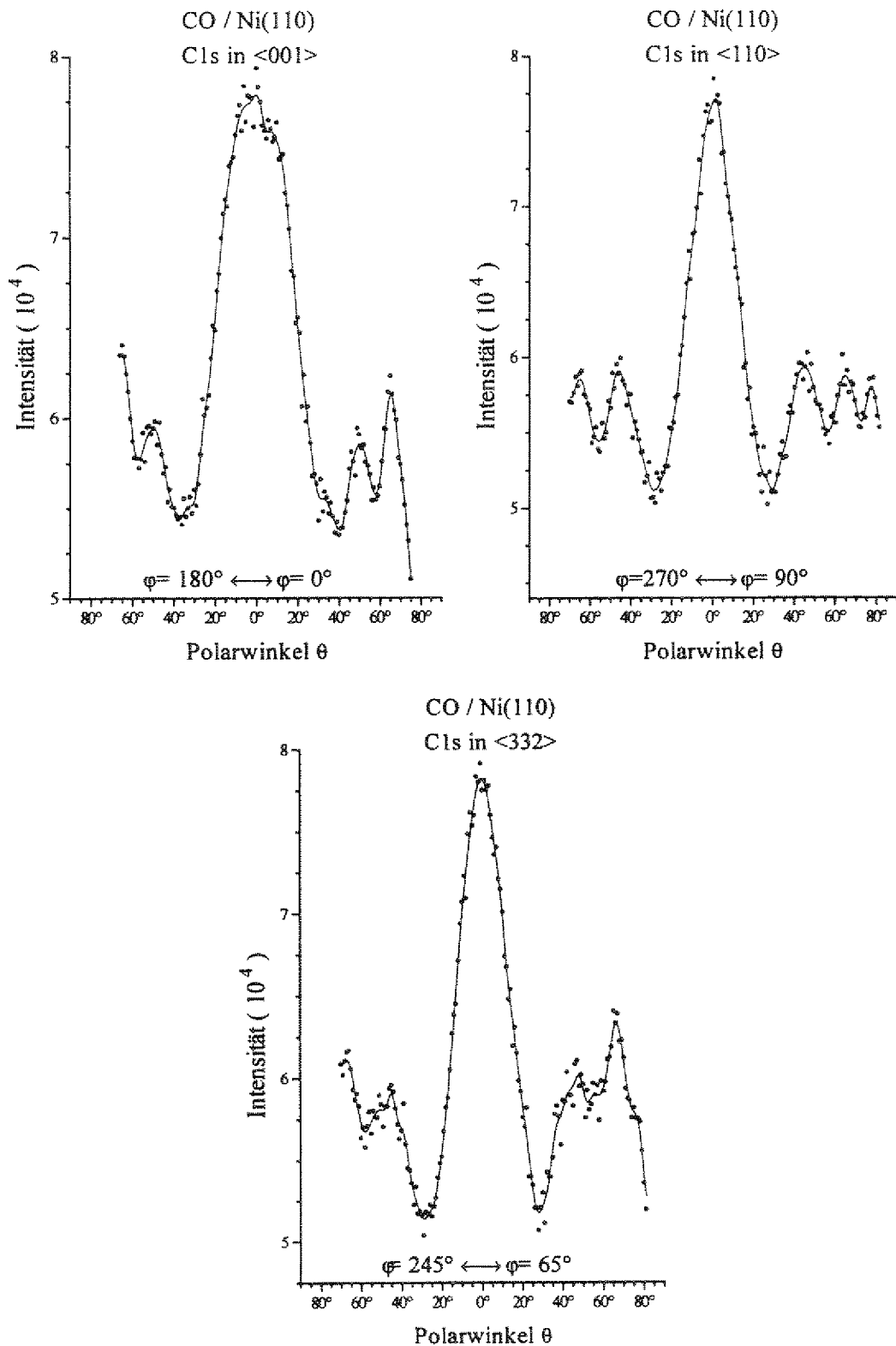


Abbildung IV-9: Polare Intensitätsverteilungen der C1s Photoelektronen von senkrecht adsorbiertem CO / Ni(110) entlang des <001>, <110> und <332> Azimuts ($E_{\text{kin}} = 963\text{eV}$).

Da aber vom Azimut abhängig die Beugungsordnungen unter verschiedenen Polarwinkeln auftreten, muß die lokale Struktur der CO Moleküle für den jeweiligen Azimut eine andere sein. Die lokale Umgebung für ein CO Molekül ist in $\langle 001 \rangle$ andersartig gegenüber der in $\langle 110 \rangle$ Richtung. Also könnten die Verteilungen durch eine zusätzliche Modulation, bedingt durch die verschiedenartige Rückstreuung am Substrat, beeinflußt sein. Es wurden Intensitätsverteilungen mit Einfachstreurechnungen für verschiedene Adsorptionsplätze simuliert, um einen eventuellen Einfluß des Substrats festzustellen. Die Randbedingungen dieser Simulation sind, daß die Bedeckung $\sim 2/3$ betragen muß, wie es die XPS Messung vorgibt. Das LEED Beugungsmuster läßt den Schluß zu, daß die Anordnung der Moleküle auf dem Substrat keine Fernordnung besitzt. Also können sich nur kleine Domänen mit einer Nahordnung ausbilden. Eine Fernordnung ist nicht vorhanden oder wird durch eine Vielzahl von Domänengrenzen zerstört.

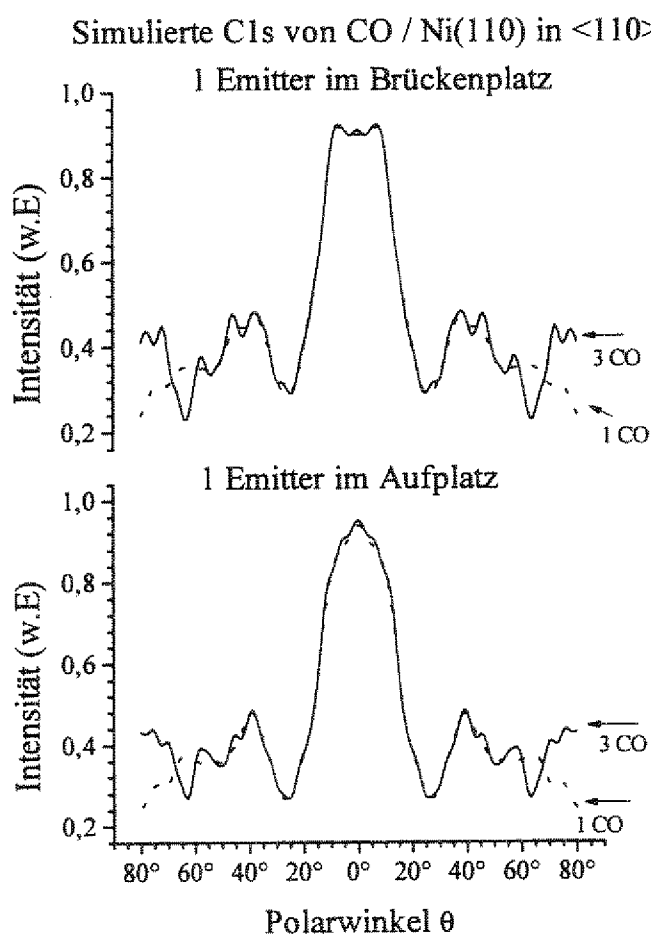


Abbildung IV-10: Einfachstreusimulationen der C1s Intensitätsverteilung eines Emitters im Brücken- oder Aufplatz entlang des $\langle 110 \rangle$ Azimuts für je ein einzelnes CO Molekül und mit zwei Nachbarmolekülen auf einem Ni Substrat.

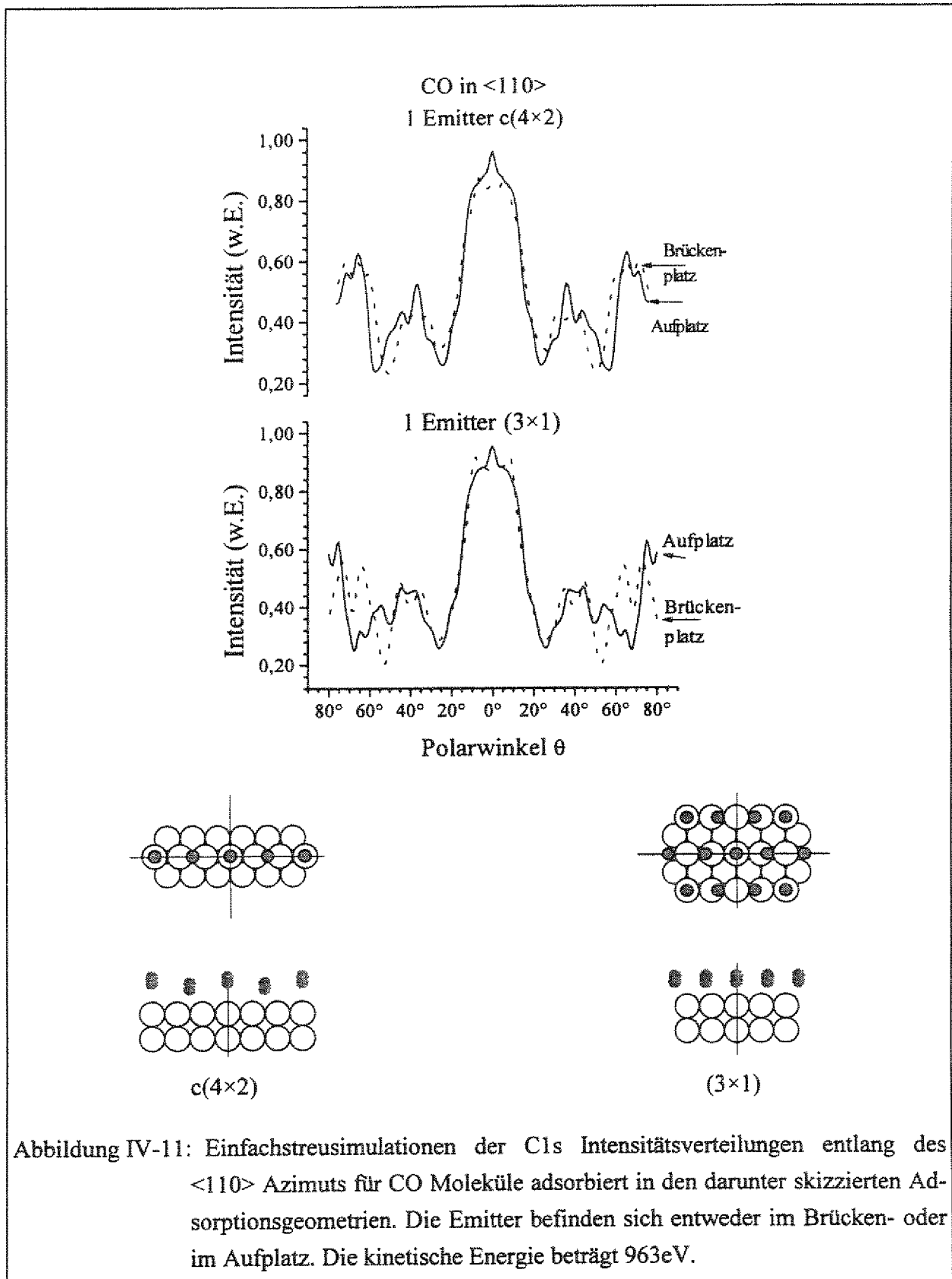
Einfachstreurechnungen

Um den Einfluß durch das Substrat auf die Intensitätsverteilung der Photoelektronen zu zeigen, wurde die Simulation mit einem Modell begonnen, das ein bzw. drei CO Moleküle und die Ni Atome bis zur drittnächsten Ordnung enthält. Die benutzten Bindungsabstände für dieses Modell betrugen: $d_{\text{Ni Ni}} = 2,49\text{\AA}$; $d_{\text{Ni C}} = 1,95\text{\AA}$; $d_{\text{C O}} = 1,15\text{\AA}$. Abbildung IV-10 zeigt eine simulierte Intensitätsverteilung für zwei unterschiedliche Adsorptionsplätze, kurzer Brückenplatz und Aufplatz für den $\langle 110 \rangle$ Azimut. Eine Anordnung von CO Molekülen auf der fcc(110) Oberfläche ist bei einem Bedeckungsgrad von $2/3$ nur zu realisieren, wenn mehr als ein Typ von Adsorptionsplatz eingenommen wird, also kurzer Brückenplatz und Aufplatz gleichzeitig [Hag 92]. Natürlich könnte man auch Bereiche hoher und niedriger Bedeckung gleicher Adsorptionsplätze annehmen. Das widerspricht jedoch der Physik der einzelnen CO Moleküle. Sie stehen untereinander in Wechselwirkung über ihren starken Dipol und wollen so möglichst den gleichen Abstand untereinander einnehmen. Deshalb scheint eine Mischung beider Adsorptionsplätze realistischer.

Betrachtet man die Intensitätsverteilungen für das einzelne CO Molekül auf der Oberfläche, so sieht man schon deutliche Unterschiede zum einzelnen freien CO Molekül der Abbildung IV-8. Der Einfluß des Substrats äußert sich in einer starken Feinstruktur über den gesamten Winkelbereich. Ab Polarwinkeln von $\theta = 50^\circ$ erkennt man die zusätzliche Modulation der Intensität induziert durch die benachbarten CO Moleküle (Kurven für 3 CO Moleküle). Beide Verteilungen zeigen aufgrund der Streuung am benachbarten Molekül ein starkes Minimum bei $\theta = 63^\circ$, zusätzlich eine hohe Intensität im Bereich von $\theta = 74^\circ$. Bis auf die Modulation in der Feinstruktur unterscheiden sich die Verteilungen für den kurzen Brückenplatz und den Aufplatz kaum. Ein Vergleich mit den experimentellen Verteilungen zeigt, daß insbesondere der Bereich zwischen $\theta = 38^\circ$ und 70° nicht gut wiedergegeben wird. Grundsätzlich muß jedoch das Substrat und die benachbarten CO Moleküle mit in den simulierten Verteilungen berücksichtigt werden.

Andere mögliche Anordnungen sind in Abbildung IV-11 gezeigt. Die $c(4 \times 2)$ Struktur entspricht einem Bedeckungsgrad von $\Theta = 0,75$. Die andere Struktur (3×1) entspricht genau einer Bedeckung von $\Theta = 2/3$. Beide Strukturen können natürlich nicht so ausgeprägt auf dem Substrat vorhanden sein, denn sonst würde sich ja ein LEED Beugungsbild zeigen. Simulationen von C1s Intensitätsverteilungen im $\langle 110 \rangle$ Azimut dieser Anordnungen zeigt die Abbildung IV-11. Die $c(4 \times 2)$ Struktur ist eine zu dichte Anordnung von CO Molekülen. Die Intensität bei großen Polarwinkeln ist sehr hoch, weil die Streuung am benachbarten CO Molekül aufgrund des geringeren Abstands stärker wird. Die Maxima bei $\theta = 40^\circ$ und 70° sind nicht in den experimentellen Daten vorhanden. Das Minimum bei $\theta = 56^\circ$ entsteht aufgrund der kurzen Distanz zum nächsten Molekül. Mittelt man beide Kurven, da sie der statistischen

Anordnungen der Moleküle entsprechen sollen, so ist die Übereinstimmung mit dem Experiment immer noch nicht ausreichend.



Die Verteilungen für die (3×1) Anordnung ergeben in den von Aufplatz und Brückenplatz gemittelten Daten die beste Übereinstimmung. Tendenziell werden damit ein Bedeckungsgrad von 2/3 und die Anordnung der CO Moleküle auf der Oberfläche gut beschrieben, allerdings nur für die <110> Richtung. Simulationen der Intensitätsverteilungen entlang der anderen Azimute lassen keine Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erkennen. Also kann nicht nur die lokale Anordnung der Moleküle für die Anisotropie in den Verteilungen der einzelnen Azimute verantwortlich sein.

Unbeeinflusst von der lokalen Adsorptionsgeometrie, also durch Substrateffekte, bleibt die Halbwertsbreite des 0°-Maximums in den simulierten Verteilungen. Sie kann nicht durch unterschiedliche Adsorptionsplätze verändert werden. Bei einer Experimenttemperatur von 300K ist die thermisch induzierte Schwingung der CO Moleküle nicht zu vernachlässigen. Eine Bewegung des Streuers relativ zum Emitter sollte in einer Verbreiterung des Vorwärtstreumaximums resultieren [Fad 90]. Aus ESDIAD [Mad 79] und XPD [Wes 88a] Messungen des Adsorbatsystems CO sind Schwingungsamplituden von 12° bis 19° bekannt. Eine korrekte theoretische Behandlung der Streuung an einem schwingenden Atom ist also wichtig.

Vielfachstreurechnungen

Abbildung IV-12 zeigt neben der simulierten Intensitätsverteilung des freien, ruhenden CO Moleküls die Verteilungen für ein CO Molekül, dessen O-Atom relativ zum C-Atom schwingt. Diese Schwingung resultiert in einer Pendelbewegung der Molekülachse um das C-Atom mit 8° Amplitude. Bei der theoretischen Behandlung nach Debye-Waller (durch einen Dämpfungsfaktor beschrieben) ist das Hauptmaximum von dieser Dämpfung weder in der Intensität noch in der Breite betroffen. Die Beugungsmaxima werden mit zunehmendem Polarwinkel stärker gedämpft. Daß dieser Effekt so klein ausfällt, liegt in der Natur der Beschreibung durch einen DW Faktor: $W(\theta) = e^{-k^2 \langle u^2 \rangle (1 - \cos \theta)}$. Für $\theta = 0^\circ$ ist dieser Wert 1, d.h. genau in Vorwärtsrichtung wird die Welle weder gedämpft noch verbreitert. Das widerspricht aber den physikalischen Erwartungen, da für die Dauer des Streuvorgangs der Streuer für das Elektron stillsteht und sich somit Streuachsen abweichend von $\theta = 0^\circ$ ergeben. Die gesamte Intensität kann also nicht mehr genau in Vorwärtsrichtung fokussiert werden, das Maximum in dieser Streurichtung sollte breiter werden und in der Intensität zurückgehen.

Der Streuvorgang an einem schwingenden Atom muß also direkt in der Streumatrix (Träger der Ortsinformation) berücksichtigt werden [Pen 74]. Die Vielfachstreumatrix t wird dann durch temperaturabhängige Phasenverschiebungen beschrieben [Fri 93]. Eine Simulation mit diesem Algorithmus zeigt die Reduktion der Vorwärtstreuintensität (Abbildung IV-12) und das Verschmieren der Beugungsintensitäten. Daß die Beugungsintensitäten vollkommen ausgeschmiert werden, läßt zwei Schlußfolgerungen zu. Zum einen können bei einem CO Molekül der Temperatur 300K keine Beugungsmaxima gemäß der obigen Überlegungen ver-

messen werden. Andererseits eröffnen sich dadurch neue Interpretationsmöglichkeiten der Feinstruktur der Photoelektronenintensitätsverteilungen hinsichtlich der Adsorbatanordnung relativ zum Substrat und der Schwingungsamplitude des CO Moleküls.

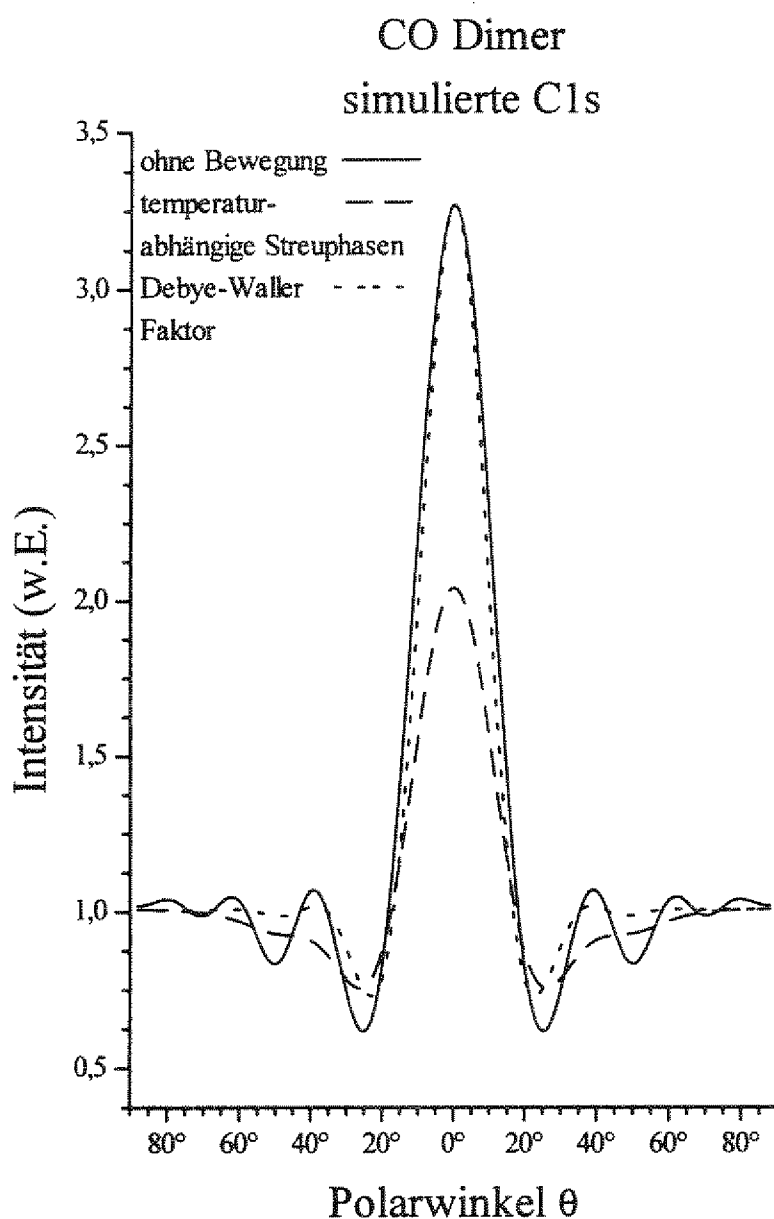


Abbildung IV-12: Simulierte Intensitätsverteilungen der C1s Emission eines freien CO Moleküls mit einer ruhenden Molekülachse (durchgezogene Linie) sowie für eine mit 8° mittlerer Amplitude schwingenden Achse in der Näherung nach Debye und Waller (punktuelle Linie) und in der Beschreibung mit temperaturabhängigen Streuphasen (gestrichelte Linie). Die Bindungslänge beträgt $1,15\text{\AA}$, die kinetische Energie der C1s Elektronen 963eV .

Die Form (Höhe und Breite) des intramolekularen Vorwärtsstreumaximums bei $\theta = 0^\circ$ ist temperaturabhängig und damit Schwingungseffekten zuzuordnen. Eine C1s Intensitätsverteilung von CO im $\langle 110 \rangle$ Azimut ($T = 95\text{K}$; $\Theta_{\text{CO}} = 0,55$) zeigt eine relative Intensitätserhöhung um 101% und eine kleine Halbwertsbreite des Maximums von 22° . Abbildung IV-13 gibt diese Verteilung in einem Polarwinkelbereich bis $\theta = 54^\circ$ wieder. Die Halbwertsbreite von 22° wird alleine schon durch den Streuvorgang hervorgerufen (vgl. Abbildung IV-12). Da sich beide Experimente nur durch die Temperatur unterscheiden, muß dies also ein Temperatureffekt und damit auf thermisch induzierte Schwingungen zurückzuführen sein.

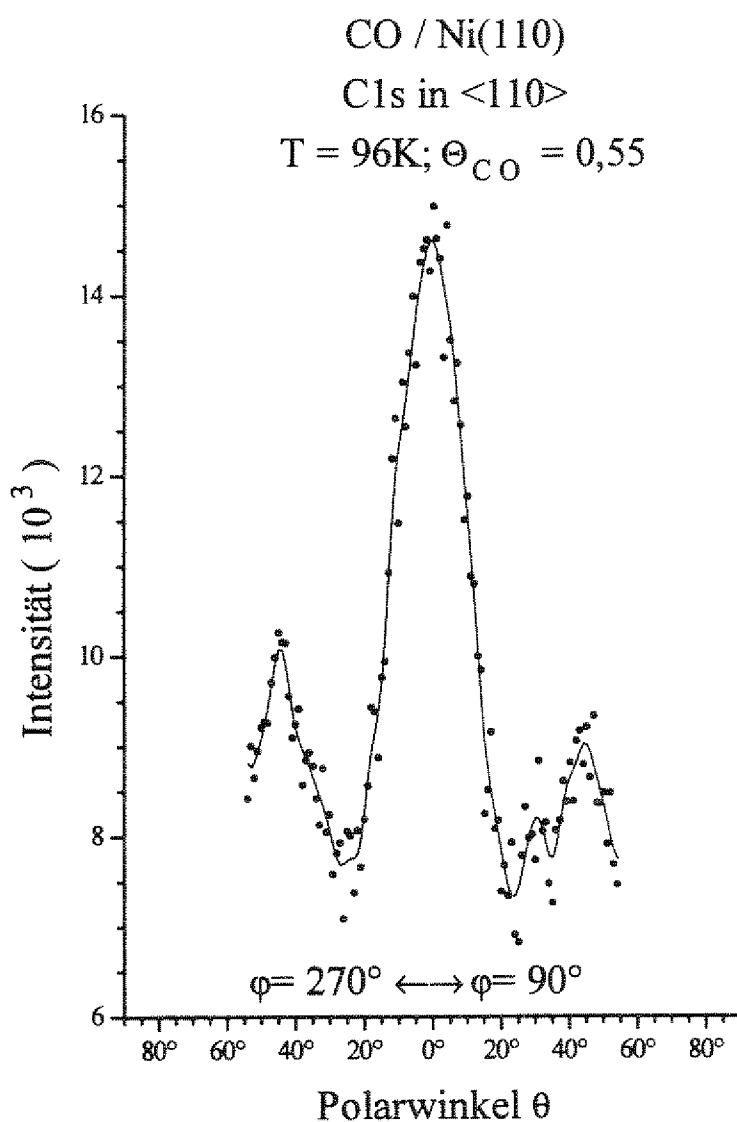


Abbildung IV-13: Polare C1s Intensitätsverteilung von CO / Ni(110) gemessen bei einer Temperatur von 96K und einer niedrigen Bedeckung von $\Theta_{\text{CO}} = 0,55$ entlang des $\langle 110 \rangle$ Azimuts.

Schwingungseffekte

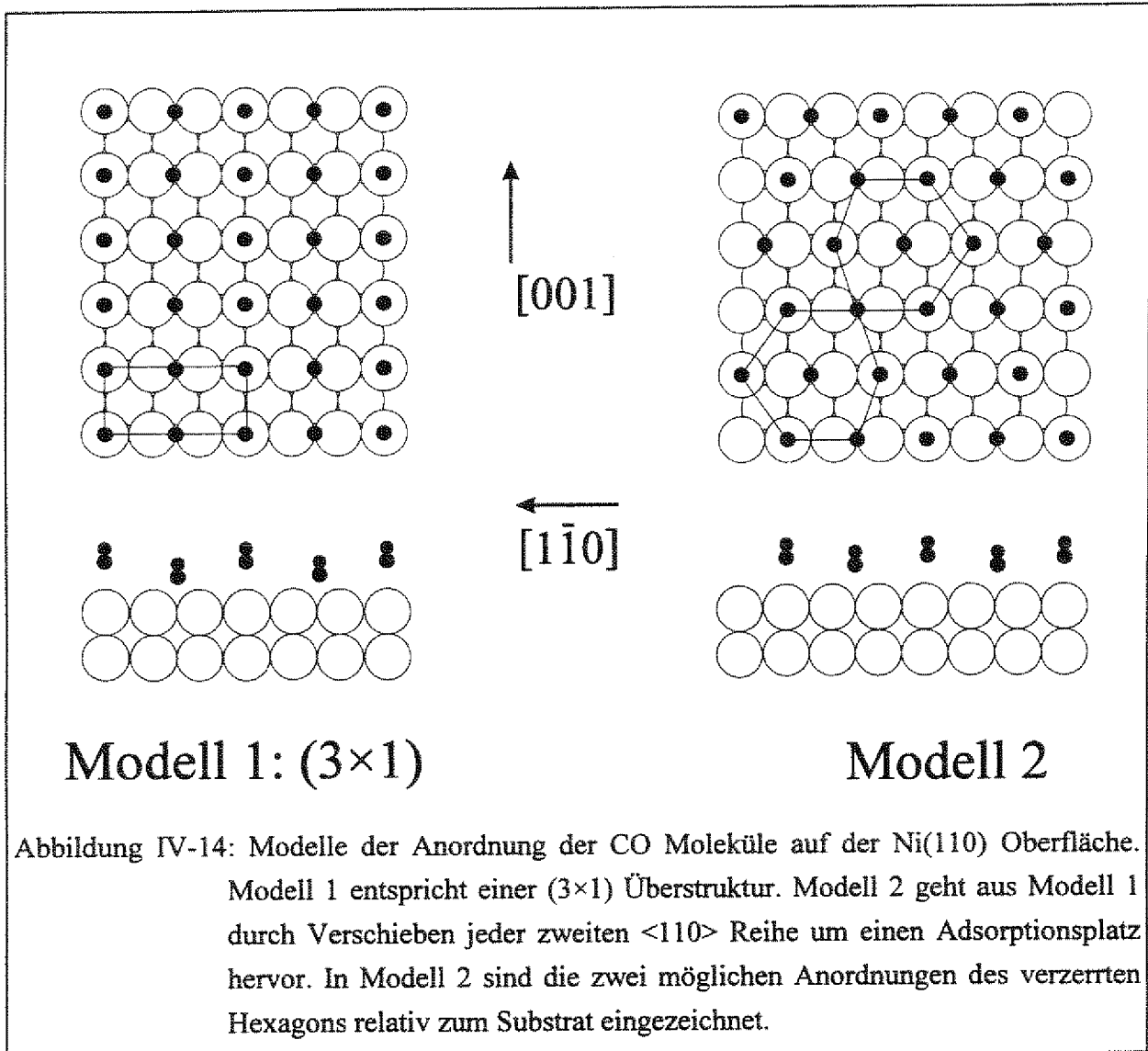
Die Bewegung des Sauerstoffatoms sollte relativ zum C-Atom und senkrecht zur Molekülachse erfolgen. Eine Bewegung des Streuers entlang der Bindungsachse reduziert nicht die relative Intensitätserhöhung, weil sich keine räumliche Veränderung in der Ausrichtung der Achse ergibt. Also kommen als mögliche Schwingungsmoden nur Biegeschwingungen, die frustrierten Rotationen und Translationen, in Frage. Die Amplituden dieser Schwingungen sind experimentell schwer zu vermessen, aber theoretisch zugänglich [Ric 79]. Für ein einfaches Dimer sind die Schwingungsmoden theoretisch verstanden und manche ihrer Schwingungsfrequenzen sind experimentell für CO / Ni(110) durch Verlustspektroskopie identifiziert worden [Voi 90], [Erl 79]. Mögliche experimentelle Methoden zur Bestimmung der Schwingungsamplitude sind ESDIAD und XPD. Eine ESDIAD Untersuchung von CO / Ru(001) liefert isotrope Schwingungsamplituden von 11° bzw. $14,5^\circ$ bei Temperaturen von 90K und 300K [Mad 79]. Die XPD Messungen für CO / Ni(001) [Ord 82], [Pet 79] finden quadratisch gemittelte Schwingungsamplituden von 18° bis 34° , wobei der letztere Wert im Vergleich zu hoch erscheint. Für CO / Ni(110) [Wes 88a], [Wes 89] wurden erstmals anisotrope Schwingungsamplituden von 11° und 19° für den $\langle 110 \rangle$ bzw. $\langle 001 \rangle$ Azimut bei 300K gefunden. Beide Untersuchungen legten das Modell eines harmonischen Oszillators für die Bewegung der Molekülachse zugrunde. Dann ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in einem Kippwinkel

θ_k gegeben durch: $P(\theta_k) = e^{\frac{-2\theta_k^2}{\theta_m^2}}$, mit θ_m der quadratisch gemittelten Schwingungsamplitude.

Für alle Ausrichtungen der Streuachse wurden Einfachstreurechnungen in der Ebenen-Wellen Näherung durchgeführt. Die so erhaltene Intensitätsverteilung entspricht aber nur einer statistischen Mittelung über mit allen möglichen Aufenthaltsorten des O-Atoms verbundenen Intensitätsverteilungen.

Die hier vorgestellten, simulierten Intensitätsverteilungen wurden mit einem neuen Algorithmus berechnet, der die thermische Bewegung des streuenden Atoms in der t-Matrix über temperaturabhängige Phasenverschiebungen einbezieht [Fri 93]. Der Winkelbereich bis $\theta = 40^\circ$, Hauptmaximum und benachbartes Minimum, wurde benutzt, um die für den $\langle 110 \rangle$ und $\langle 001 \rangle$ Azimut unterschiedlichen Schwingungsamplituden an die experimentellen Daten anzupassen. Die beste Übereinstimmung wurde mit Hilfe eines R-Faktors, $R = \frac{(I_t - I_e)^2}{I_t^2 + I_e^2}$

(I_t , I_e : simulierte bzw. experimentelle Intensitätsverteilung), festgelegt und Schwingungsamplituden zu 12° für die $\langle 110 \rangle$ Richtung und zu 17° in $\langle 001 \rangle$ bestimmt. Die Bewegung des Sauerstoffatoms ist entlang der $\langle 001 \rangle$ Richtung größer als in dem dazu senkrechten $\langle 110 \rangle$ Azimut. Mit der Kenntnis der Anisotropie der Bewegung und der damit verbundenen Anisotropie in den Intensitätsverteilungen kann eine neue Anpassung an das Adsorptionsmodell für die CO Moleküle auf der Ni(110) Oberfläche vorgenommen werden.



Entwicklung eines neuen Adsorptionsmodells

Das Modell der Anordnung von CO Molekülen auf der Nickeloberfläche für die Simulation der Intensitätsverteilungen ist in Abbildung IV-14 (Modell 1) dargestellt. Es entspricht der schon oben diskutierten Anordnung der alternativen Besetzung von Brücken- und Aufplatz in <110> Richtung und bildet eine (3×1) Überstruktur.

Die nach dem neuen Algorithmus berechneten Verteilungen für die drei gemessenen Azimute zusammen mit den Meßdaten sind in Abbildung IV-15 gezeigt. Die Anpassung der Daten erfolgte einparametrig, d.h. die experimentellen Daten wurden durch eine geeignete Zahl dividiert. Die Übereinstimmung für den <110> Azimut ist gut, die Positionen des zweiten und dritten Maximums im Bereich von $\theta = 55^\circ$ bis 80° wurden nicht genau reproduziert. Für den <001> Azimut ist allerdings das Maximum bei $\theta = 67^\circ$ sehr stark ausgeprägt. Diese Intensität ist das Ergebnis der intermolekularen Vorwärtsstreuung am benachbarten CO Molekül. Das

Modell 1 kann nicht der Adsorbatstruktur entsprechen, denn es würde ein (3×1) LEED Beugungsmuster hervorrufen, was den experimentellen Ergebnissen widerspricht.

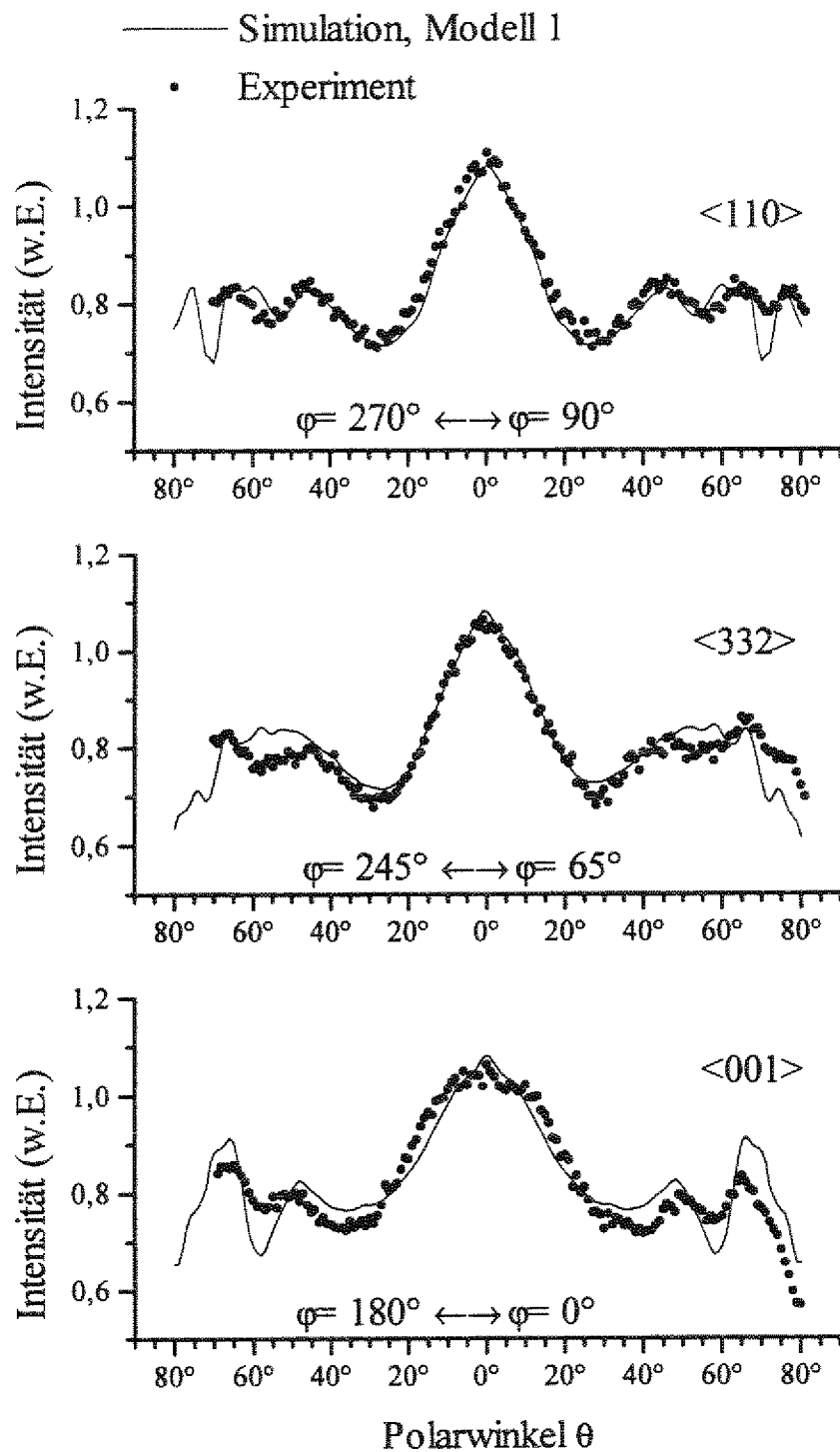
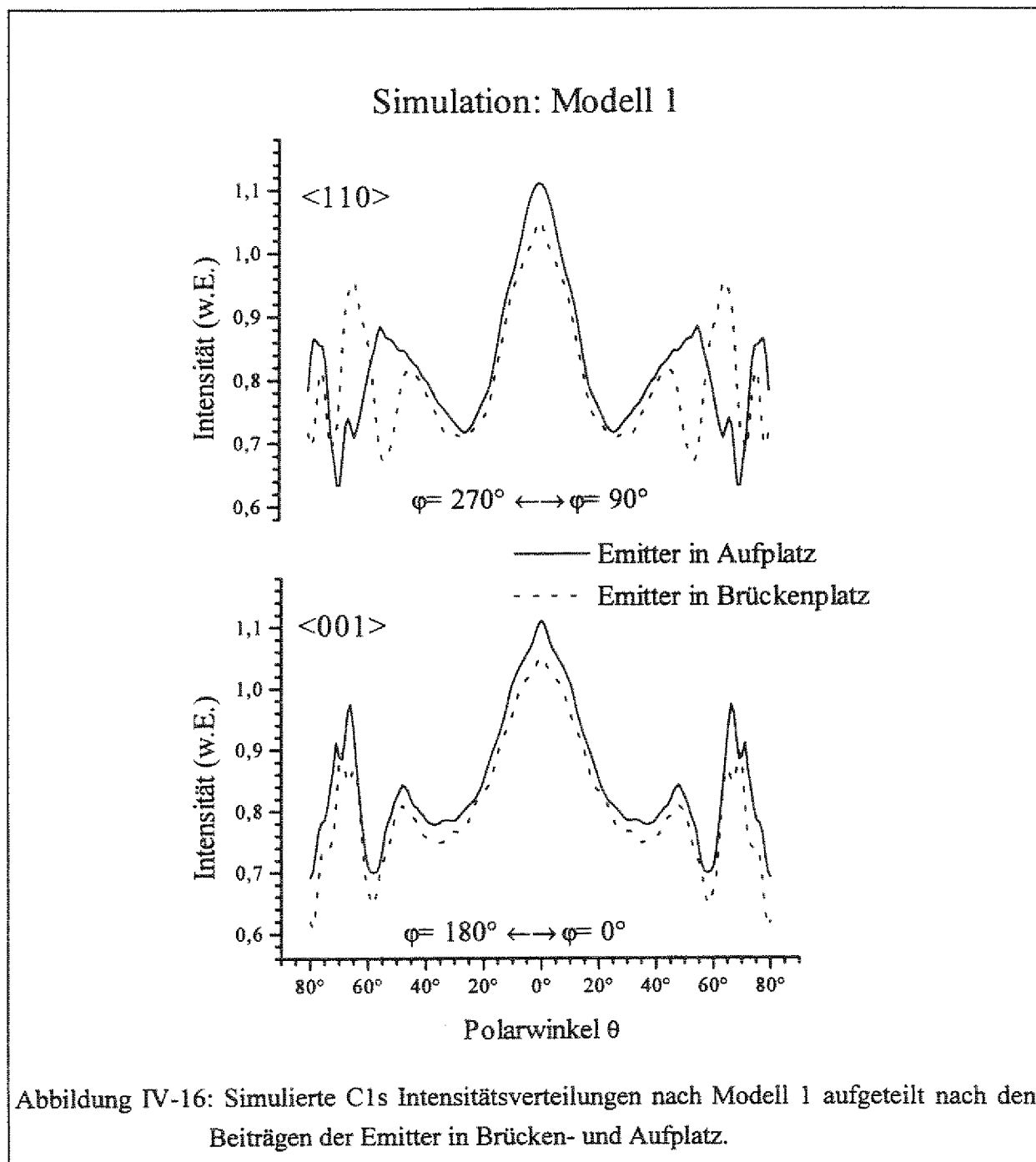


Abbildung IV-15: Nach Modell 1 simulierte und die gemessenen Intensitätsverteilungen der C1s Emission von CO / Ni(110) in drei Azimuten. Die Anpassung der Meßdaten erfolgte einparametrig.

Betrachtet man die simulierten Verteilungen getrennt nach der Position des Emitters (Auf- oder kurzer Brückenplatz), wie in der Abbildung IV-16 gezeigt, so erkennt man, daß im $\langle 001 \rangle$ Azimut beide Verteilungen bis auf kleine Modulationen gleich sind. Die Verteilung für das CO adsorbiert im kurzen Brückenplatz ist wie auch im $\langle 110 \rangle$ Azimut stärker gedämpft. Der Grund dafür liegt in dem längeren Weg der Elektronen durch die Adsorbatschicht, wenn sie von einem Kohlenstoffatom über der Brückenposition emittiert werden. Im Bereich von $\theta = 45^\circ$ bis 80° erkennt man die jeweiligen Maxima, die aufgrund der intermolekularen Streu-



ung entstehen. Sie sind für die beiden Emitterpositionen unterschiedlich, weil trotz eines konstanten Ni - C Abstand von $1,95\text{\AA}$ der senkrechte Abstand zur Ni - Oberfläche unterschiedlich ist: eben $1,95\text{\AA}$ für den Aufplatz, aber $1,5\text{\AA}$ für den Brückenplatz. Für ein CO Molekül im kurzen Brückenplatz liegen die Sauerstoffatome der benachbarten Moleküle höher als das eigene Sauerstoffatom. Der Streuwinkel ist also kleiner als bei einer gleich hohen Anordnung. Bei einem CO Molekül im Aufplatz liegen die benachbarten Moleküle etwas tiefer. Der Streuwinkel ist größer. Die Folge sind die Maxima bei $\theta = 65^\circ$ bzw. 75° . Eine verbesserte Anpassung an die experimentellen Daten kann dadurch erreicht werden, daß das Maximum bei $\theta = 65^\circ$, bedingt durch die Verteilung des im Brückenplatz adsorbierten CO, weiter zu größeren Polarwinkeln verschoben wird.

Dies kann durch die Anhebung des Moleküls im Brückenplatz auf $1,6\text{\AA}$ ($d_{\text{Ni C}} = 2,03\text{\AA}$) erreicht werden. Abbildung IV-17 zeigt Verteilungen, die mit diesem neuen Modell berechnet wurden. Die Übereinstimmung im $\langle 110 \rangle$ Azimut ist jetzt sehr gut. In der Verteilung für den $\langle 001 \rangle$ Azimut ist das Maximum im Bereich von $\theta = 66^\circ$ immer noch zu groß. Dieses Maximum wird durch die intermolekulare Streuung hervorgerufen. Eine Reduzierung dieser Intensität verlangt nach einem Modell, in dem der Abstand zum nächsten Nachbarn entlang der $\langle 001 \rangle$ Richtung vergrößert ist.

Dieses neue Modell 2 ist in Abbildung IV-14 gezeigt. Es geht aus Modell 1 durch die Verschiebung der Reihen in $\langle 110 \rangle$ entlang dieser Richtung um den halben Abstand nächster Nachbarn hervor und hat zwei unterschiedliche Domänen, die durch die beiden Sechsecke kenntlich gemacht sind. In $\langle 110 \rangle$ Richtung ist die Anordnung der CO Moleküle gegenüber Modell 1 unverändert. Allerdings hat sich der Abstand benachbarter CO Moleküle in $\langle 001 \rangle$ Richtung von $3,54\text{\AA}$ auf $4,21\text{\AA}$ vergrößert. Ebenso entspricht die relative Anordnung der CO Moleküle untereinander in diesem Modell mehr der Dipolwechselwirkung zwischen den Molekülen: ein möglichst großer Abstand der Moleküle untereinander wird eingenommen. Die Anordnung entspricht entlang $\langle 110 \rangle$ verzerrten Hexagons.

Die mit diesem Modell 2 simulierten C1s Intensitätsverteilungen sind in Abbildung IV-18 dargestellt. Die Verteilung für den $\langle 110 \rangle$ Azimut ist unverändert. Die Daten für den nicht symmetrischen $\langle 332 \rangle$ Azimut stimmen nicht so gut wie beim $\langle 110 \rangle$ Azimut überein. Im Bereich um $\theta = 60^\circ$ ist die Abweichung deutlich. Auch im $\langle 001 \rangle$ Azimut ist der Bereich $\theta = 40^\circ$ bis $\theta = 60^\circ$ nicht sehr gut zur Übereinstimmung gekommen. Allerdings kann diese für den $\langle 001 \rangle$ Azimut noch weiter verbessert werden, indem neben den beiden Domänen aus Modell 2 noch die Verteilung von Modell 1 hinzugemittelt wird. Die Verteilungen entsprechen dann einer Anordnung der CO Moleküle zu gleichen Teilen aus Modell 1 und jeder Domäne aus Modell 2. Die gemittelten Verteilungen zeigt die Abbildung IV-19.

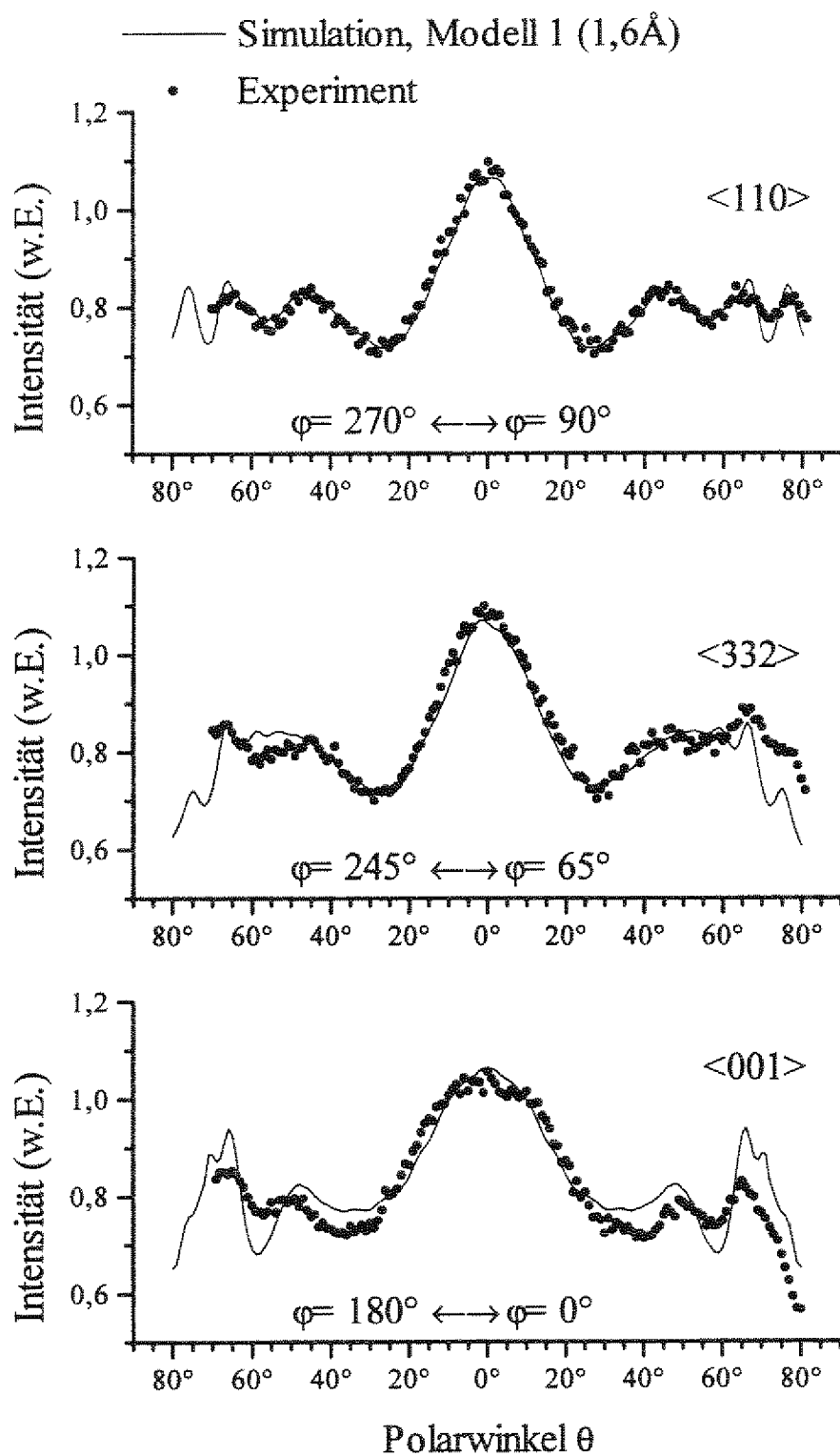


Abbildung IV-17: Gemessene und simulierte C1s Intensitätsverteilungen. Gegenüber Modell 1 ist der Ni - C Abstand des im Brückenplatz adsorbierten CO Moleküls auf 1,6Å vergrößert.

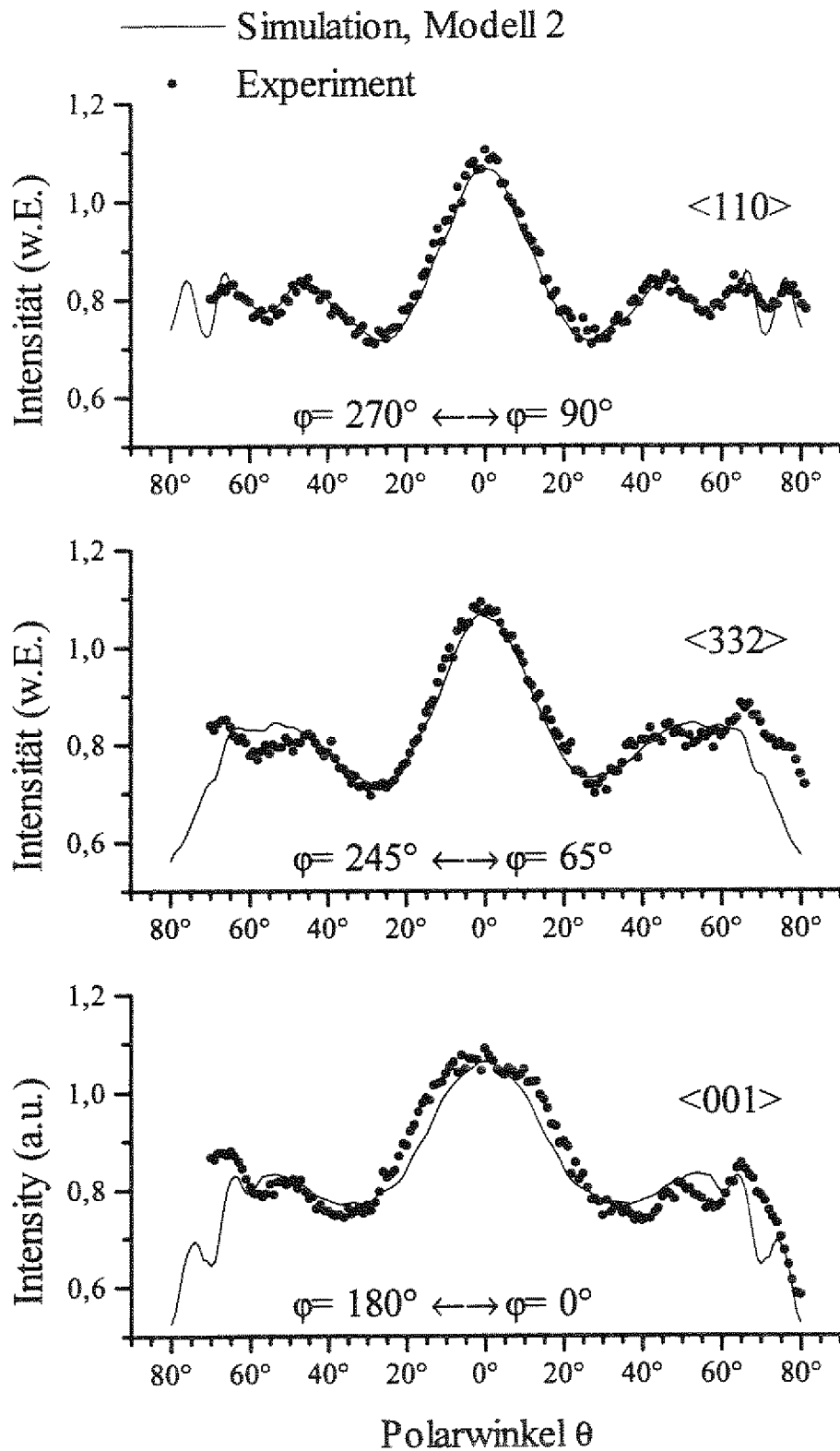


Abbildung IV-18: Gemessene und nach Modell 2 simulierte C1s Intensitätsverteilungen.

IV Beispiele einfacher Moleküle

Aus der besten Übereinstimmung zwischen experimentellen und simulierten Daten kann der Schluß gezogen werden, daß die Adsorption der CO Moleküle auf dem kurzen Brückenplatz und dem Aufplatz im Verhältnis 1:1 stattfindet. Die Anordnung erfolgt in Domänen kleiner Größe von ungefähr $10 \times 10 \text{ \AA}^2$. Es existiert nur eine Nahordnung, die hauptsächlich dem Modell 2 entspricht. Sehr viele Domänengrenzen werden lokale Bereiche nach Modell 1 entstehen lassen, denn eine Fernordnung ist aufgrund der fehlenden LEED Überstruktur nicht vorhanden. Das auf der kurzen Brücke adsorbierte CO hat einen effektiven Abstand von $1,6 \text{ \AA}$ zur Oberfläche, entsprechend einem Abstand zum Ni-Atom von $d_{\text{Ni C}} = 2,03 \text{ \AA}$. Dagegen ist der Abstand für das im Aufplatz adsorbierte CO zum Ni-Atom nur $d_{\text{Ni C}} = 1,95 \text{ \AA}$ groß. Die thermisch induzierten Schwingungsamplituden der Moleküle betragen in $\langle 110 \rangle$ Richtung 12° und in $\langle 001 \rangle$ Richtung 17° bei einer Temperatur von 300 K .

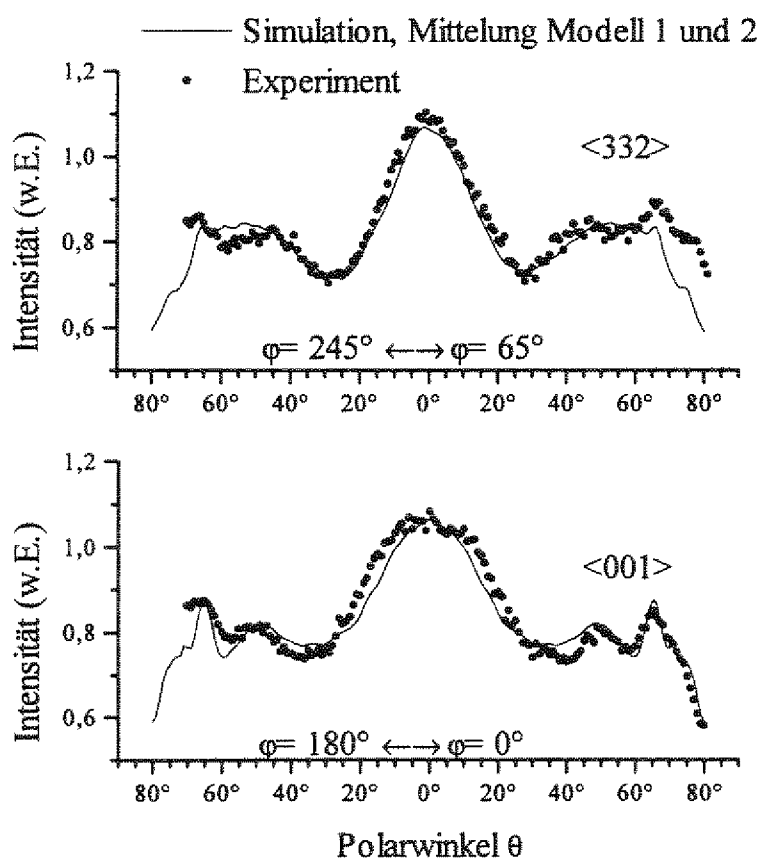


Abbildung IV-19: Gemittelte C1s Intensitätsverteilungen aus den simulierten Verteilungen nach Modell 1 und jeder Domäne aus Modell 2. Die Verteilung des $\langle 110 \rangle$ Azimuts wird durch diese Mittelung nicht verändert.

Diskussion

Neben einem Adsorptionsmodell für CO / Ni(110) konnten die anisotropen Schwingungsamplituden des Moleküls durch diese Untersuchung erhalten werden. Da XPD nicht zwischen den beiden verschiedenen adsorbierten CO Molekülen unterscheiden kann, werden die Amplituden beiden Spezies zugesprochen. Jedes CO Molekül kann vier verschiedene Biegeschwingungsmoden ausführen. Die Schwingungsmoden sind mit der lokalen Adsorptionssymmetrie verknüpft [Ric 79]. Die Symmetriegruppe eines senkrecht adsorbierten Dimers auf einer fcc(110) Oberfläche beträgt C_{2v} . Je eine frustrierte Translation und eine frustrierte Rotation sind entlang der Hauptsymmetrieazimute $\langle 001 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$ polarisiert und verursachen eine Verbreiterung des intramolekularen Vorwärtsstreumaximums. Dabei kann zwischen der frustrierten Rotation und der frustrierten Translation nicht unterschieden werden, es zählt nur die relative Auslenkung des Streuers gegenüber dem Emitter senkrecht zur Verbindungsachse.

Eine theoretische Arbeit existiert zur Berechnung der Amplituden für CO / Ni(001) adsorbiert im Brücken- und Aufplatz [Ric 79]. Die lokale Symmetrie des auf dem Brückenplatz der fcc(001) Oberfläche adsorbierten Moleküls gehört zur gleichen Symmetriegruppe C_{2v} [Ric 79], [Par 86]. Die berechnete Amplitude beläuft sich bei 300K auf 3° für die Schwingung parallel zur Brücke und auf 10° senkrecht zu ihr. 8° beträgt die Amplitude der entarteten Mode für die Adsorption auf dem einfach koordinierten Platz (Aufplatz). Hier wird die gleiche Anisotropie in der Schwingungsamplitude beobachtet, jedoch liegen die gemessenen Amplituden über den berechneten Werten. Da keine Daten über Kraftkonstanten für dieses System vorliegen, ist eine Abschätzung der Amplituden schwierig. Eine Unzulänglichkeit bei der Berechnung dieser Schwingungsamplituden liegt in den zugrunde gelegten Kraftkonstanten, die z.B. aus $Ni(CO)_4$ Komplexen berechnet werden. Übertragen auf das System der Form CO auf Ni_5 oder Ni_7 hat zur Folge, daß die Werte zu klein sind. Unterstützt wird diese Annahme durch Vermessung der niedrigen Schwingungsfrequenz der frustrierten Translationen für CO / Ni(100) [Ber 87] oder CO / Pt(111) [Lah 86] in der Größenordnung von 6 bis 7 meV oder der frustrierten Rotation bei 26 meV [Lah 86]. Schwingungen niedriger Frequenzen neigen zu großen Amplituden [Ric 79]. Die niederfrequenten frustrierten Translationen und Rotationen des CO Moleküls sollten eine große Amplitude besitzen. Der Vergleich mit der Amplitude für einfach koordiniertes CO / Ru(001) von $14,5^\circ$ [Mad 79] zeigt, daß die Werte von 12° in $\langle 110 \rangle$ bzw. 17° in $\langle 001 \rangle$ in einem erwarteten Bereich liegen und typisch für das Adsorbatsystem CO sind.

Die Form des Hauptmaximums kann zur Bestimmung der Schwingungsamplitude benutzt werden. Die anderen Modulationen im höheren Polarwinkelbereich ($\theta > 40^\circ$) in der Intensitätsverteilung sind ein Maß für die Nahordnung der CO Moleküle und ihres Adsorptionsplatzes. Die Empfindlichkeit der simulierten Verteilungen auf Variation einzelner Parameter ist gezeigt worden. Die beste Übereinstimmung liefert ein realistisches Adsorptionsmodell, das

der Dipol - Dipol Wechselwirkung zwischen den CO Molekülen Rechnung trägt. Diese Wechselwirkung ist so stark, daß sie bei höheren Bedeckungen zu einer Verkipfung der Molekülachse führt, damit der Abstand zu den benachbarten Molekülen möglichst isotrop wird (vgl. "CO (2×1)p2mg / Ni(110)").

Ein Vergleich mit der vorhandenen Literatur liefert unterschiedliche Ergebnisse betreffend das Besetzungsverhältnis von Aufplatz zu kurzem Brückenplatz. Alle Untersuchungen [Bar 81], [Gur 85], [Bau 87], [Haq 92] finden CO in beiden Adsorptionsplätzen bei Bedeckungen nahe 0,7 [Haq 92], aber kleiner 0,8 Monolagen [Gur 85], [Bau 87]. Sowohl EELS [Bau 87], [Gur 85], [Bar 81] als auch RAIRS [Haq 92] Spektren zeigen zwei konstante Intensitätsverhältnisse bis zu einer Bedeckung von $\Theta \approx 0,8$. Die beiden Verluste werden den beiden unterschiedlichen Adsorptionsplätzen zugeordnet. Eine Ableitung der Besetzungszahlen aus dem Intensitätsverhältnis ist sehr schwierig. Deshalb werden Besetzungszahlen von 1:1 [Bar 81], bis hin zu 5:1 [Gur 85], [Bau 87] für das Verhältnis von einfach zu zweifach koordinierten Adsorptionsplatz genannt. Ein Modell mit einer Besetzungszahl von 2:1 und einem Bedeckungsgrad von 0,75 Monolagen wird von Haq et al. [Haq 92] vorgeschlagen. Sie argumentieren aber, daß es keine wirkliche Spezies adsorbiert im Aufplatz geben darf, weil die repulsive Wechselwirkung unter den CO Molekülen dafür zu stark ist. Deshalb scheint ein Modell mit einer Bedeckung von $\Theta = 2/3$ und einer größeren Gleichverteilung der Moleküle in definierten Adsorptionsplätzen realistischer. Eine Verkipfung des CO Moleküls adsorbiert in Brückenposition [Haq 92] kann aufgrund der kleinen Breite und der genauen Lokalisierung des Vorwärtsstreumaximums in $\langle 110 \rangle$ und einer folglich senkrechten Ausrichtung ausgeschlossen werden. Das Modell von Haq et al. [Haq 92] hätte eine $c(8 \times 2)$ Anordnung der Moleküle zur Folge, wie von Behm et al. [Beh 85] für Adsorption bei tiefer Temperatur (95K) gefunden wurde. Diese Anordnung kann aufgrund des nicht entsprechenden LEED Beugungsmusters ausgeschlossen werden. Lokale Bereiche mit einer Anordnung entsprechend einer $c(8 \times 2)$ Struktur sind aufgrund des Bestrebens der Gleichverteilung der Moleküle sehr unwahrscheinlich. Die starke repulsive Wechselwirkung zwischen den CO Molekülen legt eine Anordnung wie in Modell 2 nahe. Aufgrund der fehlenden Fernordnung müssen viele kleine Domänen dieser Struktur vorliegen. Dies wiederum resultiert in Domänengrenzen, deren lokale Struktur der des Modell 1 entsprechen kann. Die Größe einer solchen Domäne beliefe sich auf rund $10 \times 10 \text{ Å}^2$.

Zusammenfassung

CO adsorbiert auf der Ni(110) Oberfläche bei einer Temperatur von 300K in einer Bedeckung von $\Theta = 2/3$. Dabei werden Aufplatz und kurzer Brückenplatz im Verhältnis 1:1 besetzt. Es bilden sich kleine Domänen mit einer Nahordnung aus. Das Adsorptionsmodell wurde durch Vergleich von simulierten und experimentellen Daten gewonnen. Ein solcher Vergleich

ist möglich, weil die Feinstruktur in den Intensitätsverteilungen durch Rückstreuereffekte am Substrat entsteht und somit die lokale Adsorptionsgeometrie widerspiegelt. Eine Feinstruktur induziert durch Beugungsordnungen ist aufgrund thermischer Bewegung des Streuers (O-Atom) ausgeschmiert. Die Form des Streumaximums der intramolekularen Streuung enthält Informationen über die Schwingungsamplitude. Sie wurde zu 12° in $\langle 110 \rangle$ und 17° in $\langle 001 \rangle$ Richtung bestimmt. Somit bietet XPD neben ESDIAD die Möglichkeit, Schwingungsamplituden von Molekülachsen zu bestimmen.

Informationsgehalt in Intensitätsverteilungen

Die beiden Beispiele der Adsorption von CO / Ni(110) zeigen, daß Photoelektronenintensitätsverteilungen von Emittlern in Adsorbaten in einer ersten Näherung einfach zu interpretieren sind. Zuerst müssen sie jedoch auf die Abbildungseigenschaften des Spektrometers und die Selbstdämpfung innerhalb der Schicht korrigiert werden. Starke Intensitätsmaxima treten entlang intramolekularer Streuwege auf. Die Streuung ist sehr stark aufgrund des kurzen Abstands zwischen Emitter und Streuer. Die räumliche Ausrichtung von Molekülachsen ist relativ einfach durch ein XPD Experiment zu bestimmen.

Die Beugungsordnungen, die die starke intramolekulare Streuung begleiten sollten, werden durch thermisch induzierte Auslenkung der Streuachse (Bewegung des Streuers relativ zum Emitter senkrecht zur Verbindungsachse) ausgewaschen. Die Schwingungsamplitude kann aus der Form (Höhe und Breite) des Vorwärtsstreumaximums bestimmt werden. Dazu ist eine konsequentere theoretische Beschreibung als die nach Debye und Waller notwendig.

Neben der Streuung innerhalb des Moleküls besteht auch die Möglichkeit einer Streuung an Atomen eines benachbarten Moleküls. Diese Streuungen sind schwächer, da der Abstand zwischen Emitter und Streuer wesentlich größer ist. Trotzdem kann man Intensitätsmaxima unter großen Polarwinkeln auf diese Streuwege zurückführen. Sind inter- und intramolekulare Streuung gleichzeitig möglich, so ist die resultierende Intensitätsverteilung nicht mehr einfach interpretierbar, da durch Interferenzen Maxima entstehen, die nicht direkt einer realen Streurichtung entsprechen. Interferenzen entstehen dann, wenn von einem Emitter aus mehrere Streuwege gleichzeitig möglich sind. Die Interferenzen entstehen ebenfalls bei der Rückstreuung der Photoelektronenwelle am Substrat. Dadurch induzierte Maxima müssen nicht direkt einer Rückstreurichtung entsprechen. Die Feinstruktur in den Verteilungen wird hauptsächlich aber durch diese Art der Streuung verursacht.

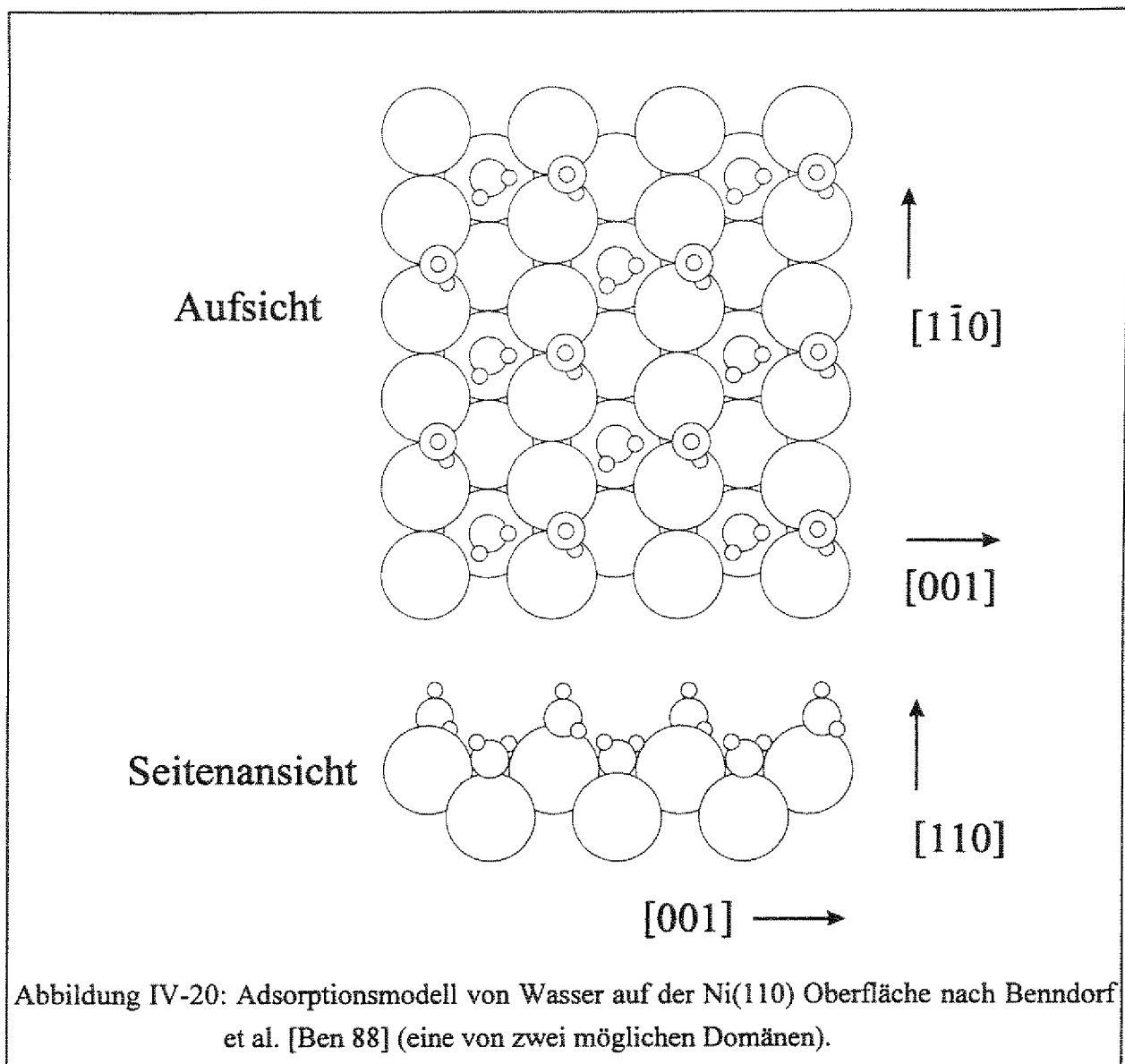
Intensitätsverteilungen zweier unterschiedlicher Streuer überlagern sich additiv. Liegt nur einer Sorte von Emittoren vor, so entspricht die resultierende Verteilung die eines einzelnen Emitters. Bei mehreren Domänen verschiedener Emittoren wird die relative Intensitätserhöhung einer einzelnen Verteilung anteilmäßig reduziert. Charakteristische Maxima können dadurch grundlegend verändert werden, besonders wenn sie mit Minima anderer Verteilungen zusammenfallen.

Mit diesem ersten Verständnis für die charakteristischen Modulationen in Photoelektronenintensitätsverteilungen können Adsorbatsysteme untersucht werden, die aus mehreren streuenden Atomen im Molekül aufgebaut sind oder nur einen einzelnen Streuer enthalten. Ein solches Adsorbat eines einzelnen Streuers ist Wasser, da die Wasserstoffatome ein verschwindend geringes Streupotential besitzen. Bei Wasser sollte also nur die intermolekulare Streuung möglich sein. Sie ist vergleichbar der intermolekularen Streuung des CO Moleküls mit dem Unterschied, daß der Emittor ebenfalls ein Sauerstoffatom und nicht ein Kohlenstoffatom ist. Ausschlaggebend für die Stärke der Modulation ist aber das Streupotential, und das ist in beiden Fällen jeweils ein Sauerstoffatom.

H₂O / Ni(110)

Das Adsorptionsverhalten von Wasser auf der (110) Oberfläche von Nickel ist ausführlich untersucht worden. Dabei kommen Callen et al. [Cal 90], [Cal 92] auf der einen und Benndorf und Madey [Ben 88], [Nöb 85] auf der anderen Seite zu widersprüchlichen Ergebnissen. Beide Gruppen benutzen LEED, ESDIAD, TDS und $\Delta\phi$ Messungen zur Untersuchung. Callen et al. setzen darüber hinaus noch FTIR-RAS und NRA ein. Beide Gruppen beobachten ein $c(2\times 2)$ LEED Beugungsmuster und mit TDS vier verschiedene Desorptionsmaxima von Wasser auf Ni(110). Ein Zustand bei tiefer Desorptionstemperatur wird der Eismultilage zugeordnet, ein Zustand mit der Desorptionstemperatur von $\sim 350\text{K}$ wird der Rekombination von dissoziiertem Wasser zugeschrieben. Die Interpretation der beiden Zustände $T = 210\text{K}$ und $T = 245\text{K}$ ist unterschiedlich.

Callen et al. deuten diese beiden Zustände als eine Lage molekularen Wassers und als Wasser, das durch OH Gruppen stabilisiert wird. Das zugehörige Modell beschreibt die $c(2\times 2)$ Struktur in einer Bedeckung von $\Theta = 0,5$ als eine vollständige erste Lage. Eine Ordnung innerhalb der Adsorbatschicht ist weder bei dieser noch bei tiefer Temperatur (130K, Eisschicht) gegeben. Da keine IR-Aktivität beobachtet werden konnte, liegen keine Wasserstoffbrückenbindungen (OH - O Bindungen) vor. Ab einer Temperatur von 205K tritt IR-Aktivität auf, die der Dissoziation des Wassers und dem Entstehen von H₂O - OH Komplexen mit Ausrichtung entlang $\langle 001 \rangle$ zugeschrieben wird.



Konträr dazu steht das Modell von Benndorf et al.. Sie interpretieren die beiden TDS Zustände und die $c(2 \times 2)$ LEED Struktur als eine Doppelschicht aus Wassermolekülen mit einer Bedeckung von $\Theta = 1$. Eine beobachtete Aufspaltung von Zuständen in UP Spektren unterstützt diese Annahme. Die Doppellage Wasser sollte eine Anordnung wie die der Wassermoleküle im Eiskristall besitzen, entsprechend der Abbildung IV-20. Die Wassermoleküle befinden sich in den Gräben der Ni(110) Oberfläche und sind über Wasserstoffbrückenbindungen an Wassermoleküle gebunden, die seitlich leicht versetzt auf den Reihen der Substratatome adsorbiert sind (die Abbildung gibt eine von zwei möglichen Domänen wieder). Diese Struktur entspricht der Anordnung in Eis verzerrt um eine Dehnung entlang der $\langle 001 \rangle$ und eine Stauchung entlang der $\langle 110 \rangle$ Richtung.

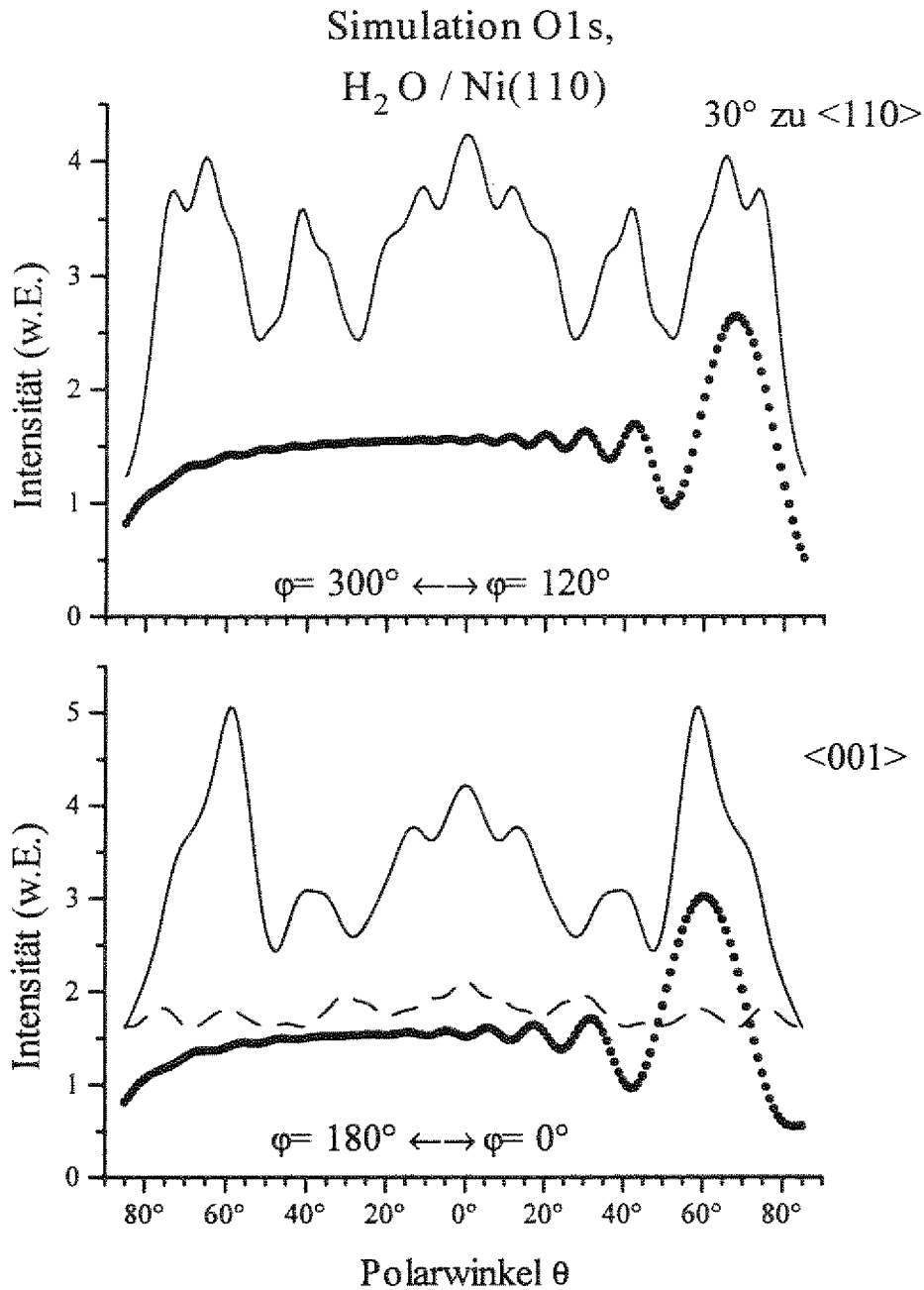
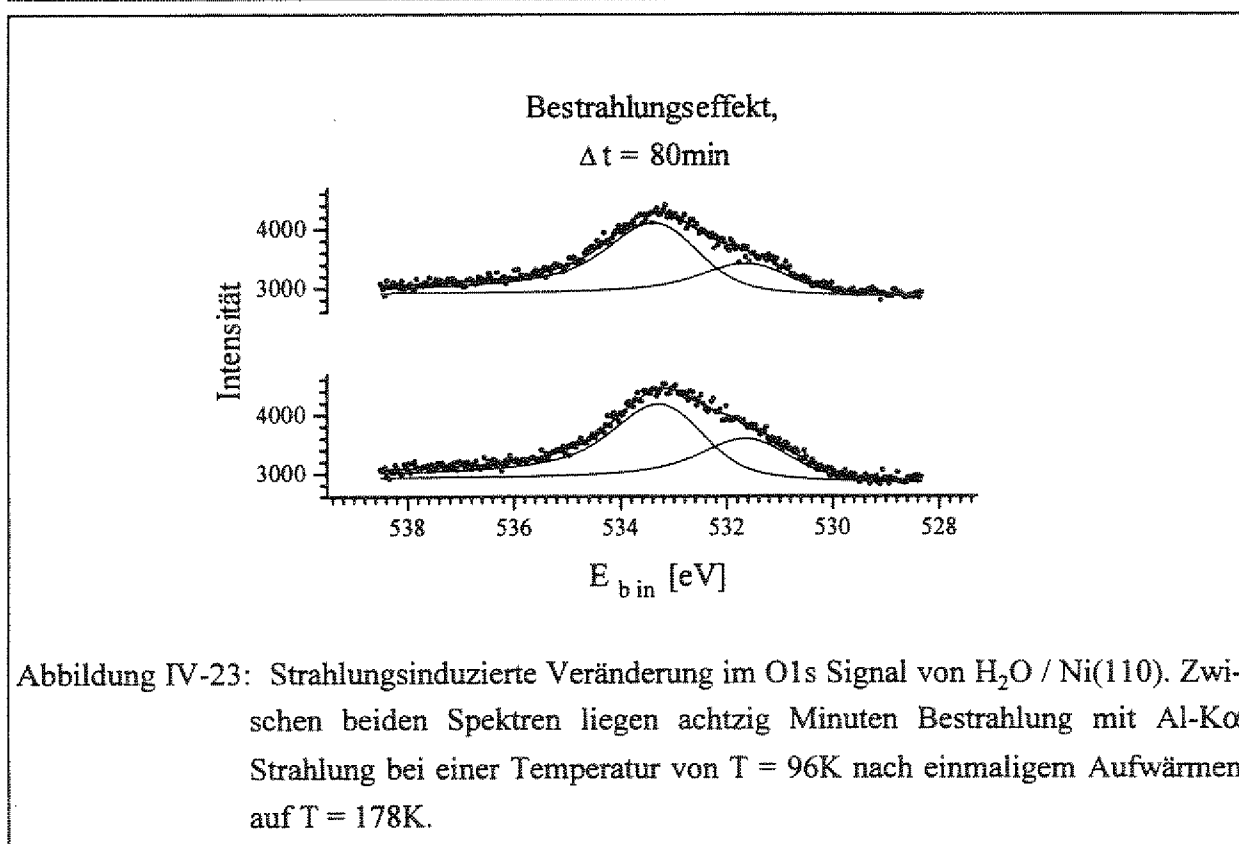
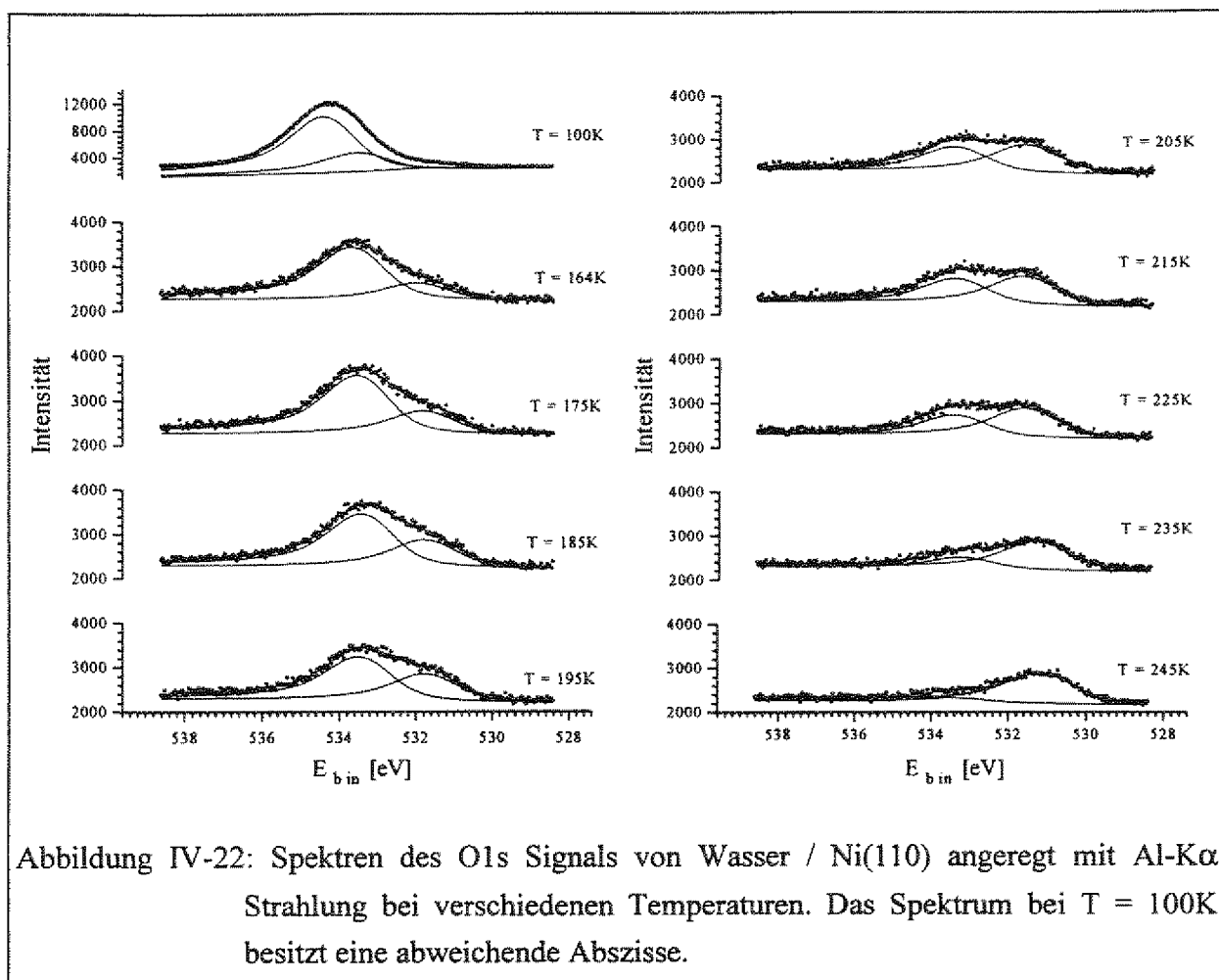


Abbildung IV-21: Einfachstreusimulationen der O1s Intensitätsverteilung ($E_{\text{kin}} = 954\text{eV}$) im Azimut 30° zur <110> Richtung und entlang des <001> Azimuts. Die punktierte Linie entspricht einem einzelnen Emitter in einer H_2O - Struktur. Die durchgezogene Linie entspricht einer Mittelung über alle möglichen Emitter unter Berücksichtigung des Ni Substrats. Für den <001> Azimut ist gestrichelt die zu erwartende Intensitätsverteilung eines Emitters der obersten Lage gezeigt.

Sollte dieses Adsorptionsmodell zutreffen, dann müßten Intensitätsverteilungen der O1s Emission Modulationen, induziert durch die Vorwärtsstreuung entlang einer O - O Achse zwischen zwei Wassermolekülen, aufweisen. Aufgrund einfacher geometrischer Überlegungen werden diese Streurichtungen entlang des $\langle 001 \rangle$ Azimuts unter einem Polarwinkel von $\theta = 60^\circ$ und in einem Azimut jeweils 30° zur $\langle 110 \rangle$ Richtung unter einem Polarwinkel von $\theta = 68^\circ$ erwartet. Eine Einfachstreuungssimulation für dieses Modell zeigt die Abbildung IV-21. Berücksichtigt man nur die relative Anordnung der Sauerstoffatome, so besitzen die Intensitätsverteilungen eines O1s Emitters in der unteren Lage deutliche Maxima entlang der geometrisch erwarteten Richtungen. Unter Einbeziehung des Ni-Substrats werden die Intensitätsmaxima noch leicht verschoben. Die experimentell erwarteten Modulationen ergeben sich durch eine Mittelung über die Verteilungen beider möglichen Domänen, sie sind als durchgezogene Kurven dargestellt. Die Intensitätserhöhung bei $\theta = 0^\circ$ resultiert aus der Addition der Verteilungen. Die Intensitätsverteilung einer Emission aus den Sauerstoffatomen der oberen Lage sollte nur geringe Modulationen enthalten, da nur Rückstreuung am Nickelsubstrat möglich ist. Für den $\langle 001 \rangle$ Azimut ist die erwartete Verteilung in Abbildung IV-21 als gestrichelte Kurve gezeigt. Sie zeigt kaum Modulationen. Eine Nahordnung innerhalb der Adsorbatschicht $\text{H}_2\text{O} / \text{Ni}(110)$ mit möglichen O - O Streuwegen sollte charakteristische Modulationen in den O1s Intensitätsverteilungen zur Folge haben.

Ergebnisse

Nach Zugabe von Wasser bei 100K (400s bei 1×10^{-9} mbar, über die Kapillare) zeigte sich eine (1×1) LEED Struktur und mit einer XPS Messung das oberste Spektrum in Abbildung IV-22. Die überwiegende Intensität stammt aus einem O1s Übergang mit der Bindungsenergie von $E_{\text{bin}} = 534,1 \text{ eV}$. Das Spektrometer wurde bei diesem Experiment mit einer Transmissionsenergie von 25 eV betrieben, um eine bessere Energieauflösung zu erreichen. Heizen zu einer Temperatur über 160K läßt den intensiven Zustand im XPS verschwinden. Abbildung IV-22 zeigt die weiteren Spektren nach Heizen zu höheren Temperaturen um jeweils 10K im Bereich um $T = 200\text{K}$. Die Spektren wurden mit einer Doniach - Sunjic Linienform [Don 70] ($\alpha = 0,15$; $\Gamma_{\text{G}} = 1,25 \text{ eV}$; $\Gamma_{\text{L}} = 0,95 \text{ eV}$) in zwei Anteile zerlegt. Die Gesamtintensität entspricht durch Vergleich mit O1s Spektren von der CO $(2 \times 1)\text{p}2\text{mg} / \text{Ni}(110)$ Schicht einem Bedeckungsgrad von $\Theta = 1$. Unterhalb 200K zeigen sich zwei Maxima ($E_{\text{bin}} = 533,2 \text{ eV}$ und $531,5 \text{ eV}$), die Gesamtintensität bleibt konstant. Bei einer Temperatur von 175K zeigt sich ein $c(2 \times 2)$ LEED Muster, das ab 195K diffus wird und von zusätzlichen (2×1) Reflexen begleitet wird.



Eine Erwärmung über eine Temperatur von 200K hinaus verändert das Intensitätsverhältnis in den Spektren weiter zugunsten des hochenergetischen Maximums. Ab $T = 220\text{K}$ geht die Gesamtintensität zurück und dieses Maximum verlagert sich zu einer Bindungsenergie von $E_{\text{bin}} = 531\text{eV}$ hin. Bei einer Temperatur von 245K ist fast nur noch dieser Zustand besetzt und die Gesamtintensität entspricht nur noch einer Bedeckung von $\Theta = 0,5$. Das LEED Muster besteht aus (2×1) Reflexen.

Abbildung IV-23 zeigt zwei Spektren nach primärem Aufwärmen auf $T = 178\text{K}$, zwischen denen achtzig Minuten Bestrahlung mit Al-K α Photonen bei einer Temperatur von 96K vergangen sind. Man erkennt deutlich die Zunahme des rechten Signals. Das LEED $c(2 \times 2)$ Beugungsmuster bei einer Temperatur von 175K wurde mit der Dauer der Bestrahlung durch die primären Elektronen zunehmend diffus, um schließlich in (2×1) Reflexen stabil zu bleiben.

Die beiden Zustände mit den Bindungsenergien von 533,2eV bzw. 531,5eV können O1s Emissionen von Sauerstoffatomen der ersten bzw. zweiten Lage Wasser sein, wenn man einer Interpretation nach dem Modell von Benndorf et al. [Ben 88] folgt. Beide Intensitätsverteilungen des jeweiligen O1s Signals zeigten weder entlang des $\langle 001 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$ Azimuts, noch im Azimut 30° zur $\langle 110 \rangle$ Richtung Modulationen. Deshalb wird auf eine Darstellung der Verteilungen verzichtet. Da sich die Emissionen aus den beiden Zuständen energetisch überlagern, wurde bei dieser Messung von der Zweipunktmethode (I_{max} und I_{min}) abgesehen. Es wurde bei jedem Winkel ein komplettes Spektrum vermessen und nach der oben beschriebenen Methode in zwei Anteile zerlegt. Auch bei dieser Methode, die noch zusätzlich die Möglichkeit bot, auf die Verschiebung der Intensitätsverhältnisse mit fortschreitender Bestrahlungsdauer zu korrigieren, wurden bis zu einem Polarwinkel von $\theta \leq 80^\circ$ keine Modulationen in den Intensitätsverhältnissen gefunden. Mittels unterschiedlicher Heiztemperaturen konnten verschiedene Intensitätsverhältnisse zwischen den beiden O1s Signalen an Anfang der XPD Messung präpariert werden. Die Intensitätsverteilungen der O1s Emissionen dieser unterschiedlichen Anfangsbedingungen zeigten ebenfalls keine Modulationen. Genauso zeigten Verteilungen des O1s Signals aus einer Multilagenpräparation bei $T = 100\text{K}$ keine Modulationen.

Diskussion

Mit XPS werden vier Zustände unterschiedlicher Bindungsenergien gefunden. Da der Zustand mit der Bindungsenergie von 534,1eV nur bis zu einer Temperatur von 150K existiert, kann er der Emission aus den kondensierten Multischichten zugeordnet werden. Bei Temperaturen über 240K existiert ebenfalls nur noch ein Zustand. Weil Wasser thermisch auf der Ni(110) Oberfläche dissoziiert [Cal 92], [Ben 88], entspricht der Zustand mit der Bin-

dungsenergie von 531eV der Emission aus dem Sauerstoff des OH Moleküls. Das korrespondierende LEED Muster von (2×1) stimmt mit dieser Interpretation [Cal 92] überein. Das (2×1) Muster zeigt sich aber schon schwach bei Temperaturen von 195K. Folglich sollte das Maximum bei 531,5eV Bindungsenergie im Photoelektronenspektrum ebenfalls der Emission aus dem OH - Sauerstoff entsprechen. Die Verschiebung der Bindungsenergie um 0,5eV deutet auf die Wechselwirkung mit adsorbiertem Wasser hin. Der Sauerstoff des Wassermoleküls hat die Bindungsenergie von 533,2eV. Erst wenn dieser Zustand fast nicht mehr besetzt ist ($T > 235\text{K}$) verschiebt sich die Bindungsenergie des Hydroxylsauerstoffs um 0,5eV auf 531eV. Ist Wasser auf der Oberfläche vorhanden, so kann die OH - Gruppe mit H_2O Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Diese Interpretation wird durch eine UPS Untersuchung [Pir 93] gestützt.

Bei einer Temperatur von 175K zeigt sich die $c(2\times 2)$ Struktur auf dem LEED Schirm. Der Vergleich mit den Spektren zeigt, daß auch schon bei dieser Temperatur OH vorhanden sein muß. Bei den um 190K durch LEED beobachteten Mischzuständen ist der OH Anteil weiter gestiegen. Folglich muß die Schicht, die einem Bedeckungsgrad von $\Theta = 1$ entspricht, aus OH und H_2O aufgebaut sein. Die Umwandlung von Wasser in Hydroxyl geschieht thermisch bei einer Temperatur von ungefähr 200K. In den Spektren ist dieser Einsatzzpunkt nicht sehr deutlich zu sehen, da durch Bestrahlung ein gewisser Anteil OH schon vorher vorhanden ist. Aber zwischen den Spektren für die Temperaturen von 195K und 205K ist der Anstieg im hochenergetischen Signal wesentlich stärker als bei den Spektren für die tieferen Temperaturen. Auch die anderen Autoren finden den Einsatzzpunkt der thermisch bedingten Dissoziation von Wasser bei $T = 200\text{K}$ [Ben 88] bzw. $T = 205(\pm 2)\text{K}$ [Cal 92].

Das Wasser dissoziiert aber nicht nur durch Erwärmen, sondern auch durch die Bestrahlung mit Al-K α Photonen. Bei einer Temperatur von 95K ist keine thermische Dissoziation möglich, doch das O1s Spektrum nach achtzig Minuten Bestrahlung zeigt eine deutliche Intensitätszunahme im hochenergetischen Anteil. Dabei ist es unklar, ob diese Dissoziation photoneninduziert ist oder durch die Sekundärelektronen verursacht wird. Da auch bei der Beobachtung mit LEED sich das Beugungsmuster mit der Dauer der Bestrahlung mit Elektronen veränderte, liegt eine elektroneninduzierte Dissoziation nahe. Benndorf et al. [Ben 88] finden ebenfalls eine durch Elektronenstrahl induzierte Reaktion in der Wasserschicht.

Da die Photoelektronenintensitätsverteilungen keine Modulationen zeigen, läßt das den Schluß zu, daß keine Vorwärtsstreuung detektiert werden konnte. Da diese Streuung vergleichbar mit der intermolekularen Streuung am Sauerstoff des CO Moleküls ist, sollten Modulationen detektierbar sein, wenn entsprechende Streuwege existieren. Die Stärke der Modulationen kann sogar noch größer sein, da der intermolekulare Abstand zwischen Emitter und Streuer beim CO Molekül größer als in der mutmaßlichen Wasseranordnung ist. Eine Ordnung innerhalb der Schicht liegt aber vor, wie die Messungen durch LEED zeigen. Folglich

muß die Anordnung benachbarter Sauerstoffatome so sein, daß ihre Verbindungsachse fast parallel zur Oberfläche ausgerichtet ist. Möglicherweise entstehen über Wasserstoffbrückenbindung OH - H₂O Gruppen, wie die Verschiebung der Bindungsenergie des Hydroxylsauerstoffs andeutet.

Die hier vorgestellten Ergebnisse schließen das Modell von Benndorf et al. [Ben 88] aus, da eine solche Anordnung der Wassermoleküle eine Intensitätsmodulation wie in den simulierten Verteilungen zur Folge hätte. Die Photoelektronenspektren zeigen zwei unterschiedliche O1s Signale. Sie entsprechen der Emission aus dem Sauerstoff des OH - Moleküls und des Wassers. Jüngste UPS Messungen [Pir 93] zeigen ebenfalls Signale, die der Emission aus OH und H₂O zugeordnet werden können.

Callen et al. [Cal 92] zeigen, daß die Molekülebene des adsorbierten Wassers fast parallel zur Oberfläche ausgerichtet ist. Eine Bindung über Wasserstoffbrücken zu benachbarten Wasser- oder OH - Molekülen sollte dadurch ebenfalls fast parallel zur Oberfläche verlaufen. Die Ergebnisse von Callen et al. sind den hier gefundenen Daten nur in dem Punkt konträr, daß sie der Schicht bei der Temperatur von 200K eine Bedeckung von $\Theta = 0,5$ zuschreiben. Hier wird im Vergleich mit dem O1s Signal aus der CO (2×1)p2mg / Ni(110) Schicht eine Bedeckung von $\Theta = 1$ gefunden.

Zusammenfassung

Die Adsorption von Wasser auf Ni(110) bei einer Temperatur unter 150K liefert Multischichten von Wassermolekülen. Erwärmen auf eine Temperatur oberhalb 155K bildet eine Schicht aus Wasser ($E_{\text{bin}} = 533,2\text{eV}$) und Hydroxyl ($E_{\text{bin}} = 531,5\text{eV}$) mit einer Bedeckung von $\Theta = 1$ aus. LEED dieser Schicht zeigt ein c(2×2) Beugungsmuster. Weiteres Erwärmen läßt dieses Muster zugunsten einer (2×1) Struktur verschwinden. Das zugehörige Spektrum zeigt nur noch OH spezifische Emission und repräsentiert einen Bedeckungsgrad von $\Theta = 0,5$. Der Einsatzzpunkt der thermisch induzierten Dissoziation des Wassers liegt bei einer Temperatur von ~200K. Die Zersetzung tritt aber auch bei tieferen Temperaturen durch Bestrahlung mit Photonen oder Elektronen ein.

Aufgrund fehlender Intensitätsmodulation kann keine Sauerstoff - Sauerstoff Streuachse detektiert werden. Die Anordnung innerhalb der Schicht entspricht demnach nicht dem Modell von Benndorf et al. [Ben 88]. Wahrscheinlich bilden sich OH - H₂O Gruppen mit einer Verbindungsachse fast parallel zur Oberfläche aus, da die Bindungsenergie des Hydroxylsauerstoffs bei Anwesenheit von H₂O um 0,5eV verschoben wird und diese Ausrichtung der O - O Achse durch eine XPD Messung nicht festgestellt werden kann. Wenn eine O - O Achse existierte, entlang der eine Streuung innerhalb des Meßbereichs ($\theta \leq 85^\circ$) stattfinden könnte,

IV Beispiele einfacher Moleküle

so ist die dadurch verursachte Modulation mit der durch die intermolekulare Streuung bei dem System CO (2×1)_{p2mg} / Ni(110) vergleichbar und hätte nachgewiesen werden können.

V Beispiele komplexerer Moleküle

Die Beispiele von Kohlenmonoxid und Wasser auf der Ni(110) Oberfläche haben gezeigt, daß einer XPD Messung vielfältige Informationen zugänglich sind. In den bisher vorgestellten Beispielen war allerdings die Struktur oder die Ausrichtung des Adsorbats nahezu bekannt. Die beiden folgenden Beispiele sollen zeigen, daß auch unbekannte Strukturen durch Interpretation von polaren und azimuthalen Intensitätsverteilungen in ihrer Molekülgeometrie und relativen Anordnung zum Substrat charakterisiert werden können. Acetat und Ethylenoxid sind Moleküle, die aus vier bzw. drei Atomen* aufgebaut sind. Es sind also mehrere intramolekulare Streuwege möglich. Eine Überlagerung von Streuwellen liefert Interferenzmuster, die im Vergleich mit simulierten Verteilungen verstanden werden können. Aber nicht nur die Bestimmung intramolekularer Streuwege und damit verknüpft der Molekülgeometrie ist möglich, sondern das Beispiel Acetat / Ni(110) wird zeigen, daß die Vermessung von Beugungsordnungen im Gegensatz zum Beispiel CO / Ni(110) doch möglich ist. Neben der Molekülgeometrie können für Acetat auch die Bindungslängen angegeben werden.

EtO / Ni(110)

Ethylenoxid (EtO, C_2H_4O) ist ein zyklisches Molekül in der Form eines gespannten Dreiecks mit einem hohen Dipolmoment von $\mu_{el} = 1,9D$ [Cun 51]. Es hat sich gezeigt, daß Silber der einzige Katalysator für die Oxidation von Ethylen zu Ethylenoxid ist [Sac 81]. Ungeklärt ist, warum sich Silber als Katalysator in dieser Reaktion auszeichnet. Es gibt viele Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von EtO auf Einkristalloberflächen [Krü 86], [Cam 86]. Die Anordnung des Moleküls auf der Oberfläche wurde bisher indirekt durch ARUPS [Ben 86], [Ben 87a], [Ben 87b], [Wei 93a], [Wei 93b] und direkt mit XPD [Gro 93] untersucht. Die Symmetrie des Moleküls gehört zur Gruppe C_{2v} . Auf einer Oberfläche mit C_{2v} Symmetrie, z.B. fcc(110) oder bcc(001), sollte diese Symmetrie für das Gesamtsystem nur dann erhalten bleiben, wenn das Molekül in einem hochsymmetrischen Platz in senkrechter Ausrichtung seiner C_2 Achse adsorbiert. So kann der Erhalt dieser Symmetrie für die Adsorp-

* Wasserstoffatome sind nicht mitgezählt worden, weil ihr Streupotential viel zu klein ist, um als Streuer in Betracht gezogen zu werden.

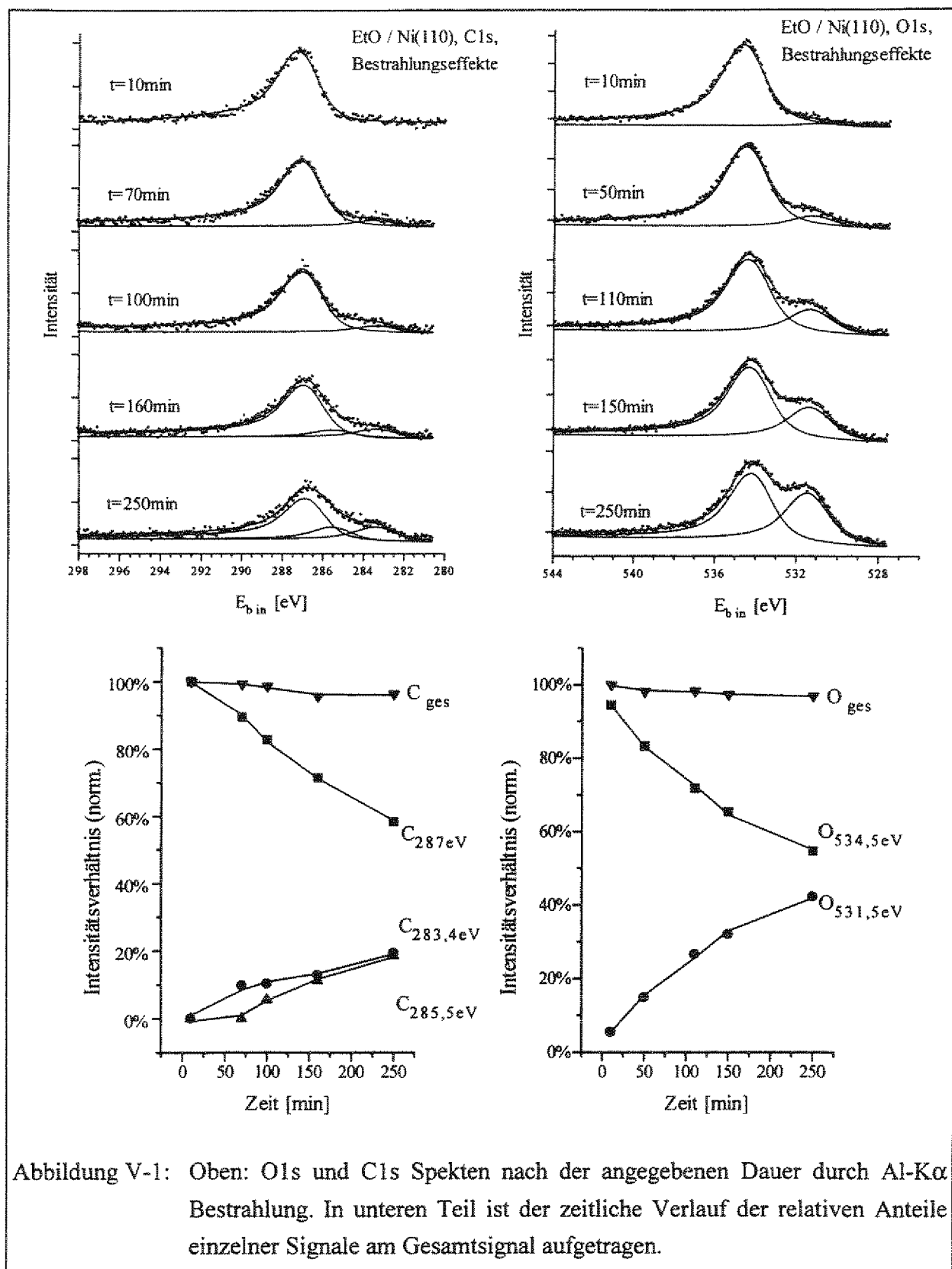


Abbildung V-1: Oben: O1s und C1s Spekten nach der angegebenen Dauer durch Al-K α Bestrahlung. In unteren Teil ist der zeitliche Verlauf der relativen Anteile einzelner Signale am Gesamtsignal aufgetragen.

tion auf Ag(110) [Krü 86], [Ben 86], auf Cu(110) [Ben 86], [Ben 87a] und auf Fe(001) [Ben 87a] gezeigt werden. Die Erniedrigung der Symmetrie wurde nachgewiesen für die Adsorption auf Pt(110) [Wei 93a] und Ni(110) [Gro 93], [Wei 93b].

Eine starke negative Änderung der Austrittsarbeit für das Adsorptionssystem läßt darauf schließen, daß der Dipol mit seinem negativen Ende adsorbiert, z.B. [Ben 86], die Bindung erfolgt also über das π -Orbital des Sauerstoffs. Die Untersuchung der Adsorptionsgeometrie mit XPD sollte Intensitätsmodulationen in der Verteilung der O1s Elektronen aufgrund der intramolekularen Streuung an den beiden Kohlenstoffatomen liefern, weil der Sauerstoff zum Substrat hin gebunden ist. Keine Modulationen in den Photoelektronenintensitäten kann man nur dann erwarten, wenn die Molekülebene (C-O-C Ebene) parallel zur Oberfläche ausgerichtet ist. Diese Ausrichtung ist unwahrscheinlich, weil die beiden H_2 Gruppen an den Kohlenstoff Atomen eine so starke Verkipfung der C_2 Achse des Moleküls verhindern. In dieser Untersuchung sollte also XPD zum ersten Mal an einem größeren Molekül mit unterschiedlichen Streumöglichkeiten durchgeführt werden.

Ergebnisse

Die Adsorbatschicht wurde präpariert, indem der kalte Kristall ($T = 95 - 100K$) mit EtO durch die Kapillare belegt wurde. Der Kristall wurde anschließend auf eine Temperatur von 120K erwärmt, um eventuelle Multischichten wieder zu desorbieren. Photoelektronenspektren zeigten eine Sättigung des O1s Signals bei Temperaturen oberhalb 120K. Verglichen mit der Intensität des O1s Signals von CO (2×1)p2mg / Ni(110), konnte der Bedeckungsgrad zu $\Theta = 0,5$ bestimmt werden. Bei Temperaturen unterhalb 120K bildeten sich kondensierte Schichten. Mit LEED konnte bei $T = 120K$ und einer Primärenergie von $E_p = 80,5eV$ eine diffuse $c(2 \times 2)$ Struktur beobachtet werden, die nach kurzer Zeit undeutlicher wurde. Verfahren des Kristalls in eine andere Position, die noch nicht vom Elektronenstrahl getroffen war, ließ die Struktur wieder deutlicher erscheinen.

Direkt nach der Begasung zeigen sich im XPS ein O1s und ein C1s Signal mit Bindungsenergien von 534,5eV bzw. 287eV. Längerer Photonenbeschuß jedoch läßt ein neues O1s Signal und zwei neue C1s Signale entstehen. Abbildung V-1 zeigt eine Serie von Spektren für die O1s und C1s Emission, die nach der angegebenen Bestrahlungszeit aufgenommen wurden. Mit fortschreitender Bestrahlungsdauer entstehen neue Signale bei niedrigeren Bindungsenergien. Die Intensität des ursprünglichen O1s Signals geht zugunsten der neuen Signale zurück. Die Bindungsenergien liegen bei 531,5eV bzw. 285,5eV und 283,4eV. Die Spektren wurden durch Anpassen an eine Doniach Sunjic Linienform [Don 70] ($\alpha = 0,19$; $\Gamma_G = 1,5eV$; $\Gamma_L = 1,0eV$) in die zwei bzw. drei Anteile aufgeteilt. Die gesamte Intensität der O1s bzw. C1s Emission bleibt jedoch konstant. Abbildung V-1 zeigt die jeweiligen relativen Anteile an der Emission mit der Dauer der Bestrahlung. Die ist ein Effekt, der durch die Zersetzung des EtOs bestimmt ist, denn eine Nachadsorption aus dem Restgas kann ausgeschlossen werden, weil die Gesamtintensität konstant bleibt. Die Zersetzung kann auch thermisch induziert werden.

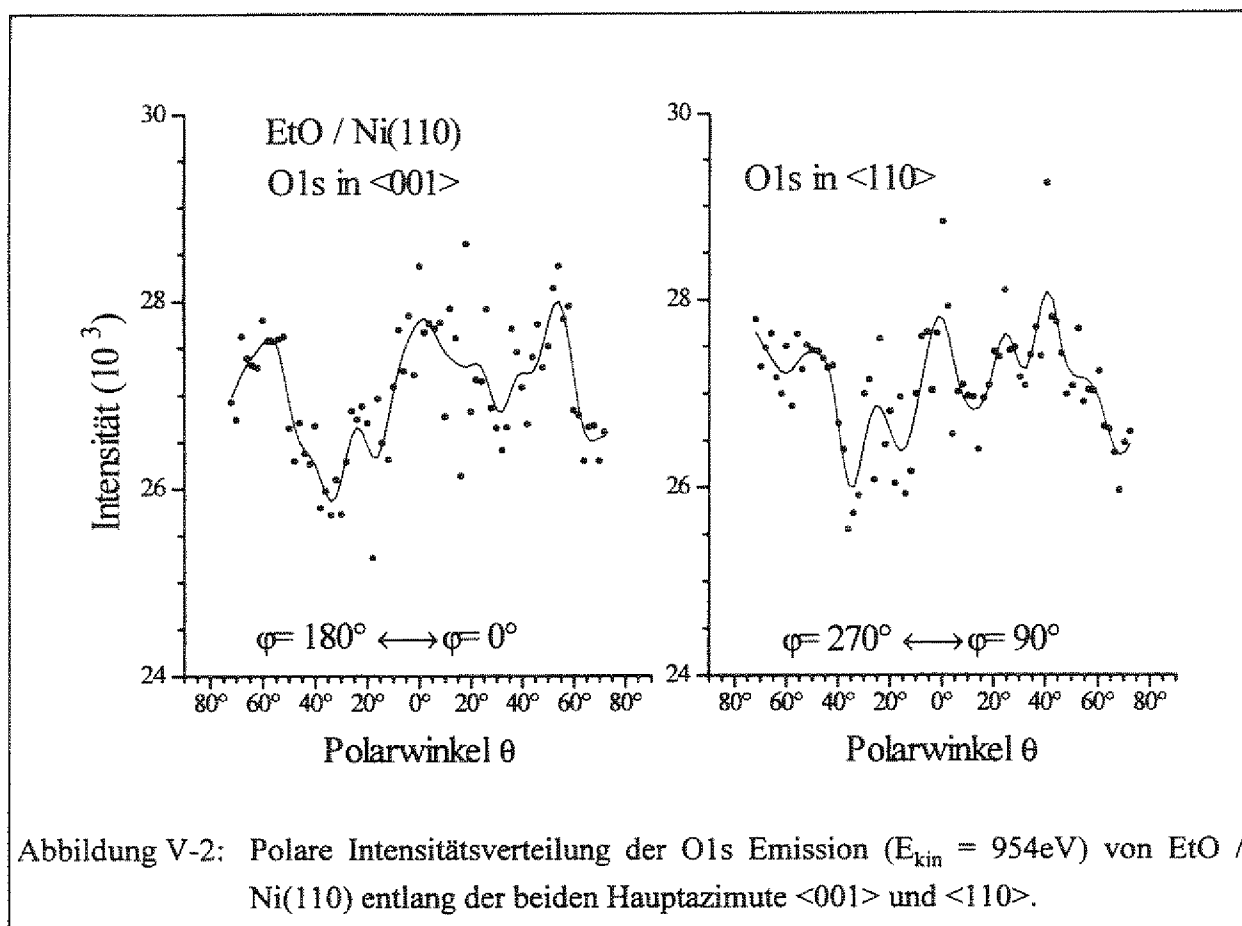


Abbildung V-2: Polare Intensitätsverteilung der O1s Emission ($E_{\text{kin}} = 954\text{eV}$) von EtO / Ni(110) entlang der beiden Hauptazimute $\langle 001 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$.

Bei Temperaturerhöhung wird die gleiche Zersetzung und zusätzliche Desorption beobachtet [Ham 93].

Die Meßzeit zur Aufnahme der O1s und C1s Intensitätsverteilungen wurde auf 100 Minuten beschränkt und die Untergrundintensität wurde in einem separaten Durchgang gemessen, um Zersetzungseffekte aufgrund zu langer Bestrahlung möglichst gering zu halten (nach Abbildung V-1 ist noch mehr als 75% des EtO nach 100 Minuten Bestrahlung vorhanden). Die Temperatur des Kristalls ist während der XPD Messung niedriger als 100K. Da die Struktur des EtO nicht bekannt war, wurden polare und azimutale Intensitätsverteilungen der O1s und C1s Emission vermessen. Der Messung waren alle vier Quadranten, also die gesamte Oberfläche, zugänglich. Die Abbildung V-2 zeigt die O1s Verteilungen in den beiden Hauptazimuten $\langle 110 \rangle$ und $\langle 001 \rangle$. In beiden Hauptazimuten wurden in der Verteilung keine signifikanten Intensitätserhöhungen im Vergleich zum Rauschband festgestellt.

Polare Intensitätsverteilungen in $\phi = 36^\circ$ und 144° zeigten unter einem Winkel von $\theta = 54^\circ$ ein Maximum, ebenso azimutale Intensitätsverteilungen in $\theta = 54^\circ$ zeigten bei $\phi = 36^\circ$ und 324° Maxima. Die Abbildung V-3 zeigt die polare Verteilung in $\phi = 36^\circ$ und die azimutale Verteilung in $\theta = 54^\circ$ des C1s und des O1s Signals. Die C1s Emission zeigt weder in diesen noch in polaren oder azimutalen Verteilungen anderer Richtungen eine Intensitätsmodulation, die durch eine Vorwärtsstreuung hervorgerufen werden könnte. In der stereographischen Pro-

jektion des 2π Halbraumes sind die Bereiche, in denen Vorwärtsstreumaxima des O1s Signals gefunden wurden, durch Punkte markiert (Abbildung V-4). Die Verteilungen der Abbildung V-3 sind durch Gerade und Großkreis kenntlich gemacht.

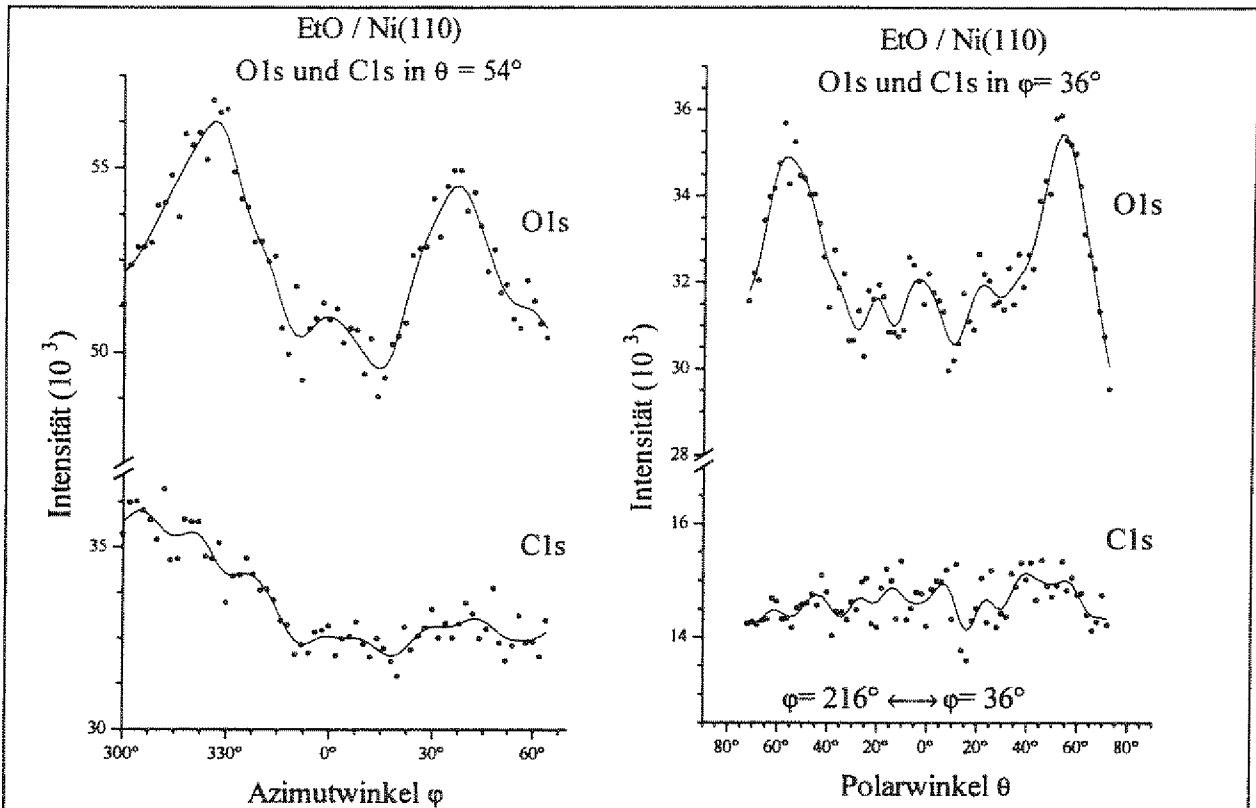


Abbildung V-3: Intensitätsverteilungen des O1s ($E_{\text{kin}} = 954\text{eV}$) und C1s ($E_{\text{kin}} = 963\text{eV}$) Signals von EtO / Ni(110) im Azimut $\varphi = 36^\circ$ und unter einem Polarwinkel von $\theta = 54^\circ$.

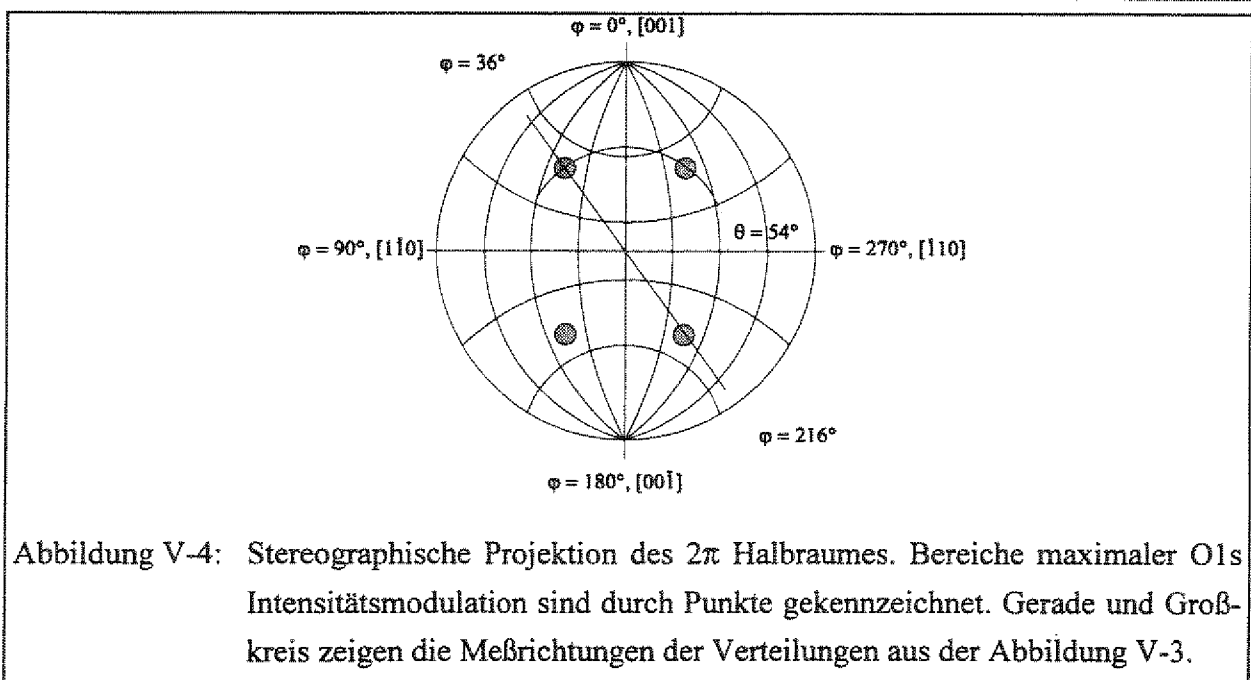
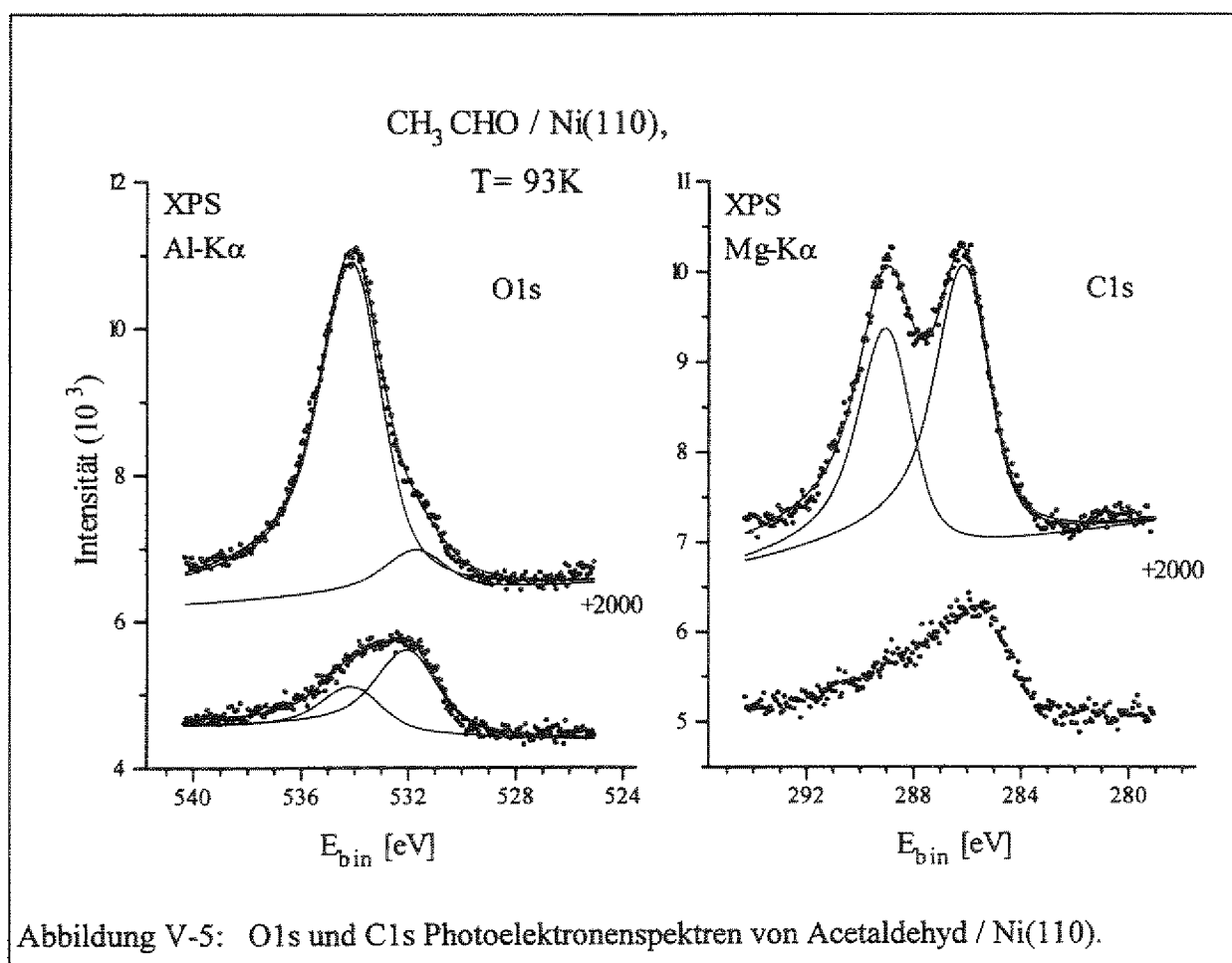


Abbildung V-4: Stereographische Projektion des 2π Halbraumes. Bereiche maximaler O1s Intensitätsmodulation sind durch Punkte gekennzeichnet. Gerade und Großkreis zeigen die Meßrichtungen der Verteilungen aus der Abbildung V-3.

Diskussion

Die Gesamtintensität der Photoelektronenspektren und das LEED Beugungsmuster einer $c(2 \times 2)$ Struktur entsprechen einer nominellen Bedeckung von $\Theta = 0,5$. Die gefundenen Werte für die Bindungsenergien zeigen gute Übereinstimmung mit den in der Literatur bekannten Werten, insbesondere von EtO / Pt(111) [Cam 86] und EtO / Ni(110) [Wei 93a], [Wei 93b]. Die Veränderungen in den Photoelektronenspektren sind sicherlich einer strahlungsinduzierten Zersetzung des EtO zuzuschreiben. Die Gesamtintensität der Emission aus dem O1s oder C1s Niveau bleibt konstant, sie verlagert sich zu den neu entstehenden Zerfallsprodukten. Eine Zersetzung von EtO wurde bis jetzt nur auf Pt(111) beobachtet [Cam 86]. Ein möglicher Reaktionsweg bei der Zersetzung ist das Aufbrechen der Ringbindung entlang einer O - C Achse. Durch das Verkippen der Molekülachse (später diskutiert) erhöht sich die Reaktivität der CH_2 Gruppen mit der Oberfläche, eine chemische Veränderung wird wahrscheinlich. Nach dem Aufbrechen entsteht durch das Verschieben eines Protons innerhalb des Moleküls Acetaldehyd (CH_3CHO). Diese Isomeriereaktion des EtO wurde auch auf Ag(110) [Krü 86] und Pt(111) [Cam 86] beobachtet und scheint eine wichtige Rolle in der Katalyse der Oxidation von Ethylen zu Ethylenoxid zu sein [Krü 86].



Acetaldehyd selbst ist aber auch nicht stabil auf der Ni(110) Oberfläche. Nur bei tiefer Temperatur (93K) war die Adsorption von Acetaldehyd in kondensierten Multilagen möglich. Abbildung V-5 zeigt die Photoelektronenspektren für niedrige und hohe Bedeckung. Der Bindungsenergieunterschied der beiden C1s Signale der kondensierten Schicht, entsprechend der beiden chemisch unterschiedlichen Kohlenstoffatome, von 3eV entspricht dem des Acetaldehyds der Gasphase [Sie 71]. Auch bei tiefer Temperatur war eine Präparation einer Acetaldehydschicht mit niedriger Bedeckung aufgrund der Zersetzung nicht möglich. Aufwärmen der Probe auf 125K ließ die Multischicht desorbieren und nur die Zersetzungsprodukte blieben übrig. Die genaue Identifikation dieser Zersetzungsprodukte ist leider nicht möglich. Wahrscheinliche Zersetzungsprodukte sind Methoxy (CH_3O) und CH_n ($n = 1..3$) sowie CO. Campbell et al. [Cam 86] berichten von H_2 , CO und Oberflächenkohlenstoff als finale Zersetzungsprodukte von EtO auf Pt(111). Sollte die Zersetzungsreaktion über Acetaldehyd ablaufen, so wird diese Spezies nicht in großer Konzentration vorliegen, da sie ja wieder selbst der Zersetzung unterliegt. Bei der Bestimmung der EtO Adsorptionsgeometrie sollten die entstehenden Zersetzungsprodukte keine Modulationen in den XPD Verteilungen verursachen, da die Meßzeiten eben aus diesem Grund beschränkt waren.

Die C1s Intensitätsverteilungen zeigen keine Modulationen. Das läßt zwei Schlüsse zu. Zum ersten, EtO ist über das Sauerstoffatom an die Oberfläche gebunden. In allen bekannten Untersuchungen zur Adsorption von EtO auf Übergangsmetalloberflächen wurde die Adsorption über das Sauerstoffatom gefunden, z.B. [Ben 87a], [Krü 86], [Ben 87b], [Gro 93], [Wei 93a], [Wei 93b]. Der zweite Schluß ist, daß die Orientierung der C - C Achse parallel oder fast parallel zur Oberfläche sein muß. Sollte die Achse aus der Ebene heraus zeigen, so wäre das mit Vorwärtsstreuintensitäten induziert durch eine Streuung am C-Atom in der Verteilung für das C1s Signal verbunden. Die Streuung am Wasserstoffatom ist vernachlässigbar klein und wird keine Modulationen hervorrufen.

Die Intensitätsmodulation in den O1s Verteilungen haben ihren Ursprung in der Vorwärtsstreuung an den beiden Kohlenstoffatomen des Moleküls, also einer intramolekularen Streuung. Eine durch die Sekundärelektronen (Ni Untergrundsignal) induzierte Modulation kann ausgeschlossen werden, da die Intensitätsverteilungen des C1s Signals genau die gleichen Modulationen hätten aufweisen müssen, weil die kinetische Energie der Elektronen nur um 9eV differiert. Der Effekt muß also durch das Adsorbat selbst verursacht sein. Vier Intensitätsmaxima über den Halbraum verteilt können also vier O - C Achsen zugeordnet werden. Innerhalb des Moleküls existieren zwei O - C Achsen. Mit einer zur Oberfläche parallelen C - C Achse ist also nur eine Anordnung der EtO Moleküle in zwei Domänen möglich.

Legt man eine der Gasphase ähnliche Struktur eines fast gleichseitigen Dreiecks für das adsorbierte Molekül zugrunde [Cun 51], so sind die vier Maxima mit den Polarkoordinaten ($\theta;\varphi$): ($54^\circ;36^\circ$), ($54^\circ;144^\circ$), ($54^\circ;216^\circ$), ($54^\circ;324^\circ$) als in zwei Domänen verkipptes EtO zu

deuten. Dabei gehören die beiden Richtungen ($54^\circ; 36^\circ$) und ($54^\circ; 324^\circ$) sowie ($54^\circ; 144^\circ$) und ($54^\circ; 216^\circ$) jeweils zur gleichen Domäne. Für die andere mögliche Zuordnung ist der resultierende Öffnungswinkel (α) des Moleküls physikalisch nicht sinnvoll. Er läßt sich bei einer zur $\langle 001 \rangle$ Richtung symmetrischen Adsorption durch geometrische Überlegungen aus den Polarkoordinaten einfach berechnen: $\sin \frac{\alpha}{2} = \sin \theta \cdot \sin \varphi$. Für die Ausrichtung der C - C Achse parallel zu $\langle 110 \rangle$ bedeutet dies einen Öffnungswinkel des EtO Moleküls zu $\alpha = 57^\circ (\pm 4^\circ)$. Der Wert für das freie Molekül beträgt $61,4^\circ$ [Cun 51]. Die Struktur des adsorbierten EtO Moleküls auf der Oberfläche ist also gegenüber der Gasphasenstruktur nur wenig verzerrt. Die andere Ausrichtung der C - C Achse entlang $\langle 001 \rangle$ würde einen Öffnungswinkel von $\alpha = 82^\circ$ bedeuten. Die schwache Verformung des Moleküls bei Adsorption ist auf einen Ladungstransfer in das π -Orbital des Sauerstoffatoms zurückzuführen. Durch den Überlapp des freien Elektronenpaares mit unbesetzten Zuständen im Ni Substrat wird die Bindung zu den beiden C-Atomen etwas geschwächt. Ein detektierter Öffnungswinkel zwischen beiden O - C Bindungsachsen von 57° gegenüber 61° in der Gasphase entspricht dann einer relativen Verlängerung der O - C Bindung von 7%.

Der Kippwinkel (θ_k) der C_2 Achse des Moleküls ist ebenfalls aus geometrischen Beziehungen ableitbar: $\tan \theta_k = \tan \theta \cdot \cos \varphi$. Es ergibt sich hier der Wert von $\theta_k = 48^\circ (\pm 3^\circ)$. Die C_2 Achse des Moleküls neigt sich 48° entweder in die $[001]$ oder in die $[00\bar{1}]$ Richtung. Bei einem Bedeckungsgrad von $\Theta = 0,5$ ist eine Verkippung der Moleküle aufgrund des hohen Dipolmoments wahrscheinlich. Eine alternierende Verkippung vermindert die laterale Wechselwirkung. Da die Symmetrie C_{2v} des Adsorbat / Substrat Systems bei der Adsorption von EtO auf der Cu(110), der Fe(001) und der Ag(110) Oberfläche [Krü 86], [Ben 87a] gefunden wurde, schließen die Autoren, daß die C_2 Achse des Moleküls senkrecht zur Oberfläche steht, damit die Symmetrie C_{2v} erhalten bleibt. Die Symmetrie des Systems EtO / Ni(111) ist kleiner als C_{2v} [Ben 87b]. Folglich sollte die Molekülachse wie auch immer geneigt sein. Untersuchungen zur Adsorption auf der Ni(110) [Gro 93], [Wei 93a], [Wei 93b] oder Pt(110) [Wei 93a] Oberfläche zeigen eine in $[001]$ oder $[00\bar{1}]$ gekippte Spezies mit Ausrichtung der C - C Achse parallel zur $\langle 110 \rangle$ Richtung. Diese Ergebnisse sind mit den hier vorgestellten Daten im Einklang.

Die EtO Moleküle können relativ zur Ni(110) Oberfläche in verschiedenen Adsorptionsplätzen angeordnet werden. Abbildung V-6 zeigt vier verschiedene Möglichkeiten der Anordnung: a) mit dem Sauerstoffatom im Aufplatz, b) das Sauerstoffatom sitzt in der langen Brücke, c) das Sauerstoffatom sitzt seitlich in der kurzen Brücke, der Schwerpunkt des Moleküls befindet sich genau oberhalb der Reihen oder d) das Sauerstoffatom sitzt so in der kurzen Brücke, daß sich der Schwerpunkt des Moleküls in den Gräben der Ni(110) Oberfläche befindet. Im letzten Fall bindet das Sauerstoffatom über eine (111)-artige Mikrofacette an das Substrat.

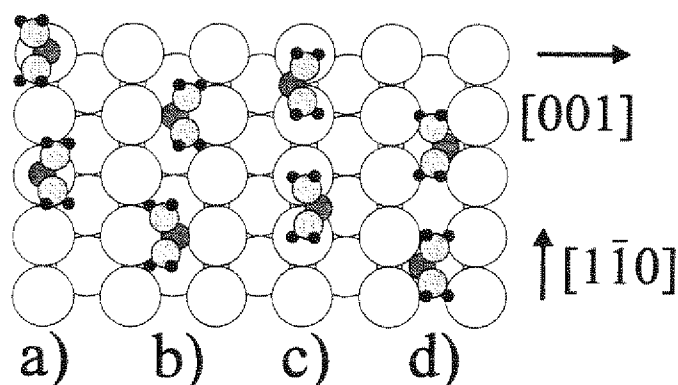


Abbildung V-6: Mögliche Adsorptionsplätze des EtO auf der Ni(110) Oberfläche:

- a) O - Atom im Aufplatz,
- b) O - Atom im langen Brückenplatz,
- c) O - Atom im kurzen Brückenplatz,
- d) O - Atom in der Mulde der (111) - Facette.

Bei der Adsorption im Aufplatz ist der Abstand der Wasserstoffliganden zum Substrat möglichst groß. Allerdings sind diese Anordnungen nicht mit einem $c(2 \times 2)$ LEED Beugungsmuster zu vereinbaren. Durch die Verkipfung des Moleküls in zwei Domänen entsteht bei alternierender Anordnung der Moleküle entlang der $\langle 110 \rangle$ Richtung eine Gleitebene, die nicht einer $c(2 \times 2)$ Symmetrie entspricht. Möglicherweise existieren sehr große Domänen einer Ausrichtung, die eine $c(2 \times 2)$ Symmetrie besitzen. Das wiederum würde der starken Dipol - Dipol Wechselwirkung der EtO Moleküle untereinander widersprechen, dadurch sollte es zu einer möglichst großen Gleichverteilung der Moleküle kommen. Allerdings ist in diesem Zusammenhang die Rolle der Zersetzungsprodukte noch nicht betrachtet worden. Möglicherweise stabilisieren die Zwischenprodukte eine EtO Anordnung und reduzieren die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekülen.

Einen genauen Schluß auf eine der vier genannten Adsorptionsplätze oder eine Anordnung der Moleküle bezüglich des Substrats liefern die vorgestellten Daten nicht. Dazu sind die Modulationen in den Intensitätsverteilungen in der Feinstruktur nicht genug ausgeprägt. Die relativen Intensitätserhöhungen in den O1s Verteilungen, $\Delta I = 13\% - 16\%$, sind im Vergleich zu den Werten von C1s Verteilungen von CO bei niedriger Temperatur in der $(2 \times 1)p2mg$ Konfiguration relativ schwach. Bei beiden Adsorbaten liegen zwei Domänen einer gekippten Spezies vor. Eine Erklärung dieses Sachverhalts liegt darin, daß das EtO - Molekül zwei Kohlenstoffatome enthält. Damit teilt sich die Primärwelle auf zwei Streuer auf und das nicht not-

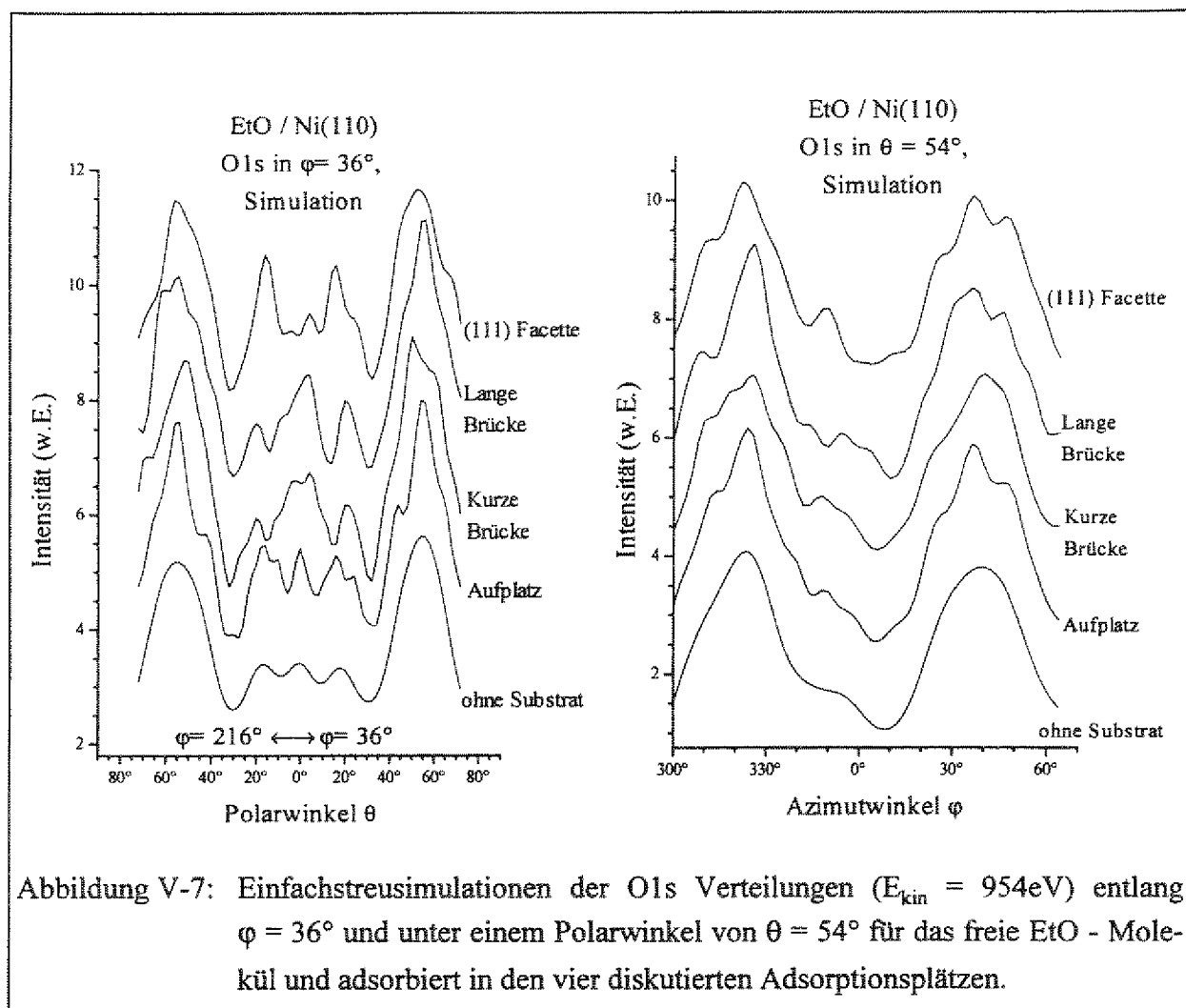


Abbildung V-7: Einfachstreusimulationen der O1s Verteilungen ($E_{\text{kin}} = 954\text{eV}$) entlang $\varphi = 36^\circ$ und unter einem Polarwinkel von $\theta = 54^\circ$ für das freie EtO - Molekül und adsorbiert in den vier diskutierten Adsorptionsplätzen.

wendigerweise in zwei gleiche Anteile. Dies hat natürlich einen Rückgang in der Vorwärtsstreuintensität zur Folge, zumal Kohlenstoff ein etwas schwächerer Streuer als Sauerstoff ist.

Neben dem "punktförmigen" Atomkern trägt aber auch die Ladungsverteilung eines Streuers zu dessen Streupotential und damit zur Form der resultierenden Streuwelle bei. Da die Bindungsachse zwischen den beiden C-Atomen eine Achse bevorzugten Elektronenaufenthalts ist, kann auch in diesen Bereich Intensität gestreut werden und so das Vorwärtsstreuemaximum entlang der Molekülachse etwas kleiner ausfallen lassen. Eine Einfachstreusimulation der O1s Emission vom EtO ist in der Abbildung V-7 für die polare bzw. azimutale Intensitätsverteilung gezeigt. Den Simulationen lagen die folgenden Werte zu Grunde $d_{\text{Ni C}} = 2,0\text{\AA}$; $d_{\text{C C}} = 1,472\text{\AA}$; $d_{\text{C O}} = 1,436\text{\AA}$. [Cun 51] mit einer Verkippung der C_2 Achse um $\theta_k = 48^\circ$ in $[001]$ bzw. $[00\bar{1}]$ und Ausrichtung der C - C Achse entlang des $\langle 110 \rangle$ Azimuts.

Eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und simulierten Verteilungen ergibt sich schon für das freie EtO. Sie zeigen in beiden Fällen die Asymmetrie der Intensität zwischen der rechten und linken Seite der Verteilungen aufgrund der Einstrahlungsrichtung der

Photonen. In der azimuthalen sowie der polaren Verteilung werden die Interferenzeffekte im Bereich um $\varphi = 0^\circ$ bzw. $\theta = 0^\circ$ sehr gut wiedergegeben. In der azimuthalen Verteilung stammt die Modulation aus der Streuung an den Kohlenstoffatomen des gleichen Moleküls. Die Asymmetrie in Breite und Höhe des Maximums ist alleine ein Effekt durch die für beide Kohlenstoffe unterschiedliche Einfallsrichtung der Photonen (die vom Sauerstoff emittierte Elektronenwelle ist keine Kugelwelle).

Einbeziehen des Substrats resultiert in zusätzlicher Feinstruktur, welche die experimentellen Daten so nicht liefern. Die Intensitätsverteilungen für das im langen Brückenplatz adsorbierte EtO scheint am besten mit den experimentellen Daten übereinzustimmen. Da diese Simulationen nur nach der Einfachstreuungstheorie berechnet worden sind und die Rolle der Zersetzungsprodukte nicht genau geklärt ist, sowie die Symmetrie dieser Anordnungen der LEED Ergebnissen widerspricht, soll hier kein Schluß über den Adsorptionsplatz gezogen werden.

Zusammenfassung

EtO adsorbiert auf Ni(110) bei einer Temperatur von 120K molekular. Eine LEED $c(2 \times 2)$ Struktur und die Intensität des O1s Photoelektronenspektrums liefern eine nominelle Bedeckung von $\Theta = 0,5$. Die Bindungsenergie des Sauerstoffs beträgt $E_{\text{bin}} = 534,5\text{eV}$ und der beiden chemisch identischen Kohlenstoffatome ist $E_{\text{bin}} = 287,3\text{eV}$. Durch die Bestrahlung wurde eine Zersetzung des EtO beobachtet, welche wahrscheinlich als Zwischenprodukt Acetaldehyd und dann weiter als Zerfallsprodukte Methoxy, CH_n und CO liefert.

Durch Vermessen der C1s und O1s Intensitätsverteilung konnten vier Richtungen einer O - C Streuachse gefunden werden. Daraus läßt sich die folgende Adsorptionsgeometrie des EtO in zwei Domänen folgern: die C - C Achse liegt in der Oberfläche parallel zur $\langle 110 \rangle$ Richtung, die C_2 Achse des Moleküls ist um $\theta_k = 48^\circ$ entlang $[00\bar{1}]$ oder $[001]$ gekippt. Durch die Adsorption verzerrt die Ringgeometrie und der Öffnungswinkel am Sauerstoffatom vermindert sich um $\sim 4^\circ$ zu 57° .

XPD hat zum ersten Mal Anwendung an einem komplexeren Molekül mit der Möglichkeit zweier intramolekularer Streuwege gefunden. Durch zwei Domänen wird die relative Intensität eines Maximums reduziert. Die nicht anteilige Aufspaltung der Welle auf zwei Streuer innerhalb des Moleküls reduziert ebenfalls die relative Intensität eines Vorwärtsstreumaximums. Aber auch noch mehr potentielle Streuwege innerhalb eines Moleküls können die Intensitätsverteilung bestimmen, wie das Beispiel des Acetats auf Ni(110) zeigen soll.

Acetat / Ni(110)

Acetat (CH_3COO) ist der Säurerest der Essigsäure und ist neben drei Wasserstoffatomen aus zwei Kohlenstoffatomen in chemisch unterschiedlicher Umgebung und zwei chemisch identischen Sauerstoffatomen aufgebaut. Der Bindungsenergieunterschied zwischen dem α -Kohlenstoff der CH_3 Gruppe (Methylkohlenstoff) und dem β -Kohlenstoff der COO Gruppe (Carboxykohlenstoff) beträgt mehr als 3eV [Bow 81]. Ohne Berücksichtigung der Wasserstoffatome ist Acetat ein planares Molekül in der Form eines Y, die beiden Sauerstoffatome sitzen an den Schenkeln des Y, die beiden Kohlenstoffatome bilden den Stamm. Die Struktur von Essigsäure bzw. Metallacetaten ist durch Röntgendiffraktometrie hinreichend bekannt [Eij 81], [Dow 71]. Die Bildung von Metallacetaten geschieht über die Bindung eines oder beider Sauerstoffatome.

Zumindest für die Adsorption auf Cu(110) ist die Ausrichtung des Moleküls auf der Oberfläche durch energieaufgelöste Photoelektronenbeugung untersucht worden [Weis 92]. Die Adsorption auf Cu(110) findet über beide Sauerstoffatome statt. Eine Unterscheidung der beiden C1s Emitter ist aufgrund der unterschiedlichen Bindungsenergie möglich.

Prinzipiell sind im Molekül vier verschiedene Emitter vorhanden. Von ihnen ausgehende Elektronenwellen besitzen jeweils entlang drei intramolekularer Achsen die Möglichkeit der Vorwärtstreuung. Eine Zuordnung dieser Achsen zu den Modulationen der Intensitätsverteilungen sollte einfach sein und damit die geometrische Struktur des Moleküls zugänglich machen.

Ergebnisse

Die Charakterisierung des Acetats wurde über den Bindungsenergieunterschied der beiden Kohlenstoffatome von 3,2eV [Bow 81] vorgenommen. Es wurden verschiedene Methoden ausprobiert, das Acetat auf Ni(110) zu präparieren. Eine Oxidation von Acetaldehyd zu Acetat auf der mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche zeigte nicht das gewünschte Ergebnis. Die beiden C1s Signale zeigten nur einen Energieunterschied von 3,0eV, welcher Acetaldehyd als Spezies nahelegt [Sie 71], [Bow 81].

Direktes Adsorbieren von Essigsäure auf die Kristalloberfläche auch bei Temperaturen unter 100K zeigte mehrere unterschiedliche O1s und C1s Signale. Der Bindungsenergieunterschied der C1s Signale von 3,5eV und ein breites O1s Signal sprechen für Essigsäure

[Bow 81]. Die Vorbelegung der Ni-Oberfläche mit Sauerstoff und die nachträgliche Adsorption von Essigsäure zeigt nach kurzem Anwärmen der Probe auf 200K die erwarteten Spektren. Der voradsorbierte Sauerstoff stabilisiert die Adsorption von Essigsäure. Die Präparation der Sauerstoffschicht erfolgte bei 400K, ein deutliches (2×1) LEED Beugungsmuster wurde bei einer halben Monolage O_2 beobachtet. Dieses Beugungsmuster resultiert aus einer Rekonstruktion der Oberfläche induziert durch den adsorbierten Sauerstoff [Pol 91].

Auf die sauerstoffbelegte Fläche wurde bei einer Temperatur von 95K durch die Kapillare für 60s bei einem Druck von 5×10^{-10} mbar Essigsäure gegeben. Das LEED Beugungsmuster zeigt die (1×1) Struktur des Substrats. Die zugehörigen O1s und C1s Spektren gibt Abbildung V-8 wieder. Die Bindungsenergien der beiden C1s Signale betragen $E_{\text{bin}} = 286\text{eV}$ bzw. $E_{\text{bin}} = 289,5\text{eV}$ ($\Delta E = 3,5\text{eV}$), das O1s Signal setzt sich aus zwei Anteilen bei $E_{\text{bin}} = 532,1\text{eV}$ und $E_{\text{bin}} = 533,7\text{eV}$ zusammen. Zum Vergleich ist das Spektrum für die O (2×1) / Ni(110) Belegung gezeigt. Die Bindungsenergie dieses atomar adsorbierten Sauerstoffs beträgt 530,6eV. Nach Erwärmen auf $T = 200\text{K}$ zeigt sich ein schmaleres O1s Signal und zwei C1s

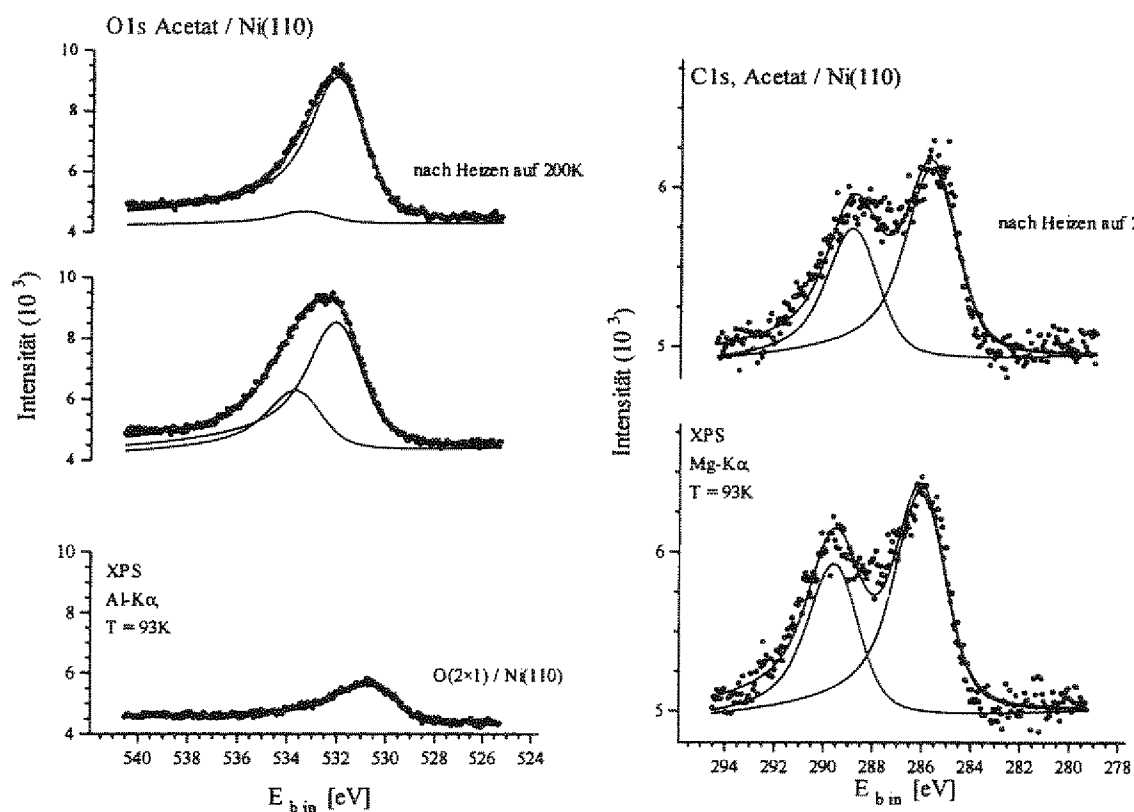
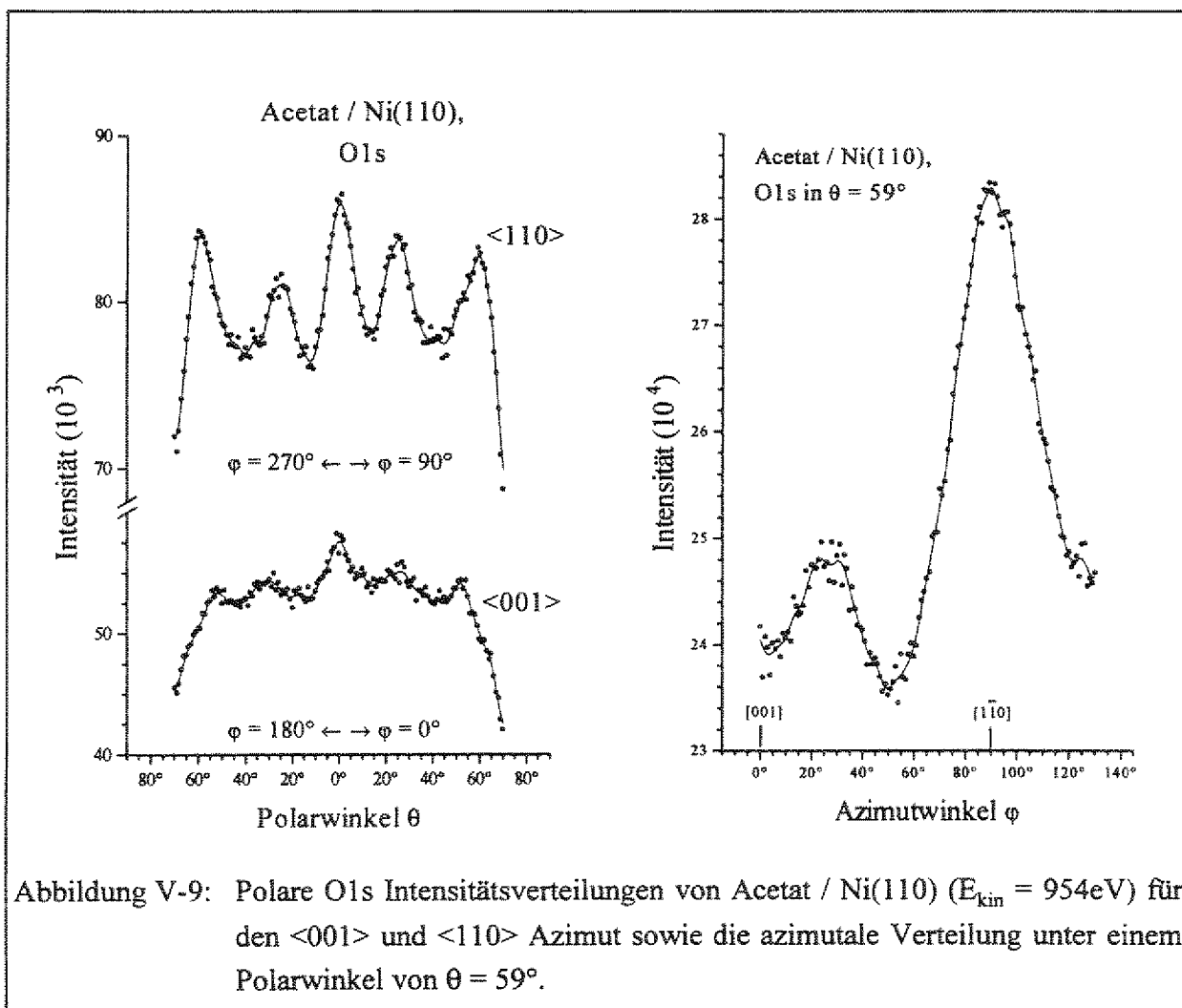
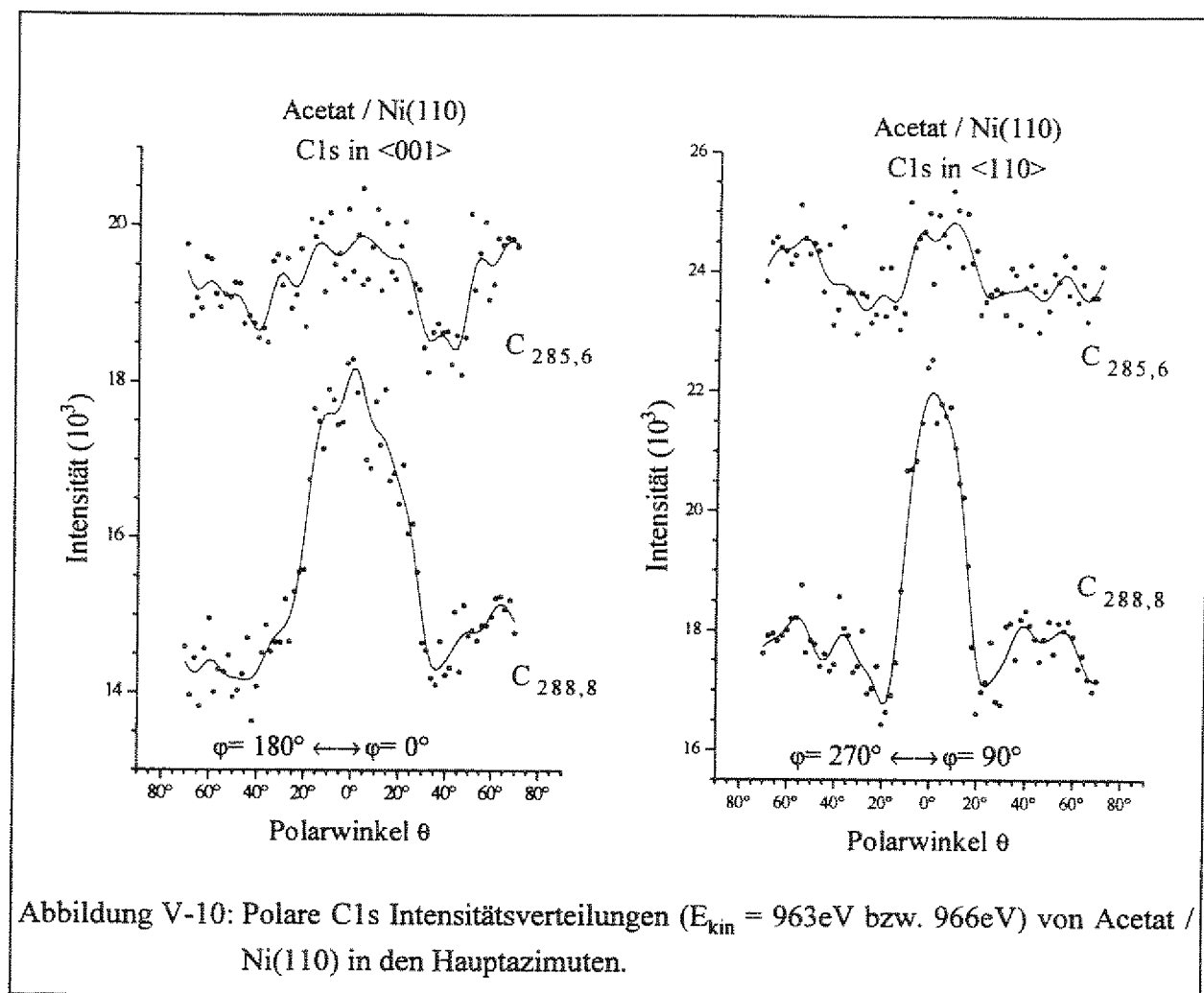


Abbildung V-8: O1s Spektrum der O (2×1) / Ni(110) Fläche sowie O1s und C1s Spektren von Acetat / Ni(110) direkt nach Zugabe von Essigsäure und nach Anwärmen auf eine Temperatur von $T = 200\text{K}$.

Signale mit einem Bindungsenergieunterschied von $\Delta E = 3,2\text{eV}$. Die beiden C1s Signale liegen jetzt bei einer Bindungsenergie von 285,6eV bzw. 288,8eV, das O1s Signal liegt bei einer Bindungsenergie von 532,0eV. Diese Spezies ist bis zu Temperaturen von 280K stabil. Keine Veränderung der Adsorbatschicht wurde im Vergleich von Photoelektronenspektren festgestellt, die vor und nach einer jeweiligen XPD Messung aufgenommen wurden.

Die Photoelektronenintensitätsverteilungen (Meßtemperatur: $T = 95\text{K}$) zeigt die Abbildung V-9 für das O1s Signal entlang des $\langle 001 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$ Azimuts sowie unter einem Polarwinkel von $\theta = 59^\circ$ und die polaren Verteilungen für die beiden C1s Signale die Abbildung V-10. Die Intensitätsverteilungen des C1s Signals der Bindungsenergie 285,6eV entlang des $\langle 001 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$ Azimuts zeigen keine Modulationen. Dagegen zeigen die Intensitätsverteilungen des C1s Signals ($E_{\text{bin}} = 288,8\text{eV}$) ein deutliches Maximum bei $\theta = 0^\circ$, begleitet durch je zwei Nebenmaxima bei $\theta = 37,5^\circ$ bzw. 56° im $\langle 110 \rangle$ Azimut. Auffallend ist die unterschiedliche Form (Breite und Höhe) dieses Vorwärtsstreumaximums in den beiden Azimuten. Im $\langle 110 \rangle$ Azimut beträgt die relative Erhöhung 32% mit einer Halbwertsbreite von 24° , dagegen ist im $\langle 001 \rangle$ Azimut das Maximum breiter: 43° bei einer relativen Erhöhung um 28%. Die Vertei-





lung des O1s Signals zeigt im <001> Azimut zwei undeutlichen Strukturen um $\theta = 25^\circ - 29^\circ$ und 52° und ein kleines Maximum bei $\theta = 0^\circ$. Im Vergleich dazu sind die Modulationen im <110> Azimut drei Strukturen bei $\theta = 0^\circ$, 25° und 59° ausgeprägt. Die azimuthale Verteilung des O1s Signals im Polarwinkel $\theta = 59^\circ$ zeigt ein deutliches Maximum in der $[1\bar{1}0]$ Richtung.

Diskussion

Die Präparation eines Acetats auf der Ni(110) Oberfläche konnte weder durch die Oxidation von Acetaldehyd noch über das Belegen direkt mit Essigsäure erreicht werden. Der für Acetat charakteristische Bindungsenergieunterschied von $3,2\text{eV}$ der beiden C1s Signale aus den chemisch verschiedenen Kohlenstoffatomen wurde nicht beobachtet. Nur durch die Vorbelegung der Probe mit Sauerstoff ist eine Acetatbildung möglich. Die durch die Sauerstoffbelegung induzierte Rekonstruktion der Ni(110) Oberfläche wird bei der Adsorption der Essigsäure wieder aufgehoben, weil das (2×1) LEED Muster verschwindet. Direkt nach der Adsorption scheint Essigsäure vorhanden zu sein, denn das O1s Spektrum zeigt ein breites Maximum bei einer Bindungsenergie von $532,1\text{eV}$ und $533,7\text{eV}$. Bowker et al. [Bow 81] finden

ein breites O1s Signal charakteristisch für Essigsäure. Anwärmen der Probe liefert genug Energie, um die Reaktion zur Bildung von Acetat ablaufen zu lassen. Das Maximum der O1s Emission ist schärfer ($E_{\text{bin}} = 532,0\text{eV}$), der Wert von [Bow 81] für Acetat / Cu(110) beläuft sich auf 531,6eV. Wichtiger ist jedoch der Bindungsenergieunterschied der beiden Kohlenstoffatome. Bei der Bildung des Acetats wird eine Doppelbindung des Carboxykohlenstoff in eine Einfachbindung umgewandelt. Die Energiedifferenz zum Methylkohlenstoff muß kleiner werden. Genau diese Verringerung wird in den Spektren der C1s Emission nach Aufwärmen beobachtet. Eine Energiedifferenz von 3,2eV wird auch bei anderen Autoren gefunden [Bow 81], [Weis 92]. Die Bindungsenergien der beiden C1s Signale differieren jeweils um 0,6eV von dem Wert, der von [Bow 81] für Acetat auf Cu(110) angegeben wird.

Da zwei Kohlenstoffatome pro Molekül vorhanden sind, sollte die Intensität der beiden C1s Signale gleich groß sein. Die höhere Intensität des rechten Signals ($E_{\text{bin}} = 285,6\text{eV}$) wird auch bei [Weis 92] beobachtet. Eine mögliche Erklärung für die Abweichung wird die unterschiedliche Dämpfung des Photoelektronensignals innerhalb der Adsorbatschicht sein, da das Signal mit der höheren Bindungsenergie vom Carboxykohlenstoff [Bow 81], [Rod 92], [Weis 92] stammt. Aus ihm emittierte Photoelektronen haben einen weiteren Weg innerhalb der Adsorbatschicht zurückzulegen als die Elektronen aus dem Methylkohlenstoff, weil dieser sich näher am Vakuum befindet. Da die Spektren bei einem Polarwinkel von $\theta = 50^\circ$ aufgenommen wurden, ist die Dämpfung innerhalb der Adsorbatschicht nicht mehr zu vernachlässigen.

Aber nicht nur die unterschiedlich gedämpften Signale der C1s Emission lassen darauf schließen, daß der Carboxykohlenstoff die größere Bindungsenergie besitzt. Die Bindungspartner des Methylkohlenstoff sind nur Wasserstoffatome und der Carboxykohlenstoff. Dieser jedoch ist noch mit zwei Sauerstoffatomen verbunden, die aufgrund ihrer Elektronegativität Ladung vom Kohlenstoffatom abziehen und damit die Bindungsenergie erhöhen [Rod 92].

Auch die Photoelektronenintensitätsverteilungen liefern Indizien für eine Zuordnung des Carboxykohlenstoffs zu dem C1s Signal mit der höheren Bindungsenergie. Da das Acetat über die Sauerstoffatome an das Substrat bindet [Dow 71], zeigt der Methylkohlenstoff ins Vakuum. Außer den vernachlässigbaren H - Atomen gibt es keine Streuer für die aus ihm emittierten Photoelektronen in Vorwärtsrichtung. Die zugehörige Intensitätsverteilung sollte strukturlos sein, genau wie das die Abbildung V-10 für die C1s Emission aus dem Kohlenstoff mit der kleineren Bindungsenergie zeigt. Das intensive Maximum in der Verteilung des C1s Signals des Carboxykohlenstoffs in $\theta = 0^\circ$ resultiert folglich aus der intramolekularen Vorwärtsstreuung der Elektronen am Methylkohlenstoff. Die C - C Achse des Acetats steht also senkrecht zur Oberfläche. Die unterschiedliche Form der Vorwärtsstreuemaxima in den beiden Hauptazimuten läßt auf eine unterschiedlich starke Schwingung der Achse schließen. Wie bei dem Adsorbatsystem CO / Ni(110) diskutiert, reduziert und verbreitert sich ein Vor-

wärtsstreumaximum mit zunehmender Schwingungsamplitude der Streuachse. Folglich schwingt die C - C Achse in $\langle 110 \rangle$ Richtung mit kleinerer Amplitude als in $\langle 001 \rangle$ Richtung. Eine Auslenkung der C - C Achse ist senkrecht zur Molekülebene einfacher. Eine Schwingung innerhalb der Molekülebene hat eine Verzerrung der beiden Bindungsarme zu den Sauerstoffatomen zur Folge. Diese Schwingung wird im Vergleich zur Schwingung senkrecht zur Ebene die kleinere Amplitude haben. Dementsprechend sollte die Molekülebene parallel zum $\langle 110 \rangle$ Azimut ausgerichtet sein.

Diesen Schluß legen auch die Intensitätsverteilungen des O1s Signals nahe. Aufgrund der Molekülgeometrie können die Photoelektronen aus den beiden Sauerstoffatomen nur an den Kohlenstoffatomen streuen. Intensitätsmodulationen in polaren Verteilungen sind somit nur in Richtung parallel zur Molekülebene zu beobachten. Abbildung V-9 zeigt Modulationen in den O1s Intensitätsverteilungen für den $\langle 110 \rangle$ Azimut und weniger in $\langle 001 \rangle$ Richtung. Eine geometrische Deutung der Modulationen in der Intensitätsverteilung liefert die beiden möglichen Streuwege eines O1s Photoelektrons. So steht die Sauerstoff - Methylkohlenstoff Achse ungefähr 25° zur Senkrechten und die Sauerstoff - Carboxykohlenstoff Achse bildet einen Winkel von 59° zur Oberflächennormale. Durch die Brechung am Oberflächenpotential wird der Winkel bei $\theta = 58,5^\circ$ um $0,4^\circ$ verschoben, für den kleineren Polarwinkel ist dieser Effekt vernachlässigbar klein.

Die Streuung des O1s Signals an dem Carboxykohlenstoff unter einem Polarwinkel von $\theta = 59^\circ$ fixiert also die Molekülebene bezüglich des Substrat in $\langle 110 \rangle$ Richtung. Die azimutale Intensitätsverteilung in $\theta = 59^\circ$ zeigt auch nur in $[1\bar{1}0]$ ein Maximum (Abbildung V-9). Die Molekülebene ist folglich genau parallel zum $\langle 110 \rangle$ Azimut des Substrats ausge-

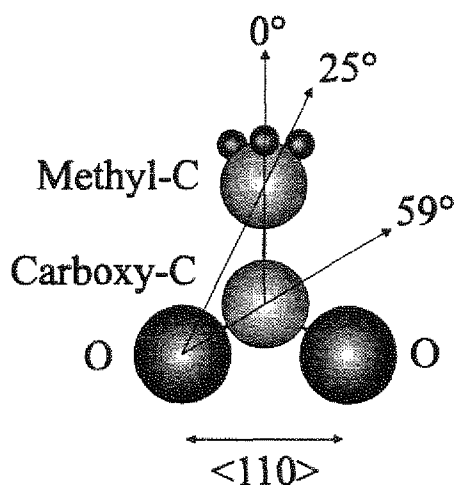


Abbildung V-11: Relative Anordnung der Atome im Acetatmolekül bei geometrischer Zuordnung der Vorwärtsstreumaxima zu intramolekularen Streuachsen.

richtet. Abbildung V-11 faßt die beobachtete Molekülstruktur bei einfacher geometrischer Interpretation der Intensitätsverteilungen noch einmal zusammen. Vom dem Winkel der Sauerstoff Carboxykohlenstoff Streuung läßt sich auf einen O - C - O Öffnungswinkel von $\angle_{OCO} = 118^\circ$ schließen, was mit einem idealen Winkel von 120° einer sp^2 - Hybridisierung des Kohlenstoffatoms gut übereinstimmt.

Bei dieser Interpretation bleibt das Maximum in $\theta = 0^\circ$ der O1s Intensitätsverteilungen allerdings unberücksichtigt. Eine Vorwärtsstreuung innerhalb des Acetats in $\theta = 0^\circ$ eines O1s Signals ist nicht möglich. Eine andere Spezies, ein Zersetzungsprodukt wie Methoxy mit einer mutmaßlich senkrechten O - C Achse, ist aufgrund der schmalen Breite des Maximums ebenfalls wenig wahrscheinlich. Eine mögliche Erklärung können Simulationen der O1s und C1s Intensitätsverteilungen liefern.

Einfachstreusimulationen

Um die O1s Intensitätsverteilungen zu simulieren, muß ein Molekülmodell angenommen werden. Die Ausrichtung der Achsen ist durch die Interpretation der Intensitätsverteilungen gegeben, jedoch fehlt zumindest eine Bindungslänge innerhalb des Moleküls. Ist ein Abstand zwischen zwei Atomen bekannt, so lassen sich die anderen durch einfache Geometrie berechnen. Der C - C Abstand in Essigsäure beträgt $1,494\text{\AA}$ [Eij 81] und in Nickelacetattetrahydrat $1,503\text{\AA}$ [Dow 71]. Aber auch die Intensitätsverteilung der Photoelektronen aus dem Carboxykohlenstoff im $\langle 110 \rangle$ Azimut ermöglicht einen Zugang zu diesem Wert. Die Schwingungseffekte sind in dieser Verteilung geringer als in dem dazu senkrechten Azimut. Sie sind sogar so gering, daß die Nebenmaxima bei $\theta = 37,5^\circ$ und $\theta = 56^\circ$ als die Maxima der ersten und zweiten Beugungsordnung der Streuung am Methylkohlenstoff interpretiert werden könnten.

Im Kapitel über das senkrecht adsorbierte CO auf Ni(110) wurde beschrieben, wie die Schwingung der Streuachse diese Beugungsmaxima verwischt. Ein Vermessen der Beugungsordnungen an der C - O Achse war dadurch nicht möglich. Im Falle des Acetats ist die Experimenttemperatur ($T = 95\text{K}$) niedrig genug und die Kraftkonstante der O - C Bindung entlang der $\langle 110 \rangle$ Richtung groß genug, um die Schwingungsamplitude so klein zu halten, daß Beugungsmaxima beobachtbar werden. Abbildung V-12 zeigt die mittels Einfachstreutheorie an einem freien Acetat - Molekül simulierten Intensitätsverteilungen für verschiedene C - C Abstände. Die simulierten Verteilungen zeigen die Verschiebung der beiden ersten Beugungsordnungen mit der Vergrößerung des Abstands Emitter - Streuer. Die Positionen der beiden Beugungsordnungen der gemessenen Verteilung werden nur in der simulierten Verteilung mit einem C - C Abstand von $d_{CC} = 1,5\text{\AA}$ richtig wiedergegeben. Die polare Intensitätsverteilung der C1s Emission aus dem Carboxykohlenstoff zeigt also erstmals Modulationen, die durch die Beugung an einem Streuer hervorgerufen werden. Da Positionen der Beugungsordnungen

vom Abstand Emittent - Streuer abhängen, kann dieser aus dem Vergleich mit der gemessenen Verteilung bestimmt werden.

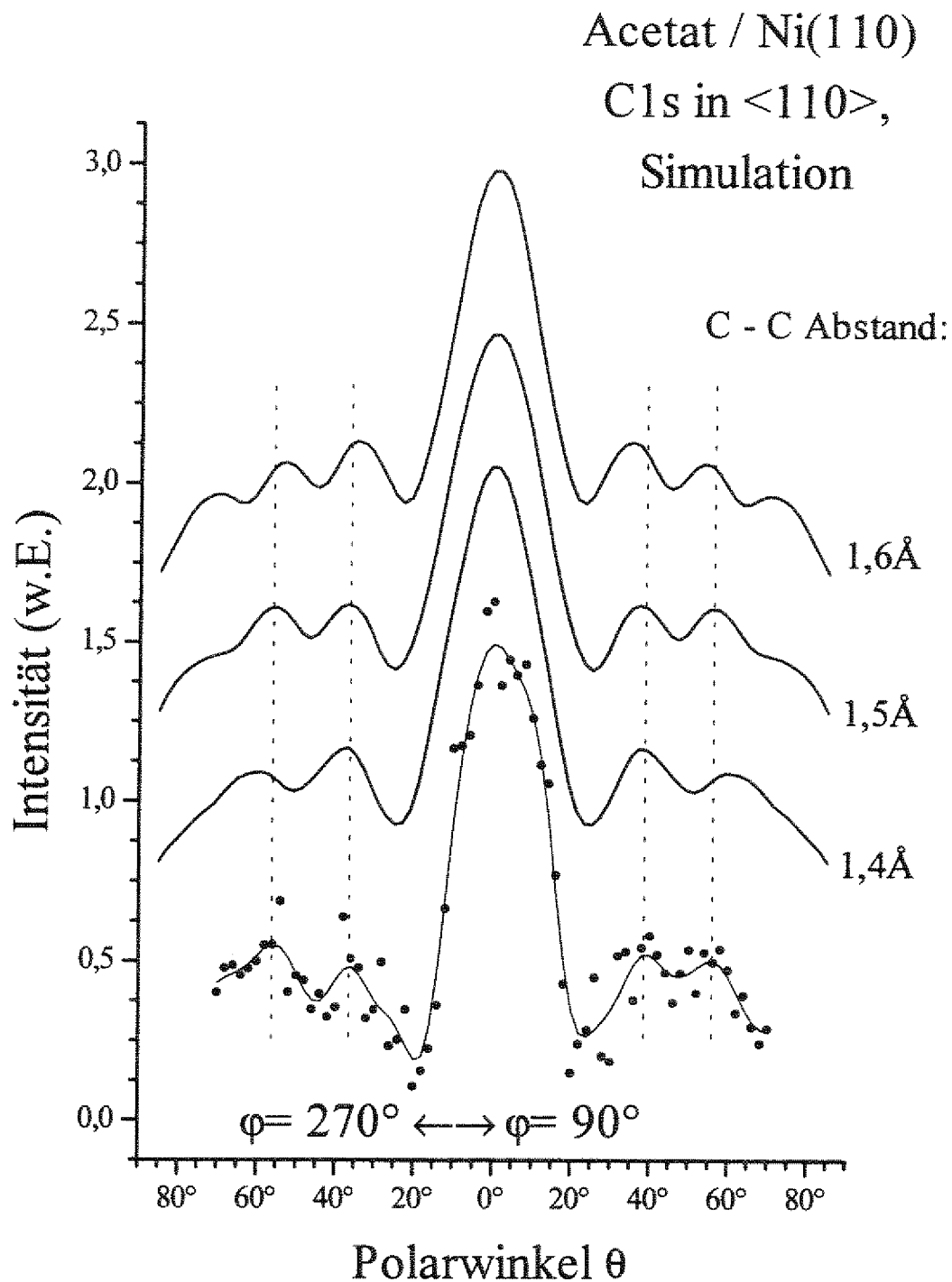
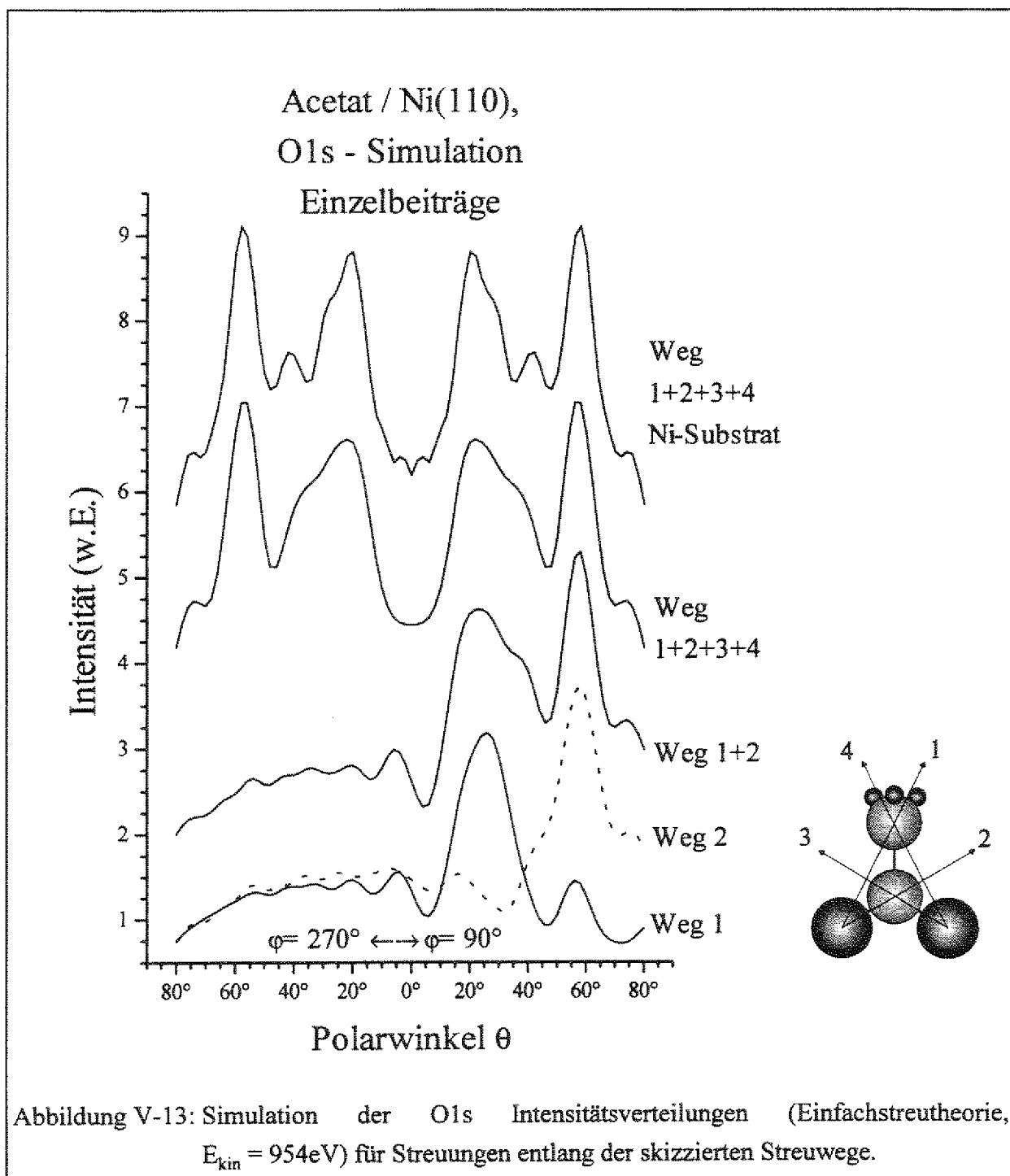


Abbildung V-12: Simulierte Intensitätsverteilungen (Einfachstreuungstheorie) der C1s Emission aus dem Carboxykohlenstoff eines freien Acetats für verschiedene C - C Abstände ($E_{\text{kin}} = 963\text{eV}$) im Vergleich zu der gemessenen Verteilung.

Die restlichen intramolekularen Abstände des Acetatmoleküls sind aus dem Wert für die C - C Achse rechnerisch bestimmbar. Eine Simulation der polaren O1s Intensitätsverteilung der Molekülgeometrie aus Abbildung V-11 zeigt jedoch keine große Übereinstimmung mit den experimentellen Daten für die Positionen der Maxima. Abbildung V-13 zeigt Intensitätsverteilungen für einzelne Streuwege und deren Kombination zur erwarteten Verteilung.

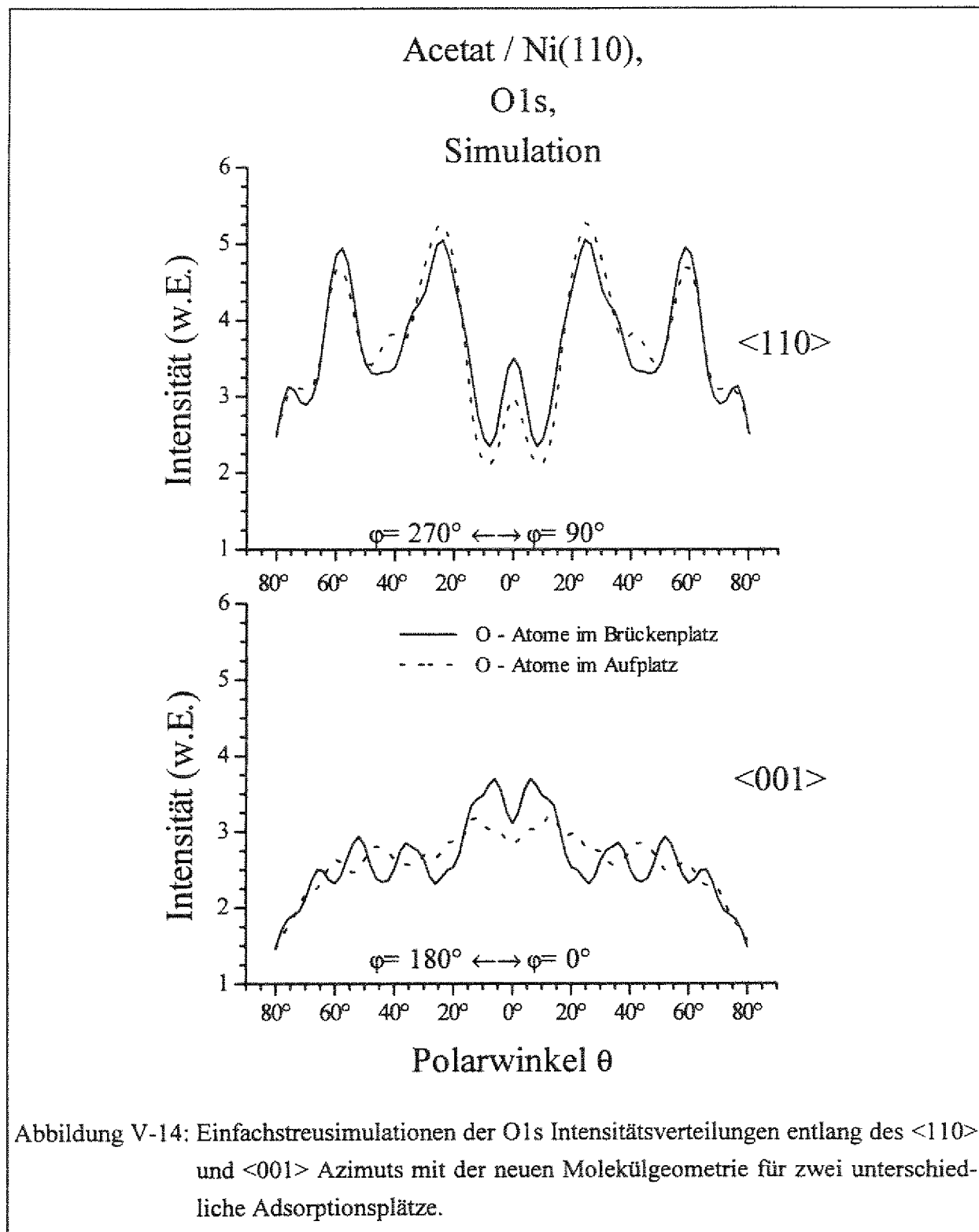
Die beiden möglichen Streuwege eines O1s Photoelektrons aus einem der beiden Sauerstoffatome sind einzeln simuliert worden. Weg 1 ist der Streuweg eines O1s Photoelektrons,



das nur an einem Kohlenstoffatom in der geometrischen Position des Methylkohlenstoffatoms streuen kann. Die Intensitätsverteilung zeigt ein Maximum an der geometrisch erwarteten Position von $\theta = 25^\circ$. Gleiches gilt für den Weg 2, repräsentativ für die Streuung an einem Carboxykohlenstoffatom, das Maximum befindet sich an der "richtigen" Position bei $\theta = 59^\circ$. Die Intensitätsverteilung für Weg 1+2 ist nicht die Addition der beiden Einzelverteilungen, da bei einem Emitter Interferenzen zwischen den beiden gestreuten Wellen entstehen können. Diese Interferenzen lassen das Maximum für den Weg 1 leicht zu einem kleineren Winkel hin erscheinen. Die Intensitätsverteilung des O1s Signals aus dem anderen Sauerstoffatom (Weg 3+4) darf einfach dazu addiert werden, da Emissionen aus zwei verschiedenen Emitttern nicht interferieren können. Die resultierende Verteilung (Weg 1+2+3+4) zeigt, daß beide Maxima zu kleineren Polarwinkeln hin verschoben wurden. Bezieht man noch das Substrat mit in die Simulation ein, so zeigt sich der Effekt noch drastischer. Ein bei einem Polarwinkel von $\theta = 25^\circ$ erwartetes Maximum verschiebt sich nach $\theta = 21^\circ$. Der gleiche Effekt wurde in den Intensitätsverteilungen für das gekippte CO auf der Ni(110) Oberfläche beobachtet. Auch dort wurde das Vorwärtsstreumaximum entlang einer intermolekularen Achse aufgrund der Interferenzen mit der Streuung entlang der intramolekularen Achse nicht in der geometrisch erwarteten Position gefunden.

Da diese simulierte O1s Verteilung nicht der gemessenen entspricht, kann die zugrunde gelegte Molekülgeometrie nicht richtig sein. Interferenzen zwischen den Streuwellen der beiden Kohlenstoffatome verschieben besonders das Intensitätsmaximum bei $\theta = 25^\circ$ zu kleineren Polarwinkeln hin. Folglich muß der geometrische Winkel der Molekülstruktur größer als 25° sein. Eine Vergrößerung dieses Winkels erreicht man entweder durch die Verlängerung der O - C Bindung oder durch die Vergrößerung des O - C - O Öffnungswinkels. Da die C - C Bindung zu $d_{CC} = 1,5\text{\AA}$ festgelegt und über den Öffnungswinkel mit der Länge der O - C Bindung geometrisch verknüpft ist, ist diese Variation nicht unabhängig voneinander durchführbar. Bei einer Variation des O - C - O Öffnungswinkels sollte die resultierende O - C Bindungslänge in einem physikalisch sinnvollen Bereich $1,2\text{\AA} \leq d_{OC} \leq 1,3\text{\AA}$ bleiben.

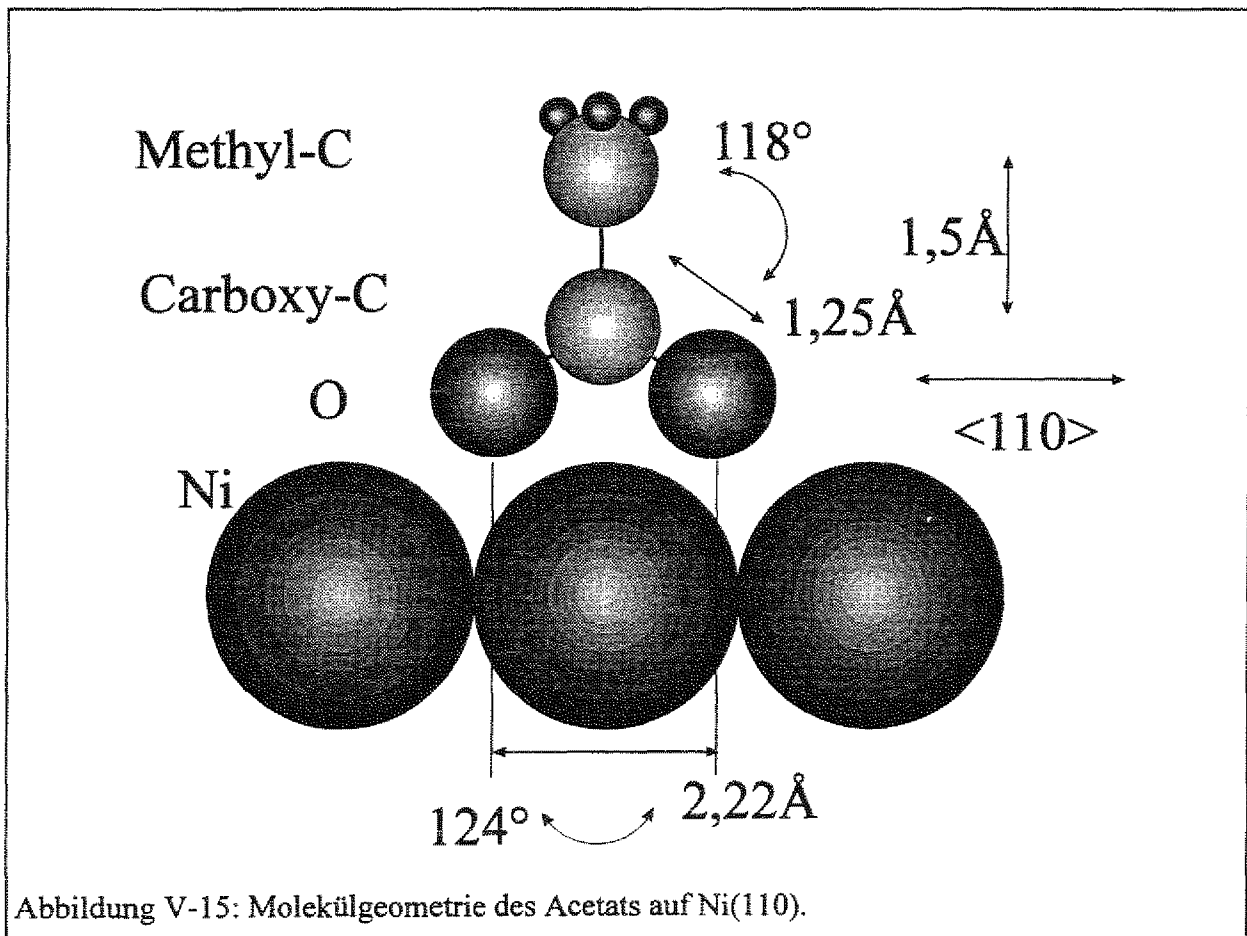
Abbildung V-14 zeigt die simulierten O1s Verteilungen entlang des $\langle 110 \rangle$ und $\langle 001 \rangle$ Azimuts für eine Molekülgeometrie mit einem O - C - O Öffnungswinkel von $\angle_{OCO} = 124^\circ$ (vgl. oben 118°). In der Verteilung für den $\langle 110 \rangle$ Azimut existiert ein Maximum bei $\theta = 0^\circ$, bei der anderen Molekülgeometrie konnte dies nicht beobachtet werden. Dieses Maximum entsteht durch Überlagerung der beiden ersten Beugungsordnungen der Streuung am jeweiligen Methylkohlenstoffatom. In der Verteilungen für den $\langle 001 \rangle$ Azimut erkennt man deutliche Unterschiede in Abhängigkeit des Adsorptionsplatzes. Nur die Verteilung für die Adsorption der Sauerstoffatome im kurzen Brückenplatz liefert eine Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Auch entlang des $\langle 110 \rangle$ Azimuts liefert die Verteilung für diese Adsorptionsgeometrie die bessere Übereinstimmung mit der gemessenen Verteilung. Die relativen



Intensitäten sind in diesen Simulationen nicht genau wie im Experiment wiedergegeben. Eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment könnten nur Vielfachstreusimulationen liefern. Da z.B. ein Doppelstreuungsweg des O1s Photoelektrons über beide Kohlenstoffatome denkbar ist, würde das zu einer Intensitätserhöhung in $\theta = 0^\circ$ führen.

Abbildung V-15 zeigt die den Simulationen zugrunde gelegte Geometrie des Acetatmoleküls. Der C - C Abstand beträgt $1,5\text{\AA}$ wie durch die Vermessung der Beugungsordnungen erhalten. Die O - C Achse hat eine Länge von jeweils $1,25\text{\AA}$. Die Winkel zwischen diesen beiden Achsen sind $\angle_{\text{OCO}} = 124^\circ$ bzw. $d_{\text{CCO}} = 118^\circ$. Daraus resultiert ein O - O Abstand von $2,22\text{\AA}$. Die Sauerstoffatome adsorbieren so in den kurzen Brückenplätzen, daß sich die C - C Achse oberhalb des Aufplatzes befindet.

Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren, wie die Tabelle V-1 im Überblick zeigt. In der freien Essigsäure hat die C - C Achse eine Länge von $1,494\text{\AA}$, die beiden O - C Achsen sind $1,205\text{\AA}$ bzw. $1,357\text{\AA}$ lang und schließen einen Winkel von $121,2^\circ$ ein [Eij 81]. Für Nickelacetattetrahydrat wurden die folgenden Daten gefunden [Dow 71]: $d_{\text{CC}} = 1,503\text{\AA}$, zwei unterschiedliche lange O - C Achsen von $1,255\text{\AA}$ bzw. $1,272\text{\AA}$ mit einem Öffnungswinkel von $\angle_{\text{OCO}} = 122,5^\circ$. Durch die Adsorption auf dem Ni- Substrat werden beide O - C Achsen gleich und das Substrat induziert eine Längenänderung. Eine Reduzierung auf $1,25\text{\AA}$ scheint dabei sehr wahrscheinlich. Der Abstand der beiden Sauerstoffatome zueinander reicht allerdings nicht aus, die Ni - Ni Abstand ($2,49\text{\AA}$) zu überbrücken. Die Sauerstoffatome sind also nicht genau im kurzen Brückenplatz adsorbiert, sondern leicht seitlich versetzt.



Spezies	d_{CC}	d_{CO}	$\angle_{OCO}$	Quelle
CH_3COOH	1,494 Å	1,205 Å - 1,357 Å	121,2°	[Eij 81]
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,503 Å	1,255 Å - 1,272 Å	122,5°	[Dow 71]
$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,52 Å	1,29 Å - 1,34 Å	116°	[Nie 53]
Acetat / Cu(110)	1,54 Å	1,25 Å	129°	[Weis 92]
Acetat / Ni(110)	1,5 Å	1,25 Å	124°	diese Arbeit

Tabelle V-1: Übersicht über die C - C - O - O Molekülgeometrie.

Eine Messung mit energieaufgelöster Photoelektronebeugung am System Acetat / Cu(110) findet sehr ähnliche Werte [Weis 92]. Im Unterschied zu diesem Experiment wurden die Photoelektronenspektren des C1s und des O1s Signals in einem Bereich der kinetischen Energie von 70 bis 250 eV vermessen. Für die so erhaltenen Intensitätskurven $I(E)$ der C1s Emission bei $\theta = 20^\circ$ im $\langle 110 \rangle$ Azimut und der O1s Emission bei $\theta = 0^\circ$ wurden Vielfachstreuungssimulationen berechnet. Die beste Übereinstimmung zwischen experimentellen und simulierten Daten erhielt man für $d_{OO} = 2,25 \text{ Å}$, $d_{CO} = 1,25 \text{ Å}$, $d_{CC} = 1,54 \text{ Å}$ mit einem Öffnungswinkel $\angle_{OCO} = 129^\circ$. Der Unterschied im Öffnungswinkel und dem O - O Abstand resultiert sicherlich aus den verschiedenen Substraten, die in einer anderen Weise mit dem Adsorbat wechselwirken. Der Wert für die C - O Achse stimmt überein, jedoch ist der Abstand der beiden Kohlenstoffatome zueinander etwas größer. Dieser Wert ist wahrscheinlich dem Experiment nicht so genau zugänglich, weil die C1s Spektren nicht in Normalemission aufgenommen wurden. Nur bei senkrechter Emission ist die Methode auf einen senkrechten Bindungsabstand am empfindlichsten. Dagegen liefert die hier vorgenommene Interpretation der ersten beiden Beugungsordnungen einen sehr zuverlässigen Wert, der nur wenig von dem der Essigsäure abweicht [Eij 81]. Durch die Adsorption sollte sich auch dieser Bindungsabstand innerhalb des Moleküls am wenigsten verändern.

Zusammenfassung

Die Präparation von Acetat auf Ni(110) ist über die Vorbelegung der Oberfläche mit Sauerstoff möglich. Nur dann kann nach Zugabe von Essigsäure und kurzem Aufwärmen auf eine Temperatur von 200K der für Acetat charakteristische Bindungsenergieunterschied von 3,2eV der beiden C1s Signale beobachtet werden. Eine Zuordnung der C1s Emission zu dem Methyl- oder Carboxykohlenstoff ist mittels der unterschiedlichen Bindungsenergien möglich. Aber auch die Intensitätsverteilungen beider C1s Signale sind charakteristisch. Die Verteilung des C1s Signals vom Methylkohlenstoff ist aufgrund fehlender Streuer in Vorwärtsrichtung nahezu strukturlos. Dagegen zeigen die Verteilungen des C1s Signals aus dem Carboxykohlenstoff eine Anisotropie in der Form (Höhe und Breite) des Vorwärtsstreumaximums der Streuung entlang der C - C Achse. Eine größere Schwingungsamplitude ist in $\langle 001 \rangle$ Richtung zu beobachten. Das Vorwärtsstreumaximum wird begleitet von Modulationen der ersten und zweiten Beugungsordnung. Daraus sind Richtung und Länge der C - C Achse bestimmbar: senkrechte Ausrichtung mit einem Abstand von $d_{CC} = 1,5\text{\AA}$.

Die Maxima in den O1s Intensitätsverteilungen dürfen nicht mit der geometrischen Ausrichtung der Streuachse interpretiert werden. Aufgrund von Interferenzen zwischen den beiden Streuwellen, die an den Kohlenstoffatomen entstehen, werden die Positionen zu kleineren Winkeln hin verzerrt. Nach der Einfachstreutheorie simulierte Verteilungen zeigen für die folgende Molekülgeometrie die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Verteilungen: $d_{OO} = 2,22\text{\AA}$, $d_{CO} = 1,25\text{\AA}$, $d_{CC} = 1,5\text{\AA}$ mit einem Öffnungswinkel $\angle_{OCO} = 124^\circ$. Die Molekülebene liegt parallel zum $\langle 110 \rangle$ Azimut, wobei die Sauerstoffatome leicht versetzt im kurzen Brückenplatz adsorbiert sind.

VI Zusammenfassung

Röntgenphotoelektronenbeugung (XPD) wurde benutzt, um die Struktur und die Ausrichtung von Molekülen auf der Ni(110) Oberfläche zu untersuchen. Die Information liegt in der räumlichen Intensitätsverteilung der Photoelektronen. Die Modulationen dieser Verteilungen werden getragen durch die Streuung der Photoelektronenwellen an Atomen innerhalb des Moleküls (intramolekulare Streuung), an Atomen benachbarter Moleküle (intermolekulare Streuung) oder durch Rückstreuung am Substrat. Für eine Modulation der Intensitätsverteilungen ist im Gegensatz zu Beugungs- Untersuchungsmethoden, die eine Fernordnung voraussetzen, nur eine Nahordnung oder eine geordnete Ausrichtung der Moleküle notwendig.

Die gekippte $(2 \times 1)p2mg$ Konfiguration und die senkrechte Konfiguration des Adsorbatsystems CO / Ni(110) galten als Modellbeispiele zum Verständnis des möglichen Informationsgehalts der Photoelektronenintensitätsverteilungen. Aber auch zusätzliche Informationen über Schwingungsamplituden intramolekularer Achsen konnten gewonnen werden. Untersuchungen an den Adsorbatsystemen H_2O / Ni(110), C_2H_4O / Ni(110) und CH_3COO / Ni(110) konnten die Struktur und Ausrichtung der Moleküle klären.

C1s Intensitätsverteilungen von CO $(2 \times 1)p2mg$ / Ni(110) zeigen starke Intensitätserhöhungen entlang der Ausrichtung der intramolekularen C - O Achse. Intensitätsmodulationen werden aber auch durch Streuung am Sauerstoffatom des benachbarten Moleküls hervorgerufen. Das Vermessen der Modulationen durch diese intermolekulare Streuung gibt Aufschlüsse über die relative Ausrichtung der Moleküle untereinander und zum Substrat. Dabei können intra- und intermolekulare Streuungen interferieren und die Interpretation der Maxima in den Intensitätsverteilungen als Ausrichtung eines geometrischen Streuweges zunichte machen.

Die intensiven Maxima verursacht durch die intramolekulare Streuung enthalten Informationen über die Bewegung des Streuers relativ zum Emitter. Für CO / Ni(110) konnte aus dem Vergleich mit simulierten Verteilungen die thermisch induzierte Schwingungsamplitude der Molekülachse bestimmt werden. Voraussetzung zur Simulation von Intensitätsverteilungen ist eine Streutheorie, welche die relative Bewegung des Streuers korrekt beschreibt. Die beste Übereinstimmung zwischen simulierten Verteilungen und experimentellen Daten liefert ein Adsorptionsmodell mit unterschiedlichen Bindungsplätzen der CO Moleküle auf der Ni(110)-Oberfläche.

Da bei dem System H_2O / Ni(110) nur intermolekulare Streuwege möglich sind und die O1s Intensitätsverteilungen keine Modulationen aufweisen, bildet sich entweder keine Ord-

nung der Moleküle untereinander aus oder mögliche Streuwege liegen nahezu parallel zur Oberfläche. Die Detektion einer solchen Streugeometrie ist mit XPD nicht möglich.

Die Achsen der intramolekularen Streuung bei $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} / \text{Ni}(110)$ eines O1s Photoelektrons an den beiden Kohlenstoffatomen des Moleküls konnten in ihrer räumlichen Lage bestimmt werden. Aus diesen Informationen ist die Ausrichtung des Moleküls relativ zur Unterlage und seine Geometrie im adsorbierten Zustand direkt zugänglich.

Das Beispiel $\text{CH}_3\text{COO} / \text{Ni}(110)$ zeigte die ganze Bandbreite der möglichen Informationen bei einer XPD Messung. Aufgrund der Selektivität der Photoelektronen auf Elemente in chemisch unterschiedlichen Umgebungen konnte die Intensitätsverteilung der beiden C1s Signale getrennt vermessen werden. Ausbleiben von Modulationen sind ein Indiz für einen fehlenden Streuer und damit die relative Position des Emitters in bezug zur Oberfläche. Die Verteilung der anderen C1s Emission zeigt ein intensives Maximum induziert durch die Streuung entlang der C - C Achse des Moleküls. Dieses Vorwärtsstreumaximum wird durch Maxima der ersten beiden Beugungsordnungen begleitet. Aus der Position dieser Beugungsmaxima ist der Emitter - Streuer Abstand bestimmbar. Die O1s Intensitätsverteilungen zeigen Maxima entlang der intramolekularen Achsen. Aus dieser Richtungsinformation und der Bestimmung des C - C Bindungsabstands kann die komplette Molekülgeometrie angegeben werden.

Die Photoelektronenbeugung im Röntgenbereich an adsorbierten Molekülen liefert vielfältige Informationen. Intensitätsmaxima in den Verteilungen lassen auf eine inter- oder intramolekulare Streuachse schließen. Die räumliche Ausrichtung dieser Achse muß nicht mit der Position dieses Maximums übereinstimmen, weil Interferenzen mit anderen möglichen Streuwellen des gleichen Emitters die Modulationen verändern können. Die Intensitätsverteilungen einer solchen kohärenten Überlagerung von Streuwellen läßt sich nur im Vergleich zu simulierten Verteilungen richtig verstehen. Die inkohärente Überlagerung von Verteilungen (zwei oder mehr Domänen einer Streuachse, mehrere Emitter im Molekül) reduziert anteilig die relative Intensitätserhöhung in den Verteilungen. Schwierig wird die Interpretation der resultierenden Verteilung, wenn jeweils ein Maximum mit einem Minimum einer Verteilung zusammenfallen.

Aber nicht nur die Richtung der Vorwärtsstreuung liefert sehr genaue Informationen über die räumliche Lage der zugehörigen Achse, sondern auch die Höhe und Breite des Maximums lassen Schlüsse zu. Durch die relative Bewegung des Streuers senkrecht zur Verbindungsachse wird die Form des Maximums verändert. Ein Vergleich mit simulierter Intensitätsverteilung liefert den Wert der Schwingungsamplitude. XPD bietet also die Möglichkeit, Schwingungsamplituden von intramolekularen Achsen adsorbierter Moleküle zu bestimmen.

Die das intensive Streumaximum begleitenden Beugungsmaxima der ersten oder zweiten Ordnung können zur Bestimmung des Abstandes zwischen Emitter und Streuer verwendet

werden. Dazu sollte die Intensitätsverteilung nur dieses eine Streumaximum enthalten und die Streuachse nicht zu stark schwingen. Schwach ausgeprägte Beugungserscheinungen sind nur bei einer konstanten Energie schwierig zu vermessen. Besser dazu geeignet ist die energieaufgelöste Variante von XPD. Sie liefert zu der hier vorgestellten Methode komplementäre Informationen aus dem reziproken Raum: $I(E) \rightarrow \text{Beugung} \rightarrow k\text{-Raum}$, die über eine Fouriertransformation Abstandsbestimmungen zwischen Emittor und Streuer ermöglichen. Richtungsaufgelöstes XPD liefert Informationen aus dem Realraum: $I(\theta, \varphi) \rightarrow \text{Streuung} \rightarrow \text{Richtungen im Realraum}$.

Eine Kombination beider Methoden durch die Verwendung von Synchrotronstrahlung an einem experimentellen Aufbau, wie hier vorgestellt, macht die komplette Bestimmung von Adsorbatausrichtung, der Geometrie und von Bindungslängen möglich. Deshalb ist es eine Wunschvorstellung des Autors an einer Anlage zu arbeiten, die beide Informationsgebiete von XPD vereint.

VII Referenzen

- [Aeb 90] H.A.Aebischer, T.Greber, J.Osterwalder, A.P.Kaduwela, D.J.Friedman, G.S.Herman, C.S.Fadley; *Surf. Sci.* **239** 261 (1990)
- [Alv 86] M.D.Alvey, M.J.Dresser, J.T.Yates Jr.; *Surf. Sci.* **165** 447 (1986)
- [Bar 81] J.C.Bartolini, B.Tardy; *Surf. Sci.* **102** 131 (1981)
- [Bau 87] J.Bauhofer, M.Hock, J.Küppers; *Surf. Sci.* **191** 395 (1987)
- [Beh 85] R.J.Behm, G.Ertl, V.Penka; *Surf. Sci.* **160** 387 (1985)
- [Ben 86] C.Benndorf, B.Krüger, B.Nieber; *Appl. Catal.* **25** 165 (1986)
- [Ben 87a] C.Benndorf, B.Nieber, B.Krüger; *Surf. Sci.* **189/190** 511 (1987)
- [Ben 87b] C.Benndorf, B.Nieber; *J. Electr. Spectr. Rel. Phen.* **44** 109 (1987)
- [Ben 88] C.Benndorf, T.E.Madey; *Surf. Sci.* **194** 63 (1988)
- [Ber 87] R.Berndt, J.P.Toennies, C.Wöll; *J. Electr. Spec. Rel. Phen.* **44** 183 (1987)
- [Bon 89] H.P.Bonzel, A.M.Bradshaw, G.Ertl, eds.; *Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption* Elsevier Sci. Pub. (1989)
- [Bon 93] H.P.Bonzel; *Prog. Surf. Sci.* **42** 219 (1993)
- [Bow 81] M.Bowker, R.J.Madix; *Appl. Surf. Sci.* **8** 299 (1981)
- [Bru 78] C.R.Brundle, A.D.Baker; *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications* Vol.2 Academic Press (1978)
- [Bul 88] E.L.Bullock; *Dissertation, Universität Hawaii* (1988)
- [Cal 90] B.W.Callen, K.Griffith, U.Memmert, D.A.Harrington, S.J.Bushby, P.R.Norton; *Surf. Sci.* **230** 159 (1990)
- [Cal 92] B.W.Callen, K.Griffith, R.V.Kasza, M.B.Jensen, P.A.Thiel, P.R.Norton; *J. Chem. Phys.* **97** 3760 (1992)
- [Cam 86] C.T.Campbell, M.T.Paffett; *Surf. Sci.* **177** 417 (1986)
- [Car 92] A.V.de Cavalho, M.C.Asensio, D.P.Woodruff; *Surf. Sci.* **273** 381 (1992)
- [Cun 51] G.L.Cunningham Jr., A.W.Boyd, R.J.Myers, W.D.Gwinn, W.I.Ledan; *J. Chem. Phys.* **19** 676 (1951)
- [Dav 89] R.David; *unveröffentliche Konstruktionszeichnungen* IGV (1989),

VII Referenzen

- [Don 70] S.Doniach, M.Sunjic; *J. Phys. C* **3** 285 (1970)
- [Dow 71] T.C.Downie, W.Harrison, E.S.Raper, M.A.Hepworth;
Acta Cryst. B **27** 706 (1971)
- [Eij 81] B.P.van Eijck, J.van Opheusden, M.M.M.van Schaik, E.van Zoeren;
J. Mol. Spectrosc. **86** 465 (1981)
- [Erl 79] W.Erley, H.Wagner, H.Ibach; *Surf. Sci.* **80** 612 (1979)
- [Fad 78] C.S.Fadley; in [Bru 78] **2** (1978)
- [Fad 84] C.S.Fadley; *Prog. Surf. Sci.* **16** 275 (1984)
- [Fad 90] C.S.Fadley; *Synchrotron Radiation Research: Advances in Surface Science*
(R.Z.Bachrach, Ed.) Plenum Press, New York (1990)
- [Fin 70] M.Fink, A.C.Yates; *Atomic Data* **1** 385 (1970)
- [Fox 91] T.Fox, N.Rösch; *Surf. Sci.* **256** 159 (1991)
- [Fri 89] V.Fritzsche; *Surf. Sci.* **213** 648 (1989)
- [Fri 90a] V.Fritzsche; *J. Phys. Condensed Matter* **2** 1413 (1990)
- [Fri 90b] V.Fritzsche; *J. Phys. Condensed Matter* **2** 9735 (1990)
- [Fri 92a] V.Fritzsche; *Surf. Sci.* **265** 187 (1992)
- [Fri 92b] V.Fritzsche, K.M.Schindler, P.Gardner, A.M.Bradshaw, M.C.Asensio,
D.P.Woodruff; *Surf. Sci.* **269/270** 35 (1992)
- [Fri 93] V.Fritzsche, O.Knauff, H.P.Bonzel; *Phys. Rev. B* **49** 10643 (1994)
- [Gol 80] S.M.Goldberg, R.J.Baird, S.Kono, N.F.T.Hall, C.S.Fadley;
J. Elect. Spec. Rel. Phen. **21** 1 (1980)
- [Gol 81] S.M.Goldberg, C.S.Fadley, S.Kono; *J. Electr. Spectr. Rel. Phen.* **21** 285 (1981)
- [Gro 93] U.Grosche, H.Hamadeh, O.Knauff, R.David, H.P.Bonzel;
Surf. Sci. **281** L341 (1993)
- [Gur 85] B.A.Gurney, W.Ho; *J. Vac. Technol. A* **3** 1541 (1985)
- [Ham 93] H.Hamadeh, O.Knauff, G.Pirug, H.P.Bonzel; *Surf. Sci.* **311** 1 (1994)
- [Han 88] D.J.Hanneman, M.A.Passler; *Surf. Sci.* **203** 449 (1988)
- [Haq 92] S.Haq, J.G.Love, D.A.King; *Surf. Sci.* **275** 170 (1992)
- [Hua 93] Z.Huang, Z.Hussain, W.T.Huff, E.J.Moler, D.A.Shirley;
Phys. Rev. B **48** 1696 (1993)

- [Kna 92] O.Knauff, U.Grosche, H.P.Bonzel, V.Fritzsche;
Molecular Physics **76** 787 (1992)
- [Kon 80] S.Kono, S.M.Goldberg, N.F.T.Hall, C.S.Fadley; Phys. Rev. B **22** 6085 (1980)
- [Krü 86] B.Krüger, C.Benndorf; Surf. Sci. **178** 704 (1986)
- [Kuh 86] H.Kuhlenbeck, M.Neumann, H.J.Freund; Surf. Sci. **173** 194 (1986)
- [Lah 86] A.M.Lahee, J.P.Toennies, C. Wöll; Surf. Sci. **177** 371 (1986)
- [Lie 74] A.Liebsch; Phys. Rev. Lett. **32** 1203 (1974)
- [Lin 90] U.Linke; private Mitteilung, IGV (1990)
- [Mad 73] H.H.Madden, G.Ertl; Surf. Sci. **35** 211 (1973)
- [Mad 79] T.E.Madey; Surf. Sci. **79** 575 (1979)
- [Nie 53] J.N.van Niekerk, E.R.L.Schoening; Acta Crystallogr. **6** 227 (1953)
- [Nöb 85] C.Nöbl, C.Benndorf, T.E.Madey; Surf. Sci. **157** 29 (1985)
- [Ord 82] P.J.Orders, S.Kono, C.S.Fadley, R.Trehan, J.T.Lloyd; Surf. Sci. **119** 371 (1982)
- [Ost 90] J.Osterwalder, D.J.Friedman, T.Greber, O.Knauff; Ergänzungen und Änderungen zum SSC Programm (1990)
- [Pal 92] N.Palmer, private Mitteilungen; VSW Scientific Instruments Manchester UK
(Feb. '92), die Energieauflösung läßt sich aus $\frac{\Delta E}{E_{\text{tr}}} = \frac{d}{2r} + \frac{\alpha^2}{4}$ bestimmen.
- [Pan 93] N.Pangher, J.Haase; Surf. Sci. **292** L791 (1993)
- [Par 86] Z.Parra, D.A.Micha; Chem. Phys. Lett. **132** 488 (1986)
- [Pen 74] J.B.Pendry; Low Energy Electron Diffraction Academic Press, London (1974)
- [Pet 79] L.G.Petersson, S.Kono, N.F.T.Hall, C.S.Fadley, J.B.Pendry;
Phys. Rev. Lett. **42** 1545 (1979)
- [Pir 93] G.Pirug, O.Knauff, H.P.Bonzel; eingereicht bei Surf. Sci. (1994)
- [Pol 91] P.Pollack, R.Courths, S.Witzel; Surf. Sci. **255** L523 (1991)
- [Ric 79] N.V.Richardson, A.M.Bradshaw; Surf. Sci. **88** 255 (1979)
- [Rie 85] W.Riedl, D.Menzel; Surf. Sci. **159** 39 (1985)
- [Rod 92] J.A.Rodriguez; Surf. Sci. **273** 385 (1992)
- [Sac 81] W.M.H.Sachtler, C.Backx, R.A.van Santen; Catal. Rev. Sci. Eng. **23** 127 (1981)

VII Referenzen

- [Sai 89] R.S.Saiki, G.S.Herman, M.Yamada, J.Osterwalder, C.S.Fadley; Phys. Rev. Lett. **63** 283 (1989)
- [Sch 73] W.L.Schaich; Phys. Rev. B **8** 4028 (1973)
- [Sie 71] K.Siegbahn, C.Nordling, G.Johansson, J.Hedman, P.F.Hedén, K.Hamrin, U.Gelins, T.Bergmark, L.O.Werme, R.Manne, Y.Baer; ESCA, applied to free molecules North-Holland Pub. (1971)
- [Tre 87] R.Trehan, J.Osterwalder, C.S.Fadley; J. Electr. Spectr. Rel. Phen. **42** 187 (1987)
- [Voi 90] B.Voigtländer, D.Bruchmann, S.Lehwald, H.Ibach; Surf. Sci. **225** 151 (1990)
- [Wei 93a] M.Weinelt, P.Zebisch, H.P.Steinrück; Chem. Phys. Special Issue Molecules on surfaces: electronic structure and dynamics (1993)
- [Wei 93b] M.Weinelt, P.Zebisch, H.P.Steinrück; Surf. Sci. **287/288** 471 (1993)
- [Weis 92] K.U.Weiss, R.Dippel, K.M.Schindler, P.Gardner, V.Fritzsche, A.M.Bradshaw, A.L.O.Kilcoyne, D.P.Woodruff; Phys. Rev. Lett. **69** 3196 (1992)
- [Wes 88a] D.A.Wesner, F.P.Coenen, H.P.Bonzel; Surf. Sci. **199** L419 (1988)
- [Wes 88b] D.A.Wesner, F.P.Coenen, H.P.Bonzel; Phys. Rev. Lett. **60** 1045 (1988)
- [Wes 89] D.A.Wesner, F.P.Coenen, H.P.Bonzel; Phys. Rev. B **39** 10770 (1989)
- [Xu 89] M.L.Xu, J.J.Barton, M.A.van Hove; Phys. Rev. B **39** 8275 (1989)

VIII Anhang

In diesem Anhang wird die Gleichung III-2 aus dem Kapitel "Experiment" hergeleitet. Bis zum Grenzwinkel θ_{gr} sind die geometrischen Verhältnisse einfach, die projizierte Fläche ist eine Ellipse, deren große Halbachse mit dem Cosinus des Polarwinkels wächst (vgl. Abbildung III-8). Für $\theta = 0^\circ$ gilt, daß die große Halbachse (a) gleich der kleinen Halbachse (b) ist:

$$a = \frac{b}{\cos \theta} \quad (\text{VIII-1}).$$

Am Grenzwinkel hat die große Halbachse den Wert des Kristallradius:

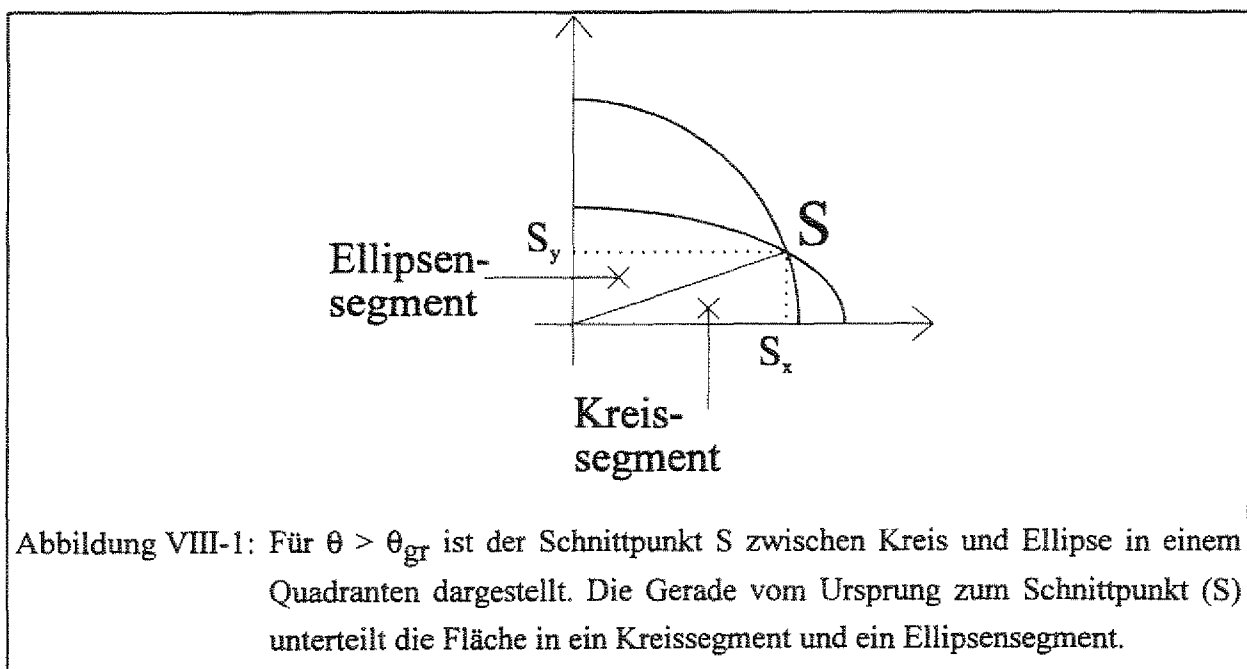
$$r = a = \frac{b}{\cos \theta_{gr}} \quad (\text{VIII-2}).$$

Aus Gründen der Normierung kann b noch durch die Fläche bei $\theta = 0^\circ$ ausgedrückt werden:

$$b = \sqrt{\frac{F(0^\circ)}{\pi}} \quad (\text{VIII-3}).$$

Aus den Gleichungen VIII-1 bis VIII-3 können alle Größen zur Beschreibung der Fläche auf die Werte bei $\theta = 0^\circ$ und dem Grenzwinkel θ_{gr} zurückgeführt werden.

Ab dem Grenzwinkel θ_{gr} setzt sich die projizierte Fläche aus einem Ellipsensegment und



einem Kreissegment zusammen. Abbildung VIII-1 zeigt den Sachverhalt für einen Quadranten. Der Schnittpunkt S mit den Koordinaten ($S_x; S_y$) gehört zu Kreis und Ellipse, im Koordinatenursprung befinden sich die Mittelpunkte von Kreis und Ellipse.

Für die Flächen der Segmente ergeben sich die folgenden Größen:

$$A_{\text{Kreis}} = \frac{r^2}{2} \cdot \arccos \frac{S_x}{r} \quad (\text{VIII-4}),$$

$$A_{\text{Ellipse}} = \frac{a \cdot b}{2} \cdot \arccos \frac{S_y}{b} \quad (\text{VIII-5}).$$

Der Schnittpunkt läßt sich aus Kreis- und Ellipsengleichung berechnen:

$$S_x^2 + S_y^2 = r^2 \quad \wedge \quad \frac{S_x^2}{a^2} + \frac{S_y^2}{b^2} = 1 \quad (\text{VIII-6}).$$

Mit den Gleichungen VIII-1 und VIII-2 läßt sich die Gleichung VIII-6 in die folgende Form umschreiben:

$$S_x^2 = b^2 \cdot \frac{1 - \frac{1}{\cos^2 \theta_{gr}}}{\cos^2 \theta - 1} \quad \wedge \quad S_y^2 = b^2 \cdot \frac{\frac{\cos^2 \theta}{\cos^2 \theta_{gr}} - 1}{\cos^2 \theta - 1} \quad (\text{VIII-7}).$$

Die gesamte Fläche ist viermal die Summe aus Gleichung VIII-4 und VIII-5, da nur ein Quadrant betrachtet wurde:

$$F(\theta) = 4 \cdot \left[\frac{b^2}{2 \cos^2 \theta_{gr}} \arccos \left(\frac{S_x}{r} \right) + \frac{b^2}{2 \cos \theta} \arccos \left(\frac{S_y}{b} \right) \right] \quad (\text{VIII-8}),$$

mit VIII-7, VIII-1 und VIII-2 lassen sich die Argumente des Arcuscosinus umschreiben:

$$F(\theta) = 4 \cdot \left[\frac{b^2}{2 \cos^2 \theta_{gr}} \arccos \left(\sqrt{\frac{\cos^2 \theta_{gr} - 1}{\cos^2 \theta - 1}} \right) + \frac{b^2}{2 \cos \theta} \arccos \left(\sqrt{\frac{\frac{\cos^2 \theta}{\cos^2 \theta_{gr}} - 1}{\cos^2 \theta - 1}} \right) \right] \quad (\text{VIII-9}).$$

Gleichung VIII-3 ersetzt b:

$$F(\theta) = F(0^\circ) \cdot \frac{2}{\pi} \cdot \left[\frac{1}{\cos^2 \theta_{gr}} \arccos \left(\sqrt{\frac{\cos^2 \theta_{gr} - 1}{\cos^2 \theta - 1}} \right) + \frac{1}{\cos \theta} \arccos \left(\sqrt{\frac{\frac{\cos^2 \theta}{\cos^2 \theta_{gr}} - 1}{\cos^2 \theta - 1}} \right) \right] \quad (\text{VIII-10}).$$

Gleichung VIII-10 entspricht Gleichung III-2 und geht bei $\theta = \theta_{gr}$ in die Gleichung III-1,

$$F(\theta_{gr}) = \frac{F(0^\circ)}{\cos \theta_{gr}},$$

über:

$$F(\theta_{gr}) = F(0^\circ) \cdot \frac{2}{\pi} \cdot \left[\frac{1}{\cos^2 \theta_{gr}} \arccos \left(\sqrt{\frac{\cos^2 \theta_{gr} - 1}{\cos^2 \theta_{gr} - 1}} \right) + \frac{1}{\cos \theta_{gr}} \arccos \left(\sqrt{\frac{\cos^2 \theta_{gr} - 1}{\cos^2 \theta_{gr} - 1}} \right) \right]$$

Weiteres Vereinfachen liefert:

$$F(\theta_{gr}) = F(0^\circ) \cdot \frac{2}{\pi} \cdot \left[\frac{1}{\cos^2 \theta_{gr}} \arccos(1) + \frac{1}{\cos \theta_{gr}} \arccos(0) \right] = F(0^\circ) \cdot \frac{2}{\pi} \cdot \frac{1}{\cos \theta_{gr}} \cdot \frac{\pi}{2}.$$

Dank

Diese Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. H.P. Bonzel betreut. Ihm gilt mein besonderer Dank für seine stetige Diskussionsbereitschaft. Sein Interesse an Experiment und Ergebnissen hat zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr. H. Ibach danke ich für die Möglichkeit, die Arbeit am IGV des Forschungszentrum Jülich durchzuführen.

Für die ausführliche Einführung in das Einfachstreuprogramm, die Überlassung des Programms und die Diskussionen bedanke ich mich bei Herrn Dr. J. Osterwalder (Universität Fribourg).

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. V. Fritzsche (Imperial College) für die Zusammenarbeit und die Simulationen nach seinem Vielfachstreualgorithmus.

Herrn Dr. R. David (IGV) danke ich für die Überlassung der Konstruktionszeichnungen des Manipulators und die Beantwortung der technischen Fragen.

Bei Herrn U. Linke (IGV) bedanke ich mich für die Herstellung der Einkristalle in diesem ungewöhnlichen Design.

Dank für das angenehme Arbeitsklima und die schöne Zusammenarbeit Allen aus der "Gruppe Bonzel".

Ich bedanke mich bei den Mitarbeitern des Instituts, insbesondere der mechanischen Werkstatt.

Bei meinen Eltern bedanke ich mich für jegliche Unterstützung, auch während des Studiums.

Und schließlich einfach nur ein "Danke" an Andi, Hamu, Marion und Tom.

JÜI - 2944

Juli 1994

ISSN 0944-2952