



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

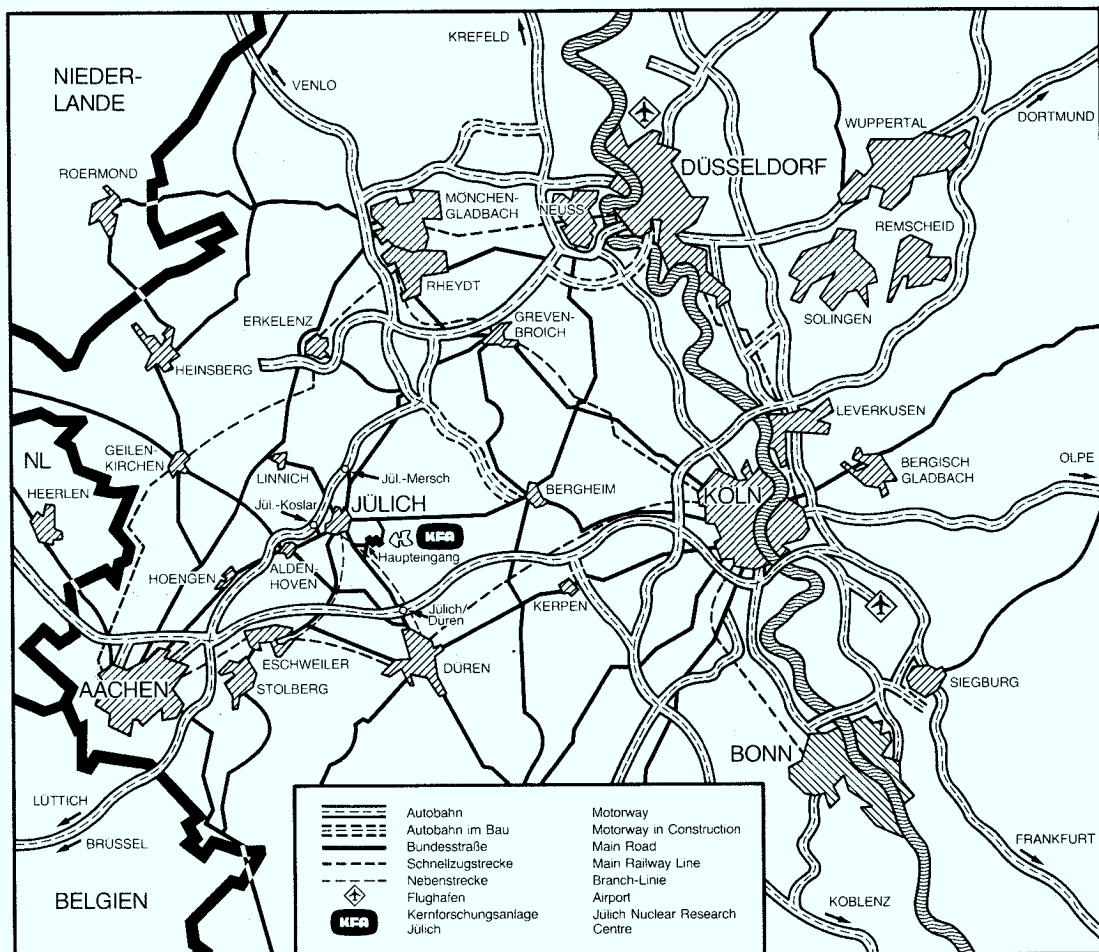
Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik

**Struktursymmetrie und Phononen an
adsorbatbedeckten Ni(110)- und reinen
Au(110)-Oberflächen**

von

Bert Voigtländer

Jül - 2334
Dezember 1989
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2334

Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jül-2334

D 82 (Diss. T. H. Aachen)

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/61-0 · Telex: 833556-70 kf d

**Struktursymmetrie und Phononen an
adsorbatbedeckten Ni(110)- und reinen
Au(110)-Oberflächen**

von

Bert Voigtländer

Abstract

High resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS) has been used to study the structure and bonding at different metal surfaces.

The symmetry of a surface can be determined by a combination of momentum-resolved vibrational spectroscopy along the high symmetry directions and the symmetry selection rules for electron scattering. On the unreconstructed hydrogen covered Ni(110)-surface ($\Theta_{\text{H}} \leq 1$) the hydrogen atoms are adsorbed in a threefold adsorption site with a mirror plane along $[001]$ -direction. The dispersion data are used to determine the polarization of the hydrogen modes. On the reconstructed $(1 \times 2)\text{-H}$ surface ($\Theta_{\text{H}} = 1.5$) there are two different hydrogen species which reside in different threefold sites. One threefold site is like the one on the unreconstructed surface while the other site is between adjacent Ni rows of the reconstructed surface and has its symmetry plane along $[\bar{1}10]$ -direction. The hydrogen induced “pairing-row” reconstruction of the Ni(110)-surface is preceded by a softening of nickel surface modes at the $\bar{\text{Y}}$ -point of the surface Brillouin zone. This indicates a change of interactions in y -direction which is the direction of the reconstruction.

On the reconstructed surface a rather dispersionless mode is measured above the Rayleigh phonon. Such a mode is also observed on the other reconstructed surfaces studied in this work and can be explained by the backfolding of a phonon present on the reconstructed Ni(110) surface.

The Ni(110)- (2×1) CO structure is particularly interesting because of the dense packing of this overlayer. A systematic analysis of the CO-stretch vibration, the CO-metal stretch vibration and the “frustrated” translation mode leads in connection with cluster calculations to an (bent) on-top adsorption site for the CO molecule. For the CO-stretch vibration a Davydov splitting is observed: splitting of the in-phase and the out-of-phase vibration of the two CO molecules in the unit cell. The dispersion of the CO-stretch vibration can be described by a simple model of electrostatic dipole-dipole interactions and is sensitive to a structural parameter of the CO-adsorption, namely the lateral displacement from the on-top position along the $[001]$ -direction.

On the oxygen reconstructed Ni(110) surface isotope exchange experiments are used to discriminate the oxygen modes which lie partially inside the bulk band of nickel. An azimuth resolved symmetry analysis results in a mirror plane along the $[\bar{1}10]$ direction. In combination with a recent dynamical LEED analysis a modified “missing-row” model is obtained. The substrate is reconstructed according to the

“missing-row” model, however the oxygen atoms are displaced from the long bridge positions in $[\bar{1}10]$ and $[1\bar{1}0]$ directions, respectively.

The dispersion of the surface phonons on the (1×2) -reconstructed Au(110)-surface is measured along the high symmetry directions $\overline{\Gamma X}$ and $\overline{\Gamma Y}$. These measurements allow a decision between the contrary predictions of the semiempirical “glue”-model on the one hand and “ab-initio” calculations on the other hand. The measured surface phonons are in good agreement with the “ab-initio” calculations, however the high frequency modes above the bulk phonon band which were predicted by the “glue” model can be excluded experimentally. The “glue”-model seems to overestimate the bonding-strength of the atoms near the surface.

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Symmetrie von Oberflächen	5
2.1	Symmetrie und physikalische Eigenschaften eines Systems	5
2.2	Auswahlregeln für die Elektronenstreuung an Oberflächen	9
2.2.1	Die Dipolauswahlregel	9
2.2.2	Auswahlregeln für die Stoßstreuung	10
2.3	Die Raumgruppe $p2mg$	13
3	Bindung an Oberflächen	17
3.1	Modelle mit empirischen Paarpotentialen	18
3.2	Semiempirische Modelle	19
3.3	„Ab-initio“-Rechnungen	20
4	Experimentelles	21
4.1	Die Apparatur	21
4.2	Das Elektronenspektrometer	21
4.3	Präparation und Orientierung der Probe	25
5	Wasserstoff auf Ni(110)	27
5.1	Einführung	27
5.2	Bisherige Experimente	27
5.3	Bedeckungsdeichung und der $(2 \times 1) \rightarrow (1 \times 2)$ - Phasenübergang	29
5.4	Analyse der Wasserstoffmoden auf Ni(110)	32
5.4.1	Symmetrieanalyse der Wasserstoffmoden auf der (2×1) -Fläche	33
5.4.2	Wasserstoffmoden auf der rekonstruierten (1×2) -Oberfläche . .	37
5.4.3	Der Einfluß der Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung . . .	42
5.4.4	Isotopen-Experimente	46
5.4.5	Berechnung der Wasserstoffwellenfunktionen	48
5.5	Wasserstoffinduzierte Frequenzverschiebungen der Nickel-Oberflächen- phononen	50

5.6	Abschließende Bemerkungen	57
6	Die dicht gepackte (2x1)-CO-Struktur auf Ni(110)	59
6.1	Einführung	59
6.2	Zuordnung der Moden und CO-Adsorptionsplatz	61
6.3	CO-CO-Wechselwirkung und Dispersion der Moden	68
6.3.1	Isotopenmischexperimente	69
6.3.2	Modell der Dipol-Dipol-Wechselwirkung	71
6.3.3	Dispersion der CO-Streckschwingung	71
6.4	Direkte CO-CO-Wechselwirkung	75
7	Die rekonstruierte Ni(110)-(2x1)-O-Fläche	79
7.1	Präparation der rekonstruierten Oberfläche	82
7.2	Zuordnung der Moden und Dispersionskurven	83
7.3	EELS-Symmetrieanalyse und LEED-Strukturbestimmung	92
8	Phonondispersion der rekonstruierten Au(110)-Fläche	95
8.1	Einführung	96
8.2	Experimentelle Resultate	97
8.3	Vergleich mit dem „glue“-Modell	102
8.4	Vergleich mit „ab-initio“-Rechnungen	103
9	Zusammenfassung	106

1. Einleitung

Die Anzahl der Atome an der Oberfläche eines Festkörpers ($\sim 10^{15}$ Atome) ist um Größenordnungen kleiner als die im Volumen ($\sim 10^{24}$ Atome). Trotz dieser zahlenmäßigen Unterlegenheit sind die Oberflächenatome von besonderer Bedeutung: Der Mensch, die Umwelt und auch physikalische Meßsonden treten zunächst und teilweise auch ausschließlich mit der Oberfläche des Festkörpers in Kontakt.

Ein Verständnis der Physik an Oberflächen ist sowohl aus grundsätzlichen physikalischen Erwägungen als auch für technische Anwendungen interessant. Katalyse, Epitaxie, Korrosion und mechanischer Verschleiß sind gewollte bzw. ungewollte Prozesse von großer technischer Bedeutung, bei denen die Oberfläche eines Festkörpers eine besondere Rolle spielt. Obwohl diese Prozesse vielfach benutzt werden (Katalyse), bzw. versucht wird, sie zu vermeiden (Korrosion), sind die zugrundeliegenden chemischen und physikalischen Vorgänge nicht oder nur unvollständig verstanden.

Die Symmetrie des dreidimensionalen kristallinen Festkörpers ist an der Oberfläche in einer Dimension gebrochen. Die grundlegende Frage in der Oberflächenphysik ist nun, wie sich diese Symmetriebrechung in den physikalischen Eigenschaften des Systems an der Grenzfläche auswirkt. Die Atome an der Oberfläche stehen unter dem Einfluß von Kräften, die sich von denen im Volumen unterscheiden. Dies führt in den meisten Fällen dazu, daß sich die Struktur an der Oberfläche von der eines durchgeschnittenen Festkörpers unterscheidet. Die geringere Anzahl von Bindungspartnern an der Oberfläche führt neben Veränderungen in der Struktur auch zu einer Veränderung der Bindungskräfte an der Oberfläche. Die Messung der Oberflächenschwingungen, die direkt von den Bindungsstärken an der Oberfläche abhängen, liefert Aussagen über dieselben.

Trotz der eben dargestellten Bedeutung von Oberflächen ist in diesem recht jungen Forschungszweig noch vieles unsicher. Zum Beispiel ist zum grundlegenden Verständnis von katalytischen Prozessen an der Oberfläche die genaue atomare Po-

sition und Orientierung von auf der Oberfläche adsorbierten Atomen bzw. Molekülen von Bedeutung. Diese Frage ist jedoch bisher nur für wenige Systeme zufriedenstellend beantwortet.

In dieser Arbeit soll eine Methode vorgestellt werden, mit der der Adsorptionsplatz auf einer Oberfläche durch die systematische Symmetrieanalyse der Schwingungen des Adsorbats bestimmt wird. Zum anderen kann aus der gemessenen Dispersion der Oberflächenschwingungen unter Vergleich mit theoretischen Modellen auf die Bindungsstärke an der Oberfläche geschlossen werden. Mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie kann also sowohl die Struktur als auch die Dynamik von Oberflächen untersucht werden.

Im Anschluß an diese Einführung wird in Kapitel 2 auf Symmetrien an der Oberfläche und die Symmetrierauswahlregeln für Elektronenstreuung eingegangen. In Kapitel 3 werden theoretische Modelle zur Beschreibung der Bindung an Oberflächen und zur Berechnung der Oberflächenphononen vorgestellt. In Kapitel 4 folgt eine Beschreibung der Apparatur. Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit werden in den Kapiteln 5–8 dargestellt.

In Kapitel 5 wird am Beispiel der wasserstoffbedeckten Ni(110)-Oberfläche die Symmetrie dieser Oberfläche mit azimutabhängiger Schwingungsspektroskopie bestimmt. Damit ergeben sich auch die atomaren Adsorptionsplätze der Wasserstoffatome. Selbst bei Anwesenheit von zwei verschiedenen Wasserstoffspezies können die Adsorptionsplätze mit Hilfe der Symmetrieanalyse bestimmt werden. Mit steigender Wasserstoffbedeckung tritt auf dieser Oberfläche ein struktureller Phasenübergang auf. Diesem Phasenübergang geht eine Änderung der Bindungsstärke im Substrat voraus, die sich am Weichwerden von bestimmten Oberflächenphononen zeigt.

In Kapitel 6 wird auf verschiedene Arten lateraler Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen in der dichtgepackten CO-Schicht auf Ni(110) eingegangen, die auch die Struktur dieser Schicht bestimmen. Insbesondere die Dispersion der CO-Streckschwingung kann mit einem Modell von elektrostatischen Dipolen erklärt werden. Die Dispersion anderer CO-Moden wird durch andere Arten von CO-CO-Wechselwirkungen bestimmt.

In Kapitel 7 zeigen sich an Hand der Strukturanalyse der sauerstoffbedeckten Ni(110)-Fläche die Grenzen der Aussagekraft einer Symmetrieanalyse. Ist sowohl die Struktur des Substrats als auch der Adsorptionsplatz des Sauerstoffs unbekannt, liefert die Symmetrieanalyse kein eindeutiges Strukturmodell. Erst die Kombination der Symmetrieanalyse mit einer anderen Methode zur Strukturbestimmung liefert ein schlüssiges Strukturmodell.

In Kapitel 8 wird gezeigt, daß die Messung der Phonondispersion der rekon-

struierten Au(110)-Fläche zwischen zwei unterschiedlichen theoretischen Modellen für die Bindung an Oberflächen entscheiden kann. Die Messungen entsprechen den Voraussagen von „ab-initio“-Rechnungen, während hochfrequente Moden oberhalb des Volumenbandes, die vom semiempirischen „glue“-Modell vorausgesagt werden, nicht beobachtet werden.



Kapitel 2

Symmetrie von Oberflächen

Die mathematische Methode, Symmetrien zu beschreiben, ist die Gruppentheorie. Im folgenden soll jedoch keine Darstellung der Gruppentheorie folgen, sondern es soll zum einen der Zusammenhang zwischen der Symmetrie eines Systems und seinen physikalischen Eigenschaften aufgezeigt werden, zum anderen sollen einfache Fragen, die die Schwingungen des Systems betreffen, beantwortet werden, z.B.:

- Wie sind die Schwingungen polarisiert?
- Unter welchen Streubedingungen sind bestimmte Schwingungen mit Elektronenstreuung beobachtbar bzw. nicht beobachtbar?

Die Beantwortung dieser Fragen dient dazu, aus den beobachteten Schwingungen auf die Struktursymmetrie und letztlich auf die Struktur einer Oberfläche zurückzuschließen.

2.1 Symmetrie und physikalische Eigenschaften eines Systems

Die Symmetrieeigenschaften einer Oberfläche können durch Symmetrieoperationen, wie Rotationen und Spiegelungen beschrieben werden, die die Oberfläche in einen vom ursprünglichen Zustand nicht unterscheidbaren überführen. In Abb. 2.1 sind Beispiele von zwei Oberflächen mit verschiedener Symmetrie dargestellt. Wie man an Hand der Multiplikationstabellen (Tab. 2.1) zeigen kann, bilden die Symmetrieoperationen bezüglich der Hintereinanderausführung eine Gruppe.

Eine Gruppe wird gebildet durch eine Menge und eine Operation mit (a) Abgeschlossenheit, (b) Assoziativgesetz, (c) Einselement und (d) inversem Element. Abb. 2.1 a gehört zur C_5 -Punktgruppe und Abb. 2.1 b zur C_{2v} -Punktgruppe. Eine Menge von Matrizen, die die Multiplikationstabelle der Gruppe erfüllen, wird Darstellung

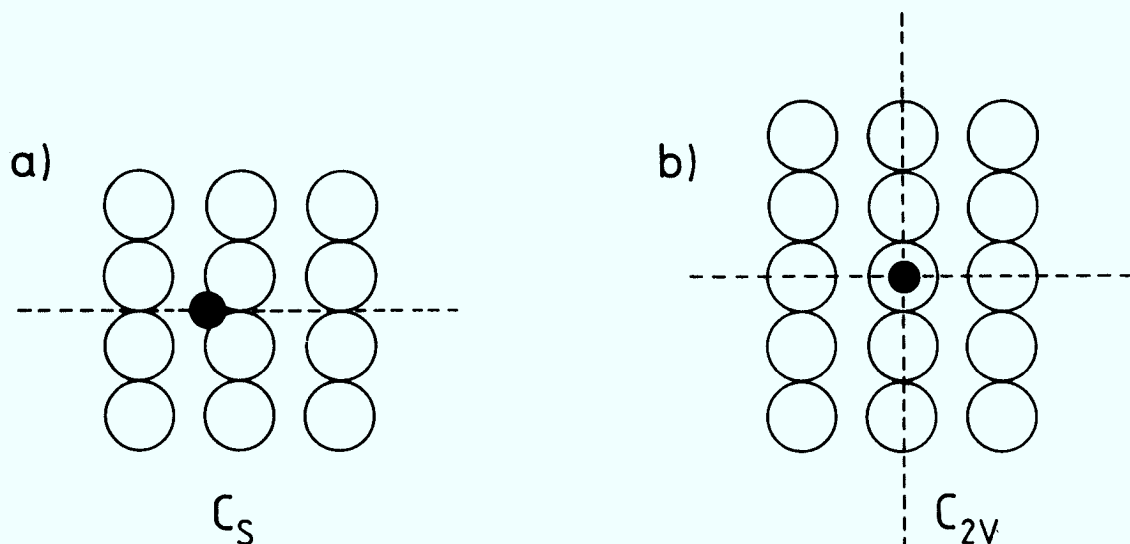


Abb. 2.1: Die Symmetrieeigenschaften der in (a) dargestellten Oberfläche können durch eine Spiegelung an der Horizontalen (σ_x) und die Drehung um 0° (E) beschrieben werden (C_S -Punktgruppe). Die Oberfläche in (b) wird durch folgende Symmetrieeoperationen beschrieben: Drehung um 180° (C_2), Spiegelung an der Horizontalen (σ_x), Spiegelung an der Vertikalen (σ_y) und die Drehung um 0° (E) (C_{2V} -Punktgruppe).

R · R'	C_S	
	E	σ_x
E	E	σ_x
σ_x	σ_x	E

R · R'	C_{2V}			
	E	C_2	σ_x	σ_y
E	E	C_2	σ_x	σ_y
C_2	C_2	E	σ_y	σ_x
σ_x	σ_x	σ_y	E	C_2
σ_y	σ_y	σ_x	C_2	E

Tab. 2.1: Multiplikationstabelle für die Punktgruppen C_S und C_{2V}

der Gruppe genannt. Im allgemeinen sind die Darstellungen möglichst niedriger Dimension (irreduzible Darstellungen) besonders interessant, da sie die Aussagen über die Symmetrie in der „kompaktesten“ Form enthalten. Für die Punktgruppe C_S gibt es zwei eindimensionale Darstellungen A' und A'' , die in Tab. 2.2 dargestellt sind. Die Punktgruppe C_{2V} hat vier irreduzible Darstellungen (Tab. 2.2). Mit den

C_S	E	σ_x
A'	+1	+1
A''	+1	-1

C_{2V}	E	C_2	σ_x	σ_y
A_1	+1	+1	+1	+1
A_2	+1	+1	-1	-1
B_1	+1	-1	+1	-1
B_2	+1	-1	-1	+1

Tab. 2.2: Irreduzible Darstellungen der Punktgruppen C_S und C_{2V}

Mitteln der Gruppentheorie können sämtliche Darstellungen für alle Punktgruppen berechnet werden [1].

Die Frage ist nun, wie wirkt sich die Symmetrie des Systems, die am prägnantesten durch die irreduzible Darstellung beschrieben wird, auf die physikalischen Eigenschaften des Systems aus?

Zur Beantwortung dieser Frage sei auf die Quantenmechanik zurückgegriffen. Sei $\underline{\Psi}_n$ ein Satz von orthonormierten Eigenfunktionen des Hamiltonoperators H zur Energie E_n , die die Schrödinger-Gleichung erfüllen:

$$H\underline{\Psi}_n = E_n\underline{\Psi}_n \quad (2.1)$$

Γ sei eine Gruppe von Symmetrietransformationen, denen gegenüber der Hamiltonoperator des Systems invariant ist; d.h. wenn g_1 ein beliebiges Element der Gruppe ist, dann gilt:

$$g_1 H = H g_1 \quad (2.2)$$

Wendet man g_1 auf beide Seiten der Schrödingergleichung an, ergibt sich mit (2.2):

$$H(g_1\underline{\Psi}_n) = E_n(g_1\underline{\Psi}_n) \quad (2.3)$$

Aus dieser Gleichung folgt, daß auch $(g_1\underline{\Psi}_n)$ Eigenfunktionen der Schrödingergleichung zum Eigenwert E_n sind. Man kann diese Funktionen nach den Eigenfunktionen $\underline{\Psi}_n$ entwickeln:

$$g_1\underline{\Psi}_{nl} = \sum_k a_{lk} \underline{\Psi}_{nk} \quad (2.4)$$

oder in Matrixform:

$$g_1 \underline{\Psi}_n = \mathbf{A} \underline{\Psi}_n \quad (2.5)$$

Wegen der Normierungsbedingungen für die Eigenfunktionen ist $\mathbf{A}$ unitär. Sind g_2 und g_3 weitere Elemente der Gruppe, so erhält man durch dieselben Überlegungen:

$$g_2 \underline{\Psi}_n = \mathbf{B} \underline{\Psi}_n \quad (2.6)$$

$$g_3 \underline{\Psi}_n = \mathbf{C} \underline{\Psi}_n \quad (2.7)$$

Die Matrizen $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}, \dots$ beschreiben also die Transformation der Eigenfunktionen bei Symmetrietransformationen. Weiter wird vorausgesetzt $g_3 = g_2 g_1$. Wendet man g_2 auf beide Seiten von (2.5) an, erhält man:

$$g_2 g_1 \underline{\Psi}_n = g_2 \mathbf{A} \underline{\Psi}_n = \mathbf{B} \mathbf{A} \underline{\Psi}_n \quad (2.8)$$

Durch Koeffizientenvergleich mit Gleichung (2.7) erhält man:

$$\mathbf{C} = \mathbf{B} \mathbf{A} \quad (2.9)$$

Damit multiplizieren sich die Matrizen $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}, \dots$ wie die Elemente der Gruppe $g_1, g_2, g_3, \dots$. Somit erhält man folgenden wichtigen Satz:

Die Matrizen $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}, \dots$, die die Transformation der Eigenfunktionen unter den Symmetrieeoperationen beschreiben, bilden eine Darstellung der Gruppe Γ zum Energieniveau E_n .

In diesem Zusammenhang spricht man davon, daß das System der Eigenfunktionen $\underline{\Psi}_n$ die Basis für die Darstellung der entsprechenden Gruppe Γ bildet.

Damit ist die Brücke geschlagen zwischen der Symmetrie des Systems und den physikalischen Eigenschaften des Systems, die durch die Eigenfunktionen ausgedrückt werden können. Kennt man die irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe des Systems, so kann man, ohne die Schrödinger-Gleichung zu lösen, die Transformationseigenschaften der Wellenfunktionen angeben.

Diese Feststellung soll nun auf die Schwingungen eines Atoms auf einer Oberfläche, das in C_{2V} - bzw. C_5 -Symmetrie adsorbiert ist, angewandt werden (Abb. 2.1). Ein einzelnes Atom hat drei Freiheitsgrade und somit drei Normalschwingungen. Die irreduziblen Darstellungen der Gruppen C_{2V} und C_5 sind eindimensional, die Schwingungen sind demnach nicht entartet [2, 3].

Im Fall der C_{2V} -Symmetrie können die Polarisierungen aller drei Schwingungen eindeutig bestimmt werden. Aus den Tabellen der Darstellungen (Tab. 2.2) kann man folgendes entnehmen: Zur A_1 -Darstellung gehört die Schwingung in z -Richtung (symmetrisch gegenüber allen Symmetrieeoperationen). Zur B_1 - bzw. B_2 -Darstellung gehören die Schwingungen in x - bzw. y -Richtung.

Im Fall der C_s -Symmetrie gehört die senkrecht zur Spiegelebene polarisierte Schwingung zur A'' -Darstellung. Zur A' -Darstellung gehören zwei Schwingungen, die in der Spiegelebene polarisiert sind. Über die genauen Polarisierungen in der Spiegelebene kann mit Hilfe von Symmetriebetrachtungen keine Aussage gemacht werden.

2.2 Auswahlregeln für die Elektronenstreuung an Oberflächen

Die Streuung von niederenergetischen Elektronen an Metalloberflächen ist ein komplexer Vorgang, in zwei Grenzfällen ist es jedoch möglich, den Streuquerschnitt zu berechnen.

- Bei der Dipolstreuung findet eine Wechselwirkung des Elektrons mit langreichweitigen elektrischen Feldern, die von Ladungsfluktuationen an der Oberfläche erzeugt werden, statt [2]. Die Dipolstreuung tritt in einem engen Winkelbereich um den spiegelnd reflektierten Strahl auf.
- Bei der Stoßstreuung werden die Elektronen am kurzreichweitigen Potential der Ionenrümpfe über einen großen Winkelbereich gestreut [4].

Die in diesen beiden Grenzfällen gültigen Symmetrierauswahlregeln für die Elektronenstreuung werden im folgenden vorgestellt.

2.2.1 Die Dipolauswahlregel

Der Streuquerschnitt bei der Dipolstreuung ist proportional zum Matrixelement $\langle \Psi_f | \mu_z | \Psi_i \rangle$, wobei μ_z die Komponente des Dipolmoments in z -Richtung ist [2]. $|\Psi_i \rangle$ und $|\Psi_f \rangle$ bezeichnen den Anfangs- bzw. Endzustand der Schwingungsanregung. Ein solches Matrixelement ist nur dann von Null verschieden, wenn es (total) symmetrisch bezüglich aller Symmetrioperationen der Punktgruppe ist. Dies ist eine Erweiterung der bekannten Tatsache, daß das Integral $\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx$ verschwindet, falls $f(x)$ ungerade gegenüber der Spiegelung am Nullpunkt ist und von Null verschieden ist, wenn $f(x)$ gerade (symmetrisch) ist [6]. Da Schwingungsanregungen aus dem Grundzustand betrachtet werden, ist $|\Psi_i \rangle$ total symmetrisch ($|g\Psi_i \rangle = |\Psi_i \rangle$) [5]. Unter allen Symmetrietransformationen der zweidimensionalen Raumgruppe bleibt die z -Komponente unverändert und damit transformiert sich μ_z entsprechend der total symmetrischen Darstellung der Gruppe ($g \mu_z g^{-1} = \mu_z$). Die Frage ist also, wie muß die Symmetrie von $\langle \Psi_f |$ sein, damit $\langle \Psi_f | \mu_z | \Psi_i \rangle$ total symmetrisch ist?

Unter einer beliebigen unitären ($g^{-1} = g^+$) Symmetrietransformation der Gruppe transformiert sich das Matrixelement wie folgt:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_f | \mu_z | \Psi_i \rangle &= \langle \Psi_f | g^{-1} g \mu_z g^{-1} g | \Psi_i \rangle = \\ &= \langle g \Psi_f | \mu_z | g \Psi_i \rangle \stackrel{!}{=} \langle \Psi_f | \mu_z | \Psi_i \rangle \end{aligned} \quad (2.10)$$

Damit muß für alle g gelten: $\langle g \Psi_f | = \langle \Psi_f |$. Also muß auch $\langle \Psi_f |$ total symmetrisch gegenüber den Symmetrieoperationen der Gruppe sein, damit $\langle \Psi_f | \mu_z | \Psi_i \rangle$ ungleich Null ist. Damit wurde die **Dipolauswahlregel** bewiesen:

Nur die Schwingungen, die zur total symmetrischen Darstellung der Punktgruppe gehören, werden in Dipolstreuung als Fundamentalschwingungen beobachtet.

Diese Auswahlregel ermöglicht es, zu unterscheiden, ob ein Atom in einer C_{2v} - oder einer C_s -Symmetrie adsorbiert ist. Wie oben gezeigt, gehört nämlich bei C_{2v} -Symmetrie nur eine Schwingung zur total symmetrischen A_1 -Darstellung, während bei C_s -Symmetrie zwei Schwingungen zur totalsymmetrischen A' -Darstellung gehören. Durch die Dipolstreuung wird also im Fall der C_{2v} -Symmetrie eine Schwingung und im Fall der C_s -Symmetrie zwei Schwingungen angeregt. Für C_{2v} - bzw. C_s -Symmetrie werden also eine bzw. zwei dipolaktive, d.h. im Spiegelreflex besonders intensive Schwingungen beobachtet.

2.2.2 Auswahlregeln für die Stoßstreuung

Die Auswahlregeln für die Stoßstreuung [7] werden in Kap. 5-7 benutzt, um die Lage der Spiegelebenen an Oberflächen zu bestimmen; sie werden deshalb im folgenden dargestellt.

Abb. 2.2 zeigt die Geometrie. Die Streuebene liegt in der Spiegelebene (yz-Ebene). Die betrachtete Schwingung, an der die Elektronen streuen sollen, ist senkrecht zur Spiegelebene polarisiert (ungerade Schwingung). $|\Psi_i\rangle$ und $|\Psi_f\rangle$ sind (im Unterschied zum letzten Abschnitt) die Wellenfunktionen des Elektrons im Anfangs- und im Endzustand. Beide sind gerade bei Spiegelung ($\sigma|\Psi_i\rangle = |\Psi_i\rangle$, $\sigma|\Psi_f\rangle = |\Psi_f\rangle$). Dies gilt nicht nur für die ebenen Wellen außerhalb des Kristalls, sondern für die gesamte Wellenfunktion, auch im Kristall. Wie die ungerade Schwingung ist auch der Wechselwirkungsoperator für die Streuung an dieser Schwingung (H) ungerade unter Spiegelung ($\sigma H \sigma^{-1} = -H$). Deshalb ist das Matrixelement $\langle \Psi_f | H | \Psi_i \rangle$ gleich seinem Negativen und verschwindet damit, wie man formal durch Anwendung der unitären Transformation σ zeigen kann ($\sigma^+ = \sigma^{-1}$):

$$\begin{aligned} \langle \Psi_f | H | \Psi_i \rangle &= \langle \Psi_f | \sigma^{-1} \sigma H \sigma^{-1} \sigma | \Psi_i \rangle = \langle \Psi_f | \sigma H \sigma^{-1} | \Psi_i \rangle \\ &= - \langle \Psi_f | H | \Psi_i \rangle \end{aligned} \quad (2.11)$$

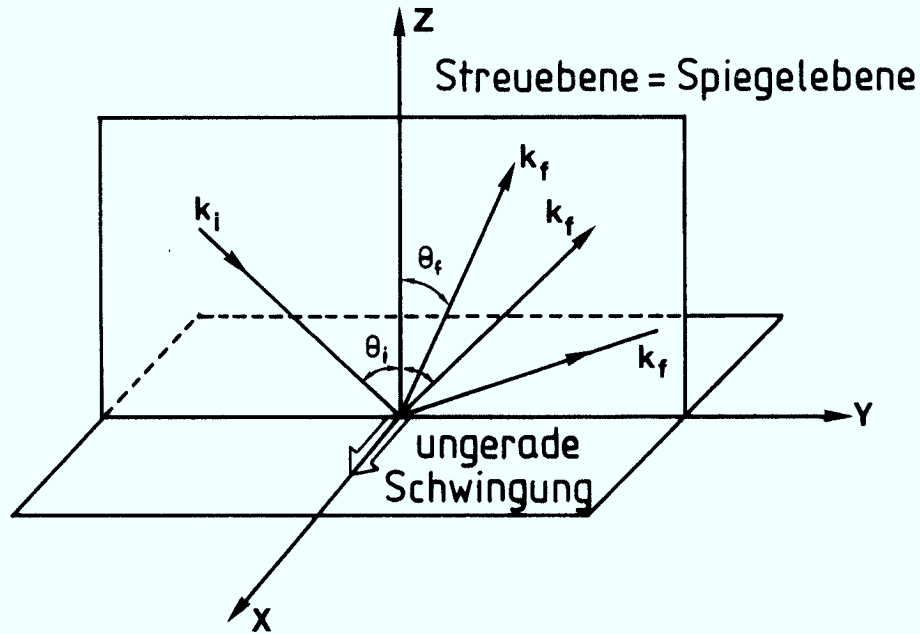


Abb. 2.2: Geometrie bei Auswahlregel(1): Streuebene=Spiegelebene; es wird die Streuung an einer Schwingung, die ungerade gegenüber der Spiegelung ist, betrachtet.

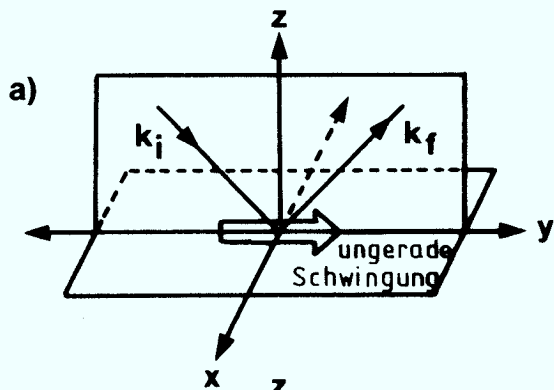
Man erhält also folgende **Auswahlregel(1)**:

Liegt die Streuebene in der Spiegelebene, so verschwindet der Streuquerschnitt für die unter Spiegelung ungeraden Schwingungen.

Für diese Auswahlregel wird keine Streuung im Spiegelreflex vorausgesetzt. Sie gilt für jeden Ausfallwinkel.

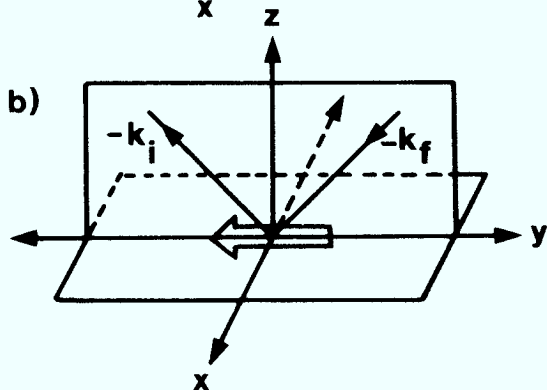
Es gibt eine weitere „Pseudoauswahlregel“, die nur unter der Voraussetzung gilt, daß der Unterschied zwischen der Anfangs- und der Endzustandswellenfunktion aufgrund des Energieverlustes klein ist, was für Phononverluste meist der Fall ist. Die Ausgangssituation ist in Abb. 2.3 a dargestellt. Die Streuebene (yz) liegt senkrecht zur Spiegelebene (xz); das auslaufende Elektron läuft in Richtung des Spiegelreflexes. Es wird die Streuung an einer Schwingung, die ungerade bezüglich der Spiegelung ist ($\sigma H\sigma^{-1} = -H$), betrachtet.

Die Spiegelung führt Abb. 2.3 a in Abb. 2.3 b über. Unter der Voraussetzung, daß $k_i = k_f$, geht dabei $\underline{k}_f$ in $-\underline{k}_i$ und $\underline{k}_i$ in $-\underline{k}_f$ über. Die Zeitumkehroperation führt dann Abb. 2.3 b in Abb. 2.3 c über. Die Streugeometrie ist dann wieder identisch zu Abb. 2.3 a und das Matrixelement hat denselben Wert wie dort. Die

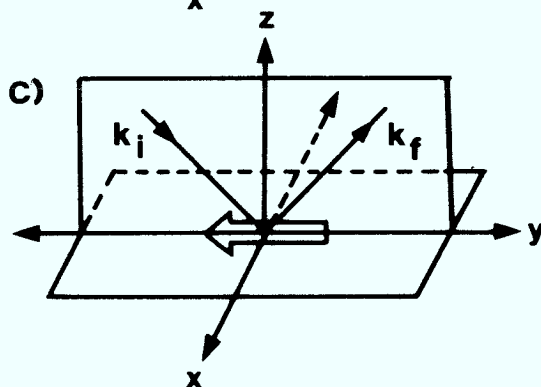


$$\begin{aligned} & \langle \Psi_f | H | \Psi_i \rangle \\ &= \langle k_y, k_z | H | k_y, -k_z \rangle \end{aligned}$$

Spiegelung



$$\begin{aligned} & \langle -k_y, k_z | -H | -k_y, -k_z \rangle \\ &= \langle -\Psi_i | -H | -\Psi_f \rangle \end{aligned}$$



Zeitumkehr

$$\begin{aligned} & \langle k_y, k_z | -H | k_y, -k_z \rangle \\ &= - \langle \Psi_f | H | \Psi_i \rangle \end{aligned}$$

Abb. 2.3: Geometrie bei Auswahlregel(2): Spiegelebene ist senkrecht zur Streuebene (yz), das auslaufende Elektron hat die Richtung des Spiegelstrahls; es wird Streuung an einer Schwingung, die ungerade gegenüber der Spiegelung ist, betrachtet.

Zeitumkehroperation kehrt aber die ungerade Mode nicht um, da die Elektronenstreuung ein adiabatischer Prozeß ist; die Wechselwirkungszeit der Elektronen mit dem Kristall ist so kurz, daß die Atome als eingefroren betrachtet werden können. Das Matrixelement ist also gleich seinem Negativen und damit null. Es ergibt sich also unter der oben genannten Voraussetzung folgende **Auswahlregel(2)**:

Stehen Streuebene und Spiegelebene senkrecht aufeinander, so verschwindet der Streuquerschnitt für eine unter Spiegelung ungerade Mode im Spiegelreflex.

Ähnliche Auswahlregeln gelten auch für eine Rotation um 180° als Symmetrielement [7].

2.3 Die Raumgruppe p2mg

Bisher wurde nur ein einzelnes Atom/Molekül auf einer Kristalloberfläche betrachtet (Abb. 2.1). Die zugehörigen Symmetriegruppen werden Punktgruppen genannt (ein Punkt der Oberfläche bleibt fest bei allen Symmetrioperationen). Existiert eine geordnete Überstruktur eines Adsorbates auf der Oberfläche, so wird die Symmetrie durch die Raumgruppe beschrieben [8, 9]. Bei den meisten (symmorphen) Raumgruppen wird die Symmetrie, abgesehen von trivialen Translationen, weiterhin durch die Punktgruppe beschrieben. Bei den nichtsymmorphen Raumgruppen existieren jedoch nichttriviale Symmetrioperationen, wie die Gleitspiegelung, die eine Translation enthalten.

Ein zur Raumgruppe p2mg gehöriges Oberflächenmuster zeigt das Bild auf Seite 5 [10]. Ein profaneres Beispiel ist in Abb. 2.4 dargestellt. Die nichttrivialen Symmetrieelemente dieser Raumgruppe sind (a) Spiegelung an der Horizontalen, (b) Drehung um 180° und (c) eine Gleitspiegelebene in der Vertikalen [11]. Eine Gleitspiegelung $\{\sigma|\frac{1}{2}, 0\}$ besteht aus einer Translation um einen halben Einheitsvektor und einer Spiegelung.

Die Einheitszelle (Rechteck in Abb. 2.4) enthält zwei Atome. Dies führt dazu, daß sich die Anzahl der Schwingungen gegenüber der Adsorption nur eines einzelnen Atoms verdoppelt. Jede Schwingung spaltet (bei nicht verschwindender Wechselwirkung) in eine in-Phase- und in eine gegen-Phase-Schwingung der beiden Atome in der Einheitszelle auf. Durch die Gleitspiegelung wird die Wechselwirkung innerhalb der Einheitszelle, die die Aufspaltung der Moden bewirkt, mit der Wechselwirkung zwischen den Elementarzellen (Dispersion) verbunden. Dies führt zu einer Entartung der aufgespaltenen Moden am Zonenrand der Brillouin-Zone in Richtung der Gleitspiegelung (X') [12].

Am Zonenrand sind die Schwingungen benachbarter Einheitszellen in Gegenphase. Die Schwingungsbilder für die in-Phase (Ψ^+)- und die gegen-Phase (Ψ^-)-

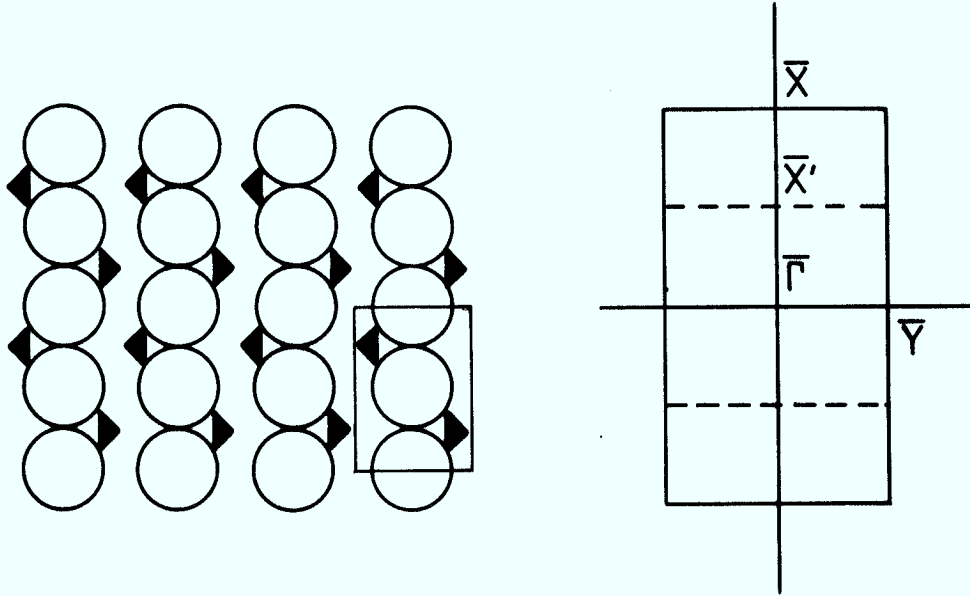


Abb. 2.4: Adsorptionsmodell auf einer fcc-(110)-Fläche, das zur Raumgruppe $p2mg$ gehört. (Die Kreise stellen die erste Lage des Substrats, die Dreiecke das Adsorbat dar.) Die zweidimensionalen Brillouin-Zonen der reinen Fläche und der Überstruktur sind auf der rechten Seite dargestellt.

Schwingungen der Atome in der Einheitszelle sind in Abb. 2.5 dargestellt. Die Entartung beider Moden ist an Hand dieser Abbildung klar zu erkennen. Ähnlich wie im letzten Abschnitt Auswahlregeln für Spiegelebenen hergeleitet wurden, gibt es auch Symmetrierauswahlregeln für Gleitspiegelebenen. Im letzten Abschnitt wurde die Transformation der einfallenden und der auslaufenden Elektronenwelle unter Spiegelung betrachtet, jetzt wird die Transformation unter dem entsprechenden Symmetrieelement der Raumgruppe, der Gleitspiegelung, betrachtet.

Die Geometrie sei wie in Abb. 2.2 Die Gleitspiegelebene liege parallel zur Streuebene. Pescia et al. [13] und Prince [14] haben gezeigt, daß sich eine ebene Welle (Ψ) unter Gleitspiegelung wie folgt transformiert:

$$\{\sigma_x | \frac{1}{2}, 0\} \Psi = \begin{cases} \exp(-i\pi\zeta) \Psi & \text{in der 1., 3.... Brillouin - Zone} \\ -\exp(-i\pi\zeta) \Psi & \text{in der 2., 4.... Brillouin - Zone} \end{cases} \quad (2.12)$$

Wobei ζ der reduzierte Wellenvektor $0 \leq \zeta \leq 1$ ist. Das Vorhandensein einer Gleitspiegelebene führt zu der bemerkenswerten Tatsache, daß die ebenen Wellen von einer Brillouin-Zone zur nächsten ihren Symmetriecharakter ändern. In den ungeraden Brillouin-Zonen (1,3,5,...) gehören sie zur Δ_1 -Darstellung der $p2mg$ Raumgruppe [14] und in den geradzahlgigen Brillouin-Zonen (2,4,6...) gehören sie zur Δ_2 -Darstellung.

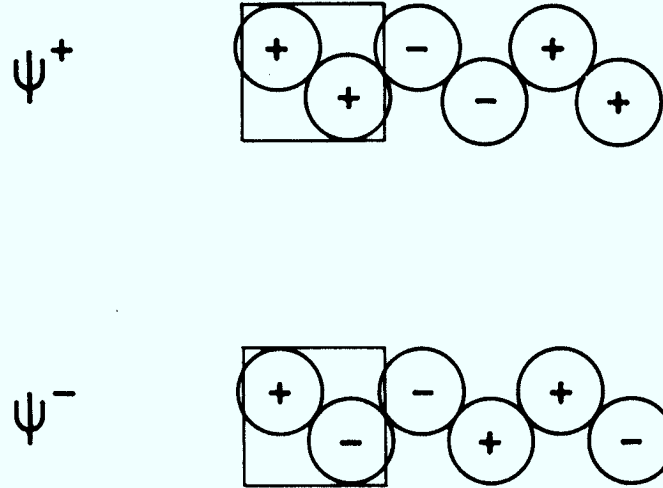


Abb. 2.5: Schematische Darstellung der Schwingungsbilder der in-Phase (Ψ^+)- und der gegen-Phase-Schwingung (Ψ^-) der Atome in der Einheitszelle am $\bar{X}'$ -Punkt. Beide Schwingungsmoden sind entartet.

Für eine gegenüber der Gleitspiegelung ungerade Schwingung ergibt sich bei Anwendung der unitären Transformation $\{\sigma_x|\frac{1}{2}, 0\}$ analog zu (2.11)

$$\langle \Psi_f | H | \Psi_i \rangle = - \langle \Psi_f | H | \Psi_i \rangle \cdot \begin{cases} +1 \text{ in der 1., 3.... Brillouin - Zone} \\ -1 \text{ in der 2., 4.... Brillouin - Zone} \end{cases} \quad (2.13)$$

Das heißt, für ungerade Moden gegenüber der Gleitspiegelung (Δ_2 -Darstellung) ist der Streuquerschnitt in der 1., 3., 5., ... Brillouin-Zone null. Für gerade Moden ist der Streuquerschnitt in der 2., 4., 6., ... Brillouin-Zone null.

Somit ergibt sich für die Elektronenstreuung an Oberflächen bei Anwesenheit einer Gleitspiegelebene folgende Symmetrierauswahlregel [14]:

Schwingungen, die gerade unter Gleitspiegelung sind (Δ_1 -Darstellung), können nur in der ersten Brillouin-Zone, und ungerade Schwingungen (Δ_2 -Darstellung) nur in der zweiten Brillouin-Zone in Richtung der Gleitspiegelebene beobachtet werden.

Diese Auswahlregel entspricht Auswahlregel(1) für die reine Spiegelung. Es sei angefügt, daß es für Gleitspiegelebenen auch eine Auswahlregel(2) entsprechende Auswahlregel gibt.

Kapitel 3

Bindung an Oberflächen

Für die Oberflächenatome ist die Anzahl der Bindungen geringer als für die Atome im Inneren eines Kristalls. Diese Änderung der Bindung an der Oberfläche führt im allgemeinen zu einer Veränderung des vertikalen Abstandes (Relaxation) oder des vertikalen und lateralen Abstandes (Rekonstruktion) der Atome in der Nähe der Oberfläche in Bezug auf die idealen Volumenpositionen.

Auch die Adsorption von Gasen auf Oberflächen kann natürlich zur Veränderung der Bindung an Oberflächen führen. Während die Adsorption von CO auf Ni(110) (Kap. 6) die Oberfläche kaum verändert, führt die Adsorption von reaktiveren Gasen wie Sauerstoff und größeren Mengen von Wasserstoff zu einer adsorbatinduzierten Rekonstruktion der Ni(110)-Oberfläche.

Eine solche Veränderung der Struktur an der Oberfläche führt immer zu einer Verringerung der freien Energie an der Oberfläche. Neben den Bindungsabständen sind auch die Schwingungen an der Oberfläche (abhängig von der Krümmung des Potentials) empfindlich auf Änderungen der Bindungsstärke an der Oberfläche. Somit kann die Messung der Oberflächenphononen in Verbindung mit einem theoretischen Modell Aussagen über die Bindungsstärke an Oberflächen liefern.

Die Berechnung von Oberflächenphononen kann in zwei Schritte eingeteilt werden: Der schwierigere Teil ist im allgemeinen die Beschreibung der Wechselwirkung zwischen den Atomen an der Oberfläche. Der zweite Teil ist die Lösung der Bewegungsgleichungen der Atome für ein bestimmtes Modell der Wechselwirkung zwischen den Atomen (Abb. 3.1).

Die Lösung der Bewegungsgleichungen der Atome erfolgt im wesentlichen durch zwei Methoden:

- Bei der *Gitterdynamik* wird die Lösung der Bewegungsgleichungen im Rahmen der harmonischen Näherung auf ein Eigenwertproblem zurückgeführt.
- Die *Molekulardynamik* liefert durch explizite Lösung der Bewegungsgleichun-

gen mit Hilfe des Computers auch für anharmonische Potentiale die komplette Information über ein (endliches) System.

In den folgenden Abschnitten dieses Kapitels werden drei verschiedene Modelle für die Wechselwirkung der Atome an der Oberfläche vorgestellt.

Beschreibung der Wechselwirkung zwischen den Atomen

Lösung der Bewegungsgleichungen

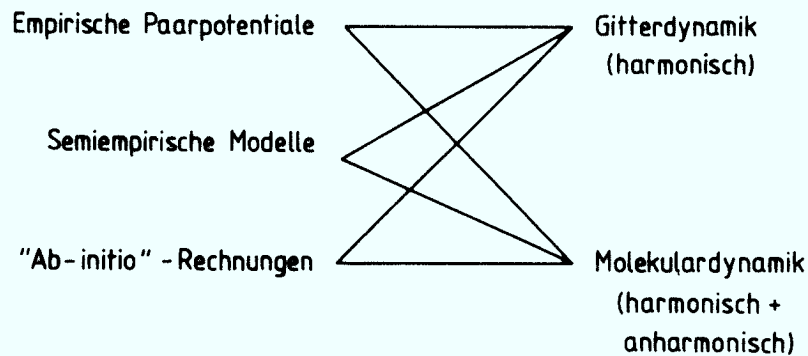


Abb. 3.1: Zwei Schritte zur Berechnung von Phononen. Links: Modelle für die Wechselwirkung zwischen den Atomen. Rechts: Wege zur Lösung der Bewegungsgleichungen.

3.1 Modelle mit empirischen Paarpotentialen

Zu den Modellen mit Paarpotentialen gehören Zentralkraftmodelle, bei denen die Wechselwirkung zwischen den Atomen innerhalb der harmonischen Näherung durch Kraftkonstanten beschrieben wird.

Man geht von Kraftkonstanten aus, die die Volumenphononen gut beschreiben und untersucht, welche Änderungen der Kraftkonstanten gegenüber den Volumen-kraftkonstanten zu einer guten Beschreibung der Oberflächenphononen führen.

Dabei hat sich jedoch gezeigt, daß oft verschiedene Sätze von Kraftkonstan-ten die gemessenen Oberflächenphononen gleich gut beschreiben [15]. Um zu ei-nem möglichst hohen Grad von Eindeutigkeit zu kommen, ist es wichtig, sich auf möglichst wenige Kraftkonstanten mit einer konkreten physikalischen Bedeutung zu beschränken. Dies ist natürlich nur möglich, wenn schon die Volumenphononen mit möglichst wenigen Parametern beschrieben werden (vergl. Kap. 5).

Beim Nickel kommt man mit nur einer Kraftkonstante (die zwischen den nächsten Nachbarn) aus, um die Volumenphononen gut zu beschreiben [16]. Während beim Gold die Wechselwirkung zu weiter entfernten Nachbarn schon im Volumen nicht vernachlässigt werden kann [17] (vergl. Kap. 8).

3.2 Semiempirische Modelle

Paarpotentiale werden zur Beschreibung der Bindung in Metallen hauptsächlich wegen ihrer einfachen Handhabbarkeit benutzt. Physikalisch sind sie, wegen der Delokalisierung der Bindungselektronen, wenig sinnvoll. Deshalb wird in der letzten Zeit versucht, über die standardmäßige Beschreibung der Wechselwirkung durch Paarpotentiale hinauszugehen. Einige dieser semiempirischen Ansätze sind die „effective-medium“-Theorie [18], die „embedded-atom“-Methode [19] und das „glue“-Modell [20].

Im folgenden sei das „glue“-Modell kurz beschrieben, da in Kapitel 8 darauf zurückgegriffen wird. Die Idee beim „glue“-Modell ist, eine Beschreibung der elektronischen Kohäsion durch eine einfache Vielteilchenwechselwirkung zusätzlich zum interatomaren *Paarpotential* zu ermöglichen.

Man bedient sich eines Modellpotentials, das aus einem Standard-Paarpotential besteht (erster Term in (3.1)), erweitert um eine Vielteilchenwechselwirkung, den „glue“-Term, der die elektronische Kohäsion, also das Zusammenkleben der Atome, beschreiben soll:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \Phi(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N U(n_i) \quad (3.1)$$

Die „glue“-Energie hängt von der verallgemeinerten Koordinationszahl n ab, die über:

$$n_i = \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \rho(r_{ij}) \quad (3.2)$$

definiert wird. Die Funktionen Φ , U und ρ werden so angepaßt, daß durch das Potential V experimentelle Meßgrößen, wie Gitterkonstante, Oberflächenenergie, Ausdehnungskoeff., Schmelztemperatur u.a. richtig beschrieben werden. Sind diese Funktionen für ein Metall einmal angepaßt, ist der Hamiltonoperator festgelegt, und durch Berechnung und Minimierung der Gesamtenergie an der Oberfläche können im Prinzip die Rekonstruktionen, die Relaxationen und die Phononen für jede beliebige Orientierung der Oberfläche bestimmt werden.

Die Anpassung der Funktionen Φ , U und ρ an die experimentell gemessenen Größen ist jedoch nicht eindeutig. Somit entsteht die Frage, inwieweit experimentelle

Resultate, an die nicht angepaßt wurde, von dem Modell richtig beschrieben werden. Diese Frage wird in Kap. 8 wieder aufgegriffen.

Die "embedded-atom"-Methode ist ähnlich dem „glue“-Modell. Beide benutzen denselben Hamiltonoperator (3.1). Während beim „glue“-Modell mehr empirische Überlegungen im Vordergrund stehen, wird dieser Hamiltonoperator bei der „embedded-atom“-Methode durch quantenmechanische Überlegungen begründet. Weiterhin wird die Funktion $\rho(r)$ nicht angepaßt, sondern aus Hartree-Fock-Rechnungen für freie Atome gewonnen. Auch bei den beiden anderen Funktionen Φ und U wird versucht, mehr physikalische Überlegungen in deren Bestimmung einfließen zu lassen [19].

3.3 „Ab-initio“-Rechnungen

Durch die Verfügbarkeit von leistungsfähigen Parallelrechnern ist es seit einiger Zeit möglich, die Bindung an Oberflächen mit quantenmechanischen Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie zu bestimmen.

In letzter Zeit werden solche Rechnungen auch erstmals angewandt zur Berechnung von Oberflächenphononen. Ho und Bohnen haben „ab-initio“-Rechnungen der Wechselwirkung zwischen den Atomen verbunden mit der gitterdynamischen Methode zur Berechnung von Phononen [21]. Da in Kapitel 8 auf diese Rechnungen zurückgegriffen wird, soll die Idee hier kurz dargestellt werden.

Ausgehend von der Gleichgewichtsgeometrie, die durch Minimierung der Gesamtenergie gefunden wird, werden Atome einer Lage statisch entsprechend dem Auslenkungsmuster an den Punkten hoher Symmetrie der zweidimensionalen Brillouin-Zone ausgelenkt. Diese Auslenkungsmuster ergeben sich aus dem Wellenvektor an den Punkten hoher Symmetrie. Für diese verschobene Geometrie wird die Ladungsdichteverteilung aller Elektronen berechnet. Über das Hellmann-Feynman-Theorem [22, 23] hat man einfachen Zugang zu den Kräften, die auf ein Atom im ausgelenkten System wirken:

Die Kraft, die auf einen Kern in einem System von Kernen und Elektronen wirkt, ist gleich der elektrostatischen Kraft, ausgeübt durch

- die anderen Kerne und
- die Ladungsdichteverteilung der Elektronen im ausgelenkten System.

So hat man Zugang zu den Kräften und damit auch zu den Kraftkonstanten. Mit diesen „ab-initio“-Kraftkonstanten können mit Hilfe der Gitterdynamik die Phononen berechnet werden.

Kapitel 4

Experimentelles

4.1 Die Apparatur

Die Messungen wurden in einem UHV- (Ultra-Hoch-Vakuum) Rezipienten aus Edelstahl durchgeführt. Ein Quadrupolmassenspektrometer dient zur Analyse des Restgases, das fast ausschließlich aus Wasserstoff, sowie Spuren von Methan, CO und Wasser besteht. Eine Ionenkanone dient zur Reinigung der Kristalloberfläche im Vakuum durch Beschuß mit Neon-Ionen. Verunreinigungen an der Oberfläche werden mit einem Augerspektrometer mit CMA (Zylinderspiegelanalysator) nachgewiesen. Zur Charakterisierung der Oberfläche bezüglich ihrer Ordnung wird die Beugung langsamer Elektronen an Oberflächen (LEED) benutzt.

Die Probe kann mit einer Stickstoffkühlung auf $\sim 100\text{ K}$ eingekühlt und mit einer Elektronenstoßheizung erwärmt werden. Die Probentemperatur wird dabei über ein am Probenhalter befestigtes Ni-NiCr-Thermoelement gemessen. Für Adsorptionsexperimente kann die Probe über ein Dosiersystem [24] begast werden, ohne den ganzen Rezipienten fluten zu müssen.

Zum Abpumpen der Apparatur dient eine Turbomolekularpumpe mit einer Drehschieberpumpe als Vorpumpe. Nach dem Ausheizen werden diese Pumpen vom Rezipienten abgetrennt. Die UHV-Apparatur wird dann mit einer Ionenzerstäuberpumpe und einer stickstoffgekühlten Titansublimationspumpe gepumpt. Der Enddruck beträgt $2 \cdot 10^{-11} \text{ mbar}$.

4.2 Das Elektronenspektrometer

Die in dieser Arbeit im Mittelpunkt stehende Analysemethode ist die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS). Die Apparatur ist mit einem hochauflösenden Elektronenspektrometer ausgerüstet, dessen prinzipiellen Aufbau Abb. 4.1 zeigt [25].

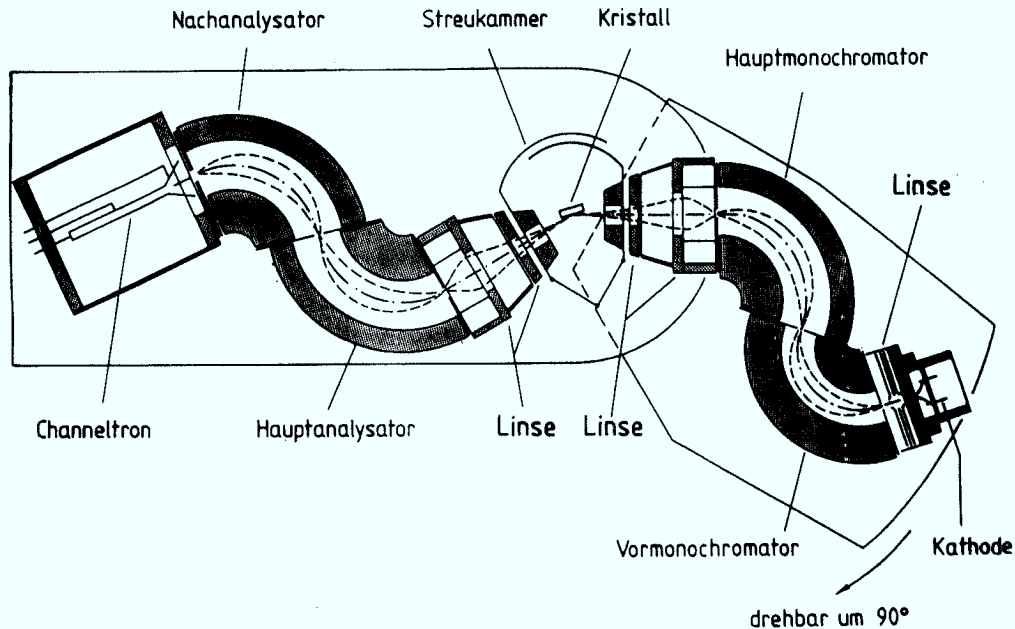


Abb. 4.1: Prinzipieller Aufbau des Elektronenspektrometers (Aufsicht)

Aus einer LaB_6 -Kathode werden Elektronen mit einer thermischen Energieverteilung von $\sim 250 \text{ meV}$ emittiert und mit einem Linsensystem auf den Eingangsspalt des Vormonochromators abgebildet. Vor- und Hauptmonochromator sind elektrostatische 127° -Zylinderkondensatoren und schälen einen Elektronenstrahl mit einer vollen Halbwertsbreite (FWHM) von nur $2\text{--}4 \text{ meV}$ ab. Dieser Elektronenstrahl mit einer Energie von $\sim 0,5 \text{ eV}$ wird auf die Probe hin beschleunigt ($3\text{--}300 \text{ eV}$) und durch elektrostatische Linsen fokussiert.

Die an der Probe gestreuten Elektronen werden wieder abgebremst, im Analysator energieselektiert und im Channeltron gezählt. Zum Nachweis von inelastisch gestreuten Elektronen werden die gesamten analysatorseitigen Potentiale um den entsprechenden Betrag verschoben. Trägt man die Zählrate des Channeltrons über dieser Potentialverschiebung auf, erhält man ein Energieverlustspektrum, aus dem man entnehmen kann, wieviele Elektronen einen bestimmten Energiebetrag verloren oder gewonnen haben.

Von allen Elementaranregungen, die ein Elektron an der Oberfläche hervorrufen kann (Plasmonen, Magnonen etc.), soll hier nur auf Oberflächenphononen näher eingegangen werden. Die Energie- und Quasiimpulserhaltung liefert für die Vernichtung bzw. Erzeugung eines Phonons:

$$\begin{aligned} E_f &= E_i \pm \hbar\omega(Q) \\ k_{\parallel f} &= k_{\parallel i} \pm Q_{\parallel} \pm G_{\parallel} \end{aligned} \quad (4.1)$$

Um die Dispersion der Phononen zu messen, sind sowohl der Monochromator als auch die Probe um die Mittelachse des Spektrometers drehbar, Einfall- und Ausfallwinkel können somit getrennt verändert werden. Der Impulsübertrag parallel zur Oberfläche berechnet sich dann zu:

$$Q_{\parallel} = \frac{\sqrt{2mE_i}}{\hbar} (\sin \vartheta_f - \sin \vartheta_i) \quad (4.2)$$

Dabei wird vorausgesetzt, daß die Einfallenergie viel größer ist als die Verlustenergie $\hbar\omega$.

Die Spannungsversorgung für die einzelnen Elemente des Spektrometers bestand zunächst aus Gleichspannungsnetzgeräten und einem Widerstandsnetzwerk. Sie wurde durch eine neuentwickelte computergesteuerte Spannungsversorgung, bei der DAC's (Digital-Analog-Konverter) und Operationsverstärker benutzt werden, ersetzt [26]. Wegen der hohen Stabilität und des geringen Rauschpegels ($< 0,2 \text{ mV}$) der neuen Spannungsversorgung konnten erstmals Spektren mit einer Auflösung bis herab zu 2 meV (FWHM) im reflektierten Strahl aufgenommen werden.

Ein Elektronenenergieverlustspektrum, das auf der Kohlenmonoxid-bedeckten Ni(110)-Fläche im spiegelnd reflektierten Strahl aufgenommen wurde, ist in Abb. 4.2 gezeigt. Die Maxima in den Energieverlusten bei 1984 , 421 und 114 cm^{-1} können, wie in Kap. 6 gezeigt wird, der CO-Streckschwingung, der CO-Metall-Streckschwingung bzw. der gehemmten Translation des CO-Moleküls zugeordnet werden.

Bei einer Auflösung von 15.5 cm^{-1} ist es möglich, aus den gemessenen Linienbreiten für die CO-Streckschwingung und die CO-Metall-Streckschwingung (21 cm^{-1} bzw. 26 cm^{-1}) auf die natürliche Linienbreite zurückzuschließen. Dies geschieht durch Entfaltung der gemessenen Halbwertsbreite in einen Anteil von der Spektrometerfunktion (Gaußform) und einen Anteil der natürlichen Linienbreite (Lorentzform [27]). Es ergibt sich dabei für die CO-Streckschwingung bzw. für die CO-Metall-Streckschwingung eine natürliche Linienbreite von $(9 \pm 4) \text{ cm}^{-1}$ bzw. $(16 \pm 6) \text{ cm}^{-1}$ bei 110 K . Die mit Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (RAIRS) gemessenen Linienbreiten der CO-Streckschwingung auf anderen Metalloberflächen liegen ebenfalls in diesem Bereich [28, 29]. Infrarotspektroskopie ist wegen ihrer besseren Auflösung natürlich die geeignetere Methode zur Bestimmung von Linienbreiten. Mit der verbesserten Auflösung wird die Messung von Linienbreiten nun auch mit EELS möglich, dies kann sich als besonders nützlich bei den niederfrequenten Schwingungen erweisen, die mit RAIRS nicht zugänglich sind.

Der Vergleich des Spektrums in Abb. 4.2 a, das mit einer Auflösung von 15.5 cm^{-1} aufgenommen wurde, mit dem Spektrum in 4.2 b, das mit einer Auflösung von 28 cm^{-1} aufgenommen wurde, zeigt den hohen Preis, der für die

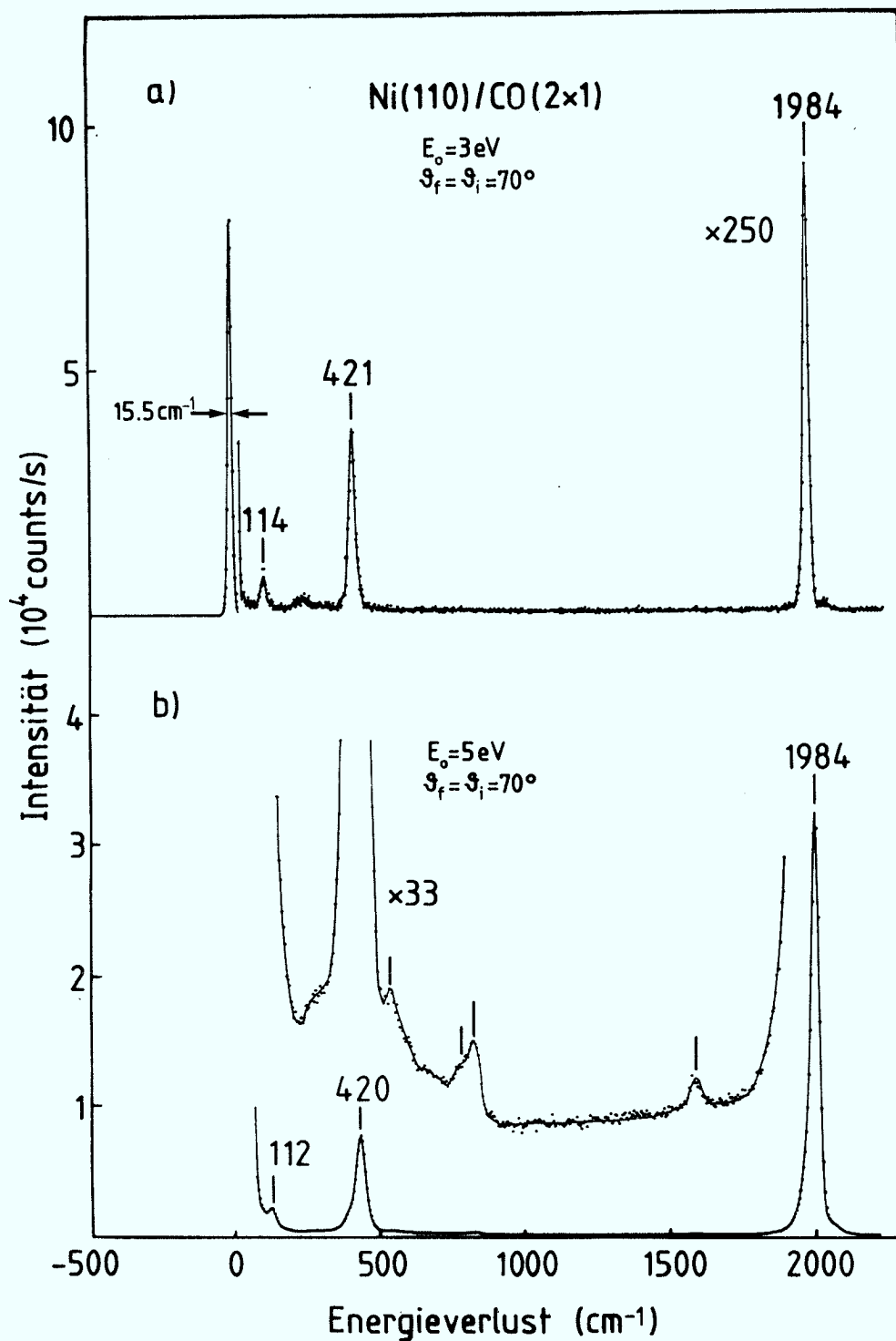


Abb. 4.2: Elektronenenergieverlustspektrum der CO(2x1)-Struktur auf Ni(110) im Spiegelreflex. Spektrum (a) ist mit einer Auflösung von 15.5 cm^{-1} im reflektierten Strahl aufgenommen. Spektrum (b) ist mit einer Auflösung von 28 cm^{-1} aufgenommen. Wegen des besseren Signal - Rauschverhältnisses sind dort mehr Verluste erkennbar.

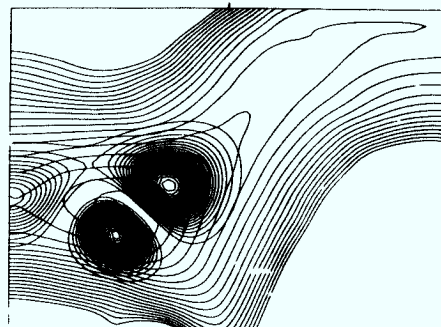
gute Auflösung bezahlt werden muß: Die Intensität ist in Abb. 4.2 a um den Faktor 50 niedriger als in Abb. 4.2 b. Im Spektrum mit der hohen Intensität wurden zusätzliche Verluste aufgelöst, die im Spektrum mit der guten Auflösung wegen des schlechteren Signal - Rauschverhältnisses nicht erkannt werden können!

4.3 Präparation und Orientierung der Probe

Die meisten Experimente in dieser Arbeit wurden an einem Ni(110)-Kristall durchgeführt, der innerhalb von $0,5^\circ$ zur verlangten Richtung geschnitten und poliert wurde. Schwefel als Hauptverunreinigung wurde durch wiederholten Beschuß mit Neonionen und Anlassen auf 1000–1300 K verarmt. Die verbleibenden Schwefelverunreinigungen wurden mit Augerelektronenspektroskopie auf $< 0,5\%$ abgeschätzt. Die EELS-Spektren erwiesen sich als noch sensitiver auf Oberflächenverunreinigungen als die Augerspektren. Der Kristall wurde so lange gereinigt, bis weder in den Augerspektren noch in den EELS-Spektren Verunreinigungen nachweisbar waren.

Die azimutale Orientierung der Probe war auf $1-2^\circ$ genau, wie anhand der LEED-Bilder kontrolliert wurde.

Kapitel 5



Wasserstoff auf Ni(110)

5.1 Einführung

Die Wasserstoffadsorption auf Metalloberflächen liegt wichtigen technischen Prozessen zugrunde. Chemisorbierter Wasserstoff ist ein Zwischenprodukt in vielen katalytischen Reaktionen. Die Speicherung von Wasserstoff in Metallen ist eine Energietechnologie und chemisorbierter Wasserstoff ist ein Vorläuferzustand. Speziell die Wasserstoffadsorption auf Ni(110) ist auch aus mehr grundsätzlichen Überlegungen heraus interessant. Die Wasserstoffadsorption ändert die Struktur der Substratoberfläche (adsorbatinduzierte Rekonstruktion), und beim Wasserstoff sollten sich am ehesten Quanteneffekte zeigen.

In diesem Kapitel werden an dem „Lehrbeispiel“ der (2x1)-H-Fläche, deren Struktur bekannt ist, die in Kap. 3 erarbeiteten Symmetrierauswahlregeln demonstriert und aus der Dispersion der Moden deren Polarisation bestimmt. Für die (1x2)-rekonstruierte Fläche werden die bisher unbekannten Adsorptionsplätze mit Hilfe von Symmetrierauswahlregeln bestimmt.

Wie durch die adsorbatinduzierte Oberflächenrekonstruktion offensichtlich wird, beeinflusst die Wasserstoffadsorption auch die Bindung zwischen den Nickel-Oberflächenatomen. Die Messung von Frequenzverschiebungen der Oberflächenphononen gibt Einsicht in die treibenden Kräfte der Rekonstruktion.

5.2 Bisherige Experimente

Die dissoziative Adsorption von Wasserstoff auf Ni(110) wurde ausführlich mit unterschiedlichen oberflächenanalytischen Methoden untersucht. Die bisher gewonnenen Ergebnisse werden im folgenden zusammengefaßt.

Die Sättigungsbelegung wird mit der Methode der Analyse von Kernreaktio-

nen (NRA) [30] zu 1,5 Monolagen bestimmt. Die relative Eichung der Wasserstoffbegasung für kleinere Bedeckungen wird mit Hilfe der thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) [31] erreicht. Beugungsexperimente mit Heliumatomen und niederenergetischen Elektronen (LEED) zeigen, daß mit steigender Wasserstoffbedeckung eine Reihe von geordneten Überstrukturen existieren ($T \leq 150\text{ K}$) [32, 33]. Diese Sequenz von geordneten Überstrukturen wird auf Wasserstoffadsorption in Zick-Zack-Ketten entlang der Reihen von dichtgepackten Nickelatomen der ersten Lage zurückgeführt. Mit steigender Bedeckung erzeugt die größere Dichte von Wasserstoff-Zick-Zack-Ketten die beobachteten Überstrukturen bis hin zur dichtgepackten (2×1) -Phase. Hier ist jede Reihe von Nickelatomen mit einer Kette von Wasserstoffatomen bedeckt (Abb. 5.1); dies entspricht einer Bedeckung von einer Monolage.

Helium-Beugungsexperimente [32] und eine dynamische LEED-Analyse [34] ergeben für den Wasserstoff dreifach koordinierte Adsorptionsplätze zwischen zwei Ni-Atomen der ersten Lage und einem der zweiten Lage mit drei gleichen Bindungsabständen [34].

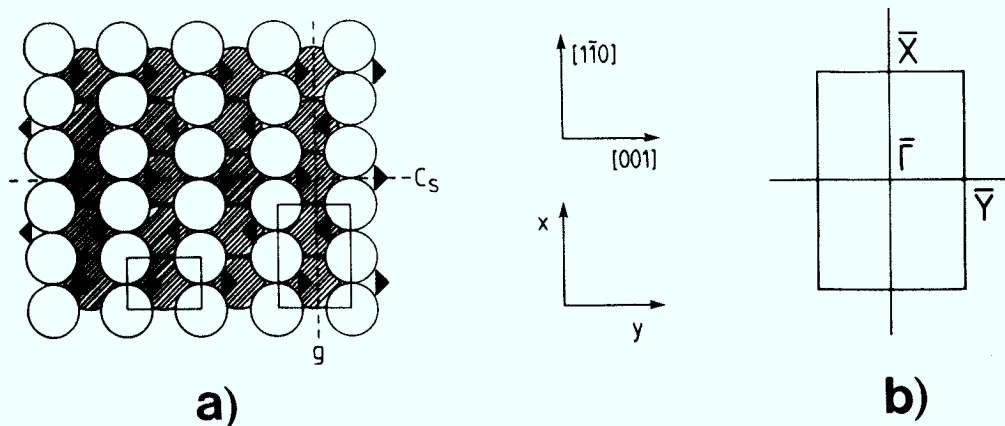


Abb. 5.1: (a) Struktur der unrekonstruierten $\text{Ni}(110)$ - (2×1) -H-Oberfläche bei der Bedeckung von einer Monolage (die Dreiecke stellen die adsorbierten Wasserstoffatome dar). Die Rechtecke zeigen die Einheitszellen der reinen Fläche und der (2×1) -Überstruktur. Zwei Symmetrieelemente der (2×1) -Oberfläche, eine C_5 -Spiegelebene und eine Gleitspiegelebene sind durch gestrichelte Linien dargestellt. (b) Oberflächen-Brillouin-Zone der reinen Fläche.

Oberhalb einer Bedeckung von einer Monolage zeigen LEED, Ionenstreuung und Messungen der Austrittsarbeit Anzeichen für eine Rekonstruktion der Ni-Fläche, die bei 1,5 Monolagen abgeschlossen ist [30, 31, 32]. Eine Kontroverse bezüglich der Art dieser Rekonstruktion wurde zugunsten des „pairing-row“-Modells entschieden. Eine LEED-Analyse bestimmte quantitativ die Anordnung der Ni-Atome: Die dichtgepackten Reihen schieben sich paarweise um $0.3 \text{ \AA}$ zusammen, bei gleichzeitiger vertikaler Verschiebung der nächst tieferen Lage („buckling“) [35].

Trotz dieser umfangreichen Untersuchungen sind einige Aspekte der Wasserstoffadsorption auf Ni(110) noch unklar. Zum Beispiel wurde neben dem dreifach koordinierten Platz noch ein weiterer Adsorptionsplatz bei kleineren Bedeckungen vorgeschlagen [32, 36]. Weiterhin sind die Adsorptionsplätze des Wasserstoffs auf der rekonstruierten Fläche nicht bekannt.

Es wurden bereits auch EELS-Untersuchungen durchgeführt, um den lokalen Adsorptionsplatz des Wasserstoffs zu bestimmen [36, 37, 38]. Aus einem Vergleich der gemessenen Wasserstofffrequenzen mit den Frequenzen auf anderen, niedrig indizierten Ni-Oberflächen wurde auf den lokalen Bindungsplatz geschlossen. Keine der bisherigen EELS-Studien war aber vollständig in dem Sinne, daß alle Wasserstoffschwingungen, die nach der Symmetrie des Adsorptionsplatzes möglich sind, beobachtet wurden. Der Grund dafür war die Beschränkung auf Streugeometrien im oder in der Nähe des Spiegelreflexes, da nur dort genügend hohe Zählraten erreicht wurden. Im Spiegelreflex sind jedoch einige Moden verboten (vergleiche 2.2.1). Somit liefert nur eine Suche über die gesamte Brillouin-Zone (auch außerhalb des Spiegelreflexes) die Möglichkeit, alle Moden zu beobachten und eine vollständige Symmetrieanalyse durchzuführen.

5.3 Bedeckungseichung und der $(2 \times 1) \rightarrow (1 \times 2)$ -Phasenübergang

Der Druck in der UHV-Kammer wurde mit einer Ionisationsmessröhre bestimmt, deren Röntgengrenze durch vergleichende Ablesungen (bei verschiedenen Drucken) mit einem Massenspektrometer bestimmt wurde. Der Restdruck des Systems von $\sim 1 \cdot 10^{-11} \text{ Torr}$ besteht ausschließlich aus Wasserstoff. Eine Begasung setzt sich also immer zusammen aus der Begasung durch das Dosierventil plus der Begasung aus dem Restgas. Der Druck (p) wurde kontinuierlich gemessen und im Experimentrechner über die Zeit (t) zur Begasung (B) aufintegriert ($B = \int p dt$). Typische Begasungen sind 0.75 L ($1 \text{ L} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{sec}$) für die (2×1) -Struktur und 3 L für die rekonstruierte Fläche. Alle Begasungen und Messungen wurden bei einer Probertemperatur von $\sim 100 \text{ K}$ durchgeführt.

Die Begasungen wurden mit Hilfe von TDS-Spektren [33] und der absoluten Eichung durch die Analyse von Kernreaktionen [30] in absolute Bedeckungen umgerechnet. EELS, die Hauptanalysemethode dieser Arbeit, liefert ebenfalls eine Bedeckungseichung. Im folgenden soll gezeigt werden, wie aus dem Verlauf der elastischen Intensität und der Intensität eines Phonons mit zunehmender Bedeckung Eichpunkte für die Bedeckung bestimmt werden können. Weiterhin zeigt der Verlauf dieser Intensitäten, daß der Phasenübergang von der unrekonstruierten zur rekonstruierten Fläche ein Phasenübergang erster Ordnung ist.

Abb. 5.2 a zeigt den Verlauf der Intensität des Rayleighphonons am $\bar{Y}$ -Punkt der Oberflächen-Brillouin-Zone als Funktion der Bedeckung. Die Messungen wurden in der zweiten Brillouin-Zone, also im $(0,3/2)$ -Strahl durchgeführt. (Angaben über die Brillouin-Zone beziehen sich auf die Brillouin-Zone der reinen Fläche.) Die Intensität des Rayleighphonons bleibt konstant bis zur Bedeckung von einer Monolage. Oberhalb einer Bedeckung von einer Monolage nimmt die Phononintensität linear mit der Bedeckung ab.

Die elastische Intensität (Abb. 2 b) nimmt, abgesehen von einem Maximum bei einer halben Monolage monoton mit der Bedeckung zu, fällt in der Nähe der Bedeckung von einer Monolage ab, um schließlich den halbzahligen Reflex $(0,3/2)$ (Hauptstruktureflex der rekonstruierten (1×2) -Fläche) zu bilden. Das Maximum der elastischen Intensität des $(0,3/2)$ -Strahles bei einer halben Monolage entsteht durch einen Überstruktur-Reflex der $c(2 \times 4)$ -Struktur, die entsteht, wenn jede zweite Ni-Reihe mit einer Wasserstoffkette belegt ist [31].

Der Verlauf der elastischen Intensität und der Phononintensität zwischen der Bedeckung von einer Monolage (unrekonstruierte (2×1) -H Phase) und der Bedeckung von 1,5 Monolagen (rekonstruierte (1×2) -Fläche) wird durch einen Phasenübergang erster Ordnung beschrieben. Mit dem Wachsen von Inseln der rekonstruierten Fläche steigt die Intensität des $(0,3/2)$ -Strahls (der nun zum $\bar{\Gamma}_{03}$ -Punkt der rekonstruierten Fläche wird) an. Die Phononintensität nimmt in dem Maße ab, wie sich die Fläche der unrekonstruierten Phase verringert. Die Koexistenz des $(0,3/2)$ Strahles und des Phononverlustes im Bedeckungsbereich zwischen einer und 1,5 Monolagen bedeutet eine Koexistenz von Inseln der unrekonstruierten und der rekonstruierten Fläche. Somit bestätigen unsere energieaufgelösten Daten das schon vorher gewonnene Bild [33] von der Kinetik des $(2 \times 1) \rightarrow (1 \times 2)$ -Phasenübergangs als einem Phasenübergang erster Ordnung und schließen einen Phasenübergang zweiter Ordnung, der durch eine gleichzeitige Rekonstruktion von großen Teilen der Oberfläche gekennzeichnet wäre, aus.

Weiterhin ist es interessant, die diffus-elastische Intensität bei Bedeckungen kleiner als eine Monolage zu verfolgen. Der (abgesehen vom Maximum bei 0,5 Mono-

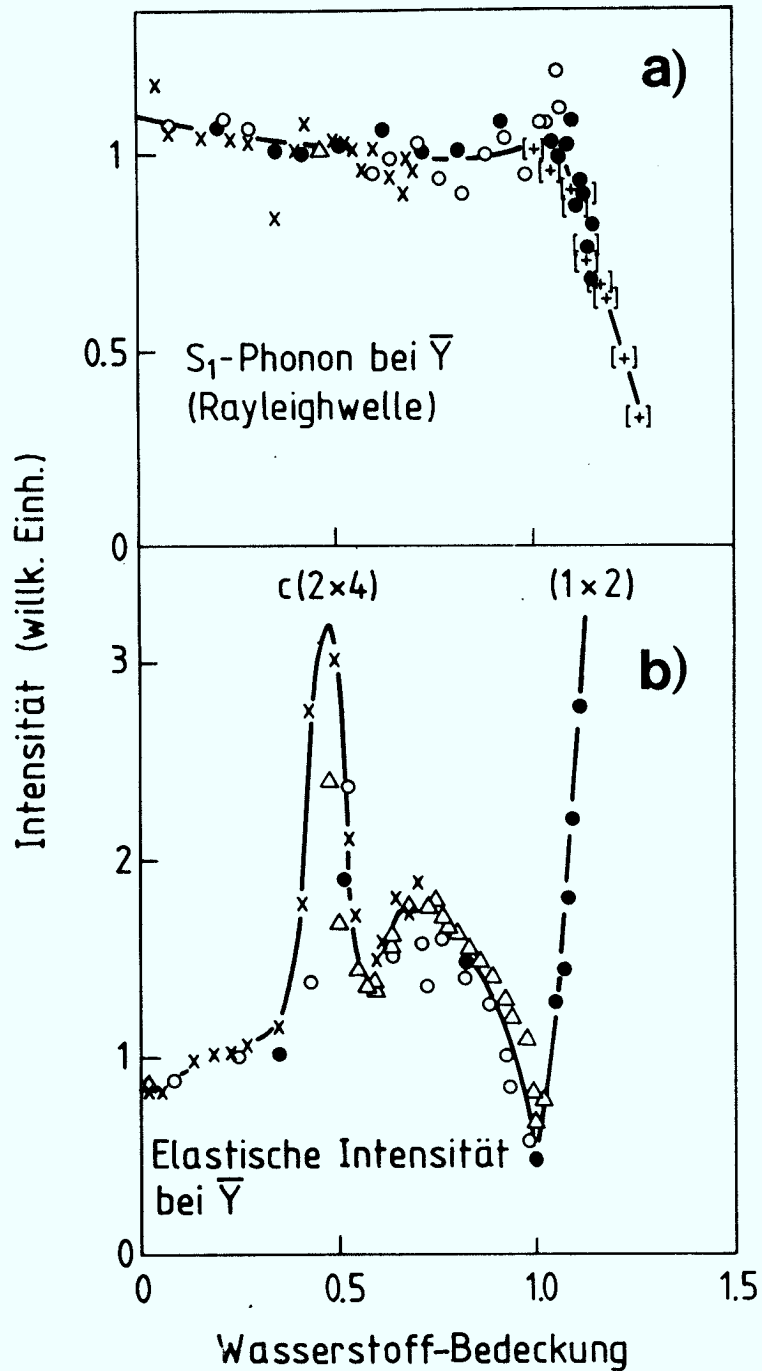


Abb. 5.2: Intensität des S_1 -Phonons (Rayleighwelle) und (b) elastische Intensität bei $\bar{Y}$ ($(0,3/2)$ -Strahl) als Funktion der Bedeckung. Die Koexistenz der S_1 -Phononintensität und der ansteigenden elastischen Intensität oberhalb von einer Monolage bedeutet einen Phasenübergang erster Ordnung. Das Maximum bei 0.5 Monolagen und das Minimum bei einer Monolage kann zur Bedeckungseichung benutzt werden.

lagen) monoton steigende Verlauf (Abb. 5.2 b) deutet auf zunehmende Unordnung in der Anordnung der Zick-Zack-Ketten hin. Diese Unordnung nimmt ab, wenn die Ketten dicht gepackt sind und führt so zu einem Minimum der elastischen Intensität bei einer Bedeckung von einer Monolage.

Eine Bedeckungsseichung mit Hilfe der EELS-Experimente kann sowohl aus dem Maximum bei einer halben Monolage und dem scharfen Minimum bei einer Monolage in der elastischen Intensität, als auch aus dem Knick in der Intensität des Rayleighphonons bei einer Monolage gewonnen werden (Abb. 5.2).

5.4 Analyse der Wasserstoffmoden auf Ni(110)

Die Moden, die für eine bestimmte Adsorptionsgeometrie erwartet werden, können aus einer Symmetrieanalyse gewonnen werden. Allgemein muß dazu die zweidimensionale Raumgruppe, zu der die betrachtete Adsorptionsgeometrie gehört, zugrunde gelegt werden. Diese vollständige Symmetrieanalyse wird in Abschnitt 5.3.3 durchgeführt.

Im Grenzfall kleiner Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen und unendlich schwerer Substratmasse kann auch die einfachere Analyse der Symmetrie des lokalen Adsorbatplatzes (engl.: site group symmetry) zugrunde gelegt werden. Die Näherung von nicht wechselwirkenden Wasserstoffatomen ist eine gute Näherung, wie der flache Verlauf der gemessenen Dispersion zeigen wird. Die Symmetrieanalyse der beobachteten Wasserstoffschwingungen wird in zwei Richtungen durchgeführt:

- Für die (2x1)-Oberfläche (Abb. 5.1) wird der schon von anderen Autoren vorgeschlagene [32, 33] dreifach koordinierte Adsorptionsplatz zugrunde gelegt. Mit Hilfe von Symmetrieüberlegungen und den Auswahlregeln der Elektronenstreuung wurden die für diesen Adsorptionsplatz beobachtbaren Moden bestimmt und mit den experimentell entlang der [001] und der $[\bar{1}10]$ -Richtung gemessenen Verlusten verglichen.
- Zur Bestimmung der bisher unbekannten Adsorptionsplätze des Wasserstoffs auf der rekonstruierten (1x2)-Fläche wird der umgekehrte Weg beschritten. Aus den experimentell beobachteten Wasserstoff-Verlusten wird mit Hilfe der azimutabhängigen Auswahlregeln auf die Symmetrie des Adsorptionsplatzes und schließlich auf den Adsorptionsplatz selbst geschlossen.

Im Abschnitt 5.3.3 wird der Einfluß der Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung auf die Dispersion der einzelnen Moden diskutiert. Abschließend werden in Abschnitt 3.3.4 die Ergebnisse von Isotopenaustauschexperimenten ($H_2 \rightarrow D_2$) vorgestellt.

5.4.1 Symmetrieanalyse der Wasserstoffmoden auf der (2x1)-Fläche

Der dreifach koordinierte lokale Adsorptionsplatz auf der (111)-Facette der Ni(110)-Fläche besitzt C_5 -Symmetrie. Die C_5 -Platzsymmetriegruppe hat eine Spiegelebene entlang [001] als Symmetrieelement (Abb. 5.1.). Wie in Abschnitt 2.1 besprochen, gibt es zwei Moden, die zur totalsymmetrischen Darstellung A' gehören und in der Symmetrieebene polarisiert sind. Die dritte Mode gehört zur A'' -Darstellung und ist ungerade bezüglich der Spiegelung. Diese Mode ist streng in $[\bar{1}10]$ -Richtung (also parallel zu den Reihen) polarisiert. Entsprechend den Symmetrierauswahlregeln für die Elektronenstreuung, die in Abschnitt 2.2 abgeleitet wurden, ist die ungerade Mode unbeobachtbar, wenn die Streuebene in [001]-Richtung liegt (Auswahlregel(1)). Liegt die Streuebene aber in $[\bar{1}10]$ -Richtung (senkrecht zur Spiegelebene), so ist die ungerade Mode beobachtbar, außer im Spiegelstrahl (Auswahlregel(2)). Die beiden A' -Moden sind als dipolaktive Moden über die gesamte Brillouin-Zone beobachtbar.

Zusammengefaßt sollte man aufgrund der Symmetriebetrachtungen und der azimutabhängigen Auswahlregeln zwei dipolaktive Moden entlang der [001]-Richtung beobachten und drei Schwingungsmoden entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung (zwei dipolaktive A' -Moden und eine ungerade A'' -Mode).

In Übereinstimmung mit früheren Arbeiten [37, 38] wurden zwei dipolaktive Verluste, ein starker Verlust bei 635 cm^{-1} und ein breiterer in der Nähe von 1100 cm^{-1} , gefunden (Abb. 5.3). Diese beiden Verluste wurden auch im Bereich der Stoßstreuung über die gesamte Brillouin-Zone hinweg sowohl in [001]- als auch in $[\bar{1}10]$ -Richtung gefunden. Lag die Streuebene entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung (parallel zu den Ni-Reihen), so wurde ein zusätzlicher Verlust in der Nähe von 870 cm^{-1} für Streugeometrien außerhalb des Spiegelreflexes beobachtet (Abb. 5.4). Lag die Streuebene aber entlang der [001]-Richtung, so wurde diese Mode trotz intensiver Suche bei verschiedenen Energien und Streugeometrien nicht gefunden.

Alle durch die Symmetrie des Adsorptionsplatzes geforderten Moden wurden gefunden, was noch einmal durch die Dispersionskurven in Abb. 5.5 verdeutlicht wird. Dies ist nicht nur konsistent mit dem weithin akzeptierten Modell der Wasserstoff Zick-Zack-Ketten, sondern läßt auch keine andere Alternative neben dem dreifach koordinierten Adsorptionsplatz mit Spiegelebene entlang [001]-Richtung zu.

Die gleichen drei Verluste wurden auch für verschiedene Bedeckungen unterhalb einer Monolage beobachtet. Dies schließt einen zweiten Adsorptionsplatz bei kleinen Bedeckungen aus. Der Verlust bei 1100 cm^{-1} kann kein Oberton des Verlustes bei

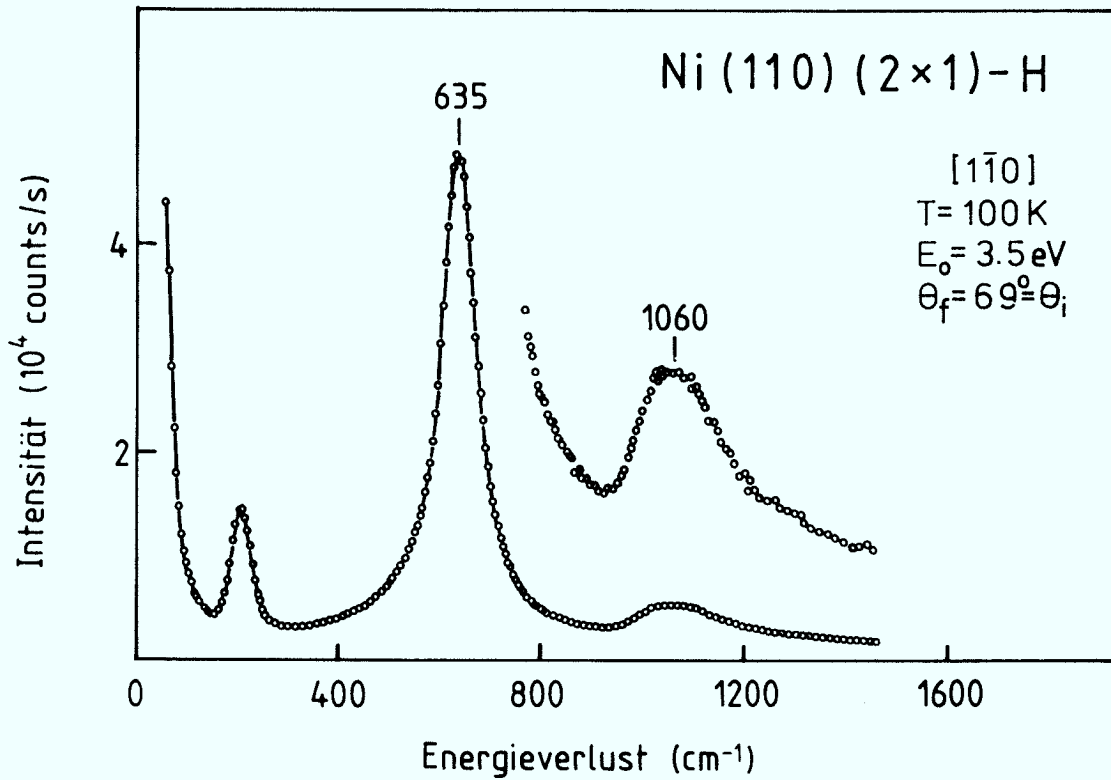


Abb. 5.3: Beispielspektrum im Spiegelreflex, bei einer Monolage Bedeckung. Die Streuebene liegt entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung. Zwei dipolaktive Wasserstoffschwingungen bei 635 und in der Nähe von 1100 cm^{-1} sind sichtbar. Die Mode bei 200 cm^{-1} ist die Dipolresonanz des Nickelsubstrates. Die Auflösung des elastischen Strahls war 35 cm^{-1} .

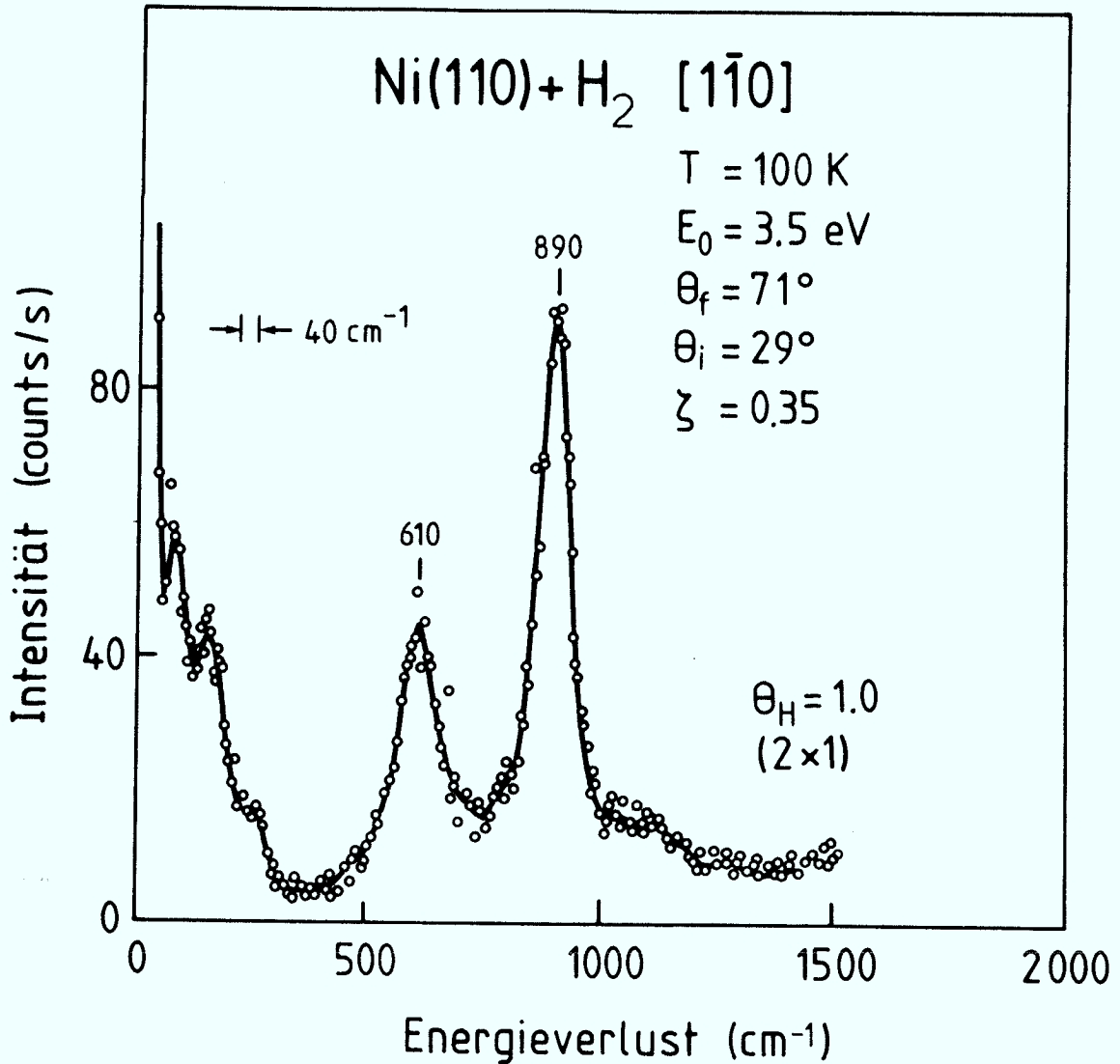


Abb. 5.4: Spektrum außerhalb des Spiegelstrahls mit der Streuebene entlang $[\bar{1}10]$ bei einer Monolage Bedeckung. Der Wellenvektor parallel zur Oberfläche ist $\zeta = 0.35$, wobei sich $\zeta = 1$ auf den Rand der Oberflächen-Brillouin-Zone des Substrats bezieht. Eine dipolaktive Mode bei 610 cm^{-1} und die ungerade Mode bei 890 cm^{-1} sind sichtbar. Wegen der dynamischen Natur der Elektronenstreuung wird der Verlust bei 1100 cm^{-1} für diese speziellen Streubedingungen nicht angeregt.

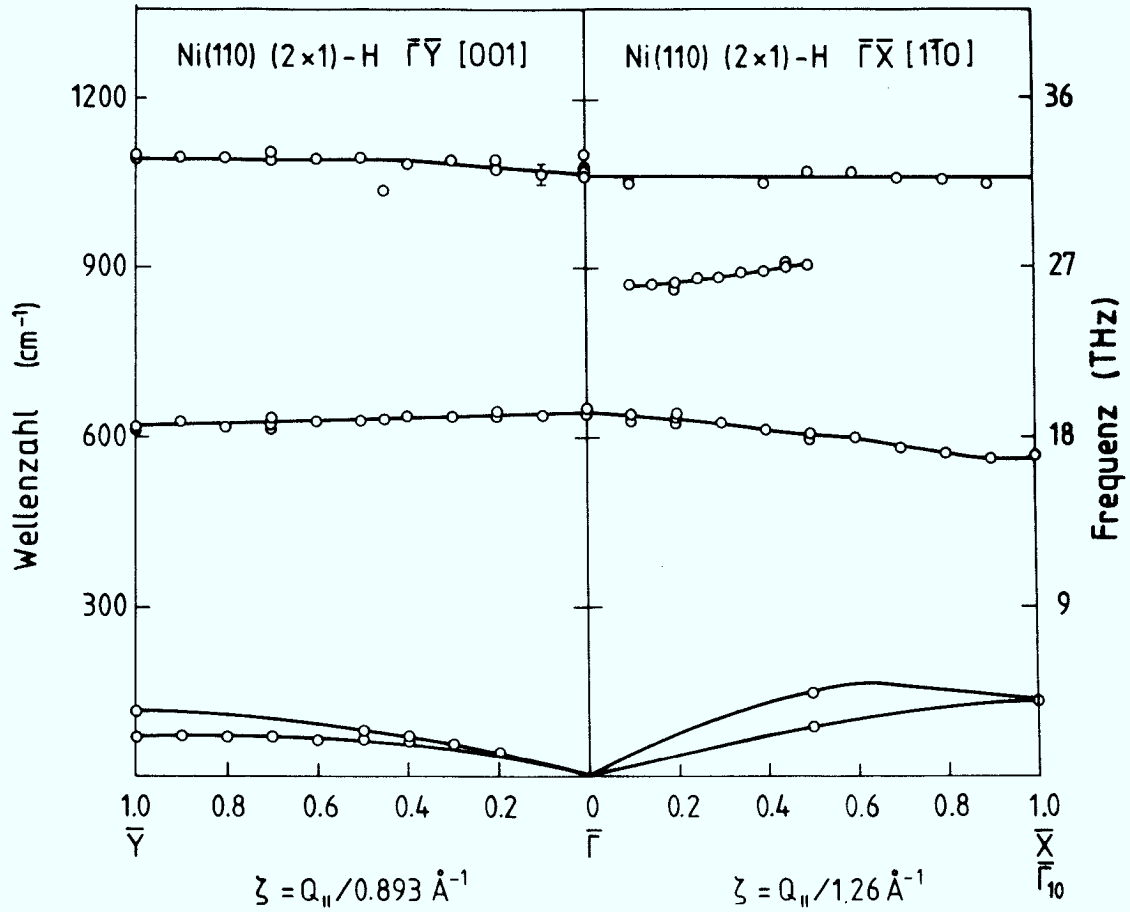


Abb. 5.5: Dispersionskurven der unrekonstruierten (2x1)-Fläche entlang $\bar{\Gamma}\bar{X}$ - und $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ -Richtung. Die Moden unterhalb von 300 cm^{-1} sind Nickel-Substrat-Phononen (vergl. Kap. 5.5). Der Verlust bei 870 cm^{-1} wurde nur bei kleinen Einfallsenergien ($\sim 3 \text{ eV}$) gemessen, bei denen es wegen der begrenzten Streuwinkel experimentell unmöglich ist, in der zweiten Hälfte der Brillouin-Zone zu messen.

630 cm^{-1} sein, da beide Verluste für Streubedingungen außerhalb des Spiegelreflexes oft ähnliche Intensitäten haben.

5.4.2 Wasserstoffmoden auf der rekonstruierten (1x2)-Oberfläche

Die Entwicklung der Verluste bei Bedeckungen oberhalb einer Monolage ist in Abbildung 5.6 durch Spektren, die außerhalb des Spiegelreflexes aufgenommen werden, dargestellt. Die Streuebene liegt in $[001]$ -Richtung, senkrecht zu den Nickelreihen. Diese Serie von Spektren zeigt, wie auf der einen Seite die Schwingungsmoden aus dem Bereich der niedrigen Bedeckungen auch bei hohen Bedeckungen erhalten bleiben und andererseits neue Verluste herauswachsen.

Von den drei neuen Verlusten, die bei 450 , 930 und 1240 cm^{-1} auf der rekonstruierten Fläche herauswachsen, ist der Verlust bei 450 cm^{-1} nur außerhalb des Spiegelreflexes zu beobachten. Spektren, die auf der rekonstruierten Fläche mit der Streuebene entlang der Nickelreihen ($[\bar{1}10]$ -Richtung) aufgenommen wurden, zeigen neben den dipolaktiven Verlusten, die schon auf der unrekonstruierten Fläche auftreten, ebenfalls dipolaktive Verluste bei 930 und 1240 cm^{-1} . Ein Verlust bei 450 cm^{-1} ist entlang dieser Richtung nicht beobachtbar. Die ungerade Mode, die bei 870 cm^{-1} auf der unrekonstruierten Fläche beobachtet wurde, verschiebt sich nach 560 cm^{-1} auf der rekonstruierten Fläche.

Das Auftreten der beiden dipolaktiven Verluste bei 630 und 1040 cm^{-1} und der ungeraden Mode bei 560 cm^{-1} , die nur entlang $[\bar{1}10]$ -Richtung beobachtbar ist, zeigt, daß der Wasserstoff auch nach der „pairing row“-Rekonstruktion auf Plätzen mit gleicher Symmetrie wie auf der (2x1)-Fläche adsorbiert bleibt (Spezies I).

Die Verschiebungen in den Frequenzen $1100\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1040\text{ cm}^{-1}$ und $870\text{ cm}^{-1} \rightarrow 560\text{ cm}^{-1}$ werden auf die veränderte Umgebung des Wasserstoffes auf der rekonstruierten Oberfläche zurückgeführt. Diese Ergebnisse sind konsistent mit einem Modell, bei dem die Wasserstoffatome in dreifachkoordinierten Plätzen entlang der Doppelreihen von Nickelatomen adsorbieren [30, 33, 39](Abb. 5.7).

Die drei neuen Verluste, die auf der rekonstruierten Fläche auftreten, die beiden dipolaktiven Verluste bei 930 und 1240 cm^{-1} und der Verlust bei 450 cm^{-1} , werden einer zweiten Wasserstoffspezies auf der rekonstruierten (1x2)-Fläche zugeordnet (Spezies II). Wie Tabelle 5.1 und Abbildung 5.8 zeigen, ist die Anzahl der auf der rekonstruierten Fläche beobachteten Moden entlang $[\bar{1}10]$ - und $[001]$ -Richtung gerade umgekehrt. Für Spezies I (II) wurden 3 (2) Verluste entlang $[\bar{1}10]$ und 2 (3) Verluste entlang $[001]$ beobachtet. Anwendung der Auswahlregeln ergibt für die

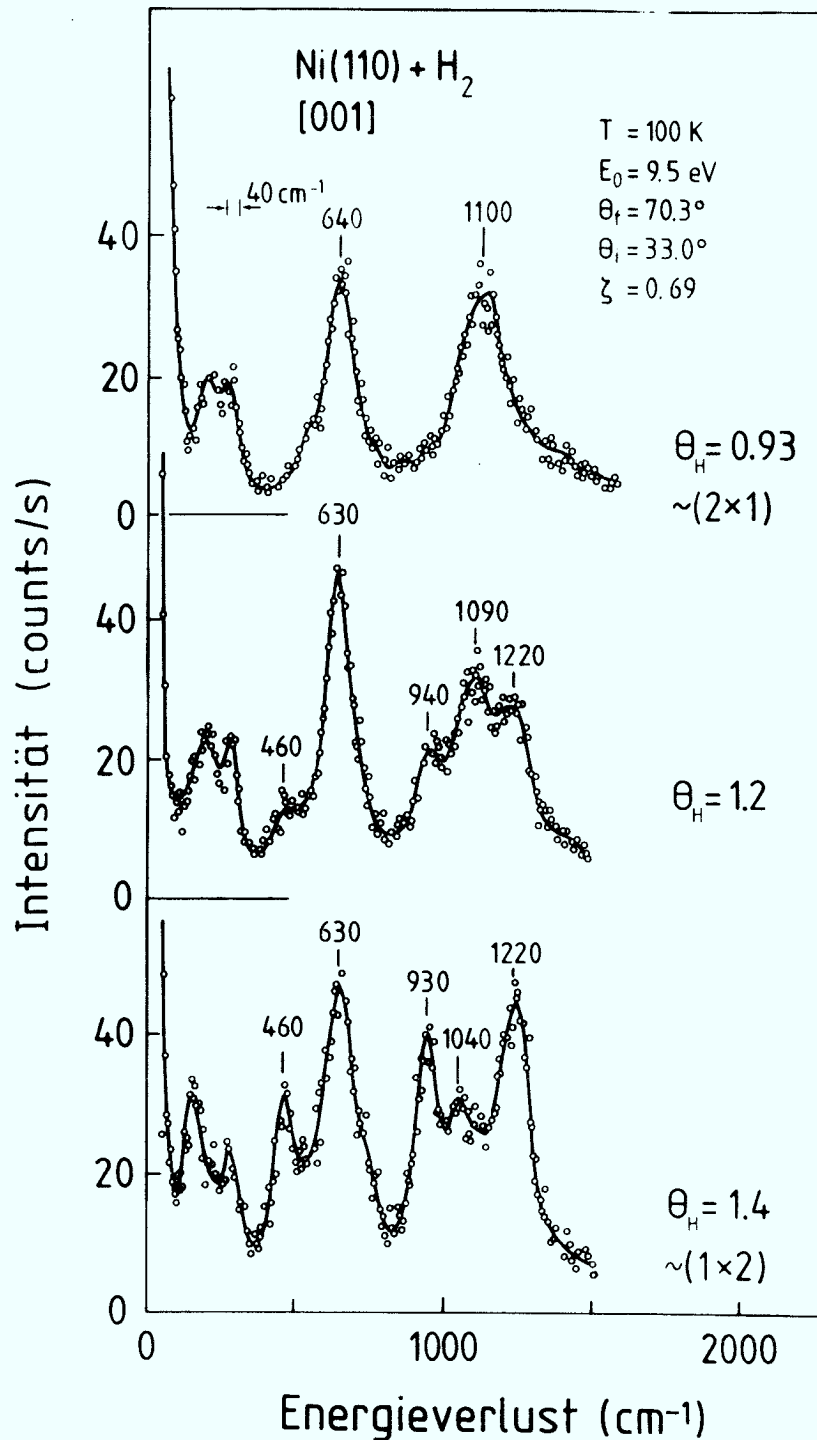


Abb. 5.6: Entwicklung der Spektren mit steigender Wasserstoffbedeckung (Streuebene entlang [001]). Die Spektren zeigen, daß die Wasserstoffspezies der niedrigen Bedeckung erhalten bleibt, wenn die Oberfläche rekonstruiert ist. Zusätzliche Moden auf der rekonstruierten Fläche zeigen, daß ein zweiter Platz besetzt wird. Die Verluste unterhalb von 300 cm^{-1} sind Substratmoden.

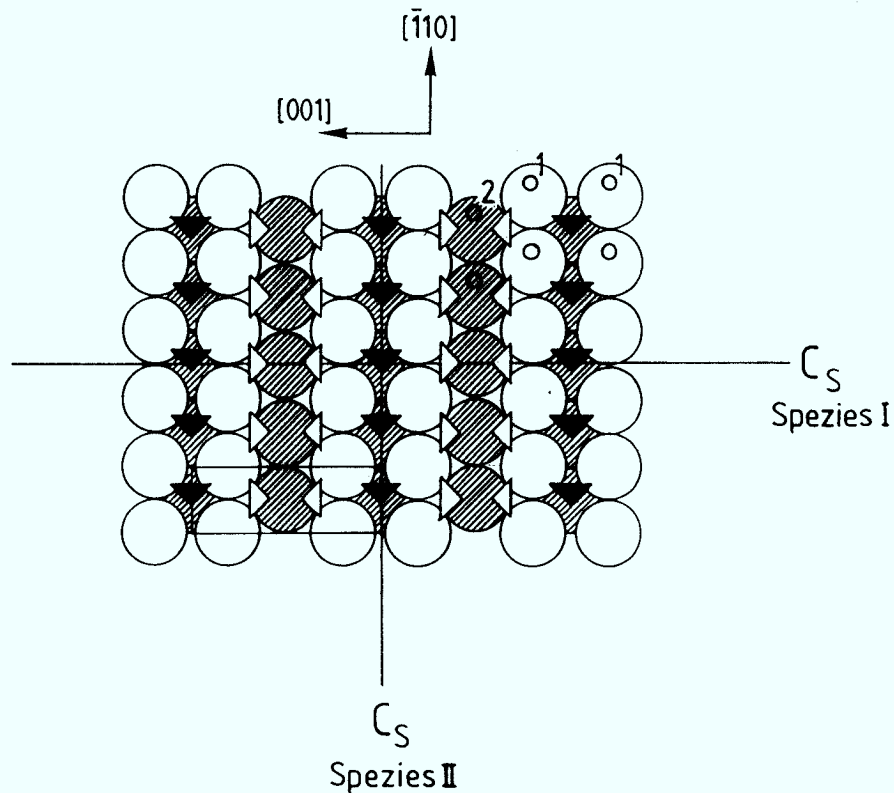


Abb. 5.7: Strukturmodell der (2x1)-rekonstruierten Oberfläche bei einer Wasserstoffbedeckung von 1,5 Monolagen. Die offenen Kreise stellen die gepaarten Reihen von Nickelatomen der obersten Lage dar. Die offenen Dreiecke stellen die Wasserstoffatome der Spezies I, die schon auf der unrekonstruierten Oberfläche auftreten, dar. Die ausgefüllten Dreiecke entsprechen der zusätzlichen Spezies II der rekonstruierten Fläche. Alternative Adsorptionsplätze sind durch die Ziffern 1 und 2 gekennzeichnet.

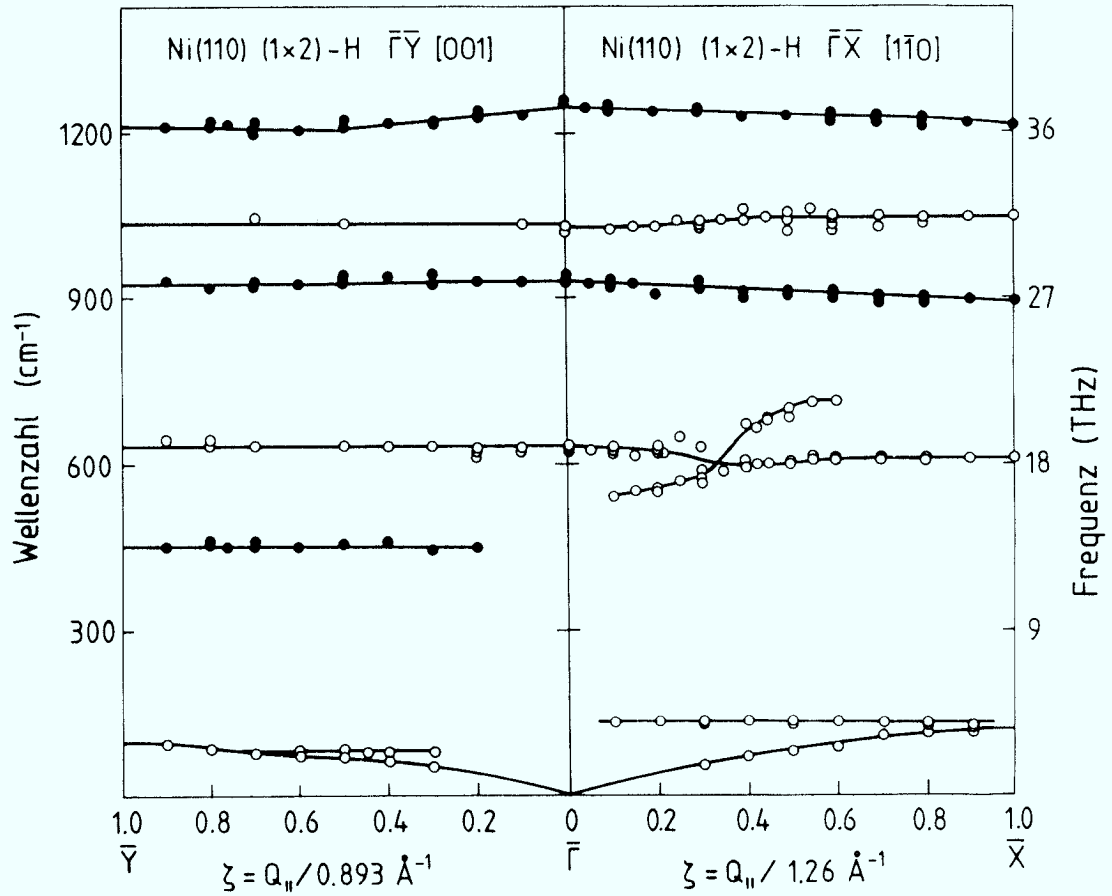


Abb. 5.8: Dispersionskurven der (1×2) -rekonstruierten Oberfläche ($\Theta_{\text{H}} = 1,5 \text{ ML}$) entlang der $\Gamma\bar{X}$ - und der $\Gamma\bar{Y}$ -Richtungen. Offene / geschlossene Kreise wurden für Spezies I/II verwendet.

Spezies	Streu- ebene	Wasserstoffmoden (cm^{-1})	
		(2x1)	(1x2)
I	$[\bar{1}10]$, $\bar{\Gamma}X$	640-560	635-610
		870-910	560-710
		1100	1035-1040
II	$[\bar{1}10]$, $\bar{\Gamma}X$		–
			930-890
			1240-1210
I	$[001]$, $\bar{\Gamma}Y$	640-620	635
		–	–
		1100	1035
II	$[001]$, $\bar{\Gamma}Y$		450
			930
			1240-1210

Tab. 5.1: Wasserstoffmoden der (2x1)-und (1x2)-Phasen

Wasserstoffatome der Spezies II eine C_5 -Symmetrie mit der Spiegelebene entlang $[001]$.

Zusammengefaßt gibt es auf der (1x2)-rekonstruierten Oberfläche zwei verschiedene Adsorptionsplätze der eine mit der C_5 -Symmetrieebene senkrecht zu den Nickelreihen ($[001]$ -Richtung) ist schon auf der unrekonstruierten Fläche besetzt; der andere besitzt eine C_5 -Symmetrieebene parallel zu den Nickelreihen ($[\bar{1}10]$ -Richtung).

Die beobachteten Verluste für Spezies II sind nicht vereinbar mit einem vorgeschlagenen vierfach koordinierten Platz oder einem Brückenplatz [36-39]. Für solch einen C_{2v} -symmetrischen Platz dürfte nur ein dipolaktiver Verlust beobachtbar sein. Außerhalb des Spiegelreflexes sollten dann zwei Verluste, einer entlang $[\bar{1}10]$ - und einer entlang $[001]$ -Richtung beobachtbar sein.

Die einzige sinnvolle Art, die zusätzliche halbe Monolage Wasserstoff auf der rekonstruierten Fläche zu plazieren, ist ein dreifach koordinierter Adsorptionsplatz, der zwei Oberflächenatome einer Ni-Doppelreihe und ein Nickelatom der zweiten Lage umfaßt (Abb.5.7). Dieses Adsorptionsmodell läßt zwei Domänen in der Richtung der Nickelreihen ($[\bar{1}10]$ -Richtung) zu; eine von diesen ist in Abbildung 5.7 dargestellt.

Andere Adsorptionsplätze mit C_5 -Symmetrie entlang $[\bar{1}10]$ -Richtung, die in Abbildung 5.7 durch Ziffern gekennzeichnet sind, können ausgeschlossen werden. Ad-

sorptionsplatz 1 würde im Widerspruch zum experimentellen Resultat [30] eine Bedeckung von zwei Monolagen ergeben, Adsorptionsplatz 2 würde zu einer unvernünftig großen Dichte von Wasserstoffatomen führen. Entsprechend den Auswahlregeln wird der 450 cm^{-1} -Verlust einer Schwingung, die senkrecht zu den Ni-Reihen polarisiert ist, zugeordnet. Die 930- und 1240 cm^{-1} -Schwingungen sind in der C_s -Spiegelebene (parallel zu den Ni-Reihen) polarisiert.

5.4.3 Der Einfluß der Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung

Bis jetzt wurde die Symmetrieanalyse der Wasserstoffmoden im Grenzfall nicht wechselwirkender Wasserstoffatome durchgeführt. Die geringe Dispersion der Wasserstoffmoden (Abb. 5.5 und 5.8) zeigt, wie gut diese Näherung ist, denn eine Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung führt gerade zu einer Dispersion der Moden. Die experimentell beobachtete Dispersion auf der (2×1) -Fläche ist am ausgeprägtesten in $\overline{\Gamma X}$ -Richtung. Die 630 cm^{-1} -Mode zeigt eine abwärts gerichtete Dispersion von ungefähr 70 cm^{-1} von $\overline{\Gamma}$ nach $\overline{X}$, und die 870 cm^{-1} -Mode zeigt eine aufwärts gerichtete Dispersion von mehr als 40 cm^{-1} (Abb. 5.5).

Mit Hilfe von Symmetriebetrachtungen haben wir geschlossen, daß die Moden bei 630 und 1100 cm^{-1} in der C_s -Spiegelebene der (2×1) -Fläche polarisiert sind. Aus der gemessenen Dispersion können wir schließen, welche Mode hauptsächlich senkrecht und welche Mode hauptsächlich parallel zur Oberfläche polarisiert ist. Beide gegensätzliche Zuordnungen sind schon vorgeschlagen worden: Federkonstantenmodelle [41] und das gebräuchliche Argument, die senkrecht polarisierte Mode sei die mit dem stärksten Dipolmoment, ordnen der 630 cm^{-1} -Schwingung die senkrechte Polarisation zu. Auf der anderen Seite zeigen Berechnungen der totalen Energie des Wasserstoffs auf Pt(111) [42] und Ni(110) [45], daß die höherfrequente Schwingung (1100 cm^{-1}) die senkrecht polarisierte Schwingung sein sollte. Im Grenzfall einer Jelliumoberfläche geht die Schwingungsfrequenz der parallelen Schwingung gegen null.

Auf der (2×1) -Oberfläche gibt es zwei Wasserstoffatome in der Einheitszelle, die durch eine Gleitspiegeloperation entlang $[\overline{1}10]$ verbunden sind (Abb. 5.1). Abb. 5.9 zeigt Schwingungsmuster der Wasserstoffatome, die zur $\Gamma_1 - \Gamma_4$ -Darstellung der zweidimensionalen Raumgruppe $p2mg$ gehören. Die Auswahlregeln, die für eine Gleitspiegelebene in Abschnitt 2.3 hergeleitet wurden, besagen, daß die Moden, die gerade gegenüber der Gleitspiegelung sind (linke Seite von Abb.9), am $\overline{\Gamma}_{10}$ -Punkt beobachtbar sind, während die gleitungeraden Moden (rechte Seite von Abb. 5.9)

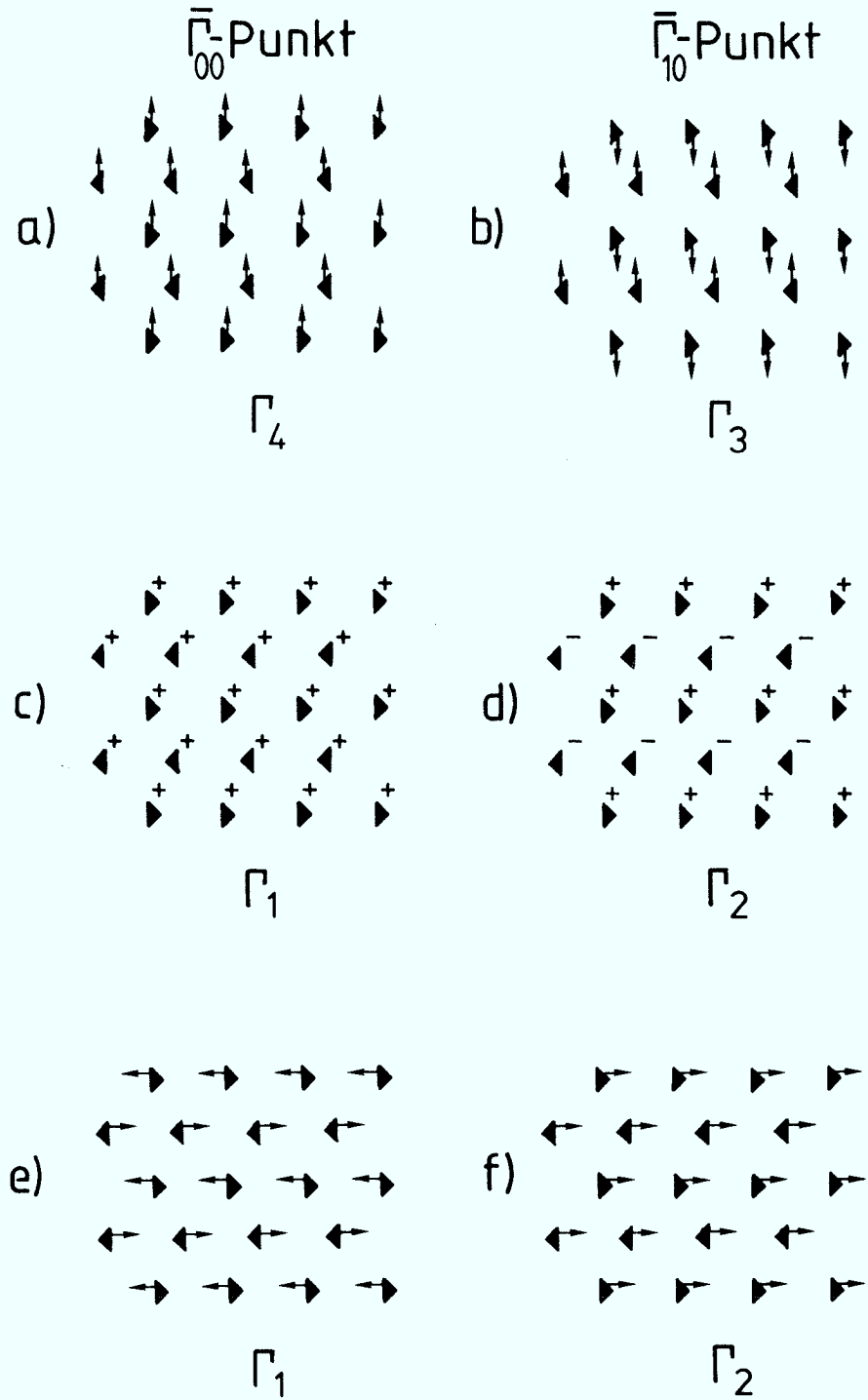


Abb. 5.9: Schwingungsbilder der Wasserstoffatome auf der (2x1)-Fläche, die zu den Darstellungen von $p2mg$ am $\bar{\Gamma}$ -Punkt gehören. Auf der linken Seite die geraden Moden unter Gleitspiegelung, die am $\bar{\Gamma}_{00}$ -Punkt beobachtbar sind; auf der rechten Seite die ungeraden Moden unter Gleitspiegelung, die am $\bar{\Gamma}_{10}$ -Punkt beobachtbar sind.

am $\bar{X}$ -Punkt der reinen Oberfläche, der der $\bar{\Gamma}_{10}$ -Punkt der (2x1)-Überstruktur ist, beobachtet werden.

Betrachtet man eine direkte Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung, so sollte die Energie für eine Schwingung, bei der alle Wasserstoffatome in Phase schwingen, kleiner sein als die Energie der Schwingung, bei der benachbarte Wasserstoffatome außer Phase schwingen. Vergleicht man die Abbildungen 5.9 a und 5.9 b, so sollte die Schwingung, die parallel zu den Nickelreihen polarisiert ist (870 cm^{-1}), eine aufwärtsgerichtete Dispersion von $\bar{\Gamma}_{00}$ nach $\bar{\Gamma}_{10}$ zeigen. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Experiment (Abb. 5.5).

Wir kommen nun zur Zuordnung der Moden, die in der [001] Spiegelebene senkrecht bzw. parallel zur Oberfläche polarisiert sind, zu den beobachteten Verlusten bei 630 und 1100 cm^{-1} . Betrachtet man die senkrecht zur Oberfläche polarisierte Mode (Abb. 5.9 c und d), so bewegen sich die beiden Wasserstoffatome am $\bar{\Gamma}_{00}$ -Punkt in Phase und am $\bar{\Gamma}_{10}$ -Punkt in Gegenphase. Deshalb erwarten wir eine aufwärts gerichtete Dispersion von $\bar{\Gamma}$ nach $\bar{X}$. Im Gegensatz dazu schwingen bei der parallel zur Oberfläche polarisierten Schwingung (Abb. 5.9 e und f) benachbarte Wasserstoffatome am $\bar{\Gamma}_{00}$ -Punkt in Gegenphase und am $\bar{\Gamma}_{10}$ -Punkt in Phase. Somit wird für diese Mode eine abwärtsgerichtete Dispersion von $\bar{\Gamma}$ nach $\bar{X}$ erwartet. Diese Überlegungen erlauben es, der 630 cm^{-1} -Schwingung, die experimentell eine abwärtsgerichtete Dispersion aufweist, eine Polarisation hauptsächlich parallel zur Oberfläche zuzuordnen. Dem dispersionslosen Verlust bei 1100 cm^{-1} wird die hauptsächlich senkrecht zur Oberfläche polarisierte Schwingung zugeordnet. Eine umgekehrte Zuordnung wäre unvereinbar mit den experimentellen Daten.

Die zwei Wasserstoffatome in der Einheitszelle sollten beim Auftreten einer Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung zu einer Aufspaltung und damit zu einer Verdoppelung der Anzahl der Moden führen. Die beiden Schwingungsmoden mit den Wasserstoffatomen in der Einheitszelle in Phase und in Gegenphase sind nun nicht mehr entartet. Experimentell beobachten wir keine Aufspaltung der Moden, die Gründe dafür werden im folgenden diskutiert.

Die Wasserstoff-Eigenmoden der (2x1)-Struktur zerfallen in gerade und ungerade Darstellungen bezüglich der Gleitspiegelung. Eine Gleitspiegelebene führt, wie in Abschnitt 2.3 dargestellt, zu zusätzlichen Auswahlregeln: Bei Elektronenstreuung entlang $[\bar{1}10]$ -Richtung werden die geraden Eigenmoden (bezüglich der Gleitspiegelung) nur in der ersten Brillouin-Zone der (2x1)-Struktur und die ungeraden Eigenmoden nur in der zweiten Brillouin-Zone beobachtet. Die geraden und die ungeraden Moden sind am $\bar{X}'$ -Punkt der (2x1)-Struktur entartet. Deshalb wird entlang $[\bar{1}10]$ -Richtung keine Verdoppelung der Anzahl der Moden beobachtet.

Entlang [001]-Richtung existiert keine Gleitspiegelebene, und die beiden Was-

serstoffmoden, die in dieser Richtung beobachtet werden, sollten in zwei Moden aufspalten. Der Verlust bei 1100 cm^{-1} ist sehr breit und die gemessene Dispersion ist klein, deshalb konnte die Aufspaltung dieses Verlustes nicht gemessen werden. Die Dispersion des Verlustes bei 630 cm^{-1} entlang $\overline{\Gamma X}$ ist recht groß (70 cm^{-1}) und ein zweiter, aber nicht dipolaktiver Verlust sollte im Spiegelreflex in der Nähe von 560 cm^{-1} neben dem dipolaktiven Verlust beobachtbar sein. Die Frequenz sollte 560 cm^{-1} sein wegen der gemessenen Dispersion des Verlustes bei 630 cm^{-1} entlang $\overline{\Gamma X}$ -Richtung und weil der $\overline{X}$ -Punkt der $\overline{\Gamma}_{10}$ -Punkt der (2×1) -Überstruktur ist. Mit den benutzten Streubedingungen konnte aber kein solcher Verlust aufgelöst werden. Manchmal war eine niederenergetische Schulter des Verlustes bei 630 cm^{-1} sichtbar, aber ein getrennter Verlust wurde nicht beobachtet. Kürzlich wurde ein auf der $W(100)$ -H-Fläche beobachteter Verlust einer solchen Schwingung zugeordnet [43]. Diese Zuordnung wurde aber durch „ab-initio“-Rechnungen wieder in Frage gestellt [44].

Für die (1×2) -Fläche ist der Einfluß der Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkungen schwieriger vorherzusagen, da die Elementarzelle drei Wasserstoffatome besitzt, zwei von Spezies I und eine von Spezies II (Abb. 5.7). Die Verluste von Spezies II zeigen noch geringere Dispersion als die von Spezies I (Abb. 5.8). Deshalb sollen nur die Konsequenzen einer Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung zwischen den Atomen der Spezies I berücksichtigt werden, die auch den geringsten gegenseitigen Abstand haben. Alle anderen Arten von Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkungen werden vernachlässigt.

Die beiden Wasserstoffatome sind durch C_{2V} -Operationen verbunden. Eine gruppentheoretische Analyse sagt 6 C_{2V} -Moden für Spezies I voraus: $2A_1$ -, $1A_2$ -, $1B_1$ -, und $2B_2$ -Moden. Zwei jeweils in A_1 und B_2 aufgespaltene Verluste sollten außerhalb des Spiegelreflexes entlang $[001]$ -Richtung beobachtbar sein.

Experimentell beobachten wir keine Aufspaltung, was darauf hindeutet, daß die Wechselwirkung der beiden Wasserstoffatome in der Elementarzelle entlang $[001]$ klein ist. Entlang $[\overline{1}10]$ sollte eine aufgespaltene Mode (B_1, A_2) existieren. Die B_1 -Mode ist die mit der größten Dispersion auf der (1×2) -rekonstruierten Fläche ($570\text{--}710\text{ cm}^{-1}$). Die A_2 -Mode kann aber mit EELS nicht entlang der Hauptsymmetrierichtungen beobachtet werden, da sie ungerade bezüglich beider Spiegelebenen ist.

Bei $\zeta = 0,3$ wurde eine Überkreuzung der Schwingungsmoden bei 630 cm^{-1} und $570\text{--}710\text{ cm}^{-1}$ beobachtet (Abb. 5.8). Diese Überkreuzung der Moden ist möglich, da beide Moden zu Darstellungen verschiedener Symmetrie gehören (A_1 bzw. B_1). Die Zuordnung der Verluste bei 930 und 1240 cm^{-1} zu einer Schwingung senkrecht oder parallel zur Oberfläche kann nicht aus Symmetrieüberlegungen und der

Dispersion hergeleitet werden. Aber in Analogie zu den Ergebnissen auf der (2x1)-Fläche und den „ab-initio“-Rechnungen gehört der höherfrequente Verlust bei 1240 cm^{-1} wahrscheinlich zu einer Schwingung hauptsächlich senkrecht zur Oberfläche und der 930 cm^{-1} Verlust zu einer Schwingung, die parallel zur Oberfläche entlang $[\bar{1}10]$ polarisiert ist.

5.4.4 Isotopen-Experimente

Es wurden ebenfalls Schwingungsspektren nach der Adsorption von Deuterium anstatt von Wasserstoff aufgenommen. Die entsprechende Frequenzverschiebung der Verluste zeigt, daß alle beobachteten Verluste wirklich Wasserstoffschwingungen zuzuordnen sind. Wenn H_2 durch D_2 ersetzt wird, sollten die Frequenzen aller Moden im Grenzfall unendlich großer Substratmasse und für ein Potential eines harmonischen Oszillators um den Faktor $\sqrt{2}$ abgesenkt sein. Die beobachteten H/D-Frequenzverschiebungen ($\nu = \hbar\omega_{\text{H}}/\hbar\omega_{\text{D}}$) sind in Tabelle 5.2 zusammengefaßt.

Struktur	$\hbar\omega\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu = \hbar\omega_{\text{H}}/\hbar\omega_{\text{D}}$
(2x1)	640	1,25
	870	1,35
	1065	1,43
(1x2)	630	1,33
	560	1,39
	1040	1,37
	450	1,35
	930	1,36
	1240	1,40

Tab. 5.2: H/D Frequenzverhältnisse für verschiedene Moden der (2x1)- und (1x2)-Strukturen.

Die Frequenzverschiebungen auf der (1x2)-rekonstruierten Fläche sind etwas kleiner als $\sqrt{2}$. Die größten Abweichungen vom Wert $\sqrt{2}$ treten aber auf der unrekonstruierten (2x1)-Fläche auf. Bei der 640 cm^{-1} Schwingung wurde ein sehr kleines H/D Frequenzverhältnis ($\nu = 1,25$) beobachtet. Auf der anderen Seite hat die 1100 cm^{-1} -Schwingung eine sehr große Isotopenverschiebung ($\nu = 1,43$). Für lokalisierte Adatomschwingungen werden diese Frequenzverschiebungen vom Faktor $\sqrt{2}$ normalerweise durch Abweichungen vom Potential eines harmonischen Oszillators

(Anharmonizität) erklärt. Im Falle der sehr ausgedehnten Wellenfunktionen von Wasserstoff auf Metalloberflächen ist die Interpretation der Isotopenverschiebung nicht so einfach.

Abgesehen von der H/D-Frequenzverschiebung gibt es noch einen auffälligen Unterschied zwischen den Wasserstoff- und den Deuteriumspektren in Abb. 5.10. Die Wasserstoffverluste, insbesondere der Verlust bei 1100 cm^{-1} , haben eine viel größere Breite als die entsprechenden Deuteriumverluste. Die auffällige Breite des 1100 cm^{-1} -Verlustes kann durch ein Quasikontinuum von fast entarteten Wasserstoffzuständen erzeugt werden, das durch die Delokalisierung der Wellenfunktionen der angeregten Zustände entsteht [45].

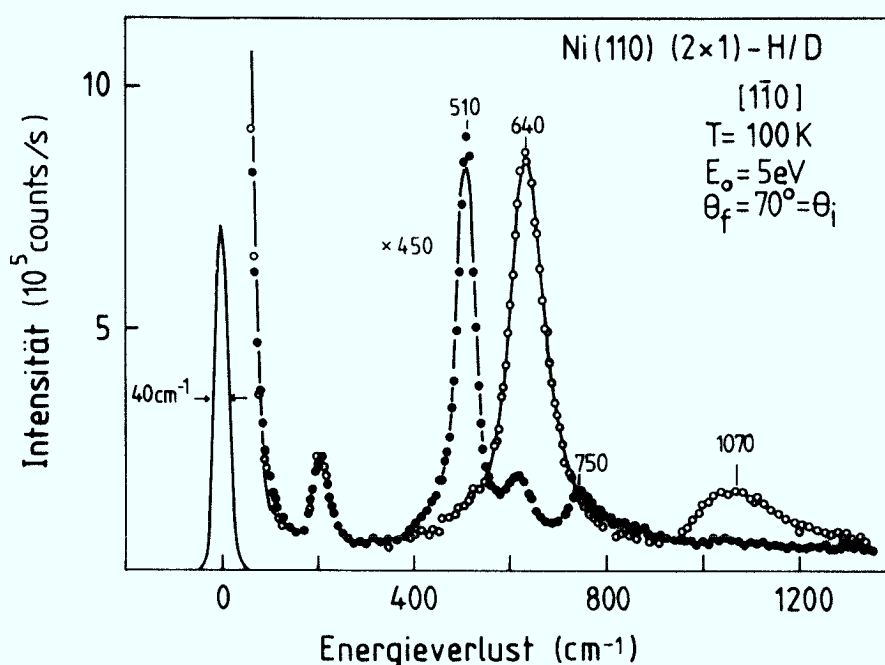


Abb. 5.10: Wasserstoff- und Deuteriumspektren (offene bzw. geschlossene Kreise) für die (2×1) -Struktur. Die 640 und 1070 cm^{-1} H-Verluste sind für Deuterium nach 510 und 750 cm^{-1} verschoben. Der Verlust bei 640 cm^{-1} im Deuteriumspektrum wird durch eine Wasserstoffverunreinigung von weniger als 10% verursacht.

Abb. 5.10 zeigt, daß der 640 cm^{-1} -Verlust viel breiter ($\sim 75\text{ cm}^{-1}$ FWHM) als die elastische Linie ($\sim 40\text{ cm}^{-1}$) ist, während der verschobene Deuteriumverlust schmäler ist. Dies kann für ein anharmonisches Potential mit folgendem Modell erklärt werden: Die Oberflächenschwingungen des Nickels sind ungefähr vier mal langsamer als die Wasserstoffschwingungen bei 630 cm^{-1} (Abschnitt 5.5). Das Wasserstoffatom spürt verschiedene Potentiale bei verschiedenen Auslenkungen der

Nickelatome. Die Wasserstoffschwingung ist nun verbreitert, weil der Wasserstoff adiabatisch ein wechselndes Potential, das durch die Nickelatome gebildet wird, spürt. Diese Verbreiterung ist kleiner für Deuteriumverluste, weil die Deuteriumzustände näher am Boden des Potentialtopfes liegen, der besser durch die harmonische Näherung beschrieben wird.

5.4.5 Berechnung der Wasserstoffwellenfunktionen

J.E. Müller hat Gesamtenergierechnungen eines Wasserstoffatoms auf einem Ni_{14} -Cluster durchgeführt [45]. Es wurde das Potential des Wasserstoffatoms an der Nickeloberfläche berechnet. Das Minimum des Potentials ergibt sich für einen dreifach koordinierten Platz, wie er auch durch die Experimente bestimmt wurde.

Im Falle eines schweren Adsorbates wäre man damit schon am Ziel. In der Nähe des Minimums wird das Potential harmonisch genähert und die Schwingungsfrequenz bestimmt. Im Falle des leichten Wasserstoffatoms kann diese klassische Näherung nicht angewandt werden. Es wurde die Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom im berechneten Potential gelöst. Diese Rechnungen wurden in zwei Dimensionen, in y-z-Ebene durchgeführt. Das Absolutquadrat der Wellenfunktionen (Aufenthaltswahrscheinlichkeit) vom Grundzustand und den ersten beiden angeregten Zuständen ist in Abb. 5.11 dargestellt. Im Grundzustand hat die Wasserstoffwellenfunktion ein Maximum am Minimum des Potentials Abb. 5.11 a, beim ersten angeregten Zustand liegt eine Knotenlinie senkrecht zwischen den beiden Maxima der Aufenthaltswahrscheinlichkeit Abb. 5.11 b. Diese Maxima entsprechen den klassischen Umkehrpunkten der Schwingung. Der erste angeregte Zustand entspricht also einer parallel zur Oberfläche polarisierten Schwingung.

Im zweiten angeregten Zustand Abb. 5.11 c liegt ein Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit knapp unterhalb des Minimums des Potentials. Diese Wellenfunktion ist aber kaum noch durch den klassischen Begriff einer Schwingung zu fassen, da der andere „Umkehrpunkt“ aufgespalten ist (es gibt zwei weitere Maxima der Wellenfunktion). Dem klassischen Bild verhaftet kann man dieser Wellenfunktion vielleicht doch eine „Schwingung“ mit teilweise senkrechter Polarisation zur Oberfläche zuordnen.

Die Energiedifferenzen zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand (670 cm^{-1}) und Grundzustand und zweitem angeregten Zustand (1220 cm^{-1}) entsprechen etwa den beobachteten Verlusten bei 630 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} . In Abb. 5.10 sieht man auch, wie die Delokalisierung der Wellenfunktion mit steigender Anregung zunimmt. Wie Abb. 5.10 d-f zeigt, sind die Wellenfunktionen im Falle des doppelt so schweren Deuteriums stärker lokalisiert.

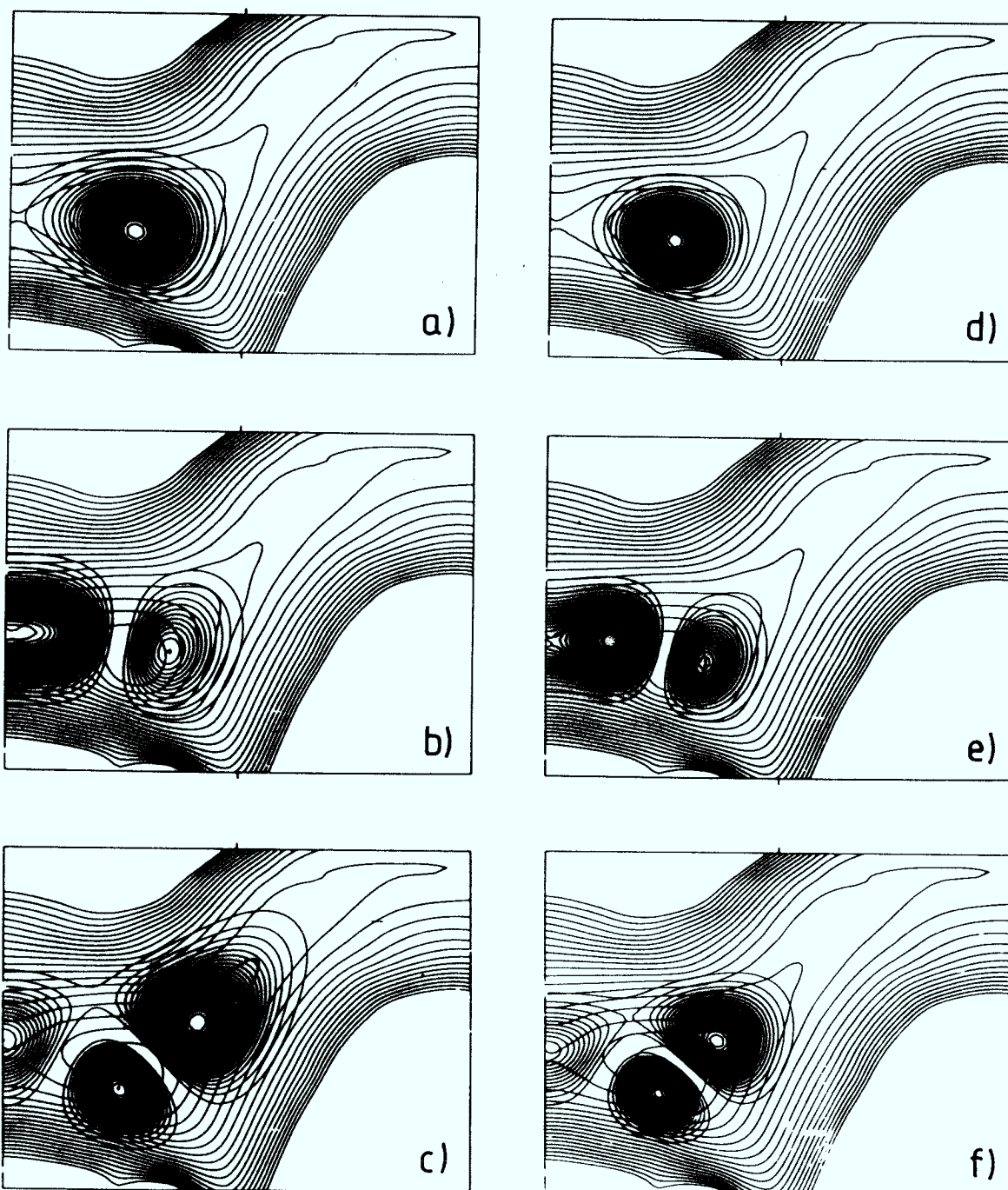


Abb. 5.11: Aufenthaltswahrscheinlichkeiten eines Wasserstoffatoms auf der $\text{Ni}(110)$ -Fläche. Die in a - f gleich aussehenden Linien sind Äquipotentiallinien. Weiterhin sind die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten im Grundzustand (a) und im ersten und zweiten angeregten Zustand (b,c) dargestellt. Die entsprechenden Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für Deuterium sind auf der rechten Seite in d-f dargestellt.

5.5 Wasserstoffinduzierte Frequenzverschiebungen der Nickel-Oberflächenphononen

Bisher wurde die Bindung der Wasserstoffatome auf der Ni(110)-Oberfläche betrachtet. Im folgenden wird dargestellt, wie sich das Substrat-Phononenspektrum mit zunehmender Wasserstoffbedeckung verändert. Insbesondere kann aus dem Weichwerden bestimmter Ni-Schwingungen, das der (1x2)-Rekonstruktion vorausgeht, auf die Änderung von Bindungsstärken geschlossen werden.

Die größten Verschiebungen der Substrat-Oberflächenphononen mit steigender Wasserstoffbedeckung werden am Rand der Brillouin-Zone erwartet, da die Oberflächenphononen dort am stärksten an der Oberfläche lokalisiert sind. Abb. 5.12 zeigt Beispielspektren am $\bar{Y}$ -Punkt der zweidimensionalen Brillouin-Zone für verschiedene Wasserstoffbedeckungen. Für diese Spektren wurde der Streuquerschnitt so gewählt, daß praktisch nur das Rayleighphonon zum Streuquerschnitt beiträgt. Die Frequenz der Oberflächenschwingung wurde aus dem Spektrum durch Minimierung der Abweichungsquadrate einer Summe von Gaußfunktionen bestimmt.

In Abb. 5.13 a ist das Weichwerden der S_1 -Mode [46, 47] (Rayleighwelle) am $\bar{Y}$ -Punkt für Wasserstoffbedeckungen bis zu einer Monolage dargestellt. Auch für das S_3 -Phonon am $\bar{Y}$ -Punkt wird eine merkliche Abnahme der Frequenz mit zunehmender Bedeckung beobachtet (Abb. 5.13 b). Im Gegensatz dazu bleibt die Frequenz des S_1 -Phonons am $\bar{X}$ -Punkt konstant bis zur Bedeckung von einer Monolage (Abb. 5.14) und nimmt erst oberhalb einer Bedeckung von einer Monolage auf der rekonstruierten Fläche ab.

Dieses merkliche Weichwerden der Nickel-Oberflächenmoden am $\bar{Y}$ -Punkt für Bedeckungen kleiner als eine Monolage ist unerwartet. Der einfache Massenbeladungseffekt senkt die Nickelfrequenzen um weniger als 1% ab [48]. Rayleighs Theorem [2] besagt, daß zusätzliche Ni-H-Ni-Wechselwirkungen die Substratfrequenzen erhöhen und nicht erniedrigen sollten. Deshalb wird die Absenkung der Nickelfrequenzen auf eine wasserstoffinduzierte Modifizierung der Ladungsverteilung zwischen den Nickelatomen zurückgeführt.

Die fcc (110) Fläche bietet die einzigartige Möglichkeit, solche Veränderungen der Bindung an der Oberfläche zu verfolgen. Die relativ niedrige Symmetrie, das reiche Phononenspektrum [46] und die Tatsache, daß die Phononen an den Hochsymmetriepunkten der zweidimensionalen Brillouin-Zone streng parallel oder senkrecht zur Oberfläche polarisiert sind [47], erlauben es, die Änderungen der Bindungsstärke entlang bestimmter Richtungen zu bestimmen.

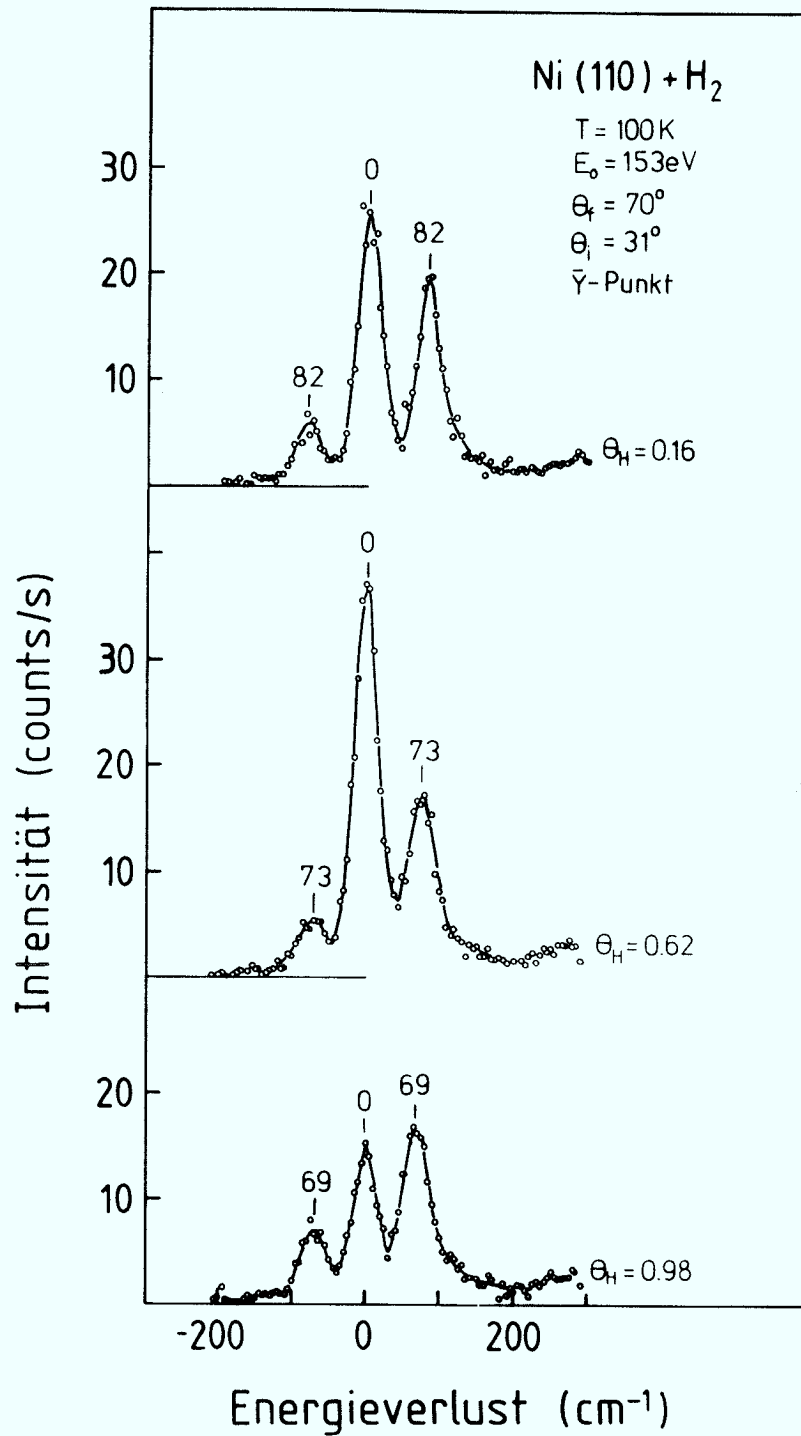


Abb. 5.12: Spektren des S_1 -Phonons (Rayleighwelle) am $\bar{Y}$ -Punkt der zweidimensionalen Brillouin-Zone zeigen das Weichwerden dieser Mode mit steigender Wasserstoffbedeckung.

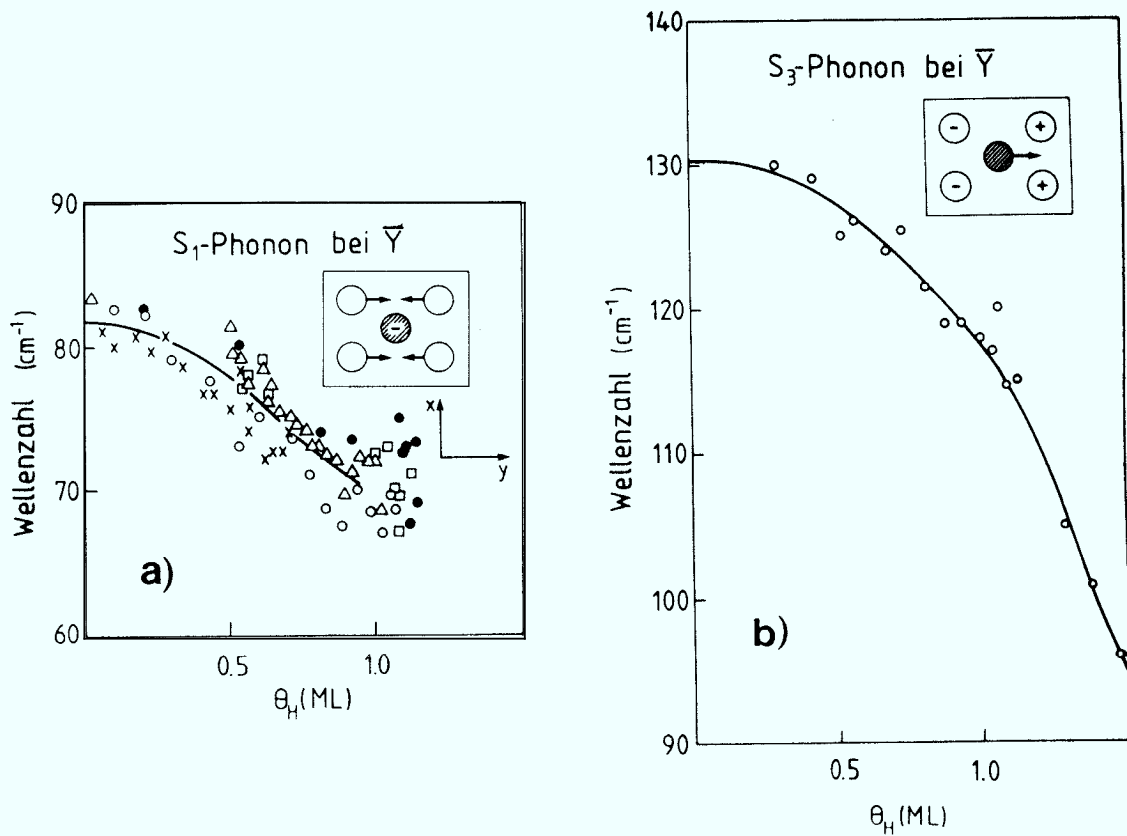


Abb. 5.13: Die Frequenzverschiebungen der S_1 und der S_3 -Oberflächenphononen am $\bar{\Gamma}$ -Punkt als Funktion der Wasserstoffbedeckung deuten auf die Neigung der Oberfläche zur Rekonstruktion.

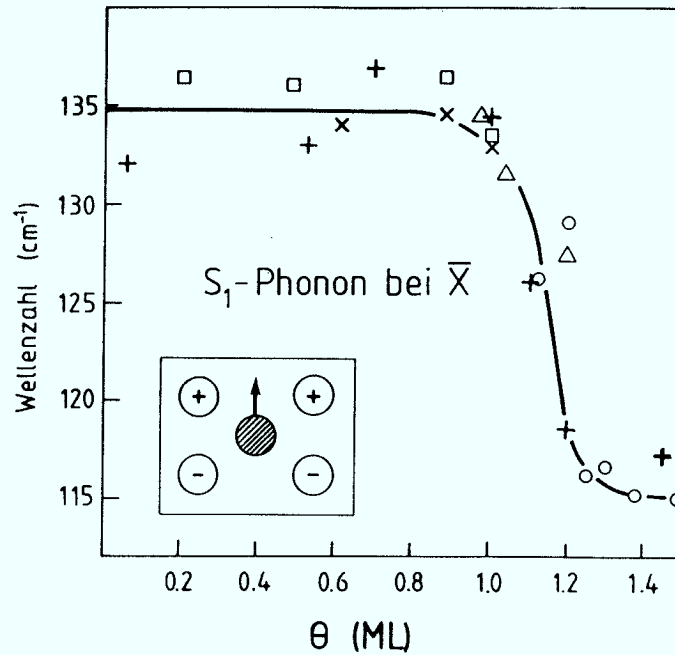


Abb. 5.14: Die Frequenz des S_1 -Phonons am $\bar{X}$ -Punkt bleibt unverändert bis zu einer Bedeckung von einer Monolage.

Wie die Bewegungsbilder der Phononen [47] in Abb. 5.13 und 5.14 zeigen, werden die Phononen am $\bar{Y}$ -Punkt nur von Kraftkonstanten in y-Richtung beeinflusst, in x-Richtung sind alle Atome in Phase. Umgekehrt wird das S_1 -Phonon am $\bar{X}$ -Punkt nur von Kraftkonstanten in x-Richtung beeinflusst, in y-Richtung sind alle Atome in Phase.

Die konstante Frequenz des S_1 -Phonons am $\bar{X}$ -Punkt zusammen mit der Abnahme der Frequenz der Moden am $\bar{Y}$ -Punkt unterhalb von einer Monolage zeigt, daß die Wasserstoffadsorption schon auf der unrekonstruierten Fläche zu einer Ladungsumverteilung führt, die die Kraftkonstanten in $\bar{Y}$ -Richtung (der Richtung der späteren (1x2)-Rekonstruktion) beeinflusst, jedoch die Substratwechselwirkungen in x-Richtung unverändert läßt. Also schon vor dem Einsetzen der Rekonstruktion deutet die Änderung der Kraftkonstanten in y-Richtung auf eine Neigung der Oberfläche, die Struktur in dieser Richtung zu verändern.

Diese allgemeinen Aussagen können im Rahmen eines gitterdynamischen Modells noch konkretisiert werden. Es soll ein Modell benutzt werden, das aufgestellt wurde, um die reine Oberfläche zu beschreiben. Dieses Modell beruht auf nächste-Nachbar-Wechselwirkungen: an der Oberfläche werden auch zweitnächste Nachbarn berücksichtigt [47]. Der Effekt der Wasserstoffadsorption wird durch Änderungen der Ni-Ni-Kraftkonstanten nachgeahmt. Das gitterdynamische Modell ist im Detail

in Referenz [47] beschrieben. Wie dort dargestellt wird, führen die (110)-Fläche und das spezielle gitterdynamische Modell dazu, daß ein bestimmtes Phonon immer nur von einem gitterdynamischen Parameter beeinflusst wird. Dies führt zu einer eindeutigen Zuordnung von Veränderungen der Phononenfrequenzen zu Änderungen der gitterdynamischen Parameter.

Das Bewegungsmuster des S_1 -Phonons am $\bar{Y}$ -Punkt ist in Abb. 5.13 a dargestellt. Die Nickelatome der ersten Lage sind parallel zur y-Achse polarisiert. Wie in Referenz [47] gezeigt, wird diese Mode hauptsächlich von der zweiten Ableitung des Paarpotentials (Kraftkonstante) zwischen den übernächsten Nachbarn in [001]-Richtung beeinflusst. Die gitterdynamischen Rechnungen zeigen, daß die Frequenz des S_1 -Phonons sich abwärts verschiebt, wenn dieser Parameter große negative Werte annimmt. Eine negative Kraftkonstante ist Ausdruck einer Instabilität, die Energie wird kleiner mit größerer Auslenkung. Das Gesamtpotential Φ (Summe aller Paarpotentiale) bleibt natürlich stabil, aber ein Teil zeigt eine zunehmende Instabilität in $\bar{Y}$ -Richtung mit steigender Wasserstoffbedeckung, was auf eine Neigung der Oberfläche zur Rekonstruktion hindeutet.

Die Bewegung des S_3 -Phonons am $\bar{Y}$ -Punkt ist senkrecht zur Oberfläche polarisiert (Abb. 5.13 b). Das S_3 -Phonon am $\bar{Y}$ -Punkt wird von der ersten Ableitung des Paarpotentials zwischen den übernächsten Nachbarn in [001]-Richtung beeinflusst. Die erste Ableitung des Paarpotentials ϕ und die Oberflächenspannung τ entlang y-Richtung sind verknüpft durch $\tau = \phi' \sqrt{2}/a_0$, wobei a_0 die Gitterkonstante ist. Auf der reinen Fläche hat diese Mode eine höhere Frequenz als vom gitterdynamischen Modell erwartet. Die höhere Frequenz auf der reinen Oberfläche wurde auf eine tensile Spannung zwischen den übernächsten Nachbarn in [001]-Richtung zurückgeführt, die durch eine erhöhte Ladungsdichte in den Tälern zwischen den dichtgepackten Reihen verursacht wird. Diesem Modell zufolge kann das Absinken der Frequenz mit zunehmender Wasserstoffbedeckung auf eine Verminderung der Ladungsdichte in den Tälern zurückgeführt werden, die einen Abbau der tensilen Spannung bewirkt. Die Ladung fließt aus den Tälern in die Bindung zwischen den Wasserstoffatomen und der Oberfläche.

Das S_1 -Phonon am $\bar{X}$ -Punkt, das durch die Oberflächenspannung in $[\bar{1}10]$ -Richtung beeinflusst wird [47], bleibt konstant. Es gibt also keine Anzeichen für eine Änderung der Kraftkonstanten in $[\bar{1}10]$ -Richtung.

Bis jetzt haben wir die Verschiebungen der Substrat-Oberflächenmoden an der Zonengrenze für Bedeckungen kleiner als eine Monolage betrachtet. Nun sollen die Dispersionskurven für die (2x1)- und die (1x2)-rekonstruierte Oberfläche vorgestellt werden. Wie in Abb. 5.5 gezeigt, wurden auf der (2x1)-H Fläche Phononen entlang $\bar{Y}\bar{Y}$ -Richtung und bei $\zeta = 0,5$ entlang $\bar{F}\bar{X}$ -Richtung gemessen. Es wurden dieselben

Moden wie auf der reinen Fläche gemessen, allerdings, wie eben diskutiert, entlang $\overline{\Gamma Y}$ um $\sim 10\%$ abgesenkt. Für die (2x1)-H-Fläche ist dies ein erwartetes Ergebnis, da die Nickelatome sich noch auf denselben Positionen wie auf der reinen Fläche befinden.

Oberhalb von einer Monolage Bedeckung besteht die Oberfläche aus rekonstruierten Inseln und unrekonstruierten Teilen (vgl. Kap. 5.3). Das S_1 -Phonon (am $\overline{Y}$ -Punkt) der unrekonstruierten Fläche bleibt auch oberhalb einer Bedeckung von einer Monolage bei einer Frequenz von $\sim 70 \text{ cm}^{-1}$ (Abb. 5.12 a). Die Streuung in den Daten wird größer wegen der abnehmenden Phononintensität und der steigenden Intensität des (0,3/2)-Strahls der rekonstruierten Fläche. Das S_1 -Phonon der (1x2)-rekonstruierten Fläche wurde (bei anderen Streubedingungen) bei 92 cm^{-1} beobachtet. Das S_3 -Phonon am $\overline{Y}$ -Punkt und das S_1 -Phonon am $\overline{X}$ -Punkt konnten zwischen 1 und 1,5 Monolagen mit denselben Streubedingungen wie auf der unrekonstruierten Fläche verfolgt werden. Experimentell wird eine Frequenzverschiebung und eine Verbreiterung der Verluste beobachtet. Im Übergangsbereich zwischen (2x1)- und (1x2)-rekonstruierter Fläche konnten aber keine getrennten Verluste, die den Oberflächenphononen auf (2x1)- bzw (1x2)-Oberflächenstücken zuzuordnen sind, beobachtet werden.

Der qualitative Verlauf der Dispersionskurven auf der (1x2)-rekonstruierten Oberfläche (Abb. 5.15) kann durch eine Zurückfaltung der Brillouin-Zone der rekonstruierten Fläche erklärt werden. Die Abszisse von Abb. 5.15 bezieht sich auf die Brillouin-Zone der reinen Fläche, der $\overline{Y'}$ -Punkt der rekonstruierten Fläche liegt bei $\zeta = 0,5$. Dort zeigt der Verlauf der Dispersion des Rayleigh-Phonons eine Anomalie, die auf eine Hybridisierung des Rayleighphonons am Zonenrand der rekonstruierten Fläche hindeutet. Obwohl die beiden Zweige des Rayleighphonons bei $\overline{Y'}$ nicht aufgelöst wurden, zeigt der Sattelpunkt an der Zonengrenze, daß eine Hybridisierung der Rayleighwelle mit dem rückgefalteten Ast vorliegt. Eine ähnliche adsorbat-induzierte Hybridisierung des Rayleighphonons wurde bisher nur beim Pt(111)-O-System mit He-Streuung beobachtet [49]. In Kapitel 7 wird als ein weiteres Beispiel, die Hybridisierung des Rayleighphonons auf der sauerstoffrekonstruierten Ni(110)-Oberfläche vorgestellt.

Weiterhin wurde entlang $\overline{\Gamma Y}$ eine Resonanz zwischen 80 und 90 cm^{-1} gemessen, die auf eine Rückfaltung des S_3 -Phonons der reinen Fläche [47] zurückgeführt werden kann. Auf der rekonstruierten Fläche wird damit eine um 40 cm^{-1} niedrigere Frequenz als auf der reinen Oberfläche beobachtet.

Entlang $\overline{\Gamma X}$ -Richtung hat das Rayleighphonon eine nur geringfügig niedrigere Frequenz als auf der reinen Oberfläche. Da die Oberfläche durch die Rekonstruktion in x-Richtung nicht verändert wird, sollten die Veränderungen der Phononfrequenzen

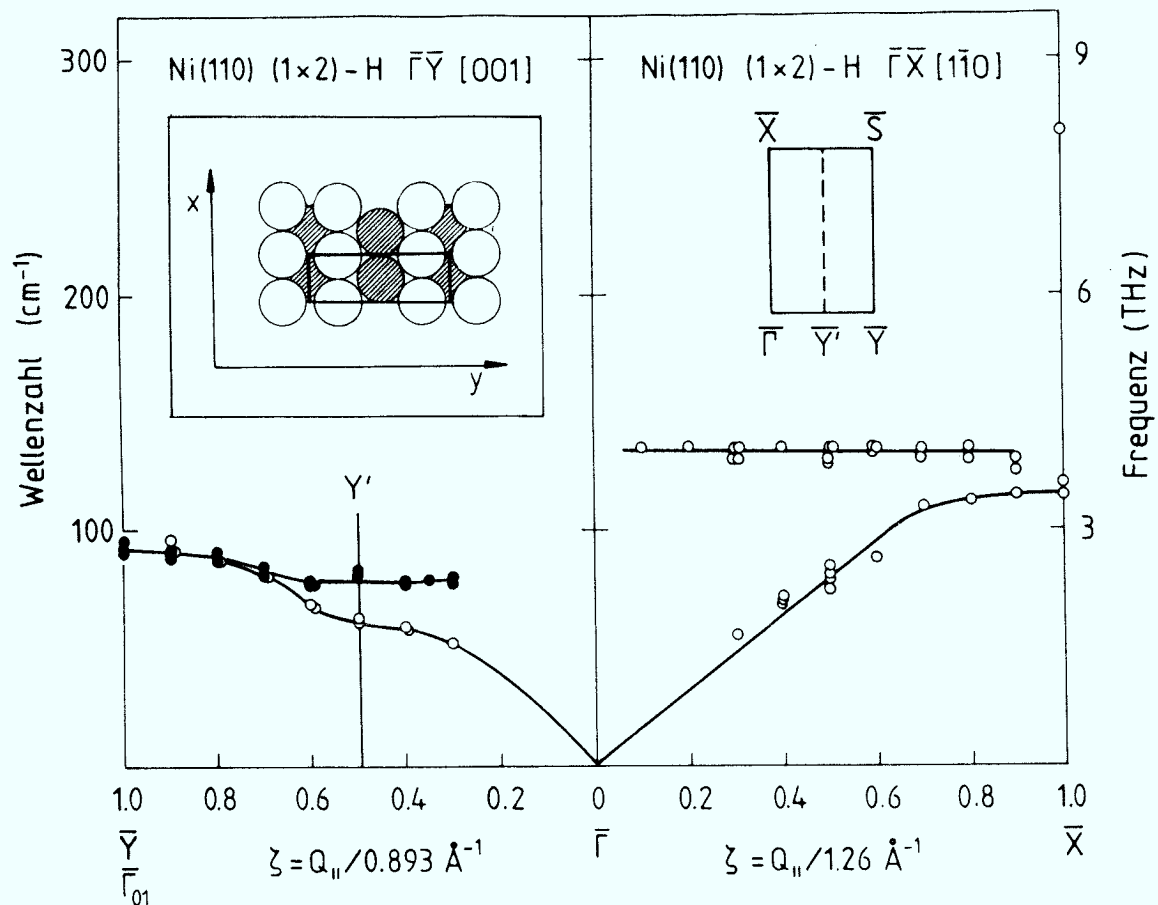


Abb. 5.15: Dispersion der Oberflächenphononen des Substrates der (1×2) -rekonstruierten Phase. Entlang $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ gibt es Anzeichen für eine Hybridisierung der Rayleighwelle.

in dieser Richtung auch kleiner sein als in $\overline{\Gamma Y}$ -Richtung. Die Oberflächenresonanz, die auf der reinen Fläche am $\overline{X}$ -Punkt einen Wert von 130 cm^{-1} hat, liegt auf der rekonstruierten Fläche bei derselben Frequenz. Durch die Rekonstruktion wird die $\overline{YS}$ -Richtung des reziproken Raums auf die $\overline{\Gamma X}$ -Richtung gefaltet. Da die Mode bei 130 cm^{-1} auf der unrekonstruierten Fläche entlang der gesamten $\overline{YS}$ -Richtung dispersionslos verläuft, bewirkt eine Rückfaltung eine dispersionslose Resonanz auf der rekonstruierten Fläche bei 130 cm^{-1} .

5.6 Abschließende Bemerkungen

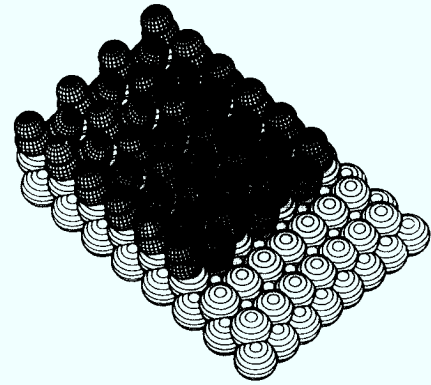
In diesem Kapitel wurde eine detaillierte Studie der Wasserstoffschwingungen auf Ni(110) und eine Analyse der Oberflächenphononen des Substrats durchgeführt. Die Daten legen die Bindungsplätze des Wasserstoffs auf der rekonstruierten Fläche fest. Bei der Bestimmung dieser Adsorptionsplätze durch eine Symmetrieanalyse wurde weder auf andere Experimente noch auf theoretische Berechnungen zurückgegriffen.

Die Wasserstoffatome erlangen eine maximale Bindungsenergie durch Ausbildung von drei Bindungen. Die Bindung der Wasserstoffatome zum Substrat wird von zwei konkurrierenden treibenden Kräften bestimmt: Einmal die Tendenz, möglichst viele Bindungen zum Substrat aufzubauen, zum anderen durch das Bestreben, möglichst kurze Bindungsabstände zu verwirklichen. Auf der Ni(111)-Fläche (dreifach koordinierter Platz [50, 51]), der Ni(100)-Fläche (vierfach koordinierter Platz [52, 51]) und auf der unrekonstruierten Fläche (Kap. 5.4.1) bestimmt die Tendenz, möglichst viele Bindungen zu bilden, den Adsorptionsplatz. Die zweite Spezies auf der rekonstruierten Fläche sollte diesem Trend entsprechend auch vierfach koordinierte Plätze besetzen. Tatsächlich werden aber nur drei Bindungen ausgebildet (Kap. 5.4.2), da so lange Bindungsabstände mit kleiner Bindungsenergie vermieden werden.

Für die Symmetrieanalyse wurde hauptsächlich die Anzahl der Schwingungsmoden, die in den verschiedenen Richtungen sichtbar sind, betrachtet. Weitere wertvolle Information ist aber auch in den Frequenzen und in der gemessenen Dispersion der Moden enthalten. Die ausgedehnten Wasserstoff-Wellenfunktionen lassen die Anwendung von gitterdynamischen Modellen zur Beschreibung der Wasserstoffschwingungen fragwürdig erscheinen [42]. Somit bieten nur weitere „ab-initio“-Rechnungen die Chance, mehr Information, insbesondere über die Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung und die Kettenbildung der Wasserstoffatome auf der unrekonstruierten Oberfläche zu erhalten, die mit dem Experiment verglichen werden können.

Ein modifiziertes nächste-Nachbar-Zentralkraft-Modell ist demgegenüber ausreichend, um das beobachtete Weichwerden der Substratmoden zu beschreiben und

Einsicht in die treibenden Kräfte der Rekonstruktion zu gewinnen: Wasserstoffadsorption ändert die Substratbindungen in der Richtung, in der bei hoher Bedeckung die Rekonstruktion erfolgt, nicht aber die Bindungen senkrecht dazu.



Kapitel 6

Die dicht gepackte (2x1)-CO-Struktur auf Ni(110)

6.1 Einführung

Die (2x1)-CO-Struktur ist, soweit bekannt, die am dichtesten gepackte CO-Schicht auf einer Metallfläche. Dieses System ist daher ideal zum Studium von Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen. Es konnten sowohl die Dipol-Dipol-Kopplung, die Einfluß auf die CO-Streckschwingung hat, als auch direkte Wechselwirkungen aufgrund des gegenseitigen Überlapps der Molekülorbitale beobachtet werden. Auch das Aufspalten der CO-Streckschwingung in in-Phase- und Gegenphase-Schwingungen der beiden Moleküle in der Einheitszelle (Davydov-Aufspaltung) [53] konnte nachgewiesen werden.

Weiterhin ist eine Veränderung des lokalen Adsorptionsplatzes auf der dichtgepackten Struktur gegenüber dem Platz bei geringen Bedeckungen interessant. Inwieweit wird der Adsorptionsplatz, wie teilweise bei inkommensurablen physisorbierten Überstrukturen, mehr von den Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen bestimmt [54], und inwieweit, wie bei anderen chemisorbierten Systemen, fast ausschließlich vom Substrat?

Die wohlgeordnete (2x1)-Überstruktur [55] entsteht bei der Chemisorption von einer Monolage CO auf Ni(110) (Sättigungsbedeckung) bei Temperaturen unterhalb von 200 K. Durch die Existenz einer Gleitspiegelebene entlang $[\bar{1}10]$ -Richtung entstehen charakteristische Auslöschungen im LEED-Bild [56]. Die zusätzliche Spiegelebene entlang $[001]$ -Richtung [57, 58] legt die Raumgruppe fest: $p2mg$. Die $p2mg$ Raumgruppe schränkt die Vielfalt der möglichen Adsorptionsplätze stark ein und führt direkt zu einem Adsorptionsmodell im Realraum, wie es in Abb. 6.1 dargestellt ist. Die CO-Moleküle sind, wie schon beim Wasserstoff (Kap. 5),

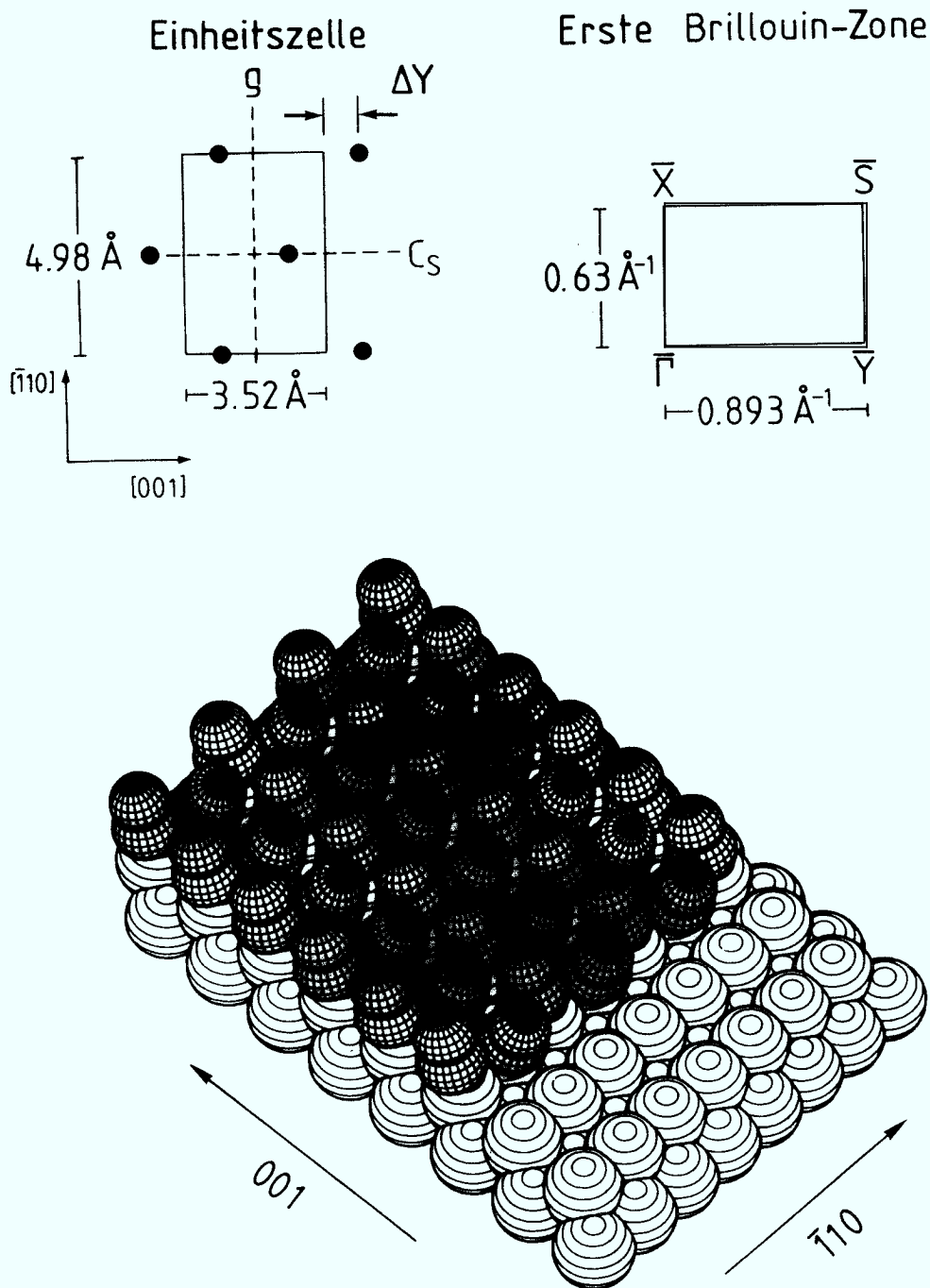


Abb. 6.1: Strukturinformation für das System Ni(110)/CO(2x1) p2mg. Obere linke Seite: Größe der Einheitszelle, die Zentren der CO-Moleküle sind als Kreise dargestellt. Die C_s -Spiegelebene und die Gleitspiegelebene sind als gestrichelte Linien dargestellt. Obere rechte Seite: Erste Brillouin-Zone der Überstruktur. Untere Hälfte: Dreidimensionales Strukturbild aus Ref. [58].

in Zick-Zack-Ketten entlang der $[\bar{1}10]$ -Reihen von Nickelatomen adsorbiert, wobei die CO-Moleküle jeweils in $[001]$ - bzw. $[00\bar{1}]$ -Richtung verschoben sind. Der Neigungswinkel der CO-Molekülachse gegenüber der Oberflächennormalen wurde durch ESDIAD (Messung der Winkelverteilung von durch Elektronenstoß desorbierten Ionen) [57, 59] und durch Photoelektronenbeugung (XPD) [60] zu $\sim 20^\circ$ bestimmt.

Die Lage der CO-Moleküle in bezug auf das Substrat, also der lokale Bindungsplatz (endständiger- oder Brückenplatz), kann nicht aus der bekannten Raumgruppe gefolgert werden. Dazu sind zusätzliche Untersuchungen, wie eine komplette dynamische LEED-Analyse [61] oder schwingungsspektroskopische Untersuchungen nötig. Bisherige EELS-Untersuchungen [62-66] waren unvollständig, da nur die CO-Streckschwingung und die CO-Metallschwingung beobachtet wurden. Hier wird eine vollständige Analyse der CO-Moden, die die CO-Rotationsschwingungen und die gehinderten Translationsschwingungen einschließen, vorgestellt. Mit Hilfe von Symmetrieüberlegungen und Vergleich der gemessenen Frequenzen mit Clusterrechnungen kann der lokale Adsorptionsplatz bestimmt werden.

Die Möglichkeit, die Dispersion aller CO-Moden über die gesamte Brillouin-Zone zu messen, ermöglicht es, die Art der Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen in dieser dichtgepackten Überstruktur quantitativ zu studieren.

6.2 Zuordnung der Moden und CO-Adsorptionsplatz

Zwei Spektren der (2×1) -CO-Struktur, aufgenommen im Spiegelreflex, wurden schon in Kap. 4 (Abb. 4.2, Seite 24) vorgestellt. Die intensivsten Verluste wurden bei 1984, 421 und 114 cm^{-1} gemessen. Aus dem Vergleich mit der Gasphasenfrequenz (2143 cm^{-1}) wird die 1984 cm^{-1} Schwingung der CO-Streckschwingung zugeordnet. Dem Verlust bei 421 cm^{-1} kann durch Vergleich mit Nickelcarbonylfrequenzen [67] die CO-Metallschwingung zugeordnet werden und, wie im Verlauf dieses Abschnittes noch gezeigt wird, ist dem Verlust bei 114 cm^{-1} die gehinderte Translationsschwingung zuzuordnen.

Die schwächeren Verluste in Abb. 4.2 können wie folgt zugeordnet werden: Der Verlust bei 1570 cm^{-1} wird der Adsorption an Defekten zugeschrieben [62]. Tatsächlich wurde eine solche außerordentlich kleine CO-Streckschwingung auf gestuften Ni(111)-Flächen gemessen und der Besetzung von Plätzen mit hoher Koordination in der Nähe von Stufen zugeschrieben [69]. Die Verluste bei ~ 530 , ~ 750 und $\sim 810 \text{ cm}^{-1}$ werden einer Kombinationsschwingung bzw. Obertönen zugeordnet.

Der schwache Verlust in der Nähe von 240 cm^{-1} , dessen Intensität mit der Zeit steigt, wird der Adsorption von kleinen Mengen von Wasser aus dem Begasungs-

system und vom Wandaustausch zugeschrieben [70]. Die CO-Streckschwingung bei 1984 cm^{-1} war empfindlich auf kleine Verunreinigungen von Schwefel auf der Oberfläche, durch die die Frequenz bis auf 1950 cm^{-1} abgesenkt wurde.

Bisherige EELS-Untersuchungen haben versucht, zwischen einem endständigen und einem Brückenplatz aufgrund der berühmten Frequenzregel für die CO-Streckschwingung ($\omega_{\text{Brücke}} < 2000\text{ cm}^{-1} < \omega_{\text{Endst.}}$) [2] zu unterscheiden. Dies ist aber nicht möglich, da die beobachtete Frequenz von 1984 cm^{-1} zu nahe an dem kritischen Wert von 2000 cm^{-1} liegt und das CO-Molekül von dem idealen endständigen oder Brückenplatz verschoben ist. Hier soll deshalb versucht werden, durch die Messung von möglichst vielen CO-Schwingungen und dem Vergleich mit Clusterrechnungen und Symmetriebetrachtungen auf den lokalen Adsorptionsplatz zu schließen.

Um nicht nur die totalsymmetrischen Schwingungen (gerade bezüglich aller Symmetrioperationen) messen zu können, wurde wieder systematisch entlang der Hochsymmetrierichtungen $\overline{\Gamma X}$ und $\overline{\Gamma Y}$ bei verschiedensten Streubedingungen und Einfallsenergien nach weiteren Verlusten gesucht. Die Dispersionskurven sind in Abb. 6.2 dargestellt. Ein Beispiel für ein Spektrum, das außerhalb des Spiegelreflexes mit der Streuebene entlang $[001]$ aufgenommen wurde, ist in Abb. 6.3 dargestellt. Dort wurden zwei CO-Streckschwingungen beobachtet, obwohl das Spektrum im Spiegelreflex (Abb. 4.2) die Existenz nur einer CO-Spezies zeigt. Diese Davydov-Aufspaltung [53] wird durch CO-CO-Wechselwirkungen bewirkt, die in der Diskussion in diesem Abschnitt vernachlässigt werden, auf die aber in Abschnitt 6.3 noch genauer eingegangen wird.

Die dipolaktive Schwingung bei 422 cm^{-1} am $\overline{\Gamma}$ -Punkt zeigt abwärts gerichtete Dispersion bis 405 cm^{-1} am Zonenrand (Abb. 6.2). Die Mode bei $\sim 385\text{ cm}^{-1}$ wurde nur außerhalb des Spiegelreflexes beobachtet. Auf den ersten Blick führt dies zur Schlußfolgerung, daß dies keine dipolaktive Mode ist. Wird jedoch die Intensität der 422 cm^{-1} - und 385 cm^{-1} -Verluste gegen den Winkel weg vom Spiegelreflex aufgetragen, sieht man, daß die Intensität beider Verluste zum Spiegelreflex hin stark zunimmt (Abb. 6.4). Deshalb sind beide Verluste dipolaktiv. Im Spiegelreflex ist jedoch der Verlust bei 385 cm^{-1} versteckt durch die große Intensität des Verlustes bei 422 cm^{-1} .

Bei 113 cm^{-1} wurde ein weiterer Verlust beobachtet, der innerhalb des projizierten Nickelvolumenbandes liegt. Es entsteht deshalb die Frage, ob dieser Verlust ein CO-Verlust ist oder eine Nickeloberflächenresonanz, vergleichbar mit der, die auf der reinen Fläche bei 195 cm^{-1} gefunden wurde [47]. Um diese Frage zu klären, wurden Experimente mit dem Isotop $\text{C}^{13}\text{O}^{18}$ durchgeführt. Im Fall einer (harmonischen) Nickelschwingung würde durch den Massenbeladungseffekt ($m_{\text{Ni}} \rightarrow m_{\text{Ni}} + m_{\text{CO}}$)

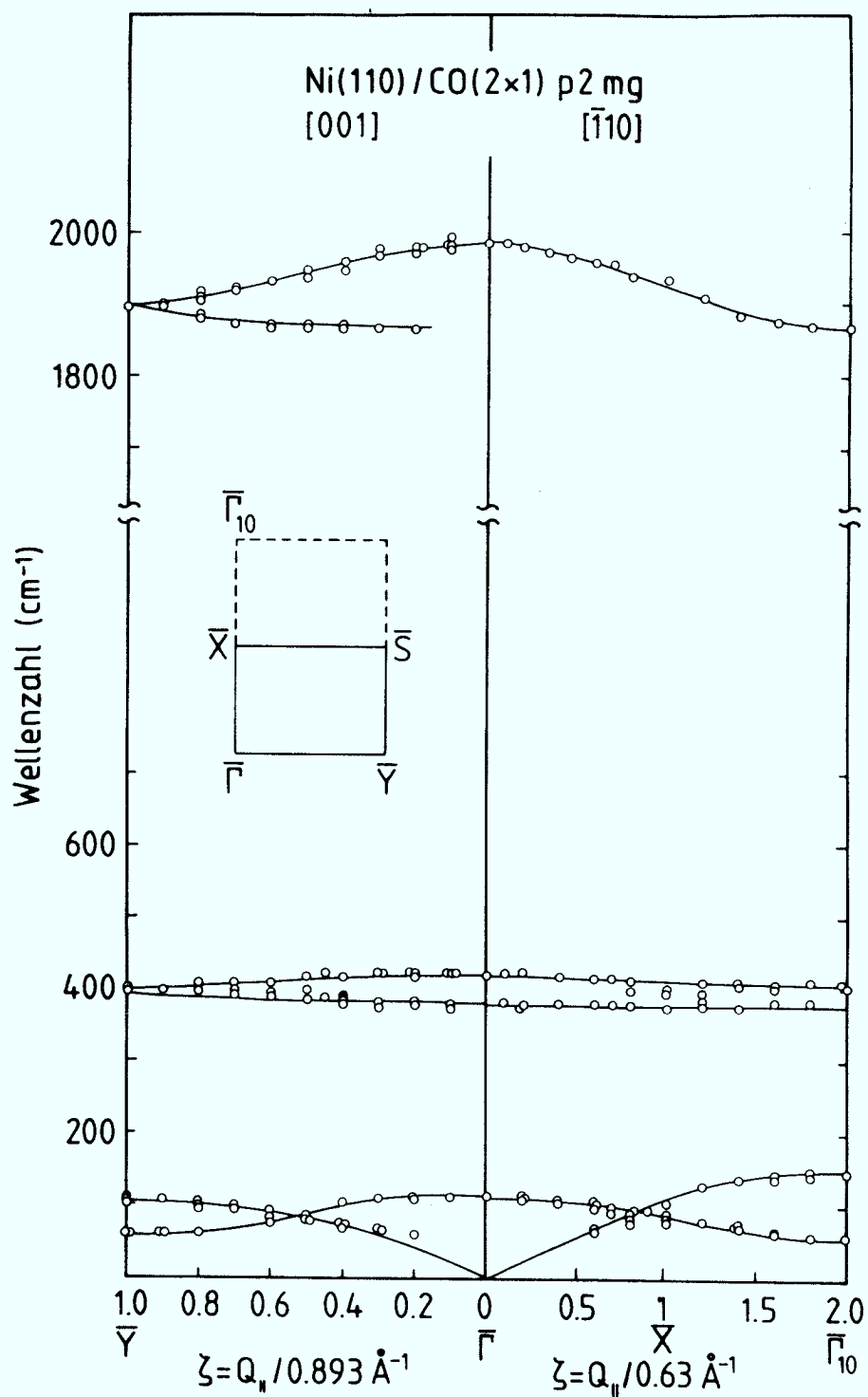


Abb. 6.2: Dispersionskurve der $\text{Ni}(110)/\text{CO}(2 \times 1)$ -Struktur. In $\overline{\Gamma}\overline{X}$ -Richtung ist die erste und zweite Brillouin-Zone der Überstruktur dargestellt. Entlang dieser Richtung werden die geraden Moden bezüglich der Gleitspiegelung nur in der ersten und die ungeraden nur in der zweiten Brillouin-Zone beobachtet.

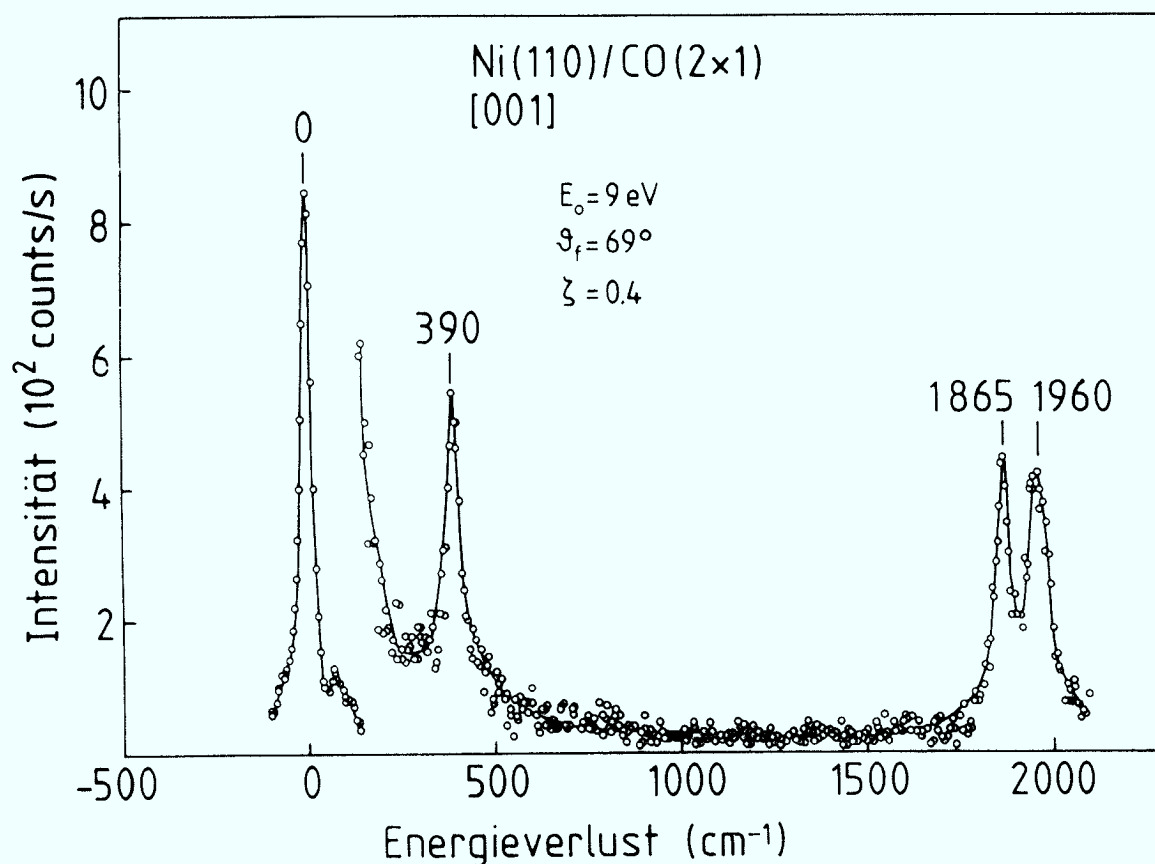


Abb. 6.3: Beispielspektrum außerhalb des Spiegelreflexes mit der Streuebene entlang [001]. Neben der gehinderten Rotationsschwingung bei 390 cm^{-1} wurden bei diesen Streubedingungen zwei Verluste im Bereich der CO-Streckschwingung angeregt. Diese Verluste entsprechen der in-Phase- und der außer-Phase-Schwingung der beiden CO-Moleküle in der Einheitszelle.

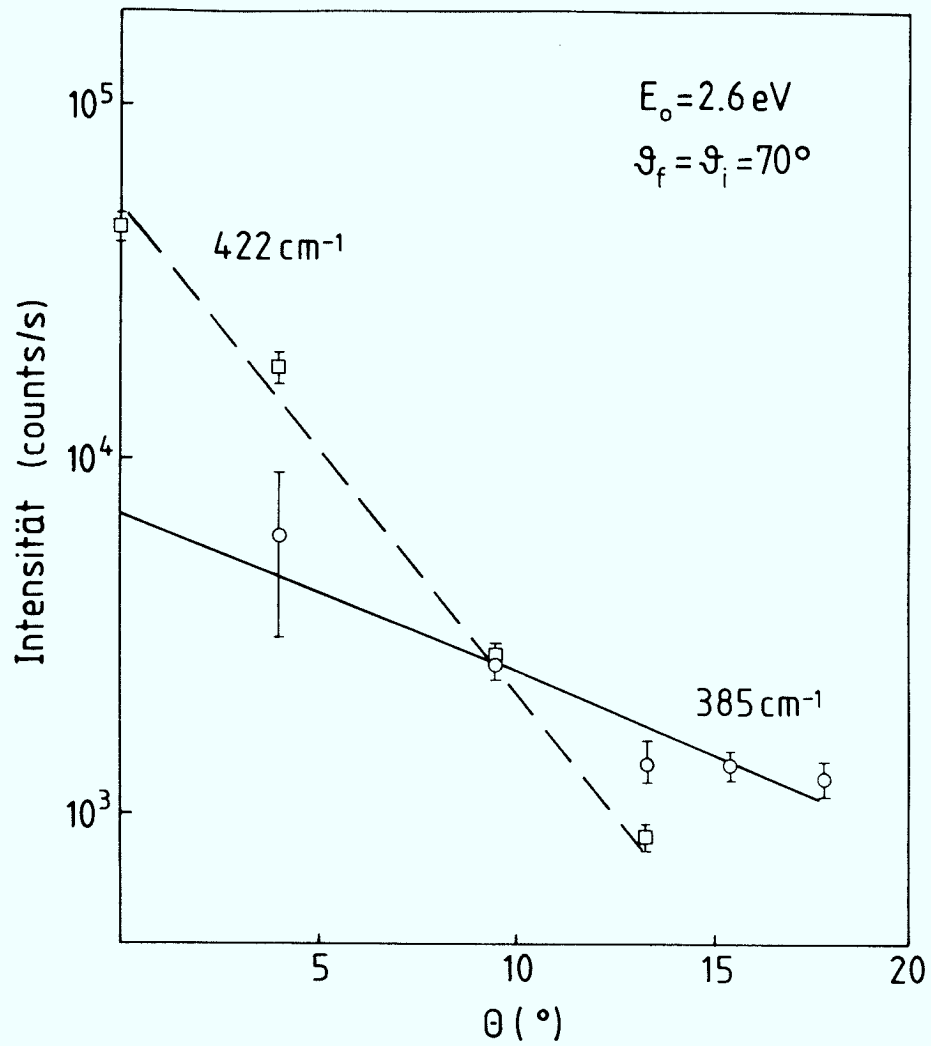


Abb. 6.4: Intensität der beiden Verluste bei 422 und 385 cm^{-1} als Funktion des Winkels weg vom Spiegelreflex. Beide Schwingungen sind dipolaktiv, im Spiegelreflex ist der Verlust bei 385 cm^{-1} allerdings verdeckt.

eine Frequenzverschiebung auf 111 cm^{-1} mit $\text{C}^{13}\text{O}^{18}$ erwartet. Für ein harmonisches Oszillatorpotential, das das gesamte CO-Molekül an ein Nickelatom koppelt, würde eine Frequenzverschiebung auf 109 cm^{-1} erwartet. Die gemessene Frequenz verschiebt sich von 113 cm^{-1} für $\text{C}^{12}\text{O}^{16}$ auf 108 cm^{-1} für $\text{C}^{13}\text{O}^{18}$ (Mittelwerte), dies bedeutet, die 113 cm^{-1} -Schwingung ist eine CO-Schwingung und keine Substratresonanz. Dies wird auch bestätigt durch die Beobachtung, daß diese Mode eine Dispersion unterhalb des Volumenbandes bis hinab zu 60 cm^{-1} am Zonenrand zeigt, wo keine Nickelsubstratphononen erwartet werden. Die beobachteten Nickeloberflächenphononen sind die Rayleighphononen entlang $\bar{X}$ - und $\bar{Y}$ -Richtung, die am Zonenrand einen Wert von 150 cm^{-1} bzw. 105 cm^{-1} erreichen. Diese Werte sind $\sim 20\text{ cm}^{-1}$ höher als auf der reinen Oberfläche [47].

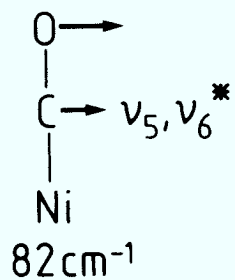
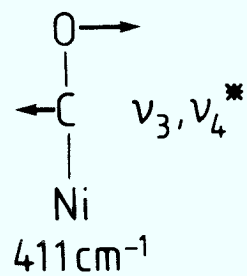
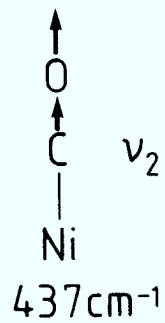
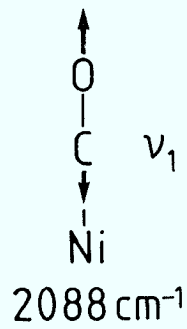
Die Zuordnung der Verluste bei 1984 cm^{-1} und 422 cm^{-1} zur CO-Streckschwingung bzw. zur CO-Metallschwingung ist einfach. Die Zuordnung der beiden anderen CO-Verluste bei 385 cm^{-1} und 113 cm^{-1} wird im folgenden mit Hilfe von Clusterrechnungen und Symmetriebetrachtungen durchgeführt. Die Normalmoden von CO auf Ni(100) wurden mit Hilfe von Clusterrechnungen bestimmt [67, 68]. Die Kraftkonstanten, die in diese Rechnungen eingehen, wurden aus schwingungsspektroskopischen Untersuchungen von Ni-Carbonylkomplexen gewonnen [67].

Die Bewegung der C- und O-Atome (durch Pfeile gekennzeichnet) und die Normalmodenfrequenzen sind in Abb. 6.5 (rechte Seite) für einen Brückenplatz dargestellt. Neben der CO-Streckschwingung (ν_1) und der CO-Metallschwingung (ν_2) gibt es zwei gehinderte Rotationsschwingungen (ν_3, ν_4) und zwei gehinderte Translationsschwingungen (ν_5, ν_6). Die Ergebnisse für den endständigen Platz sind in Abb. 6.5 (linke Seite) dargestellt. In diesem Fall sind sowohl die beiden gehinderten Translationen als auch die gehinderten Rotationen entartet.

Im folgenden werden die Resultate dieser Rechnungen benutzt, da der lokale Adsorptionsplatz von CO auf Ni(110) ähnlich zu dem auf Ni(100) ist. Von der Raumgruppensymmetrie $p2mg$ ist bekannt, daß die CO-Moleküle auf Ni(110) von der idealen endständigen oder Brückenposition (C_{2v}) verschoben sind. Dies wird die Frequenzen nicht drastisch ändern, jedoch wird die Adsorptionsplatzsymmetrie erniedrigt zu einer C_s -Symmetrie (Spiegelebene entlang [001]). Wegen dieser erniedrigten Adsorptionsplatzsymmetrie gehören nun die gehinderte Rotation und die gehinderte Translation entlang [001] zur total symmetrischen Darstellung der C_s -Punktgruppe und sollten deshalb als dipolaktive Verluste gemessen werden.

Sowohl für den endständigen als auch für den brückegebundenen Adsorptionsplatz werden vier dipolaktive Schwingungen erwartet. Jedoch unterscheiden sich die Frequenzwerte, die von den Clusterrechnungen vorausgesagt werden, deutlich für die beiden Adsorptionsplätze [67]. Speziell die CO-Rotationsschwingung, die

Endständiger Platz



Brückenplatz

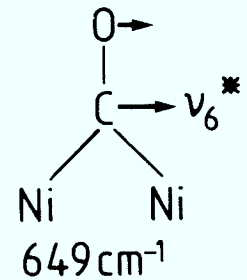
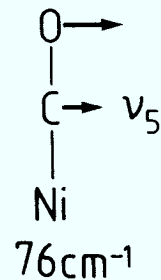
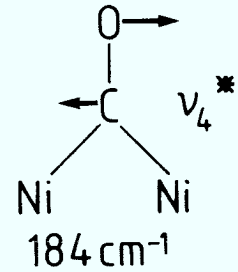
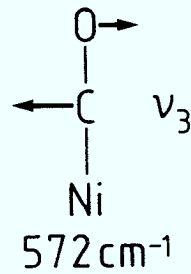
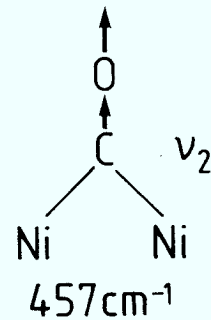
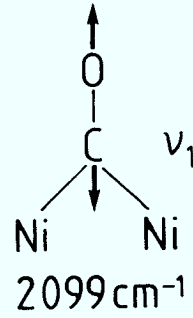


Abb. 6.5: Schematische Darstellung der Normalmoden von endständigem und brückengebundenem CO. Moden, die mit einem Stern gekennzeichnet sind, können auf Ni(110) nur außerhalb des Spiegelreflexes in $[\bar{1}10]$ -Richtung angeregt werden.

entlang $[001]$ polarisiert ist (ν_3), ist empfindlich gegenüber dem Adsorptionsplatz. Im Falle eines endständigen Platzes sollte diese Mode nach den Berechnungen etwas niedriger (26 cm^{-1}) als die CO-Metallschwingung liegen, während sie im Fall eines Brückenplatzes 115 cm^{-1} oberhalb der CO-Metallschwingung vorausgesagt wurde (Abb. 6.5). Die gemessene dipolaktive Schwingung bei 385 cm^{-1} , die leicht unterhalb (35 cm^{-1}) der CO-Metallschwingung liegt, wird deshalb einer Rotationsschwingung (entlang $[001]$) (ν_3) eines endständig gebundenen CO-Moleküls zugeordnet.

Auch die bezüglich der $[001]$ -Spiegelebene ungeraden Moden (ν_4, ν_6) sollten stark unterschiedliche Frequenzen für beide Adsorptionsplätze haben. Im Fall eines endständigen Adsorptionsplatzes sollten diese ungeraden Moden nahezu entartet mit den geraden Moden (ν_3, ν_5) sein und deshalb in den Spektren nicht zu trennen sein. Für einen Brückenadsorptionsplatz sollten die gehinderte Rotation und die gehinderte Translation in der Nähe von 180 cm^{-1} (ν_4) bzw. 650 cm^{-1} (ν_6) erwartet werden. Aufgrund der Auswahlregeln für die Stoßstreuung (Kap. 2.2) sollten diese Moden außerhalb des Spiegelreflexes beobachtbar sein, wenn die Streuebene entlang der $\overline{FX}$ -Richtung liegt. Trotz ausgiebiger Suche wurden diese Moden im gesamten Verlauf der Experimente nicht beobachtet. Deshalb wird ein Brückenadsorptionsplatz ausgeschlossen.

Der Adsorptionsplatz des CO-Moleküls in der (2×1) -Phase auf Ni(110) ist ein endständiger Adsorptionsplatz, bei dem die CO-Moleküle in $[001]$ - bzw. $[00\overline{1}]$ -Richtung verschoben sind, wie in Abb. 6.1 dargestellt. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu einer neueren LEED-Intensitätsanalyse, die einen Brückenplatz bevorzugt [61]. In dieser LEED-Analyse wurde jedoch ein möglicher endständiger Platz zu einem sehr frühen Zeitpunkt ausgeschlossen, und alle weiteren Verfeinerungen der Parameter wurden nur für den Brückenplatz untersucht. Es ist jedoch kürzlich gezeigt worden, daß die Einbeziehung der Substratrelaxation von Anfang an sehr wichtig für die Strukturanalyse von Adsorbaten ist [71].

Die am niedrigsten liegende Mode bei 113 cm^{-1} kann in Übereinstimmung mit den Clusterrechnungen der gehinderten Translation (ν_5) zugeordnet werden.

6.3 CO-CO-Wechselwirkung und Dispersion der Moden

Eine Besonderheit der zweidimensionalen Raumgruppe $p2mg$ ist, daß sie zwei Moleküle in der Einheitszelle enthält, die durch eine Gleitspiegelung ineinander übergehen. Die Normalmoden zerfallen damit in gerade bzw. ungerade Moden gegenüber der Gleitspiegelung. Damit verdoppelt sich die Anzahl der Moden gegenüber der

Adsorptionsplatzanalyse, die im letzten Kapitel durchgeführt wurde. Jede Schwingung zerfällt in eine in-Phase- und eine Gegenphase-Schwingung der beiden Moleküle in der Einheitszelle. Für nichtverschwindende CO-CO-Wechselwirkung wird also zusätzlich zur Dispersion eine Aufspaltung der Moden erwartet, die tatsächlich für die CO-Streckschwingung beobachtet wurde (Abb. 6.2, 6.3). Die Größe dieser Aufspaltung und die Dispersion enthalten wertvolle Information über die Art der CO-CO-Wechselwirkung.

Es wird sich zeigen, daß bestimmte CO-Moden empfindlich auf bestimmte Arten von CO-CO-Wechselwirkung sind. Drei Arten von CO-CO-Wechselwirkungen werden betrachtet. Erstens die CO-CO-Abstoßung durch direkten Überlapp der molekularen Orbitale, die sehr stark sein sollte. Für das auf einem idealen endständigen Platz adsorbierte CO-Molekül wäre der Abstand zweier benachbarter Moleküle bei einer Bedeckung von einer Monolage kleiner als $2,5\text{\AA}$, was sogar kleiner wäre als der Abstand, der durch die Dimension des CO-Moleküls vorgegeben ist [72]. In solch einer extrem dicht gepackten Schicht führen die direkten CO-CO-Wechselwirkungen zu einer Verschiebung der CO-Moleküle in bezug auf den idealen endständigen Platz. Zweitens können Wechselwirkungen durch das Substrat auftreten und drittens können aufgrund des großen dynamischen Dipolmoments des CO-Moleküls Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auftreten.

Die Ergebnisse einer früheren EELS-Studie zur Dispersion der CO-Streckschwingung auf Cu(100) [73] und die Frequenzverschiebungen der CO-Streckschwingung bei Isotopmischexperimenten, die mit RAIRS [74, 75] gemessen wurden, konnten mit einem einfachen Modell von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen [76] beschrieben werden. Dieses Modell soll auch im folgenden benutzt werden, um die Dispersion der CO-Streckschwingung zu beschreiben.

6.3.1 Isotopenmischexperimente

Die elektronische und die vibronische Polarisierbarkeit des CO-Moleküls in der (2x1)-Struktur werden benötigt, um die Dispersionsdaten zu beschreiben. Sie ergeben sich aus Messungen der Schwingungsfrequenzen von Isotopmischungen verschiedener Zusammensetzung bei konstanter Bedeckung von einer Monolage. Für die Messungen wurden bestimmte Mengen von $\text{C}^{12}\text{O}^{16}$ und $\text{C}^{13}\text{O}^{18}$ in einem getrennten Volumen des Begasungssystems gemischt. Die Oberfläche wurde dann mit einer offenen Röhre, die einige Millimeter vor der Probe stand, bis zur Sättigungsbedeckung begast. Abb. 6.6 zeigt die Daten für die $\text{C}^{12}\text{O}^{16}$ - und die $\text{C}^{13}\text{O}^{18}$ -Streckfrequenzen als Funktion der Isotopenzusammensetzung. Diese Daten wurden entsprechend dem Vorgehen von Woodruff et al. [74] mit einem Modell von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen beschrieben. Die durchgezogenen Linien sind die theoretischen Kurven, die mit den

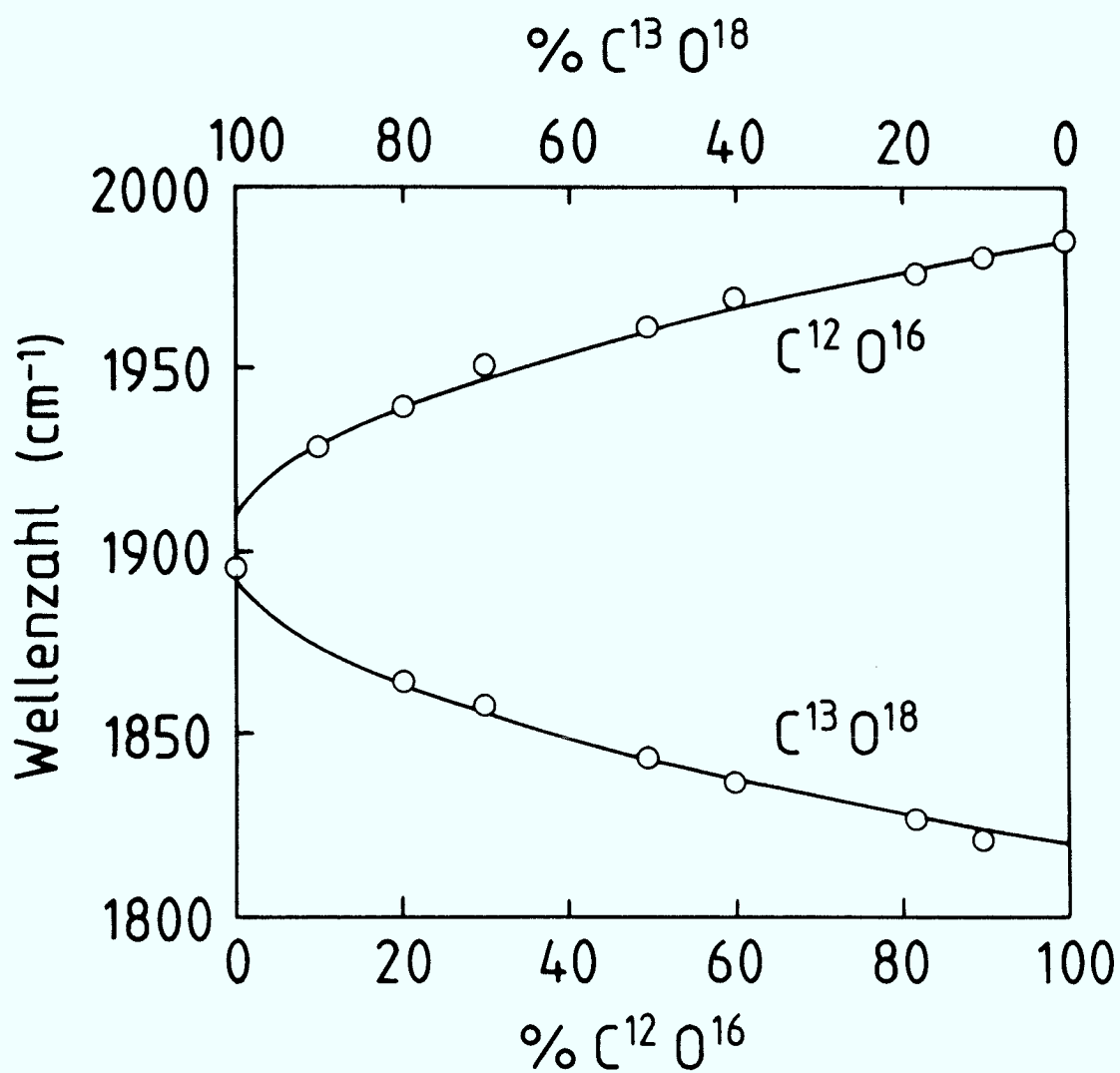


Abb. 6.6: Streckfrequenzen von $\text{C}^{12}\text{O}^{16}$ und $\text{C}^{13}\text{O}^{18}$ als Funktion der Isotopenzusammensetzung in der $\text{Ni}(110)/\text{CO}(2\times 1)$ -Struktur.

elektronischen und vibronischen Polarisierbarkeiten: $\alpha_e = 3,9\text{\AA}^3$ und $\alpha_v = 0,49\text{\AA}^3$ erhalten wurden. Persson und Ryberg [75] haben eine exaktere Methode entwickelt, um mit der Unordnung in dem Isotopengemisch umzugehen, (kohärente Phasen-Näherung (CPA)). Diese Verfeinerung der Theorie wirkt sich hauptsächlich auf das Intensitätsverhältnis der beiden Verluste aus, hat aber geringe Auswirkungen auf die berechneten Frequenzen [77].

6.3.2 Modell der Dipol-Dipol-Wechselwirkung

In Referenz [76] wird gezeigt, daß die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den schwingenden CO-Molekülen eine Frequenzverschiebung als Funktion des Impulses parallel zur Oberfläche (k) verursacht,

$$\Omega^2(k) = \omega_0^2 \left(1 + \frac{\alpha_v \Sigma_0(k)}{1 + \alpha_e \Sigma_0(k)} \right) \quad (6.1)$$

wobei ω_0 die Frequenz der isolierten Adsorbatspezies ist und $\Sigma_0(k)$ die sogenannte „Dipolsumme“:

$$\Sigma_0(k) = \sum_i' \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) U(r_i) \quad (6.2)$$

Die Dipolsumme erstreckt sich über das Realraumgitter der Dipole (CO-Moleküle). Obwohl bekannt ist, daß die CO-Moleküle geneigt sind ($\sim 20^\circ$), betrachten wir nur senkrechte Dipole, da eine Parallelkomponente durch Ladungsumverteilungen an der Oberfläche ausgelöscht wird. $U(r_i)$ stellt die Dipol-Dipol-Wechselwirkung dar:

$$U(r_i) = \frac{1}{|\mathbf{r}_i|^3} + \left(\frac{1}{|\mathbf{r}_i + \mathbf{D}|^3} - \frac{3D^2}{|\mathbf{r}_i + \mathbf{D}|^5} \right) \quad (6.3)$$

Der zweite Term berücksichtigt den Bilddipol, der bei $\mathbf{D} = (0, 0, -2d)$ liegt, wobei d den Abstand des Zentrums des Moleküls von der Bildebene darstellt. Entsprechend den Argumenten in Referenz [77] wurde ein Wert von $D = 1\text{\AA}$ benutzt. Die Rechnungen wurden auf einem Gitter von 100×100 Dipolen durchgeführt. Die Abweichung der Dipolsumme von der eines unendlichen Gitters ist $\sim 1\%$, wie für ein quadratisches Gitter, das exakt berechnet werden kann [76], abgeschätzt wurde.

6.3.3 Dispersion der CO-Streckschwingung

In Abb. 6.7 ist die Dispersion der CO-Streckschwingungen in vergrößertem Maßstab dargestellt. Vor einer quantitativen Analyse dieser Moden soll ihre Lage und ihre Beobachtbarkeit entlang $\bar{X}$ - und $\bar{Y}$ -Richtung qualitativ erläutert werden.

Die höherliegende Mode bei 1984 cm^{-1} (am $\bar{\Gamma}$ -Punkt) ist die total symmetrische Mode, bei der beide CO-Moleküle in der Einheitszelle in-Phase schwingen.

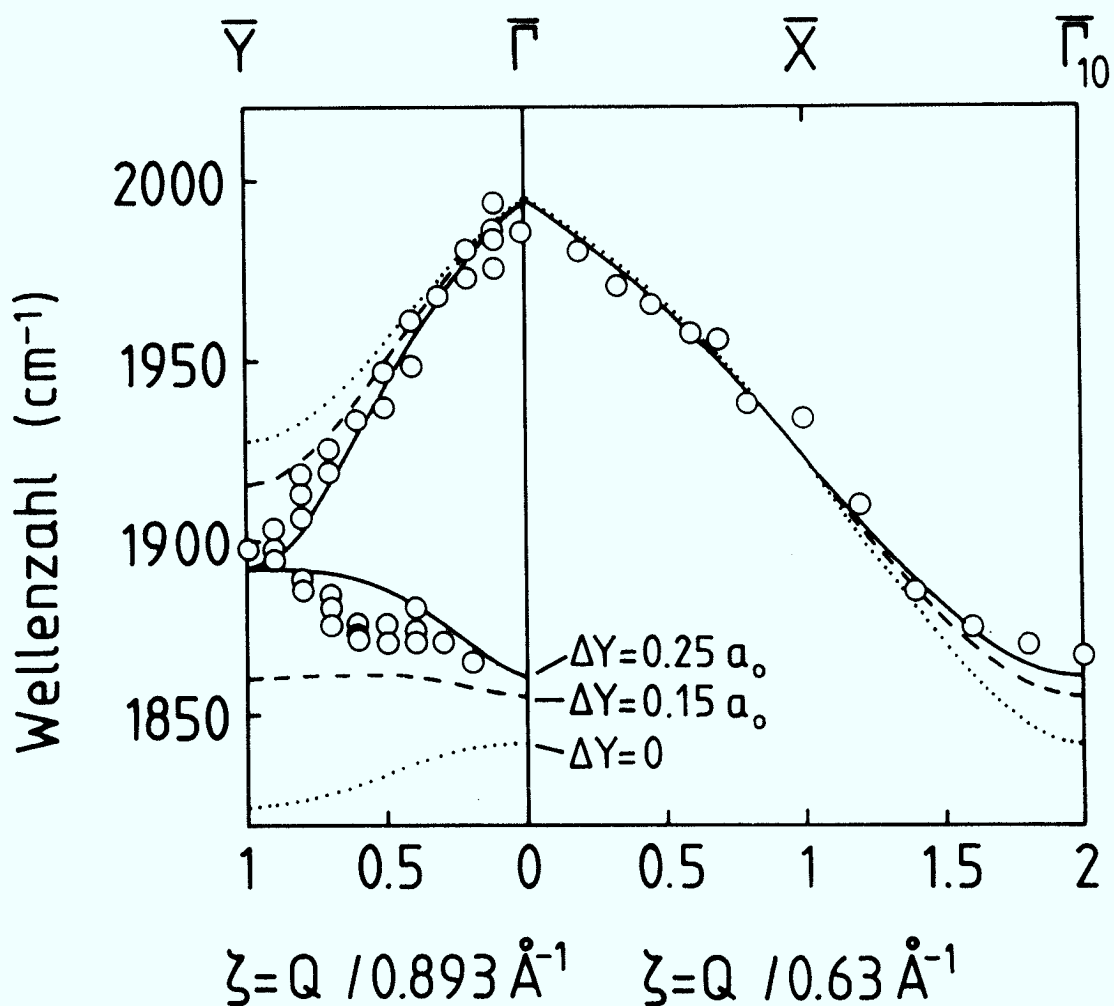


Abb. 6.7: Dispersion der CO-Streckschwingungen. Die beiden Zweige entlang $\overline{\Gamma Y}$ -Richtung entstehen durch in Phase- und Gegenphase-Schwingung der beiden Moleküle in der Einheitszelle (Davydov-Aufspaltung). Die eingezeichneten Kurven wurden mit einem Modell einer elektrostatischen Dipolkopplung zwischen den CO-Molekülen berechnet. ΔY bezeichnet die laterale Verschiebung der CO-Moleküle in $[001]$ -Richtung.

Diese Schwingung wird am $\bar{\Gamma}$ -Punkt und über die ganze Brillouin-Zone beobachtet. Eine in-Phase-Schwingung von elektrischen Dipolen hat eine höhere Energie als eine gegenphasige Schwingung. Deshalb ist die niedrig liegende Mode (1860 cm^{-1} - 1900 cm^{-1}) die Schwingung, bei der beide Moleküle in der Einheitszelle gegenphasig schwingen (ungerade gegenüber der Gleitspiegelung).

Warum diese Mode nur entlang $\bar{Y}$ -Richtung und dort nur außerhalb des Spiegelreflexes beobachtet wird, kann durch die Auswahlregeln erklärt werden. Auswahlregel(2) (Kap. 2.2) besagt, daß der Streuquerschnitt für eine bezüglich der (Gleit-) Spiegelung ungerade Mode im Spiegelreflex verschwindet.

Eine weitere Auswahlregel, die nur für Gleitspiegelebenen gilt und in Kap. 2.2 besprochen wurde, betrifft die Beobachtbarkeit der Moden in $\bar{TX}$ -Richtung: Liegt die Streuebene in der Gleitspiegelebene, so werden in der ersten Brillouin-Zone der (2x1)-Überstruktur nur die geraden Moden (bezüglich der Gleitspiegelung) und in der zweiten Zone nur die ungeraden Moden beobachtet. Am Zonenrand der ersten Brillouin-Zone sind beide Moden aus Symmetriegründen entartet [12, 14]. Tatsächlich beobachtet man entlang $\bar{TX}$ -Richtung also zwei Moden: Die Mode mit beiden CO-Molekülen in Phase wird in der ersten Brillouin-Zone (von $\bar{\Gamma}$ nach $\bar{X}$) beobachtet, und die Mode mit den CO-Molekülen in Gegenphase wird in der zweiten Zone (von $\bar{X}$ nach $\bar{\Gamma}_{10}$) beobachtet. Beide Moden sind am $\bar{X}$ -Punkt entartet und werden als ein kontinuierliches Band von Verlusten beobachtet.

Auch die drei anderen dipolaktiven Moden spalten jeweils in zwei Moden auf. Wegen der geringen Dispersion der Verluste bei 422 cm^{-1} und 385 cm^{-1} können sie aber nicht getrennt werden. Unterhalb von 60 cm^{-1} sollte die von der $113 - 60\text{ cm}^{-1}$ abgespaltene Mode liegen, die aber wegen der niedrigen Frequenz nicht beobachtet werden kann.

Nun soll der quantitative Vergleich der gemessenen Dispersion der CO-Streckschwingung mit dem in Abschnitt 6.3.2 beschriebenen Modell der Dipol-Dipol-Wechselwirkung diskutiert werden. Neben den Werten von α_e und α_v , die in Abschnitt 6.3.1 bestimmt wurden, wurde ein Wert von $\omega_0 = 1917\text{ cm}^{-1}$ für die Einzel Frequenz benutzt. Abb. 6.7 zeigt, daß der Verlauf der theoretischen Kurve sehr empfindlich auf die Verschiebung (ΔY) des CO-Moleküls aus der idealen endständigen Position heraus ist. Eine Verschiebung von $\Delta Y = 0,25a_0$ (durchgezogene Linie) beschreibt die experimentellen Daten am besten. Die gestrichelte Linie ($\Delta Y = 0,15a_0$) und die punktierte Linie ($\Delta Y = 0$) zeigen starke Abweichungen von den experimentellen Daten.

Bewegungsbilder der Dipole können das Verhalten der Moden an den Hochsymmetriepunkten erläutern. Der Vergleich von Abb. 6.8 a und b zeigt, daß die Mode mit den beiden CO-Molekülen in der Einheitszelle gegen Phase für $\Delta Y = 0$ am

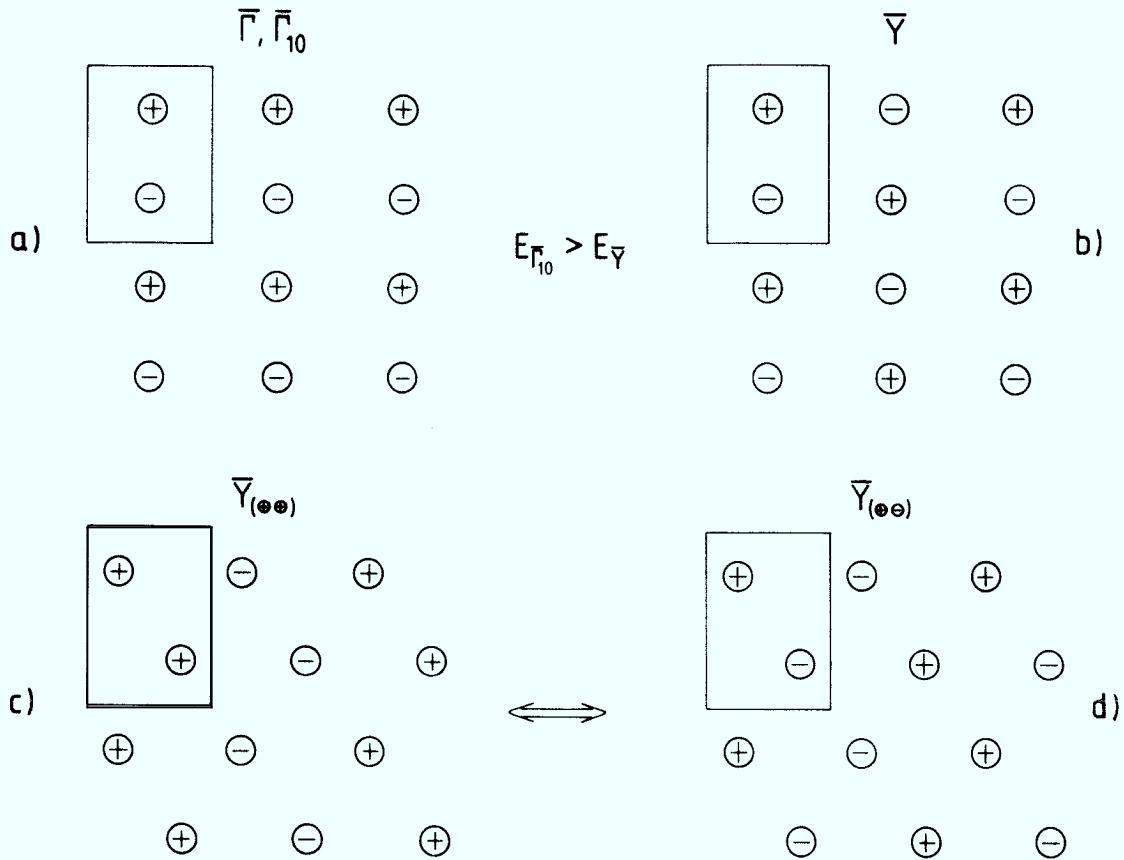


Abb. 6.8: Schwingungsbilder der relativen Phasen der CO-Streckschwingung an den Punkten hoher Symmetrie. Vergleich von a) und b) zeigt, daß für $\Delta Y = 0$ die Energie bei $\bar{\Gamma}_{10}$ größer ist als bei $\bar{\Gamma}$ (punktierte Linien in Abb. 6.7). Der Vergleich von c) und d) zeigt, daß die in-Phase- und die Gegenphase-Schwingungen bei $\bar{\Gamma}$ entartet sind, wenn $\Delta Y = 0,25a_0$ ist.

$\bar{\Gamma}$ -Punkt eine höhere Frequenz hat als am $\bar{Y}$ -Punkt. Das Gegenteil wird jedoch beobachtet (vergl. Abb. 6.7). Der Vergleich von Abb. 6.8 c und d zeigt, daß die beiden Moden mit den CO-Molekülen in der Einheitszelle in Phase und gegen Phase für $\Delta Y = 0,25a_0$ am $\bar{Y}$ -Punkt entartet sind, so wie in den experimentellen Daten beobachtet (Abb. 6.7). Diese Symmetrieargumente veranschaulichen, warum die Frequenz der ungeraden Mode am $\bar{Y}$ -Punkt so empfindlich auf eine laterale Verschiebung ΔY der CO-Moleküle ist. Wie Abb. 6.8 c und d verdeutlichen, sind die Moleküle bei einer lateralen Verschiebung von $\Delta Y = 0,25a_0$ in einem hohen Maße gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt, was für eine abstoßende Wechselwirkung erwartet wird. Ein CO-Molekül hat jetzt vier nächste Nachbarn mit gleichen Abständen.

Neben der Verschiebung der CO-Moleküle weg vom hochsymmetrischen (endständigen) Platz ist auch ein Neigungswinkel α der CO-Molekülachse in der [001]-Ebene verträglich mit der p2mg-Raumgruppe. Die Messung der Dispersion der CO-Streckschwingung ist empfindlich auf eine laterale Verschiebung ΔY , aber unempfindlich auf einen Neigungswinkel, da die parallele Komponente eines geneigten Dipols durch die Ladungsumverteilung in der Metallfläche ausgelöscht wird.

Auf der anderen Seite haben ESDIAD und XPD die komplementäre Möglichkeit, den Neigungswinkel der Molekülachse zu bestimmen ($\alpha \sim 20^\circ$), können aber nichts über die Position des CO-Moleküls innerhalb der Einheitszelle aussagen. Im folgenden sollen nun diese beiden Resultate, die laterale Verschiebung um $0,25a_0$ und der Neigungswinkel von $\sim 20^\circ$, gegenüber der Oberflächennormalen miteinander in Verbindung gebracht werden. Nimmt man sinnvolle Werte für die C-Ni ($\sim 2\text{\AA}$) und C-O- ($\sim 1,15\text{\AA}$) Abstände an [78], so kann die laterale Verschiebung des CO-Moleküls ($\Delta Y = 0,25a_0$) in einen Winkel von $\sim 20^\circ$ zwischen der Oberflächennormalen und der Achse des CO-Moleküls umgewandelt werden. Dieser Rotationswinkel hat denselben Wert wie der Neigungswinkel der CO-Molekülachse, der durch ESDIAD und XPD bestimmt wurde. Das heißt, die Achse des verschobenen CO-Moleküls zeigt noch immer auf das Nickelatom, an das es gebunden ist. Eine kürzliche Studie mit winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie (ARPES) liefert einen Rotationswinkel von $\sim 17^\circ$ [58].

6.4 Direkte CO-CO-Wechselwirkung

Die gute Beschreibung der Dispersion der CO-Streckschwingung durch das Modell der Dipol-Dipol-Wechselwirkung könnte auf den ersten Blick zum Schluß führen, daß die gesamte CO-CO-Wechselwirkung eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist (wie oft bei Infrarotarbeiten angenommen). Dies wäre in direktem Widerspruch zu den

Resultaten der ARPES-Studie von Kühlenbeck et al. [58]. Diese finden eine sehr starke Wechselwirkung durch den direkten Überlapp der Molekülorbitale ($\sim 1\text{eV}$ Aufspaltung zwischen den symmetrischen und den antisymmetrischen Kombinationen).

Dieser Widerspruch kann aufgelöst werden, wenn die Polarisierung der CO-Streckschwingung berücksichtigt wird. Während der CO-Streckschwingung verändert sich der gegenseitige Abstand der CO-Moleküle nicht, damit bleibt der Überlapp zwischen den Molekülorbitalen konstant. Wegen dieser speziellen Polarisierung der CO-Streckschwingung hat auch eine starke direkte CO-CO-Wechselwirkung keinen Einfluß auf diese Schwingung. Nur die schwächere Dipol-Dipol-Wechselwirkung beeinflusst die Dispersion der CO-Streckschwingung.

Dieselben Argumente gelten auch für die CO-Metall-Streckschwingung, aber für diese Mode ist das Dipolmoment viel kleiner als für die CO-Streckschwingung. Die im wesentlichen flache Dispersion der CO-Metallschwingung zeigt, daß auch Wechselwirkungen durch das Metall, die diese Mode beeinflussen sollten, keine große Rolle spielen.

Die gehinderte Translationsschwingung sollte aber sensitiv auf direkte Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen in der dichtgepackten CO-Schicht sein. Diese Mode ist überwiegend parallel zur Oberfläche polarisiert und die gegenseitigen CO-Abstände (Überlapp der Molekülorbitale) ändern sich während der Schwingung. Die dipolaktive gehinderte Translationsschwingung mit einer Frequenz von 113 cm^{-1} am $\bar{\Gamma}$ -Punkt (gerade bezüglich der Gleitspiegelung) ist die Mode, bei der die beiden CO-Moleküle in der Einheitszelle in Gegenphase schwingen (vgl. Abb. 5.9 e). Eine direkte CO-CO-Wechselwirkung würde zu einer abwärtsgerichteten Dispersion vom $\bar{\Gamma}$ -Punkt zum Zonenrand hin führen. Die ist genau das, was beobachtet wurde, die 113 cm^{-1} Mode zeigt eine abwärts gerichtete Dispersion von nahezu dem halben Wert am $\bar{\Gamma}$ -Punkt (Abb. 6.2). Diese Dispersion ist also auf eine starke direkte CO-CO-Wechselwirkung zurückzuführen. Im Fall einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung würde diese Mode eine aufwärtsgerichtete Dispersion von $\bar{\Gamma}$ zum Zonenrand hin zeigen.

Die Dispersion einer gehinderten Translationsschwingung wurde bisher nur am System CO auf Pt(111) mit He-Streuung gemessen und zeigt eine flache Dispersion [79]. Das bedeutet, die direkte CO-CO-Wechselwirkung ist vernachlässigbar bei einem gegenseitigen Abstand von $3,67\text{ Å}$ (c(4x2) CO/Pt(111)), während die direkte CO-CO-Wechselwirkung bei einem Abstand von $3,05\text{ Å}$ ((2x1)-CO/Ni(110)) so stark ist, daß sie zu einer merklichen Dispersion der gehinderten CO-Translationsschwingung führt.

Beim Betrachten von Abb. 6.2 scheint es, als ob das Rayleighphonon (entlang $\bar{\Gamma}\text{X}$ und $\bar{\Gamma}\text{Y}$) und die CO-Mode, die von 113 cm^{-1} am $\bar{\Gamma}$ -Punkt zu $\sim 60\text{ cm}^{-1}$ am

Zonenrand verläuft, sich jeweils überkreuzen. Tatsächlich überkreuzen sich beide Moden nicht, sondern sie hybridisieren, wobei die Hybridisierungsenergie (von der Größenordnung 1 meV) aber zu klein ist, um mit EELS aufgelöst zu werden. Eine ähnliche Hybridisierung einer Adsichtmode und des Rayleighphonons wurde für physisorbierte Kr auf Pt(111) beobachtet [80].

Schließlich soll noch bemerkt werden, daß die gemessenen Frequenzen auch Information über die Schwingungsamplitude einer Mode enthalten. Nimmt man ein harmonisches Oszillatorpotential an, kann die mittlere quadratische Amplitude (θ_{rms}) berechnet werden. In einer neueren XPD-Studie [81] wurde die Winkelamplitude des CO-Moleküls entlang der [001]-Richtung zu $\theta_{\text{rms}} = 8^\circ$ bestimmt ($T=120\text{ K}$). Zwei CO-Schwingungen, die CO-Rotationsschwingung und die gehinderte Translation, tragen zu dieser Winkelamplitude bei. Aus den gemessenen Frequenzwerten erhält man $\theta_{\text{rms}} = 5^\circ$. Dies ist in ungefähre Übereinstimmung mit den Resultaten der XPD-Messungen.

Kapitel 7

Die rekonstruierte Ni(110)-(2x1)-O-Fläche

Am Beispiel der rekonstruierten Ni(110)-(2x1)-O-Oberfläche zeigen sich die Grenzen der Bestimmung einer Oberflächenstruktur allein durch Symmetrieüberlegungen. In den vorausgegangenen Kapiteln wurde die jeweilige Substratstruktur, die mit Hilfe von anderen Experimenten bestimmt wurde, als bekannt vorausgesetzt. Ist jedoch, wie in diesem Fall, sowohl die Struktur des Substrats als auch der genaue Adsorptionsplatz unbekannt, kann eine beobachtete Symmetrie sowohl allein auf eine Symmetrie des Adsorbats als auch zusätzlich auf die Symmetrie des Substrats zurückgeführt werden. Diese Mehrdeutigkeit verhindert eine gleichzeitige Bestimmung der Substrat- und der Adsorbatgeometrie. Die gewonnenen Symmetrieargumente können jedoch in Kombination mit quantitativen Methoden, z.B. einer dynamischen LEED-Analyse, zur vollständigen Bestimmung der Oberflächenstruktur führen.

Eine umfangreiche Literatur behandelt die Adsorption von Sauerstoff auf der Ni(110)-Fläche [82]. Es herrscht allgemeine Übereinstimmung darüber, daß der Sauerstoff bei Temperaturen oberhalb von 80 K dissoziativ adsorbiert und eine Folge von geordneten Überstrukturen erzeugt. Mit steigender Bedeckung bilden sich (3x1)-, (2x1)-, (3x1)- und (9x4)-Strukturen aus, bis hin zu ungeordnetem Nickeloxid. Von allen geordneten Strukturen, die bei der Sauerstoffadsorption auf Ni(110) auftreten, hat die (2x1)-Phase die größte Beachtung erlangt. Es besteht Übereinstimmung darin, daß die (2x1)-Phase durch eine sauerstoffinduzierte Rekonstruktion der Nickeloberfläche entsteht. Es besteht jedoch Uneinigkeit darüber, ob die Rekonstruktion vom „missing-row“- oder vom Sägezahntyp ist (Abb. 7.1). Die Experimente, die die Rutherford-Rückstreuung [83], Streuung niederenergetischer Ionen [84], und Beugung von Heliumatomen [85] benutzen, bevorzugen das „missing-row“-Modell. Währenddessen deuten Untersuchungen von Augerelektronen, ausgelöst

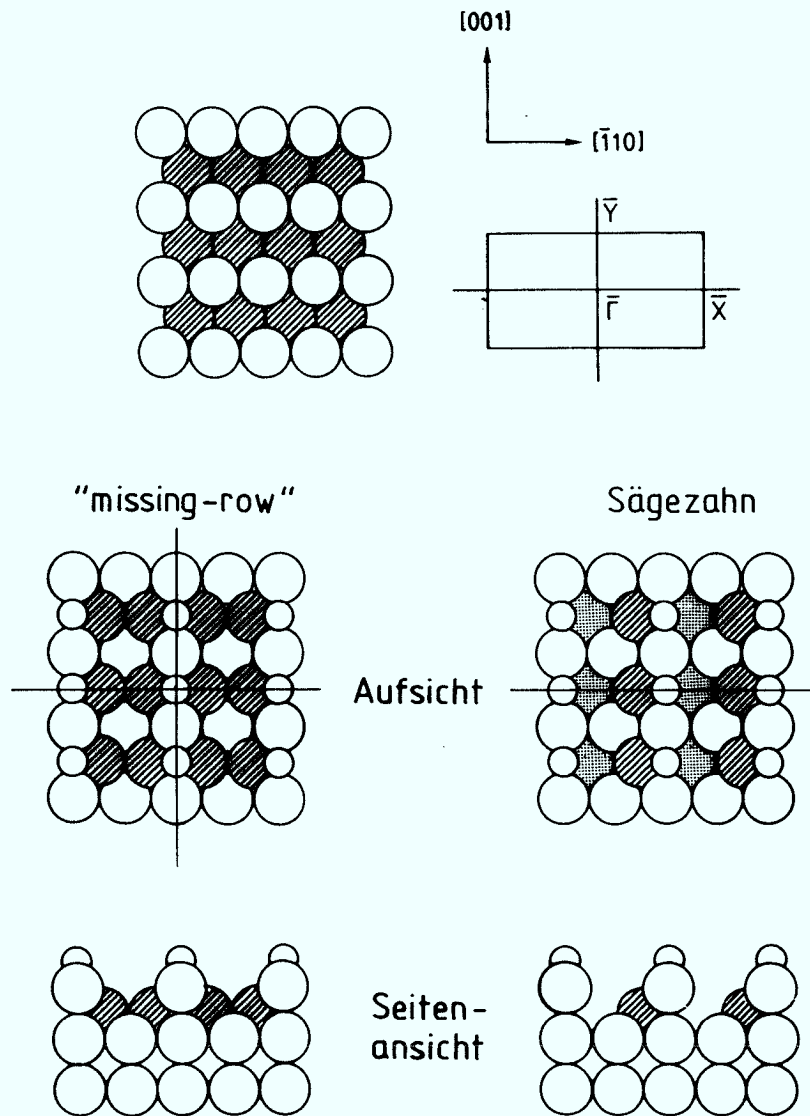


Abb. 7.1: a) Die reine Ni(110)-Oberfläche und die Brillouin-Zone der Oberfläche.
 b) Das „missing-row“- und das Sägezahnmodell für die sauerstoffinduzierte (2×1) -Rekonstruktion (Aufsicht und Seitenansicht). In der Aufsicht sind die Spiegelebenen eingezeichnet. Die kleinen Kreise stellen die Sauerstoffatome dar, die in „Langbrückenplätzen“ adsorbiert sind.

durch Ionenbeschuß [86], Messungen mit dem Rastertunnelmikroskop [87] und Untersuchungen der Feinstruktur der Röntgenadsorption an Oberflächen (SEXAFS) [88] auf das Sägezahnmodell hin. Übereinstimmung besteht darin, daß das Sauerstoffatom in „Langbrückenplätzen“ adsorbiert ist [84-89], wie in Abb. 7.1 dargestellt. Die Höhe des Sauerstoffatoms über der letzten Nickellage wurde zu 0,25 - 0,3 Å [84-86, 89] bzw. 0,59 Å [88] bestimmt. Die für beide Modelle erwartete Bedeckung ist $\Theta = 0,5$ Monolagen (Abb. 7.1). Die effektive Bedeckung der (2x1)-Struktur, die aus Messungen der Rutherford-Rückstreuung [83] und Messungen mit dem Tunnelmikroskop [87] erhalten wurde, ist jedoch mit $\Theta = 0,33ML$ geringer, was auf größere unrekonstruierte Domänenwände und unvollständige Ordnung in $[\bar{1}10]$ -Richtung zurückgeführt wird [87].

Das „missing-row“- und das Sägezahnmodell unterscheiden sich in ihrer Symmetrie. Die Sägezahn-rekonstruierte Oberfläche mit der Spiegelebene entlang $[\bar{1}10]$ gehört zur zweidimensionalen Raumgruppe $p1m1$, die „missing-row“-Oberfläche mit den beiden Spiegelebenen entlang $[\bar{1}10]$ und $[001]$ gehört zur Raumgruppe $p2mm$. Die Adsorptionsplatzsymmetrie in den beiden Modellen ist C_5 bzw. C_{2v} . Wären nur diese beiden Rekonstruktionsmodelle möglich, so könnte eine Symmetrieanalyse zwischen beiden entscheiden. Wie im folgenden aber gezeigt wird, führt die Symmetrieanalyse in Verbindung mit einer LEED-Strukturbestimmung zu einem neuen Modell der Oberflächenstruktur.

Zunächst sollen durch die Messung der Dispersion der Sauerstoff- und der Nickelschwingungen entlang der Hochsymmetrierichtungen ($\overline{1X}$ und $\overline{1Y}$) in Verbindung mit den Auswahlregeln die Spiegelebenen der Oberfläche bestimmt werden. Aufgrund der Auswahlregeln (Kap. 2.2) sollte man für eine C_5 -Symmetrie mit der Spiegelebene entlang $[\bar{1}10]$ -Richtung folgende Sauerstoffverluste erwarten: Zwei dipolaktive Moden (in der Spiegelebene polarisiert), die in beiden Hochsymmetrierichtungen über die gesamte Brillouin-Zone hinweg beobachtbar sein sollten; weiterhin sollte entlang $[001]$ -Richtung zusätzlich die senkrecht zur C_5 -Spiegelebene polarisierte ungerade Mode außerhalb des Spiegelreflexes sichtbar sein. Im Fall der C_{2v} -Symmetrie sollte nur die senkrecht polarisierte Mode als dipolaktiver Verlust über die gesamte Brillouin-Zone beobachtbar sein. Zwei weitere Moden sollten nur außerhalb des Spiegelreflexes beobachtbar sein, eine entlang $[\bar{1}10]$ - und eine entlang $[001]$ -Richtung.

Sind die Sauerstoffmoden identifiziert, kann somit leicht zwischen einer C_5 - und einer C_{2v} -Symmetrie unterschieden werden. Allerdings müssen Spektren bei vielen Streubedingungen und Einfallsennergien aufgenommen werden, um systematisch die Nichtbeobachtbarkeit einer Mode entlang einer Richtung von einem zufällig geringen Streuquerschnitt bei einigen Streubedingungen zu unterscheiden.

7.1 Präparation der rekonstruierten Oberfläche

Die Begasung der Oberfläche wird mit Hilfe eines kalibrierten Systems durchgeführt. Der Sauerstoffdruck in einem Rohr von bekanntem Volumen wird mit einem Gasreibungsmanometer gemessen. Durch Öffnen eines Ventils wird die Probe, die wenige Millimeter vor dem Ende des Rohres steht, begast. Der Druck in der UHV-Kammer steigt dabei nur für kurze Zeit auf etwa $2 \cdot 10^{-10}$ Torr an.

Wie schon Masuda et al. [90] feststellen, ist das LEED-Bild allein nicht ausreichend, um die rekonstruierte Oberfläche zu charakterisieren. Obwohl jeweils eine (2x1)-LEED-Struktur beobachtet wird, können in Abhängigkeit von der Begasung und der Temperatur verschiedene Sauerstoffspezies auf der Ni(110)-Oberfläche existieren. Deshalb wird als Anzeichen für eine (2x1) *rekonstruierte* Oberfläche das Vibrationsspektrum selbst benutzt.

Im folgenden soll kurz dargestellt werden, welche unterschiedlichen Sauerstoffspezies in Abhängigkeit von der Bedeckung und der Adsorptionstemperatur entstehen. Es wurden Schwingungsspektren von bei 120, 300 und 470 K begasten Oberflächen aufgenommen; weiterhin wurde die Oberfläche auch bei 120 oder 300 K begast und dann auf 470 K angelassen. Die Spektren bei niedrigen Bedeckungen und ungeordneten Lagen sind ziemlich komplex. Es können jedoch folgende Zuordnungen gemacht werden, die in Übereinstimmung mit [90] und teilweise in Übereinstimmung mit der EELS-Studie von Baró et al. [91] sind:

Sauerstoffatome auf der unrekonstruierten Oberfläche sind durch eine dipolaktive Schwingung bei $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ gekennzeichnet; auf der rekonstruierten Oberfläche findet sich ein Verlust zwischen 380 und 400 cm^{-1} . Die Lage der Verluste verschiebt sich ungefähr um $\pm 20\text{ cm}^{-1}$ in Abhängigkeit von der Bedeckung und der Temperaturbehandlung. Ein Verlust bei 700 cm^{-1} , der von Baró et al. gemessen wurde, konnte nur bei Raumtemperatur und zusammen mit der OH-Streckschwingung bei 3550 cm^{-1} beobachtet werden. Beide Verluste verschwanden nach Anlassen auf 450 K, deshalb wird die Mode bei 700 cm^{-1} keiner zusätzlichen Sauerstoffspezies, sondern der Biegeschwingung von OH-Gruppen, die bei Wasseradsorption aus dem Restgas entstehen, zugeschrieben, was auch in Übereinstimmung mit einer Koadsorptionsstudie ist [92].

Alle Spektren bei Bedeckungen unterhalb der (2x1)-Struktur zeigten, daß auch bei niedrigen Temperaturen eine lokale Rekonstruktion auftritt. Die rekonstruierten Oberflächenstücke konnten durch kurzes Anwärmen auf 470 K vergrößert werden, wie das Anwachsen der Intensität des Verlustes bei 390 cm^{-1} auf Kosten des Verlustes bei 500 cm^{-1} zeigt. Die Rekonstruktion scheint also ein aktivierter Prozess zu sein [93]. Die (2x1)-Struktur nach Adsorption bei Raumtemperatur ist (in Übereinstimmung mit [90]) durch zwei Verluste bei 390 und 500 cm^{-1} gekennzeichnet.

Nach Begasungen oberhalb von 2 L bei 120 oder 300 K und anschließendem Anlassen auf 470 K treten intensive Verluste bei 450 und 550 cm^{-1} auf, die dem Wachsen von kleinen bzw. großen NiO-Inseln zugeschrieben werden [90]. Wenn der Verlust bei 550 cm^{-1} die Spektren dominierte, wurde auch der erste und der zweite Oberton angeregt. Alle Schichten, die durch Begasungen oberhalb von 2 L und nachträgliches Anlassen hergestellt wurden, zeigen (2x1)-LEED-Strukturen, die oft intensiver waren als die der rekonstruierten Oberfläche. Wegen dieser Schwierigkeiten war neben dem LEED-Bild das Schwingungsspektrum der eigentliche Test für das Vorliegen der (2x1)-rekonstruierten Oberfläche. Die Bedingungen für die Herstellung der (2x1)-rekonstruierten Oberfläche sind: Begasung von 1,1 – 1,5 L bei einer Proben temperatur von 450 – 470 K . Unter diesen Bedingungen zeigten die Schwingungsspektren die kleinsten Anteile von Sauerstoff auf der unrekonstruierten Oberfläche (500 cm^{-1}) und kein NiO.

7.2 Zuordnung der Moden und Dispersionskurven

Ein typisches im Spiegelreflex aufgenommenes Elektronenenergieverlustspektrum der (2x1)-O-Fläche ist in Abb. 7.2 dargestellt. Das Spektrum wurde bei einer Proben temperatur von 120 K aufgenommen und zeigt drei dipolaktive Verluste bei 117, 239 und 382 cm^{-1} in Übereinstimmung mit den Messungen von Stroscio et al. [94]. Die angegebenen Frequenzwerte sind Mittelwerte aller Spektren; die größten Abweichungen waren $\pm 3, \pm 4$ bzw. ± 6 cm^{-1} . Der Verlust bei 382 cm^{-1} wird aufgrund von gemessenen Sauerstoffschwingungen auf Ni(100) [95] der (hauptsächlich) senkrechten Sauerstoffschwingung zugeordnet. Da unterhalb von 300 cm^{-1} das projizierte Substratband beginnt, wurden Experimente mit dem Sauerstoffisotop O^{18} durchgeführt, um die Verluste unterhalb von 300 cm^{-1} Sauerstoffschwingungen oder Substratphononen zuordnen zu können. Die Isotopen-Frequenzverschiebungen bei Spektren, die bei 120 und 300 K aufgenommen wurden, sind in Tabelle 7.1 dargestellt. Der Vergleich der Frequenzverschiebungen mit denen, die für einen harmonischen Oszillator erwartet werden, legt nahe, daß der Verlust bei 239 cm^{-1} einer zweiten dipolaktiven (überwiegend parallel zur Oberfläche polarisierten) Sauerstoffschwingung zuzuordnen ist. Der Verlust bei 117 cm^{-1} sollte ein Nickelphonon sein, das auf der reinen Oberfläche am $\bar{X}$ -Punkt bei etwa der gleichen Frequenz gemessen wurde [47], und der $\bar{X}$ -Punkt ist nun auf der rekonstruierten Oberfläche auf den $\bar{\Gamma}$ -Punkt zurückgefaltet. Dies wird später anhand der Dispersionskurve erläutert.

Das Auftreten von zwei dipolaktiven Sauerstoffschwingungen allein bedeutet schon, daß die Adsorptionplatzsymmetrie des Sauerstoffs C_5 ist; es gibt nur eine

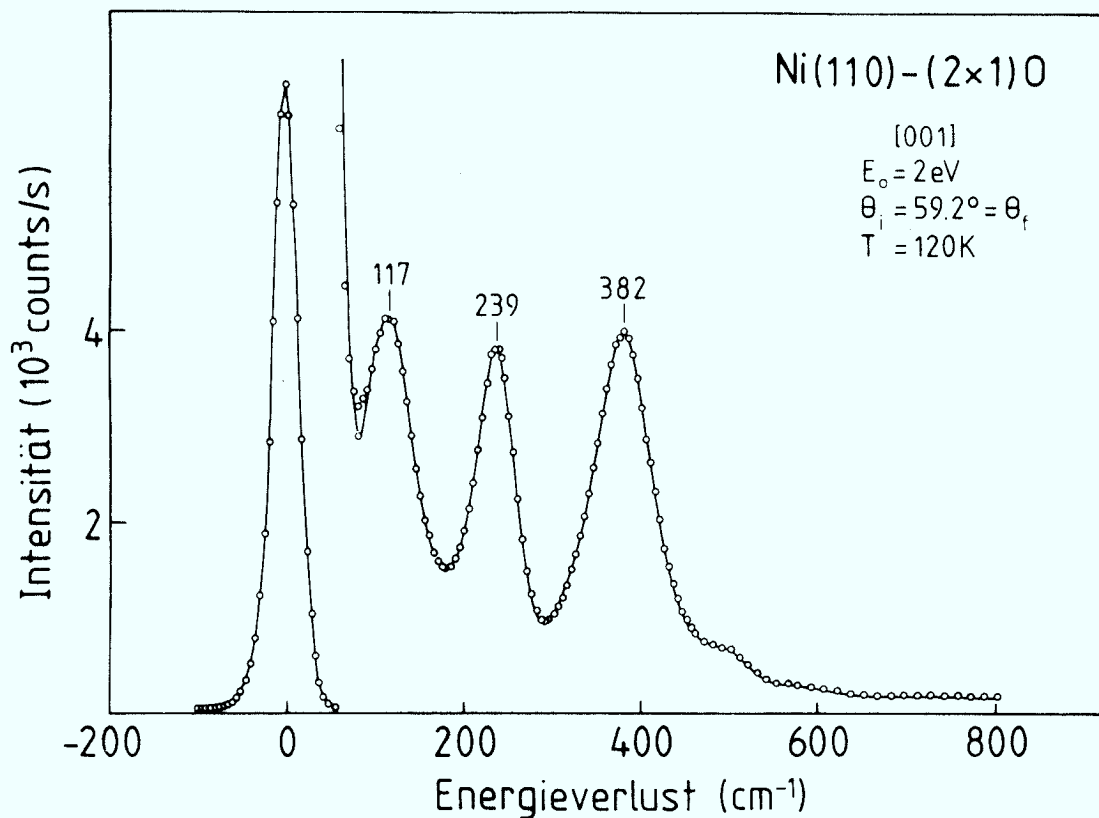


Abb. 7.2: Elektronenenergieverlustspektrum der rekonstruierten $\text{Ni}(110)-(2 \times 1)\text{O}$ -Fläche, im Spiegelreflex aufgenommen. Die Auflösung im reflektierten Strahl beträgt 35 cm^{-1} . Die Intensitätsskala bezieht sich auf den inelastischen Teil des Spektrums; der elastische Strahl wurde wegen der hohen Intensität mit reduzierter Spannung am Channeltron aufgenommen. Der kleine Hügel bei 500 cm^{-1} stammt von Sauerstoff auf kleinen, nicht rekonstruierten Oberflächenstücken.

O^{16}		O^{18}		Zuordnung
120K	300K	120K	300K	
117	118	118	119	Substratphonon
239	236	233	229	O_{gerade}
382	388	365	370	O_{gerade}
780	740	740	700	$\text{O}_{\text{ungerade}}$

Tab. 7.1: Mittelwerte der Frequenzen mit O^{16} und O^{18} , bei Temperaturen von 120K und 300K. Die Frequenzen der ungeraden Mode wurden bei $\zeta = 0,4$ entlang der $\overline{\Gamma\text{Y}}$ -Richtung gemessen.

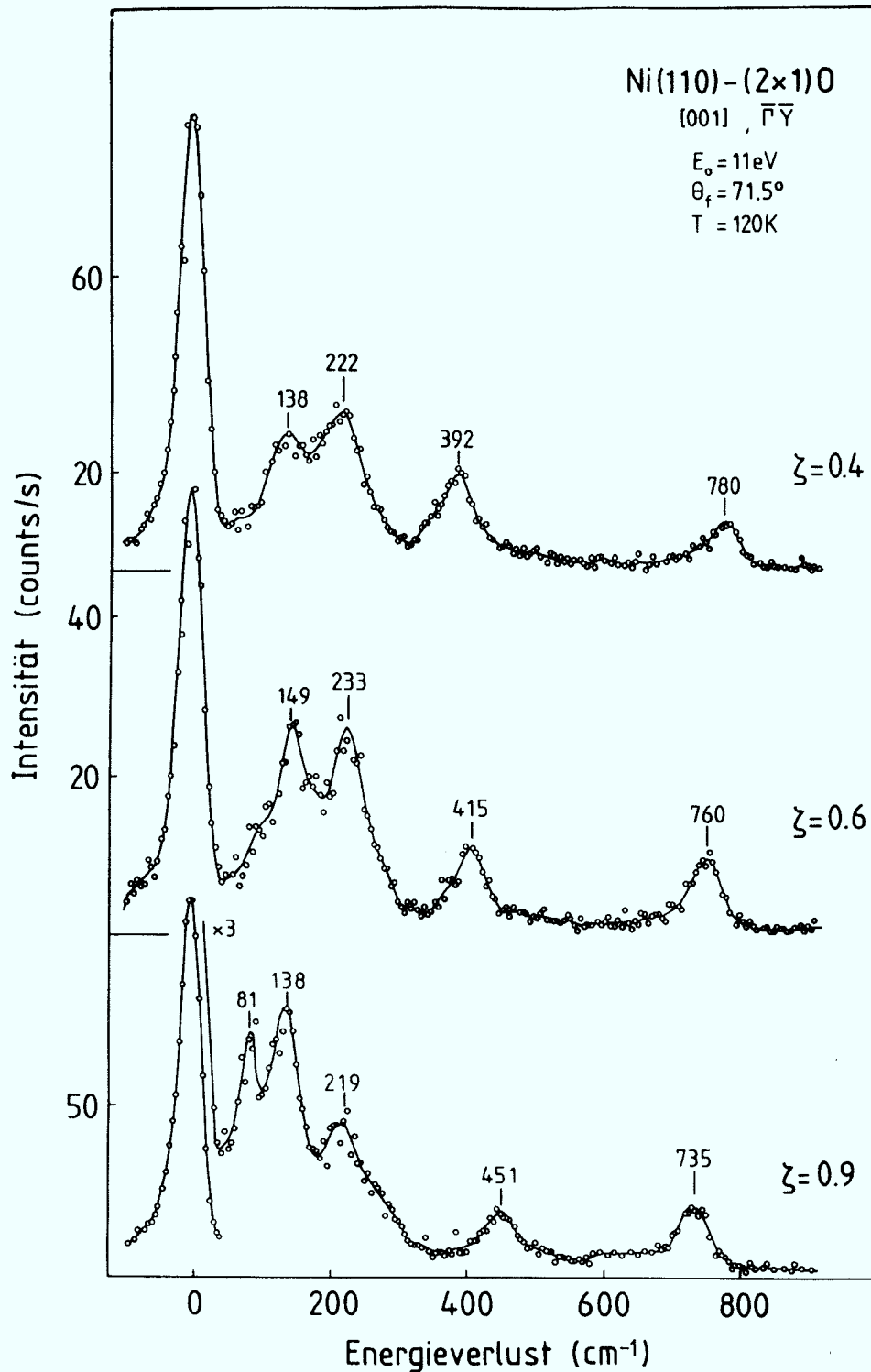


Abb. 7.3: Elektronenenergieverlustspektren, an verschiedenen Punkten der Brillouin-Zone entlang der [001]-Richtung aufgenommen. Die Auflösung im reflektierten Strahl betrug 40 cm^{-1} . ζ ist der Wellenvektor in reduzierten Einheiten, $\zeta = 1$ bezieht sich auf den Rand der Brillouin-Zone des Substrats.

Spiegelebene. Bei einer C_{2V} -Symmetrie würde nur eine total symmetrische (dipolaktive) Mode auftreten (Kap. 2.1). Die Lage der Spiegelebene kann durch Messung der ungeraden Mode außerhalb des Spiegelreflexes entlang der $[001]$ - bzw. $[\bar{1}10]$ -Richtungen bestimmt werden. Die ungerade Mode (bezüglich der Spiegelebene) kann nur mit der Streuebene senkrecht zur Spiegelebene beobachtet werden. In Abb. 7.3 und 7.4 sind Beispielspektren, die mit der Streuebene entlang $[001]$ an verschiedenen Punkten der Brillouin-Zone aufgenommen wurden, dargestellt.

Abb. 7.3 zeigt neben den Nickelphononen und -Resonanzen die Dispersion der beiden dipolaktiven Sauerstoffschwingungen bei etwa 230 und 400 cm^{-1} . Zusätzlich wird nur außerhalb des Spiegelreflexes eine hochfrequente Sauerstoffmode bei etwa 750 cm^{-1} gemessen. Abb. 7.4 zeigt Spektren für Streubedingungen, bei denen die Nickelphononen (Rayleighwelle und eine Resonanz) besonders gut aufgelöst werden.

Beispielspektren, mit der Streuebene entlang $[\bar{1}10]$ aufgenommen, sind in Abb. 7.5 und 7.6 dargestellt. Wie Abb. 7.5 zeigt, wurden entlang dieser Richtung nur die beiden geraden Sauerstoffschwingungen, die in der Spiegelebene polarisiert sind, beobachtet. Eine Mode in der Nähe von 750 cm^{-1} wurde entlang dieser Richtung nie beobachtet. Die Anwendung der Auswahlregeln ergibt somit, daß die Spiegelebene der Oberfläche in $[\bar{1}10]$ -Richtung liegt und daß die Mode bei 750 cm^{-1} parallel zur Oberfläche in $[001]$ -Richtung polarisiert ist.

Die Streuintensitäten entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung waren durchweg kleiner als die für die $[001]$ -Richtung, obwohl bei einer Vielzahl von Streubedingungen gemessen wurde. Für die Streubedingungen, die in Abb. 7.5 benutzt wurden, waren die Verlustintensitäten vergleichbar zu denen entlang $[001]$ -Richtung. Entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung war auch die diffus elastische Intensität sehr hoch, was in Übereinstimmung mit Untersuchungen durch das Rastertunnelmikroskop (STM) [87] auf eine Unordnung im Abstand der Reihen in $[\bar{1}10]$ -Richtung hindeutet. Abb. 7.6 zeigt Beispielspektren mit einem hohen Streuquerschnitt für die Rayleighwelle und eine Oberflächenresonanz (Zählrate: 350 Hz im Verlust!).

Die Frequenzwerte einer großen Serie von Spektren entlang $[\bar{1}10]$ und $[001]$ sind in Abb. 7.7 dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit der Frequenzen zwischen 120 und 300 K liegt innerhalb der Streuung der experimentellen Daten. Nur bei der hochfrequenten, parallelen Sauerstoffschwingung wurde bei 300 K eine um $\sim 35\text{ cm}^{-1}$ niedrigere Frequenz als bei 120 K gemessen.

Bisher wurde die Anzahl der beobachtbaren Moden entlang der Hauptsymmetrierichtungen benutzt, um Aussagen über die Symmetrie an der Oberfläche zu gewinnen. Es lassen sich jedoch auch ungefähre Aussagen über die Frequenzen der Sauerstoffmoden machen. Zum Beispiel muß die Schwingung mit der höchsten Frequenz so polarisiert sein, daß die Kräfte zwischen den nächsten Nachbarn in starkem Maße

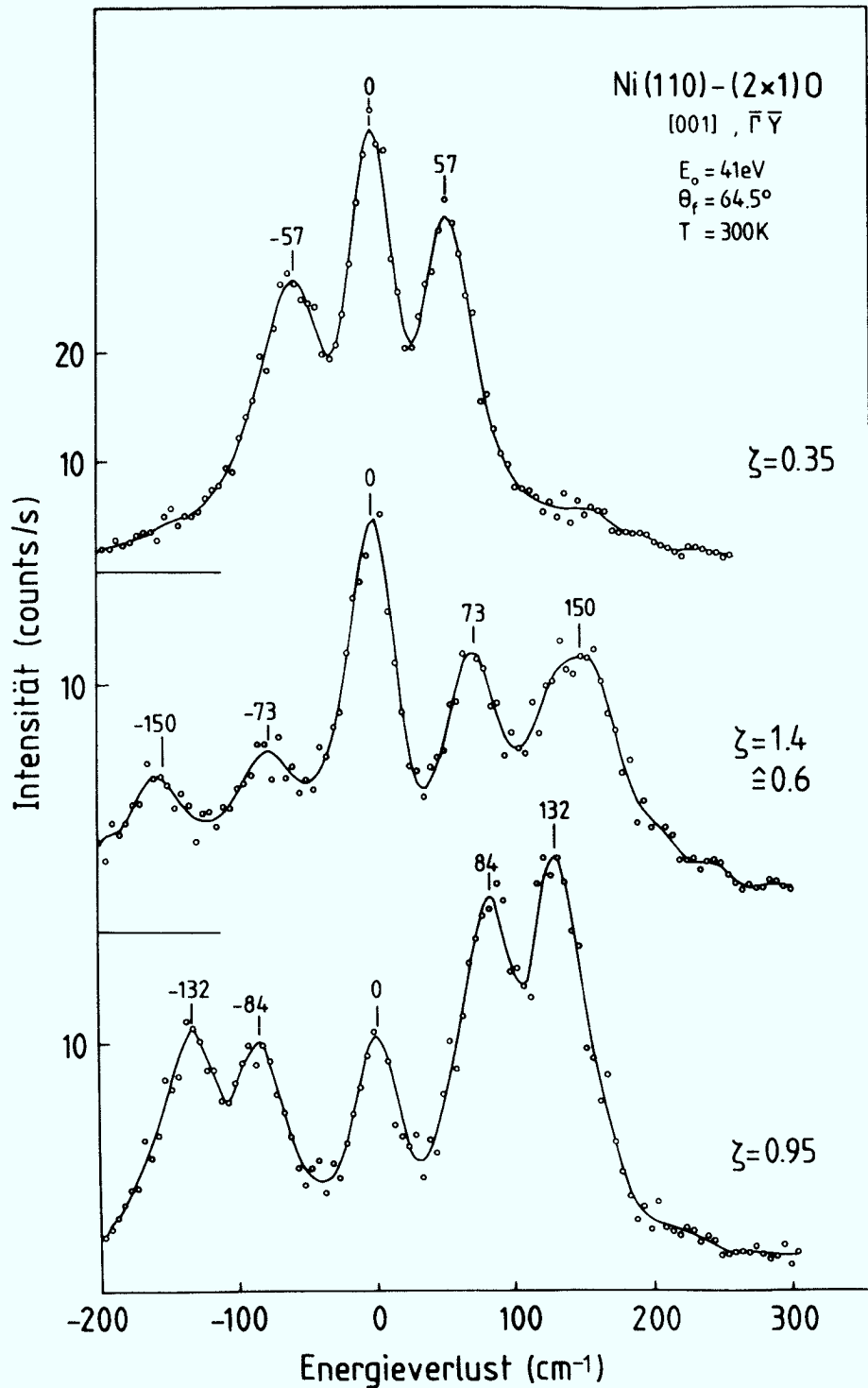


Abb. 7.4: EELS-Spektren außerhalb des Spiegelreflexes mit der Streuebene entlang [001]-Richtung. Die Streubedingungen sind nun so gewählt, daß die Substratphononen einen großen Streuquerschnitt haben. Die Auflösung beträgt 35 cm^{-1} . Die Spektren zeigen Maxima bei den Energien zur Erzeugung und Vernichtung eines Phonons.

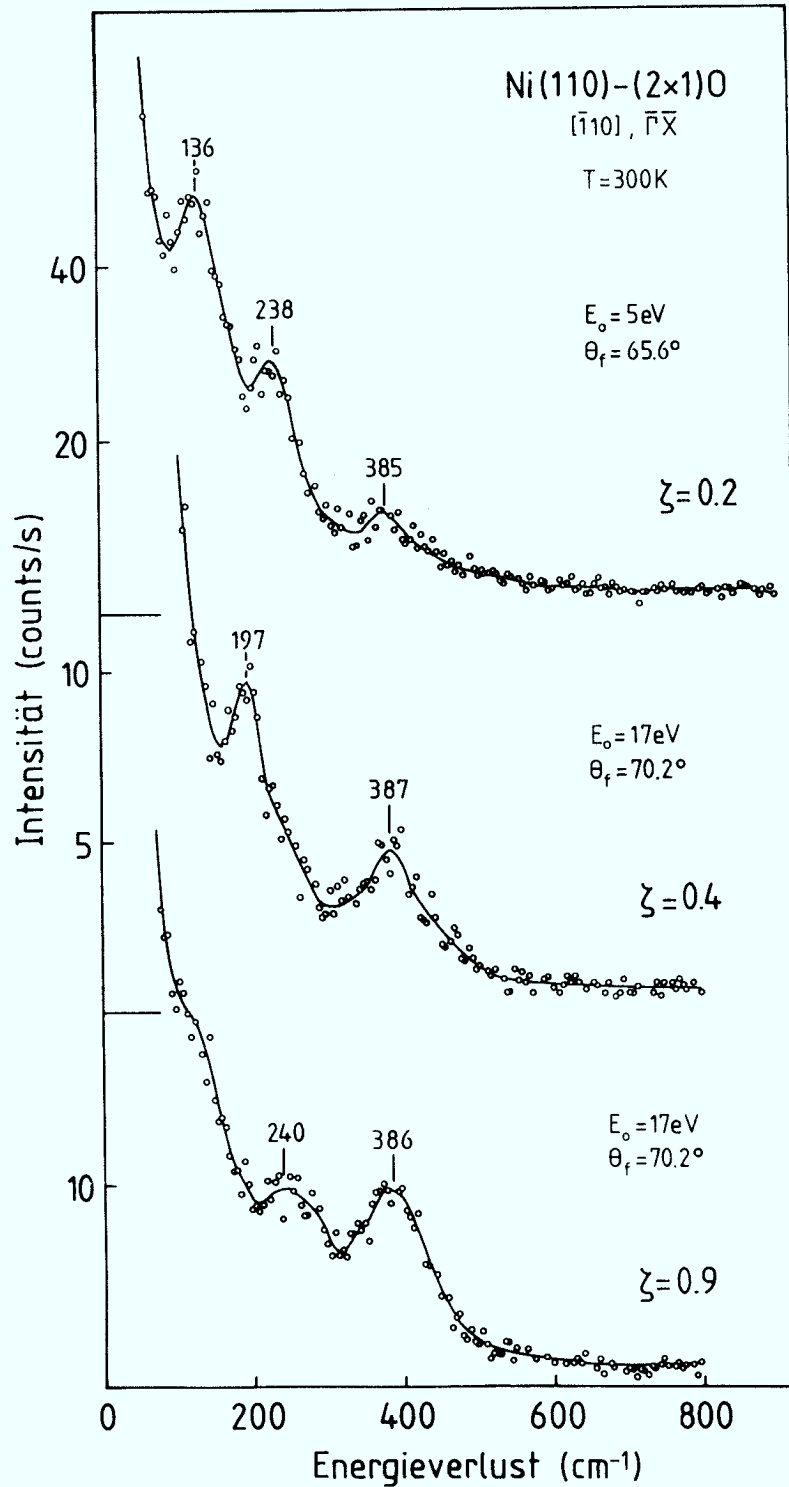


Abb. 7.5: Spektren außerhalb des Spiegelreflexes mit der Streuebene entlang $[\bar{1}10]$ -Richtung. Die Auflösung betrug 40 cm^{-1} . Der elastische Strahl ist nicht dargestellt, da seine Intensität etwa fünfmal größer war als die Verluste.

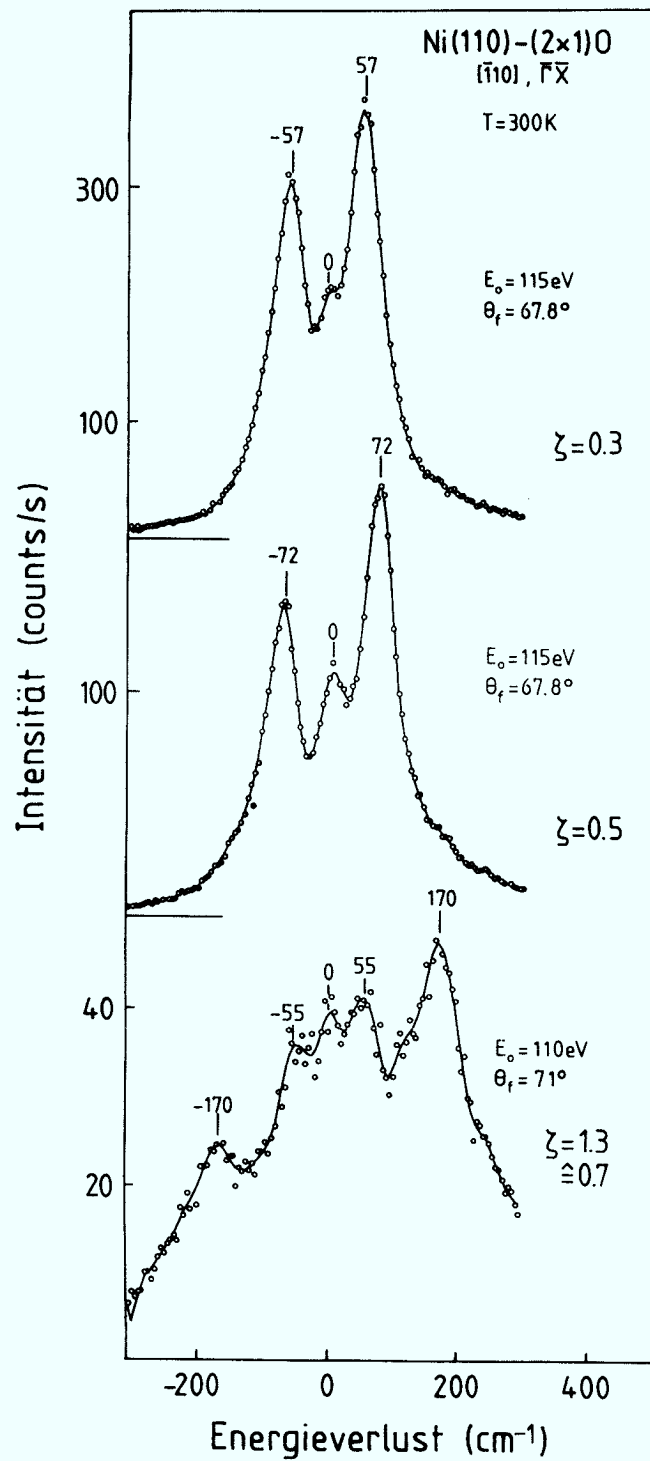


Abb. 7.6: Spektren außerhalb des Spiegelreflexes mit der Streuebene entlang $[\bar{1}10]$ -Richtung. Bei diesen Streubedingungen haben die Substratmoden einen hohen Streuquerschnitt. Die Auflösung betrug 40 cm^{-1} .

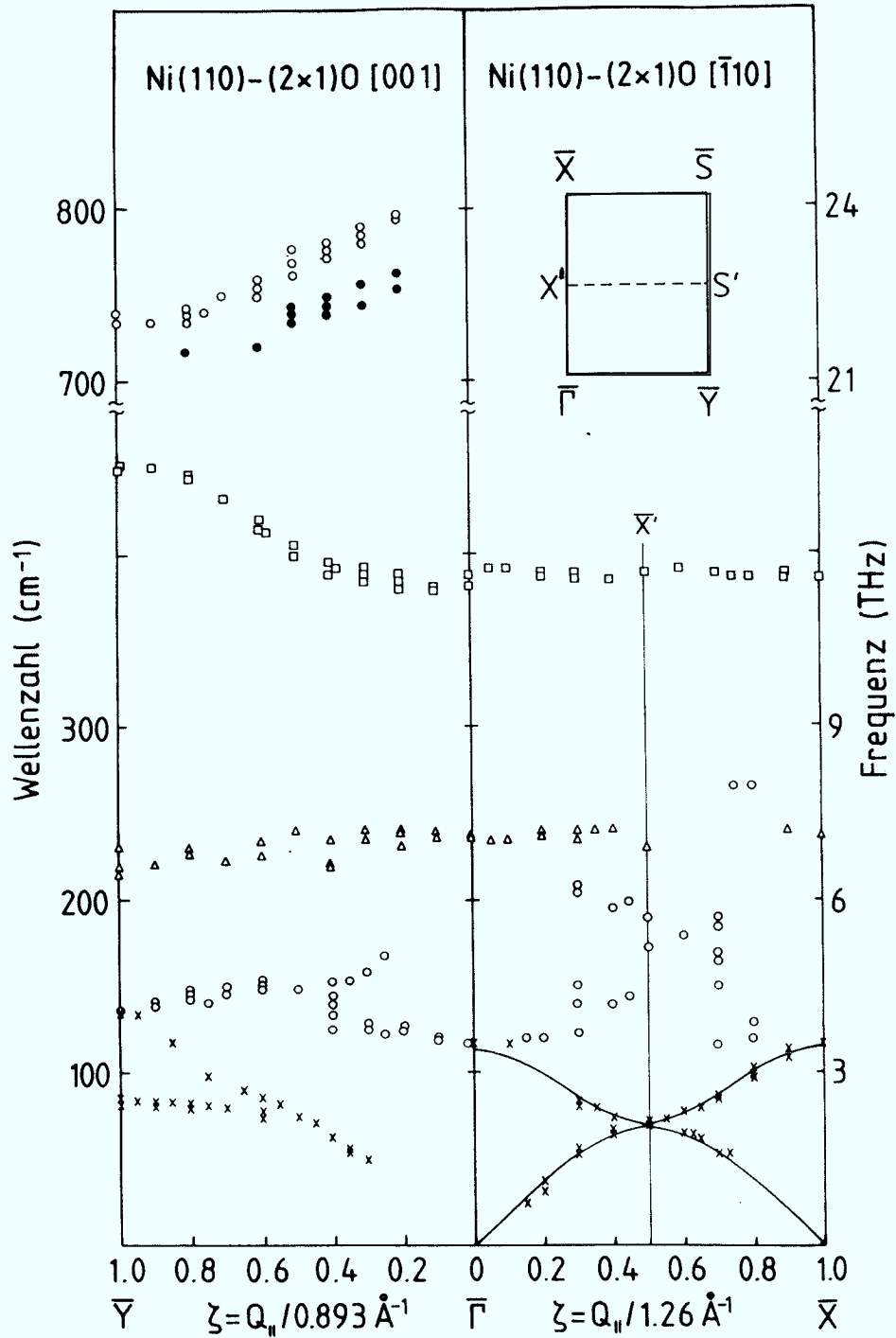


Abb. 7.7: Dispersionskurve der Phononen, die auf der Ni(110)-(2x1)O-Oberfläche entlang [001]- und $\bar{1}10$ -Richtung gemessen wurden. Die dargestellte Brillouin-Zone ist die der reinen Fläche. Für die hochfrequente Sauerstoffmode oberhalb von 700 cm^{-1} ist die Dispersion für $T = 100 \text{ K}$ und $T = 300 \text{ K}$ (ausgefüllte Kreise) dargestellt. Bei allen anderen Verlusten war die Temperaturabhängigkeit unterhalb des experimentellen Fehlers von $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$.

eingehen. Dies heißt, die Mode mit der höchsten Frequenz sollte in $[001]$ -Richtung polarisiert sein (Abb. 7.1), was in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen ist. Weiterhin sollte die Mode mit der niedrigsten Frequenz hauptsächlich in $[\bar{1}10]$ -Richtung polarisiert sein, da diese Mode nur in geringem Maße von den Kräften zwischen den nächsten Nachbarn beeinflusst wird. Schließlich kann man verstehen, daß die Sauerstoffmoden entlang $\overline{\Gamma X}$ -Richtung fast keine Dispersion zeigen, da die Reihen von Sauerstoffatomen in dieser Richtung einen großen Abstand haben und somit nur geringe Kopplung erwartet wird.

Bei der Diskussion der niedrig liegenden Oberflächenphononen des Nickelsubstrats wird Bezug auf die Dispersionskurven der reinen Fläche genommen [47]. Am $\bar{Y}$ -Punkt hat die am niedrigsten liegende Mode eine Frequenz von etwa 84 cm^{-1} , was etwa die gleiche Frequenz ist, wie sie für die S_1 -Rayleighwelle auf der reinen Oberfläche gemessen wurde. Auf der reinen Oberfläche wurde auch die S_3 -Oberflächenresonanz oberhalb der Rayleighwelle bei einer Frequenz von 130 cm^{-1} am $\bar{Y}$ -Punkt gemessen. Auch auf der sauerstoffrekonstruierten Fläche wurde eine zweite Oberflächenresonanz beobachtet, die bis zu einem Wert von 135 cm^{-1} am $\bar{Y}$ -Punkt ansteigt.

Obwohl die Frequenzen der beiden Phononmoden dicht bei Frequenzen liegen, wie sie auf der reinen Oberfläche beobachtet wurden, müssen sie nicht den selben Ursprung haben. Die Sauerstoffadsorption in den „Langbrückenplätzen“ beeinflusst die Bindung in $[001]$ -Richtung (Abb. 7.1). Wie die Bewegungsbilder der Phononen am $\bar{Y}$ -Punkt zeigen [47], führt dies zu einer starken Beeinflussung der Phononfrequenzen am $\bar{Y}$ -Punkt. Weiterhin sollte auf der rekonstruierten Fläche auch die S_2 -Mode, die auf der reinen Fläche die ungerade Mode war, aufgrund der Symmetriebrechung in $[001]$ -Richtung beobachtbar sein. Entlang $\overline{\Gamma Y}$ wurde eine weitere relativ dispersionslose Resonanz zwischen 120 und 140 cm^{-1} gefunden. Diese Mode hat ihren Ursprung in einer Mode auf der reinen Fläche mit etwa dieser Frequenz entlang der $\overline{\Gamma S}$ -Richtung, die durch die Rekonstruktion auf die $\overline{\Gamma Y}$ -Richtung zurückgefaltet wird.

Entlang $\overline{\Gamma X}$ -Richtung soll die am niedrigsten liegende Mode vorläufig die Rayleighwelle genannt werden. Eine wirkliche Zuordnung ist schwierig, da die Phononfrequenzen in dieser Richtung durch die Rekonstruktion beträchtlich beeinflusst werden. In der Abszisse von Abb. 7.7 ist die Brillouin-Zone der reinen Fläche dargestellt. Der Rand der Brillouin-Zone der rekonstruierten Fläche ($\bar{X}'$ -Punkt) liegt bei $\zeta = 0,5$. Diese Halbierung der Brillouinzone spiegelt sich auch in der Dispersionskurve für die Rayleighwelle wieder. Die Rayleighwelle wird zurückgefaltet und spaltet am Zonenrand auf. Die Aufspaltung liegt aber unterhalb der experimentellen Auflösung. Eine Anomalie in der Phonondispersion (Wendepunkt bei $\zeta = 0,5$) ist

die Folge der Hybridisierung der beiden Phononäste am Zonenrand. Wie die Linien in Abb. 7.7 zeigen, können auch Teile der zurückgeklappten Phononäste beobachtet werden. Die Rayleighwelle erreicht am $\bar{X}$ -Punkt eine Frequenz von $\sim 120 \text{ cm}^{-1}$. Da der $\bar{X}$ -Punkt dem $\bar{\Gamma}$ -Punkt äquivalent ist, ist der dipolaktive Verlust bei 118 cm^{-1} auf dieses Phonon zurückzuführen. Die „Wolke“ von Datenpunkten oberhalb von 120 cm^{-1} zeigt, an welchen Stellen Oberflächenresonanzen in den Spektren als gut aufgelöste Verluste beobachtet wurden.

7.3 EELS-Symmetrieanalyse und LEED-Strukturbestimmung

Die Symmetrieanalyse der Ni(110)-(2x1)-O-Oberfläche, die im letzten Abschnitt mit Hilfe der EELS-Messungen durchgeführt wurde, ergibt zusammengefaßt: Die Oberfläche besitzt eine (und *nur* eine) Spiegelebene in $[\bar{1}10]$ -Richtung. Von den beiden Modellen in Abb. 7.1 kann damit das „missing-row“-Modell aufgrund seiner Symmetrie ausgeschlossen werden.

In der gleichen Zeit, als diese Arbeit entstand wurde von Kleinle et al. eine dynamische LEED-Strukturanalyse dieser Oberfläche durchgeführt [96]. Von den beiden Modellen in Abb. 7.1 ergibt sich dabei für das „missing-row“-Modell die beste Übereinstimmung zwischen gerechneten und gemessenen IV-Kurven.

Dies deutet zunächst auf einen eklatanten Widerspruch zwischen beiden Methoden hin. Dieser Widerspruch löst sich jedoch auf, wenn man die Möglichkeiten beider Methoden genauer betrachtet.

Die Symmetrieanalyse mit winkelaufgelöstem EELS ist eine qualitative Methode, die die Spiegelebenen der Oberfläche klar bestimmt. In einer Beziehung ist jedoch Vorsicht geboten: Auf der sauerstoffrekonstruierten Ni(110)-Oberfläche ist a priori sowohl die Substratgeometrie als auch die Adsorbatgeometrie unbekannt. Durch eine Symmetrieanalyse kann nicht entschieden werden, ob die Symmetrie durch das Substrat (Sägezahnmodell) oder das Adsorbat gegeben ist. Ein „missing-row“-Modell mit in $[1\bar{1}0]$ bzw. $[\bar{1}10]$ -Richtung verschobenen Sauerstoffatomen hat ebenfalls nur eine Spiegelebene entlang $[\bar{1}10]$.

Die LEED-Strukturanalyse ist eine quantitative Methode. Die experimentell gemessenen IV-Kurven werden mit den für verschiedene Geometrien berechneten verglichen. Die Geometrie, bei der die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment am besten ist, wird als die „wirkliche“ bezeichnet. Doch auch bei einer solchen quantitativen Methode ist wieder Vorsicht geboten. LEED-Rechnungen sind sehr aufwendig, man muß sich deshalb auf wenige, am wahrscheinlichsten erscheinende, Geometrien beschränken und kann nicht alle Geometrien testen.

Das modifizierte „missing-row“-Modell mit den in $[\bar{1}10]$ -Richtung *verschobenen* Sauerstoffatomen ist sowohl mit der EELS-Symmetrieanalyse als auch mit der LEED-Analyse im Einklang. Es hat eine Spiegelebene in $[\bar{1}10]$ -Richtung und ist ähnlich zum einfachen „missing-row“-Modell aus Abb. 7.1.

Angeregt durch die EELS-Symmetrieanalyse wurde die LEED-Analyse nachträglich auf das modifizierte „missing-row“-Modell ausgedehnt. Die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ergab sich für eine laterale Verschiebung der Sauerstoffatome um $0,2 \text{ \AA}$.

Dies ist ein Beispiel für die Zusammenarbeit von komplementären Methoden in der Oberflächenphysik. Beide Methoden für sich genommen, sowohl die qualitative EELS-Symmetrieanalyse, als auch die quantitative LEED-Analyse alleine, liefern eine falsche, oder zumindest unvollständige, Bestimmung der Geometrie.

Kapitel 8

Phonondispersion der rekonstruierten Au(110)-Fläche

In der letzten Zeit ist es durch die Verfügbarkeit von Parallelrechnern großer Leistungsfähigkeit möglich geworden, die Schrödingergleichung an Oberflächen im Rahmen der Näherung der lokalen Dichte zu lösen [21]. Ein Vergleich der so gewonnenen Ergebnisse mit den experimentellen Resultaten ist wichtig, um die Gültigkeit der gemachten Näherung auch für die Bindung an Oberflächen zu überprüfen.

- Ein Vergleich der Struktur der Oberfläche testet die erste Ableitung des Potentials: Wird das Minimum der potentiellen Energie bei den experimentell gemessenen Atomabständen berechnet?
- Der Vergleich der Oberflächenschwingungen ist ein weiterer empfindlicher Test, da zur richtigen Beschreibung der Oberflächenphononen die Krümmung des Potentials richtig beschrieben werden muß.

Quantenmechanische „ab-initio“-Rechnungen sind heutzutage mit einem solch hohen Aufwand verbunden, daß sie nur für ausgewählte Modellsysteme, und auch dort oft nur für Punkte hoher Symmetrie, durchgeführt werden können. Deshalb hat es kürzlich verschiedene Versuche gegeben, die Bindung an Oberflächen mit Hilfe von Berechnungen der Gesamtenergie, die jedoch semiempirische Modellpotentiale benutzen, [18-20]. Durch die Benutzung von Modellpotentialen können beliebige Eigenschaften der Oberfläche einfach und schnell berechnet werden. Auch hier ist wieder der Vergleich mit experimentellen Daten wichtig, um die zugrundeliegenden Modellvorstellungen bestätigen oder ausschließen zu können. Da für die Oberflächenphononen auf der rekonstruierten Au(110)-Oberfläche sowohl eine „ab-initio“-Rechnung [97, 98], als auch eine Rechnung innerhalb des semiempirischen „glue“-Modells [99] mit sich gegenseitig widersprechenden Resultaten vorliegen, ist eine experimentelle Bestimmung der Oberflächenphononen von großem Wert, um

zwischen den beiden theoretischen Konzepten zur Beschreibung der Bindung an Oberflächen zu entscheiden.

8.1 Einführung

Die Struktur der reinen (1x2)-rekonstruierten Au(110)-Oberfläche wurde mit Hilfe von verschiedensten experimentellen Methoden untersucht [100-107]. Alle Experimente bevorzugten ein „missing-row“-Modell, bei dem jede zweite Reihe von Atomen entlang $[\bar{1}10]$ -Richtung fehlt (Abb.8.1). Was die Oberflächenrelaxation angeht,

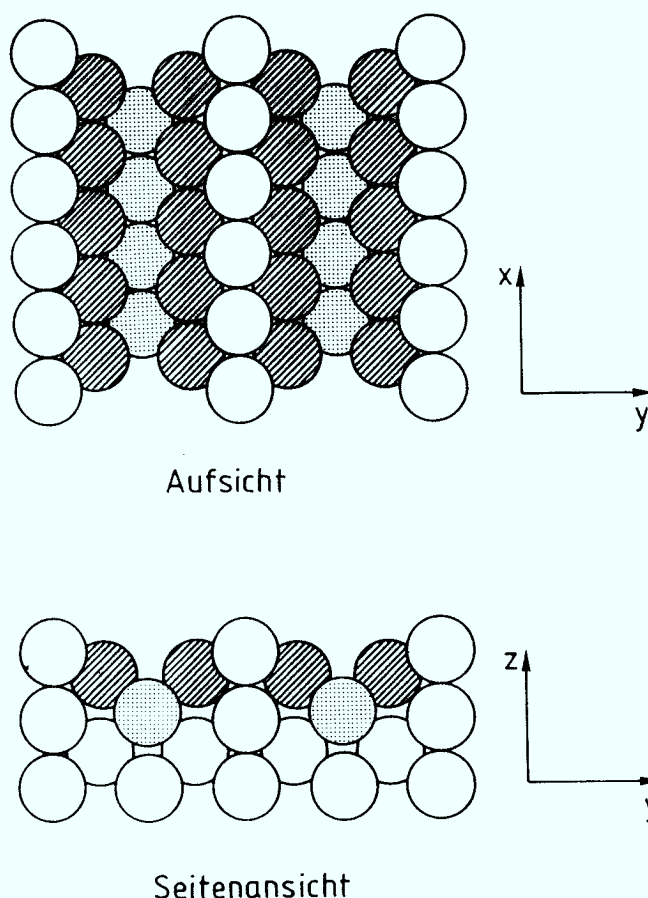


Abb. 8.1: Strukturmodell der (1x2)-rekonstruierten Oberfläche.

sagten die Röntgenbeugung unter streifendem Einfall [100] und die hochaufgelöste Elektronenmikroskopie [101] eine nach außen gerichtete Relaxation der äußersten Lage voraus, während die Ergebnisse von LEED-Untersuchungen [102], Ionenstreuung [103, 104] und Beugung von Heliumatomen [105] auf eine Kontraktion des Abstandes zwischen erster und zweiter Lage hindeuten. Eine kürzliche Wiederholung

der Experimente mit Elektronenmikroskopie [106] und Röntgenbeugung [107] zeigen nun ebenfalls eine Kontraktion. Somit hat sich die Kontroverse bezüglich der Richtung der Relaxation aufgelöst und alle Experimente messen eine Kontraktion von $\sim 18\%$ zwischen erster und zweiter Lage. Dies ist auch in guter Übereinstimmung mit vor kurzem durchgeführten „ab-initio“-Rechnungen der Struktur der rekonstruierten Goldoberfläche [108].

Die Rekonstruktion, die sehr offene Oberflächenstruktur und die große Kontraktion sollten einen starken Einfluß auf die Bindung an der Oberfläche und damit auf die Oberflächenphononen haben. Qualitativ wird die Bindung an dieser Goldoberfläche von zwei gegensätzlichen Effekten beeinflusst:

- Die geringere Koordinationszahl an einer Oberfläche führt zu einer Verringerung der Bindungsstärke an der Oberfläche gegenüber dem Volumen. Die Oberflächenphononen sollten sich nach unten hin vom Volumenband abschälen. Das Rayleighphonon ist ein klassisches Beispiel dafür.
- Die starke Kontraktion zwischen erster und zweiter Lage sollte zu einer Vergrößerung der Bindungsstärke an der Oberfläche führen. Dabei kann es sogar zu einem Auftreten von Oberflächenphononen oberhalb des Volumenbandes kommen. Ein Beispiel für solche Moden sind Phononen, die an Stufen auf der Oberfläche lokalisiert sind [109].

Auf glatten, niedrig indizierten Flächen wurden bisher noch nie Oberflächenphononen oberhalb des Volumenbandes beobachtet. Kürzlich wurden jedoch von einer molekulardynamischen Studie auf Au(110) unerwartete hochfrequente Oberflächenphononen, die sich nach oben hin vom Volumenband abschälen, vorausgesagt [99]. Das Wechselwirkungspotential berücksichtigt in einem phänomenologischen Ansatz Vielteilchenwechselwirkungen (vgl. Kap. 3.2). Dieses „glue“-Modell ist sehr ähnlich zum „embedded-atom“-Modell [110].

Experimentell wurde die Dispersion der Oberflächenphononen auf Au(110) bisher nur mit He-Streuung gemessen [97]. Die vom „glue“-Modell vorausgesagten hochfrequenten Moden sind mit He-Streuung allerdings nicht beobachtbar.

8.2 Experimentelle Resultate

Die Au(110)-Probe wurde durch wiederholte Zyklen von Neon-Ionenbeschuß und Heizen auf 900 K gereinigt. Schon nach wenigen Zyklen konnte eine (1×3) -LEED-Struktur beobachtet werden. EELS-Spektren im Spiegelreflex zeigten einen starken Verlust bei 110 cm^{-1} . Eine ähnliche (1×3) -Struktur wurde bei einer Bedeckung

von 5% Cäsium auf der Au(110)-Fläche gefunden [111]. Da bei früheren Experimenten [112] Kalium auf der Probe adsorbiert wurde, wird diese (1x3)-Struktur auf geringe (im Augerspektrum nicht nachweisbare) Kaliumverunreinigungen zurückgeführt. Durch weitere Reinigungszyklen konnte eine saubere Oberfläche präpariert werden. Nach einem abschließenden Anlassen der Oberfläche, ungefähr eine Stunde auf 450 K, wurden die schärfsten (1x2)-LEED-Reflexe beobachtet. AES-Spektren und die für viele Adsorbate wesentlich empfindlicheren EELS-Spektren zeigten keine Verunreinigungen. Für die Messungen wurde eine Energieauflösung von 23 -28 cm^{-1} (FWHM) benutzt. Die Phonondispersion wurde entlang der Azimuthrichtungen [001] ($\overline{\Gamma Y}$)- und $[\overline{110}]$ ($\overline{\Gamma X}$) gemessen.

Beispielspektren für die [001]-Richtung sind in Abb. 8.2 dargestellt. Die diffus elastische Intensität entlang dieser Richtung (unterdrückt in Abb. 8.2) ist relativ groß. Sie entsteht durch eine eindimensionale Unordnung in der Aufeinanderfolge der Ketten von Oberflächenatomen. Diese Unordnung wurde vorher schon mit STM [113], LEED [102] und Röntgenbeugungsexperimenten [100] beobachtet.

In Abb. 8.3 sind Beispielspektren entlang der $[\overline{110}]$ ($\overline{\Gamma X}$)-Richtung gezeigt. Die vollständigen Dispersionskurven sind in Abb.8.4 dargestellt.

Wie diese Abbildungen zeigen, wurden drei Oberflächenmoden gemessen. Entlang $\overline{\Gamma X}$ -Richtung verläuft das Rayleighphonon bis hinauf zu einer Frequenz von 56 cm^{-1} am $\overline{X}$ -Punkt (bei Raumtemperatur). Bei $\sim 50\text{ }cm^{-1}$ wurde eine weitgehend dispersionslose Oberflächenresonanz entlang beider Richtungen beobachtet. Diese Resonanz entsteht durch Zurückfaltung der Brillouin-Zone auf der rekonstruierten Oberfläche (Abb 8.4). Entlang [001] entsteht diese Mode aus einer Mode nahe dem $\overline{Y}$ -Punkt auf der unrekonstruierten Oberfläche ($S_3(\overline{Y})$). Diese Mode ist am $\overline{Y}$ -Punkt vertikal polarisiert und wurde auf verschiedenen fcc-(110)-Flächen beobachtet [47]. Diese Mode wird durch die Rekonstruktion auf den $\overline{\Gamma}$ -Punkt zurückgefaltet und erscheint somit dort als Oberflächenresonanz. Weiterhin wird durch die Rekonstruktion die $\overline{YS}$ -Richtung des reziproken Raums auf die $\overline{\Gamma X}$ -Richtung zurückgefaltet. Da die eben betrachtete Mode am $\overline{Y}$ -Punkt der reinen Fläche ($S_3(\overline{Y})$) überall zwischen dem $\overline{Y}$ - und dem $\overline{S}$ -Punkt der reinen Fläche als dispersionslose Mode existiert, wird die Resonanz bei $\sim 50\text{ }cm^{-1}$ entlang $\overline{\Gamma X}$ auf der rekonstruierten Oberfläche durch Rückfaltung erzeugt.

Weiterhin wird entlang $\overline{\Gamma X}$ - und $\overline{\Gamma Y}$ -Richtung eine Oberflächenresonanz zwischen 125 und 145 cm^{-1} beobachtet. In Abhängigkeit von den Streubedingungen zeigen diese Daten eine größere Streuung der Energiewerte.

Messungen bei 100 K und Raumtemperatur zeigen innerhalb der experimentellen Ungenauigkeit die gleichen Frequenzwerte. Die beiden beobachteten Oberflächen-

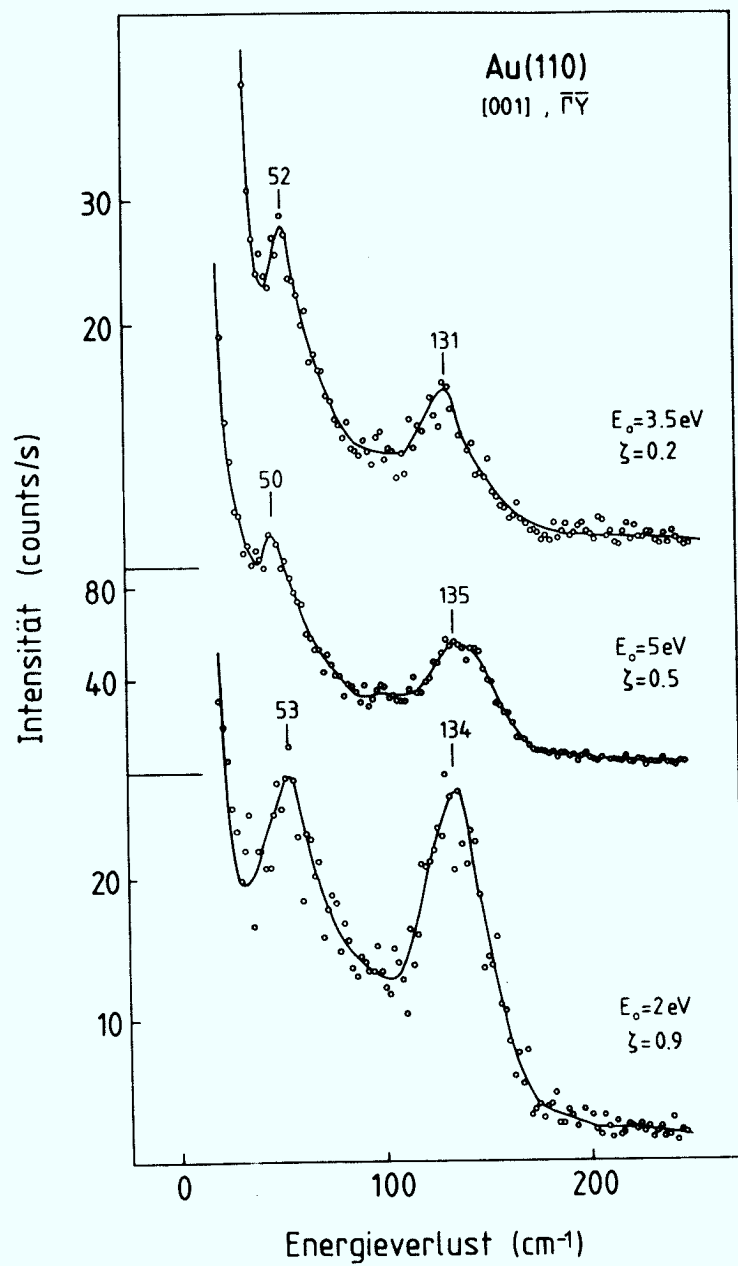


Abb. 8.2: *EELS*-Spektren der rekonstruierten Goldoberfläche mit der Streuebene entlang [001]-Richtung.

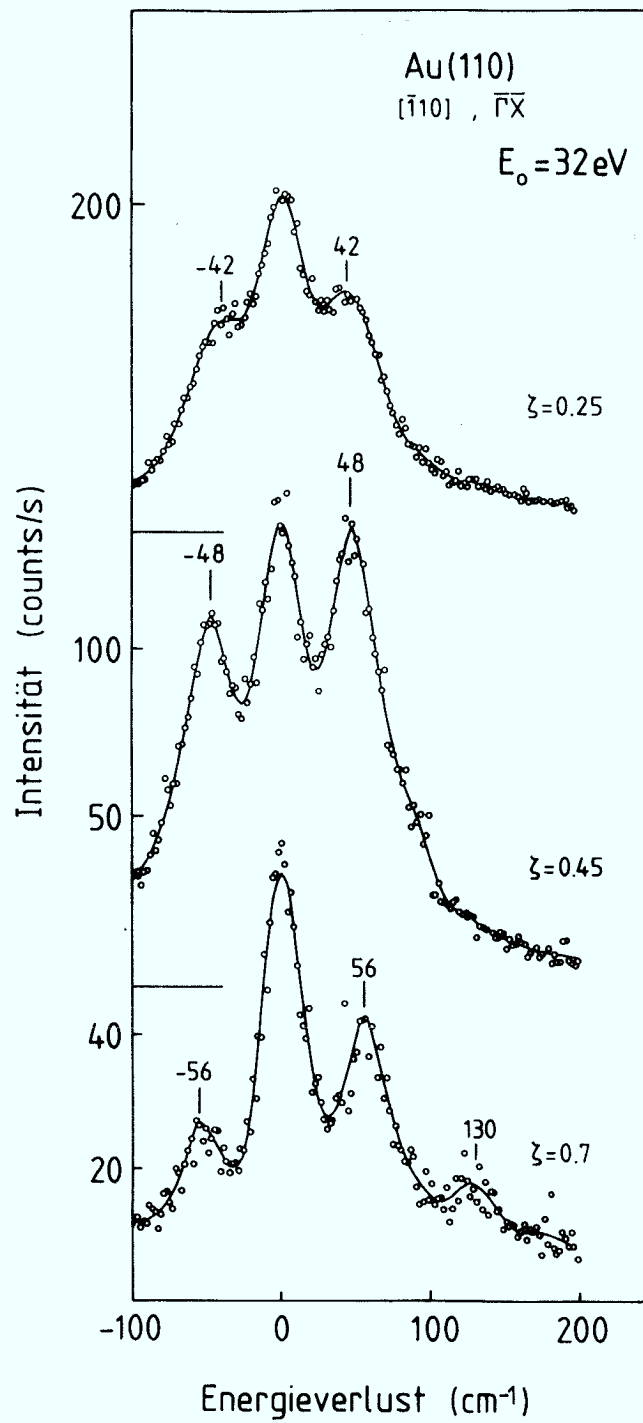


Abb. 8.3: EELS-Spektren der rekonstruierten Goldoberfläche mit der Streuebene entlang $[\bar{1}10]$ -Richtung.

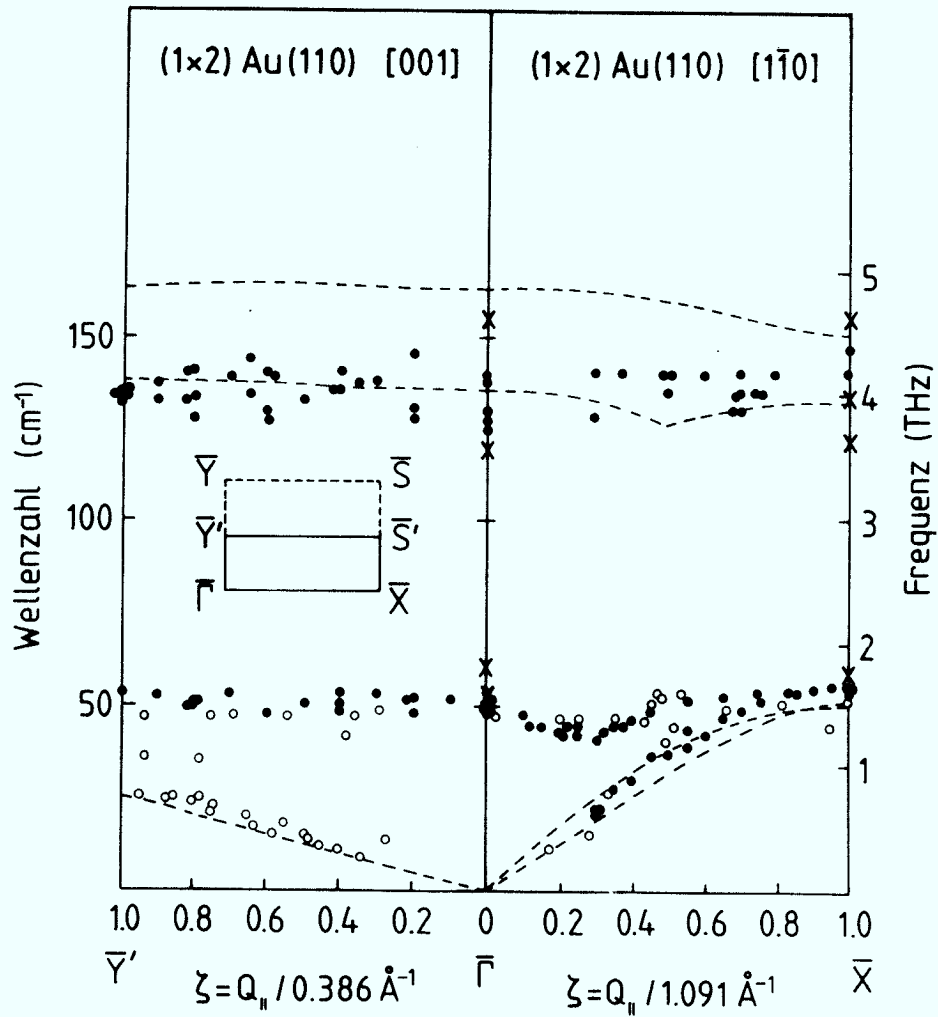


Abb. 8.4: Phonondispersion der (1x2)-rekonstruierten Oberfläche entlang der $\overline{\Gamma}\overline{X}$ - und der $\overline{\Gamma}\overline{Y}$ -Richtungen. Die EELS-Ergebnisse (geschlossene Kreise) werden mit Experimenten der He-Streuung (offene Kreise). „ab-initio“-Rechnungen (Kreuze bei $\overline{\Gamma}$ und $\overline{X}$) sowie mit „glue“-Modell Rechnungen (gestrichelte Linien) verglichen.

resonanzen (bei ~ 50 und $\sim 135 \text{ cm}^{-1}$) zeigen bei Spektren im Spiegelreflex keine erhöhte Intensität, wie es für dipolaktive Moden erwartet würde.

Trotz intensiver Suche wurden weder im Spiegelreflex noch an einer anderen Stelle der zweidimensionalen Brillouin-Zone Oberflächenphononen oberhalb des Volumenbandes von Gold (157 cm^{-1}) gefunden und können somit ausgeschlossen werden.

Es ist interessant, diese Ergebnisse mit Daten zu vergleichen, die durch Streuung von He-Atomen gewonnen wurden [97] (offene Kreise in Abb. 8.4). Im Energiebereich, der beiden Methoden zugänglich ist, wurden das Rayleighphonon (entlang $\bar{\Gamma}\bar{X}$) und die Resonanz bei $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ in guter Übereinstimmung gemessen. Sogar das kleine Minimum der Mode bei $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ (bei $\zeta = 0,3$ entlang $\bar{\Gamma}\bar{X}$) wird übereinstimmend von He-Streuung und EELS gemessen.

Außerdem kann man an diesem Beispiel gut die sich ergänzenden Möglichkeiten beider Methoden erkennen: Mit He-Streuung kann, wegen der besseren Auflösung, auch das Rayleighphonon entlang der $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ -Richtung aufgelöst werden, während mit EELS die hochfrequente Mode bei $\sim 135 \text{ cm}^{-1}$ gemessen wird, die entscheidend beim Vergleich der verschiedenen theoretischen Modelle sein wird.

8.3 Vergleich mit dem „glue“-Modell

Der Vergleich der mit dem semiempirischen „glue“-Modell berechneten Oberflächenmoden [99] mit der gemessenen Dispersion der Oberflächenmoden zeigt, daß die Rayleighphononen durch das Modell richtig wiedergegeben werden (gestrichelte Kurven in Abb. 8.4). Jedoch wird schon die am $\bar{\Gamma}$ -Punkt gemessene Oberflächenresonanz bei $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ vom „glue“-Modell nicht richtig beschrieben. Am $\bar{\Gamma}$ -Punkt sagen diese Rechnungen Oberflächenresonanzen bei 28 und 80 cm^{-1} voraus (nicht dargestellt in Abb. 8.4). Im Bereich der hochfrequenten Moden sagt das „glue“-Modell zwei unerwartete Oberflächenphononen oberhalb der berechneten Volumenbandoberkante, bei 137 und 165 cm^{-1} (am $\bar{\Gamma}$ -Punkt) voraus. Die Mode bei 165 cm^{-1} wird sogar als dipolaktive Mode vorausgesagt, was bedeutet, daß sie bei Spektren im Spiegelreflex als besonders starker Verlust sichtbar sein sollte.

Bei einem Vergleich der vom „glue“-Modell vorausgesagten hochfrequenten Moden mit den experimentellen Ergebnissen muß man in Betracht ziehen, daß die aus den „glue“-Modell-Rechnungen erhaltene Volumenbandoberkante etwa 17% niedriger liegt als die (wirkliche) Volumenbandoberkante ($\omega_{max} = 157 \text{ cm}^{-1}$), wie sie durch Neutronenstreuung bestimmt wurde [20, 17]. Das gemessene Band zwischen 125 und 145 cm^{-1} ist ein Band von Oberflächenresonanzen unterhalb der Volu-

menbandoberkante, während beide *berechneten* Moden wirkliche Oberflächenphononen oberhalb der *berechneten* Volumenbandoberkante bei 130 cm^{-1} sind. Die Übereinstimmung zwischen der berechneten Mode bei 137 cm^{-1} und dem beobachteten Verlustband zwischen 125 und 145 cm^{-1} ist deshalb zufällig. Von den beiden vorausgesagten Moden sollte die höherliegende bei 165 cm^{-1} als der stärkere Verlust beobachtet werden, da sie z-polarisiert ist und deshalb mit einem größeren Streuquerschnitt gerechnet werden kann als für die y-polarisierte Mode bei 137 cm^{-1} .

Da im Experiment überhaupt kein Oberflächenphonon oberhalb der Volumenbandoberkante gefunden wurde, muß man schließen, daß das „glue“-Modell die Bindungsstärke an der Oberfläche überbewertet. Auch die vom „glue“-Modell vorausgesagte sehr große Kontraktion, von 27% deutet in diese Richtung [114].

8.4 Vergleich mit „ab-initio“-Rechnungen

Auch eine Berechnung der Oberflächenschwingungen unter Benutzung der Volumenkraftkonstanten [17] beschreibt die Dynamik der rekonstruierten Au(110)-Fläche nicht richtig. Diese Rechnungen sagen für den $\bar{Y}'$ -Punkt eine Oberflächeninstabilität voraus [98], die experimentell nicht beobachtet wurde. Weiterhin sind die berechneten Oberflächenresonanzen nicht in Übereinstimmung mit den beobachteten Frequenzen, und im Bereich um 135 cm^{-1} wurde keine Resonanz berechnet.

Der Vergleich der experimentellen Daten mit den theoretischen Voraussagen, die auf Volumenkraftkonstanten oder auf dem semiempirischen „glue“-Modell beruhen, zeigen, daß vermutlich nur grundlegende quantenmechanische „ab-initio“-Rechnungen die Bindung und damit die Dynamik an dieser Oberfläche beschreiben können. Berechnungen der Gesamtenergie, die auf der Dichtefunktionaltheorie beruhen, haben kürzlich erfolgreich die Gleichgewichtsgeometrie der (1x2)-„missing-row“-Struktur dieser Goldoberfläche bestimmt [108]. Diese Methode berücksichtigt die gesamte mikroskopische Abschirmung der Elektronenladung und enthält keine Parameter, die an das Experiment angepaßt werden müssen. Wie in Kap. 3.3 beschrieben, werden die Matrizen mit den Kraftkonstanten, die die Atome koppeln, errechnet. Dies geht über konventionelle „frozen-phonon“-Rechnungen hinaus, da keine Annahmen über die Polarisation der Oberflächenphononen gemacht werden müssen.

Die dynamische Matrix wird für einen 153 Lagen dicken Au(110)-Kristall aufgestellt. Die Kopplung in den inneren Lagen wird mit den Volumenkraftkonstanten [17] beschrieben, während die Kopplung in den äußeren drei Lagen, die besonders von der Rekonstruktion betroffen sind, durch die mikroskopischen Rechnungen beschrieben werden.

Die aus den Rechnungen erhaltenen spektralen Dichten am $\bar{\Gamma}$ -Punkt und am $\bar{X}$ -Punkt sind in Abb. 8.5 dargestellt und werden durch Gewichtung der Frequenzen mit dem Quadrat der Schwingungsamplitude in der obersten Lage gewonnen [97, 98].

Einige der durch die mikroskopischen Berechnungen erhaltenen Kraftkonstanten weichen um 50% bis 100% von den Volumenkraftkonstanten ab. Diese Veränderungen sind an der Oberfläche lokalisiert und entstehen durch die große Kontraktion zwischen erster und zweiter Lage, die die Rekonstruktion der Oberfläche begleitet.

Mit diesen Änderungen wurden am $\bar{\Gamma}$ -Punkt (Abb. 8.5. a) Oberflächenresonanzen bei 53 cm^{-1} mit z-Polarisation, bei 60 cm^{-1} mit x-Polarisation und bei 53 , 117 und 156 cm^{-1} mit y-Polarisation vorausgesagt (Kreuze in Abb. 8.4). Die Richtungen x, y und z bezeichnen die kristallographischen Richtungen $[\bar{1}10]$, $[001]$ und $[110]$, die Polarisationsvektoren beziehen sich nur auf die oberste Lage. Die stärksten Resonanzen, die Moden bei 53 cm^{-1} und 117 cm^{-1} , sind in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen (Abb. 8.4), während die Mode bei 60 cm^{-1} nicht aufgelöst wurde, da sie zu nahe bei dem starken Verlust bei 53 cm^{-1} liegt.

Am $\bar{X}$ -Punkt zeigen die Rechnungen (Abb. 8.5 b) zwei starke Oberflächenmoden bei 59 cm^{-1} mit x- bzw. y-Polarisation und eine bei 121 cm^{-1} mit x-Polarisation. Eine schwächere Oberflächenresonanz mit z-Polarisation tritt bei 132 cm^{-1} auf. Eine weitere, x-polarisierte Mode liegt bei 156 cm^{-1} . Die niedrigliegende Schwingung ist wieder in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Experiment. Ein Wert von 58 cm^{-1} wurde bei einer Temperatur von 110 K gemessen. Die Moden bei 121 , 132 und 156 cm^{-1} am $\bar{X}$ -Punkt entsprechen dem breiten Band von beobachteten Verlusten zwischen 125 und 145 cm^{-1} . In Abhängigkeit von den Streubedingungen führen wechselnde Anteile der drei Moden zu dem beobachteten breiten Band von Verlusten. Eine weitere Resonanz, die bei 94 cm^{-1} liegt, wird experimentell nicht beobachtet, da sie in y-Richtung polarisiert ist und aufgrund der Symmetriewahlregeln in Kap. 2.2.2 nicht beobachtbar ist.

Vorläufige Rechnungen für den $\bar{Y}'$ -Punkt [98] zeigen wieder eine Resonanz bei 120 cm^{-1} . Weiterhin tritt die Oberflächeninstabilität, die mit Volumenkraftkonstanten errechnet wurde, nicht auf.

Im Gegensatz zum „glue“-Modell zeigen die „ab-initio“-Rechnungen in Übereinstimmung mit dem Experiment keine Oberflächenphononen oberhalb des Volumenbandes. Dies macht die Anwendung eines semiempirischen Modells wie des „glue“-Modells zur Beschreibung der Bindung an Oberflächen, zumindest für Goldoberflächen, fragwürdig.

Au(110) (1×2)

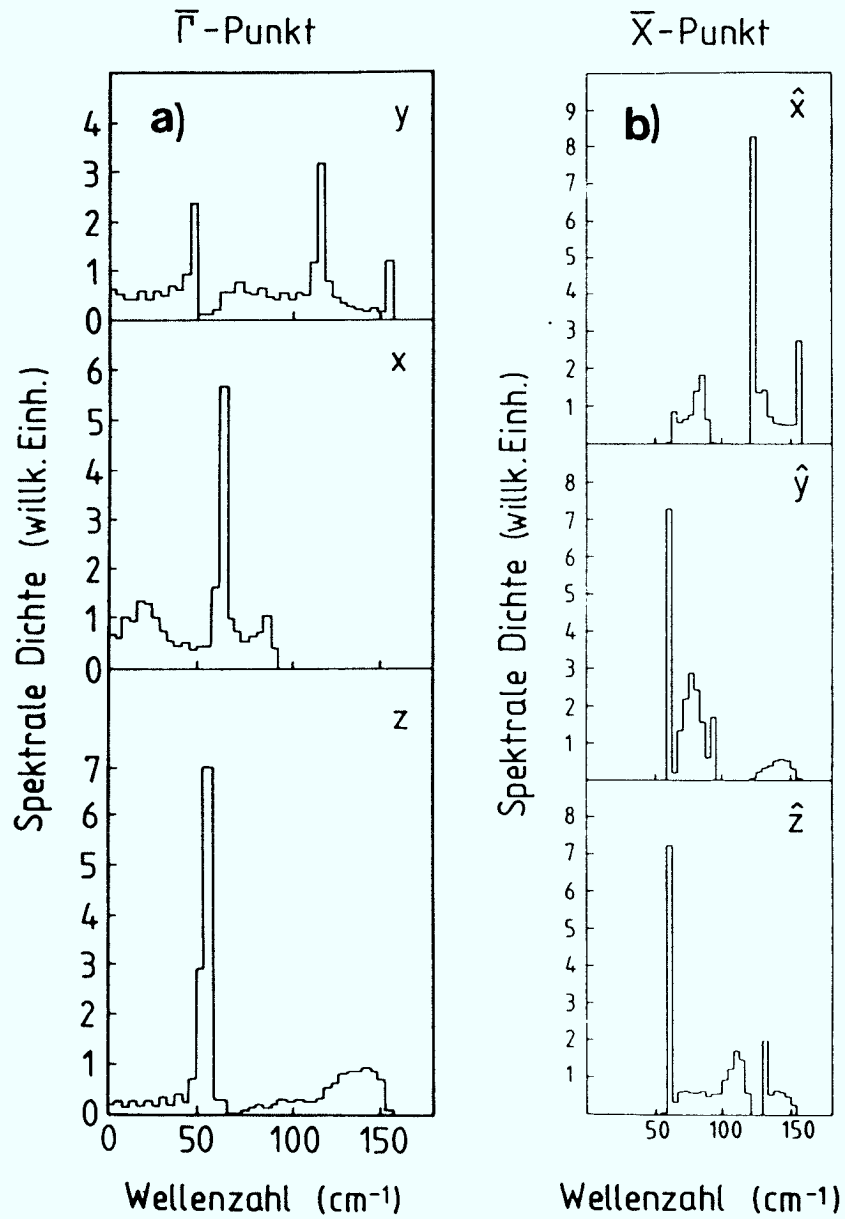


Abb. 8.5: Theoretische Ergebnisse für die spektrale Dichte der Phononen am $\bar{\Gamma}$ -Punkt (a) und am $\bar{X}$ -Punkt (b) der rekonstruierten Au(110) Oberfläche für die verschiedenen Polarisationen.

9. Zusammenfassung

Mittels hochaufgelöster Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) wurden die Struktur und die Bindungsstärke an verschiedenen Metalloberflächen untersucht.

Durch die Kombination von azimutaufösender Schwingungsspektroskopie entlang der Richtungen hoher Symmetrie des Kristalls mit Symmetrierauswahlregeln für die Elektronenstreuung konnten die Spiegelebenen der Oberflächen bestimmt werden. Für die unrekonstruierte wasserstoffbedeckte Ni(110)-Oberfläche ($\Theta_H \leq 1$) ergab sich in Übereinstimmung mit früheren Experimenten ein dreifach koordinierter Adsorptionsplatz mit einer Spiegelebene entlang [001]-Richtung für den Wasserstoff. Aus der Dispersion der Wasserstoffschwingungen konnte die Polarisierung der Moden bestimmt werden. Auf der (1x2)-H-rekonstruierten Oberfläche ($\Theta_H = 1,5 ML$) gibt es zwei verschiedene Wasserstoffspezies, die in verschiedenen, dreifach koordinierten Plätzen sitzen. Einer der dreifach koordinierten Plätze ist wie der auf der unrekonstruierten Fläche, während der andere Platz zwischen zwei Nickelatomen benachbarter dichtgepackter Reihen und einem Nickelatom der zweiten Schicht liegt und eine Spiegelebene entlang $[\bar{1}10]$ -Richtung besitzt. Der wasserstoffinduzierten „pairing-row“-Rekonstruktion der Ni(110)-Fläche geht ein Weichwerden von Nickeloberflächenphononen am $\bar{Y}$ -Punkt der Oberflächen-Brillouin-Zone voraus, das auf Kräfte in der y-Richtung deutet, entlang der die spätere Rekonstruktion erfolgt.

Wie auch bei den anderen rekonstruierten Flächen, die in dieser Arbeit untersucht wurden, kann das Auftreten von relativ dispersionslosen Moden oberhalb der Rayleighphononen qualitativ mit der Zurückfaltung des S_3 -Phonons auf der rekonstruierten Oberfläche erklärt werden.

Die Ni(110)-(2x1) CO Oberfläche ist besonders interessant wegen der dichten Packung dieser Überstruktur. Eine systematische Analyse der CO-Streckschwingung, der CO-Metallschwingung, der Rotationsschwingung und der gehemmten Translationsschwingung führt in Verbindung mit Clusterrechnungen zu einem geeigneten, endständigen Adsorptionsplatz für das CO-Molekül. Für die CO-

Streckschwingung wurde eine Davydov-Aufspaltung beider Atome in der Einheitszelle in in-Phase- und Gegenphase-Schwingungen beobachtet. Die Dispersion der CO-Streckschwingung konnte mit einem Modell von elektrostatischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen beschrieben werden und ist empfindlich auf die statische Verschiebung der CO-Moleküle entlang [001]-Richtung. Es zeigte sich, daß die abstoßende Wechselwirkung zwischen den CO-Molekülen zu einer möglichst gleichmäßigen Anordnung der CO-Moleküle an der Oberfläche führt.

Auf der sauerstoffbedeckten rekonstruierten Ni(110)-Oberfläche wurden die Sauerstoffschwingungen, die teilweise im Nickelvolumenband liegen, durch Isotopenaustauschexperimente bestimmt. Die azimutabhängige Symmetrieanalyse ergab eine Spiegelebene in $[\bar{1}10]$ -Richtung. Wird dieses Ergebnis in einer dynamischen LEED-Analyse berücksichtigt, ergibt sich ein modifiziertes „missing-row“-Modell, bei dem das Substrat entsprechend dem „missing-row“-Modell rekonstruiert ist, während die Sauerstoffatome in $[\bar{1}10]$ - bzw. $[1\bar{1}0]$ -Richtung aus den Langbrückenplätzen verschoben sind.

Die Oberflächenphononen der rekonstruierten Au(110)-Oberfläche wurden entlang der Richtungen hoher Symmetrie $\overline{\Gamma X}$ und $\overline{\Gamma Y}$ gemessen. Diese Messungen erlauben eine Entscheidung zwischen den gegensätzlichen Voraussagen des semiempirischen „glue“-Modells auf der einen und „ab-initio“-Rechnungen auf der anderen Seite. Die gemessenen Oberflächenphononen sind in guter Übereinstimmung mit den „ab-initio“-Rechnungen, die vom „glue“-Modell vorausgesagten hochfrequenten Moden oberhalb des Volumenbandes wurden jedoch nicht beobachtet. Dies läßt darauf schließen, daß das „glue“-Modell die Bindungsstärke an der Oberfläche überbewertet.

Literatur

- [1] V. Heine, Group Theory in Quantum Mechanics, Pergamon Press, London 1960.
- [2] H. Ibach und D.L. Mills, Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations, Academic Press, New York 1982.
- [3] L.H. Hall, Group Theory and Symmetry in Chemistry, McGraw-Hill, New York 1969.
- [4] C.H. Li, S.Y. Tong und D.L. Mills, Phys. Rev. B21 (1980) 3057.
- [5] N.V. Richardson und A.M. Bradshaw, in C.R. Brundle und A.P. Baker (Hrg.), Electron Spectroscopy-Theory, Techniques and Applications, Vol 4, Academic Press, New York 1981.
- [6] F.A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory, Wiley, New York 1971.
- [7] S.Y. Tong, C.H. Li und D.L. Mills, Phys. Rev. B24 (1981) 806.
- [8] G. Burns und A.M. Glazer Space Groups for Solid State Scientists, Academic Press, London 1971.
- [9] A.P. Cracknell, Thin Solid Films, 21 (1974) 107.
- [10] A.V. Shubnikov und V.A. Koptsik, Symmetry in Science and Art, Plenum Press 1974.
- [11] N.F.M. Henry und K. Lomdsdale, International Tables for x-ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham 1963.
- [12] F. Hund, Z. Phys., 99(1936) 119.

- [13] D. Pescia, A.R. Law, M.T. Johnson und H.P. Huges, Solid State Commun., 56 (1985) 809.
- [14] K.C. Prince, Journal of Elect. Spect. Rel. Phen. 42 (1987) 217.
- [15] J.E. Black und R.F. Wallis, Phys. Rev. B29 (1984) 6872.
- [16] B.M. Hall und D.L. Mills Phys. Rev. B34 (1986) 8318.
- [17] Landholt Börnstein Vol. 13, Hrg.: K.-H. Hellwege und J.L. Olsen, Springer, New York 1981.
- [18] J.K. Nørskov, Phys. Rev. B26 (1982) 2875.
- [19] M.S. Daw und M.J. Baskes, Phys. Rev. B29 (1984) 6443.
- [20] F. Ercolessi, M. Parrinello und E. Tosatti, Phil. Mag. A58 (1988) 213.
- [21] K.M. Ho und K.P. Bohnen Phys. Rev. B38 (1988) 12897.
- [22] H. Hellmann, Einführung in die Quantenchemie, F. Deuticke, Leipzig 1937.
- [23] R.P. Feynman, Phys. Rev. 56 (1939) 340.
- [24] H. Steininger, Dissertation T.H. Aachen. Jül. Bericht 1763 (1982).
- [25] H. Ibach, The Technology of high performance Electron Energy Loss Spectrometers, Springer Berlin, wird veröffentlicht.
- [26] D. Bruchmann, unveröffentlicht.
- [27] F.M. Hoffmann und B.N.J. Persson. Phys. Rev. B34 (1986) 4354.
- [28] B.N.J Persson und R. Ryberg, Phys. Rev. B32 (1985) 3586.
- [29] W. Erley, J. Electron Spectrosc. Related Phenomena 44 (1987) 65.
- [30] T.E. Jackmann, K.Griffiths, W.N. Unertl, J.A. Davies, K.H. Gurtler, D.A. Harrington und P.R. Norton, Surface Sci. 179(1987) 294.

- [31] K. Christmann, F. Chehab, V. Penka und G. Ertl, Surface Sci. 152 (1985) 356 .
- [32] K.H. Rieder, Phys. Rev. B27 (1983) 7799; K.H. Rieder und W. Stocker, Surface Sci. 136 (1984) 307.
- [33] V. Penka, K. Christmann und G. Ertl, Surface Sci. 136 (1984) 307.
- [34] W. Reimer, V. Penka, M. Skottke, R.J. Behm, G. Ertl und W. Moritz, Surface Sci. 186(1987) 45.
- [35] G. Kleinle, V. Penka, R.J. Behm, G. Ertl und W. Moritz, Phys. Rev. Letters 58 (1987) 148.
- [36] L. Olle und A.M. Baró, Surface Sci. 137 (1984) 607.
- [37] N.J. DiNardo und E.W. Plummer, Surface Sci. 150 (1985) 89.
- [38] M. Jo, M. Onchi und M. Nishijima, Surface Sci. 1567 (1985) 417.
- [39] R.J. Behm, K.Christmann, G. Ertl, V. Penka und R. Schwan-ker, in The Structure of Surfaces, Vol. 2 of Springer Series in Surface Sciences, Eds. M.A. Van Hove und S.Y. Tong (Springer, Berlin,1985) p. 257.
- [40] P. Norlander, S. Holloway und J.K. Nørskov, Surface Sci. 136(1984) 59.
- [41] D.R. Hamann, J. Electron Spectrosc. Related Phenomena 44 (1987) 1.
- [42] P.J. Feibelman und D.R. Hamann, Surface Sci. 182 (1987) 411.
- [43] J.P. Woods, A.D. Kulkarni, J.L. Erskine und F.W. de Wette, Phys. Rev. B36 (1987) 5848.
- [44] R. Biswas und D.R. Hamann Phys. Rev. Letters 56 (1986) 2291.
- [45] J.E. Müller, unveröffentlicht.
- [46] R.E. Allen, G.P. Aldrege und F.W. de Wette, Phys. Rev. B4 (1971) 1648.

- [47] S. Lehwald, F. Wolf, H. Ibach, B.M. Hall und D.L. Mills, Surface Sci. 192 (1987) 131.
- [48] M.A. Rocca, S. Lehwald und H. Ibach, Surface Sci. 163 (1985) L738.
- [49] K. Kern, R. David, R.L. Palmer, G. Comsa, J. He, und T. Rahman, Phys. Rev. Letters 56 (1986) 2064.
- [50] W. Ho, N. DiNardo, und E.W. Plummer, J. Vacuum Sci. Technol A17 (1980) 134 .
- [51] M.J. Puska und R.M. Nieminen, Surface Sci. 157 (1985) 413.
- [52] S. Andersson, Chem Phys. Lett. 55 (1978).
- [53] D.P. Craig und S.H. Walmsley, „Excitations in Molecular Crystals“ (Benjamin, New York, 1968).
- [54] K. Kern, R. David, R.L. Palmer, G. Comsa, Phys. Rev. Letters 56 (1986) 620.
- [55] R.J. Behm, G. Ertl und V. Penka, Surface Sci. 160 (1985) 387.
- [56] R.M. Lambert, Surface Sci. 49 (1975) 39.
- [57] W. Riedel und D. Menzel, Surface Sci. 163 (1985) 39.
- [58] H. Kuhlenbeck, M. Neumann und H.-J. Freund, Surface Sci. 173 (1986) 194.
- [59] M.D. Alvey, M.J. Dressler und J.T. Jates, Surface Sci. 165 (1986) 447.
- [60] D.A. Wesner, F.P. Coenen und H.P. Bonzel, Phys. Rev. Letters 60 (1988) 1045 .
- [61] D.J. Hannaman, M.A. Passler, Surface. Sci. 203 (1988) 449.
- [62] J.C. Bertolini und B. Tardy, Surface Sci. 102 (1981) 131.
- [63] M. Nishima, S. Masuda, Y. Sakisaka und M. Onchi, Surface Sci. 107 (1981) 31.

- [64] R.J. Madix J.L. Gland, G.E. Mitchell und B.A. Sexton, Surface Sci. 125 (1983) 481.
- [65] B.J. Bandy, M.A. Chesters, P. Hollins, J. Prichard und N. Sheppard, J. Mol. Struct. 80 (1982) 203.
- [66] J. Bauhofer, M. Hock und J. Küppers, Surface Sci. 191 (1987) 395.
- [67] N.V. Richardson und A.M. Bradshaw, Surface Sci. 88 (1979) 255.
- [68] Z. Parra und D.A. Micha, Chem. Phys. Lett. 132 (1986) 488.
- [69] W. Erley, H. Ibach, S. Lehwald und H. Wagener, Surface Sci. 83 (1979) 585 .
- [70] H. Ibach und S. Lehwald, Surface Sci. 91 (1980) 187.
- [71] W. Oed, H. Lindner, U. Starke, K. Heinz, K. Müller und J.B. Pendry, Surface Sci. (wird veröffentlicht).
- [72] P. Chini, Gazz. Chim. Ital. 109 (1979) 225.
- [73] S. Andersson und B.N.J. Persson, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 1421.
- [74] D.P. Woodruff, B.E. Hayden, K. Prince und A.M. Bradshaw, Surface Sci. 123 (1982) 397.
- [75] B.N.J. Persson und R. Ryberg, Phys. Rev. B24 (1981) 6954.
- [76] G.D. Mahan und A.A. Lucas, J. Chem. Phys. 68 (4) (1978) 1344.
- [77] B.N.J. Persson und A. Liebsch, Surface Sci. 110 (1981) 358.
- [78] D.F. Ogletree, A.M. van Hove und G.A. Somorjai, Surface Sci. 173 (1986) 351.
- [79] A.M. Lahee, J.P. Toennies, Ch. Wöll, Surface Sci. 177 (1986) 371.
- [80] K. Kern, P. Zeppenfeld, R. David, und G. Comsa, Phys. Rev. B35 (1987) 886.

- [81] D.A. Wesner, F.P. Coenen, und H.P. Bonzel, Phys. Rev. B35 (1987) 886.
- [82] C.R. Brundle und J. Broughton, in "The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogenous Catalysis", ed. D.A. King und D.P. Woodruff (Elsevier, New York 1985).
- [83] R.G. Smeenk, R.M. Tromp, F.W. Saris, Surface Sci. 107(1981) 429.
- [84] H. Niehus, G.Comsa, Surface Science 151 (1985) L 171.
- [85] T. Engel, K.H. Rieder, Surface Sci. 148 (1984) 321.
- [86] M. Schuster, C. Varelas, Surface Sci. 134(1983) 195.
- [87] A.M. Baró, G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Stoll, A. Baratoff, F. Salvan, Phys. Rev. Letters 52 (1984) 1304.
- [88] K. Baberschke, U. Döbler, L. Wenzel, D. Arvanitis, Phys. Rev. B33 (1986) 5910.
- [89] D.J. O'Connor, Surface Sci. 173 (1986) 593.
- [90] S. Masuda, M. Nishijima, Y. Sakisaka, M. Onchi, Phys. Rev. B25 (1982) 863.
- [91] A.M. Baró, L. Ollé, Surface Sci. 126 (1983) 170.
- [92] M. Hock, U. Seip, J. Bassignana, K. Wagemann, J. Küppers, Surface Sci. 177 (1986) L978.
- [93] R.J. Behm, G. Ertl, V. Penka, R. Schwanker, J. Vac. Sci. Technol. A3 (1985) 1595.
- [94] J.A. Stroscio, M. Persson, W. Ho, Phys. Rev. B33 (1986) 6758.
- [95] T.S. Rahman, D.L. Mills, J.E. Black, J.M. Szeftel, S. Lehwald, und H. Ibach, Phys. Rev. B30 (1984) 589.
- [96] G. Kleinle, J. Winterlin, G. Ertl, R.J. Behm, F. Jona und W. Moritz, Surface Sci., wird veröffentlicht.
- [97] A.M. Lahee, J.P. Toennies, Ch. Wöll, K.P. Bohnen und K.M. Ho, Europhys. Lett. (im Druck).

- [98] B. Voigtländer, S. Lehwald, H. Ibach, K.P. Bohnen und K.M. Ho, Phys. Rev. B (wird veröffentlicht).
- [99] X.Q. Wang, G.L. Chiarotti, F. Ercolessi und E. Tosatti, Phys. Rev. B38 (1988) 8131.
- [100] I.K. Robinson, Phys Rev. Letters 50 (1983) 1145.
- [101] L.D. Marks, Phys. Rev. Letters 51 (1983) 1000.
- [102] W. Moritz und D. Wolf, Surface Sci. 88 (1979) L29, Surface Sci. 163 (1985) L655.
- [103] M. Copel, T. Gustafsson, Phys. Rev. Letters 57 (1986) 723.
- [104] J. Möller, K.J. Snowdon, W. Heiland und H. Niehus, Surface Sci. 178 (1986) 475.
- [105] M. Manninen, J.K. Nørskov und C. Umrigar Surface Sci. 119 (1982) L393.
- [106] T. Hasegawa, N.Ikarashi, K. Tagayanagi und K. Yagi, in: Structure of Surfaces II. Vol. 11 of Springer Series in Surface Sciences, Eds. J.F. van der Veen und M.A. Van Hove (Springer, Berlin, 1988) p. 43.
- [107] I.K. Robinson und E. Vlieg (unveröffentlicht).
- [108] K.M. Ho und K.P. Bohnen. Europhys. Lett. 4 (3) (1987) 345.
- [109] H. Ibach, D. Bruchmann, Phys. Rev. Letters 41 (1978) 958.
- [110] S. M. Foiles, M.I. Baskes und M.S. Daw, Phys. Rev. B33 (1986) 7983.
- [111] P. Häberle, P. Fenter und T. Gustafsson, Phys. Rev. B39 (1989) 5810.
- [112] K. Dückers, Dissertation T.H. Aachen, Jül. Bericht Nr.2210 (1988).
- [113] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibel, Surface Sci. 131 (1983) L379.
- [114] M. Garofalo, E. Tosatti und F. Ercolessi, Surface Sci. 188 (1987) 321.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. H. Ibach danke ich für die freundliche Aufnahme am Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik, die Ermöglichung und stete Förderung dieser Arbeit, sowie für seine ständige Diskussionsbereitschaft.

Zu besonderem Dank bin ich Dr. Sieghart Lehwald verpflichtet, an dessen Apparatur diese Arbeit entstand. Sein Schatz an Erfahrungen, den er mir jederzeit zur Verfügung stellte, war für mich von großer Bedeutung.

Weiterhin danke ich Dipl.-Ing. Dieter Bruchmann, bei dem ich im Fall von technischen Problemen immer ein offenes Ohr fand.

Allen Mitarbeitern des Instituts, die mit Rat und Tat zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sei an dieser Stelle gedankt. Andrea Auffenberg und Uschi Marx-Birmans danke ich für die Anfertigung der Zeichnungen, Udo Linke für die Präparation der Kristalle.

Weiterhin gilt mein Dank Dr. Jorge E. Müller und Christopher Stuhlmann für zahlreiche fruchtbare Diskussionen und das kritische Lesen von Teilen des Manuskripts.

